



## 도입된 High $\alpha$ -olefin의 사슬길이 변화에 따른 삼원공중합체 특성 변화

전동규 · 김태원\* · 김정수 · 김현기\*\* · 장영욱\*\*\* · 김동현†

한국생산기술연구원, \*육성화학, \*\*넥센타이어주, \*\*\*한양대학교 융합화학공학과  
접수일(2013년 9월 10일), 수정일(2013년 10월 21일), 게재확정일(2013년 10월 30일)

### Changes of Characteristic of Terpolymers according to the Chain Length of Incorporated High $\alpha$ -olefins

Dong Gyu Jeon, Tae Wan Kim\*, Jung Soo Kim, Hyun Ki Kim\*\*,  
Young Wook Chang\*\*\* and Dong Hyun Kim†

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,

\*\*\*Hanyang University, Ansan-si, Republic of Korea

(Received September 10, 2013, Revised October 21, 2013, Accepted October 30, 2013)

**요약** : 본 연구에서는 여러가지 메탈로센 촉매 및 trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate/triisobutylaluminium 공촉매 시스템을 이용하여 에틸렌, high  $\alpha$ -olefin 및 divinylbenzene으로 구성된 삼원공중합체를 중합하였다. 우선 삼원공중합체 중합에 있어서, 최적의 촉매를 확보하기 위해 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-SiMe<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 등의 메탈로센 촉매들과 trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate/triisobutylaluminium 공촉매 시스템을 이용하여 삼원공중합체의 촉매활성도, 분자량 및 분자량 분포도를 비교하였다. 공단량체로 투입되는 high  $\alpha$ -olefin의 사슬 길이 변화가 삼원공중합에 미치는 영향을 살펴보기 위해 여러 가지 중합 조건들은 동일하게 유지하면서 1-hexene, 1-octene, 1-decene 또는 1-dodecene을 도입한 삼원공중합체들을 각각 합성하였다. 이와 같이 준비한 삼원공중합체들의 화학 조성, 열적 특성 및 기계적 물성 등을 비교 분석하였다.

**ABSTRACT** : In this study, we prepared poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) using various metallocene catalysts with trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate/triisobutylaluminium cocatalysts system. We tried *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, *rac*-SiMe<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, and *rac*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> to choose optimum metallocene catalyst, comparing with catalytic activity, molecular weight, molecular weight distribution of the terpolymers. To study the effects of chain length of high  $\alpha$ -olefins on the terpolymerization, we synthesized the terpolymers using 1-hexene, 1-octene, 1-decene or 1-dodecene. We characterized chemical composition, thermal properties, and mechanical properties of the terpolymers.

**Keywords** : high  $\alpha$ -olefin, terpolymerization, divinylbenzene, metallocene catalyst

## I. 서론

메탈로센 촉매를 이용한 연구는 1980년대 중반 독일의 Kminsky 등에 의해 메탈로센 촉매를 이용한 연구가 본격적으로 시작되었으며 지글러-나타 촉매 대비 분자량과 분자량 분포도 및 입체규칙성 조절이 유용하다는 장점을 지니고 있어서 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>1-5</sup> 이러한 메탈로센 촉매를 이용한 배위중합의 여러 가지 중합 조건 변화에 따른 촉매 활성도와 중합체의 구조, 조성 및 물성 변화 등에 대한 연구는 상당수

진행되어 왔으나, 대다수의 연구가 에틸렌 또는 프로필렌과 high  $\alpha$ -olefin, 디엔모노머, 사이클로올레핀, 스티렌계 단량체 들 과의 이원공중합체에 관한 것이고 관능기를 가지는 방향족 단량체를 포함하는 삼원공중합체에 대한 연구는 많지 않다.<sup>6</sup>

에틸렌과 high  $\alpha$ -olefin과의 이원공중합체의 경우 사슬 길이 변화에 따라 조성, 분자량, 분자량 분포도, 밀도 등이 바뀌며, high  $\alpha$ -olefin의 긴 사슬은 중합체의 결정화도에 영향을 줘서 중합체의 열적, 기계적 물성 등에 영향을 주어 현재 상업화 되어 많은 주목을 받고 있다.<sup>7-8</sup>

양 말단에 비닐기를 지닌 divinylbenzene 또는 p-methylstyrene은 방향족 단량체로서 연속적인 그래프트 합성 반응을 통

† Corresponding Author. E-mail: [dhkim@kitech.re.kr](mailto:dhkim@kitech.re.kr)

해 다양한 기능성 단량체의 치환 및 사슬형성이 가능하다. Chung 등은 poly(ethylene-*ter*-propylene-*ter*-divinylbenzene) 삼원공중합체 및 Poly(ethylene-co-(*p*-MS))에 관한 연구 결과를 보고한 바 있다.<sup>9-10</sup>

본 연구는 메탈로센 촉매와 borate계 공촉매를 사용하여, 에틸렌과 high- $\alpha$ -olefin, divinylbenzene으로 구성된 삼원공중합에 관한 내용이며, 사슬 길이가 각기 다른 high  $\alpha$ -olefin(1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene)을 삼원공중합체 내에 도입하면서 그에 따른 삼원공중합체의 구조 및 특성 변화에 관하여 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 시약

중합 용매로는 톨루엔(Samchun Pure Chemical, 99.5%)을 사용하였으며 Na과 benzophenone을 투입한 후 증류장치를 이용하여 정제하였다.

삼원공중합체를 합성하기 위해서 에틸렌(대명가스), high  $\alpha$ -olefin(1-hexene(Aldrich 97%), 1-octene(Aldrich 94%), 1-decene(Aldrich 94%), 1-dodecene(Aldrich 95%)), 및 divinylbenzene(Aldrich 80%, 이하 DVB)를 사용하였다.

DVB는 5% NaOH 수용액 200 ml를 이용하여 3-4회 세척하여 단량체 내부에 포함되어 있는 중합 금지제를 제거한 뒤 증류수 200 ml로 3-4회 세척을 실시하였다. 증류수로 인해 남아있는 수분은 Magnesium sulfate(Samchun Pure Chemical, 98.5%)를 섞어 하루 동안 냉장 보관하여 제거하였다. 수분이 제거된 DVB는 CaH(Samchun Pure Chemical, 98.0%)를 넣은 후 감압 증류하여 정제하였다.

삼원공중합에 적절한 메탈로센 촉매 선정을 위하여 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(Aldrich), *rac*-SiMe<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(Aldrich), *rac*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(Aldrich)을 사용하였다. 공촉매로는 Tri-*iso*-butylaluminum(ACROS, 이하 TIBA)와 dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) Borate(Aldrich, 이하 DTPB)를 사용하였다.

또한, 속실렛을 이용한 중합체 정제를 위하여 *n*-헥센(Samchun Pure Chemical) 용매를 사용하였다.

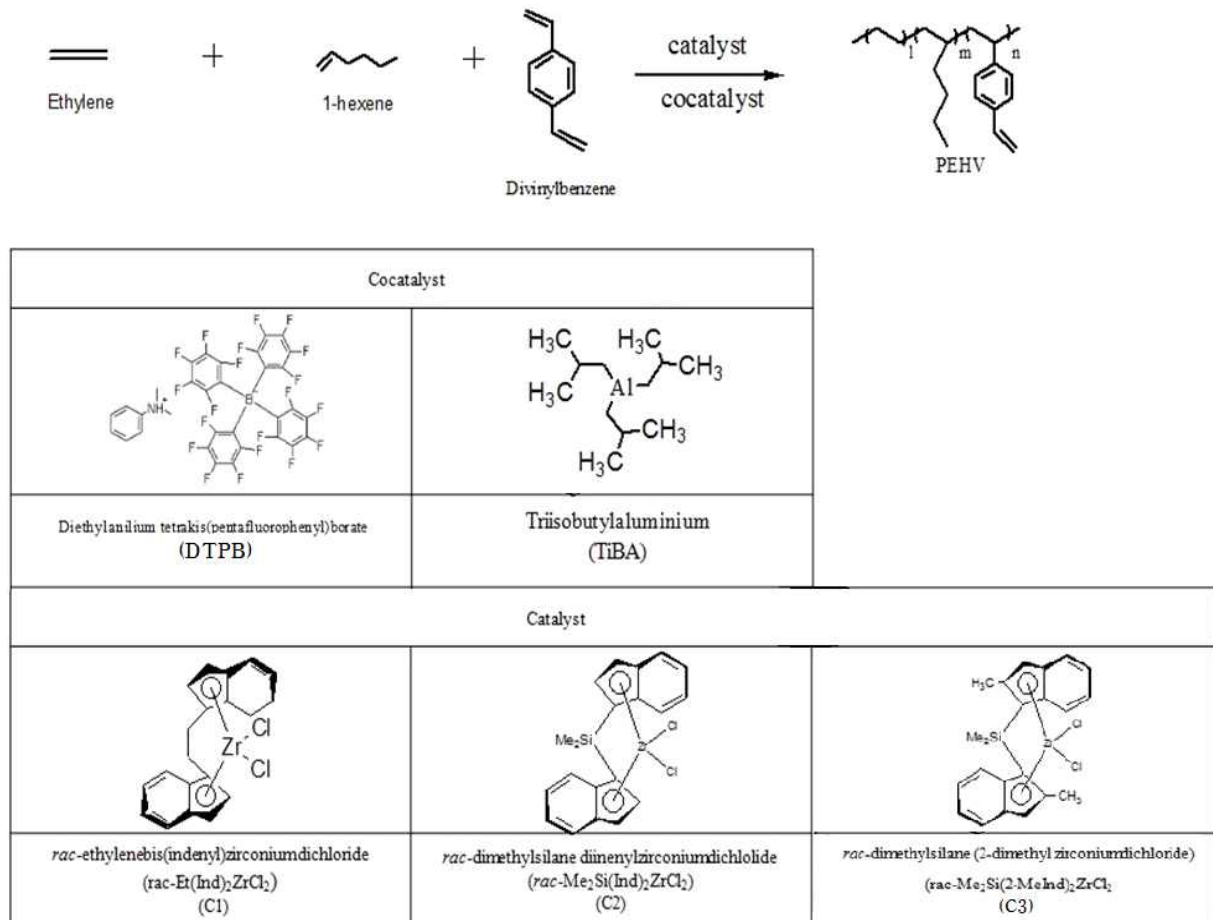


Figure 1. Synthetic procedures of the poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-divinylbenzene) with various catalysts.

## 2. 중합 및 정제 방법

모든 중합은 molecular sieve(4Å)와 산화망간(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 모두 제거한 고순도 N<sub>2</sub>가스가 주입된 300 ml 고압반응기(stainless steel autoclave)에서 진행하였다. 일정 온도에서 300 ml 반응기에 톨루엔 용매를 넣은 후, high  $\alpha$ -olefin(1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene), DVB를 차례로 주입하고, 톨루엔에 용해시킨 TIBA, DTPB 공촉매 및 메탈로센 촉매를 순서대로 주입하였다. 에틸렌 가스를 계속적으로 투입시켜 20분간 반응시킨 후 메탄올/HCl 수용액에 중합체를 넣어서 중합을 종결하고, 8시간 동안 진공오븐에서 건조시켰다. 건조된 중합물은 속실텍에 n-hexane 용매를 이용하여 polyethylene 단독 중합체를 제거 후 삼원공중합체를 얻을 수 있었다.

## 3. 측정 및 분석

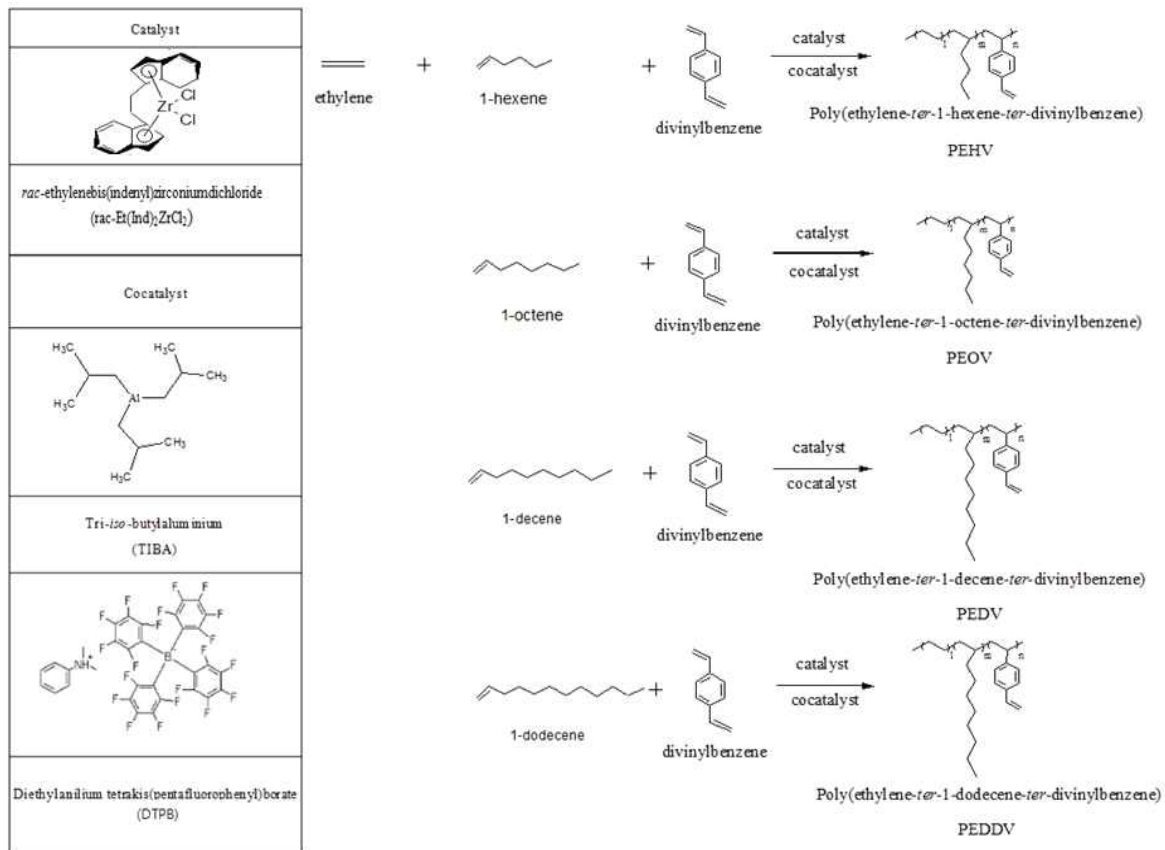
분자량 및 분자량 분포도를 측정하기 위하여 Polymer Laboratories사의 PL-GPC210 모델인 High-Temperature Gas Permeation Chromatography(HT-GPC)를 사용하였으며, 측정

시 용매는 1, 2, 4-trichlorobenzene(TCB)를 사용하였고, 유속은 1 cm<sup>3</sup>/min, 온도는 140 °C에서 진행하였고 기준 시료로는 폴리스티렌을 사용하였다.

구조 및 조성 파악을 위해서 Bruker사의 AVANCE 모델인 <sup>1</sup>H NMR(500 MHz)을 사용하였고, 50 °C에서 CDCl<sub>3</sub> 용매에 삼원공중합체를 용해시켜 분석을 진행 하였다. 녹는점과 결정화 온도를 측정 하기 위해서 TA Instruments사의 TA Q100 모델인 DSC를 사용하였으며, 측정 조건은 소량의 시료를 30-200 °C 구간에서 10 °C/min 의 속도로 분석하였다.

결정화도는 Rigaku 사의 D/MAX-2200V 모델인 Wide angle X-ray Diffractometer(WAXS)를 이용하였으며 Cu(40 kV, 40 mA), 2  $\theta$  기준으로 30-40 ° 범위 내에서 2 °/min의 속도로 측정 하였다.

기계적 강도는 Tinius Olsen사의 H5K-T모델인 Universal testing machine (UTM)을 사용하여 측정하였으며 ASTM D412 규격에 의거하여 측정 기준을 선정하였고, 비중은 KSM ISO 2781에 의거하여 ALFA MIRAGE 사의 MD-300S 모델을 이용하였으며 1 g 미만의 시편을 5 번씩 측정하여 평균치를 g/cm<sup>3</sup> 단위로 나타내었고, 경도는 ISO 868 기준에 의거하여 쥘워드 랩사의 CL-150M 모델을 이용하여 1 mm의 시편을 5 회씩 측정



**Figure 2.** Synthetic procedures of the terpolymers: PEHV, PEOV, PEDV and PEDDV.

**Table 1. Results of terpolymerization using various metallocene catalyst**

Run No. <sup>a</sup>	Catalyst <sup>b</sup>	Yield (g)	Catalytic activity <sup>c</sup>	Mw <sup>d</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	Mn <sup>d</sup> (x10 <sup>-3</sup> )	MWD <sup>d</sup>
1	C1	8.29	9948	143	47	3.0
2	C2	4.78	5736	44	44	3.1
3	C3	5.78	4624	125	37	3.3

<sup>a</sup> Polymerization conditions: 50 °C, 20 min, 500 rpm, 300 mL stainless autoclave, ethylene = 4 atm, 1-hexene = 0.8 mol/L, DVB = 0.2 mol/L, metallocene catalyst = 2.5 μmol, [Al]/[Zr] = 500, [B]/[Zr] = 1.5.

<sup>b</sup> C1 = *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, C2 = *rac*-SiMe<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, C3 = *rac*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

<sup>c</sup> kg of polymer/(mol of catalyst)·h.

<sup>d</sup> Determined by gel permeation chromatography.

**Table 2. Summary of terpolymerization of ethylene, high α-olefin, and DVB**

NAME <sup>a</sup>	Yield (g)	Catalytic activity <sup>b</sup>	M <sub>w</sub> <sup>c</sup> (X 10 <sup>-3</sup> )	M <sub>n</sub> <sup>c</sup> (X 10 <sup>-3</sup> )	MWD <sup>c</sup>	Composition(%) <sup>d</sup>		
						Ethylene	High α-olefin	DVB
PEHV	8.11	4726	131	41	3.2	78.6	19.8	1.6
PEOV	4.37	5244	121	39	3.1	85.0	14.1	0.9
PEDV	12.42	14904	107	31	3.4	85.3	13.7	1.0
PEDDV	3.50	4200	129	34	3.8	84.8	14.6	0.6

<sup>a</sup> Polymerization conditions: 60 °C, 20 min, 300 mL stainless steel autoclave, total volume of toluene = 100 mL, ethylene = 4 atm, high α-olefin = 0.8 mol/L, DVB = 0.2 mol/L, *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> = 2.5 μmol, [Al]/[Zr] = 500, [B]/[Zr] = 1.5.

<sup>b</sup> kg of polymer/(mol of catalyst)·h.

<sup>c</sup> Determined by gel permeation chromatography.

<sup>d</sup> Determined by gel <sup>1</sup>H NMR.

하여 평균치를 Shore A로 나타내었다.

### III. 결과 및 고찰

Figure 1은 삼원공중합에 가장 적절한 메탈로센 촉매를 선정하기 위하여 여러가지 메탈로센 촉매를 이용하여, 에틸렌과 1-hexene 및 DVB로 구성된 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-DVB) (이하 PEHV) 삼원공중합체를 합성하는 과정을 보여주는 구조도이다. 이 때 지르코늄 계 메탈로센 촉매인 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (이하 C1), *rac*-SiMe<sub>2</sub>(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (이하 C2), 및 *rac*-SiMe<sub>2</sub>(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (이하 C3)와 공촉매 시스템으로는 Tri-*iso*-butylaluminium (TIBA) /dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) Borate를 적용하였다. 합성한 삼원공중합체에 대해 메탈로센 촉매 종류에 따른 촉매 활성도, 분자량 특성 및 분자량 분포도의 비교 연구를 수행하였고 그 결과 Table 1과 같다. C1 촉매를 이용한 PEHV 중합 시 촉매 활성도가 가장 높음을 확인하였으며, 중량 평균 분자량은 143,000 g/mol 이었다. 본 중합 시스템에는 C1 촉매가 가장 적절한 촉매임을 확인하였고, C1 촉매를 이용하여 아래와 같은 여러 가지 연구를 수행하였다.

Figure 2는 high α-olefin의 사슬 길이가 삼원공중합에 미치는 영향을 살펴보기 위하여, 에틸렌과 여러 가지 high α-olefin (1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene) 및 DVB를 이용하여 poly(ethylene-*ter*-1-hexene-*ter*-DVB), poly(ethylene-*ter*-1-octene-*ter*-

-DVB), poly(ethylene-*ter*-1-decene-*ter*-DVB), 및 poly(ethylene-*ter*-1-dodecene-*ter*-DVB)를 합성하는 과정을 나타내는 구조도이다. 이 때 합성한 삼원공중합체들을 각각 PEHV, PEOV, PEDV, PEDDV로 명명 하였다.

Table 2는 high α-olefin의 사슬길이 변화에 따른 삼원공중합의 결과이다. 합성한 삼원공중합체들의 수율, 촉매 활성도, 분자량, 분자량 분포도 등을 분석하였으며, 이 때 단량체 투입 농도, 중합 온도, 중합 시간, 교반 속도 등의 주요 반응 변수들은 모두 동일하게 유지하였다. 촉매 활성도의 경우 모두 4,000 이상의 양호한 수치를 보였는데, 이는 C2 symmetry 촉매인 *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>에 존재하는 전자가 풍부한 인데닐 리간드가 지르코늄 금속 활성점에 전자밀도를 높여, 중심금속을 더욱 안정화 시킨 결과로 판단된다. 특히, high α-olefin 사슬 길이가 PEHV에서 PEOV, PEDV로 점차 증가할수록 촉매 활성도는 4,726에서 14,904까지 급격히 증가하는 양상을 보였으며 이는 전형적인 “comonomer effect”라고 판단할 수 있다. 다만, PEDDV의 경우 촉매 활성도가 현격하게 떨어졌는데 이는 투입된 1-dodecene의 사슬길이가 길어 반응계의 점도가 올라가고 중심 금속에 steric hindrance를 일으켜 촉매의 활성을 떨어뜨린 결과로 볼 수 있다.<sup>11</sup>

이러한 high α-olefin의 사슬길이 변화에 따른 삼원공중합의 촉매 활성도의 변화 경향성은 poly(ethylene-*ter*-high α-olefin-*ter*-p-methylstyrene) 삼원공중합체 연구 결과와 매우 유

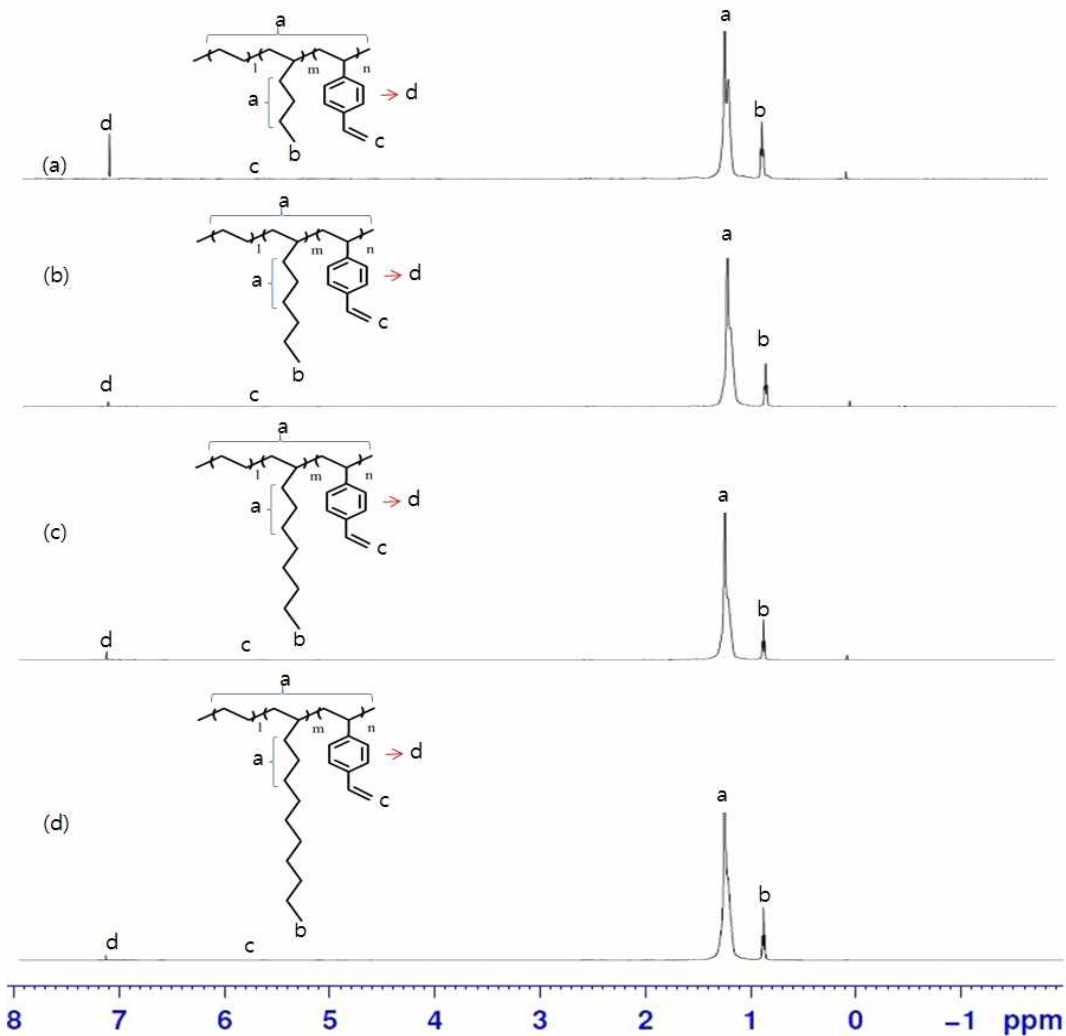


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra for (a) PEHV, (b) PEOV, (c) PEDV, and (d) PEDDV.

사한 경향성을 띄고 있지만 1-dodecene 을 이용한 삼원공중합체의 경우 분자량은 감소하지 않고 증가하는 모습을 나타냈다.<sup>12</sup>

Figure 3은 합성한 삼원공중합체들의 <sup>1</sup>H NMR spectra이다. 모든 spectra에서 공통적으로 1-1.5 ppm 까지는 에틸렌과 1-hexene의 CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> peak가 매우 강하게 나타나며, 이를 통해 상당히 많은 양의 CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>기가 삼원공중합체 내에 포함되어 있다는 사실을 알 수 있다. 또한, DVB의 방향족 peak는 7.1 ppm 에서 나타났다. DVB 말단기의 vinyl기 peak는 5.8 ppm에서 확인이 되었다. 위 분석 결과를 토대로 DVB가 성공적으로 도입된 삼원공중합체가 합성되었음을 알 수 있다.

Figure 4는 WAXS를 이용한 삼원공중합체의 결정화도 분석 데이터이다. 2θ 값이 19.5-20.0°에서 amorphous peak가 확인되었으며, 21.8°와 24.3°에서는 crystallization peak가 확인되었다. 삼원공중합체 내에 삽입된 high  $\alpha$ -olefin 사슬길이가 증가할수록 amorphous peak가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이를

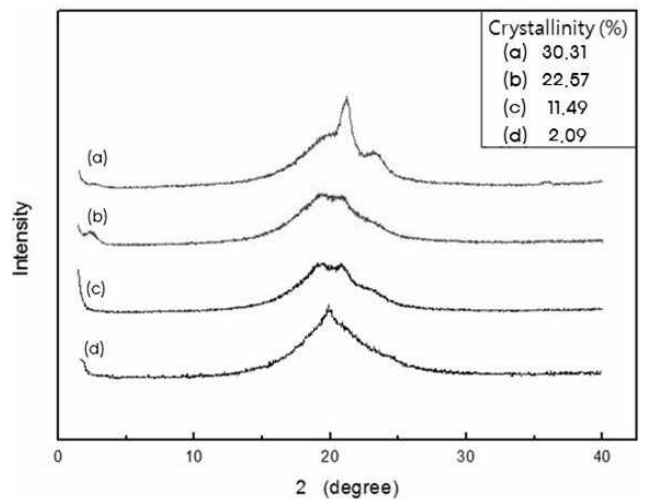


Figure 4. Wide-angle X-ray scattering data for (a) PEHV, (b) PEOV, (c) PEDV, and (d) PEDDV.

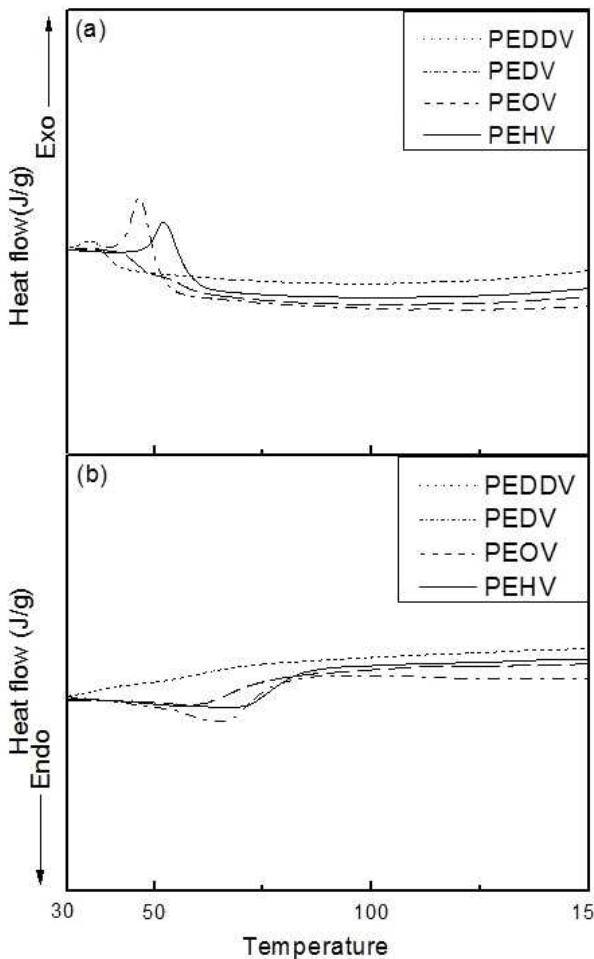


Figure 5. DSC (a) cooling and (b) melting thermograms of PEHV, PEOV, PEDV and PEDDV.

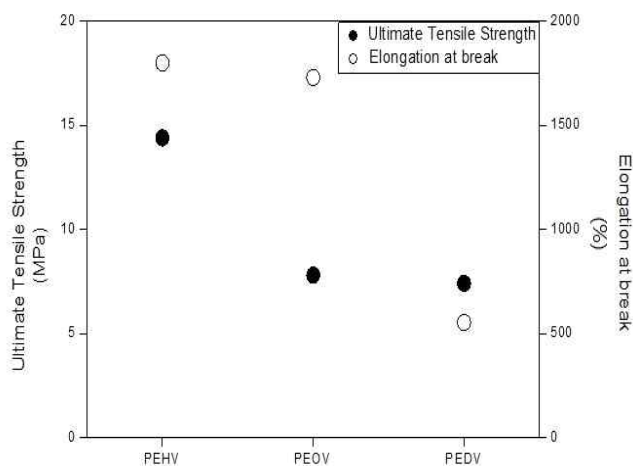


Figure 6. Ultimate tensile strength and elongation at break curves of (a) PEHV, (b) PEOV, and (c) PEDV.

통해 도입된 high  $\alpha$ -olefin의 결사슬 길이의 증가는 해당 삼원공중합체의 결정화도를 낮춘다는 사실을 알 수 있었다.

Figure 5은 DSC를 이용하여 삼원공중합체의  $T_m$ 과  $T_c$ 을 분석한 데이터이다. 삼원공중합체 내 도입된 high  $\alpha$ -olefin의 사슬 길이가 증가함에 따라  $T_m$ 과  $T_c$ 의 전체적인 경향성은 관찰되지 않았지만 PEDDV의 경우  $T_m$ 은 42.66 °C,  $T_c$ 는 35.82 °C로 다른 삼원공중합체 대비 낮은 온도를 나타내었고, 피크의 크기도 현저히 적어져 결정화도가 감소하였다는 사실을 알 수 있었다.

Figure 6는 도입된 high  $\alpha$ -olefin의 사슬길이 변화에 따른 삼원공중합체의 기계적 물성 변화를 나타내었다. 데이터를 보면 인장강도는 PEHV는 14.4 MPa, PEOV는 7.80 MPa, PEDV는 7.41 MPa로서 도입된 high  $\alpha$ -olefin의 사슬 길이가 길어질수록 강도가 감소함을 알 수 있었다. 신장율도 PEHV는 1,800%, PEOV는 1,730%, PEDV는 553%로 도입된 high  $\alpha$ -olefin의 사슬 길이가 길어질수록 역시 감소하는 경향을 나타내었다. PEDDV의 경우 상온에서 무정형의 반고체 상태로 시편제작이 매우 어려워 기계적 물성의 측정이 불가하였다.

#### IV. 결론

에틸렌과 1-hexene 및 DVB로 구성된 삼원공중합체의 중합에는  $rac$ -Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 촉매가 적정함을 확인하였다. 도입된 high  $\alpha$ -olefin 사슬 길이가 PEHV와 PEOV에서 PEDV로 점차 증가할수록 촉매활성도는 급격히 증가하는 양상을 보였으며 이는 전형적인 “comonomer effect”라고 판단할 수 있다. 다만, PEDDV의 경우 다른 삼원공중합체 대비 촉매 활성도가 현저하게 떨어졌는데 이는 투입된 1-dodecene의 사슬 길이가 길어 반응계의 점도가 올라가고 중심 금속에 steric hindrance를 일으켜 촉매의 활성을 떨어뜨린 결과로 볼 수 있다. 이러한 경향성은 poly(ethylene-ter-high  $\alpha$ -olefin-ter-p-methylstyrene) 삼원공중합체 연구 결과와 유사한 경향성을 띄고 있지만, 분자량 특성에서 PEDDV의 분자량은 다른 삼원공중합체들 대비 감소하지 않고 오히려 증가하는 모습을 나타냈다.

사슬 길이가 증가할수록 WAXS와 DSC 분석 결과, 삼원공중합체 내 도입된 high  $\alpha$ -olefin 사슬 길이가 길어질수록 결정성이 점차 감소하고 무정형에 가까운 특성을 띠는 사실을 알 수 있었다. 기계적 물성의 경우 1-hexene를 도입한 PEHV 삼원공중합체의 인장강도와 신장율이 가장 우수한 물성을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 다른 삼원공중합체와 비교하여 사슬 결가지가 짧아 결정화도가 크다는 점이 영향을 미친 것으로 사료된다.

#### 감사

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. 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).
2. F. Fernanda, E. Nunes, and B. G. Griselda, "<sup>13</sup>Carbon Nuclear Magnetic Resonance of Ethylene-Propylene-1-hexene Terpolymers", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 2474 (2004).
3. G. B. Galland, F. F. N. Escher, L. F. da Silva, M.M.D. Forte, and R. Quijada, "Ethylene-propylene- $\alpha$ -olefin terpolymers, thermal and mechanical properties" *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3827 (2007).
4. 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).
5. G. Maurizio, P. Fabrizio, F. Ofelia, C. Isabella, and D. Mara, "Ethene/Propene Copolymerization with High Product of Reactivity Ratios from a Single Center, Metallocene-Based Catalytic System", *M. Ital. Macromol.*, **31**, 3409 (1998).
6. K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. J. Lang, "Untersuchungen von Polymerisationen 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).
7. A. G. Simanke, G. B. Galland, L. Freitas, J. A. H. da Jornada, R. Quijada, R. S. Mauler, "Influence of the comonomer content on the thermal and dynamic mechanical properties of metallocene ethylene/1-octene copolymers", *Polymer.*, **40**, 5489 (1999).
8. R. Guimarães, F. C. Stedile and H.Z. dos S. João, "Ethylene polymerization with catalyst systems based on supported metallocenes with varying steric hindrance", *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **206**, 353 (2003).
9. J. Y. Dong, H. Hong, T. C. Chung, H. C. Wang, and S. Datta, "Synthesis of Linear Polyolefin Elastomers Containing Divinylbenzene Units and Applications in Cross-Linking, Functionalization, and Graft Reactions", *Macromolecules*, **36**, 6000 (2003).
10. T. C. Chung, H. L. Lu, and R. D. Ding, "Synthesis of Polyethylene-g-polystyrene and Polyethylene-g-poly(p-methylstyrene) Graft Copolymers". *Macromolecules*, **30**, 1272 (1997).
11. J. S. Oh, B. Y. Lee and T. H. Park, "Recycling of Methylaluminoxane (MAO) Cocatalyst in Ethylene Polymerization with Supported Metallocene Catalyst", *Kor. J. Chem. Eng.*, **21**, 110 (2004).
12. T. W. Kim, H. K. Kim, J. C. Lee, N. H. Park, U. R. Cho, D. H. Kim, "A study on the preparation of poly(ethylene-ter-high  $\alpha$  olefin-ter-styrenic monomer) and their properties", *Elast. Comp.*, **47**, 329 (2012).