

알코올-활성화된 $MgCl_2$ 담지 $TiCl_4$ 촉매에 의한 프로필렌의 중합; 중합 조건

이 동 호[†] · 이 주 홍 · 노 석 균* · 정 영 태**

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 공업화학과, **대한유화(주) 연구소
(1994년 6월 16일 접수)

Propylene Polymerization with Alcohol-activated $MgCl_2$ -supported $TiCl_4$ Catalysts; Conditions of Polymerization

Dong-ho Lee[†], Ju-hong Lee, Seok-kyun Noh*, and Young-tae Jeong**

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Youngnam University, Kyungsan, Korea

**R & D Center, Korea Petrochemical Industries, Ulsan, Korea

(Received June 16, 1994)

요 약 : $MgCl_2$ 를 ethanol (EtOH), 2-ethyl-1-hexanol (EHA) 등에 녹여 용액상 또는 재침전상으로 담지 $TiCl_4$ 중합촉매를 제조하여 프로필렌을 중합할 때에, 공촉매인 triethylaluminum (TEA)의 농도, 중합온도 등의 중합조건과 내부염기 (ID)인 diisobutylphthalate (DIBP), 외부염기 (ED)인 phenyltriethoxysilane (PTES) 및 cyclohexyldimethoxymethylsilane (CHDMS) 등이 촉매의 활성과 입체규칙성, 촉매의 구조, 생성된 폴리프로필렌 (PP)의 분자량 및 분자량분포 등에 미치는 영향을 조사하였다.

40°C, $[TEA]/[Ti]=50$ 부근에서 최대의 촉매활성을 나타내었다. 그리고 ID인 DIBP가 담지체인 $MgCl_2$ 와 결합함을 FT-IR로 재확인하였으며, Lewis 염기의 첨가시 활성은 감소하지만 입체규칙성은 크게 증가하였다. 그러나 EtOH에 녹인 $MgCl_2$ 용액에 DIBP를 첨가하여 재침전법으로 제조한 촉매에 있어서는, 재침전과 세척과정에서 DIBP가 제거됨에 따라 Lewis 염기의 효과를 볼 수 없었다. ED로 CHDMS를 사용한 경우에 PTES보다 큰 활성과 입체규칙성을 얻었다. CHDMS보다 PTES를 사용한 경우에 PP의 분자량은 높았으나, 분자량분포는 좁게 나타났다.

Abstract : With the supported $TiCl_4$ catalysts for which $MgCl_2$ was dissolved in ethanol (EtOH) or 2-ethyl-1-hexanol (EHA) and reacted with $TiCl_4$ as solution or after reprecipitation, the effect of polymerization conditions and Lewis bases as internal and external donors on catalyst behaviors have been studied for propylene polymerization.

Maximum catalyst activity was obtained for 40°C, $[TEA]/[Ti]=50$. Addition of Lewis bases increases catalyst stereoregularity but decreases catalyst activity. The catalyst prepared by reprecipitation method, in which diisobutylphthalate (DIBP) was added in $MgCl_2$ solution, had no Lewis base effect because DIBP was removed in reprecipitation and washing procedures. For external donor, cyclohexyldimethoxymethylsilane gave higher activity, higher isospecificity, lower molecular weight and wider molecular weight distribution than phenyltriethoxysilane.

Keywords : $MgCl_2$ -supported $TiCl_4$ catalyst, alcohol-activation, propylene polymerization, Lewis base effect.

서 론

전보¹에서는 용매로 2-ethyl-1-hexanol (EHA), ethanol (EtOH), 2-methyl-1-propanol (i-BuOH)을 사용하여 화학적 방법으로 $MgCl_2$ 를 활성화시킨 다음 $TiCl_4$ 를 담지시킨 프로필렌의 중합촉매를 제조할 때에 용매인 알코올의 종류와 촉매제조 조건의 변화가 프로필렌의 중합 활성 및 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하였다.

담지형 촉매는 재래식 촉매와는 달리 활성은 높으나 입체규칙성이 낮은 결점이 있다. 이를 개선하기 위해서는 Lewis 염기의 첨가가 필수적이며, 촉매의 제조시 첨가하는 내부염기로는 diisobutylphthalate (DIBP), 중합시 공촉매인 triethylaluminum (TEA)와 함께 넣어주는 외부염기로는 phenyltriethoxysilane (PTES)가 대표적인 첨가물이다.²

본 연구에서는 전보¹에서 제조한 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 중합온도, 공촉매와 촉매와의 농도비 등의 중합조건이 촉매의 활성 및 입체규칙성에 미치는 영향을 살펴 보았다. 그리고 내부염기로 DIBP를 첨가하여 제조한 촉매의 구조를 FT-IR로 조사하였고, 외부염기인 PTES, cyclohexyldimethoxymethylsilane (CHDMS) 등의 효과도 살펴 보았으며, 생성된 폴리프로필렌의 분자량 및 분자량분포 등의 변화도 조사연구하였다. 특히 CHDMS는 현재 여러 기업의 실공정에 사용되고 있다는 점에서 매우 흥미로운 첨가제이다.

실 험

시 약. Diisobutylphthalate (Tokyo Kasei Kogyo Co., 이하 DIBP로 표기), phenyltriethoxysilane (Aldrich Chemical Co., USA; 이하 PTES로 표기), cyclohexyldimethoxymethylsilane (Toshiba Silicone Co., Japan; 이하 CHDMS로 표기) 등은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 그 외의 시약은 전보¹와 같다.

촉 매. 촉매는 $MgCl_2$ 를 알코올에 녹인 용액상태

로 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매(촉매 I)를 제조하거나 또는 $MgCl_2$ 를 알코올에 녹인 후 n-hexane으로 재침전시킨 다음 $TiCl_4$ 와 반응하여 촉매(촉매 II)를 제조하였다.¹ 이때 내부염기인 DIBP는 $MgCl_2$ 를 용해시킬 때에 첨가되든지 또는 재침전 후 $TiCl_4$ 와 반응할 때에 첨가되었다.

촉매의 구조는 FT-IR (Midac)로 조사하였으며, 촉매내의 Ti 함량(wt%) 등은 전보¹와 같은 방법으로 구하였다.

중 합. 프로필렌 중합은 전보¹와 같이 행하였고, 입체규칙성 (isotactic index; I. I.)은 n-heptane 으로 추출하여 구하였다. 중합체의 분자량 (Mw)과 분자량분포 (MWD)는 GPC (Waters 150 CV)로 측정하였으며, 135℃에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용매로 하여 Shodex AT-80M/S column(10^2 , 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 and 10^7 Å pore size)을 사용하였다. 중합체의 형태는 시차주사현미경 (JEOL JSM-840)으로 관찰 하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서 사용한 촉매를 “촉매 I (또는 II)-H (또는 E)-S (또는 P)”로 표시하여 촉매제조 조건을 나타내었다. 즉 $MgCl_2$ 를 알코올에 녹여 용액상으로 $TiCl_4$ 와 반응시켜 얻은 촉매를 “I”, 헥산으로 재침전한 후 제조한 촉매를 “II”로 표시하였고, 용매인 알코올이 EHA인 것을 “H”, 에탄올인 경우에는 “E”로 나타내었다. 그리고 내부염기(ID)인 DIBP를 $MgCl_2$ 알코올 용액에 첨가하면 “S”로, 재침전 후에 첨가한 경우는 “P”로 구분하였다. 촉매 I-H의 제조시에는 $MgCl_2$ 알코올 용액을 헥산으로 묶은 후 $TiCl_4$ 와 반응시켰다.¹

삼에틸알루미늄의 농도 영향. 일반적으로 공촉매인 알킬알루미늄의 역할은 alkylation, reduction, extraction 등의 복합적인 것으로,³ $Mg(OH)Cl$ -Ti($C_6H_5CH_2$)₄/AlEt₂Cl 촉매계에서 촉매의 활성과 입체규칙성은 알킬알루미늄의 종류와 전이금속화합물과의 농도비에 크게 의존하여 [Al]/[Ti] 비가

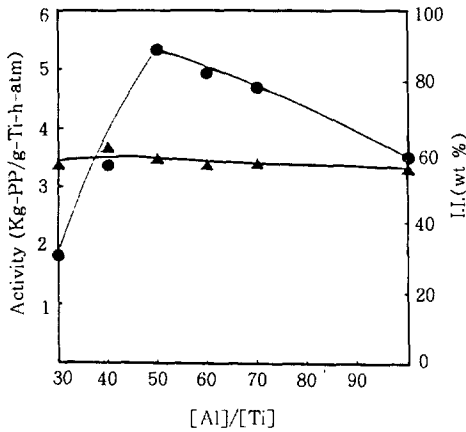


Fig. 1. Effect of $[Al]/[Ti]$ on the activity (●) and I.I. (▲) of PP produced with cat. I-H (Catalyst preparation condition : $-20^{\circ}C$, 2h. Polymerization condition : $40^{\circ}C$, 1 atm, 1h).

증가함에 따라 중합 속도는 증가하나 입체규칙성은 감소하였다.⁴

따라서 촉매 I-H와 공촉매인 triethylaluminum (TEA)를 사용한 프로필렌의 중합에 있어서, TEA의 농도에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화를 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, 낮은 $[Al]/[Ti]$ 비에서는 TEA의 농도에 따라 활성이 증가하여 $[Al]/[Ti]=50$ 부근에서 최고의 활성을 보였으며 그 이상에서는 서서히 감소 하였다. 그러나 입체규칙성은 $[Al]/[Ti]$ 비에 거의 무관한 결과를 얻었으며, 그 이유는 현재로 분명하지 않다. 초기에 TEA의 농도에 따라 활성이 증가하는 것은 TEA의 작용에 의해 중합활성점의 생성이 촉진되기 때문이며, 과다한 TEA의 존재에서는 활성점이 over reduction되어⁵ 프로필렌에 대해 활성이 없는⁶ Ti^{2+} 가 생성됨에 따라 촉매활성이 감소하게 되었다.

중합온도의 영향. 분쇄한 $MgCl_2/EB/TiCl_4$ 촉매계에서 입체규칙성은 온도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 반면에 최대활성은 $60^{\circ}C$ 에서 얻었는데, 이는 높은 온도에서는 활성점이 불안하고 프로필렌의 용해도가 감소하기 때문이다.⁷

$MgCl_2/EB/TiCl_4$ -TEA/EB 촉매계에서 최대활

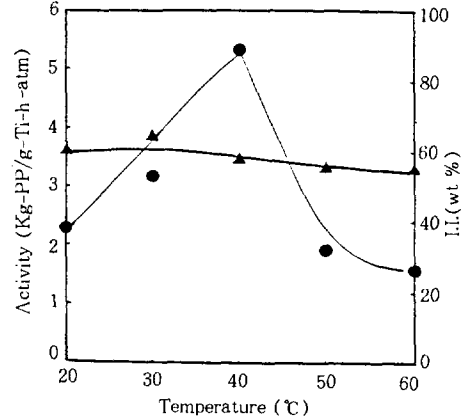


Fig. 2. Effect of polymerization temperature on the activity (●) and I.I. (▲) of PP produced with cat. I-H (Catalyst preparation condition : $-20^{\circ}C$, 2h. Polymerization condition : $4[Al]/[T]=50$, 1 atm, 1h).

성은 $70^{\circ}C$ 부근에서 얻었으며 고온에서는 촉매활성점의 비가역적인 파괴에 의해서 입체규칙성이 감소하였다.⁸ 이와 같이 중합 온도에 의한 촉매의 활성과 입체규칙성의 변화는 촉매성분들간의 열적안정성과 구조에 의존한다.⁹

촉매 I-H 및 TEA를 사용한 중합에서 중합온도에 따른 촉매활성과 입체규칙성을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 최대 활성은 $40^{\circ}C$ 에서 나타났고, 고온에서는 활성점의 decay에 의하여 활성이 감소하였으며, 입체규칙성은 중합온도에 따라 크게 변하지 않았다.

내부염기의 영향. FT-IR로 DIBP가 ID로 첨가된 촉매의 구조를 조사하여, 촉매 I-H-S의 스펙트럼을 Fig. 3에 주었으며, 참고로 $MgCl_2$ 및 DIBP의 스펙트럼도 함께 나타내었다.

Fig. 3의 (A)에서 $MgCl_2$ 의 특성피크가 1630 cm^{-1} 에, (B)에서는 DIBP의 피크가 $C=O : 1734\text{ cm}^{-1}$, $C-O : 1288, 1124\text{ cm}^{-1}$ 등에 각각 나타났다. 그리고 Fig. 3의 (C)에서 DIBP의 피크가 $C=O : 1690\text{ cm}^{-1}$, $C-O : 1317, 1296\text{ cm}^{-1}$ 로 각각 이동하였는데, 이것은 DIBP가 담지체인 $MgCl_2$ 와 결합하기 때문이다.^{10, 11}

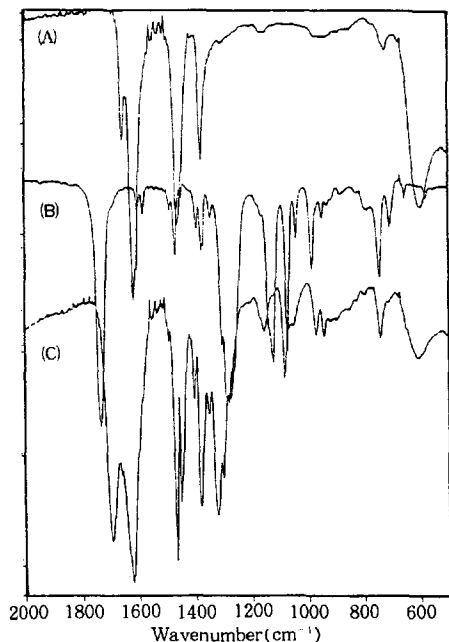


Fig. 3. IR spectra of MgCl_2 (A), DIBP(B), and cat. I-H-S(C).

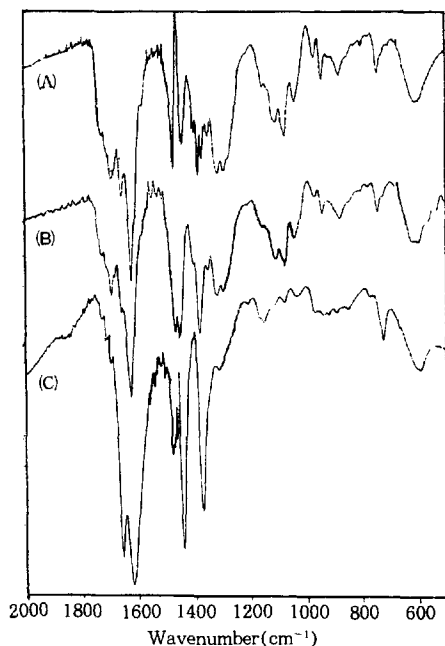


Fig. 4. IR spectra of cat. I-E-S(A), cat. II-E-P(B), and cat. II-E-S(C).

그리고 촉매 I-E, 촉매 II-E-P 및 II-E-S의 FT-IR 스펙트라도 Fig. 4에 나타내었다.

위 그림에서도 앞의 경우와 같이, 촉매 I-E과 촉매 II-E-P에 있어서는 MgCl_2 의 특성 피이크 뿐만 아니라 C=O 및 C-O 피이크의 이동을 볼 수 있으나, 촉매 II-E-S의 경우에는 DIBP의 존재가 뚜렷하지 못하였다. 이러한 결과는 MgCl_2 의 용액에 첨가된 DIBP가 재침전과 세척 과정에서 다량 제거되기 때문에 제조한 촉매에 거의 잔존하지 않음을 보여주었다. 따라서 촉매 II의 제조과정에서 MgCl_2 의 재침전 후 DIBP를 첨가하는 것이 효과적이라는 사실을 알았다.

촉매 I-H-S의 제조시 첨가된 ID인 DIBP가 촉매의 활성 및 입체규칙성에 미치는 영향을 조사하여 Table 1에 주었으며, 외부염기(ED)인 PTES 및 CHDMS의 효과도 함께 나타내었다.

Table 1에서 보는바와 같이, ID인 DIBP가 첨가됨에 따라 촉매의 활성은 감소하는 반면에 입체규칙성은 증가하였는데, 이와 같이 Lewis 염기의 첨가로 입체규칙성은 개선되는 반면에 활성이 감소한다는 것은 널리 알려진 사실이다. 즉 Lewis 염기가 촉매의 표면에 있는 비입체규칙성 활성점을 비활성화시키거나, 새로운 입체규칙성 활성점을 생성하기 때문이다.^{12, 13}

Table 1. Effect of Lewis Base on Activity and Isospecificity of $\text{MgCl}_2/\text{EHA}/\text{TiCl}_4$ Catalysts

Catalyst	ID	ED	Act.	I.I.(wt%)
I-H-S ^a	None	None	2.89	60.7
	DIBP	None	1.27	76.6
		PTES	0.18	93.6
		CHDMS	0.22	94.1
I-H-S ^b	None	None	5.32	68.9
	DIBP	None	1.25	77.9
		PTES	0.45	93.5
		CHDMS	0.87	93.9

Catalyst preparation condition : ^a 30°C, 2h, ^b -20°C, 2h.

[ID]/[Mg]=0.13, [ED]/[Al]=0.06.

Polymerization condition : [Al]/[Ti]=50, 40°C, 1atm, 1h.

Act. : Kg-PP/g-Ti-atm·h.

그리고 ED로 PTES나 CHDMS를 사용함에 따라 촉매의 활성은 감소하지만 입체규칙성의 증가가 더욱 향상되었다.

촉매 I-E-S, 촉매 II-E-S 및 II-E-P에 대한 ID 및 ED의 효과를 Table 2에 나타내었다.

Table 1의 경우처럼, ID인 DIBP를 첨가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였고 입체규칙성은 증가하였다. 그러나 $MgCl_2$ /EtOH 용액에 DIBP를 첨

가하고 $MgCl_2$ 를 헥산으로 재침전시킨 후에 $TiCl_4$ 로 처리하여 제조한 촉매 II-E-S의 경우에는 DIBP의 첨가여부에 관계없이 촉매의 활성과 입체규칙성이 거의 같았다. 이는 재침전시킨 $MgCl_2$ 를 n-hexane으로 재침전시키고 세척하는 과정에서 EtOH 뿐만 아니라 첨가된 DIBP도 함께 제거되었기 때문이며, 이 사실은 앞에서 논의한 FT-IR 스펙트럼의 조사에서 이미 밝혀졌다. 그러나 $MgCl_2$ 를 재침전한 후 DIBP를 첨가하여 제조한 촉매 II-E-P에서는 Lewis 염기의 효과가 나타났다. 위의 촉매에 있어서도 ED가 사용됨에 따라 역시 활성은 감소한 반면에 입체규칙성은 증가하였다.

외부염기 종류의 영향. $MgCl_2$ /EB/ $TiCl_4$ 촉매계에서 ED를 첨가하지 않으면 중합시간이 지남에 따라 입체규칙성이 감소하는데, 이는 촉매 표면으로부터 ID인 EB가 공촉매인 TEA에 의해 제거되기 때문이고 따라서 ID의 제거를 억제하기 위하여 ED의 첨가가 필수적이다.¹⁴

보편적으로 많이 연구된 ED로는 PTES가 있으며 최근의 실공정에서는 CHDMS가 많이 사용되고 있으므로, 이들 ED가 촉매의 활성 및 입체규칙성에 미치는 영향을 Table 1과 2에 주었다. 앞의 표에서 알 수 있듯이, CHDMS를 사용한 경우가 PTES를 첨가한 것에 비하여 10% 정도 더 큰 촉매활성을 보였으며 입체규칙성도 높았다.

ED 종류의 차이를 보다 자세히 알기 위하여, 촉

Table 2. Effect of Lewis Base on Activity and Isospecificity of $MgCl_2$ /EtOH/ $TiCl_4$ Catalysts

Catalyst	ID	ED	Act.	I.I.(wt%)
I-E-S	None	None	2.29	74.9
	DIBP	None	0.84	79.6
		PTES	0.15	94.5
		CHDMS	0.21	93.2
II-E-S ^{a)}	None	None	2.04	78.9
	DIBP	None	2.15	77.9
		PTES	0.65	90.5
		CHDMS	0.75	91.9
II-E-P ^{b)}	None	None	2.04	78.9
	DIBP	None	0.97	84.3
		PTES	0.17	92.0
		CHDMS	0.18	93.4

Catalyst preparation condition : 80°C, 2hr, $[ID]/[Mg]=0.13$, $[ED]/[Al]=0.06$.

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C, 1atm, 1h.

Act. : Kg-PP/g-Ti·atm·h.

^{a)} : ID was added in preparation of $MgCl_2$ solution.

^{b)} : ID was added after precipitation of $MgCl_2$.

Table 3. Molecular Weight of C_7 -soluble and C_7 -insoluble Polypropylene

Catalyst System	C_7 -Soluble			C_7 -insoluble		
	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-4}$	Mw/Mn	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-4}$	Mw/Mn
$MgCl_2$ /EtOH/DIBP// $TiCl_4$ -TEA/PTES	12.7	12.0	9.5	84.8	43.6	5.1
$MgCl_2$ /EtOH/DIBP// $TiCl_4$ -TEA/PTES	16.3	16.7	10.3	64.8	35.8	5.5
$MgCl_2$ /EtOH// $TiCl_4$ -TEA	18.6	15.6	8.4	58.6	28.7	4.9

Catalyst preparation condition : 80°C, 2h.

Polymerization condition : $[Al]/[Ti]=50$, 40°C, 1atm, 1h.

매 II-E-P, TEA와 PTES 또는 CHDMS로 중합하여 얻은 PP를 각각 헥산(C_6)으로 추출하였다. C_7 -용해부분과 C_7 -비용해부분의 분자량 및 다분산성 지수 (polydispersity index; M_w/M_n)을 각각 구하여 Table 3에 주었으며, ED없이 촉매 II-E로 얻은 것도 함께 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이, C_7 -비용해부분의 분자량이 C_7 -용해부분의 분자량보다 더 큰 값을 가지고 있었는데, 그 이유는 입체규칙성 활성점의 성장 속도상수가 비입체규칙성 활성점의 것보다 더 크기 때문이다.^{2, 15} ID 및 ED가 첨가됨에 따라 C_7 -용해부분의 분자량이 감소하는 반면에 C_7 -비용해부분의 분자량은 증가하였으며, 그 정도가 PTES에서 더 뚜렷하였다. 이와같은 결과는 Lewis 염기가 비입체규칙성 활성점을 피독시킴으로 인하여² 중합체의 입체규칙성이 증가하기 때문이다.

그리고 ED로 CHDMS를 첨가한 경우의 분자량 분포가 PTES의 경우보다 넓게 나타났다.

위에서 언급한 촉매제로 중합한 각각의 PP를 추출하여 분리한 C_7 -용해부분의 분자량 분포곡선을 GPC로 구하여 Fig. 5에 나타내었다.

C_7 -용해부분의 분포곡선은 Lewis염기를 ID 및 ED로 첨가함에 따라 낮은 분자량쪽으로 이동하였

으며 그 경향은 PTES에서 더 뚜렷하였는데, 이는 비입체규칙성 활성점에 대한 Lewis 염기의 선택적 피독작용에 기인하는 것이다.

C_7 -비용해부분의 분자량 분포곡선도 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이, Lewis 염기가 첨가됨에 따라 C_7 -비용해부분의 분포곡선이 큰 분자량 쪽으로 이동하였고 또한 분포곡선이 두개의 피크를 나타내었다. 이러한 결과는 Lewis염기가 비입체규칙성 활성점을 선택적으로 피독시키는 작용 외에 새로운 입체규칙성 활성점을 형성시킴에 따라 새로이 큰 분자량의 중합체가 생성되었기 때문이다.^{2, 15} 그리고 ED가 첨가됨에 따라 큰 분자량 부분의 피크가 더욱 커지게 되는데, 그 정도가 PTES의 경우에 CHDMS보다 더 뚜렷하였다.

외부염기의 농도 영향. Lewis 염기의 효과를 정량적으로 살펴보기 위하여, PTES 및 CHDMS의 농도변화에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성을 촉매 II-E-P에 대해 조사하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이, 두 ED 모두의 농도가 증가할수록 촉매활성은 낮아지지만 입체규칙성은 증가하다가 $[ED]/[Al]$ 비가 0.10 이상에서는 거의 변화가 없었다. 그러나 PTES보다 CHDMS를

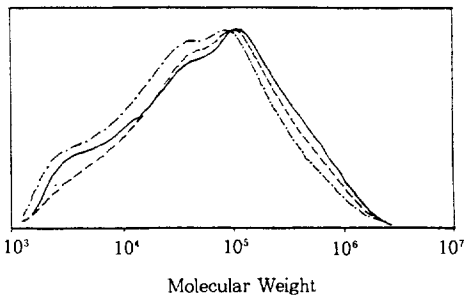


Fig. 5. GPC curves of C_7 -soluble PP obtained with $MgCl_2/EtOH/TiCl_4$ -TEA(---), $MgCl_2/EtOH/DIBP/TiCl_4$ -PTES/TEA(- - -), and $MgCl_2/EtOH/TiCl_4$ -CHDMS/TEA(—) catalyst systems (Catalyst preparation condition : $80^\circ C$, 2h. Polymerization condition : $[Al]/[T]=50$, $40^\circ C$, 1atm, 1h).

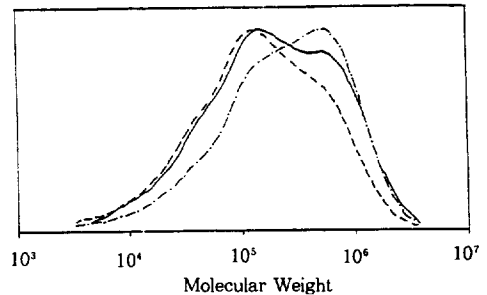


Fig. 6. GPC curves of C_7 -insoluble PP obtained with $MgCl_2/EtOH/TiCl_4$ -TEA(---), $MgCl_2/EtOH/DIBP/TiCl_4$ -PTES/TEA(- - -), and $MgCl_2/EtOH/TiCl_4$ -CHDMS/TEA(—) catalyst systems (Catalyst preparation condition : $80^\circ C$, 2h. Polymerization condition : $[Al]/[T]=50$, $40^\circ C$, 1atm, 1h).

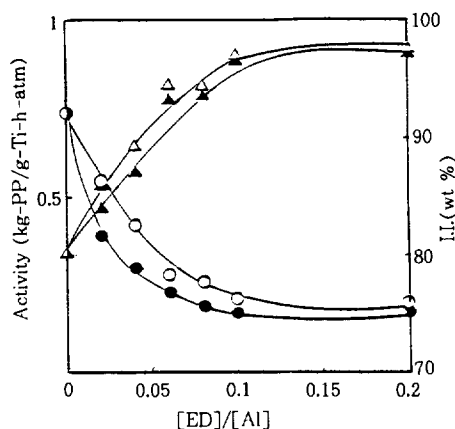


Fig. 7. Effect of $[ED]/[Al]$ on the activity (○, ●) and I.I. (△, ▲) of PP produced with cat. II-E-P (ED: CHDMS (○, △), PTES (●, ▲)). Catalyst preparation condition: 80°C, 2h. Polymerization condition: $[Al]/[T]=50$, 40°C, 1atm, 1h).

사용한 경우에 보다 높은 활성과 입체규칙성을 얻을 수 있었다. 한편 본 촉매계로 얻을 수 있는 최대 입체규칙성은 97.5 wt% 이었다.

Ziegler-Natta 촉매계에서는 생성된 중합체 입자의 형태학은 촉매의 형태학을 복제하는 것으로 알려져 있으며⁵ 둥근 형태의 중합체 입자가 가공상에 잇점을 가진다. 본 연구에서 제조한 촉매로 중합한 PP를 SEM으로 조사한 결과, 대체로 둥근 형태의 입자가 모여 있는 것을 관찰할 수 있었으나 PP의 형태학을 제대로 조절하지는 못하였다.

감사의 글: 본 연구는 촉매기술연구센터 (포항공대) 및 산학재단의 지원으로 이루어졌으므로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, J. H. Lee, S. K. Noh, and Y. T. Jeong, *Polymer(Korea)*, **18**, 439(1994).
2. N. Kashiwa, M. Kawasaki, and J. Yoshitake, "Catalytic Polymerization of Olefins", Eds. by T. Keii and K. Soga, Kodansha, p. 43, Tokyo, 1986.
3. J. Boor, Jr. "Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization", p. 262, Academic Press, New York, 1979.
4. J. C. W. Chien and J. T. T. Hsieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 1915 (1976).
5. J. C. W. Chien and J. C. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 2461 (1982).
6. K. Soga, S. I. Chen, and R. Ohnishi, *Polym. Bull.*, **8**, 473 (1982).
7. H. L. Hsieh, *Polym. J.*, **12**, 597 (1980).
8. R. Spitz, J. L. Lacombe, and A. Guyot, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2625 (1984).
9. L. L. Boehm, *Polymer*, **19**, 553 (1978).
10. M. Terano, T. Kataoka, M. Hosaka, and T. Keii, "Transition Metals and Organometallics as Catalyst for Olefin Polymerization", Eds. by W. Kaminsky and H. Sinn, p. 56, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
11. E. Rytter, S. Kvish, O. Nirisen, M. Ystenes, and H. A. Oye, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Ed. by R. P. Quirk, p. 292, Cambridge University Press, New York, 1988.
12. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, and Y. Doi, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Ed. by R. P. Quirk, p. 97, Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
13. N. Kashiwa, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Ed. by R. P. Quirk, p. 379, Harwood Academic Publishers, New York, 1983.
14. V. Busico and P. Corradini, *Makromol. Chem.*, **186**, 1279 (1986).
15. D. H. Lee and Y. T. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **29**, 883 (1993).