

초청논문

유기금속화합물 촉매에 의한 탄소이중결합의 배위중합

이동호

경북대학교 공과대학 고분자공학과

Coordination Polymerization of Carbon Double Bond Catalyzed by Organometallic Compounds

Dong-ho Lee

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

초록 : 1990년대에 우리나라의 폴리올레핀 산업이 급속히 성장하였으며, 이러한 석유화학 분야의 상업성은 올레핀 중합 촉매의 발전과 무관하지 않았다. 이러한 중합촉매의 연구개발에 대한 개괄적인 현황을 파악할 수 있도록, 현재 공업적으로 사용되고 있는 담지형 Ziegler-Natta 촉매와 최근에 특수 grade의 폴리올레핀 제조에 도입되고 있는 메탈로센 촉매의 발전에 수반된 여러 관점의 연구 결과를 정리하였다. 또한 이들 새로운 중합촉매의 이용으로 고분자 신소재가 개발되었고, 촉매의 담지화 과정에서 얻은 연구결과가 고분자 나노복합체의 *in-situ* 제조에 응용될 수 있음을 보여 주었다.

Abstract: In 1990's the Korean polyolefin industry boomed up through the development of magnificent polymerization catalysts. To understand the general situation of polymerization catalyst R & D, the various experimental results had been summarized for the investigation of not only the supported Ziegler-Natta catalyst used presently in polyolefin industry but also the metallocene catalysts applied for the preparation of special grade of polyolefin. In addition, it had been shown that the new polymeric materials were prepared by new developed catalyst, and the polymer *in-situ* nanocomposites could be obtained with the application of catalyst heterogenization procedures.

Keywords: Ziegler-Natta & metallocene catalysts, HDPE, LLDPE, iPP, sPS, ESI, COC.

목차

1. 서론	321
2. 마그네슘 담지 Ziegler-Natta 촉매	322
2.1 이소탁틱 폴리프로필렌의 제조	
2.1.1 담지촉매 제조	
2.1.2 Lewis 염기 첨가	
2.2 올레핀 공중합	
3. 메탈로센 촉매	324
3.1 개요	
3.2 Dinuclear 메탈로센 촉매	
3.3 담지 메탈로센 촉매	
3.1.1 요구 조건	
3.1.2 담지체 종류	
3.1.3 담지 방법	
3.4 신디오택틱 폴리스티렌 제조	
3.5 에틸렌과 시클로올레핀 공중합	
4. 기타	328
4.1 블렌드	
4.2 나노복합체	

1. 서론

폴리올레핀(polyolefin)은 현재 전세계적으로 6천만 톤 가량 생산되고 있어, 석유화학 산업에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 폴리올레핀이라 함은 통상 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀 단독중합체 및 이들 올레핀과 고차 α -올레핀, 디엔류(dienes), 고리단량체(cyclic monomer) 등과의 공중합체를 일컫는다. K. Ziegler와 G. Natta에 의해 전이금속화합물을 이용한 상온·상압에서의 에틸렌 중합이 가능하게 되고 입체규칙성을 가진 결정성 폴리프로필렌의 제조가 이루어진 이래, 폴리올레핀 산업은 공업적으로 급성장하였다.

마그네슘화합물과 같은 담지체에 전이금속화합물을 담지한 Ziegler-Natta 촉매와 유기알루미늄 화합물을 공촉매로 구성된 대표적 올레핀 중합촉매는 촉매활성 뿐만 아니라 공중합성, 폴리올레핀의 입체규칙성, 기계적 물성 등이 촉매의 구조에 의해 결정되므로, 그 용도에 따라 다양한 구조와 성능의 촉매가 개발되었다. 이와 같이 유기금속화합물은 유기화학 반응에서부터 중합촉매에 걸쳐 다양한 분야에 적용되고 있는데, 중합촉매로서는 올레핀의 중합 뿐만 아니라 여러 형태의 단량체 중합에 널리 사용하고 있다. 이들 유기금속 중합촉매에 대해서 다수의 단행본이 알려져 있다.¹

여기에서는 중합촉매의 개발 현황을, 본 연구실에서 수행한 연구결과를 중심으로, 불균일계 촉매인 마그네슘 담지 Ziegler-Natta 촉매와

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: leedh@knu.ac.kr

균일계 촉매인 메탈로센 촉매로 구분하여 고찰해 보기로 한다. 또한 이들 촉매를 사용하여 중합한 단량체는 올레핀, 디엔, 시클로올레핀, 스티렌계 등으로 국한하고자 한다. 중합반응 외에도 폴리올레핀의 물성개선을 위한 블렌드 및 고분자 나노복합체의 개발에 관한 본 연구실의 최근 연구결과도 간략히 기술한다.

2. 마그네슘 담지 Ziegler-Natta 촉매

2.1 이소택틱 폴리프로필렌의 제조

Ziegler와 Natta에 의해 개발된 초기의 중합촉매는 올레핀에 대한 촉매활성 및 입체규칙성이 낮았으므로 공업적 활용에 어려움이 많았다. 따라서 촉매활성을 증가시키기 위하여 담지체를 도입하고,² 입체규칙성을 향상시키기 위하여 Lewis 염기를 첨가하는 방법으로³ 촉매가 개발·발전되었다.

2.1.1 담지촉매 제조

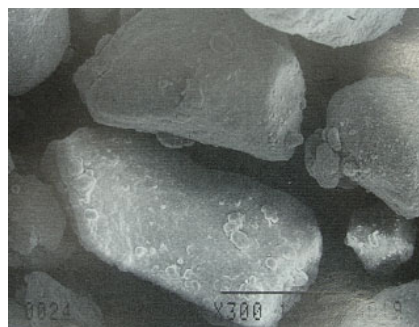
담지체로는 실리카, 마그네슘화합물 등이 이용되고 있으며, 특히 염화마그네슘($MgCl_2$)이 가장 좋은 담지체로 알려져 있고 촉매의 제조시 담지체인 $MgCl_2$ 의 활성화가 필요하다. $MgCl_2$ 의 활성화법으로는 분쇄(milling)와 같은 물리적 방법과⁴ 알코올을 사용하여 $MgCl_2$ 를 녹인 후 촉매를 제조하는 화학적 방법이⁵ 있다.

화학적 활성화법의 자세한 연구를 위해, 다양한 알코올을 사용한 용액상에서 $MgCl_2$ 를 활성화시킨 후 $TiCl_4$ 와 반응하여 $MgCl_2$ 담지촉매를 제조하고, 촉매제조 방법에 따른 촉매활성 및 생성 폴리프로필렌의 입체규칙성, 분자량 등의 변화를 고찰하였다. 즉 $MgCl_2$ 담지체를 에탄올($EtOH$)이나 2-에틸-1-헥산올(EHA)에 녹인 용액상에서 $TiCl_4$ 와 반응시키는 용액법과 알코올 용액에 n -헥산 등을 첨가하여 $MgCl_2$ 를 침전시킨 후 $TiCl_4$ 와 반응하는 재침전법으로⁶⁷ 담지촉매를 제조하고, 그 촉매 성능을 비교하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

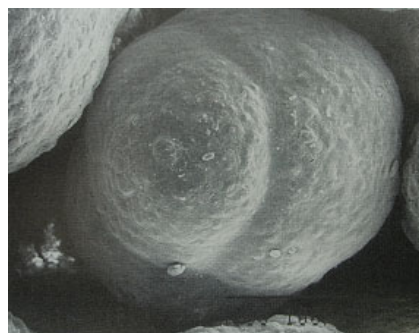
알코올에 용해된 $MgCl_2$ 를 일정량의 n -헥산을 사용하여 재침전한 후 $TiCl_4$ 를 담지시켜 얻은 촉매의 경우에 촉매활성 및 생성 폴리프로필렌의 입체규칙성이 용액법으로 제조된 촉매에 비해 높은 값을 나타내었다. 재침전법으로 얻은 촉매의 경우 Ti 함량은 용액법으로 제조한 촉매에 비해 낮으나 촉매활성은 비교적 높게 나타났는데, 이는 알코올과 $TiCl_4$ 가 용액상에서 쉽게 반응하여 활성이 거의 없는 titanium alkoxide가 생성되며 생성된 $Cl_3-Ti-OR$ 이나 $Cl_3-Ti-O-TiCl_3$ 는 저활성 저입체규칙성으로, 이러한 생성물은 촉매 내의 티탄 함량만 증가시킬 뿐만 아니라 활성점의 효율을 감소시키기 때문이다.⁸

$MgCl_2$ 외에도 여러 종류의 마그네슘화합물, 즉 $Mg(OH)_2$, $Mg(OH)Cl$, MgO , $MgRX$, MgR_2 및 magnesium stearate 등이 담지체로 사용될 수 있다.⁹

흡수성이 강한 $MgCl_2$ 보다 취급이 용이한 $Mg(OEt)_2$ 를 담지체로 한 촉매에 대한 연구도 수행하였다. 즉 $Mg(OEt)_2$ 를 에탄올에 분산



(a)



(b)

Figure 1. SEM micrographs of polypropylene obtained with (a) ball-milled $Mg(OEt)_2$ and (b) solvent-activated $Mg(OEt)_2$ support, $\times 300$ magnification.

시키고 CO_2 가스를 주입하여 용액으로 만든 후 $TiCl_4$ 를 반응시켜 $Mg(OEt)_2$ 가 $MgCl_2$ 로 변환된 담지촉매를 제조하여 프로필렌 중합에 관한 연구를 수행하였다.^{10,11} 이러한 에탄올-활성화 $Mg(OEt)_2/TiCl_4$ 촉매는 ball milled $Mg(OEt)_2$ 에 $TiCl_4$ 를 반응시킨 담지촉매에^{12,13} 비해서 생성 폴리프로필렌의 입자가 보다 둥글고 규칙적인 모양을 유지하는 결과를 얻었다. 이들 두 촉매로 제조한 폴리프로필렌의 입자 모양을 Figure 1에 나타내었다.

이러한 결과는 담지 Ziegler-Natta 촉매의 입자 모양이 생성 폴리올레핀의 입자 모양을 그대로 복제하기 때문으로,¹⁴ $Mg(OEt)_2$ 를 에탄올로 활성화시킴으로써 ball milled $Mg(OEt)_2$ 에 직접 $TiCl_4$ 를 반응시켜 얻은 촉매에 비하여 둥근 모양의 $MgCl_2$ 를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

아울러 $MgCl_2/ROH/TiCl_4$ 및 $Mg(OEt)_2/TiCl_4$ 촉매에 있어서 촉매조성과 프로필렌의 중합 거동과의 관계,^{15,16} 분자량 조절제로 이용되고 있는 수소의 영향에 관한 연구도 수행하였으며,^{17,18} 입체규칙성이 다른 활성점과 수소의 상호작용에 대한 관계도 연구하여,¹⁹ 담지 Ziegler-Natta 촉매의 조성과 활성점에 대한 많은 결과를 얻었다.

2.1.2 Lewis 염기 첨가

담지 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 프로필렌 중합에서 입체규칙성의 향상을 위해 사용되는 Lewis 염기인 전자주개는 촉매제조시 첨가되는 내부전자주개(internal donor, ID)와 중합반응시 공촉매와 함께 사용하는 외부전자주개(external donor, ED)로 나눌 수 있다. ID로 사용되는 ester 중에서 ethyl benzoate(EB)와 같은 monoester보다 diisobutylphthalate(DIBP)와 같은 diester가 효과적이다.²⁰ ED로는 EB나 methyl-

Table 1. Effect of $MgCl_2$ State on Catalyst Performance

Catalyst system	$MgCl_2$ state	Ti (wt%)	Activity	I.I.(wt%)
$MgCl_2/EtOH/TiCl_4^a$	Solution	12.9	1.1	68.1
$MgCl_2/EtOH/TiCl_4$	Precipitated	7.9	2.0	78.9
$MgCl_2/EHA/TiCl_4^b$	Solution	9.8	1.9	54.5
$MgCl_2/EHA/TiCl_4$	Precipitated	7.5	2.9	60.7

^aCatalyst preparation condition : 80 °C, 2 h. ^bCatalyst preparation condition : 30 °C, 2 h. Polymerization condition : $[Al]/[Ti] = 50$, 40 °C, 1 hr, 1 atm. Activity : kg-PP/g-Ti · h · atm.

p-toluate와 같은 ester보다 phenyltriethoxysilane(PTES)와 같은 실란화합물이 더 효과적인 것으로 알려져 있으며,²¹ 실제 공정에서도 cyclohexyldimethoxymethylsilane과 같은 실란화합물이 많이 사용되고 있다.

Mg(OEt)₂를 TiCl₄와 반응시켜 촉매를 제조할 때에는 TiCl₄에 의한 염소화 반응이 일어나게 되어 MgCl₂를 담지체로 한 촉매와 거의 같은 조성과 유사한 중합거동을 나타내는 담지촉매를 얻게 된다.¹² 이때 benzoyl chloride(BC)를 첨가하면 촉매성분간의 화학반응에 의하여 EB가 생성되고, 생성된 EB가 촉매에 존재하게 되어 ID로 작용한다는 것을 밝혔으며,²² Mg(OEt)₂/EB/TiCl₄ 촉매계에서 ID로 사용한 EB가 TiCl₄와의 반응에서 염소화되어 BC가 생성된다는¹³ 새로운 사실을 밝히기도 하였다. 제조된 촉매를 TiCl₄로 재처리하면 저활성, 저입체규칙성 활성점인 티탄알콕시드가 제거되어 고효율·고입체규칙성의 촉매의 제조가 가능하다는 결과를 얻었다.²² 또한 이러한 ID와 ED의 종류 및 촉매 조성에 따른 촉매활성과 입체규칙성의 상관관계에 대한 연구를 수행하여 프로필렌 중합에서 촉매제조 방법과 조성에 따른 중합최적화에 많은 노력을 경주하였다.^{7,23,24}

Mg(OEt)₂/TiCl₄ 촉매계에서 ID로 디-*n*-부틸프탈레이트(DNBP)를 사용하여 촉매를 제조할 경우에 각 성분간의 가능한 화학반응을 상세히 검토하여 보았다. 즉 Mg(OEt)₂와 DNBP를 반응시킨 후의 ID를 분석한 결과 반응시간 및 온도가 증가할수록 DNBP가 에틸-*n*-부틸프탈레이트(EBP)와 디에틸프탈레이트(DEP)로 변환되는 것을 확인하였다.²⁵ 또한 Mg(OEt)₂, DNBP 및 TiCl₄를 동시에 반응시켜 제조한 촉매를 분석한 결과 반응온도가 증가할수록 촉매내의 ID로 사용한 DNBP가 DEP로 변환되었다. TiCl₄를 사용하지 않은 반응에서는 DNBP가 대부분 EBP로 변환이 되었으나, TiCl₄를 동시에 사용한 촉매 제조에서는 DNBP가 대부분 DEP로 변환되었다.²⁵ 위의 촉매를 이용한 프로필렌 중합결과를 Table 2에 나타내었다.

촉매활성과 입체규칙성은 촉매제조 조건 및 ID의 양에 큰 영향이 없이 고효율과 고입체규칙성을 나타내었다. 특히 ED를 사용하지 않아도 I.I. 값이 99% 수준의 높은 입체규칙성을 나타내는 특성을 보임으로써 프로필렌 중합에서 ED를 사용하지 않고도 고입체규칙성 폴리프로필렌을 얻을 수 있는 가능성을 제시하였다.

Mg(OEt)₂를 담지체로 사용한 촉매 제조에서 ID로 DNBP를 사용하고, 중합시 ED로 알콕시모노실란과 알콕시디실란을 사용한 프로필렌의 중합에서 ED의 알킬기 종류에 따른 촉매활성과 입체규칙성의 관계를 연구하였다. ED로 사용한 트리메틸실릴메틸알킬디메톡시실란 화합물 중에서 알킬기가 트리메틸실릴에틸인 경우에 비입체규칙성 활성점이 입체규칙성 활성점으로 바뀌는 전환이 효과적으로 일어나는 것을 밝혔다.²⁶ 또한 ED로 사용한 알콕시디실란화합물에서 알킬기의 종류에 따른 촉매활성과 생성 폴리프로필렌의 입체규칙성을 고찰하여 그 결과를 Figure 2, 3에 나타내었다.

Table 2. Activity and Isospecificity of Mg(OEt)₂/DNBP/TiCl₄ Catalyst Obtained with Reaction for 2 hrs at Different Temperature

Catalyst Preparation Temperature	Activity ^a		I.I.(wt%)	
	Without H ₂		With H ₂ ^b	
90	27.9	99.0	63.4	98.5
100	27.2	98.6	64.0	98.4
110	27.0	98.5	63.0	98.3
120	27.8	98.4	61.1	98.3

^aCatalyst activity : kg-PP/g-Ti · h · atm. ^bHydrogen pressure : 0.18 kg/cm².

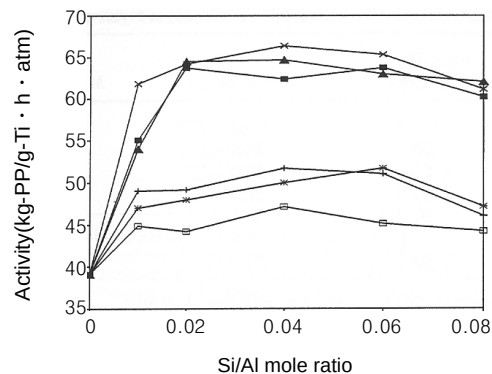


Figure 2. Effect of hydrocarbon groups of alkoxy disilanes, Me₃SiCH₂Si(OMe)₂R where R is (■) *n*-propyl, (+) *n*-butyl, (*) *n*-pentyl, (□) *n*-hexyl, (×) cyclopentyl, (▲) cyclohexyl groups as ED on catalyst activity.

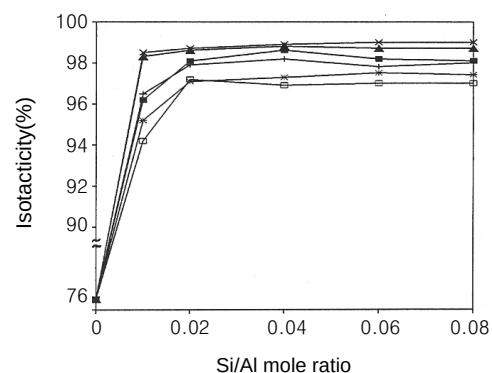


Figure 3. Effect of hydrocarbon groups of alkoxy disilanes, Me₃SiCH₂Si(OMe)₂R where R is (■) *n*-propyl, (+) *n*-butyl, (*) *n*-pentyl, (□) *n*-hexyl, (×) cyclopentyl, (▲) cyclohexyl groups as ED on isotacticity.

알킬기가 bulky한 시클로펜틸이나 시클로헥실이 치환된 디실란을 사용하였을 때의 촉매활성 및 입체규칙성이 높게 나타났으며, 입체규칙성이 거의 99%에 도달하였다. 또한 다른 종류의 ED와 마찬가지로 생성 폴리프로필렌의 분자량은 증가하며 분자량분포는 소폭 좁아지는 경향을 나타내었다. 모노실란을 사용한 경우에 있어서도 디실란의 경우와 비슷한 결과를 얻을 수 있었는데, 이는 알콕시실란과 공촉매로 사용하는 알킬알루미늄과 혼합물을 형성하기 때문으로 입체규칙성은 알콕시실란 및 디실란의 구조에 크게 영향을 받았다. 촉매의 활성점은 비입체규칙성점과 입체규칙성점이 경쟁관계로 존재하지만 알킬알루미늄과 혼합물을 형성한 입체규칙성 활성점이 활성화되어 프로필렌 중합이 일어난다는 사실을 밝혔다.²⁷

공업적으로 Ziegler-Natta 촉매를 사용한 올레핀 중합에서 폴리올레핀의 분자량 조절제로 수소를 첨가하고 있다.^{28,29} 따라서 프로필렌 중합에서 고입체규칙성 촉매제조 뿐만 아니라 반응속도론 및 수소압력의 영향에 대한 연구도 진행하여, 일명 제2세대 Ziegler-Natta 촉매라고 불리는 Solvay형 TiCl₃ 촉매를 사용하여 평균중합속도 조사를 통해 중합활성화 에너지에 관한 연구도 수행하였다.^{17,18}

프로필렌 중합 뿐만 아니라 고차 α-올레핀인 1-헥사데센의 단독 중합에서 여러 촉매를 사용한 결과 촉매의 종류에 관계없이 공촉매로 사용한 유기알루미늄 화합물의 알킬기가 클수록 높은 입체규칙성과 높은 분자량의 중합체가 얻어진다는 것을 고찰하였다.³⁰

마그네슘 담지체 이외에도 일반적으로 많이 사용되는 실리카를 담지체로 이용한 TiCl_4 촉매의 제조에서 실리카 표면을 유사 ID 구조로 개질한 실리카 담지 TiCl_4 촉매를 제조하여 고입체규칙성 폴리프로필렌의 제조에 관한 연구도 수행하였다.^{31,32}

2.2 올레핀 공중합

폴리에틸렌은 고압 중합법에 의해 제조되는 LDPE(low density polyethylene)와 Ziegler-Natta 촉매에 의해 제조되는 HDPE(high density polyethylene) 및 LLDPE(linear low density polyethylene)로 구별될 수 있다. 일반적으로 에틸렌에 공단량체인 고차 α -올레핀인 1-부텐, 1-헥센, 1-옥텐 등이 공중합된 LLDPE에서 공단량체가 폴리에틸렌 결정 구조의 결함부위로 작용하여 녹는점과 휨특성(flexural modulus) 저하 등의 물성이 개선되어 필름 용도로 많이 사용되고 있어서, 폴리에틸렌 영역에서 LLDPE의 비중은 점차 확대되고 있다. 폴리프로필렌의 경우에는 공단량체의 소량 첨가에 의해 기존의 폴리프로필렌에 비해 다른 물성은 저하시키지 않으면서 가공성을 향상시키는 효과를 가져올 수 있다. 따라서 폴리프로필렌의 생산시 에틸렌 또는 1-부텐을 소량 첨가하는데, 1-부텐의 첨가시는 에틸렌을 사용한 제품에 비해 강성이 높고, xylene에 대한 용해도가 낮은 특성을 가지며, 또한 1-헥센을 첨가한 경우는 다른 공중합체에 비해 투명성과 충격 강도가 우수하기 때문에 그 용도가 확대되고 있다.³³

그러므로 마그네슘 담지 Ziegler-Natta 촉매를 이용하여 에틸렌과 고차 α -올레핀의 공중합을 통한 LLDPE의 제조에 관해 연구하였으며,³⁴⁻³⁸ 프로필렌과 1-헥센의 공중합³⁹ 및 이들 공중합체와 폴리프로필렌의 블렌드를 통하여 폴리프로필렌의 기계적 물성을 개선하는 연구도⁴⁰ 수행하였다.

MgCl_2 담지 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 에틸렌과 프로필렌의 공중합에서 촉매의 숙성시간, 촉매성분의 농도비, 중합시간 등이 촉매 활성과 공중합체의 조성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.^{36,37} 이때 촉매활성은 중합온도 및 중합시간이 증가함에 따라 소량 증가하였으나, 공중합체 내의 프로필렌 함량은 크게 변하지 않았다. 하지만 ED로 EB를 사용하였을 때, 촉매활성은 감소하였으나 공중합체의 프로필렌 함량은 증가하였다.^{37,39} 이는 프로필렌의 단독중합에서와 마찬가지로 EB 첨가에 의해 비입체규칙성 활성점이 상대적으로 감소하여 전체 활성점 수가 줄었기 때문이며, 또한 상대적으로 증가한 입체규칙성 활성점이 에틸렌보다 프로필렌에 대해 더 큰 활성을 가지므로 프로필렌의 함량이 증가하기 때문에 나타난 현상이다. 이러한 결과로부터 프로필렌의 단독중합 뿐만 아니라 에틸렌과의 공중합에서도 ED는 고입체규칙성 활성점을 생성한다는 연구결과를 얻었다.

고입체규칙성 촉매인 Solvay형 TiCl_3 과 $\text{biscyclopentadienyltitanium dimethyl}(\text{Cp}_2\text{TiMe}_2)$ 을 사용한 에틸렌과 프로필렌 공중합 및 에틸렌과 1-헥센 공중합에서 소량의 공단량체를 첨가하였을 때 촉매활성이 증가하는 현상을 나타내었다. 즉 소량의 공단량체의 첨가에 중합체의 결정화도는 감소하였지만 중합속도가 크게 증가하는 것을 확인하였는데,⁴¹ 이는 HDPE, iPP 등과 같은 고결정성 폴리올레핀의 중합에서는 공단량체의 첨가로 단량체의 확산이 용이하게 되어 활성점 주위의 단량체 농도가 상대적으로 증가하기 때문이다. 하지만 비결정성 중합체를 생성하는 중합계에서는 소량의 공단량체를 첨가하여도 촉매활성에는 영향이 없는 것으로 관찰되었다.⁴²

또한 고입체규칙성 $\text{TiCl}_3\text{-Cp}_2\text{TiMe}_2$ 촉매를 이용한 프로필렌/1-헥센/1-헥사데센의 삼원공중합에서 1-헥센과 1-헥사데센의 단량체 공급비가

증가할 때 중합속도가 가속화되고 삼원공중합체 내의 1-헥센 및 1-헥사데센의 함량이 증가하였다. 하지만 위의 공중합에서와 마찬가지로 비입체규칙성 촉매계를 사용하여 삼원공중합을 한 경우에는 공단량체의 첨가에 의해 촉매활성과 공단량체의 함량이 감소하였다. 이러한 결과는 공중합에서와 마찬가지로 단량체 확산 개념으로 설명이 가능하다.⁴³

올레핀과 고차 α -올레핀의 공중합 및 삼원공중합 외에도 에틸렌 및 프로필렌 이오노머의 제조에 관한 연구도 수행하였다. Solvay형 TiCl_3 촉매를 사용한 에틸렌/에틸클로로알루미늄-10-운데세노에이트(EACU)와 프로필렌/EACU 공중합으로 에틸렌 이오노머 및 프로필렌 이오노머 제조에 관한 연구를 진행하였는데, 극성단량체인 EACU의 첨가에 따라 공중합 속도는 감소하였으나 1-헥센을 첨가함으로써 극성단량체도 용이하게 도입되어 내열성이 우수한 이오노머를 용이하게 제조할 수 있었다.⁴⁴ 기존의 이오노머는 대부분 EPDM을 선평화시켜 제조하였으나, 삼원공중합을 통하여 기존의 EPDM 이오노머보다 용이한 제조방법을 제시하였다.

3. 메탈로센 촉매

3.1 개요

메탈로센은 시클로펜타디에닐, 인데닐, 플루오렌 등과 같은 고리 리간드가 전이금속과 배위결합된 샌드위치 구조를 가지고 있으며, 리간드 형태와 중심금속의 변화에 따라 올레핀의 중합에서 이소탁틱, 신디오택틱 등 다양한 분자 구조의 폴리올레핀을 얻을 수 있으며, 공중합성도 다르게 나타난다.⁴⁵ Figure 4에 대표적인 메탈로센 촉매의 구조를 나타내었다.

일반적으로 메탈로센 화합물은 단독으로 중합활성이 없으며, 메틸알루미늄옥산(methylaluminoxane, MAO)과 같은 공촉매의 작용에 의해 양이온으로 활성화되고, 공촉매에 의해 배위되지 않은 음이온으로서 배위적으로 불포화된 양이온 활성종을 안정화시켜 올레핀 중합에 활성을 나타내는 촉매계를 형성한다. 활성화된 메탈로센 촉매계에 이중결합을 갖는 올레핀이 접근하면 중심금속과 올레핀의 π -전자가 배위결합을 이루고, 이와 동시에 불안정한 결합을 갖는 전이상태를 거쳐 올레핀이 금속에 배위된 알킬기와 결합함으로써 중합이 개시, 진행된다. 이러한 메탈로센 촉매는 기존의 Ziegler-Natta 촉매와 달리 용매에 용해되어 착화합물을 이룸으로써 균일계 촉매라고 한다.

Ziegler-Natta 촉매가 발명된 직후 메탈로센을 알킬알루미늄과 함께 올레핀의 중합에 사용하였으나 활성이 매우 낮아 올레핀 중합 반응기구 연구에만 주로 이용되었다.⁴⁶ Sinn과 Kaminsky 등의 연구로 물과 트리메틸알루미늄이 반응하여 MAO가 형성되고 이 MAO가 공촉매로 작용하여 촉매의 활성이 증가한다는 것이 밝혀지면서 메탈로센이 중합촉매로 주목을 받기 시작하였다.⁴⁷ Biscyclopentadienylzirconium dichloride(zirconocene)과 MAO 공촉매를 사용한 에틸렌 중합에서 촉매활성이 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 경우보다 100배 정도 크게 나타났으며, 이를 시점으로 메탈로센에 대한 연구는 활발히 진행되어 촉매의 구조 조절로 조성과 물성을 제어하는 연구가 진행되기 시작하였다.⁴⁵

이러한 배경으로 메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌 및 프로필렌의 단독중합, 올레핀과 α -올레핀 및 시클로올레핀과 공중합, 스티렌의 단독중합 및 공중합 등의 분야에서 촉매구조와 생성 중합체의

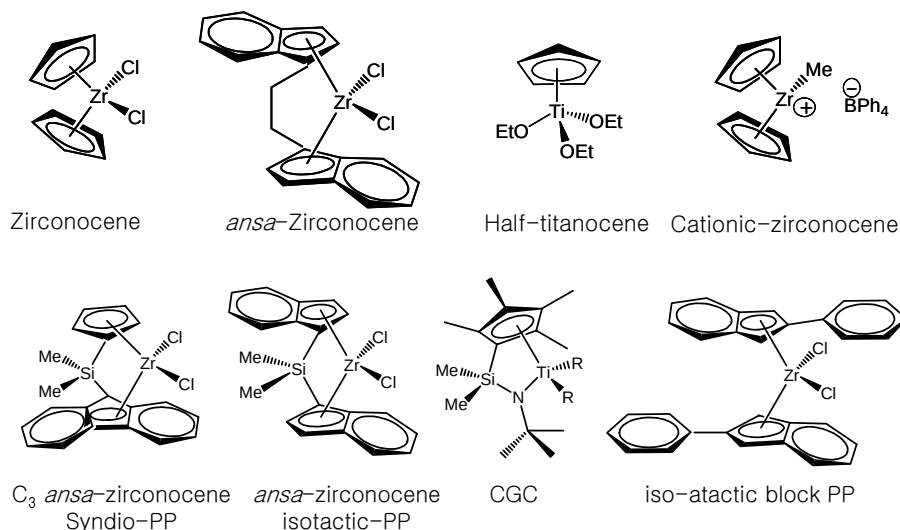


Figure 4. Structure of typical metallocene catalyst.

구조 및 특성에 대한 연구를 진행하였으며, 새로운 구조의 dinuclear 메탈로센을 합성하여 상업용 메탈로센의 특성과 비교 연구하였다. 에틸렌 및 프로필렌과 non-conjugated diene과의 공중합으로 가지사슬 말단에 이중결합이 존재하는 구조의 올레핀 공중합체를 얻어 반응성 폴리올레핀의 제조 가능성을 제시하였다.⁴⁸

3.2 Dinuclear 메탈로센 촉매

메탈로센 촉매는 리간드의 구조에 의해 촉매활성과 폴리올레핀의 입체규칙성 및 분자량이 결정된다.⁴⁹ 일반적으로 메탈로센 촉매는 촉매활성점의 안정화를 위하여 알킬기를 리간드에 치환시키고, 리간드간 다리결합을 도입함으로써 입체규칙성을 가진 폴리올레핀을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 공중합성에도 영향을 미치기 때문에 다양한 구조의 메탈로센이 개발되고 있다.^{45,49} 하지만 메탈로센 촉매는 공정 적용을 위해서 담지화를 통한 불균일계 촉매로의 제조가 필요하다.⁵⁰ 메탈로센의 담지체로는 실리카를 대부분 적용하고 있는데,⁵¹ 실리카 담지 메탈로센 촉매의 모델 화합물 연구를 위해 실리카 표면의 구조와 동일한 폴리실록산기를 리간드 사이에 다리결합으로 연결한 dinuclear 메탈로센을 합성하여 에틸렌 중합에 대한 연구를 진행하였다. 또한 알킬기를 다리결합으로 도입한 dinuclear 메탈로센도 합성하여 폴리실록산의 경우와 비교 검토하였다. 그 대표적인 dinuclear zirconocene의 구조를 Figure 5에 나타내었다.

일반적인 mononuclear zirconocene에서 리간드인 시클로펜타디에닐이나 인데닐에 알킬치환기를 도입한 경우 촉매활성점의 안정화에 의해서 중합활성이 증가한다는 것은 이미 많은 연구를 통하여 밝혀졌다.⁵¹ 위의 dinuclear zirconocene 촉매에서 리간드를 연결해주는 다리결합인 실록산기와 알킬기의 길이와 종류에 따른 에틸렌의 중합 특성과 에틸렌과 고차 α -올레핀과의 공중합 특성에 관하여 연구를 수행하였다.⁵²

트리메틸 다리결합을 가진 dinuclear zirconocene은 mononuclear zirconocene과 비슷한 촉매활성을 나타내었으나, 다리결합의 길이가 증가할수록 촉매활성은 크게 증가하는 경향을 보였다. 이는 일반적인 zirconocene에서 시클로펜타디에닐의 치환기가 알킬이나 트리메틸실릴인 경우는 촉매활성이 증가한다고 알려진 결과와⁵³ 마찬가지로 다

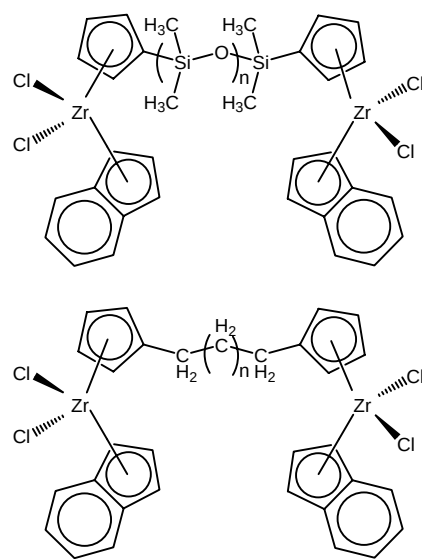


Figure 5. Structure of typical dinuclear zirconocene catalyst.

리결합이 알킬기로 이루어진 촉매를 사용하였을 때, 활성점의 안정화에 의하여 촉매활성이 증가하고 생성 폴리에틸렌의 분자량도 크게 증가하였다. 하지만 실록산 다리결합을 가진 dinuclear zirconocene의 경우 촉매활성은 소량 감소하는 경향을 나타내었다.

위의 중합거동에서 보는 바와 같이 분자량이 큰 차이를 보임으로써 mononuclear zirconocene과 dinuclear zirconocene을 혼합하여 에틸렌 중합을 함으로써 다분산성 지수(polydispersity index)가 12 이상인 넓은 분포의 분자량을 가지는 폴리에틸렌 제조에 관한 연구도 수행하였으며,⁵⁴ 디실록산 다리결합을 가진 mononuclear zirconocene을 이용한 에틸렌과 α -올레핀과의 공중합에 관한 연구도 수행하였다.⁵⁵

에틸렌과 스티렌의 공중합 및 long-chain LLDPE의 제조가 가능한 constrained geometry catalyst(CGC) 촉매에 있어서도 폴리메틸렌 다리

결합⁵⁶ 및 인데닐 리간드⁵⁷ 가진 CGC계 촉매를 합성하여 에틸렌의 중합특성을 고찰하였다. Dinuclear 메탈로센 촉매의 합성에서 다리결합을 두 개 가진 촉매와⁵⁸ 중심 금속이 다른 heterometallic dinuclear 메탈로센 촉매도⁵⁹ 합성하고 에틸렌 중합에서 그 중합 특성을 mononuclear 메탈로센의 것과 비교하였다.

3.3 담지 메탈로센 촉매

기존의 Ziegler-Natta 촉매계는 중합활성점인 티탄 성분이 불활성인 고체 담지체 표면에 분산되어 있는 불균일계 촉매이며, 이들 상업화된 촉매를 사용하는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌의 생산 공정들은 대부분 불균일계 촉매의 특성에 맞게 설계되어 있다. 따라서 균일계 촉매인 메탈로센 촉매를 이들 실제 공정에 적용하기 위해서는 적당한 담지체를 선정하여 고체 표면에 고정화한 담지 메탈로센 촉매가 필요하다.⁶⁰

3.3.1 요구 조건

담지 촉매가 균일계 촉매와 유사한 높은 활성과 공중합 효율을 갖기 위해서는 담지 후에도 기본적인 메탈로센 구조가 유지되어야 하며, 중합시 반응기 파울링(fouling)이나 미세입자 생성을 막기 위해서는 중합 과정에서 메탈로센 촉매가 담지체에서 분리되지 않아야 한다. 담지촉매의 활성은 담지체의 화학조성 및 표면의 화학적 성질 등에 영향을 받으며, 담지체 입자의 형상에 따라 고분자가 형성되므로 중합체의 입도, 입도분포, bulk density(BD) 등은 담지체의 입자 형상과 기계적 성질에 따라 결정된다.⁶¹ 또한 메탈로센 촉매를 담지체에 고정하는 결합(물리적 흡착, 이온결합, 공유결합)의

성질과 담지 후 활성점의 안정성과 분포 등도 중요한 인자로 작용한다.⁶²

3.3.2 담지체 종류

담지체로는 화학적으로 안정한 무기화합물인 실리카, 알루미늄, 염화마그네슘, 제올라이트 등이 주로 사용되고 있으며, 유기화합물로는 고분자 화합물이 사용될 수도 있다. 하지만 실리카는 고분자 입자 형상이 양호하기 때문에 메탈로센 촉매의 담지체로 가장 많이 사용되고 있다. 최근에는 실리카에 MAO를 고정화한 담지체가 상업화되어 판매되고 있다.

따라서 주로 실리카를 담지체로 사용하여 다양한 방법으로 실리카와 메탈로센의 화학 결합을 통해 담지 메탈로센을 제조하여 에틸렌 중합에 대한 연구를 진행하였으며,⁶³ 특히 최초로 유기화합물인 시클로헥트린을 담지체로 사용하여 유기화합물의 담지체로의 이용 가능성⁶⁴ 소개하기도 하였다.

3.3.3 담지 방법

담지 방법으로는 물리적 흡착을 이용한 방법과 화학적 결합을 이용하는 방법으로 나눌 수 있는데, 일반적으로는 실리카에 메탈로센을 반응시키고 여기에 MAO를 처리하는 단순한 방법에 대해 많은 연구가 진행되었다. 그러나 이러한 방법은 활성화된 양이온 화합물이 실리카 표면의 hydroxy기와 결합하여 불활성종을 생성함으로써 촉매활성이 낮으며, 슬러리 공정의 경우 활성화된 메탈로센 촉매가 용매에 용해되어 담지체로부터 분리됨에 따라 균일계 촉매 중합특성을 나타내게 되어 폴리올레핀의 형상이 불량한 입자가 형성되고 bulk density가 낮아져 반응기 파울링을 유발하기도 한다.

Figure 8에 나타난 일반적인 공유결합으로 제조된 담지 메탈로센 촉매는 물리적 흡착법으로 제조한 담지 메탈로센에 비해 메탈로센 촉매가 용해되어 분리되는 정도는 감소하였으나 담지체의 전자적인 환경과 입체장애로 인해 촉매활성의 급격한 감소를 나타내는 단점이⁶⁵ 있다.

이러한 단점을 보완하기 위해서 Figure 9와 같이 실리카 표면의 hydroxy기에 실리카의 구조와 동일한 실록산기나 알킬기를 결합시켜 메탈로센의 리간드와 담지체인 실리카 표면과의 일정한 거리를 유지시키는 간격자를 도입한 후 메탈로센을 합성하는 방법으로

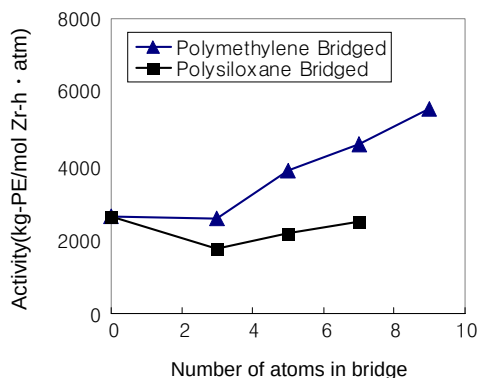


Figure 6. Variation of activity with number of atoms in bridge ligand.

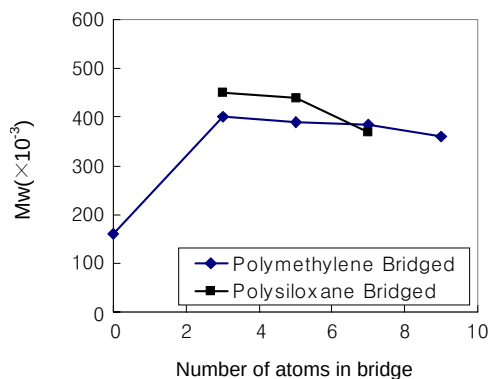


Figure 7. Molecular weight of polyethylene produced from dinuclear zirconocenes with number of atoms in bridge ligand.

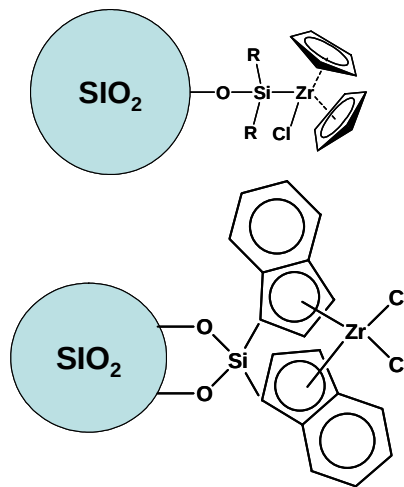


Figure 8. Supported metallocene catalyst synthesized sequentially on silica surface.

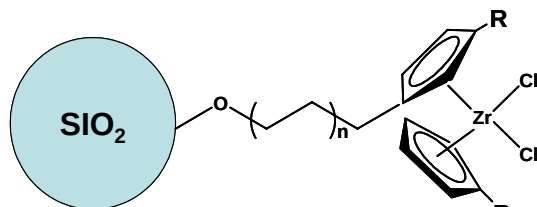


Figure 9. Supported metallocene catalyst with anchored spacer.

담지 메탈로센 촉매를 제조함으로써 높은 활성을 가지는 담지 촉매를 얻을 수 있었다.^{66,67}

Figure 8에 주어진 것처럼 담지체 표면에 직접 합성하여 제조된 담지 메탈로센의 촉매는 상업적으로 적용하기에 너무 낮은 활성을 나타내었으나, 간격자를 도입한 담지 메탈로센의 경우는 소량의 MAO를 공촉매로 사용하고도 높은 활성을 나타내었다. 또한 간격자로 사용한 실록산기와 알킬기의 길이가 길수록 촉매활성이 증가하였는데,⁶⁸ 이는 담지체의 화학적 성질의 영향을 적게 받으며 활성점과 담지체가 일정한 거리를 유지함으로써 에틸렌 단량체 접근에 입체적인 방해가 주지 않기 때문이다. 그리고 실록산기보다 알킬기를 도입하였을 때 활성이 높게 나타났는데, 이는 알킬기가 리간드의 치환기로 작용하여 보다 안정한 활성점을 형성시켜 주기 때문이다.⁵³

3.4 신디오택틱 폴리스티렌 제조

메탈로센 촉매의 개발에 의해 새로운 고분자 소재가 출현하게 되었는데, 그 대표적인 보기가 신디오택틱 폴리스티렌(sPS)이다. 1980년대 후반에 half-sandwich 형태의 메탈로센과 MAO를 사용한 스티렌의 중합시 용융점이 270 °C에 이르는 고내열의 결정성 고분자인 sPS를 얻을 수 있다는 보고가 있었다.⁶⁹ 이 sPS는 범용 엔지니어링 플라스틱과 비슷한 내열 특성을 가지며, 내화학성 및 강성이 우수하여 촉매구조 변화를 통한 활성 및 신디오택틱성을 높이는 연구와 응용분야를 찾으려는 연구가 활발히 진행되었다.⁷⁰

1990년대 초반부터 half-titanocene계인 cyclopentadienyltitanium trichloride(CpTiCl_3)와 MAO를 이용한 스티렌의 신디오택틱 중합에서 리간드의 구조 변화 및 중합조건에 따른 활성과 생성 중합체의 녹는점 및 신디오택틱도의 변화를 연구하였다.⁷¹ 치환기의 효과를 관찰하기 위하여 시클로펜타디에닐 리간드에 메틸기를 치환한 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride(Cp^*TiCl_3)와 시클로펜타디에닐 리간드를 알킬기나 실록산기로 연결한 dinuclear half-titanocene을 합성하여 스티렌의 중합활성과 입체규칙성의 변화를 고찰하였다.⁷²⁻⁷⁴

대표적 half-titanocene인 CpTiCl_3 를 이용한 스티렌의 중합에서는 중합조건 변화에 따른 생성 sPS의 구조와 입체규칙성에 대하여 고찰하였으며, 중합 최적화 연구를 수행하였다.^{71,72} 또한 sPS의 가공성 개선과 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 고입체규칙성 특성을 가진 *p*-메틸스티렌과의 공중합에 관한 연구도 수행하여 스티렌과 *p*-메틸스티렌의 조성비에 따라 결정구조의 변화와 비결정 폴리스티렌계 수지의 제조도 가능하다는 것을 밝혔다.⁷³

에틸렌 중합을 위한 dinuclear zirconocene과 비슷한 형태의 실록산기와 알킬기 다리결합을 가지는 dinuclear titanocene을 합성하여 스티렌의 입체규칙성 중합에 관한 연구도 수행하였다.^{75,76} 일반적인 titanocene과 비교하여 dinuclear titanocene의 촉매활성은 조금 감소하였으나, 분자량이 증가하는 현상을 발견하였다. 또한 다리결합이 알킬기이고

사슬의 길이가 길어질수록 촉매활성이 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 dinuclear titanocene은 촉매구조에 따라 분자량이 다른 sPS가 생성되므로, 다리결합의 구조가 다른 촉매를 혼합한 중합으로 다분산성 지수가 8에 가까우며 bimodal distribution을 가지는 폴리스티렌을 제조하여 가공성 향상에 기여하였다.⁷⁷

지금까지 알려진 유기금속화합물로는 에틸렌과 스티렌의 공중합이 어려운 것으로 알려졌으나, 에틸렌과 스티렌의 공중합이 가능한 새로운 구조의 촉매인 constrained geometry catalyst(CGC)가 발견되면서 에틸렌/스티렌 공중합체(ESI)가 관심을 가지게 되었다.⁷⁸

CGC와 비교하기 위해서 sPS의 제조가 가능한 half-titanocene을 이용하여 스티렌과 에틸렌의 중합을 시도하였다. CGC를 이용한 경우에는 녹는점이 하나인 공중합체가 생성되었으나, half-titanocene을 사용한 경우에는 두 개의 녹는점이 관찰되었는데, 이는 ESI 외에 생성된 결정성 폴리에틸렌과 결정성 폴리스티렌의 녹는점과 거의 일치하는 단독중합체 혼합물에 기인하는 것이었다. 이들 혼합물을 cross fractionation chromatography(CFC)를 이용하여 분리하고, 각각의 구조를 확인한 결과 입체규칙성이 비교적 낮은 half-titanocene을 이용한 경우 에틸렌과 스티렌의 공중합체가 약 27% 생성된다는 것을 밝혔다.⁷⁹ 또한 CGC 촉매의 테트라메틸시클로 펜타디에닐 리간드 대신에 인데닐 리간드를 가지는 dinuclear CGC를 합성하고 에틸렌과 스티렌의 공중합에 대한 촉매 특성을 고찰하였다.⁸⁰

3.5 에틸렌과 시클로올레핀 공중합

sPS와 마찬가지로 올레핀/시클로올레핀 공중합체(cycloolefin copolymer, COC)도 메탈로센 촉매의 발견에 의해 제조가 가능하게 된 새로운 고분자 소재로서, 내열성이 우수하고 투명성이 매우 높기 때문에 광학재료로 그 응용범위가 대두되고 있다. 최근에는 유리전이온도가 높은 COC를 TFT-LCD의 backlight unit의 lightguide plate(LGP)로 적용하는 것이 검토되고 있으며, 차세대 디스플레이인 flexible display의 기판재료로서 유리를 대체하고자 하는 노력이 점차 높아지고 있다.

이러한 COC는 일부 상업화되어 시판되고 있는데, Ticona사의 TOPAS라는 제품은 에틸렌과 노르보넨 공중합체로서 광학특성이 PMMA와 비슷하고, 노르보넨 함량의 증가에 따라 유리전이온도를 180 °C까지 증가시킬 수 있어 열적 안정성이 우수하고, 수분흡수율은 PMMA의 1/10 수준 정도이다. 낮은 수분흡수율과 열안정성, 특히 고온에서 변형이 적어 사출성형시 치수안정성이 우수하다. 이 외에도 복굴절률이 낮고, blue-green laser에 대한 투과성이 우수하여 차세대 DVD 소재로의 응용이 기대된다.⁸¹ 또한 넓은 범위의 온도와 주파수에 대해 일정한 전기적 특성을 가지고 있고, 상온에서의 유전상수가 2.35이며 온도가 올라감에 따라 생기는 유전손실이 다른 고분자에 비해 낮은 특성을 가짐으로써 thin-film capacitor에 사용될 수 있기 때문에 고주파수 반도체 회로 등에 적용이 가능하다.⁸²

ansa-Zirconocene인 ethylenebisindenylzirconium dichloride($\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$) 및 dimethylsilyl(cyclopentadienylfluorenyl)zirconium dichloride($\text{SiMe}_2(\text{CpFlu})\text{ZrCl}_2$)와 공촉매인 MAO를 사용한 에틸렌과 노르보넨, 에틸렌과 테트라시클로도데센 등의 공중합을 조사하였고 생성 공중합체의 구조 해석과 광학 특성을 검토하여 유리전이온도가 높고 투명성이 우수한 광학재료에 관한 연구를 진행하여 왔다.⁸³

또한 이들 공중합체의 표면 개질과 가공성 향상을 위하여 스티렌 유도체를 함께 사용한 삼원공중합에서 중합조건에 따른 촉매활성과 공중합체의 구조 변화를 고찰하였으며, 제3의 단량체 주입에 의한 단량체 확산효과로 촉매활성이 증가하고 생성 삼원공중합체의 유리

전이온도가 공중합체에 비해 높아지는 현상을 관찰하였다.⁸⁴ 현재에도 COC의 광학적 특성과 공중합체의 구조에 관한 연구를 진행하고 있다.

메탈로센 촉매뿐만 아니라 후전이금속인 팔라듐 유기금속화합물과 MAO를 이용한 노르보넨 중합에 관한 연구도 진행하여, 중합조건에 따라 촉매활성 제어와 올레핀 첨가로 분자량 조절이 가능하다는 사실을 밝혔다.⁸⁵

4. 기타

4.1 블렌드

폴리올레핀 제조를 위한 촉매의 개발뿐만 아니라 생성된 폴리올레핀의 물리적 성질의 개선과 결정구조 등에 관한 연구도 진행하였다.

iPP와 마그네슘 담지 Ziegler-Natta 촉매로 제조한 프로필렌/1-헥센 공중합체와의 블렌드를 통하여 결정구조의 변화를 고찰하였으며, 충격강도가 크게 향상되는 현상을 고찰하였다.⁴⁰

또한 iPP의 결정화를 증가시키는 방법으로 기핵제를 사용하는데, 종래의 유기 또는 무기 기핵제 대신에 고분자를 기핵제로 사용하여 구정의 크기 및 결정화 속도에 대한 연구도 진행하였다. 즉 용융점이 높은 입체규칙성 폴리시클로펜텐을 사용한 경우 구정의 크기가 급격히 작아지면서 균일한 구정 크기 분포를 나타내었으며, 결정화 속도가 크게 증가하는 결과를 얻음으로써 고분자가 폴리프로필렌의 기핵제로서 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다.⁸⁶

또한 iPP와 sPP의 재결정화 현상을 고찰하였는데, iPP는 용융으로부터 냉각되는 속도가 빠르게 될수록 재가열시 재결정화 현상이 두드러지게 관찰되었으나, sPP에서는 재결정화 현상을 관찰할 수 없었다. 또한 재결정화가 진행되는 동안 탄성률이 증가하였으나 결정화도는 거의 변화가 없었다.⁸⁷ 비등온 결정화 과정에서 일어나는 결정화 거동의 변화에서 반결정화 시간은 sPP보다 iPP가 빠른 것을 확인하였으며, iPP의 라멜라 장주기는 감소하고 라멜라 내부의 결정 영역 두께는 급격히 감소되는 반면에 sPP의 라멜라 변화는 미미한 수준이었다. 또한 sPP의 온도변화에 대한 구정의 성장속도는 냉각속도가 증가함에 따라 감소하였고, iPP의 구정 성장속도는 거의 변화가 없었다.⁸⁸

sPS와 aPS의 블렌드에서 enthalpy relaxation 방법과 결정구조의 변화 및 열분석을 통하여 상용성을 갖는 것을 관찰하였으며,⁸⁹ XRD 분석과 블렌드의 aPS를 추출 후 표면의 미세구조를 관찰한 결과 aPS가 sPS의 polymorphism에 영향을 미치고 있기 때문에 분자수준의 상용성을 갖는다고 할 수는 없더라도 부분적인 상용성을 갖고 있음을 확인하였다.⁹⁰

테트라메틸폴리카르보네이트와 sPS의 블렌드에서 하나의 유리전이온도가 관찰되었고, 테트라메틸폴리카르보네이트의 첨가에 따라 sPS의 결정화가 지연되는 결과로부터 이 블렌드계가 상용성이 있는 것을 확인하였다.⁹¹

4.2 나노복합체

고분자 나노복합체(polymeric nanocomposite)는 나노미터 수준의 무기 물질을 분산상으로 사용하는 것으로 기존의 고분자 복합체보다 아주 낮은 함량의 분산상 만으로도 더 우수한 강도와 치수 안정성, 기계적 특성 및 열 안정성을 나타내는 특성을 가져 많은 연구가 진행되고 있다.⁹²

실리카나 클레이를 유기물로 개질한 분산상을 사용하여 폴리이미

드, 폴리올레핀 및 NBR 등의 나노복합체에 관한 연구를 진행하였다. 즉 폴리이미드-12와 layered silicate의 나노복합체를 제조하여 나노필러의 변형거동을 조사함으로써, microvoid의 억제에 의하여 나노복합체의 toughness가 증가하는 결과를 얻었다.⁹³ 또한 균일한 실리카 입자와 폴리에틸렌의 나노복합체에 대해서도 변형거동을 조사하는데 FEG-ESEM(field-emission gun-environmental scanning electron microscope)이 모폴로지 관찰에 효과적인 방법임을 밝혔다.⁹⁴

NBR/montmorillonite(MMT) 나노복합체의 제조에서 melt intercalation 방법으로 아주 균일한 복합체를 얻을 수 있었으며,⁹⁵ 실란 가교제를 사용함으로써 water-vapor transmission이 개선되어 barrier로의 사용 가능성도 확인하였다.⁹⁷ 또한 MMT가 분자수준으로 분산된 것을 XRD와 TEM으로 관찰하였으며, NBR의 유리전이온도와 기계적 물성이 증가하는 것을 확인하였다.⁹⁶ NBR/organo-MMT 나노복합체에서 개질제인 유기화합물의 사슬길이가 증가할수록 용융점도가 감소하고, 가황반응에서 가교시간을 단축할 수 있는 결과를 얻었다.^{95,96}

현재에도 MMT의 개질제 변화에 따른 layer의 박리현상과 나노복합체의 물성과의 상관관계⁹⁷ 뿐만 아니라 in-situ법에 의한 폴리올레핀/MMT 나노복합체 등에 대한 연구를⁹⁸ 진행하고 있다.

후기 : 박사학위 후 과정을 제공하여 Ziegler-Natta 촉매를 접할 계기를 만들어 주신 캐나다 퀸즈대학교 화학공학과 C. C. Hsu 교수(은퇴 후 연구 계속)에게서 큰 도움을 받았다. 그리고 1986년부터 학문적인 동료애를 넘어서 끈끈한 인간미로 형제처럼 가깝게 지낸 일본 동경공대의 Kazuo Soga 교수, 일본의 북육첨단과학대학원대학(JAIST)으로 옮겨 근무 중 1999년 4월 타계할 때까지 본인의 연구생활에 가장 큰 도움과 자극을 준 선배 및 친구로서 늘 버리에 남아 있는 분이다. 또한 본 연구는 국내의 폴리올레핀 산업 관련 회사들의 직·간접적인 지원이 없었으면 불가능하였을 것이다. 이에 대림산업, 대한유화, 삼성중합화학, (주) LG, (주) 유공, (주) 한화, 현대석유화학, 호남석유, 호남정유, (주) 효성 (사업 초기의 10개 회사명, 가나다 순) 등의 관계자 여러분(특히 퇴임하신 분)에게 머리 숙여 심심한 감사의 말씀을 드리며, 이 기회를 빌어 학계의 관련 연구에 관심을 계속하여 기우려 주시기를 진심으로 바란다. 1978년 3월 캐나다에서 Ni 촉매를 사용한 부타디엔의 중합으로 입체규칙성 중합, 더 나아가 유기금속화합물을 사용한 고분자의 제조에 대한 어설픈 날개짓을 시작한 지도 30여 년이 다 되어가는 이때에, 지금까지 한 일을 중심으로 한 초청논문집필은 저 개인에게 큰 의미를 가지고 있으며 이런 기회를 준 편집위원회에 진심으로 뜨거운 감사를 드린다. 이상의 주된 일들은 주위의 가까운 여러분(특히 영남대 노석균 교수)들의 도움으로 경북대학교에서 얻어진 연구 결과이며, 무엇보다도 본 연구실에서 고생한 60여 명의 석·박사 과정 졸업생들의 노력 없이는 불가능하였던 일로 이에 진심으로 고마움을 밝혀둔다.

참고문헌

1. T. Keii, *Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization*, Kodansha, Tokyo, 1972; J. Boor, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, 1979; Y. V. Kissin, *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*, Springer-Verlag, New York, 1985; W. Kaminsky and H. Sinn, Eds., *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, 1988; T. Keii and K. Soga, Eds., *Catalytic Olefin Polymerization*, Kodansha, Tokyo, 1990; Y.

- Imamoglu, B. Zuemreolgu-Karan, and A. J. Amass, Eds., *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990 ; T. C. Chung Ed., *New Advances in Polyolefins*, Plenum Press, New York, 1993 ; K. Soga and M. Terano, Eds., *Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins*, Kodansha, 1994 ; A. Togni and R. L. Halterman, Eds., *Metallocenes : Synthesis, Reactivity and Applications*, Vol. 1 & 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1998 ; W. Kaminsky, Ed., *Metallocene Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, 1999 ; J. Scheirs and W. Kaminsky, Eds., *Metallocene-based Polyolefins*, Vol. 1 & 2, John Wiley & Sons, Ltd., New York, 2000 ; V. Dragutan and R. Steck, Eds., *Catalytic Polymerization of Cycloolefins : Ionic, Ziegler-Natta and Ring-opening Metathesis Polymerization*, Elsevier, New York, 2000 ; W. Kuran, *Principles of Coordination Polymerization*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2001 ; T. Keii, *Heterogeneous Kinetics*, Kodansha, Tokyo, 2004.
- German Patent Appl. 2643143 (1975), Montedison & Mitsui Petrochem. Ind., inv. : L. Luciani and N. Kashiwa, *Chem. Abstr.*, **87**, 68893v (1977) ; R. Spitz and J. L. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2611 (1984) ; J. C. W. Chien and C. I. Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 761 (1985).
- Japan Patent 52-151691 (1977), Montedison S.P.A. & Mitsui Petrochem. Ind., inv.: N. Rushiani, N. Kashiwa and T. Akitoku, *Chem. Abstr.*, **77**, 36244y.
- European Patent 86288 (1973), Mitsui Petrochem. Ind.
- Japan Patent 58-83006 (1975) Mitsui Petrochem. Ind. ; K. Soga, T. San, K. Yamamoto, and T. Shiono, *Chem. Lett.*, 425 (1982).
- D. -H. Lee, J. -H. Lee, S. -K. Noh, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **18**, 439 (1994).
- D. -H. Lee, J. -H. Lee, S. -K. Noh, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **19**, 333 (1995).
- Y. Hu, J.C. Vizzini, and J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **28**, 273 (1990).
- R. N. Haward, A. N. Poper, and K. Fretcher, *Polymer*, **14**, 365 (1973).
- D.-H. Lee and K.-S. Kim, *Chinese J. Appl. Chem.*, **18**, 310 (2001).
- K. K. Kang, K.-S. Kim, D.-H. Lee, and Y.-T. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 460 (2001).
- D. -H. Lee and Y. -T. Jeong, *Makromol. Chem.*, **191**, 1487 (1990).
- D. -H. Lee, Y. -T. Jeong, T. Shiono, and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **192**, 1727 (1991).
- P. Galli, P.C. Barbe, and L. Norsti, *Angew. Makromol. Chem.*, **120**, 73 (1984).
- D. -H. Lee, K. -E. Min, K. -R. Ha, and W. -H. Jo, *Polymer(Korea)*, **11**, 278 (1987).
- D. -H. Lee, K. -E. Min, W. -H. Jo, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 68 (1989).
- D. -H. Lee, Y. T. Jeong, Y. -T. Kim, and H. -M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **12**, 229 (1988).
- D. -H. Lee, Y. T. Jeong, Y. -T. Kim, and H. -M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **12**, 404 (1988).
- D.-H. Lee and Y.-T. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **29**, 883 (1993).
- T. Shiono and K. Soga, in *Transition Metal Catalyzed Polymerization*, R. P. Quirk, Editor, Cambridge University Press, New York, p.266 (1988).
- V. Busico and P. Corradini, in *Transition Metal Catalyzed Polymerization*, R.P. Quirk, Editor, Cambridge University Press, New York, p.551 (1988).
- D. -H. Lee, Y. -T. Jeong, and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 5 (1991).
- D. -H. Lee, Y.-T. Jeong, K. Soga, and T. Shiono, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1449 (1993).
- D. -H. Lee, J. -G. Do, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 240 (1990).
- D. -H. Lee, Y. -T. Jeong and K. K. Kang, in *Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins*, K. Soga and M. Terano, Editors, Kodansha, Tokyo, p.153 (1994).
- K. K. Kang, T. Shiono, Y. -T. Jeong, and D. -H. Lee, *Korea Polym. J.*, **6**, 167 (1998).
- K. K. Kang, T. Shiono, Y.-T. Jeong, and D.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 293 (1999).
- K. Soga and T. Shiono, *Polym. Bull.*, **8**, 261 (1982).
- G. Gustalla and U. Giannini, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 519 (1983).
- D. -H. Lee and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 401 (1990).
- D. -H. Lee, K. B. Yoon, and K.-S. Kang, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 223 (1995).
- D.-H. Lee, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Joseph C. Salamone, Editor, CRC Press Inc., New York, **Vol. 6**, p. 4734 (1996).
- K. S. Kim, *Polymer Science and Technology*, **7**, 384 (1996).
- D. -H. Lee, K. -E. Min, and T.-O. Ahn, *Polym. J.*, **8**, 973 (1987).
- J. -S. Yoon, Y. -T. Jeong, J. -W. Park, J. -Y. Kim, and D.-H. Lee, *Polym. Bull.*, **22**, 233 (1989).
- D. -H. Lee, K. -H. You, H. -M. Jeong, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **13**, 738 (1989).
- D. -H. Lee, K. -C. Song, Y. -T. Jeong, and K. -R. Ha, *Polymer(Korea)*, **16**, 61 (1992).
- D. -H. Lee, J. -T. Kim, K. -B. Yoon, K. -E. Min, L. -S. Park, J. -C. Lim, and D. Um, *Polymer(Korea)*, **16**, 721 (1992).
- D. -H. Lee, J. -T. Kim, and Y. -T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **16**, 451 (1992).
- D. -H. Lee and K. -B. Yoon, *Polymer(Korea)*, **20**, 218 (1996).
- D. -H. Lee, H. Yanagihara, and K. Soga, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
- T. Shiono, H. Uchino, and K. Soga, *Polym. Bull.*, **21**, 19 (1989).
- D. -H. Lee, D. -H. Lee, and K. Soga, *Polymer(Korea)*, **20**, 427 (1996).
- K. K. Kang, T. Shiono, Y. -T. Jeong, and D.-H. Lee, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem.*, **A35**, 1003 (1998).
- 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) ; W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, and J. Rohrmann, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992) ; K. B. Sinclair and R. B. Wilson, *Chem. Ind.*, 857 (1994) ; P. C. Möhring and N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, **479**, 1 (1994) ; U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Roll, H. H. Brintzinger, S. Jungling, R. Mülhaupt, and F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994) ; W. Spaleck, F. Kuber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, and E. F. Paulus, *Organometallics*, **13**, 954, (1994) ; H. H. Brintzinger, D. Fisher, R. Mülhaupt, B. Rieger, and R. M. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995) ; W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3907 (1996) ; O. Olagoke, A. Muhannad, and W. Kaminsky, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C37**(3), 519 (1997).
- D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957) ; K. H. Reichert and K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163 (1973).
- H. Sinn and W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 88 (1980).
- D. -H. Lee, K. B. Yoon, J. -R. Park, and B. -H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **33**, 447 (1997).
- G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.*, **181**, 242 (1999).
- K. Soga and M. Kaminaka, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **13**, 221 (1992) ; D. -H. Lee, *Heterogenization of Metallocene Catalysts for Polymerization in Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization*, T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, and M. Terano, Editors, Technology and Education Publishers, Tokyo, p. 137 (2000).
- S. Collins, *Macromolecules*, **25**, 1780 (1992).
- D. -H. Lee, K. B. Yoon, H. -B. Lee, S. K. Noh and J. Y. Shim, *Korea Polym. J.*, **4**, 107 (1996) ; S. K. Noh, S. C. Kim, J. H. Kim, D. -H. Lee, K. B. Yoon, H. -B. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **35**, 3717 (1997) ; S. -K. Noh, C. Lee, D. -H. Lee, K. -B. Yoon, and K. S. Kang, *Polymer(Korea)*, **21**, 361 (1997) ; S. K. Noh, S. C. Kim, D. -H. Lee, K. B. Yoon and H.-B. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **18**, 618 (1997) ; D. -H. Lee, H. -B. Lee, S. K. Noh, B. K. Song, and S. M. Hong, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **71**, 1071 (1999) ; S. K. Noh, J. M. Kim, J. H. Jung, C. S. Ra, D. -H. Lee, S. W. Lee, and W. S. Huh, *J. Organomet. Chem.*, **580**, 90 (1999) ; D. -H. Lee and S. K. Noh, *Korea Polym. J.*, **9**, 71 (2001).
53. P. C. Möhring and N. J. Covelle, *J. Mol. Catal.*, **77**, 41 (1992).
 54. D. -H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, S. C. Kim, and W.-S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 639 (1996).
 55. D. -H. Lee, K. B. Yoon, S. K. Noh, C. S. Lee, and W.-S. Huh, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 325 (1996).
 56. S. K. Noh, J. M. Lee, and D. -H. Lee, *J. Organomet. Chem.*, **667**, 53 (2003) ; S. K. Noh, W. L. Jiang, and D. -H. Lee, *Macromol. Res.*, **12**, 100 (2004).
 57. D.-H. Lee, S. K. Noh, S. Kim, Y. Oh, K. -B. Yoon, and W. Huh, *Polymer(Korea)*, **20**, 171 (1996).
 58. J. H. Jung, S. K. Noh, D.-H. Lee, S. K. Park, and H. J. Kim, *J. Organomet. Chem.*, **595**, 147 (2000).
 59. D.-H. Lee, H. B. Lee, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, I. K. Kang, S. K. Noh, C. K. Song, S. S. Woo, and H. J. Kim, *Korea Polym. J.*, **8**, 238 (2000).
 60. M. R. Ribeiro, A. Deffieux and M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
 61. W. Kaminsky, A. Bark, and R. Steiger, *J. Molecular Catalysis*, **74**, 109 (1992) ; T. Yamasaki, *Catalysis Today*, **23**, 425 (1995).
 62. J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1603 (1991).
 63. D. -H. Lee, D. H. Lee and S. Y. Shin, *Macromol. Symp.*, **97**, 195 (1995).
 64. D. -H. Lee and K. B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994) ; D. -H. Lee, K. B. Yoon, and W. S. Huh, *Macromol. Symp.*, **97**, 185 (1995).
 65. K. Soga, H. J. Kim, and T. Shiono, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 139 (1994) ; K. Soga, H. J. Kim, and T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347 (1994).
 66. D. -H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 427 (1997).
 67. D. -H. Lee, K. B. Yoon, and S. K. Noh, *Polym. Preprint*, **38**, 245 (1997).
 68. D. -H. Lee, H. B. Lee, S. K. Noh, B. K. Song, and S. M. Hong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1071 (1999).
 69. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
 70. A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.*, **2**, 158 (1994).
 71. D. -H. Lee, K. -B. Yoon, E. -H. Lee, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **19**, 700 (1995).
 72. D. -H. Lee, S. K. Noh, K. -B. Yoon, E. -H. Lee, and S. -Y. Koo, *Polymer(Korea)*, **20**, 470 (1996) ; D. -H. Lee, K. -B. Yoon, T. -Y. Lee, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **21**, 193 (1997).
 73. D. -H. Lee, K. B. Yoon, S.-K. Noh, and S. -S. Woo, *Macromol. Symp.*, **118**, 129 (1997).
 74. D.-H. Lee, H.-B. Lee, S. K. Noh, J.-H. Kim, K. B. Yoon, H.-J. Kim, and S.-S. Woo, *Korea Polym. J.*, **5**, 234 (1997).
 75. W. Tae, S. Kim, S. K. Noh, T. Kim, and D. -H. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 159 (2000).
 76. D. -H. Lee, S. -K. Park, and S. K. Noh, *Polym. Preprints*, **40**, 835 (1999) ; S. K. Noh, S. Kim, Y. Yang, W. S. Lyoo, and D. -H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **40**, 227 (2004) ; S. K. Noh, W. S. Jung, K. -E. Sin, W. S. Lyoo, and D.-H. Lee, *Polym. Preprints*, **46**, 785 (2005) ; H. -J. Kim, Y. Y. Lyu, and D.-H. Lee, U.S. Patent 08/844,109, Filed Apr. 28 (1997) ; U.S. Patent 6,010,974 (2000).
 77. D. -H. Lee and K. B. Yoon, *Polymer*, **38**, 1481 (1997).
 78. Eur. Pat. 416815 (1991) (to Dow Chemical Co., invs. J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, R. K. Rosen, G. W. Knight, and S. Lai, *Chem. Abstr.*, **115**, 93163 (1991)).
 79. D. -H. Lee, K. B. Yoon, H. -J. Kim, S. S. Woo, and S. K. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 2187 (1998) ; D. -H. Lee, K. B. Yoon, E. H. Lee, S. K. Noh, G. G. Byun, and C. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 265 (1995).
 80. S. K. Noh, M. J. Lee, D. H. Kum, K. S. Kim, W. S. Lyoo, and D. -H. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **42**, 1712 (2004).
 81. S. S. Woo and H. J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **11**, 45 (2000).
 82. S. -H. Chun and S. C. Yoon, *Polymer Science and Technology*, **13**, 588 (2002).
 83. D. -H. Lee, H. -K. Jung, Y. -Y. Choi, H. -J. Kim, W. -S. Kim, K. -E. Min, L. -S. Park, K. -H. Seo, and I. -K. Kang, *Polymer(Korea)*, **24**, 751 (2000) ; D. -H. Lee, H. -K. Jung, W. -S. Kim, K. -E. Min, L. -S. Park, K. -H. Seo, I. -K. Kang, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **24**, 445 (2000) ; D. -H. Lee, Y. Y. Choi, J. H. Lee, Y. S. Park, and S. S. Woo, *e-Polymer*, 019 (2001) ; D. -H. Lee, Y. -S. Choi, S. C. Park and S. K. Noh, *Cycloolefin Copolymer Prepared with ansa-Metallocene Catalyst in Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts*, M. Terano, Editor, Sankeisha Co., Ltd., Nagoya, p. 249 (2004).
 84. D.-H. Lee, J. -H. Lee, H. -J. Kim, W. -S. Kim, K. -E. Min, L. -S. Park, K. -H. Seo, and I. -K. Kang, *Polymer(Korea)*, **25**, 468 (2001) ; D. -H. Lee, Y. Y. Choi, H. J. Kim, and S. S. Woo, *Effect of 3rd Monomer Addition in Ethylene/Norbornene Copolymerization Initiated with rac-Et(Ind)₂ZrCl₂ / MAO Catalyst System in Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*, M. Terano and T. Shiono, Editors, Technology and Education Publisher, Tokyo, p. 31 (2002).
 85. K. -B. Yoon and D. -H. Lee, *Polymer(Korea)*, **28**, 281 (2004).
 86. D. -H. Lee and K. B. Yoon, *Polymer*, **38**, 1481 (1997).
 87. S. W. Lee, W. Huh, U. Hyun, D. H. Lee, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **27**, 509 (2003).
 88. S. W. Lee, W. Huh, U. Hyun, D. H. Lee, and S. K. Noh, *Polymer(Korea)*, **27**, 521 (2003).
 89. S. -B. Ahn, Y. C. Ha, S. W. Park, D. -H. Lee, and H. -M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **21**, 871 (1997).
 90. K. -E. Min, S. Hong, and D. -H. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 601 (1996).
 91. K. A. Koh, J. H. Kim, D.-H. Lee, M. Lee, and H. M. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1229 (1998).
 92. E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **5**, 334 (1993).
 93. G.-M. Kim, D.-H. Lee, B. Hoffmann, J. Kressler, and G. Stoppelmann, *Polymer*, **42**, 1095 (2001).
 94. G.-M. Kim and D.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 785 (2001).
 95. J.-T. Kim, T.-S. Oh, and D.-H. Lee, *Polym. Int.*, **52**, 1058 (2003) ; J.-T. Kim, T.-S. Oh, and D.-H. Lee, *Polym. Int.*, **53**, 406 (2004).
 96. J.-T. Kim, T.-S. Oh, and D.-H. Lee, *Polym. Int.*, **52**, 1203 (2003) ; J.-T. Kim, D.-Y. Lee, T.-S. Oh, and D.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2633 (2003).
 97. D. -H. Lee, H. -D. Sung, S. K. Noh, and W. S. Lyoo, *Polymer Nanocomposite of Montmorillonite Modified with Oligomeric Amine Derivatives*, NSTI Nanotech, Anaheim, U.S.A., May 8-12, 2005.
 98. D. -H. Lee, H. -S. Kim, K.-B. Yoon, K. E. Min, K. H. Seo, and S. K. Noh, *Sci. & Tech. Adv. Mater.*, in print (2005).