



Preparation of Novel Quaternary Plastomers with Extremely Low Glass Transition Temperature

Jin Hoon Kim^{**}, Jung Soo Kim^{***}, Min Seong Kim^{**}, Ki Bum Kim^{****}, Hong Joo Yang^{****},
Sung Chul Ha^{****}, Young-Wook Chang^{**}, and Dong Hyun Kim^{*†}

^{*}Department of Human and Culture Convergence Technology R&BD Group, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

^{**}Department of Fusion Chemical Engineering, Hanyang University

^{***}Department of Packaging, Yonsei University

^{****}SR Technopack Co., Ltd

(Received July 14, 2016, Revised August 2, 2016, Accepted August 5, 2016)

Abstract: In this study, novel quaternary plastomers consisting of ethylene, 1-hexene, high α -olefin, and divinylbenzene were prepared using Zr metallocene catalyst, borate type cocatalyst, and tri-isobutylaluminium. The molar ratio changes of 1-hexene and high α -olefin (1-octene, 1-decene, and 1-dodecene) had an effect on the properties of the quaternary plastomers. The structure of the quaternary plastomers was characterized using ¹H NMR. Molecular weight properties, crystallinity, and thermal properties of the plastomers were determined by GPC, WAXS, and DMA, respectively. Compared with the terpolymers prepared in our previous study, molecular weight and molecular weight distribution of the quaternary polymers were very similar, whereas glass transition temperature (T_g) was very low. Also, hardness and tensile properties of the quaternary plastomers were measured.

Keywords: metallocene catalyst, plastomers, glass transition temperature, quaternary polymer

Introduction

메탈로센 촉매는 시클로펜타디에닐(cyclopentadienyl, Cp) 기와 인데닐(Indenyl, Ind) 기 등이 주기율표상의 IV 그룹의 전이 금속과 리간드 결합하여 형성된 유기금속 착물을 일컫는다. 불균일성인 Ziegler-Natta 촉매계는 전이 금속 일부만 활성점으로 작용하는데 비해, 균일성인 메탈로센 촉매에서는 전이 금속 대부분이 활성점으로 작용하여 더 높은 중합 활성을 나타낸다. 또한, Ziegler-Natta 촉매는 다양한 활성점을 가지지만 메탈로센 촉매는 단일 활성점을 가지므로 상대적으로 분자량 분포도가 좁은 중합체나 조성이 균일한 공중합체를 제조할 수 있고, 입체규칙성 조절이 용이하다는 장점이 있다. 이러한 장점들로 인해 메탈로센 촉매를 이용한 폴리올레핀의 합성이 상업적으로 중요한 입지를 차지하고 있다.¹⁻⁷

1950년대에 이르러 처음으로 올레핀 중합이 가능한 촉매로서 Cp₂TiCl₂와 Et₃Al 혹은 Et₂AlCl 공촉매가 보고 되었으며,^{8,9} 1980년대에 Kaminsky와 Sinn 등에 의해 본격적으로 연구가 시작되었고, 이후 많은 연구가 진행되어 왔다. 메탈로센 촉매를 이용한 배위중합의 여러 가지 중합 조건에 따른 촉매 활성도와 중합체 구조, 조성 및 물성 변화 등에 관한 연구는

많이 진행되었지만 대다수의 연구가 에틸렌, 프로필렌 및 high α -olefin, 디엔모노머, 사이클로올레핀, 스티렌계 단량체들과의 이원공중합체에 관한 것으로서 삼원공중합체나 사원공중합체에 관련한 연구는 매우 드물다.^{10,11}

제 3의 단량체로 양 말단에 비닐기를 지닌 divinylbenzene (DVB)를 적용한 선형구조의 삼원공중합체의 합성은 매우 난이도가 높다고 알려져 있으며, 촉매의 종류에 좌우되는 경향을 보여주었다. 비다리 구조의 Cp₂ZrCl₂는 small open active site를 지녔기 때문에 도입할 수 있는 DVB 함량이 매우 미량 이었고, large open reactive site의 [C₅Me₄(SiMe₂NtBu)]TiCl₂ 촉매를 사용할 경우 가교 구조나 가지 구조의 삼원공중합체가 주로 합성된다는 연구결과가 있다.¹²

엘라스토머는 외력을 가하면 늘어나고 외력을 제거하면 원래의 길이로 돌아가는 탄성 및 가역적 변형 특성을 가지고 있는 고분자 화합물을 말한다. 이와 반대로 상온에서 소성을 보이면서, 외력에 의해 파괴되지 않고 변형되고 외력이 제거된 후에도 변형이 유지되는 물질을 플라스틱머(소성중합체)라고 한다. 최근까지 에틸렌 또는 프로필렌과 high α -olefin의 블렌드를 통한 플라스틱머 제조나 메탈로센 촉매를 통한 poly(ethylene-co-butene 또는 ethylene-co-octene) 플라스틱머 합성 등의 연구가 진행되어 왔지만 사슬길이가 더 긴 high α -olefin

[†]Corresponding author E-mail: dhkim@kitech.re.kr

의 플라스틱 공중합체 합성 연구는 많지 않다.^{13,14}

과거 수행된 연구에서는 삼원공중합체에 투입되는 high α -olefin의 사슬 길이가 길어질수록 낮은 유리전이 온도를 나타내었고, 인장강도는 다소 감소되는 경향을 보였다.¹⁵ 본 연구는 메탈로센 촉매와 borate계 공촉매를 사용하여 에틸렌, DVB의 투입 함량을 고정하고, C8에서 C12까지의 사슬을 보유한 high α -olefin (1-octene, 1-decene, 또는 1-dodecene)과 1-hexene의 몰 비율을 달리한 새로운 사원공중합체 플라스틱을 합성하였다. 몰 비율에 따른 사원공중합체의 분자량 특성, 분자 구조, 열적 성질, 인장 특성 및 결정화도 변화 등을 확인하였다.

Experimental

1. 시약

중합용매로는 toluene (Samchun Pure Chemical, 99.5%)을 사용하였으며 molecular sieve로 수분을 충분히 제거한 뒤 사용하였다. 공중합체를 합성하기 위하여 에틸렌 (대명가스), 1-hexene (Aldrich, 97%), 1-octene (Aldrich, 94%), 1-decene (Aldrich, 94%), 1-dodecene (Aldrich, 95%) 및 DVB (Aldrich, 80%)를 사용하였다. 모든 단량체는 aluminum oxide 컬럼을 통해 중합금지제를 제거한 뒤 calcium hydride로 수분을 제거하여 사용하였다.

메탈로센 촉매는 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ (Aldrich, 이하 Zr)를 구입하여 사용하였고, 촉매를 활성화시키기 위한 공촉매로는 Triisobutylaluminium (Aldrich, 이하 TIBA, Al)과 Trityl tetrakis(pentafluorophenyl)borate (ACROS, 이하 Borate, B)를 이용하였다. 또한 속실렛을 이용한 중합체 정제를 위하여 n-hexane (Samchun Pure Chemical) 용매를 사용하였다.

2. 정제 및 중합 방법

모든 정제 및 중합 과정은 molecular sieve (4 Å)와 산화망간(II) 컬럼을 통과시켜 수분과 산소를 모두 제거한 고순도 질소가스(대명가스) 분위기 하에서 행하여 졌다. 수분에 민감한 촉매를 다룰 때에는 수분과 공기가 차단된 글러브 박스를 사용하였다.

중합과정은 다음과 같았다. 질소 분위기의 50 °C의 300 mL 반응기에 일정량의 toluene 용매를 넣고, 1-hexene과 high α -olefin (1-octene, 1-decene, 1-dodecene)을 주입한 뒤 DVB를 투입하였다. 공중합체의 경우 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene 중 하나의 단량체를 투입하였다. 단량체 투입을 완료하면 공촉매인 TIBA와 borate를 투입한 후 마지막으로 메탈로센 촉매를 반응기에 주입시킨 뒤 에틸렌 가스를 4 atm으로 투입시키면서 20분 동안 중합을 진행하였다.

중합이 완료되면 메탄올/HCl 수용액에 중합체를 넣어서 중합을 종결시킨 뒤 진공오븐에서 8시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체는 속실렛 장치를 이용하여 n-hexane 용매로 추출하고 건조시킴으로써 n-hexane에 완전히 녹는 정제된 비가교 형태의 공중합체를 최종적으로 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, 측정시 용매는 1,2,4-trichlorobenzene (TCB)를 사용하였고, 유속은 1 cm³/min, 온도는 140 °C에서 진행하였고 기준 시료로는 폴리스티렌을 사용하였다.

공중합체의 구조 및 조성 파악을 위해서 Bruker사의 AVANCE 모델인 ¹H NMR (500 MHz)을 사용하였고, 50 °C에서 CDCl₃ 용매에 공중합체를 용해시켜 분석을 진행 하였다. 녹는점과 결정화 온도를 측정하기 위해서 TA Instruments사의 TA Q100 모델인 DSC를 사용하였으며, 측정 조건은 소량의 시료를 30~200 °C 구간에서 10 °C/min의 속도로 분석하였다.

공중합체의 결정화도는 Rigaku사의 D/MAX-2200V 모델인 Wide angle X-ray Diffractometer (WAXS)를 이용하였으며 Cu (40 kV, 40 mA), 2θ 기준으로 30~40° 범위 내에서 2°/min의 속도로 측정하였다.

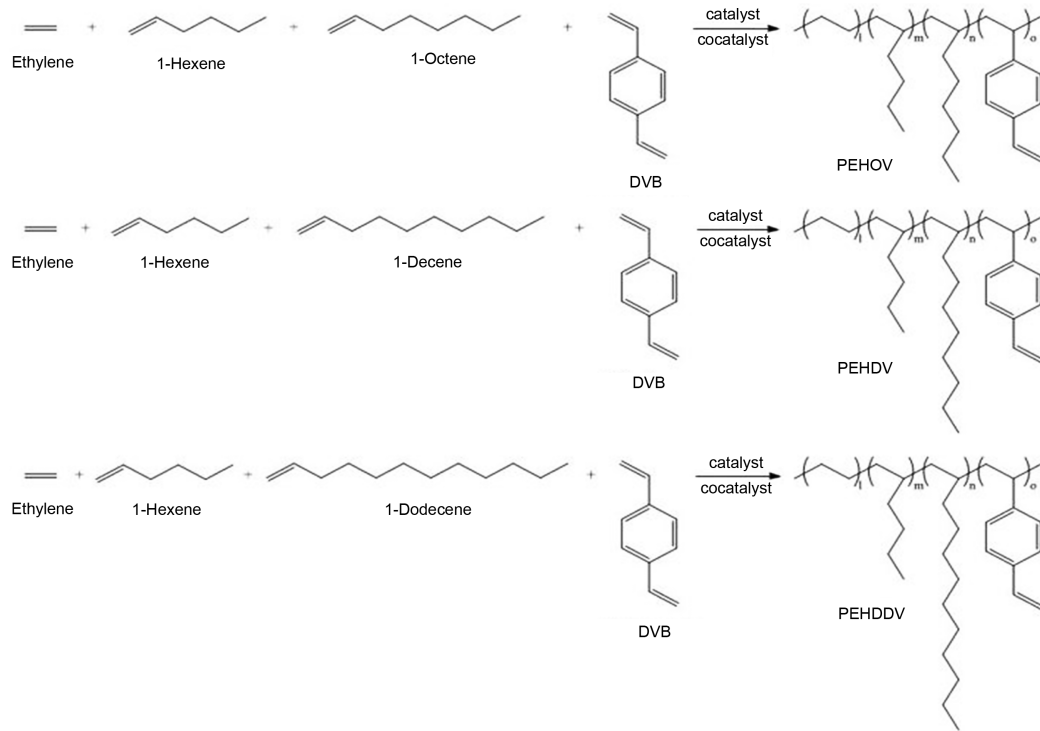
인장특성은 Tinius Olsen사의 H5K-T모델인 Universal testing machine (UTM)을 사용하여 측정하였으며 ASTM D412 규격에 의거하여 측정하였다. 비중은 KSM ISO 2781에 의거하여 ALFA MIRAGE사의 MD-300S 모델을 이용하였으며 1 g 미만의 시편을 5번씩 측정하여 평균치를 g/cm³ 단위로 나타내었다. 경도는 ISO 868 기준에 의거하여 (주)위드랩사의 CL-150M 모델을 이용하여 1 mm의 시편을 5회씩 측정하여 평균치는 Shore A로 나타내었다.

4. 촉매 활성도 측정방법

공중합체의 최종 수득량(kg)을 촉매의 몰(mol)과 시간(hr)으로 나누어 계산하면 촉매 활성도 값을 알 수 있다.

Results and Discussion

Figure 1은 지르코늄계 메탈로센 촉매인 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 촉매와 공촉매인 Borate 및 TIBA를 이용하여 에틸렌, 1-hexene, high α -olefin (1-octene, 1-decene, 1-dodecene) 및 DVB로 구성된 사원공중합체를 제조하는 합성과정을 나타내었다. 이 때 사원공중합체들의 명칭을 약어로 PEHOV, PEHDV, PEHDDV로 각각 명명하였다.



Catalyst	Cocatalyst	
<i>rac</i> -ethylenebis(indenyl) zirconium dichloride (<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂)	Triisobutylaluminium (TIBA)	Trityl tetrakis(pentafluoro-phenyl)borate

Figure 1. Synthetic procedures of the quaternary plastomers: PEHOV, PEHDV, and PEHDDV.

과거 수행된 연구에서 메탈로센 촉매 종류에 따른 촉매 활성도, 분자량 특성 및 분자량 분포도를 분석하였고, 그 결과 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 메탈로센 촉매로 중합 시 촉매 활성도가 가장 높음을 확인하였다.¹⁵ C2 symmetry 촉매인 지르코노센 촉매에 있는 전자가 풍부한 인데닐 리간드에 의해 중합 활성점의 전자밀도를 높여 양이온적 성질의 중심 전이금속을 더욱 안정화 시키기 때문에 비교적 높은 수준의 촉매 활성도를 얻을 수 있었다고 판단된다.

중합에 영향을 미치는 중합온도, 중합시간, 교반 속도, 단량체 투입량, 촉매 함량, 공촉매/촉매 몰비 등의 중합인자들을 최적의 촉매 활성도를 갖는 조건으로 high α -olefin의 종류 및 투입 비율을 변화시켜서 공중합체들을 합성하였고, 그에 따른 촉매 활성도를 Table 1에 나타내었다.^{15,17} 공단량체인 high α -olefin이 중심금속 활성점 주위의 용해도를 증가시켜 단량체들의 더 많은 삽입을 유도하여 촉매 활성도를 향상시키는

“Comonomer effect”에 의해 사슬길이가 길어질수록 촉매 활성도가 급격히 증가하였지만 PEDDV의 경우 반응계의 점도를 높이고, 동시에 중심 금속에 steric hindrance를 발생시켜 촉매 활성이 저하 되었다는 것을 확인할 수 있었다.^{18,19}

사원공중합체는 1-hexene과 high α -olefin의 투입 몰농도 비율을 3:1, 1:1, 1:3 비율로 해서 합성하였다. 중합 결과에 따르면 사원공중합체에서 1-hexene 투입비가 일정할 때, 첨가되는 high α -olefin이 1-octene, 1-decene, 1-dodecene으로 사슬 길이가 길어짐에 따라 촉매 활성도가 증가되는 경향성을 보였다. 또한, 1-hexene 대비 high α -olefin의 몰 비율이 증가하면 촉매 활성도가 역시 증가하였다. 이러한 현상은 “Comonomer effect”에 기인한다고 판단된다.

Table 2는 GPC (gel permeation chromatography) 를 통해 사원공중합체의 분자량과 분자량 분포도를 측정된 결과이다. 수 평균 분자량은 50,000~64,000 g/mol 수준으로 측정되었고, 중

Table 1. Summary of Polymerization of Ethylene, High α -olefin, and DVB

Name ^a	Monomer (Mol/L)						Catalytic activity ^b	Composition ^c		
	Ethylene	1-hexene	1-octene	1-decene	1-dodecene	DVB		Ethylene (mol %)	High α -olefin (mol %)	DVB (mol %)
PEHV	0.4	0.8				0.2	4726	78.6	19.8	1.6
PEOV	0.4		0.8			0.2	5244	85.0	14.1	0.9
PEDV	0.4			0.8		0.2	14904	85.3	13.7	1.0
PEDDV	0.4				0.8	0.2	4200	84.8	14.6	0.6
PEHOV(31)	0.4	0.6	0.2	–	–	0.2	5208	81.3	18.5	0.2
PEHOV(11)	0.4	0.4	0.4	–	–	0.2	6344	82.1	17.7	0.3
PEHOV(13)	0.4	0.2	0.6	–	–	0.2	7036	80.6	19.0	0.4
PEHDV(31)	0.4	0.6	–	0.2	–	0.2	5592	79.8	19.9	0.3
PEHDV(11)	0.4	0.4	–	0.4	–	0.2	6964	80.2	19.4	0.4
PEHDV(13)	0.4	0.2	–	0.6	–	0.2	7584	79.1	20.5	0.4
PEHDDV(31)	0.4	0.6	–	–	0.2	0.2	6132	80.3	19.3	0.4
PEHDDV(11)	0.4	0.4	–	–	0.4	0.2	7016	81.2	18.5	0.3
PEHDDV(13)	0.4	0.2	–	–	0.6	0.2	7872	80.6	19.1	0.3

^aPolymerization conditions: 50 °C, 20 min, 300 mL stainless autoclave, 500 rpm, catalyst (Zr)=2.5 μ mol, [B]/[Zr]=1.5, and [Al]/[Zr]=500.

^bKg of polymer/(mol of catalyst·h).

^cDetermined by ¹H NMR.

Table 2. Characteristics of Molecular Weight of the Quaternary Plastomers

Name	M _w ^a ($\times 10^3$ g/mol)	M _n ^a ($\times 10^3$ g/mol)	MWD ^a
PEHOV(31)	125	54	2.2
PEHOV(11)	118	51	2.3
PEHOV(13)	126	53	2.4
PEHDV(31)	134	64	2.1
PEHDV(11)	125	52	2.4
PEHDV(13)	125	54	2.3
PEHDDV(31)	130	55	2.3
PEHDDV(11)	121	51	2.4
PEHDDV(13)	128	50	2.5

^aDetermined by gel permeation chromatography.

량 평균 분자량은 118,000~134,000 g/mol 사이의 범위에서 측정되었고 공단량체의 몰농도 비율에 따른 경향성은 1-hexene 과 high α -olefin의 투입비율이 1:1 일 때가 가장 낮게 측정되었다. 또한, high α -olefin의 사슬길이가 증가함에 따라 분자량이 감소하는 경향이 나타났다. 분자량 분포도는 2.1~2.5 수준의 좁은 분자량 분포도를 나타냈는데, 이는 단일 활성점을 가지는 메탈로센 촉매에 의해 기인한 것으로 판단된다. 결과적으로 분자량 분포도와 분자량은 삼원공중합체와의 특성과 큰 차이를 보이지 않았다.

Figure 2는 합성된 PEHDDV의 ¹H NMR를 통한 구조분석 데이터를 나타낸 것이다. 1~1.5 ppm까지는 에틸렌과 1-hexene, high α -olefin의 CH, CH₂, CH₃ 특성 피크이며 매우 강하게 나타난다. 이를 통해 사원공중합체 내에 상당한 양의 CH, CH₂,

CH₃기가 포함되어 있다는 것을 알 수 있다. DVB 말단의 vinyl기 및 방향족 특성 피크들은 각각 5.7 ppm과 6.7 ppm 부근에서 나타났다. 이를 통해서 도입이 쉽지 않은 DVB가 도입되어 성공적으로 사원공중합체가 합성되었음을 알 수 있다.

Figure 3는 WAXS를 이용한 사원공중합체의 결정화도 분석 결과이다. 19.5~20.0°에서 amorphous peak가 확인되었고, crystallization peak는 21.8~24.3°에서 확인되었다. 사원공중합체에서 1-dodecene의 함량이 증가할수록 무정형 영역의 피크는 증가하고 결정성 영역에 해당하는 피크가 점차 감소함을 확인 할 수 있다. 이를 통해 high α -olefin에 의해 사원공중합체 내의 crystalline 영역이 감소된다는 사실을 알 수 있다.¹⁵⁻¹⁷

Table 3는 사원공중합체의 단량체 함량에 따른 DMA 분석 결과이다. Table 3는 사원공중합체의 유리전이온도를 나타내었는데 모든 사원공중합체에서 high α -olefin 함량이 증가할수록 T_g가 감소하는 것이 확인되었다. 사슬길이가 가장 긴 high α -olefin이 포함된 PEHDDV가 가장 낮았고 사슬길이가 짧아질수록 T_g 값은 증가하였다. 전체적으로 일반적 수준의 플라스틱 대비 낮은 수준의 유리전이온도를 나타내었고 특히, PEDDV의 경우는 -50 °C 이하의 매우 낮은 유리전이온도를 나타내었다. 사원공중합체 몰 비율에 따른 tan δ 값은 각각의 해당하는 삼원공중합체의 중간 수준의 값을 가지고 있는 것이 확인되었다.

Table 4와 Figure 4는 사원공중합체 함량에 따른 인장특성, 밀도, 경도를 나타낸 것이다. 사원공중합체를 구성하는 high α -olefin의 사슬길이가 증가함에 따라 인장강도는 감소하는 경향을 보여주었고, 같은 high α -olefin 일 때 1-hexene 몰 비율

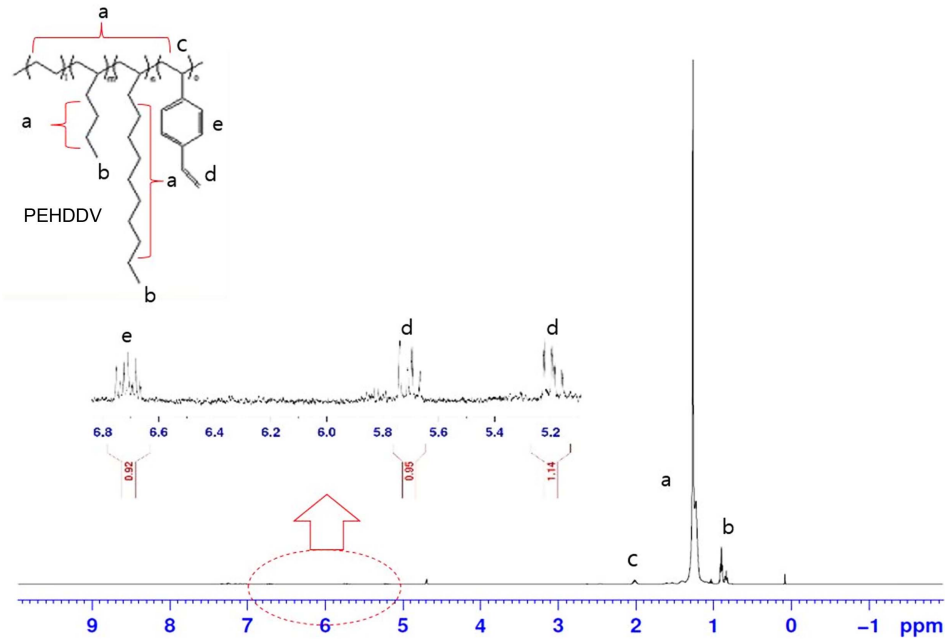


Figure 2. ¹H NMR spectrum of poly(ethylene-co-1-hexene-co-dodecene-co-divinylbenzene) (PEHDDV).

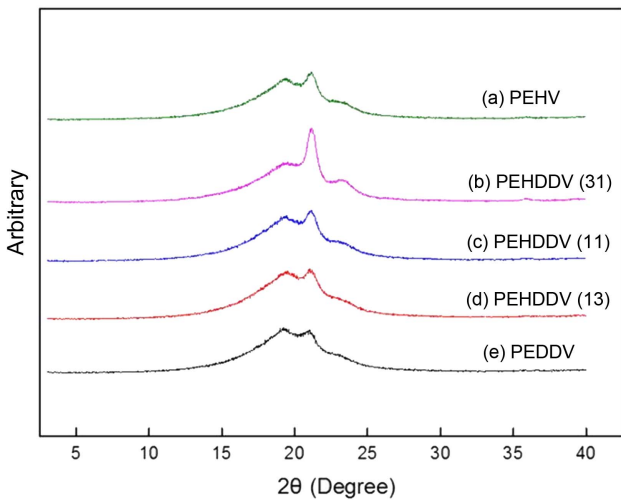


Figure 3. Wide-angle X-ray scattering data for (a) PEHV, (b) PEHDDV (31), (c) PEHDDV (11), (d) PEHDDV (13), and (e) PEDDV.

이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향이 나타났다. 이는 사원공중합체 내에 상대적으로 사슬 길이가 짧은 1-hexene 몰 비율이 증가할수록 인장강도가 향상된다는 것을 보여준다. 반면에 신장률의 경우 1-hexene의 몰 비율이 증가함에 따라 감소되는 것을 확인 할 수 있다.

밀도의 경우 high α -olefin의 몰 비율에 따른 뚜렷한 경향성은 없었으며, 약 0.822~0.912 g/cm³의 값으로 일반적인 저밀도 폴리에틸렌보다 낮은 수준이었다. 이는 high α -olefin의 긴 곁가지 사슬에 의해 라멜라 결정영역이 감소하고 상대적으로 고분자의 비결정성 영역이 증가함에 따라 발생하는 현상에 기

Table 3. Thermal Properties of the Quaternary Plastomers

Name	T _g (°C) ^a	Tan δ^a
PEHOV(31)	-32.0	0.25
PEHOV(11)	-33.6	0.24
PEHOV(13)	-36.5	0.24
PEHDV(31)	-34.5	0.23
PEHDV(11)	-38.1	0.27
PEHDV(13)	-40.9	0.24
PEHDDV(31)	-49.1	0.22
PEHDDV(11)	-52.1	0.23
PEHDDV(13)	-54.3	0.23

^aDetermined by dynamic mechanical analysis.

Table 4. Tensile Properties, Density, and Shore Hardness of the Quaternary Plastomers

Name	Ultimate tensile strength ^a (MPa)	Elongation at break ^a (%)	Density ^b (g/cm ³)	Shore A ^c
PEHOV(31)	20.8	1340	0.894	78
PEHOV(11)	20.5	1430	0.890	68
PEHOV(13)	19.1	1870	0.881	63
PEHDV(31)	20.6	1900	0.875	69
PEHDV(11)	19.7	1750	0.862	67
PEHDV(13)	19.2	1870	0.822	61
PEHDDV(31)	18.4	1470	0.875	64
PEHDDV(11)	17.8	1640	0.912	61
PEHDDV(13)	17.2	1780	0.895	56

^aDetermined by ultimate tensile machine.

^bDetermined by density meter.

^cDetermined by hardness measurer.

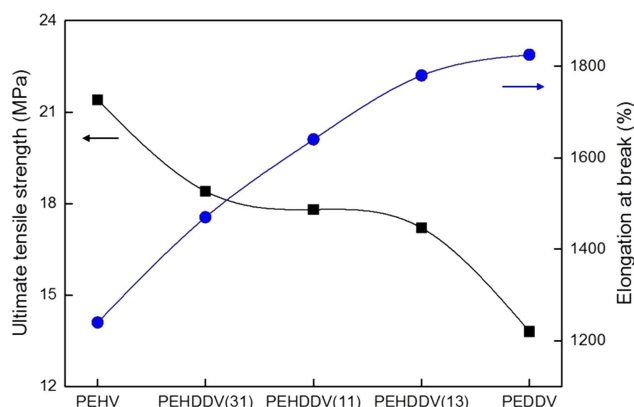


Figure 4. Ultimate tensile strength and elongation at break of PEHV, PEHDDV (31), PEHDDV (11), PEHDDV (13), and PEDDV.

인한다. 반면에 경도의 경우 high α -olefin의 몰 비율이 증가함에 따라 감소하는 것이 확인된다.¹⁷

Conclusion

본 연구에서는 메탈로센 촉매인 rac -Et(Ind)₂ZrCl₂와 공축매 시스템을 이용하여 에틸렌, 1-hexene, high α -olefin (1-octene, 1-decene, 1-dodecene), DVB으로 구성된 새로운 구조의 사원공중합체를 합성하였다. 투입한 1-hexene과 high α -olefin 몰 비율이 촉매 활성도, 분자량 및 분자량 분포도, 분자구조 등에 미치는 영향을 연구하였고, 인장특성 및 열적 거동도 분석하였다. High α -olefin의 사슬길이가 증가함에 따라 촉매 활성도가 증가되는 양상이 나타났는데 이는 전형적인 “comonomer effect”에 기인하는 것이다. WAXS 분석을 통해 사원공중합체 내의 high α -olefin 함량이 증가할수록 결정성이 감소하는 것이 확인되었고, DMA 분석을 통해 사원공중합체가 낮은 수준의 T_g 를 보유했다는 사실을 알 수 있었고, 특히 PEHDDV의 경우에는 -50 °C 이하의 T_g 를 나타냄을 확인하였는데 이는 기존의 상용화 되어 있는 플라스틱머가 보유한 T_g 대비 매우 낮은 수준으로서 새로운 응용소재로서의 가능성을 보여주었다. 사원공중합체 내의 high α -olefin 함량이 증가할수록 인장 강도는 감소하지만 신장률은 증가되었다. 밀도의 경우 뚜렷한 경향성이 나타나진 않았지만 일반적인 저밀도 폴리에틸렌 보다 낮게 측정되었다.

Acknowledgments

본 연구는 농림축산식품부의 고부가가치식품개발사업과 산업통상자원부의 핵심소재원천기술개발사업, 기획재정부의 한국생산기술연구원 산업계연계형 세부사업 운영경비의 지원으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. T. C. Chung, *Functionalization of polyolefins*, Academic press (2002).
2. 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).
3. M. A. Villar and M. L. Ferreira, “Co- and Terpolymerization of Ethylene, Propylene, and Higher α -olefins with High Propylene Contents Using Metallocene Catalysts”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, **39**, 1136 (2001).
4. F. F. N. Escher and G. B. Galland, “¹³Carbon Nuclear Magnetic Resonance of Ethylene-propylene-1-hexene Terpolymers”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.*, **42**, 2474 (2004).
5. G. Barrera Galland, F. F. Nunes Escher, L. F. da Silva, M. M. de Camargo Forte, and R. Quijada, “Ethylene-propylene- α -olefin Terpolymers Thermal and Mechanical Properties”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3827 (2007).
6. M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, and M. Destro, “Ethene/propene Copolymerization with High Product of Reactivity Ratios from a Single Center, Metallocene-based Catalytic System”, *Macromolecules*, **31**, 3409 (1998).
7. K. Nomura, H. Fukuda, S. Katao, M. Fujiki, H. J. Kim, D. H. Kim, and S. Zhang, “Effect of Ligand Substituents in Olefin Polymerisation by Half-sandwich Titanium Complexes Containing Monoanionic Iminoimidazolidide Ligands-MAO Catalyst Systems”, *Dalton. T.*, **40**, 7842 (2011).
8. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, and U. Giannini, “A Crystallizable Organometallic Complex Containing Titanium and Aluminum”, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2975 (1957).
9. D. S. Breslow and N. R. Newburg, “Bis-(cyclopentadienyl)-titanium Dichloride-alkylaluminum Complexes as Soluble Catalysts for the Polymerization of Ethylene 1, 2”, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
10. K. Weiss, U. Neugebauer, S. Blau, and H. Lang, “Untersuchungen von Polymerisations- und Metathesereaktionen, XXII Einfach und Zweifach Dimethylsilylen-verbrückte Metallocendichloride des Ti, Zr und Hf in der Ethen- und Propen-Polymerisation”, *J. Organomet. Chem.*, **520**, 171 (1996).
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, “Olefin Copolymer and Process for Preparing Same”, U.S. Patent 5608009 (1997).
13. W. Y. Guo and B. Peng, “Rheology, Morphology, and Mechan-

- ical and Thermal Properties of Blends of Propylene Based Plastomer and Ethylene/1-octene Copolymer”, *J. Elastom. Plast.*, **40**, 61 (2008).
14. G. M. Benedikt and B. L. Goodall, *Metallocene Catalyzed Polymers: Materials, Processing and Markets*, Cambridge University Press (2008).
 15. D. G. Jeon, T. W. Kim, J. S. Kim, H. K. Kim, Y. W. Chang, and D. H. Kim, “Changes of Characteristic of Terpolymers according to the Chain Length of Incorporated High α -olefins”, *Elast. Comp.*, **48**, 269 (2013).
 16. T. W. Kim, J. C. Lee, N. H. Park, H. K. Kim, U. R. Cho, and D. H. Kim, “Effects of the Chain Length of High α -olefins on the Terpolymerization”, *Elast. Comp.*, **47**, 329 (2012).
 17. J. S. Kim, D. G. Jeon, T. W. Kim, H. K. Kim, and D. H. Kim, “Effects of Comonomer and Various Polymerization Conditions on Terpolymerization”, *Elast. Comp.*, **48**, 263 (2013).
 18. 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).
 19. J. S. Oh, B. Y. Lee, and T. H. Park, “Recycling of Methylaluminoxane (MAO) Cocatalyst in Ethylene Polymerization with Supported Metallocene Catalyst”, *Korean. J. Chem. Eng.*, **21**, 110 (2004).