



삼원공중합에 있어서 공단량체 및 여러 가지 중합조건이 미치는 영향

김정수 · 전동규 · 김태완* · 김현기** · 김동현†

한국생산기술연구원 융복합연구부, *육성화학, **넥센타이어
정수일(2013년 9월 9일), 수정일(2013년 10월 1일), 게재확정일(2013년 10월 10일)

Effects of Comonomer and Various Polymerization Conditions on Terpolymerization

Jung Soo Kim, Dong-Gyu Jeon, Tae-Wan Kim*, Hyun Ki Kim** and Dong Hyun Kim†

Convergent Technology R&D Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan-si 426-910, Republic of Korea, *Ukseoung chemical, busan-si 155-8, Republic of Korea,

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

(Received September 9, 2013, Revised October 1, 2013, Accepted October 10, 2013)

요약 : 본 연구에서는 다리 구조의 메탈로센 촉매인 $rac-Et[Ind]_2ZrCl_2$ 를 이용하여 새로운 구조의 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) 삼원공중합체를 제조하였다. 공단량체인 1-hexene이 중합에 미치는 효과에 관한 연구를 수행하였다. 여러 가지 중합 조건의 영향을 살펴보았는데 공촉매/촉매 몰비가 3,000일 때, 촉매활성도는 8,000이 넘는 매우 높은 수준의 활성도를 보여주었다. 또한, 중합 시간에 따라 중량 평균 분자량이 일정 수준까지 증가하는 경향을 나타내었고, 중합시간이 50분일 때는 무정형 상태에 가까워지는 것을 확인하였다. 삼원공중합체의 중량 평균 분자량은 110,000-200,000, 밀도는 0.85-0.89 g/cm³ 수준이었다. 또한, 삼원 공중합체의 열적 성질과 구조를 확인하였다.

ABSTRACT : In this study, we prepared poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) using bridged $rac-Et[Ind]_2ZrCl_2$ metallocene catalysts. The effect of 1-hexene on the terpolymerization rate was evaluated. When cocatalyst/catalyst molar ratio was 3,000, catalytic activity indicated more than 8,000 which was very remarkable value. As polymerization time increased, the weight-average molecular weight of the terpolymer gradually increased to some degree. In case of a polymerization time of 50 minutes, the terpolymer became amorphous state. The molecular weight distribution and densities of the terpolymer were 110,000-200,000 and 0.85-0.89 g/cm³, respectively. Thermal properties and structure of the terpolymer were also identified.

Keywords : terpolymer, metallocene, coordination, ethylene, 1-hexene

I. 서론

메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐(Cyclopentadienyl, Cp)기와 인데닐(Indenyl, Ind)기 등이 주기율표상의 그룹 IV의 전이 금속과 리간드 결합하여 형성된 유기금속 착물을 일컫는다. 불균일성인 Ziegler-Natta 촉매계에서는 전이 금속 일부만이 활성점으로 작용하는데 반하여, 균일성인 메탈로센 촉매에서는 대부분의 전이 금속이 중합에 참가하여 더 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한, Ziegler-Natta 촉매는 다양한 활성점을 가지나, 메탈로센 촉매는 단일 활성점을 가지고 있어 분자량 분포가 좁은 중합체나 조성이 보다 균일한 공중합체를 제조할 수 있다.¹

1950년대에 이르러 처음으로 Cp₂TiCl₂가 Et₃Al 혹은 Et₂AlCl 공촉매와 함께 올레핀 중합이 가능한 촉매인 것으로 보고되었으며,^{2,3} 1980년 Kaminsky와 Sinn에 의해 biscyclopentadienylzirconium dichloride (Cp₂ZrCl₂)가 공촉매인 methylaluminoxane (MAO)의 존재 하에서 에틸렌과 프로필렌 중합에 대해 높은 활성도가 보인다고 발표되었다.⁴

메탈로센 촉매의 이용 가능성과 공중합 조건에 따른 촉매 활성도, 중합체의 구조 및 조성, 중합체의 물성 변화는 그동안 많은 연구그룹에 의하여 검토되어졌으나 대다수의 연구가 에틸렌 또는 프로필렌과 고급 α-올레핀, 디엔 모노머, 사이클로올레핀, 스티렌 등과의 이원공중합체에 관한 것이었고 삼원공중합체에 대한 연구는 많지 않다.⁵⁻¹¹

중래의 연구에서 제 3의 단량체로 divinylbenzene (DVB)를 적용한 선형구조의 삼원공중합체의 합성은 매우 난이도가 높

† Corresponding Author. E-mail: mylyu@seoultech.ac.kr

고 어렵다고 알려져 있으며, 특히 촉매의 종류에 좌우되는 경향을 보여주었다. 즉, small open active site 를 지닌 비다리 구조의 Cp_2ZrCl_2 촉매를 적용한 경우는 도입할 수 있는 DVB 의 함량이 매우 미량이었고, large open reactive site 의 $[C_5Me_4(SiMe_2NtBu)]TiCl_2$ 촉매를 사용할 경우 가교 구조나 가지 구조의 삼원공중합체가 주로 합성된다는 연구결과가 있다.¹²

본 연구에서는 다리 구조의 메탈로센 촉매인 $rac-Et[Ind]_2ZrCl_2$ 를 이용하여 촉매 활성도와 분자량이 높고 분자량 분포도가 비교적 좁은 선형 구조의 삼원공중합체 합성을 시도하였고, 이를 위해 공촉매/촉매 몰비, 중합시간 등을 변화시켜가면서 삼원공중합체의 촉매활성도, 분자량, 분자량 분포도, 밀도 및 구조를 분석하였고, 유리전이온도(T_g)와 녹는점(T_m) 등의 열적 성질도 확인하였다.

II. 실험

1. 시약 및 장비

모든 중합 및 정제 과정은 질소 분위기 하에서 행하여 졌으며, 수분에 민감한 촉매는 외부와 차단된 글로브 박스 내에서 취급하였다. 반응계에는 molecular sieve(4Å)와 산화망가니즈(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 제거한 고순도의 질소가스(대명가스)를 투입하였다. 삼원공중합체의 구성 단량체로는 에틸렌(대명가스), 1-hexene (Aldrich 97%), divinylbenzene (Aldrich, Alpha 80%, 이하 DVB)을 사용하였다. DVB 는 5% NaOH 염기성 수용액을 이용한 세척을 통해 단량체에 함유되

어 있는 중합금지제를 제거한 뒤, 감압 증류하여 사용하였다.¹³ 용매는 톨루엔(SAMCHUN, 99.5%)과 n-hexane(SAMCHUN, 99.5%)을 사용하였는데, 톨루엔의 경우 Na/benzophenone 을 넣은 후에 증류장치로 정제하여 사용하였다. 메탈로센 촉매는 Aldrich 사의 $rac-Et[Ind]_2ZrCl_2$ 촉매를 구입하여 사용하였고, 촉매를 활성화시키기 위한 공촉매로는 methylaluminumoxane (Tosho, MAO)를 이용하였다.

분자량 및 분자량 분포도를 측정하기 위해 Polymer Laboratories 사의 PL-GPC210 모델인 high-temperature gel permeation chromatograph (HT-GPC)를 사용하였으며, 이 때 용매는 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)를 사용하였고 유속은 $1\text{ cm}^3/\text{min}$ 로 하여 140°C 에서 측정하였다. 비중 측정기는 ALFA MIRAGE 사의 MD-300S 모델을 이용하였으며, 1 g 미만의 시편을 5 번씩 측정하여 평균치를 g/cm^3 단위로 나타내었다. 삼원공중합체의 구조를 파악하기 위해 Bruker 사의 AVANCE 500 MHz 모델인 ^1H NMR 을 사용하여 50°C 에서 CDCl_3 용매에 poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-divinylbenzene) 삼원공중합체를 용해시켜 분석하였다. 삼원공중합체의 열적 거동 특성을 알아보기 위해 Perkin Elmer 사의 DSC(TAC7) 를 이용하여 T_g 와 T_m 을 측정하였으며, -50 에서 150°C 의 온도범위에서 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 간격으로 승온시키면서 분석하였다. Dynamic mechanical analysis (DMA) 분석을 Seiko 사의 Exstar 6000 모델을 이용하여 tension mode 로 실시하였다. 이 때, $\tan \delta$ 를 분석하였는데, 필름 상태의 공중합체를 -60 에서 60°C 조건하에서 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 간격으로 승온시키며 측정하였다.

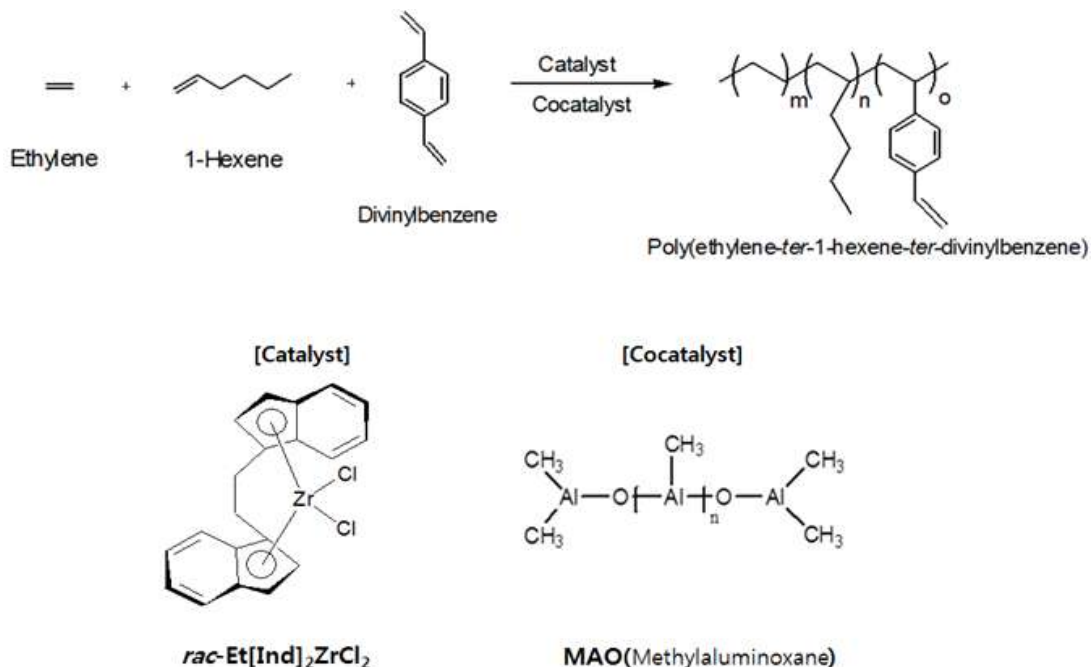


Figure 1. Synthetic procedures of the terpolymer and structures of catalyst and cocatalyst.

Table 1. Effects of 1-Hexene & DVB Feed Molar Ratio on the Terpolymerization.

Run No. ^a	Monomer feed (mol/L)			Yield(g)	Catalytic activity ^b	Density (g/ml ³)
	Ethylene	1-hexene	DVB			
1	0.4	0.2	0.2	0.09	269	0.85
2	0.4	0.4	0.2	1.07	3,210	0.88
3	0.4	0.6	0.2	1.44	4,321	0.89
4	0.4	0.8	0.2	2.68	8,049	0.86
5	0.4	0.8	0.4	1.92	5,762	0.88
6	0.4	0.8	0.6	1.28	3,853	0.89
7	0.4	0.8	0.8	1.01	3,021	0.86

^a Polymerization conditions: 50 °C, 20 min, 300 mL stainless autoclave, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ = 1.0 μmol, Al/Zr = 3,000.

^bkg of polymer/mol·h.

2. 중합 및 정제 방법

중합과정은 다음과 같다. 50 °C의 300 mL 반응기에 톨루엔 100 mL를 넣고 1-hexene을 주입한 뒤 DVB를 투입한다. 단량체들이 충분히 잘 섞이도록 200 rpm으로 10 분간 교반 후 공촉매인 MAO를 주입하고 촉매를 넣는다. 이어서 에틸렌 가스를 59.6 psi로 투입시키면서 중합을 실시한다. 중합이 완료되면 메탄올/HCl 수용액에 석출시킨 뒤 진공오븐에서 8 시간 동안 건조시킨 후, 속실텐 장치를 이용하여 n-hexane으로 추출하고 건조시킴으로써 n-hexane에 완전히 녹는 정제된 비가교 형태의 삼원공중합체를 최종적으로 얻을 수 있다.

3. 중합활성도 측정방법

삼원공중합체의 최종 수득량(kg)을 촉매의 몰(mol)과 시간(hr)으로 나누어 계산하면 중합활성도 값을 나타낼 수 있다.

III. 결과 및 고찰

다리 구조의 메탈로센 촉매와 공촉매인 MAO를 이용하여 ethylene, 1-hexene 및 DVB로 구성된 삼원공중합체를 제조하는 합성 과정을 Figure 1에 나타내었다.

Table 1은 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매를 이용하여 단량체의 투입 농도를 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 수율 및 촉매활성도와 밀도를 나타낸 것이다. 1-Hexene의 투입 농도가 0.2 mol/L에서 0.8 mol/L로 증가함에 따라 촉매활성도가 증가하였으며, DVB 투입 농도는 0.2 mol/L에서 0.8 mol/L로 증가함에 따라 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다. 삼원공중합체의 밀도는 투입농도에 따른 변화는 관찰되지 않았으며, 약 0.85 - 0.89 g/ml³의 값으로 일반적인 저밀도 폴리에틸렌보다 낮은 수준이었다. 이는 삼원공중합체의 구성 성분인 1-hexene

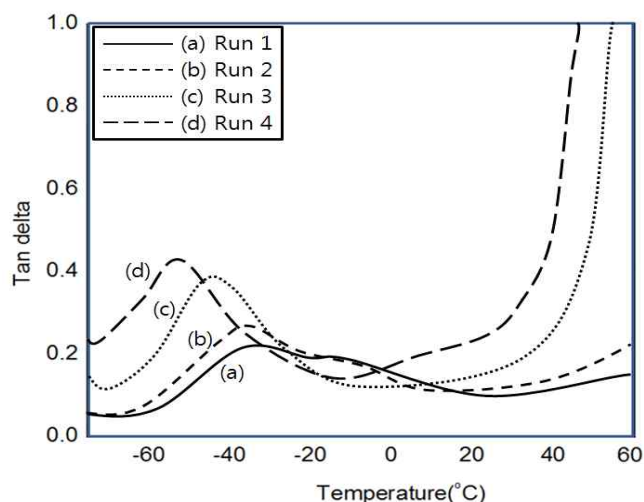


Figure 2. Changes of $\tan \delta$ of the terpolymers according to the 1-hexene feed molar ratio: (a) Run 1, (b) Run 2, (c) Run 3 and (d) Run 4.

이 보유하고 있는 긴 결가지 사슬에 크게 기인하는데 1-hexene이 도입됨에 따라 결가지에 의해 라멜라 결정영역이 감소하고 상대적으로 고분자의 비결정성 영역이 증가함에 기인한다. 이는 결정화를 시작할 수 있는 최소 라멜라인 embryo 성장에 걸리는 induction time과 결가지 사슬의 길이와 밀접한 관계 때문인데, 결가지가 많아지고 길어질수록 induction time은 길어진다. 따라서, 공단량체로 사용한 1-hexene으로 인해 induction time이 기존의 저밀도 폴리에틸렌 보다 길어지고 이에 따라 결정화도가 감소하기 때문이다.¹⁴⁻¹⁵

Figure 2에 DMA 분석을 통해 1-hexene 공단량체의 투입농도 증가에 따른 삼원공중합체의 열적 특성 변화를 나타내었다. $\tan \delta$ 값의 최대치에 해당하는 x 축의 온도는 해당 소재의 T_g 를 나타낸다고 알려져 있다.¹⁶⁻¹⁷ 본 연구에서는 1-hexene의 투입량이 증가할수록 유리전이온도가 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 특히 1-hexene의 투입 함량이 0.8 mol/L 일 때의

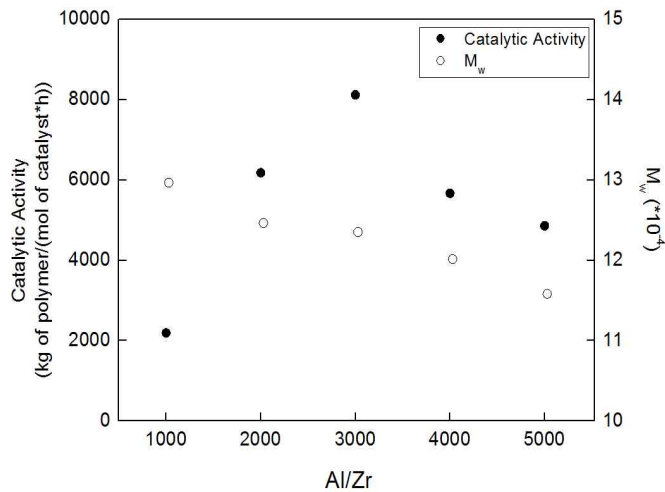


Figure 3. The catalytic activity and weight average molecular weight of the terpolymer as a function of cocatalyst/catalyst molar ratio. Polymerization conditions: 50°C, 20 min, 300 mL stainless autoclave, 1-hexene = 0.8 mol/L, DVB = 0.2 mol/L, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ = 1.0 μmol.

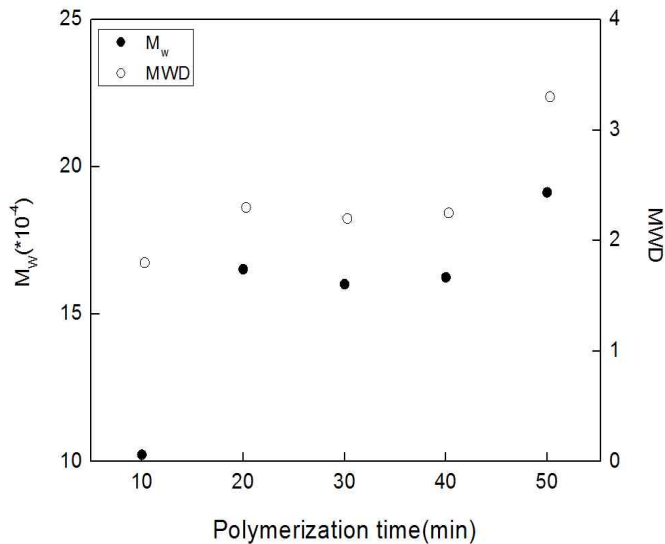


Figure 4. The changes of the weight average molecular weight and the MWD of the terpolymer as a function of a polymerization time. Polymerization conditions: 50°C, 300 mL stainless autoclave, 1-hexene = 0.8 mol/L, DVB = 0.2 mol/L, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ = 1.0 μmol, Al/Zr = 3,000.

유리전이온도가 -52°C를 나타내면서 가장 우수한 저온 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 결사슬의 길이가 긴 1-hexene의 투입 함량이 클수록 $\tan \delta$ 피크의 높이가 커진다는 사실을 알 수 있는데 이는 결정화도가 감소하면서 고분자의 움직임이 활발해 지는 것이 그 원인이라고 사료된다.

Figure 3은 *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂를 이용하여 단량체의 투입 농도, 촉매 함량, 중합 시간 및 온도는 동일하게 유지한 합성 조건 하에서 공촉매인 MAO와 촉매의 투입 몰비(Al/Zr)를

1,000에서 5,000까지 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 촉매활성도 및 중량 평균 분자량 변화를 나타내었다. 전이금속의 알킬화제이면서, 비배위 음이온으로서 중합의 중심인 전이 금속의 양이온을 안정화시키는 공촉매인 MAO의 촉매 대비 몰비가 1,000에서 3,000까지 늘어날수록 촉매 활성도도 역시 증가하며, 공촉매/촉매 몰비가 특히 3,000인 경우에는 촉매 활성도가 8,000이 넘는 매우 높은 수치를 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 공촉매인 MAO의 양이 증가함에 따라 MAO와 결합하는 메탈로센 촉매의 수가 많아지고 이에 반응 활성점이 많아지면서 활성도도 증가하기 때문이라고 생각된다. 공촉매/촉매의 몰비가 4,000과 5,000의 경우 촉매활성도가 오히려 급격히 떨어지게 되는데 이는 공촉매의 양이 증가할수록 공촉매에 존재하는 미량의 trimethylaluminium (TMA)가 또한 동시에 증가하는데, 적절한 수준의 TMA는 촉매의 알킬화 반응을 촉진하고, 반응계의 불순물을 제거하여 활성도를 증가시키지만, 과량의 TMA는 메탈로센 촉매와 상호작용을 일으켜, 촉매와 강하게 결합하면서 미반응 화합물을 생성하기 때문에 오히려 촉매의 활성을 방해한다.

중량 평균 분자량의 경우 공촉매/촉매 몰비를 증가시킬수록 점차적으로 감소하는 경향을 보여서 몰비가 1,000일 때 분자량이 129,660이었고 5,000일 때는 분자량이 115,826으로 줄어들었다. β-수소 제거 반응과 공촉매의 알킬화 반응에 따른 사슬전이 현상으로 인한 분자량 감소가 발생된다. 위 경우에는 공촉매인 MAO에 의한 알킬화 반응으로 인해 사슬전이 현상이 발생한 것으로 판단되며, 이로 인하여 고분자 사슬이 쉽게 끊어지게 되어 분자량이 감소하는 것으로 보인다.

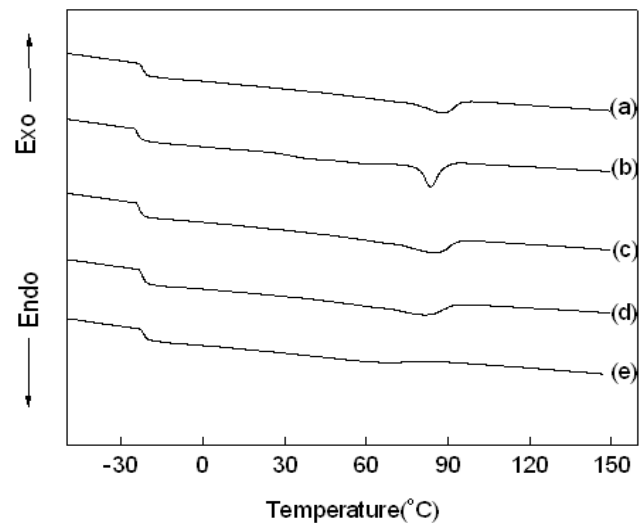


Figure 5. The DSC thermograms for the terpolymer according to a polymerization time : (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 40 min, (e) 50 min. Polymerization conditions: 50°C, 300 mL stainless autoclave, 1-hexene = 0.8 mol/L, DVB = 0.2 mol/L, *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ = 1.0 μmol, Al/Zr = 3,000.

Figure 4는 $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 를 이용하여 단량체와 공단량체의 투입농도, 촉매함량, 공촉매/촉매 몰비 및 중합온도는 동일하게 유지하면서도, 중합시간을 10분에서 50분까지 변화시켜가면서 합성한 삼원공중합체의 중량 평균 분자량의 변화를 나타내었다. 중합시간이 20분일 때부터 분자량이 급격히 증가하였고, 중합시간이 50분일 때 분자량이 200,000 이상까지 도달하였다. 반면에 분자량 분포도는 반응시간이 10분에서 40분까지는 2.0 - 2.4 수준의 좁은 분포도를 보이다가, 중합시간이 50분일 때 갑자기 3.2 이상의 큰 증가현상을 보여준다.

Figure 5는 DSC를 이용하여 중합시간에 따른 T_m 을 측정할 결과이다. 중합 시간별 삼원공중합체의 T_m 은 80 - 90°C 수준이었다. 중합 시간이 변화더라도 T_m 은 눈에 띄는 차이 없이 비슷한 수준의 수치를 보여주었다. T_m 의 경우, 기존의 일반적인 저밀도 폴리에틸렌 보다 낮은 수준인데, 이 또한 공단량체의 도입에 따른 라멜라 결정 두께의 저하는 삼원공중합체의 녹는점 감소로 이어진다고 볼 수 있다.

삼원공중합체의 구조를 확인하기 위해 $^1\text{H NMR}$ 을 이용하였으며, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 삼원공중합체의 조성비는 에틸렌, 1-hexene 및 DVB가 각각 80%, 17% 및 3%로 분석되었다. 이는 삼원공중합체에서 주사슬이 되는 에틸렌이 가장 많이 함유된 것을 확인할 수 있으며, 그 다음으로 고급 α -올레핀인 1-hexene이 삼원공중합체 내에 많이 도입된 것을 확인할 수 있었다. 제 3 단량체인 DVB는 C_2 symmetry 촉매인 $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 와의 입체 장애로 인해 상대적으로 낮은 비율이 도입되었다. 1 - 2.5 ppm까지는 에틸렌과 1-hexene의 CH , CH_2 , CH_3 피크가 매우 강하게 나타나며 1.47 ppm에서는

1-hexene에 의한 α -수소 피크값이 나타났다. 또한, 상당히 많은 양의 CH , CH_2 , CH_3 기가 삼원공중합체 내에 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었고, 5.18 ppm과 5.61 ppm에서는 비닐기 피크가 나타나며 이것은 DVB 말단기에 포함되어있는 이중결합에 해당하는 것으로 파악된다. 6.63 ppm에서의 피크는 1-hexene 말단기에 의한 것으로 판단되었으며, 7.08 ppm과 7.22 ppm에서는 방향족 피크로 DVB의 벤젠기로 인해 스핀-스핀 갈라짐(Spin-spin splitting)이 관찰되었다. 그 외, 7.3 ppm에서 보이는 피크는 용매로 쓰이는 CDCl_3 에 의한 피크로 판단된다. 상기의 분석결과를 토대로 DVB가 도입된 삼원공중합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

본 연구를 통해 바깥 전자가 풍부한 다리구조의 메탈로센 촉매를 이용할 경우 더 효율적인 삼원공중합체를 합성할 수 있음을 알 수 있었고 $^1\text{H NMR}$ 을 통해 삼원공중합체인 poly(ethylene-ter-1-hexene-ter-divinylbenzene)의 구조를 확인할 수 있었다. 단량체의 투입농도를 변화시키면서 합성한 삼원공중합체의 수율 및 촉매활성도는 1-hexene이 0.8 mol/L, DVB가 0.2 mol/L일 때 가장 높은 수율과 촉매활성도를 나타내었다. 또한, DMA 분석을 통하여 1-hexene의 투입량이 0.8 mol/L일 때, T_g 값이 -50°C 이하로 관찰되어 우수한 저온 특성을 나타내는 것을 확인하여, 위 투입량을 중합조건 고정인자로 적용하였다.

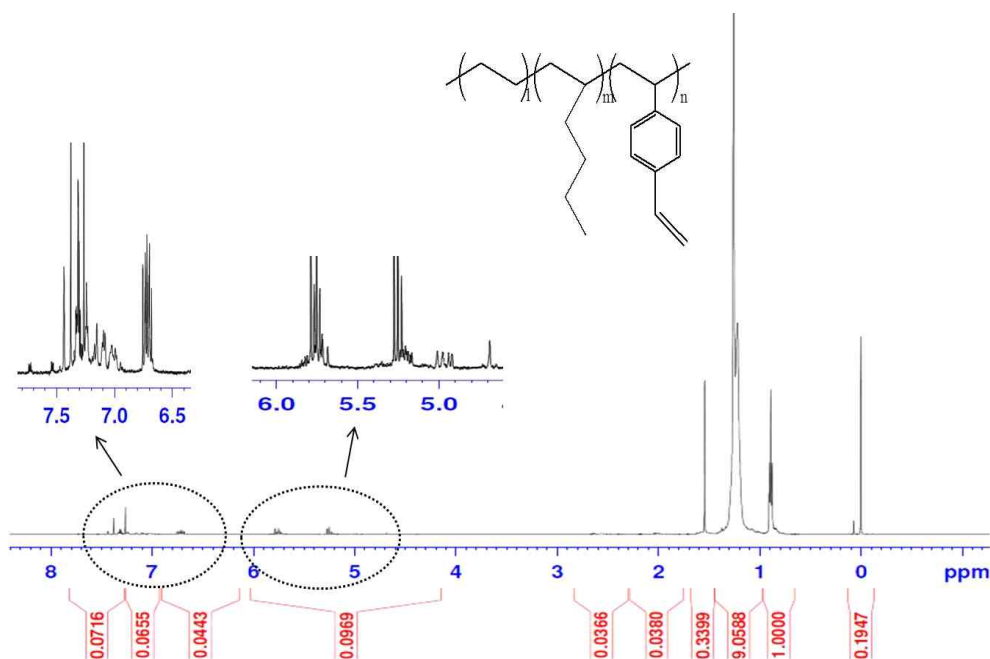


Figure 6. $^1\text{H NMR}$ spectrum of the terpolymer by Run 4.

공촉매/촉매 몰비의 최적 조건을 확인하기 위해 공촉매/촉매 몰비를 달리하면서 중합을 실시하였으며 몰비가 3,000 일 때 가장 높은 촉매 활성도를 얻을 수 있었다. 또한 몰비가 1,000 - 3,000 까지는 촉매 활성도가 꾸준히 증가하는 것을 확인하였고 4,000 이상일 경우는 공촉매에 미량으로 포함되어 있는 TMA 에 의해 촉매 활성이 방해된다는 사실을 확인할 수 있었다. 중합시간 변화에 따른 중량 평균 분자량의 변화를 확인한 결과 중합시간이 경과함에 따라 분자량은 일정수준까지 증가하였다. 특히, 중합시간이 50 분 일 때 삼원공중합체가 무정형이 된다는 사실을 확인하였다.

본 연구를 통해 합성한 삼원공중합체의 분자량은 110,000 - 200,000 수준이었고, 촉매 활성도는 반응조건에 따라 8,000 이상까지 나오는 매우 우수한 결과를 얻었다. 탄성유지온도 또한 -50°C 이하로 관찰되어 우수한 저온 특성을 확인하였으며, 관능기를 가지는 삼원 공중합체를 합성함으로써 향후에 관능기를 이용한 새로운 기능성 탄성체를 합성 및 연구할 수 있는 가능성을 확인하였다.

References

1. R. B. Stuart, M. N. Suzanne, R. T. David, "Coordination Polymers", RSC publishing, Cambridge CB4 0WF, UK (2009).
2. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and U. Giannini, "A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
3. D. S. Breslow and N. R. Newburg, "Bis-(Cyclopentadienyl)-titanium Dichloride-Alkylaluminum Complexes as Soluble Catalysts for the Polymerization of Ethylene", *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1959).
4. H. Sinn, W. Kaminsky, "Living Polymers on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts", *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
5. K. Weiss, U. Neugebuer, S. Blau, and H. J. Lang, "Untersuchungen von Polymerisations und Metathesereaktionen, Einfach und zweifach dimethylsilylen-verbrückte Metallocendichloride des Ti, Zr und Hf in der Ethen- und Propen-Polymerisation", *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
6. S. K. Noh, J. H. Jung, D. H. Lee, S. K. Park, and H. J. Kim, "Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin with Metallocene Catalyst: I. Effect of Catalyst", *J. Organomet. Chem.*, **592**, 147 (2000).
7. S. J. Park, W. J. Wang, S. Zhu, "Continuous solution copolymerization of ethylene with propylene using a constrained geometry catalyst system", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2203 (2000).
8. W. J. Wang, E. Kolodka, S. Zhu, Archie E. Hamilec, "Continuous solution copolymerization of ethylene and octene with constrained geometry metallocene catalyst", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **37**, 2949 (1999).
9. N. Naga, Y. Imanishi, "Copolymerization of Ethylene and 1,7-Octadiene, 1, 9-Decadiene with Zirconocene Catalysts", *Macromol. Chem. Phys.*, **203**, 2155 (2002).
10. Il. Kim, "Copolymerization of ethylene and 5-vinyl-2-norbornene by stereospecific metallocenes and epoxidation of the resulting copolymer", *React. Funct. Polym.*, **49**, 197 (2001).
11. K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, and I. Saeed, "Olefin Polymerization by Half-Titanocenes Containing η^2 -Pyrazolato Ligands-MAO Catalyst Systems", *Macromolecules*, **44**, 1986 (2011).
12. S. Machida, H. Shikuma, T. Tazaki, T. Tatsumi, and S. Kurokawa, U.S. Patent 5,608,009 (1997).
13. F. Bai, X. Yang and W. Huang, "Synthesis of Narrow or Monodisperse Poly(divinylbenzene) Microspheres by Distillation-Precipitation Polymerization", *Macromolecules*, **37**, 9746 (2004).
14. M. A. Da Silva, G. B. Galland, "Synthesis and Characterization of Ethylene-Propylene-1-Pentene Terpolymers", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **46**, 947~957 (2008).
15. G. R. Kim, J. W. Han, B. G. Cho, H. J. Kang, "Crystallization Characteristics of Metallocene Low Density Polyethylene", *Polymer (Korea)*, **25**, 833 (2001).
16. Jinzhu Tan, Y.J. Chao, Haifeng Wang, Jianming Gong, and J.W. Van Zee, "Chemical and mechanical stability of EPDM in a PEM fuel cell environment", *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 2072 (2009).
17. W. S. Kim, W. D. Kim, C. S. Woo and S.-S. Choi, "Effect of NR/BR Blends ratio and Oil Content on the Mechanical Properties of Rubber Isolator at Low Temperature", *Elastomer*, **39**, 95 (2004).