

고활성 촉매를 사용한 프로필렌 중합 : II. 중합조건의 영향

이 동 호 · 민 경 은 · 조 원 형* · 정 영 태**

경북대학교 공과대학 고분자공학과

*(주) 코오롱 기술연구소 · ** (주) 대한유화 연구개발실

(1988년 11월 7일 접수)

Polymerization of Propylene with High-Activity Catalysts II. Effect of Polymerization Conditions

Dong-Ho Lee, Kyung-Eun Min, Weon-Hyeong Jo*, and Young-Tae Jeong**

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ. Taegu 702-701, Korea

**Kolon Research Institute, Kumi 730-030, Korea*

***Dept. of R & D, Korea Petrochemical Ind. Co., Ltd. Ulsan 680-110, Korea*

(Received November, 7, 1988)

요 약 : 지지제인 염화마그네슘을 침전법으로 처리하여 사염화티탄과 반응시켜 얻은 고활성 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 촉매 성분의 숙성시간, 유기알루미늄화합물의 종류 및 농도, 외부 Lewis염기의 농도, 중합온도 등이 촉매의 활성과 입체규칙성 및 분자량에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 생성된 중합체의 형태도 전자현미경으로 조사하였다. 이 촉매계에서는 촉매성분의 농도비에 따라 최적조건이 존재하였으며, 최적농도비는 $[Al]/[Ti]=40$ 부근에서 나타났다. 중합온도는 $50^{\circ}C$ 에서 최대활성을 나타내었으며, 내부 Lewis 염기가 존재하지 않는 경우는 촉매성분 간의 숙성시간이 필요하였으나, 내부 Lewis 염기가 존재하는 경우는 숙성시간이 필요하지 않았다. 또 외부 Lewis염기의 농도가 증가함에 따라 촉매의 활성은 감소하였으나 입체규칙성과 분자량은 증가하였다.

Abstract : The polymerization of propylene with $MgCl_2/TiCl_4$ -TEA system in hexane has been studied in which the supporter $MgCl_2$ has been treated by precipitation method. The effect of aging time, catalysts concentration ratio, concentration of external Lewis base and polymerization temperature on the yield, isotacticity and molecular weight of polypropylene has been investigated. This catalyst system showed maximum activity for $[Al]/[Ti]$ ratio of ~ 40 and at $50^{\circ}C$ of polymerization temperature. In the case of absence of internal Lewis base, the catalyst system required the aging time, whereas the aging time was not necessary for the presence of internal Lewis base. It was also found that, with an increase of external Lewis base the yield and molecular weight of isotactic polymer increased, whereas the yield of atactic polymer decreased very sharply, which consequently caused the enhance of stereospecificity and the decrease of total yield.

서 론

Ziegler-Natta 촉매는 중합체의 입체규칙성 뿐만 아니라 활성을 증가시키기 위해 끊임없이 개선되어 왔으며 특히 프로필렌중합을 위한 고활성 지지촉매는 많은 연구진에 의해 개발되었다.¹

전보²에서는 $MgCl_2$ 의 침전온도와 내부 혹은 외부 Lewis염기로 사용된 ethylbenzoate(EB)의 농도가 촉매의 활성과 isotactic index(I. I.)에 미치는 영향을 연구하였으며 본 논문에서는 계속된 연구로 $MgCl_2$ 를 침전법으로 처리하여 $TiCl_4$ 와 반응시켜 얻은 촉매로 프로필렌을 중합할 때에 촉매성분의 숙성시간, 유기알루미늄화합물의 종류와 농도, 외부 Lewis염기인 ethylbenzoate(EB) 및 2,2,6,6-tetramethylpiperidine(TMP)의 농도, 중합온도 등이 촉매의 활성과 입체규칙성 및 분자량에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 생성된 중합체의 형태도 전자현미경으로 관찰하였다.

실 험

촉매의 제조

$MgCl_2$ 를 침전법으로 처리하기 위하여 $MgCl_2$ 3g을 질소 분위기 하에서 삼구플라스크에 넣고 무수에탄올 30ml와 크실렌 20ml로 125°C에서 20분간 용해시킨 후 일정량을 취해 20°C, 0°C, -23°C로 온도가 조절된 *n*-hexan으로 재결정시킨 후 *n*-hexan으로 여러번 씻어내었다. 또 앞의 방법과 동일하나 $MgCl_2$ 를 용해시킬 때 내부 Lewis염기로 EB 2ml를 첨가시켜 재결정시켰다. 이때 내부 Lewis염기로 EB가 첨가된 촉매를 B형, 첨가되지 않은 촉매를 A형으로 표기했으며 또 재결정시 *n*-hexan의 온도에 따라 침자를 사용하여 여러 종류의 촉매를 표시하였다.² 이렇게 처리한 $MgCl_2$ 를 $TiCl_4$ 와 반응시켜 촉매를 얻었으며 촉매의 티탄함량은 UV로 측정하였다.²

중합체의 분석

전보²에 주어진 조건과 방법으로 중합하고 촉매의 활성과 입체규칙성을 구하였으며 이때 얻은 중합체를 분석하였다.

분자량의 측정: 산화를 방지하기 위해 0.1% butylated hydroxytoluene(BHT)을 첨가한 50ml tetralin에 시료 50mg을 녹인 다음 135°C에서 점성도계(Autoviscometer, Sinkawa Aus-II, 일본)를 이용하여 극한점도를 구한 후 아래의 식에 의해 점도평균 분자량을 계산하였다.³

$$[\eta] = 0.80 \times 10^{-4} \overline{Mv}^{0.80}$$

중합체의 형태: 일정량의 시료를 진공하에서 금 도금시킨 후 시차주사현미경(JEOL, JIJS-840, 일본)으로 배율 3000배에서 중합체의 형태를 관찰하였다.

결과 및 고찰

촉매의 티탄 함량

촉매의 활성과 입체규칙성은 지지된 촉매의 제조방법 뿐만 아니라 촉매 성분의 농도에도 의존하므로 $MgCl_2$ 를 $TiCl_4$ 로 처리할 때에 시간 및 온도가 촉매의 티탄 함량에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 1의 (a)와 (b)에 나타내었다.

Fig. 1-(a)에서 나타난 바와 같이 1시간 이상의 반응에서는 티탄함량이 8~9%범위로 거의 변화가 없었으며 Fig. 1-(b)에서와 같이 반응온도가 40°C~120°C로 증가함에 따라 티탄함량이 8~10%로 변화하였다. 따라서 $MgCl_2$ 를 $TiCl_4$ 와 반응시킬 때의 온도 및 시간을 조절하여 티탄함량을 크게 변화시키는 데에는 제한이 있다는 것을 알 수 있었다.

숙성시간

$TiCl_3$ /TEA 촉매계에서 TEA용액과 $TiCl_3$ 를 숙성시키는 시간에 따라 최대 중합속도는 감소하나 입체규칙성은 증가한다고 보고하였는데 이는

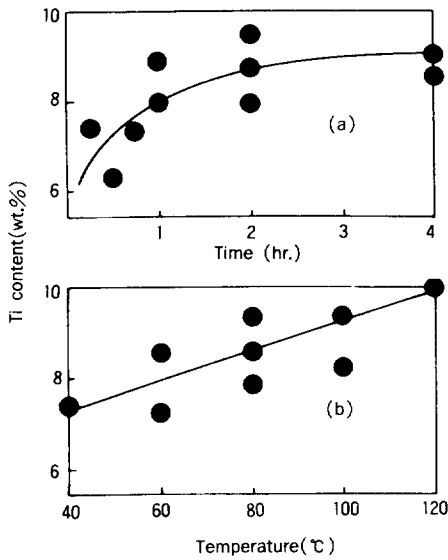


Fig. 1. Change of Ti contents with (a) reaction time, (b) reaction temperature for the treatment $MgCl_2$ with $TiCl_4$ at $80^\circ C$ (a), or 2hrs (b). $[Al]/[Ti]=40$, $T=50^\circ C$, $t_a=10min$, $t_p=60m$
 T : polymerization temperature, t_a : aging time, t_p : polymerization time.

어떤 종류의 중합 활성점이 비활성화되기 때문이라고 보고하였다.⁴ 또 분쇄한 $MgCl_2/EB/TiCl_4$ -TEA 촉매계에서 외부 Lewis염기가 존재하는 경우에 숙성시간이 길어짐에 따라 촉매내의 EB의 함량이 증가하여 입체규칙성은 증가하고, 외부 Lewis염기가 존재하지 않는 경우는 EB의 함량이 감소하여 중합체의 입체규칙성은 감소하였다.⁵

이와같이 숙성시간이 촉매의 활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로 숙성시간에 대한 결과를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2는 내부 Lewis염기가 존재하는 경우에 외부 Lewis염기로 EB와 TMP를 사용한 결과로 EB와 TMP의 두 경우 모두 숙성시간이 길어질수록 촉매의 활성이 감소하는 반면에 입체규칙성은 다소 증가하는 경향을 보였다. 이처럼 촉매의 활성이 감소하는 이유는 내부 Lewis염기에 의해 비입체규칙성 활성점이 비활성화되기⁴ 때문일 뿐

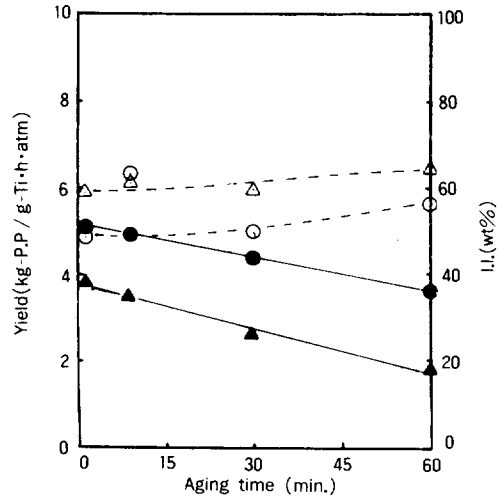


Fig. 2. Effect of aging time on the yield (●▲) and I. I. (○△) of polymer produced with catalyst B_1 , $[Ti]=1.20 \times 10^{-4} mol/l$, $[Al]/[Ti]=40$, $[LB]/[Al]=0.1$, $T=50^\circ C$, ●:EB, ▲:TMP.

만 아니라 활성점이 붕괴(decay)되기 때문이라고 생각되었다. 그리고 숙성시간이 길어짐에 따라 촉매내의 Lewis염기의 함량이 증가하여⁵ 입체규칙성이 다소 증가하는 경향을 보인다고 생각되었다. 한편 내부 Lewis염기가 존재하지 않는 경우에는 숙성시간이 길어질수록 EB의 경우는 촉매의 활성이 증가하고 입체규칙성이 감소하는 경향을 나타내었고 TMP의 경우는 촉매의 활성은 감소하고 입체규칙성은 증가하는 경향을 나타내는데 이는 Lewis염기의 종류가 달라짐에 따라 촉매 성분간의 상호작용이 달라져 여러 종류의 착물이 형성되는 분위기에 차이가 생김으로 인한 결과라고 여겨졌다.⁶

촉매 성분의 농도

유기알루미늄의 종류와 농도의 영향 : 프로필렌의 중합에서 Ziegler-Natta 촉매의 활성과 입체규칙성은 유기알루미늄의 종류와 전이금속화합물과의 농도에 크게 의존하며 $[Al]/[Ti]$ 비가 증가함에 따라 중합속도는 증가하나 입체규칙성은 감소한다고 Chien 등이 보고하였다.^{7,8} 한편 Kashiwa

Table 1. Effect of Various Aluminum Compounds on the Yield and I.I. with Catalyst B₂.

Aluminum compound	Yield (kg-P.P./g-Ti · h · atm)	I. I. (wt%)
TEA	8.8	37
TIBA	0.4	n.d ^{a)}
DEAC	0.3	n.d ^{a)}

에 의하면 분쇄법에 의한 MgCl₂/TiCl₄-TEA 촉매계에서 [Al]/[Ti] ≤ 25 이하에서는 촉매의 활성과 입체규칙성 및 분자량은 유기알루미늄의 농도에 별 영향이 없다고 보고하였다.⁹ 또한 Gardner 및 Gall등에 의하면 [Al]/[Ti]비가 증가함에 따라 촉매의 활성은 급격히 증가하다가 최대 활성점에 도달한 후 감소하며 입체규칙성은 내부 Lewis염기가 없는 경우는 증가하다가 일정한 값을 유지하며¹⁰ 내부 Lewis염기가 있는 경우는 감소하다가 일정한 값을 유지한다고 보고하였다.¹¹

이와같이 유기알루미늄의 종류가 촉매의 활성이나 입체규칙성에 영향을 미치므로 몇가지 유기알루미늄에 대한 촉매의 활성과 입체규칙성을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알수 있듯이 TEA의 경우가 가장 좋은 촉매 활성을 나타내었다.¹² 따라서 공촉매인 유기알루미늄으로는 TEA를 사용하여 모든 실험을 행하였다.

또한 TEA와 TiCl₄의 농도비에 대한 영향을 조사하기 위하여 티탄촉매의 농도를 일정하게 두고 TEA의 농도를 변화시켜 [Al]/[Ti]비에 대한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 TEA의 농도가 증가할수록 촉매의 활성은 증가하여 [Al]/[Ti]=40 부근에서 최대 활성을 나타내었으며 더 이상 농도비가 증가할수록 활성은 감소함을 알 수 있었다. 한편 입체규칙성은 농도비의 증가에 따라 거의 무관하였으나 내부 Lewis염기가 존재하는 경우가 조금 높은 값을 나타내었는데 이는 내부Lewis염기가 MgCl₂ 표면에 있는 비입체규칙성 활성점에 TiCl₄가 배위되는 것을 금지시키기 때문이라

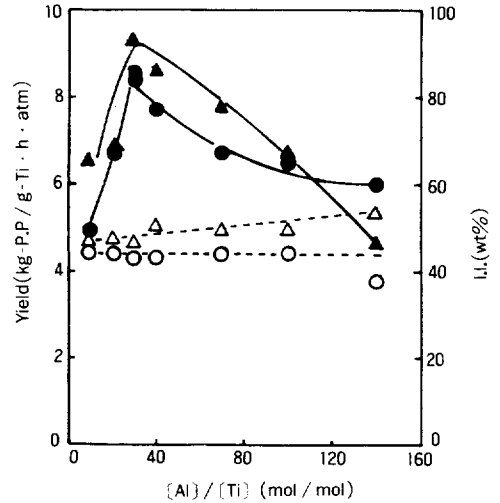


Fig. 3. Effect of [Al]/[Ti] on the yield (●▲) and I. I. (○△) of polymer produced with catalyst A₁ (●○) and catalyst B₁ (▲△). A₁: [Ti]=1.40 × 10⁻⁴ mol/l, B₁: [Ti]=1.20 × 10⁻⁴ mol/l, T=50°C, t_a=10min, t_p=60min.

고⁵ 생각되었다.

Lewis염기농도의 영향: 지지된 촉매의 경우는 재래식 촉매와는 달리 활성은 높으나 입체규칙성이 낮은 결점이 있다. 이를 개선하기 위해서는 전자주게인 Lewis염기의 첨가가 필수적이는데 Lewis염기의 첨가로 인해 입체규칙성은 개선되는 반면에 활성이 감소한다는 것은 널리 알려진 사실이다.^{9,13,14} Lewis염기로는 여러가지가 사용되고 있으며 그 중 EB와 TMP가 가장 널리 사용되고 있다. EB의 농도 영향은 전보²에서 언급하였으므로 여기서는 TMP의 농도 영향을 조사하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 지지된 촉매에 내부 Lewis염기로 EB가 존재하지 않는 경우에는 외부Lewis염기의 농도가 증가할수록 촉매의 활성은 감소하나 입체규칙성은 증가함을 알 수 있었다. 이 결과를 전보²의 경우와 비교해 보면 외부 Lewis염기의 종류에 따라 조금 다른 경향을 나타내었다. 즉 외부Lewis염기가 TMP인 경우에 농도의 증가에 따라 초기에는 촉매의 활성이 크

계 감소하였으나 어느 농도이상에서 촉매의 활성이 감소하는 정도가 EB의 경우에 비해 크지 않았다. 또한 내부Lewis염기로 EB가 존재하는 경우에는 내부Lewis염기가 존재하지 않는 경우와 같은 경향을 나타내고 있으나 촉매의 활성이 보다 뚜렷히 감소하였다.

이러한 현상은 내부Lewis염기의 존재 유무 및 외부Lewis염기의 종류에 따라 촉매 성분간의 상호작용이 달라져 여러 종류의 착물이 형성되는 분위기에 차이가 생김으로 인한 결과인 것 같았다.⁶

한편 Fig. 4를 전보²의 경우와 비교해보면 지지된 촉매의 제조시 내부Lewis염기가 존재하는 것이 촉매의 활성면에서 더욱 바람직하다는 것을 알 수 있었고 외부Lewis염기는 그 종류에 관계없이 농도가 증가할수록 촉매의 활성은 감소하나 입체규칙성은 개선된다는 것을 알 수 있었다.

Kashiwa에 의하면 EB의 주된 역할은 비입체규칙성 중합체를 생성하는 활성점에 선택적으로 촉

매독 역할을 하여 점진적으로 입체규칙성을 증가시키고 또 EB의 농도 증가에 따라 입체규칙성 중합체의 무게가 증가하는 것은 EB의 일부가 입체규칙성 중합체를 생성하는 활성점의 수를 증가시키거나 또는 성장속도상수 k_p 를 증가시키기 때문이라고 하였다.¹³ 또 Keii에 의하면 EB는 지지된 촉매와 작용하여 새로운 입체규칙성 활성점을 생성하나 EB의 흡착에 의해 촉매 표면에 있는 비입체규칙성 활성점을 비활성화 시킨다고 보고하였다.¹⁴

한편 외부 Lewis염기의 농도 증가에 따른 촉매 활성의 감소와 입체규칙성의 증가에 외부Lewis염기가 미치는 작용을 알아보기 위해 생성된 전체 중합체의 무게와 헥탄으로 추출한 후 남은 중합체의 무게와 헥탄에 녹은 중합체의 무게를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와같이 EB농도 증가에 따라 촉매 전체 활성은 감소하는데 이는 EB가 촉매의 비입체규칙성 활성점에 촉매독 역할을 하여

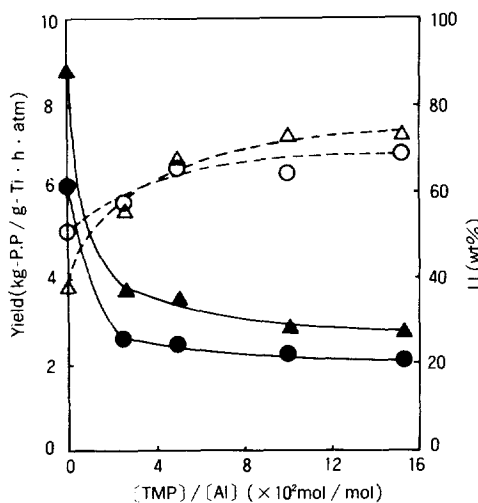


Fig. 4. Effect of $[TMP]/[Al]$ on the yield (●▲) and I. I. (○△) of polymer produced with catalyst A₃ (●○) and catalyst B₃ (▲△). A₃: $[Ti]=1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, B₃: $[Ti]=1.40 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$. $[Al]/[Ti]=40$, $T=50^\circ\text{C}$, $t_a=10 \text{ min}$, $t_p=60 \text{ min}$

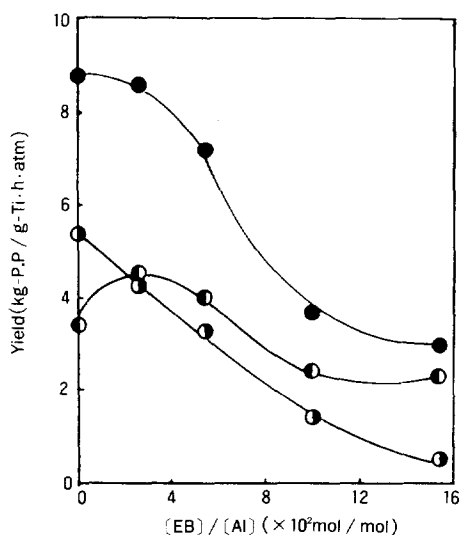


Fig. 5. Effect of $[EB]/[Al]$ on the yield [overall polymer (●), soluble polymer (○), insoluble polymer (●)] with catalyst B₃. $[Ti]=1.40 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Al]/[Ti]=40$, $T=50^\circ\text{C}$, $t_a=10 \text{ min}$, $t_p=60 \text{ min}$.

비입체규칙성 중합체의 생성이 크게 감소함에 따라 전체 촉매활성이 감소하는 것으로 생각되며 따라서 상대적인 무게비인 입체규칙성은 크게 증가하였다.

분자량에 대한 영향 : Kashiwa에 의하면 $[Al]/[Ti]=5$ 이하의 경우를 제외하고는 $[Al]/[Ti]$ 의 농도비에 대한 분자량은 거의 일정하다고 보고하였다.⁹ 이와같이 $[Al]/[Ti]$ 의 농도비가 중합체의 분자량에 영향을 미치므로 추출한 중합체의 분자량을 점도 측정으로 구하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와같이 본 촉매계에서도 $[Al]/[Ti]=40$ 이하를 제외하고 $[Al]/[Ti]$ 의 농도 비에 대한 분자량은 거의 일정함을 알 수 있었다.

또한 Kashiwa에 의해 GPC에서 관찰된 결과에 의하면 입체규칙성 중합체를 생성하는 활성점은 적어도 두 개가 존재하며 EB의 농도가 증가함에 따라 높은 분자량을 생성하는 활성점의 수가 증가되거나 또는 전파속도상수 k_p 가 증가되기 때문에 분자량이 증가한다고 보고하였다.¹³ 이

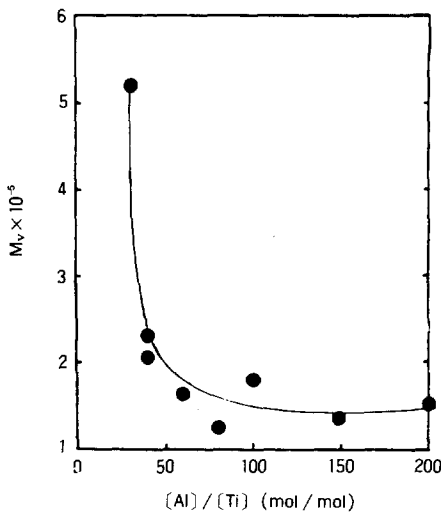


Fig. 6. Effect of $[Al]/[Ti]$ on the molecular weight of insoluble polymer produced with catalyst B₃. $[Ti]=1.40 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[EB]/[Ti]=6.4$, $T=50^\circ\text{C}$, $t_a=10\text{min}$, $t_p=60\text{min}$.

와같이 외부Lewis염기의 농도 변화가 분자량에 영향을 미치므로 외부Lewis염기의 농도 증가에 따른 분자량의 변화를 조사하여 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 EB의 농도가 증가함에 따라 입체규칙성 중합체의 분자량이 급격히 증가하는데 이는 Kashiwa의 경우와 잘 일치하였다.

중합온도

Keii등에 의하면 $TiCl_3/TEA$ 촉매계에서 55°C 이상에서 온도가 증가함에 따라 입체규칙성은 증가하고 30°C 이하에서는 온도가 증가함에 따라 입체규칙성은 감소하나 $TiCl_3/DEAC$ 촉매계에서는 변화가 없다고 하였으며 중합속도는 온도 변화에 대해 비가역적이라고 하였는데 이는 중합 활성점의 두 가지 형태가 존재하기 때문이라고 제안하였다.¹⁵ 한편 Hsieh에 의하면 분쇄한 $MgCl_2/EB/TiCl_3$ 촉매계에서 입체규칙성은 온도($35\sim 85^\circ\text{C}$)가 증가하면 직선적으로 감소하는 반면에 최대 활성은 60°C 에서 얻었는데 이는 높은 온

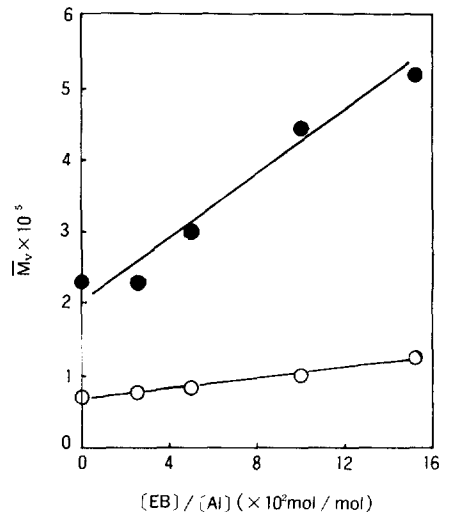


Fig. 7. Effect of $[EB]/[Al]$ on the molecular weight [insoluble polymer (●), soluble polymer (○)] with catalyst B₁. $[Ti]=1.20 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Al]/[Ti]=40$, $T=50^\circ\text{C}$, $t_a=10\text{min}$, $t_p=60\text{min}$.

도에서는 활성점이 불안정하고 프로필렌의 용해도가 감소하기 때문이라고 하였다.¹⁶

이와같이 중합온도가 촉매의 활성과 입체규칙성에 영향을 미치므로 중합온도의 변화에 따른 촉매의 활성과 입체규칙성을 조사하여 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타난 바와같이 본 촉매계에서의 최대 활성은 50°C에서 나타났고 입체규칙성은 내부 Lewis염기가 존재할 때 외부 Lewis염기가 EB인 경우는 Hsieh의 경우와 같이 온도가 증가하면 직선적으로 감소하는 반면 외부 Lewis염기가 TMP인 경우는 최대 활성을 나타내는 온도에서 최대치를 나타내었다. 또한 내부 Lewis염기가 존재하지 않는 경우에는 외부 Lewis염기의 종류에 관계없이 최대 활성을 나타내는 온도에서 최대치를 나타내었는데 이는 온도가 높아질수록 활성점이 불안정하게 되고 프로필렌의 용해도 감소하기 때문이라고 생각되며 50°C이하에서는 존재하는 두 가지의 중합 활성점에 대한 활성화에너지의 차이

에 기인하는¹⁷ 것으로 생각되었다. 본 촉매계의 결과가 다른 촉매계를 사용한 경우와는 다른 경향을 나타내고 있는데 이는 사용된 촉매계에 따라 촉매의 환경에 차이가 있기 때문으로 생각되었다.

중합체의 형태

중합온도에 따라 촉매의 활성과 입체규칙성 뿐만 아니라 생성된 중합체의 형태에도 변화가 있음을 알 수 있었는데 이들에 대한 시차주사전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 중합온도 70°C에서는 50°C에서 볼 수 없는 다른 형태의 중합체가 존재

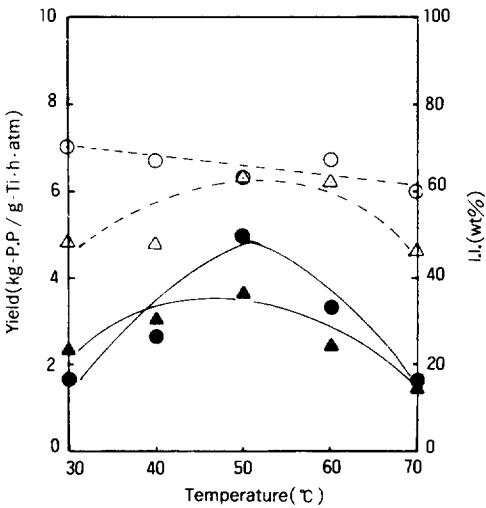


Fig. 8. Effect of polymerization temperature on the yield (●▲) and I. I. (○△) of polymer produced with catalyst B₁.

[Ti]= 1.20×10^{-4} mol/l, [Al]/[Ti]=40,
[LB]/[Al]=0.1, $t_a=10$ min, $t_p=60$ min.
●: EB, ▲: TMP.

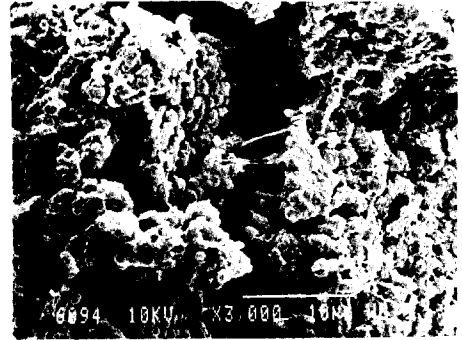


Fig. 9. SEM photograph of polypropylene obtained at 50°C (×3000).



Fig. 10. SEM photograph of polypropylene obtained at 70°C (×3000).

하는데 이는 중합을 정지시킨 후 실온으로 냉각시키는 과정에서 결정화된 형태로 생각되었다. 즉 중합온도가 높을수록 용제에 녹아 있는 저분자량 중합체의 농도가 커져서 냉각도중 교반기의 회전에 의한 응력에 의해 결정화된 shish kebab 형이 되었다고 여겨졌다.¹⁸

감사의 글 : 본 연구는 1985~1987년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 수행되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Choi and W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. Rev.*, **C25**, 57(1985).
2. D. H. Lee, K. E. Min, K. R. Ha, and W. H. Jo, *Polymer (Korea)*, **11**, 278(1987).
3. ASTM D 1601, ASTM D 2857.
4. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha, Tokyo, p.101, 1972.
5. V. Busico, P. Corradini, L. D. Marino, et al., *Makromol. Chem.*, **186**, 1279(1985).
6. A. W. Langer, T. J. Burkhardt, and J. J. Steger, "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Alkene and Dienes", R. P. Qurik, Ed., Harwood Academic Publishers, Part A, p. 421, 1983.
7. J. C. W. Chien and J. T. T. Hsieh, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 580(1982).
8. Y. Doi, M. Murata, and K. Yano, *Ind. Eng. Chem., Prod. Rev. Dev.*, **21**, 580(1982).
9. N. Kashiwa, M. Kawasaki, and J. Yoshitake, "Catalytic Polymerization of Olefins", Kodansha, Tokyo, p.43, 1986.
10. K. Gardner and I. W. Parsons, et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 1683 1978.
11. P. Galli, P. C. Barbe, et al., *Angew. Makromol. Chem.*, **120**, 73(1984).
12. A. Simon, A. Grobler, "Transition Metal Catalyzed Polymerization : Alkenes and Dienes", R. P. Qurik, Ed., Harwood Academic Publishers, Part A, p. 403, 1983.
13. N. Kashiwa, *ibid.*, p.379, 1983.
14. T. Keii, E. Suzuki, M. Tamura, and Y. Doi, *ibid.*, p.97, 1983.
15. T. Keii, K. Soga, K. Go, and M. Kojima, *J. Polym. Sci.*, **C23**, 453(1968).
16. H. L. Hsieh, *Polym. J.*, **12**, 597(1980).
17. D. F. Hoeg and S. Liebman, *Ind. Eng. Chem., Process Design Develop.*, **1**, 120(1962).
18. D. S. Basset, "Principles of Polymer Morphology", Cambridge University Press, London, p. 189, 1981.