

메탈로센 중합 반응기구의 고찰

김 일

1. 서 론

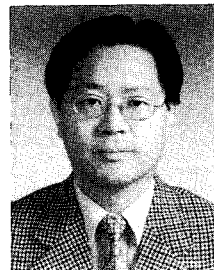
폴리올레핀은 화학산업에서 대단히 중요한 역할을 한다. 현재 전세계적으로 4천5백만톤 정도의 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합물이 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 생산되고 있다. 이는 전체 고분자 생산량의 45%에 해당하는 것이며, 이 수치가 늘어가는 추세에 있다. 2005년에는 6천5백만톤이 생산되어 전체 고분자 생산량의 55%에 이를 것으로 전망된다.¹ 이는 상당히 많은 용도에서 폴리올레핀이 다른 고분자를 대체하게 됨을 의미한다. 그렇다면 그 원인은 어디에 있을까? 우선 폴리올레핀의 용도가 단순한 플라스틱 백(폴리에틸렌)에서 고단성 섬유, 기능적으로 매우 복잡한 폴리프로필렌 캐패시터 필름에 이르기까지 매우 다양하다는 점을 들 수 있다. 촉매의 구조를 조절하여 궁극적으로 고분자의 구조를 조절할 수 있는 꿈의 기술이라 할 수 있는 메탈로센 촉매의 탄생이 또 다른 하나의 요인이라 할 수 있다.

사실 메탈로센은 새로운 촉매가 전혀 아니다. 그림 1에 정리하였듯이 메탈로센의 역사는 1952년에 Wilkinson과 Fischer가 페로센의 구조를 규명하면서부터 시작되었다. 마치 샌드위치와 같은 모양을 가진 이 메탈로센에 대한 연구는 이후에도 활발히 수행되었으나, 산업에 영향을 준만한 발명은 이루어지지 못하였다. Ziegler-Natta 촉매가 발명된 직후 메탈로센을 알킬알루미늄과 함께 올레핀의 중합에 이용하려는 연구가 수행되었다. 그러나 활성이 매우 낮아 이후 이 균질 메탈로센 촉매계는 비균질 Ziegler-Natta 촉매계보다 화학적으로 훨씬 간단하다는 점

때문에 주로 올레핀 중합 반응기구의 연구에 사용되었다. Cp_2TiCl_2 (Cp=cyclopentadiene)/ AlR_3 계의 올레핀 중합 활성의 증가는 Reichert, Breslow 등에 의해 기록되었다.² 이들은 일반 알킬알루미늄을 공촉매로 한 메탈로센 촉매계에 미량의 물을 첨가한 경우 활성이 크게 증가함을 알아냈다. Kaminsky 등의 연이은 연구로 물의 첨가로 활성이 증가한 것은 물과 삼메틸알루미늄($AlMe_3$)이 반응하여 메틸알루목산(methylaluminoxane, MAO)이 형성되기 때문이라는 사실을 밝혀냈다.³ 즉, 지르코노센을 MAO를 공촉매로 하여 에틸렌 중합에 이용할 경우 활성이 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 경우보다 10~100배 증가함을 알아냈다.

1980년 이후 메탈로센 촉매에 대한 연구는 어느 연구보다도 활발히 진행되어 촉매의 구조 조절로 조성과 물성을 조절한 플라스틱을 생산할 수 있게 되었다(그림 2). 메탈로센 촉매의 등장으로 새롭게 출현한 대표적인 고분자의 종류를 살펴보자.

- 신디오택틱 폴리스티렌(용융온도=276 °C)
- 신디오택틱 폴리프로필렌



김 일

1982 연세대학교 화학공학과(학사)
 1984 한국과학기술원 화학공정공학과(석사)
 1984~1990 효성바스프(주) 영업기술부
 1990 한국과학기술원 화학공학과(박사)
 1994~1995 미국 아이오와대 화학과(Post-Doc)
 1990~울산대학교 화학공학부 교수
 현재

Mechanistic Considerations on the Metallocene Polymerization

울산대학교 화학공학부 (Il Kim, Dept. of Chem. Eng., University of Ulsan, P. O. Box 18, Ulsan 680-749, Korea)

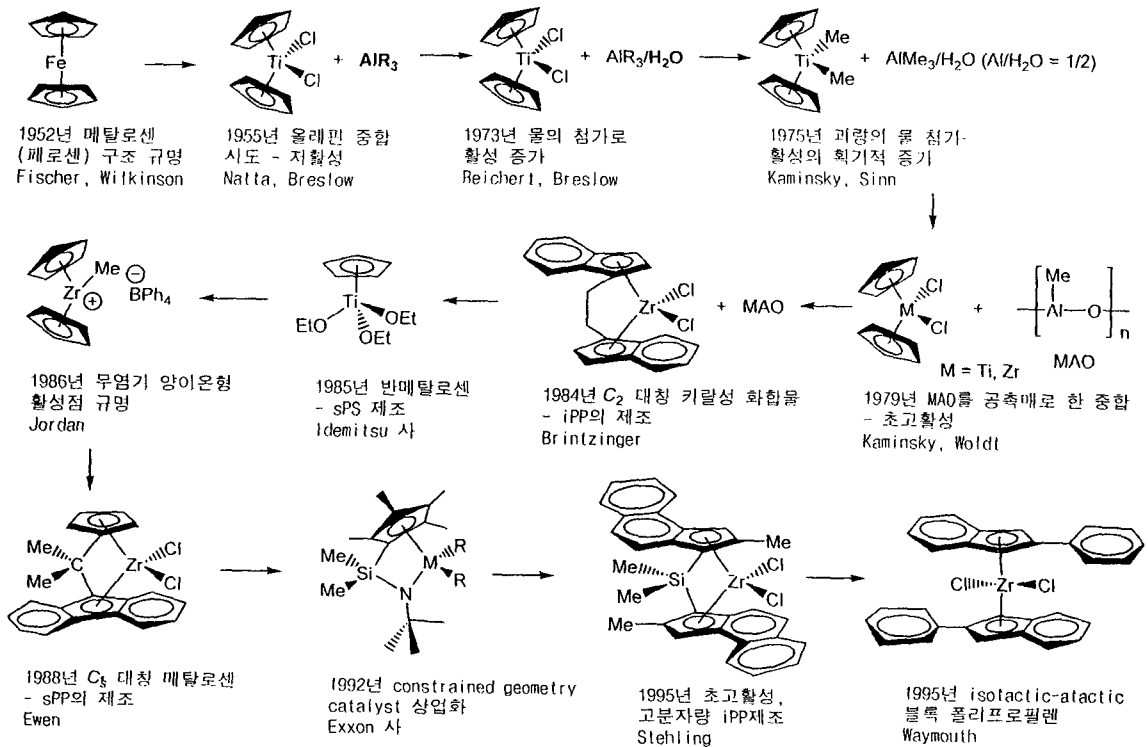


그림 1. 메탈로센 촉매 발전 역사.

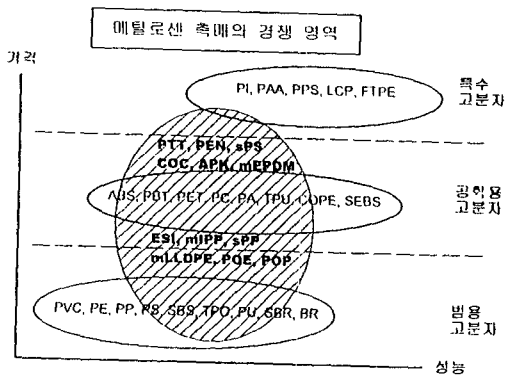


그림 2. 메탈로센 촉매로 새롭게 제조된 고분자와 그 경쟁 영역.

- 넓은 범위의 고차 α -올레핀 조성(5~30%)을 함유하는 에틸렌 공중합물
- 에틸렌, 프로필렌, 디엔(EPDM) 삼원 공중합 탄성체
- 이소탁틱/아탁틱, 이소탁틱/신디오탁틱 블록 폴리프로필렌
- 고리형 올레핀의 단일 및 공중합물
- 1,5-hexadiene 등의 고리 중합물

균질 메탈로센 촉매의 또 다른 장점의 하나는 이 촉매계를 이용할 경우 중합 반응기구를 분광학적인 방법을 이용하여 알아낼 수 있다는 점이다. 비균질 Ziegler-Natta 촉매계에서는 불가능하였던 점의 하나이다. 본 부문에서는 메탈로센 촉매계를 이용하여 현재까지 밝혀진 올레핀 중합 반응기구를 살펴보고, 여러 가지 메탈로센 촉매를 이용한 올레핀의 중합에 대하여 알아보려고 한다.

2. 메탈로센 중합 반응기구

2.1 총괄 반응기구(사슬성장, 사슬전이, 비활성화)

제4족 균질 메탈로센 중합 촉매는 Ziegler-Natta 촉매의 발명 이후 끊임없는 논란의 대상이었던 중합 반응기구를 밝힐 수 있게 해주었다. 그림 3에 Ziegler-Natta 중합 반응기구를 나타냈다. 비활성인 촉매 전구체가 공촉매와 반응하여 알킬화되고, 공촉매에 의해 리간드가 추출되어 양이온형 활성종이 형성된다. 여기에 단량체가 배위되고 첨가반응이 일어나는 과정이 계속되어 사슬은 고분자로 성장하게 된다.

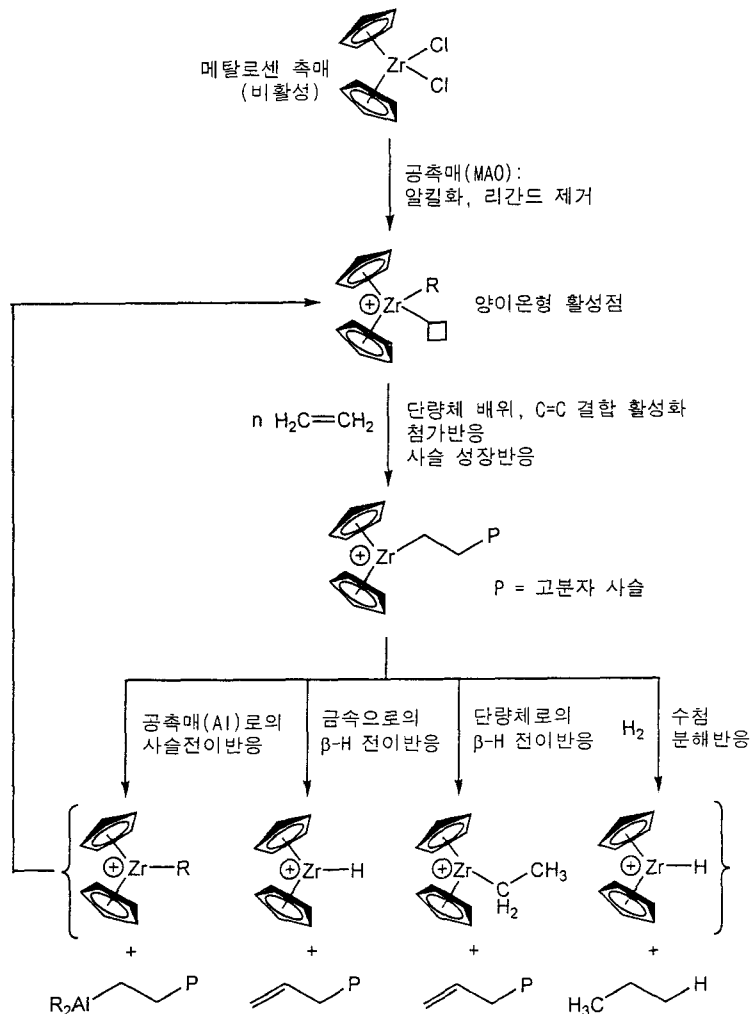


그림 3. 메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌 중합의 총괄 반응기구.

다. 성장반응과 함께 사슬전이 반응(정지반응)도 경쟁적으로 일어나게 된다. 메탈로센 중합에서 주로 일어나는 사슬전이 반응은 성장사슬의 β 위치에 있는 수소가 금속으로 전이되는 반응이며, 공촉매인 알루미늄의 전이, 단량체로의 전이 반응도 가능하다. 또한 수소를 첨가한 경우 수첨 분해반응도 일어날 수 있다. 사슬전이 반응에 의해 형성된 새로운 양이온형 활성종은 재활성화되어 다시 고분자 사슬로 성장할 수 있다.

2.2 활성점의 형성

2.2.1 MAO계

메탈로센을 이용한 올레핀의 중합에서 활성종이 금속 양이온이라는 사실은 일반적으로 받아들여지고 있는 것이다. 이 양이온은 MAO나 비배위성 음이온

에 의해 안정화될 수 있다. 그림 4에는 메탈로센과 MAO의 반응에 의해 양이온형 활성종이 생성되는 기구를 나타냈다.⁴

MAO는 매우 낮은 온도(-60 °C)에서도 메탈로센과 반응하여 착물을 형성한다. 이어서 매우 빠르게 메틸화가 일어나고 이온 쌍으로 해리된다. 메탈로센 양이온-MAO 음이온 쌍과 부분 메틸화된 메탈로센-MAO 착물은 평형상태로 존재한다. 두 가지 모두 올레핀의 중합에서 활성을 보이나 메탈로센 양이온이 훨씬 높은 활성을 보인다. 활성점이 형성되는 과정에서 α -수소 전이반응이 일어나 메탄이 발생되기도 한다. 메탈로센과 MAO는 축합반응을 일으켜 이핵 이량체인 $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{Al}$ 혹은 $\text{Zr}-\text{CH}_2-\text{Zr}$ 이량체를 형성한다. 이들 이량체는 비활성으로 메탈로센

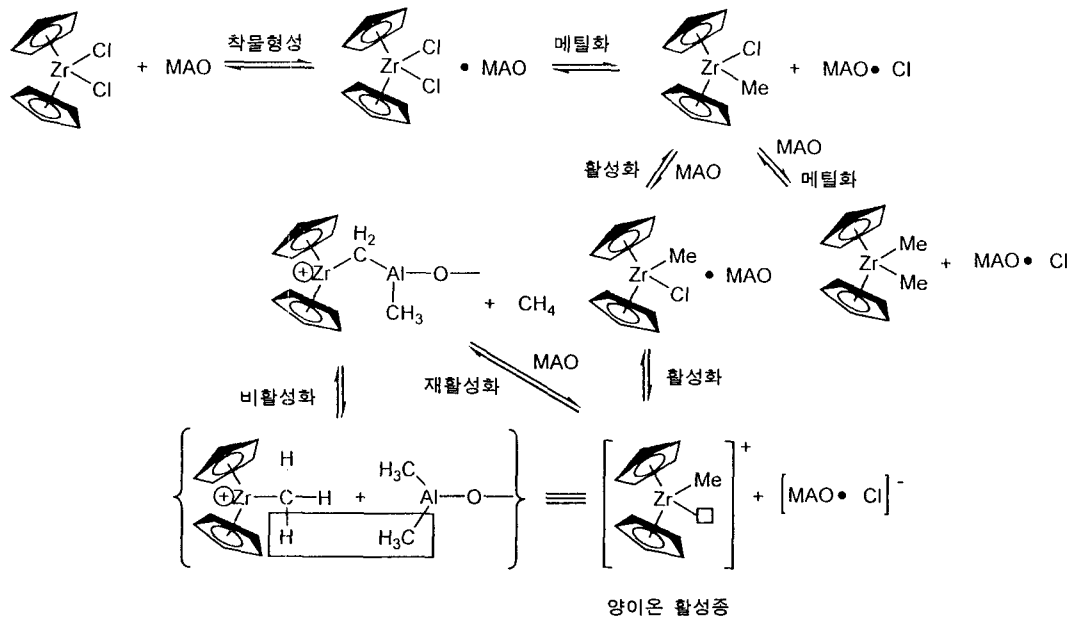


그림 4. 메탈로센/MAO 촉매계의 양이온 활성화종 형성기구.

촉매 비활성화의 중요한 인자의 하나이다. 이와 같은 비활성화 반응 속도는 메탈로센의 구조와 농도, 온도, Al/Zr 비에 의해 달라질 수 있다. 비활성종인 Zr-CH₂-Al 구조는 과잉량의 MAO에 의해 재활성화되기도 한다.

메탈로센을 실리카에 담지시키면 MAO와의 반응에 의해 메탄이 발생하는 촉합반응이 일어나지 않는다. 즉, 담지를 시킴으로써 α-수소 전이반응을 피할 수 있다. 그 결과 반응 초기의 중합속도가 비활성화가 되지 않고 오랫동안 지속되는 특징을 보인다. 에틸 브릿지를 갖는 안사-bis(indenyl)zirconocene 화합물에 있는 indenyl기의 2번 위치를 메틸기로 치환시키면 담지시키는 것과 비슷한 효과가 나타난다. 이 치환기는 촉매 활성을 향상시키고 고분자의 분자량을 크게 하는 효과가 있다. 이 메틸기는 α-수소 전이반응을 방지하게 하여 비활성화를 막고, 분자량을 크게 저하시키는 β-수소 전이반응도 줄이는 역할을 한다.

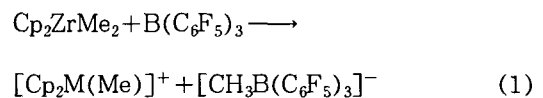
메탈로센을 실리카에 담지시킨 후 공촉매와 반응시키면 일반적으로 분자량이 크게 증가한다. 이 경우에 메탈로센 중심이 서로 멀리 떨어져 있기 때문에 두 메탈로센의 이분자 반응에 의한 이량체 형성으로 기인하는 β-수소 전이반응을 줄일 수 있다. 그러나, 실리카를 먼저 MAO와 반응시키고 메탈로센을 담지시키면 β-메탈로센이 표면에 있어 메탈로센의 이량화에 의한 β-수소 전이반응이 일어날 수 있

다. 이 경우에는 담지시키지 않은 촉매와 비슷한 분자량을 갖는 고분자가 얻어진다.

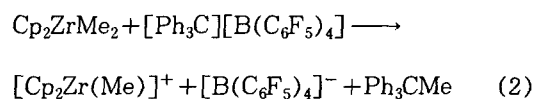
2.2.2 Non-MAO계

Cp₂MCl₂ 착물을 MAO 공촉매와 반응시켜 올레핀의 중합에 사용하는 대부분의 촉매계와는 대조적으로 MAO를 사용하지 않는 촉매계는 Cp₂ZrR₂(R은 주로 Me 혹은 Ph)와 같은 알킬화된 메탈로센을 이용하여 구성할 수 있다. MAO를 사용하지 않는 촉매계는 배위적으로 불포화된 양이온을 형성하기 위하여 비배위성 음이온을 공촉매로 주로 사용하며 아래에 대표적인 세 가지의 반응 예를 나타냈다.⁵

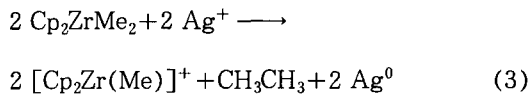
강한 루이스 산을 사용하여 메탈로센 촉매에서 알킬 리간드를 추출하여 양이온형 활성점을 형성시킬 수 있다.



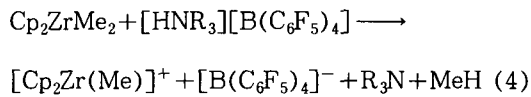
알킬 리간드를 추출하기 위한 루이스 산으로 특정 염의 양이온 부분을 사용할 수도 있다.⁶



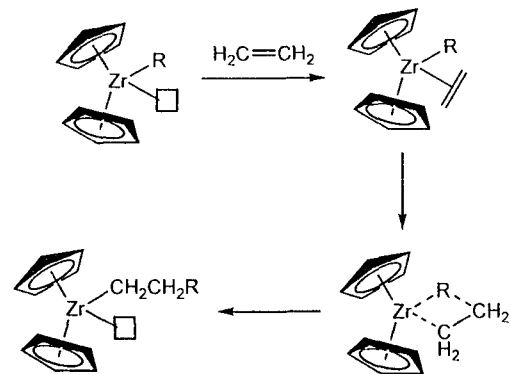
두 번째는 알킬 리간드를 제거하여 메탈로센 양이온을 생성하고, 비배위성 음이온을 도입하는 방법으로 비배위성 음이온 염을 양이온형 산화제와 같이 사용하는 것을 들 수 있다.⁷



세 번째 방법은 비배위성 리간드인 암모늄염과 같은 양성자 원을 사용하는 것이다.⁸



양이온형 메탈로센 착물을 안정화시켜 중합에서 활성을 유지하기 위해 MAO를 대신해서 부피가 큰 음이온들을 사용할 수 있음을 알 수 있다. 이와 같이 부피가 큰 음이온은 반응성이 큰 메탈로센 양이온과 반응하지 않는 비배위성이어야 하고, 화학적으로 매우 안정해야 한다. 메탈로센 양이온의 생성을 위해 가장 효과적이고 부피가 큰 음이온으로는 $[\text{HNMe}_2\text{Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{HNMePh}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 와 같은 비배위성 음이온들이 효과적인 것으로 알려져 있다. 부피가 큰 음이온을 이용해서 지르콘 양이온 중을 형성하기 위해 $^{90}\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (^{90}Cp =키랄성 메탈로센)를 이용하려면 먼저 $^{90}\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 를 알킬화 시키는 과정을 거쳐야 하는 번거로움이 있다. 그러나, $^{90}\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ 는 AlMe_3 같은 일반적인 알킬알루미늄에 의해 정량적으로 알킬화가 일어나기 때문에, 알킬 착물로 바꾸지 않고 중합 과정에서 알킬알루미늄으로 알킬화시킴과 동시에 비배위성 음이온을 직접 이용함으로써 메틸 지르콘 양이온을 형성할 수 있다. 필자는 메틸지르콘 양이온의 직접 생성을 증명하기 위해 NMR 튜브 내에서 $^{90}\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ 와 AlMe_3 그리고 여러 종류의 비배위성 음이온을 연속적으로 반응시키는 실험을 통하여 $^{90}\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NR}_2)_2$ 와 2당량의 Al_2Me_6 를 반응시켜 생성되는 $^{90}\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ 를 함유하는 용액에 1당량의 $[\text{HNMePh}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 를 첨가하여 $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2]^+$ 양이온 중을 양론적 수율로 얻는데 성공하였다.⁹ 이 양이온 중은 AlMe_3 와 중합 활성 양이온종인 $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}]^+$ 의 모체로서



Scheme 1

Bochmann에¹⁰ 의해 연구된 바 있다. 물론 Bochmann은 $^{90}\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ 를 출발 물질로 하여 저온에서 유사 중을 얻는데 성공하였다.

2.3 개시반응

올레핀 단량체가 전이금속-알킬 결합으로 첨가되면서 개시반응이 일어난다는 사실은 일반적으로 받아들여지고 있지만(그림 3b) 이 간단한 반응에도 3가지의 대표적인 반응기구가 제안되었다.

(1) Cossee와 Arlman이 제안한 직접 첨가 반응기구¹¹-느슨하게 배위된 4원자 중심 전이상태를 특징으로 함(Scheme 1).

(2) Geen과 Rooney가 제안한 metathesis 반응기구¹²-고분자 사슬 말단으로부터 α -수소 전이반응에 이어 금속 카르벤/알킬리덴 착물이 형성되고 metallacyclobutane 착물이 형성됨(Scheme 2).

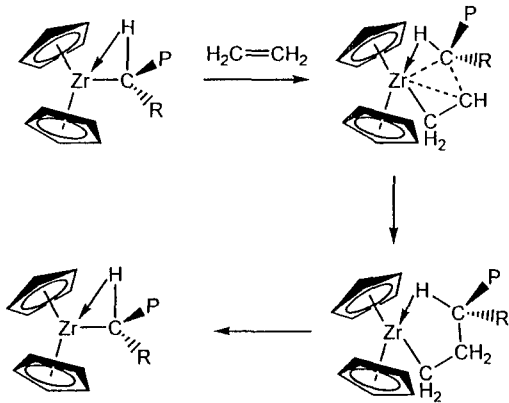
(3) Brookhart와 Green이 제안한 변형 Geen-Rooney 기구¹³-전이상태에서 α -agostic C-H 작용이 일어남(Scheme 3).

위의 3가지 반응기구는 각기 실험 결과에 의해 설명되기도 하나 뚜렷한 증거를 확보하지는 못하고 있다. 반응기구에 대한 이론적 연구를 통하여 α -agostic 작용을 상세히 조사한 결과를 보면 모델 계인 $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [\text{Cp}_2\text{TiC}_3\text{H}_7]^+$ 에 대하여 α -agostic 작용이 없는 직접 첨가 반응기구가 옳다는 주장도 있고,¹⁴ 같은 계에서 대단히 강한 α -agostic 작용이 일어난다는 주장도 있다.¹⁵

2.4 성장반응

2.4.1 α -올레핀 성장반응의 입체규칙성

에틸렌의 성장반응에서와는 달리 프로필렌을 비롯한 α -올레핀의 성장반응에서 나타나는 입체규칙성과 위치규칙성은 고분자의 물성에 큰 영향을 미친다.



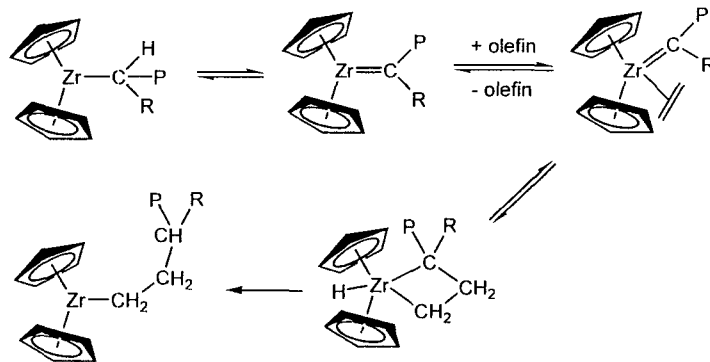
Scheme 2

그림 5에는 메탈로센 촉매를 이용하여 제조할 수 있는 대표적인 폴리프로필렌(PP)의 구조와 그 PP를 제조할 수 있는 메탈로센 촉매의 구조를 나타냈다.¹⁵⁻²² 그림에서 hemiisotactic이란 하나 건너 하나씩(짝수)의 프로필렌 단위의 첨가반응은 규칙적이나 홀수 단위는 불규칙적으로 첨가되는 것을 의미한다.

α -올레핀의 성장반응에서 입체규칙도는 첨가되는 단량체와 성장사슬의 상호작용에 의해서(성장사슬 말단 조절기구), 혹은 단량체와 금속 활성점(분위기)의 상호작용에 의해서(활성점 조절기구) 조절된다. 유기, 비효소 반응에서 나타내는 프로필렌의 이소타틱 중합은 대단히 특이한 예의 하나이며, 메탈로센 촉매가 등장하면서 그 입체규칙 조절기구가 비교적 잘 알려지기 시작하였다(그림 6).²³ 프로필렌 및 다른 α -올레핀의 첨가는 금속-탄소 결합에 1-2 첨가되는 반응이 주종을 이룬다. 첨가되기 전에 프로필렌 분자(1-2방향)가 전이금속 활성점과 약한 π -착물을 형성한다. 이와 같은 프로필렌 단량체에 의한 착물의 형성은 배위 위치에 따라 2가지가 가능

하다(그림 6의 a와 b). 이들 중 어느 하나가 지배적으로 일어난다면 중합은 입체규칙적으로 진행되게 된다. Cp고리를 연결하는 브릿지는 a위치의 배열이 지배적으로 일어나게 하는 역할을 한다. 인덴 리간드에 있는 인접한 6원자고리와 성장사슬 말단간의 입체장애가 가장 적게 일어나는 배열이기 때문이다. 이렇게 첨가가 일어나고 난 다음 단계에서는 단량체와 고분자 사슬이 서로 위치를 교환하게 된다(그림 6의 c). 첨가반응이 d위치의 배열에 따라 일어난다면 라세미 diad가 얻어진다(그림 6의 b-d). 촉매의 이소특이성이 좋고 활성점 조절기구에 의해 반응이 진행된다면 이와 같은 입체불규칙성은 이내 규칙성으로 바뀌게 된다(그림 6의 d-e). 따라서 결과적으로 얻어지는 *mrrm(mmrr)* pentad는 첨가반응이 활성점 조절기구에 의해 진행되었다는 것을 나타내는 척도가 될 수 있다.

위의 입체규칙성 중합에 따르면 브릿지를 가지지 않는 메탈로센의 경우 입체규칙성 중합에 사용할 수 없음을 알 수 있다. 실제로 대단히 크기가 큰 bis(1-methylfluorenyl)zirconium dichloride(60 °C의 중합에서 83%의 *mmmm* pentad를 보임)와 같은 몇 가지 예를 제외하고는 이 사실이 맞음이 입증되고 있다. 사실 브릿지를 갖지 않고 크기가 큰 리간드를 갖는 메탈로센 화합물의 중요성은 Waymouth 등이 이 화합물(그림 5의 d)을 이용하여 이소타틱-아타틱 블록 폴리프로필렌을 제조하는데 성공한 이후부터이다.^{19,24} 그림 7에는 이와 같은 특이한 구조의 블록 PP를 제조하는 개념도를 나타냈다. 페닐기로 치환된 인덴 고리가 금속-고리 결합을 중심으로 자유롭게 회전할 수 있기 때문에 회전에 의한 라세미와 메조 이성체가 가능하게 된다. 결과적으로 프로필렌 첨가에 대한 입체규칙도가 달라지게 된다.



Scheme 3

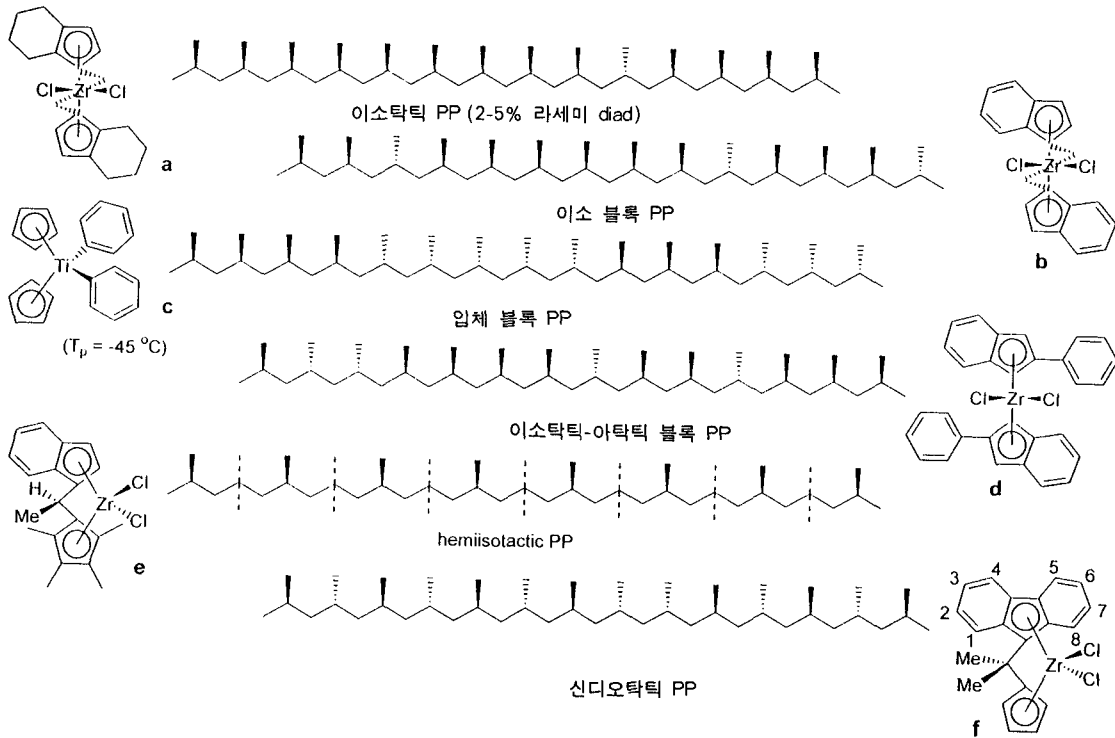


그림 5. 메탈로센 촉매를 이용한 프로필렌 중합에서 가능한 폴리프로필렌의 구조.

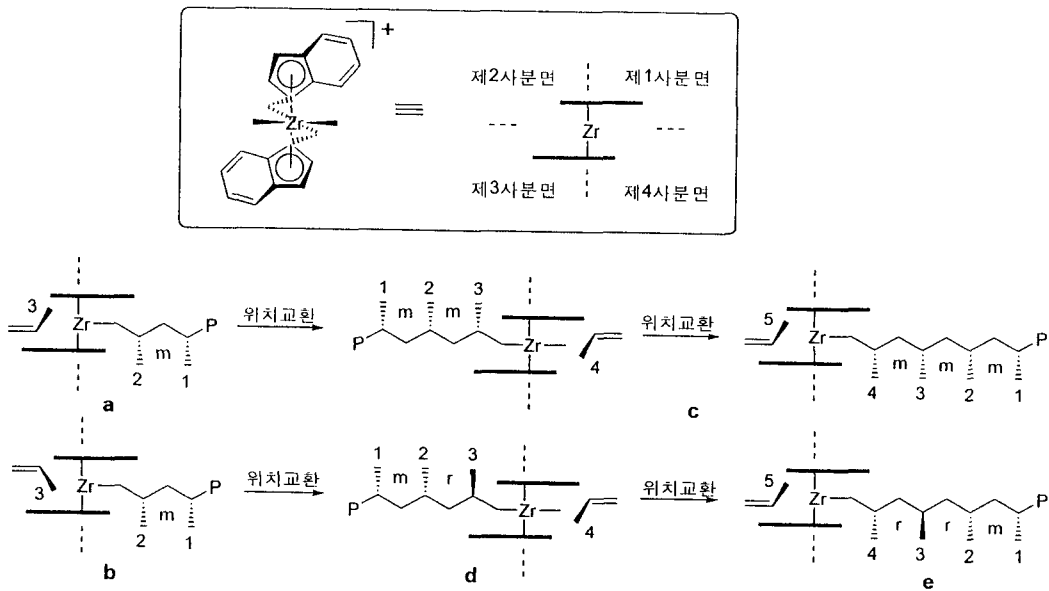


그림 6. *rac*-(EBI) ZrX_2 (EBI=1,2-bisindenylethane) 촉매에 의한 프로필렌의 이소특이성 성장반응기구.

키랄성인 라세미 이성체에서는 이소타틱 블록이, 비 키랄성인 메조 이성질체에서는 아타틱 블록이 형성 된다. 따라서 회전 속도가 이들 블록의 길이를 결정

하게 된다. 중합 온도를 올리면 블록의 길이는 짧아 지고, 압력을 증가시키면 이소타틱 블록의 크기가 커진다. 이렇게 제조된 블록 PP는 새로운 열가소성

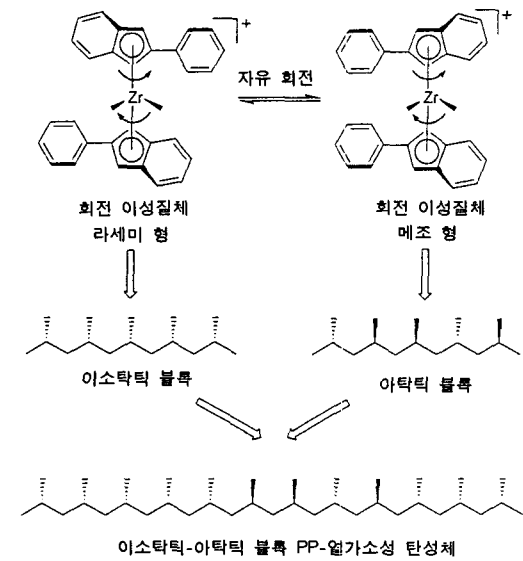


그림 7. 이소타틱-아타틱 블록 PP의 제조 원리.

탄성체로서 그 용도를 개발 중에 있다.

C_2 대칭이 아닌 비대칭형 안사메탈로센 착물(그림 5의 e)도 α -올레핀의 입체규칙성 중합에 사용할 용도로 개발되었다. 그러나 이들 구조의 대부분은 MAO로 활성화시킬 경우 hemiisotactic 미세구조를 갖는 PP를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 이 구조로 된 PP역시 우수한 열가소성 탄성체임이 밝혀졌다.

Cp와 플루오렌 리간드를 브릿지로 연결시킨 구조인 C_2 대칭형 메탈로센(그림 5f)이 신디오택틱 PP를 제조할 수 있음이 밝혀진 것은 1988년의 일로 메탈로센 촉매의 구조가 고분자의 구조를 조절할 수 있다는 또 다른 중요한 예이다. 그 전에는 신디오택틱 PP를 제조하기 위해서는 바나듐계 촉매를 이용하여 -50°C 이하의 온도에서 중합하여 제조하였다.²⁰ 그림 8에는 C_2 대칭형 메탈로센 촉매에 의한 프로필렌의 신디오택틱 구조의 PP로 사슬이

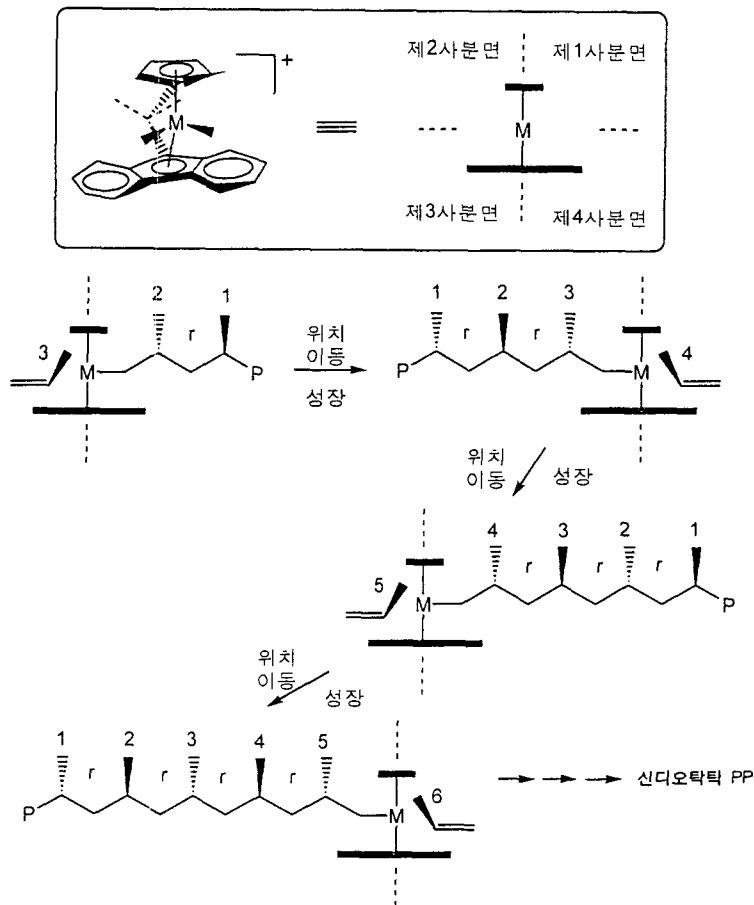
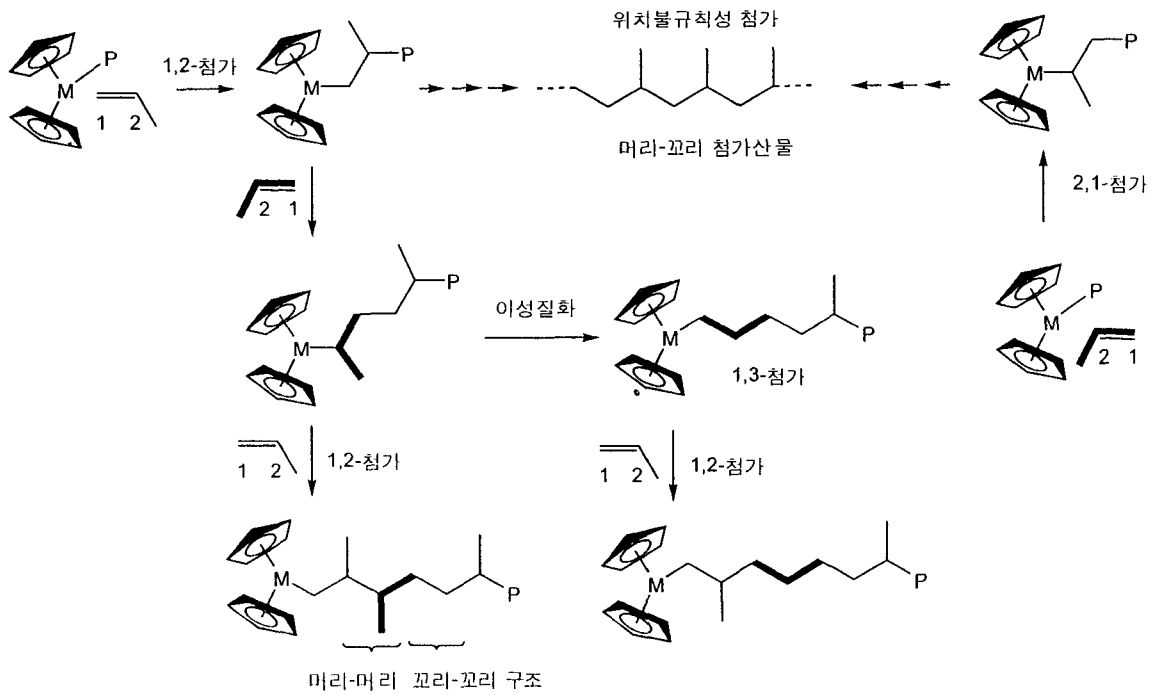


그림 8. $iPr(Cp)(Flu)MX_2$ ($Flu = fluorenyl$) 촉매에 의한 프로필렌의 신디오택틱 성장반응기구.



Scheme 4.

성장하는 과정을 나타냈다. 프로필렌 단량체가 첨가 되는 매 단계에서 그림 6에서와 같이 성장사슬의 이동이 일어난다. 프로필렌의 신디오택틱 중합에서 단량체와 성장사슬의 교환반응은 필요조건이다. 교환반응이 일어나지 않으면 이소택틱 성장이 진행되기 때문이다.²⁵ C₅ 대칭형 메탈로센(그림 5f)은 그 구조가 조금만 바뀌어도 입체규칙도가 크게 달라진다.²¹ 그림 5f와 매우 유사한 silylene 브릿지 구조인 Me₂Si(Cp)(Flu)ZrCl₂ 촉매는 신디오택틱 PP는 커녕 어떤 입체규칙성도 보이지 않는다.^{26,27} 그림 5f의 Cp 고리를 메틸기로 치환하면 신디오택틱-이소택틱 입체 블록 PP가 얻어지고,²⁸ tBu 리간드로 치환하면 이소택틱성 메탈로센 촉매로 바뀌어버린다.²⁹ 플로오렌 리간드의 2와 7번 위치에 치환기를 붙이면 입체규칙도에는 영향을 미치지 않으나 촉매의 활성에는 큰 영향을 미친다.³⁰ 그림 5f의 구조에서 브릿지를 없애면 당연히 메탈로센의 입체특이성은 없어지게 된다.³¹

2.4.2 α-올레핀 성장반응의 위치규칙성

PP를 비롯한 poly(α-olefin)의 기계적 물성에 영향을 미치는 것은 고분자의 입체규칙도 뿐만 아니라 위치규칙도도 있다. 위치규칙도는 α-올레핀 이중결합의 어떤 말단이 촉매의 금속 활성점(혹은 성장하는 사슬)에 결합되어 있는지에 따라 달라진다.

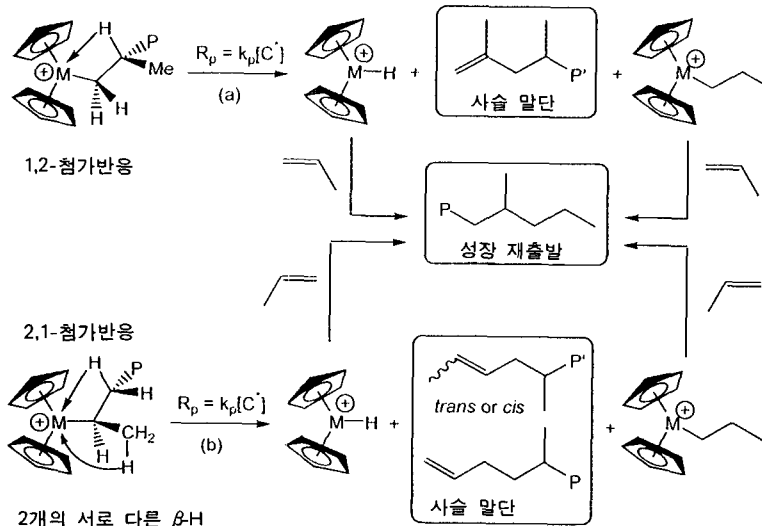
Scheme 4에 나타난 것처럼 프로필렌의 1위치가 활성점에 연결되면 2위치는 사슬 말단에 연결되게 된다. 이 경우를 소위 1-2(1,2-또는 primary라고도 함) 첨가라고 하며, 메탈로센 촉매를 이용한 중합에서 일반적인 첨가반응이다.²³ 올레핀의 2위치가 금속 활성점에 연결되면 2-1(2,1-혹은 secondary라고도 함) 첨가가 일어난다. 위치규칙성 첨가가 연이어 일어나면 머리-꼬리 사슬이 형성되지만, 일련의 1-2 첨가에서 2-1 첨가와 같은 불규칙성 첨가가 일어나고 2차 알킬 리간드가 1차 리간드로 이성질화되는 반응이 일어나지 않는다면 머리-머리와 꼬리-꼬리 구조가 얻어진다. 고온에서 중합하는 경우에는 이성질화에 따른 1-3 첨가반응이 활성화되어 2-1 첨가를 대신할 정도가 된다.³² 2-1 첨가는 사슬이 더욱 성장하는데 입체장애효과를 가져다 주는 역할을 하여 β-수소 제거반응이 쉽게 일어나게 하거나 β-수소 전이 개시 이성질화 반응을 통하여 1-3 첨가반응이 일어나게 함으로써 장애를 극복하기도 한다.³³

2.5 성장사슬 전이반응

2.5.1 β-agostic 작용, β-수소 및 β-메틸 제거반응

메탈로센을 이용한 에틸렌 중합에 4가지의 주 사슬이동반응이 존재함은 그림 3에서 이미 설명한 바 있다. 프로필렌의 중합에 대해서는 이 4가지 외에 다섯번째로 β-메틸 제거반응이 있다(그림 9). 이중

금속으로의 단분자 β -H 전이반응



단량체로의 이분자 β -H 전이반응

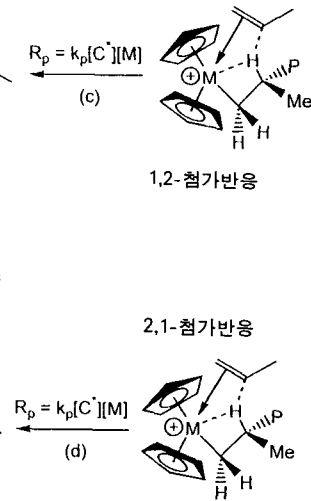


그림 9. 메탈로센 촉매에 의한 프로필렌의 중합에서 흔히 일어나는 성장사슬 전이반응.

에서 고분자 사슬 말단에 올레핀계 불포화 결합을 존재하게 하는 β -수소 제거반응과 메틸 포화 결합을 유도하는 알루미늄 공촉매로의 전이반응이 2대 성장사슬 전이반응이다. β -수소 제거반응은 1차(primary, 1-2) 혹은 2차(secondary, 2-1) 첨가반응이 일어난 후에 진행되어 금속-수소 결합을 형성할 수 있으며, 이 결합은 성장사슬이 다시 시작되는 역할을 하여 n-propyl기를 형성할 수 있다(그림 9a). 이와 같은 단분자형 성장사슬 전이반응은 단량체 농도에 대하여 0차반응이다. 마지막에 첨가된 단량체 단위를 고려하면 앞서 1차 첨가반응은 비닐리덴 말단기를 유도하고, 2차 첨가반응이 일어난 후의 단분자형 β -수소 성장사슬 전이반응은 2-부텐일 말단기를 유도하게 된다(그림 9b).³⁴

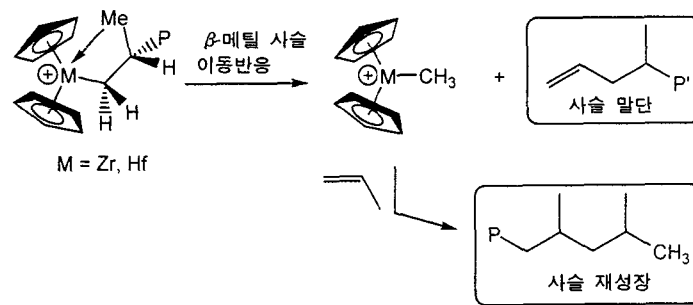
β -수소 제거반응에 의한 성장사슬 전이반응은 수소가 단량체로 전이되면서 일어나 2분자 반응으로 진행될 수도 있다(그림 9c와 d). 이 경우 반응은 단량체의 농도에 1차로 일어나게 된다. 1-2 첨가반응이 일어난 후 이와 같은 이분자 반응이 일어나면 단분자 수소 전이반응에서 얻어진 것과 같은 구조의 말단기가 얻어진다. 앞서 2차 첨가반응이 일어난 경우라면 메틸렌 수소가 단량체로 전이되는 반응이 일어나며, 2-부텐일 말단기가 얻어진다. 수소가 금속으로 전이되는 속도와 단량체로 전이되는 속도는 주어진 중합 온도에서 프로필렌 단량체의 농도에 따른 고분자의 분자량을 조사함으로써 알 수 있다.³⁴

프로필렌과 같은 α -올레핀의 중합에서는 β -메틸 제거반응을 통한 성장사슬 전이반응도 가능하다 (Scheme 5). $Cp^*_2MCl_2/MAO$ ($M=Zr, Hf$) 혹은 $[Cp^*_2MMe]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$ 촉매를 이용한 프로필렌의 중합에서 올리고머가 주로 얻어지는데 이는 이 전이반응이 활발히 진행되기 때문이다. 결과적으로 사슬의 말단은 비닐과 이소부틸로 구성되게 된다. 비닐과 비닐리덴(β -수소 제거반응)의 비는 $M=Zr$ 일 때 92/8, $M=Hf$ 일 때 98/2이다.^{35,36} 이소부틸기는 금속-메틸 결합에 프로필렌 단량체가 첨가되어 형성된 것이다.

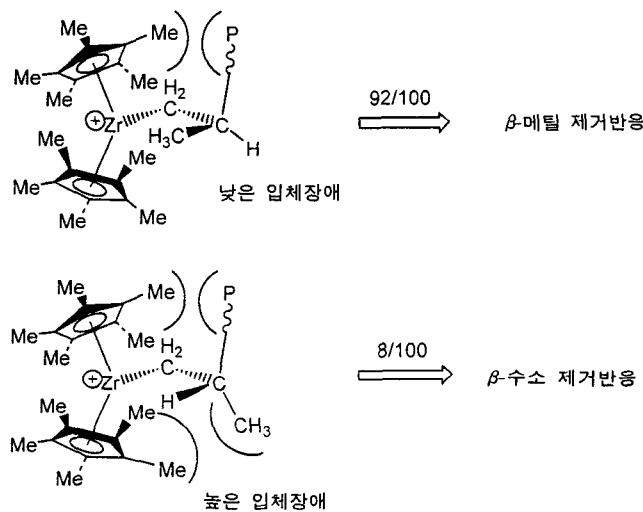
2.5.2 메탈로센 폴리올레핀의 분자량 향상

메탈로센 구조의 입체특이성에 관계 없이 메탈로센 촉매를 이용하여 합리적인 중합온도라 할 수 있는 60 °C 이상의 온도에서 올레핀을 중합할 경우 활성은 높으나 분자량이 큰 고분자를 얻을 수 없다는 치명적인 단점이 있다.³⁷⁻³⁹ 올리고머형 혹은 저분자량 고분자만이 얻어지는 것은 중합온도가 증가함에 따라 성장사슬 이동반응 속도(k_t , 주로 β -수소 제거반응에 의함)가 성장속도(k_p)보다 크게 증가하기 때문이다. 수평균분자량(\bar{M}_n)과 비례하는 평균중합도(\bar{P}_n)는 성장속도와 이동반응 속도의 비로 나타낼 수 있다.

$$\bar{M}_n \approx \bar{P}_n \approx \frac{k_p}{k_t}$$



β-메틸 제거반응의 예



Scheme 5

이를 해결하기 위한 노력은 여러 가지로 진행되었다.

1) 전이금속의 선택(Zr→Hf) : Hf를 사용하면 분자량은 높아지나 활성이 크게 낮아짐.⁴⁰

2) 2,4-알킬 치환 Cp 안사-지르코노센(그림 10a)을 이용한 전이반응 방해(입체장애효과 이용).⁴¹

3) 인텐 리간드의 Cp고리의 2번 위치의 치환(그림 10b) : 입체장애효과를 이용하여 높은 중합온도에서 입체규칙도와 분자량을 조절함.⁴²⁻⁴⁴

4) 두개의 브릿지를 이용(그림 10c) : 위 2)와 3)에서 Cp고리의 2번 위치에 치환체를 달면 분자량과 입체규칙도를 조절할 수 있다는 점에 착안함.⁴⁵⁻⁴⁸

5) 3)과 함께 인텐의 페닐 고리에 방향족 치환체를 추가함(그림 10d-e) : 이들 메탈로센은 소위 첨단 메탈로센의 예이며, 종래의 메탈로센에 비하여 월등히 우수한 활성을 보일 뿐만 아니라 50 °C 이상의 온도에서도 비균질 Ziegler-Natta 촉매계로 제조한 것과 대등한 분자량의 고분자를 제조할 수 있음.⁴⁹⁻⁵¹

2.6 비활성화 반응

메탈로센 촉매를 MAO로 활성화시킬 경우 대개 매우 빠르게 활성점이 형성되어 중합이 일어나나 중합 온도와 촉매의 특성에 따라 촉매의 비활성화가 일어난다. 비활성화는 금속-CH₂-Al 구조로 된 불활성 종의 형성에 기인한다. 이와 같은 불활성 종은 MAO의 농도가 높을 경우 MAO에 의해 재활성화되기도 한다. MAO의 농도가 낮으면 부반응, 불순물, 성장사슬 이동반응, 활성점의 재창출 등에 의해 MAO가 소비되기 때문에 활성점의 비활성화를 보상하지 못하게 된다. 따라서 중합속도의 감소가 일어나게 된다.

촉매의 농도에 2차로 대단히 빠른 다른 형태의 비활성화도 일어날 수 있다. Cp₂ZrCl₂/MAO계는 수초 내에 활성화되어 최대 중합속도에 이르며, 이내 2차로 중합 속도가 감소하게 된다. 이는 활성종(C*)이 2단계 공정으로 비활성화되는 간단한 모델로 나타낼 수 있다.⁵²

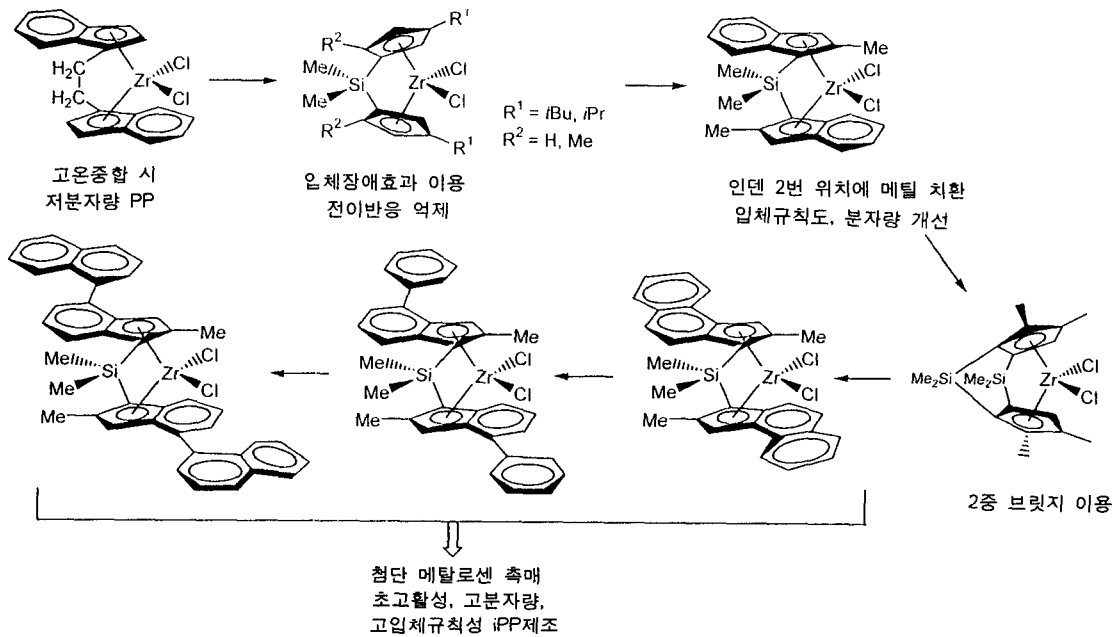


그림 10. 메탈로센 촉매의 구조 설계를 통한 고분자의 분자량, 입체규칙도 향상.



낮은 온도에서는 k_2 가 매우 작아 비활성화가 가역적으로 일어난다. 두가지 활성화 공정 모두 활성점 농도에 대하여 2차로 진행된다. 비활성화종 I_1 은 재활성화될 수 있기 때문에 잠재 활성종이라 할 수 있다. 이와 같은 간단한 속도론적 고찰로 실질적 반응 기구를 알 수는 없다는 것이 아쉽다. 다만 Zr(IV)가 Zr(III)으로 환원되는 반응이 비가역적 비활성화 반응과 깊은 관련이 있는 것으로 생각되고 있다.

3. 중합반응 속도 모델

3.1 Ewen 모델⁵³

균질 메탈로센 촉매계에 대한 성장반응 속도모델의 첫번째는 Ewen이 제안한 것이다. Ewen은 성장반응이 그림 11과 같이 진행된다고 가정하였다. 프로필렌 중합에 $Cp_2Ti(IV)$ 화합물을 이용한 것이 특징의 하나이다. 1차 반응이라 가정하고 그림 10의 모델에 의하면

$$R_p = k_{obsd} [C_3H_6] [C^*] [MAO] \quad (6)$$

이 되며, 여기에서

$$k_{obsd} = \frac{k_p K_C K_M}{1 + K_M [C_3H_6] + K_C [MAO]} \quad (7)$$

$$K_M [C_3H_6] + K_C [MAO] \ll 1 \quad (8)$$

이다. 그림 11에서 화학종 1과 4는 불포화 Ti(IV) 배위 착물이며, d^0 16전자체 화학종이다. 화학종 2는 잠재 활성점이며, 중간 착물 3은 a_1 분자궤도에 단량체가 배위된 상태이며, 금속에 Cp가 아닌 리간드가 3개 배위되어 있는 것이 특징이다.

이 모델은 지나치게 간단한 모델로 단량체, 메탈로센 및 MAO의 농도에 따라 중합속도가 선형적으로 증가하는 경우 실험자료와 일치하나 단량체의 전화율이 매우 낮을 때만 적용할 수 있다.

3.2 Chien 모델⁵⁴

Chien이 제안한 모델은 메탈로센 중합계에는 1가지 이상의 활성점이 존재한다는 주장에 근거하고 있다. 또한 MAO로의 사슬전이, β -H 제거반응에 의한 사슬이동반응을 고려하였으며, 중합속도는 1차로 비활성화된다고 가정하였다.

임의로 i 가지 형태의 활성점이 존재한다면 i 번째 활성점의 중합속도는

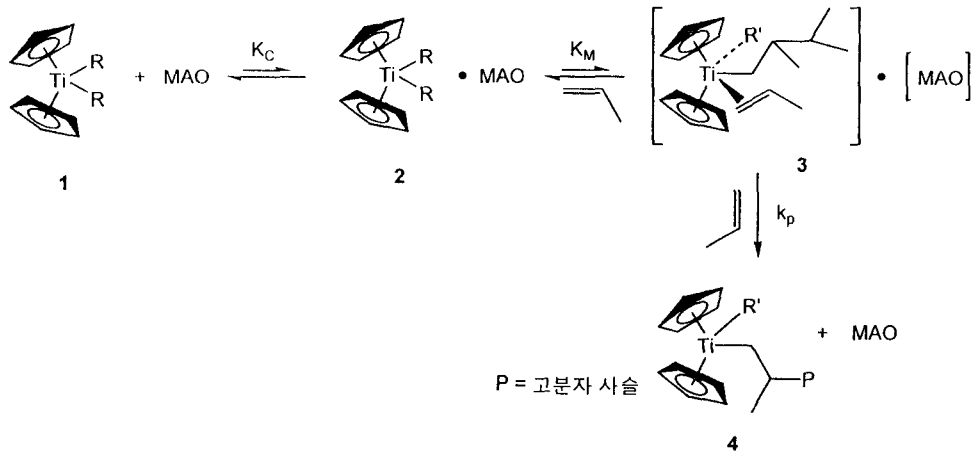


그림 11. Ewen이 제안한 성장반응 속도 모델.

$$R_{p,i} = k_{p,i} [C^*{}_i] [M] \quad (9)$$

로 나타낼 수 있으며, 여기에서 $k_{p,i}$ 와 $[C^*{}_i]$ 는 각각 i 번째 활성점의 성장반응 속도상수와 활성점의 농도이다. 따라서 총괄반응속도는

$$R_p = \sum_i k_{p,i} [C^*{}_i] [M] \quad (10)$$

이 되며, $[C^*{}_i]$ 를 측정할 수 없다면

$$R_p = k_{p,avg} [C^*] [M] \quad (11)$$

이 된다. 총 생산성(P)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P = [M] \sum_i k_{p,i} \int [C^*{}_i] dt \quad (12)$$

활성점이 1차로 비활성화되는 경우에는

$$P(t) = [M] \sum_i k_{p,i} [C^*{}_i]_0 (1 - e^{-k_d i t}) \quad (13)$$

이 된다. 이 모델은 Cp_2ZrCl_2/MAO 촉매를 이용한 에틸렌의 중합과 $(Ebl)ZrCl_2/MAO$ 및 $(EBTHI)ZrCl_2/MAO$ 촉매를 이용한 프로필렌의 중합속도를 잘 표현할 수 있다고 주장하였다.

3.3 Hamielec 모델⁵⁵

Hamielec은 Cp_2ZrCl_2/MAO 촉매를 이용한 반회분식 에틸렌의 중합에 대한 세련된 속도 모델을 제안하였다. Hamielec 모델의 가정을 정리하면,

(1) 형태 I 활성점 (50 °C에서 저분자량 고분자를 생성)의 즉각적 생성.

(2) 형태 I 활성점이 형태 II 활성점(높은 분자량 고분자를 생성)으로 전환(1차, 비가역).

(3) 성장반응은 단량체 및 활성점 농도에 대하여 1차반응.

(4) 성장사슬 전이반응은 단량체로의 전이.

(5) 형태 II 활성점의 1차 비활성화.

이와 같은 가정에 입각하면 중합반응기구는 **Scheme 6**과 같이 나타낼 수 있다. **Scheme 6**에서 k_x , M , Q_r , P_r 은 각각 속도상수, 단량체, 비활성화된 고분자 사슬, 성장하는 고분자 사슬을 나타낸다. 이 Scheme에 입각하여 얻은 중합반응속도는

$$R_p = (\theta_1 e^{-k_d t} + \frac{k_c \theta_2}{k_c - k_{d2}} [e^{-k_{d2} t} - e^{-k_d t}]) P_{C_2H_4} \quad (14)$$

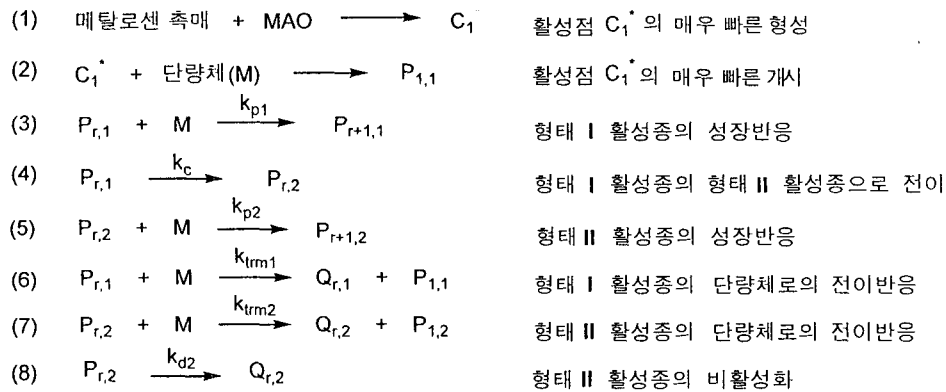
이 되며, 여기에서 t 는 시간, $P_{C_2H_4}$ 는 에틸렌 압력이며, θ_1 과 θ_2 는 다음과 같이 정의된 인자이다.

$$\theta_1 = k'_{p1} N^*_{10} \quad \theta_2 = k'_{p2} N^*_{10} \quad (15)$$

여기에서 k'_p 는 k_x 와 k_{eq} 의 곱이며, N^*_{10} 는 활성점 초기농도이다.

제조된 고분자의 수평균 및 중량평균 분자량은 다음식으로 계산할 수 있다.

$$M_n = \frac{L_{1,1} + J_{1,1} + L_{1,2} + J_{1,2}}{L_{0,1} + J_{0,1} + L_{0,2} + J_{0,2}} M_m \quad (16)$$



Scheme 6

$$M_w = \frac{L_{2,1} + J_{2,1} + L_{2,2} + J_{2,2}}{L_{1,1} + J_{1,1} + L_{1,2} + J_{1,2}} M_m \quad (17)$$

k'_{p2} 값들을 계산한다.

여기에서 M_m 은 단량체의 분자량이다. $L_{n,1}$ 과 $L_{n,2}$ 는 각각 형태 I 활성점, 형태 II 활성점에서 성장하는 고분자에 대한 n 차 모멘트이며, 다음과 같이 정의된다.

$$L_{n,1} = \sum r^n P_{r,1} \quad L_{n,2} = \sum r^n P_{r,2} \quad (18)$$

$J_{n,1}$ 과 $J_{n,2}$ 는 각각 형태 I 활성점, 형태 II 활성점에서 성장이 정지된 고분자에 대한 n 차 모멘트이며, 다음과 같이 정의된다.

$$J_{n,1} = \sum r^n Q_{r,1} \quad J_{n,2} = \sum r^n Q_{r,2} \quad (19)$$

여기에서 r 은 사슬의 길이이다.

Hamielec 모델에서 얻은 속도론에서 속도 인자를 결정하는 것은 쉬운 일이 아니나 세련된 컴퓨터 모델을 이용하면 가능하다. 인자를 결정하기 위한 방법은 전래의 방법과 완전히 다르다. 인자 결정 방법을 정리하면,

(1) 실험 결과를 (14) 식을 이용하여 맞추어 보아 θ_1 , θ_2 , k_c , 및 k_{d2} 를 결정한다.

(2) N^*_{10} , k'_{trm1} 및 k'_{trm2} 를 가정하여 실험에서 얻은 분자량 값과 컴퓨터에서 계산된 값이 가장 잘 일치하도록 한다. 이 과정에는 12개의 서로 다른 식으로 모멘트를 계산하게 되며, LSODAR로 부르는 프로그램을 이용하면 효과적이다.

(3) (2)에서 계산한 N^*_{10} 값을 이용하여 k'_{p1} 및

4. 맺음말

메탈로센 촉매는 그 동안 불가능하였던 새로운 종류의 고분자를 제조할 수 있게 했을 뿐만 아니라 고분자의 구조를 조절할 수 있게 했다는 점에서 과학적으로나 기술적으로 대단한 공헌을 하고 있다. 아울러 1950년대 중반에 발명되어 오늘날까지도 가장 널리 사용되고 있는 촉매인 비균질 Ziegler-Natta 촉매의 반응기구를 이해할 수 있게 하였다라는 점도 빠뜨릴 수 없는 중요한 공헌의 하나이다. 본 논문에서는 메탈로센 촉매의 발명으로 새롭게 이해되고 있는 올레핀 중합 반응기구를 정리하여 보았다. 본 논문이 고분자를 공부하고 있는 학생이나 관련 분야에 종사하고 있는 기술자들에게 도움이 되었으면 하는 바람을 끝으로 집필을 마감하고자 한다. 본 논문에 대한 이해가 부족하거나 더욱 상세한 자료가 필요하다면 값싼 통신 수단인 e-mail 등의 방법으로 서로 대화가 될 수 있을 것으로 생각되며, 필자는 그와 같은 전자메일을 항상 환영한다.

참 고 문 헌

- (a) G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 242 (1999).
 (b) O. Olagoke, A. Muhammad, and W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37**(3), 519 (1997).
 (c) M. R. Ribeiro, A. Deffieux, and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
 (d) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996).
 (e) A. M. Thayer, *Chem. Eng. News*, **73**(37),

- 15 (1995). (f) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995). (g) K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, 857 (1994). (h) P. C. Möhring and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994). (i) U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mülhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994). (j) W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954 (1994). (k) A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994). (l) M. Farina, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 80 (1994). (m) M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **41**, 1220 (1993). (n) W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992). (o) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
2. (a) D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957). (b) K. H. Reichert and K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163 (1973).
 3. H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
 4. I. Kim, C. S. Choi, and Y. S. Shin, *Polymer Sci. and Tech.*, **9**, 24 (1998).
 5. C. Sishta, R. Hathorn, and T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112 (1992).
 6. J. C. W. Chien, W. M. Tsui, and M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991).
 7. R. F. Jordan, W. Dasher, and S. Echols, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1718 (1986).
 8. (a) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4030 (1996). (b) G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4045 (1996). (c) J. N. Christopher, G. M. Diamond, R. F. Jordan, and J. L. Petersen, *Organometallics*, **15**, 4038 (1996).
 9. (a) I. Kim and R. F. Jordan, *Macromolecules*, **29**, 491 (1996). (b) I. Kim and R. F. Jordan, *Polym. Bull.*, **39**, 325 (1997). (c) R. F. Jordan, G. M. Diamond, J. N. Christopher, and I. Kim, *Polym. Prepr.*, **37**, 256 (1996). (d) I. Kim, *J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem.*, **A35**, 293 (1998). (e) I. Kim and G. N. Hwang, *J. Macromol. Sci. Pure & Appl. Chem.*, **A35**, 1987 (1998). (f) I. Kim, C. S. Choi, and Y. S. Shin, *Polymer Sci. and Tech.*, **9**, 24 (1998). (g) I. Kim, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 299 (1998). (h) I. Kim and Y. J. Kim, *Polym. Bull.*, **40**, 415 (1998). (i) J. M. Zhou, I. Kim, and M. S. Won, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **37**, 737 (1999). (j) J. M. Zhou and I. Kim, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **37**, 1071 (1999).
 10. (a) M. Bochmann and S. J. Lancaster, *Organometallics*, **12**, 663 (1993). (b) M. Bochmann and S. J. Lancaster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1637 (1993).
 11. (a) P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1964). (b) E. J. Arlman, *J. Catal.*, **3**, 89 (1964). (c) E. J. Arlman and P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 99 (1964).
 12. (a) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, and R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 604 (1978). (b) M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.*, **50**, 27 (1978).
 13. (a) M. Brookhart, M. L. H. Green, and L. -L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.*, **36**, 1 (1988). (b) M. Brookhart and M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **250**, 395 (1983).
 14. C. A. Jolly and D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7968 (1989).
 15. H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, and K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2359 (1992).
 16. B. Rieger, X. Mu, D. T. Mallin, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **23**, 3559 (1990).
 17. G. Erker, R. Nolte, Y.-H. Tsay, and C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 628 (1989).
 18. R. Fierro, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 2817 (1994).
 19. (a) G. W. Coates and R. M. Waymouth, *Science*, **267**, 217 (1995). (b) K. B. Wagner, *Science*, **267**, 191 (1995).
 20. (a) J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988). (b) A. Razavi and J. Ferrara, *J. Organomet. Chem.*, **435**, 299 (1992). (c) Z. Yu and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 1085 (1995).
 21. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, and K. Robinson, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **48/49**, 253 (1991).
 22. W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.*, **145/146**, 149 (1986).
 23. P. Pino and R. Mülhaupt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 857 (1980).
 24. K. Patsidis and H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, **501**, 31 (1995).
 25. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, and A. Winter, *New J. Chem.*, **14**, 499 (1990).
 26. Y. X. Chen, M. D. Rausch, and J. C. W. Chien, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 1 (1995).
 27. K. Patsidis, H. G. Alt, W. Milius, and S. J. Palackal, *J. Organomet. Chem.*, **509**, 63 (1996).
 28. A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 105 (1995).
 29. A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 115 (1996).
 30. (a) H. G. Alt and R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **526**, 295 (1996). (b) H. G. Alt and R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, **522**, 39 (1996).
 31. (a) M. A. Schmid, H. G. Alt, and W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **501**, 101 (1995). (b) M. A.

- Schmidt, H. G. Alt, and W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 9 (1996). (c) M. A. Schmidt, H. G. Alt, and W. Milius, *J. Organomet. Chem.*, **525**, 15 (1996).
32. G. Schupfner and W. Kaminsky, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **102**, 59 (1995).
 33. V. Busico and R. Cipullo, *J. Organomet. Chem.*, **497**, 113 (1995).
 34. L. Resconi, A. Fait, F. Piemontesi, M. Colonna, H. Rychlicki, and R. Ziegler, *Macromolecules*, **28**, 6667 (1995).
 35. (a) X. Yang, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015 (1994). (b) X. Yang, C. L. Stern, and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991).
 36. L. Resconi, F. Piemontesi, G. Franciscano, L. Abis, and T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1025 (1992).
 37. W. Kaminsky, K. Külper, and S. Niedoba, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **3**, 377 (1986).
 38. W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, and F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 507 (1985).
 39. B. Rieger, *Polym. Bull.*, **32**, 41 (1994).
 40. J. A. Ewen, L. Haspeslagh, J. L. Atwood, and H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6544 (1987).
 41. W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, and R. Zolk, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 279 (1990).
 42. W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, and W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 31 (1992).
 43. T. Mise, S. Miya, and H. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 1853 (1989).
 44. P. Burger, J. Diebold, S. Gutmann, H. U. Hund, and H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **11**, 1319 (1992).
 45. W. Mengele, J. Diebold, C. Troll, W. Röhl, and H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **12**, 1931 (1993).
 46. K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. Lang, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
 47. L. Cavallo, P. Corradini, G. Guerra, and L. Resconi, *Organometallics*, **15**, 2254 (1996).
 48. B. Dorer, M. H. Prosenc, U. Rief, and H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **13**, 3868 (1994).
 49. U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H. H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994).
 50. W. Spaleck, F. K. Ber, A. Winter, J. Rohrmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954 (1994).
 51. T. Tsutsui, N. Kashiwa, and A. Mizuno, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **11**, 565 (1990).
 52. (a) D. Fischer, S. Jüngling, and R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **66**, 191 (1993). (b) D. Fischer and R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **417**, C7 (1991).
 53. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6255 (1984).
 54. (a) J. C. W. Chien and B. P. Wang, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 15 (1990). (b) J. C. W. Chien and R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 459 (1991).
 55. J. M. V. Estrada and A. E. Hamielec, *Polymer*, **19**, 808 (1994).