



High α -olefin의 사슬길이가 삼원공중합에 미치는 영향

김태완·이준철·박노형·김현기*·조을룡**·김동현†

한국생산기술연구원, *넥센타이어(주), **한국기술교육대학교
접수일(2012년 9월 26일), 수정일(2012년 10월 18일), 게재확정일(2012년 10월 30일)

Effects of the Chain Length of High α -olefins on the Terpolymerization

Tae-wan Kim, Jun Chul Lee, No-Hyung Park, Hyun Ki Kim*,
Ur-ryong Cho**, and Dong Hyun Kim†

Korea Institute of Industrial Technology, Ansan-si, 426-910, Republic of Korea

*Nexene Tire, Yusan-Dong, Yangsan-Si, 626-230, Republic of Korea

**Korea University of Technology and Education, Cheonan-si, 330-708, Republic of Korea

(Received September 26, 2012, Revised October 18, 2012, Accepted October 30, 2012)

요약 : 지르코늄계 메탈로센 촉매/Borate계 공촉매 시스템을 이용하여 poly(ethylene-*ter*-high α -olefin-*ter*-*p*-methylstyrene)를 합성하였으며 이 때 사용한 high α -olefin인 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene의 사슬길이 변화가 삼원공중합체에 미치는 여러 가지 영향을 분석하였다.

¹³C NMR과 ¹H NMR을 이용하여 삼원공중합체의 구조 및 조성을 확인하였고 high α -olefin 사슬길이가 촉매활성도, 수율, 분자량 및 분자량분포도 등에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한, 사슬 길이 변화에 따른 삼원공중합체의 morphology 변화, 결정화도 변화 및 열적 거동을 비교하였다.

ABSTRACT : In this study, we synthesized poly(ethylene-*ter*-high α -olefin-*ter*-*p*-methylstyrene) using Zr metallocene catalyst/borate type cocatalyst system. Various effects of the high α -olefin (1-hexene, 1-octene, 1-decene, and 1-dodecene) were observed. The structure and composition of the terpolymers were characterized using ¹³C NMR and ¹H NMR. Catalytic activity, polymer yield, molecular weight and molecular weight distribution were analyzed according to the chain length of high α -olefin. We determined morphology, crystallinity and thermal properties of the terpolymers.

Keywords : terpolymer, metallocene catalyst, coordination polymerization, ethylene, high α -olefin

I. 서 론

메탈로센 촉매는 이전의 지글러-나타 촉매에 비해 분자량, 분자량 분포도 및 입체 규칙성 조절에 매우 용이하다. 메탈로센 촉매는 1952년 Wilkins와 Fischer가 ferrocene 구조를 규명하면서부터 시작되었고, 이 후 1980년대에 독일의 Kaminsky 등에 의하여 본격적으로 연구되었다. 메탈로센 촉매를 사용하면 좁은 분자량분포도와 높은 입체규칙성, 용이한 공단량체 삽입성 및 균일한 공중합 조성을 지닌 공중합체를 제조할 수 있다.¹⁻⁵

메탈로센 촉매를 이용하여 제조한 공중합체가 높은 입체 규칙성, 좁은 분자량분포도 및 여러 가지 좋은 물성을 나타내는 이유는 지글러-나타 촉매와는 달리 단일 활성점으로 이루어져 있어서 사슬이 안정적으로 증가하고, 메탈로센 촉매 구조 특이성에 의하여 삽입방향이 결정되기 때문이다.

이러한 배위중합의 여러 가지 중합 조건의 변화에 따른 촉매 활성도, 중합체의 구조, 조성, 중합체의 물성 변화 등에 대한 연구는 그 동안 많은 연구그룹들에 의하여 검토되어졌으나 대다수의 연구가 에틸렌 또는 프로필렌과 고급 α -올레핀, 디엔단량체, 사이클로올레핀, 스티렌 등과의 이원공중합체에 관한 것이었고 관능성기를 가지는 방향족 단량체를 포함한 삼원공중합체에 대한 연구는 많지 않다.⁶⁻¹⁵

본 연구는 관능성기를 가진 방향족 단량체를 포함한 poly(ethylene-*ter*-high α -olefin-*ter*-*p*-methylstyrene) 삼원공중합에 있어서 사슬길이가 다른 high α -olefin이 삼원공중합체의 구조 및 특성에 미치는 영향을 서로 비교분석하였다.

II. 실험

1. 시 약

용매는 톨루엔(SAMCHUN, 99.5%), n-hexane(SAMCHUN, 99.5%)을 사용하였는데 Na/benzophenone을 넣은 후 증류장치

† Corresponding Author. E-mail: dhkim@kitech.re.kr

를 이용하여 정제를 하였다.

삼원공중합체를 구성하는 단량체들로는 ethylene(대명가스), 1-hexene(Aldrich 97%), 1-octene(Aldrich 94%), 1-decene(Aldrich 94%), 1-dodecene(Aldrich 95%), *p*-methylstyrene(Alpha 98%, 이하 *p*-MS)을 사용하였다. *p*-MS는 5% NaOH 염기성 수용액을 이용한 세척을 통해 단량체에 함유되어 있는 중합금지제를 제거한 뒤, 감압 증류하여 사용하였다.

메탈로센 촉매는 Aldrich사의 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂를 구입하여 사용하였고, 촉매를 활성화시키기 위한 공촉매로는 Tri-iso-butylaluminium(Tosho, 이하 TIBA)과 Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate(ACROS, 이하 BORATE)를 이용하였다.

2. 중합 및 정제 방법

모든 중합 및 정제 과정은 질소 분위기 하에서 행하여졌으며, 수분에 민감한 촉매를 다룰 때 수분과 공기가 차단된 글로브 박스를 사용하였고, 반응계에는 molecular sieve(4Å)와 산화망가니즈(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 고순도의 질소가스(대명가스)를 투입하였다.

중합과정은 다음과 같다. 50 °C의 300 mL 반응기에 일정량의 toluene 용매를 넣고 high α -olefin(1-hexene, 1-octene, 1-decene 및 1-dodecene)을 주입한 뒤 *p*-MS를 투입한다. 단량체 투입을 완료한 후 공촉매인 TIBA를 주입하고 지르코늄계 촉매를 넣는다. 촉매를 투입한 후 빠른 시간 내에 borate 공촉매를 넣은 다음 ethylene 가스를 4 atm으로 투입시키면서 중합을 실시한다.

중합이 완료되면 메탄올/HCl수용액에 석출 시킨 뒤 진공오븐에서 8시간 동안 건조시킨 후, 속실텐 장치를 이용하여 n-hexane으로 추출하고 건조시킴으로써 n-hexane에 완전히 녹는 정제된 비가교 형태의 삼원공중합체를 최종적으로 얻을 수 있었다.

3. 측정 및 분석

분자량 및 분자량 분포도를 측정하기 위해 Polymer Laboratories사의 PL-GPC210모델인 High-Temperature Gel Permeation Chromatography(HT-GPC)를 사용하였으며, 이 때 용매는 1, 2, 4-trichlorobenzene(TCB)를 사용하였고 유속은 1 cm³/min로 하여 140 °C에서 측정하였다.

삼원공중합체의 구조 및 조성을 파악하기 위해 Bruker사의 AVANCE 모델인 ¹H NMR, ¹³C NMR(400 또는 500 MHz)을 사용하였고, 60 °C에서 CDCl₃ 용매에 poly(ethylene-*ter*-high α -olefin-*ter*-*p*-methylstyrene) 삼원공중합체를 용해시켜 분석하였다.

삼원공중합체의 결정화도는 Rigaku사의 D/MAX-2200V 모델인 Wide-angle X-ray Scattering (WAXS)를 이용하여 분석하

였으며 Cu(40 kV, 40 mA), 2 θ 기준으로 3~40.0° 범위에서 2°/min의 속도로 측정하였다.

삼원공중합체의 morphology는 FEI사의 Quanta200 FEG 모델인 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM)을 이용하여 측정하였으며 측정조건은 가속전압 20 hv, 초점길이 11.0 mm-13.3 mm, 그리고 삼원공중합체의 표면적을 100배율로 확대하여 분석하였다.

삼원공중합체의 열적거동 특성을 알아보기 위해 PERKIN ELMER사의 TGA Q500 V6.2 Build 187 모델을 이용하여 측정하였다. 0-700 °C의 온도범위에서 20 °C/min 간격으로 승온시키면서 측정하였으며, 질소 분위기에서 정밀하게 측정하였다.

DMA는 Seiko 사의 Exstar 6000모델을 사용하였으며 -60~60 °C 온도범위에서 2 °C/min 속도로 승온시키며 분석하였다. DMA 분석을 통해 T_g와 tan δ 를 확인하였다. 이 때 tan δ 는 아래 수식과 같이 계산할 수 있다.

$$\text{Tan}\delta = \frac{\text{Loss modulus}}{\text{Storage modulus}} \quad (1)$$

삼원공중합체의 최종 수율(kg)을 촉매의 몰(μ mol)과 시간(hr)으로 나누어 계산하게 되면 중합활성도를 측정할 수 있다.

$$\text{중합 활성도(Catalytic Activity)} = \frac{\text{kg of polymer}}{\text{mol} \times \text{hr}} \quad (2)$$

III. 결과 및 고찰

지르코늄계 메탈로센 촉매인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매와 공촉매인 borate 및 TIBA를 이용하여 에틸렌, high α -olefin 및 *p*-MS로 구성된 삼원공중합체를 제조하는 합성 과정을 figure 1에 나타내었다. 이 때, 삼원공중합에 투입한 high α -olefin이 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene 일 때 해당 삼원공중합체들의 명칭을 약어로 각각 PEHM, PEOM, PEDM 및 PEDDM으로 각각 명명하였다.

중합에 영향을 미치는 중합 온도, 중합 시간, 단량체 투입량, 촉매 함량, 공촉매/촉매 몰비 등의 중합인자들을 동일하게 유지한 채 high α -olefin인 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene을 달리 투입한 삼원공중합을 실시하고, 이 외에 ethylene 단독중합을 진행하였으며, 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

본 연구에서 사용한 C₂ symmetry촉매인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 메탈로센 촉매는 지르코노센 촉매에 있는 전자가 풍부한 인데닐 리간드에 의해 중합 활성점의 전자밀도를 높여 양이온적 성질의 중심 전이금속을 더욱 안정화시키기 때문에 비교적 높은 수준의 촉매활성도를 얻을 수 있다.

중량평균 분자량의 경우에는 PEHM, PEOM 및 PEDM 모두 155,000으로 측정되었으며 PEDDM의 중량평균 분자량은 이

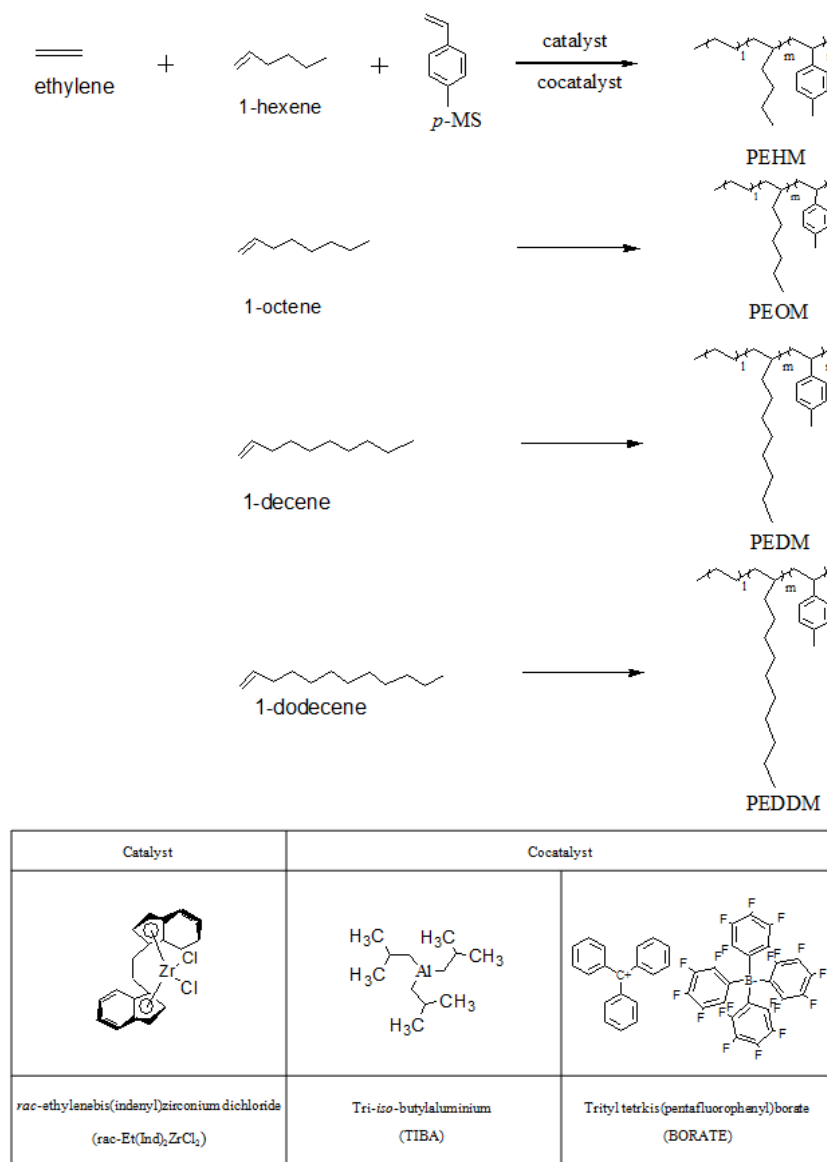


Figure 1. Synthetic procedures of the terpolymers.

Table 1. Summarization of the results of the polymerization

시료명 ^a	단량체 (mol/L)				Yield (g)	Catalytic activity ^c	M _w ^d (× 10 ⁻³)	M _n ^d (× 10 ⁻³)	MWD ^{d,e}
	E ^b	High α -olefin		<i>p</i> -MS					
PE	0.4	-	-	-	3.20	2560	-	-	-
PEHM	0.4	1-hexene	0.8	0.2	8.59	6872	155	50	3.1
PEOM	0.4	1-octene	0.8	0.2	9.32	7456	155	48	3.2
PEDM	0.4	1-decene	0.8	0.2	9.30	7440	155	49	3.0
PEDDM	0.4	1-dodecene	0.8	0.2	8.40	6720	119	36	3.3

^a Polymerization conditions: 50 °C, 30 min, 300 mL stainless autoclave, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ = 2.5 μ mol, Ti/Zr=500, B/Zr=1.5.^b Ethylene.^c kg of polymer/(mol of catalyst·h.).^d Determined by gel permeation chromatography.^e Molecular weight distribution.

보다 낮은 119,00 수준을 보여주었다. 이는 일정 수준 이상의 사슬길이를 지닌 high α -olefin의 경우 삼원 공중합체에 삽입된 후 다른 단량체들의 연속적인 삽입을 막아 분자량을 떨어뜨린다고 판단된다. 분자량 분포도는 큰 차이를 보이지는 않았다.

Figure 2는 상기의 table 1에서 제조한 고분자들의 촉매활성도와 수율을 비교한 그래프이다. 삼원공중합의 경우가 PE 단독 중합 보다 더 높은 활성도를 보여주었고 이는 중합에 사용된 공단량체인 high α -olefin에 의한 “positive comonomer effect” 때문이라고 할 수 있다. “공단량체 효과”란 공단량체인 high α -olefin이 중심금속 활성점 주위의 용해도를 증가시켜 단량체들의 더 많은 삽입을 유도함으로써 촉매활성도를 증가시키는 효과를 말한다.¹⁶

삼원공중합체들에 있어서 구성 단량체 중의 하나인 high α -olefin의 사슬길이가 증가할수록 즉, 1-hexene에서 1-decene으로 갈수록 촉매 활성도 또한 점진적으로 높아지는 경향성을 보였다. 하지만 1-dodecene의 경우는 오히려 촉매 활성도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상을 통하여, high α -olefin의 일정 사슬 길이가 촉매 활성도에 미치는 영향에서 임계점이 있음을 보여 주는 것으로서 1-dodecene의 경우 사슬길이가

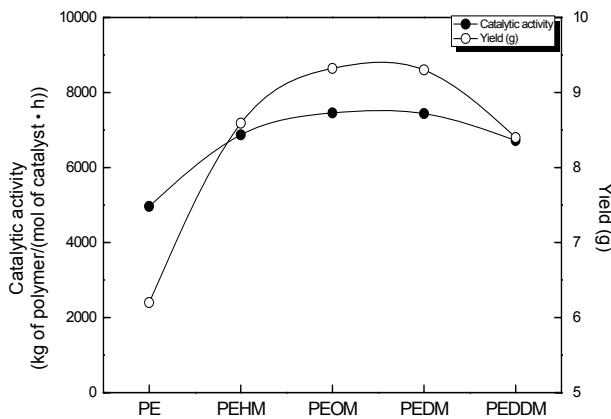


Figure 2. The changes of the catalytic activities and polymer yield of the polymers.

Table 2. Composition of the polymers

Name	Composition (%)		
	E ^a	high α -olefin	<i>p</i> -MS
PE	100	-	-
PEHM	83.9	14.9	1.2
PEOM	84.1	15.3	0.6
PEDM	85.3	13.7	1.0
PEDDM	86.9	12.5	0.6

^a Ethylene.

매우 길어 반응계의 점도를 올리고 중심 금속의 활성점에 steric hindrance를 미침으로써 촉매 활성도를 떨어뜨린다고 판단된다.

Table 2에 ¹H NMR을 이용하여 분석한 중합체들의 조성비를 정리하였다. 삼원공중합체의 구성 단량체인 에틸렌/high α -olefin/*p*-MS의 조성비를 중합체별로 살펴보면, PEHM의 경우 83.9/14.9/ 1.2, PEOM의 경우 84.1/15.3/0.6, PEDM의 경우 85.3/ 13.7/1.0, PEDDM의 경우 86.9/12.5/0.6의 조성비를 보여주었다. 사슬길이가 증가할수록 에틸렌 조성비는 점차적으로 증가하였으며 PEOM에서 약간 증가하기는 하지만 high α -olefin은 대체로 감소하는 경향을 보였주었다. 한편 방향족 단량체는 특별한 경향성을 보이지 않았다. 이와 같이 high α -olefin의 사슬길이가 증가함에 따라 에틸렌의 함량이 증가하는 원인으로 high α -olefin과 bulky한 *p*-MS보다 상대적으로 크기가 작은 에틸렌 단량체가 방해받지 않고 더 쉽게 삽입되기 때문으로 판단된다.

Figure 3은 high α -olefin 사슬길이를 달리한 삼원공중합체들의 ¹H NMR 분석데이터를 나타낸 것이다. 에틸렌에 해당하는 피크는 1-2.5 ppm이며, high α -olefin의 말단기에 해당하는 피크는 0.8 ppm에서 나타났다. *p*-MS의 특성피크는 7.08-7.22 ppm에서 확인되었으며, 스핀-스핀 갈라짐(Spin-spin splitting)이 나타났다. 이를 통해 에틸렌과 high α -olefin 및 *p*-MS가 성공적으로 삼원공중합체 내에 삽입되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 ¹³C NMR기기를 이용하여 분석한 데이터이며 주 사슬인 에틸렌 피크와 high α -olefin의 피크는 30 ppm 부근에

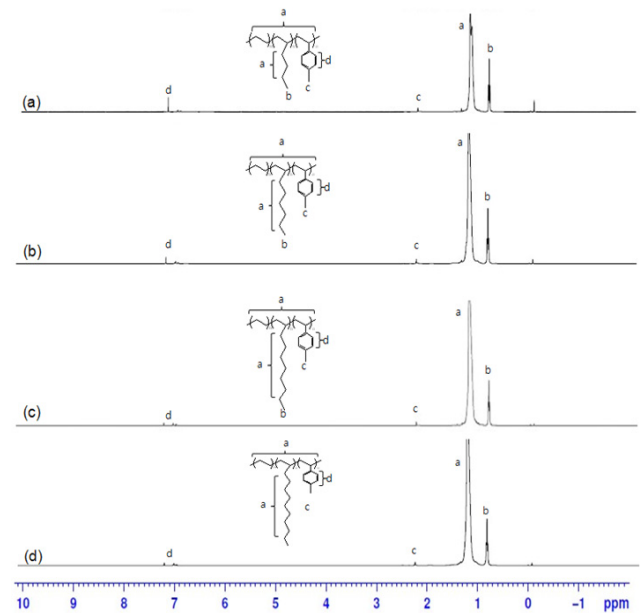


Figure 3. ¹H NMR spectra for the terpolymers: (a) PEHM, (b) PEOM, (c) PEDM, and (d) PEDDM.

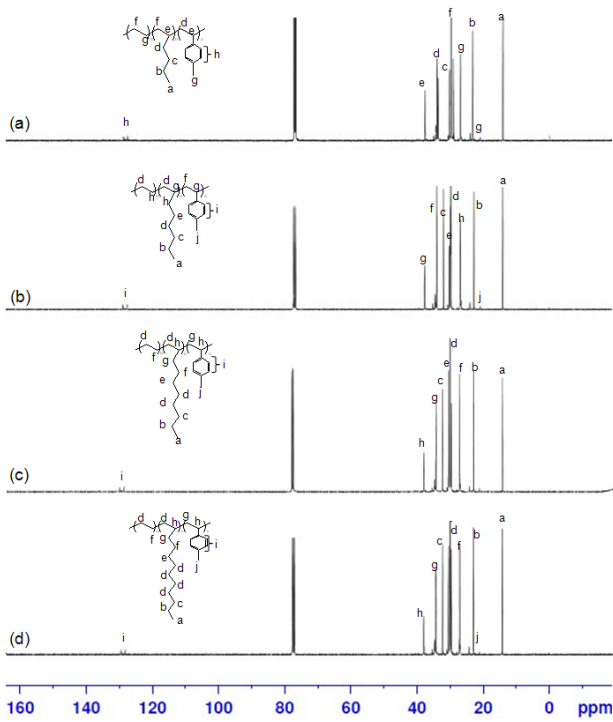


Figure 4. ^{13}C NMR spectra for the terpolymers: (a) PEHM, (b) PEOM, (c) PEDM, and (d) PEDDM.

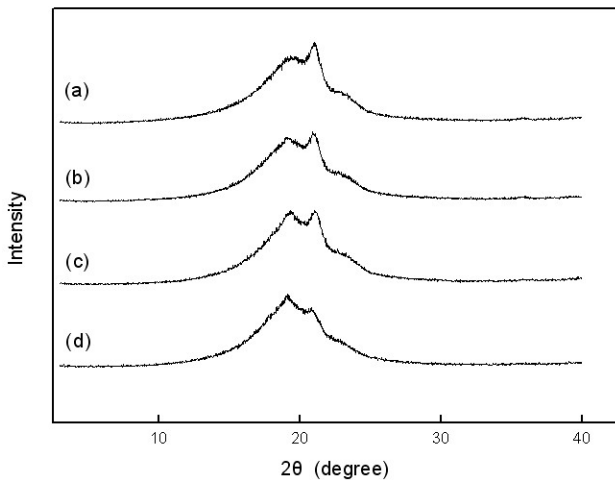


Figure 5. Wide-angle X-ray scattering data for (a) PEHM, (b) PEOM, (c) PEDM, and (d) PEDDM.

서 강하게 나타났으며 high α -olefin 사슬길이가 길어짐에 따라 다른 ppm 위치에서 새로운 피크가 관찰되었다. *p*-MS의 특성 피크는 125-140 ppm 사이에서 확인되었으며 21 ppm에서 *p*-MS의 CH_3 특성 피크가 나타났다.

Figure 5는 WAXS를 이용하여 삼원공중합체들의 결정화도를 비교 분석한 데이터이다. 모든 삼원공중합체에서 3개의 주요 특성 피크가 나타났다. 19.5-20°에서 amorphous peak가 확

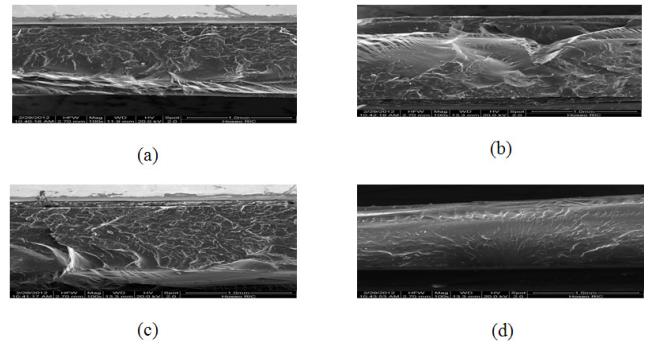


Figure 6. FE-SEM images of the terpolymers: (a) PEHM, (b) PEOM, (c) PEDM, and (d) PEDDM.

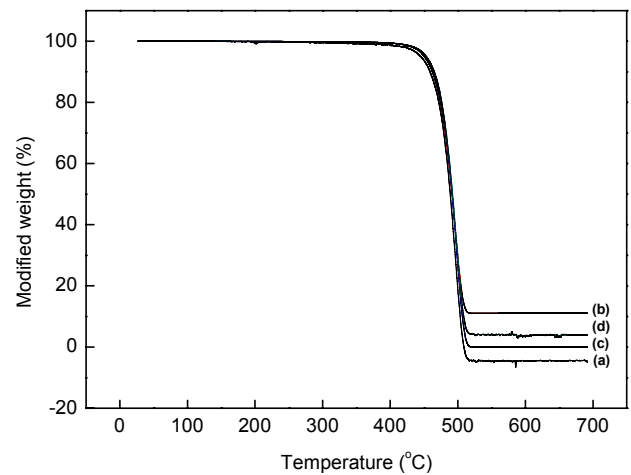


Figure 7. TGA thermograms for the terpolymers according to the temperature : (a) PEHM, (b) PEOM, (c) PEDM, and (d) PEDDM.

인되었으며, 21.8°와 24.3°에서 crystalline peak가 관찰되었다.¹⁷⁻¹⁹ 삼원 공중합체 내에 도입된 high α -olefin의 사슬길이가 증가함에 따라 19.5-20°의 무정형 영역에 해당하는 특성 피크가 점진적으로 커지고 21.8°와 24.3°에서의 결정성 영역에 해당하는 피크가 감소함을 확인할 수 있다. 이는 도입된 high α -olefin의 결가지 사슬이 길어짐에 따라 삼원공중합체의 결정화도를 떨어뜨리기 때문에 발생한 현상으로 이해된다.

Figure 6는 삼원공중합체의 morphology를 확인하기 위해 SEM으로 분석한 데이터이다. 도입된 high α -olefin의 사슬길이가 가장 짧은 PEHM의 경우 절단면이 상당히 거칠게 끊어졌으며 상대적으로 도입된 high α -olefin의 사슬길이가 가장 긴 PEDDM의 경우 매끈한 파단면을 보여주었다. 이러한 현상을 보여주는 이유는 도입된 high α -olefin의 사슬길이가 길어짐에 따라 결정성이 떨어지기 때문으로 생각되며 앞서의 figure 5의 WAXS 분석결과와 연관성이 있다고 생각된다.

Figure 7은 삼원공중합체들의 열적 안정성을 확인하기 위해

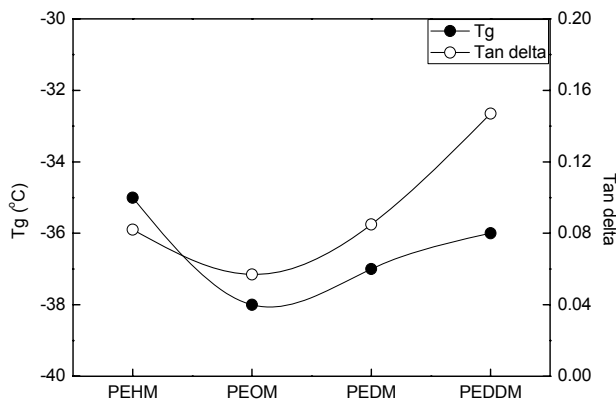


Figure 8. The changes of Tan δ and T_g of the terpolymers.

TGA를 이용하여 삼원공중합체를 분석한 결과이다. 분석한 삼원공중합체들은 모두가 450 °C 부근에서 분해가 일어나기 시작하였으며 520 °C 부근에서 분해가 완료되었고, 도입된 high α -olefin 사슬길이 변화에 따른 열적 안정성에 대한 특별한 경향성은 없다는 점을 확인할 수 있었다.

Figure 8은 도입된 high α -olefin의 사슬길이 변화에 따른 삼원공중합체의 DMA 분석 결과이다. 이를 통해 삼원공중합체들의 T_g 와 Tan δ 의 변화를 분석한 결과이다. 결과적으로 PEOM이 가장 낮은 T_g 와 Tan δ 를 보여주었으며 삼원공중합체 내에 도입된 high α -olefin 사슬길이 길어짐에 따라 T_g 와 Tan δ 는 증가하는 것을 볼 수 있다. PEOM이 가장 낮은 T_g 와 Tan δ 를 나타낸 것은 Table 2에서 살펴본 삼원공중합체 조성 과 밀접한 관련이 있다고 판단된다. 즉, PEOM이 다른 PEHM, PEDM 및 PEDDM 대비 high α -olefin의 함량이 가장 높고, 반면에 rigid한 특성을 지닌 *p*-MS의 조성이 가장 낮다는 사실에서 상기의 현상을 설명할 수 있다고 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서 Zr계 메탈로센 촉매/보레이트계 공촉매 조건하에서 에틸렌, high α -olefin 및 *p*-MS를 이용하여 삼원공중합체를 제조하였고 삼원공중합체의 구조 분석 및 여러 가지 특성 분석을 실시하였다.

삼원공중합체의 조성 및 분자구조 규명은 ^1H NMR, ^{13}C NMR을 통하여 분석하였으며 촉매활성도는 PEDM이 가장 높게 측정되었다. 중량평균 분자량은 PEHM, PEOM, PEDM이 동일한 수준을 보여주었으나, PEDDM은 낮다는 사실을 확인할 수 있었다.

삼원공중합체의 morphology를 확인하기 위해 SEM으로 절단면을 분석하였으며 그 결과, 삼원공중합체 내에 도입된 high α -olefin의 사슬길이 증가할수록 단면적이 비교적 매끈하게 나타났다. 이는 XRD 분석결과와도 연관성이 있는데 high α -olefin의 사슬길이 길어짐에 따라 결정성이 감소하고 상

대적으로 무정형성이 증가하였다.

열분석결과 삼원공중합체들에 존재하는 high α -olefin의 사슬길이가 삼원공중합체의 열적안정성에 미치는 영향은 크지 않다는 사실을 확인하였고, T_g 와 Tan δ 는 PEOM이 가장 낮았으며 삼원공중합체 내에 도입된 high α -olefin 사슬길이가 길어짐에 따라 T_g 와 Tan δ 는 증가하는 것을 볼 수 있었다.

본 연구를 통해 합성한 삼원공중합체의 분자량은 155,000 수준 이었고, 촉매활성도가 반응조건에 따라 7,000 이상까지 나오는 우수한 결과를 얻었으며 관능기를 가지는 삼원 공중합체를 합성함으로써 향 후에 새로운 기능성 열가소성 탄성체를 만들 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Garoff, T, Iiskola E, and Sormunen P, "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky and H. Sinneds., *Springer-Verlag, Berlin*, 200 (1988).
- M. A. Villar and M. L. Ferreira, "Co- and terpolymerization of ethylene, propylene, and higher alpha-olefins with high propylene contents using metallocene catalysts", *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **39**, 1136 (2001).
- F. Fernanda, E. Nunes, and B. G. Griselda, " ^{13}C Carbon Nuclear Magnetic Resonance of Ethylene-Propylene-1-hexene Terpolymers", *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **42**, 2474 (2004).
- G. B. Galland, F. F. N. Escher, L. F da Silva, M.M.D. Forte, and R. Quijada, "Ethylene-propylene- α -olefin terpolymers, thermal and mechanical properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3827 (2007).
- T. C. Chung, and H. L. Lu, "Kinetic and microstructure studies of poly(ethylene-co-*p*-methylstyrene) copolymers prepared by metallocene catalysts with constrained ligand geometry", *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **36**, 1017 (1998).
- P. Shinjoon, W. Wen-Jun, and Z. Shiping, "Continuous solution copolymerization of ethylene with propylene using a constrained geometry catalyst system", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2203 (2000).
- W. Wen-jun, K. Edward Z. Shiping, E. Archie, and Hamilelec, "Continuous solution copolymerization of ethylene and octene-1 with constrained geometry metallocene catalyst", *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **37**, 2949 (1999).
- N. Naofumi and I. a Yukio, "Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1,9-Decadiene with Zirconocene Catalysts", *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2155 (2002).
- I. Kim, *Reactive & Functional Polymers*, **49**, 197 (2001).
- N. Kotohiro, F. Hiroya, K. Shohei, Michiya, Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, and S. Irfan, "Olefin Polymerization by Half-Titanocenes Containing η -2-Pyrazolato Ligands-AO

- Catalyst Systems”, *Macromolecules.*, **44**, 1986 (2011).
11. F. Forlini, E. Pinci, I. Tritto, M. Sacchi, and F. Piemontesi, “ ^{13}C NMR Study of the Effect of Coordinating Solvents on Zirconocene-Catalyzed Propene/1-Hexene Copolymerization”, *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 645 (2002).
 12. S. Graef, U. M. Wahner, R. Van, A. J. Sanderson, and R. D, “Copolymerization of propylene with higher α -olefins in the presence of the syndiospecific catalyst $i\text{-Pr}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ”, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **40**, 128 (2002).
 13. W. Kaminsky and Drogemuller, “Terpolymers of ethylene, propene and 1, 5-hexadiene synthesized with zirconocene/methylaluminumoxane”, *Macromol Rapid Commun.*, **11**, 89 (1990).
 14. W. Mingkwan, P. Piyasan, and Bunjerd, “Observation of Different Catalytic Activity of Various 1-Olefins during Ethylene/1-Olefin Copolymerization with Homogeneous Metallocene Catalysts”, *J. molecules.*, **16**, 373 (2011).
 15. N. Kotohiro, F. Fukuda, K. Shohei, Michiya, Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, and Z. Shu, “Effect of ligand substituents in olefin polymerisation by half-sandwich titanium complexes containing monoanionic iminoimidazolidide ligands-MAO catalyst systems”, *Daltontrans.*, **40**, 7842 (2011).
 16. M. A. Da Silva, and G. B. Galland, “Synthesis and characterization of ethylene-propylene-1-pentene terpolymers”, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **46**, 947 (2008).
 17. E. Pérez, R. Benavente, R. Quijada, A. Narváez, and B. G. Galland, “Structure characterization of copolymers of ethylene and 1-octadecene”, *J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys.*, **38**, 1440 (2000).
 18. K. T. Li, C. L. Dai, and C. W. Kuo, “Ethylene polymerization over a nano-sized silica supported $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst”, *Catal. Commun.*, **8**, 1209 (2007).
 19. S. Krimm and A. V. Tobolsky, “Quantitative x-ray studies of order in amorphous and crystalline polymers. Quantitative x-ray determination of crystallinity in polyethylene”, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. chem.*, **7**, 57 (1951).