

결정성 폴리스티렌의 제조 및 성질; I. 촉매의 영향

이 동 호[†] · 윤 근 병 · 이 억 형 · 노 석 균^{*}

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *영남대학교 공과대학 공업화학과

(1995년 7월 15일 접수)

Preparation and Properties of Crystalline Polystyrene; I. Effects of Catalyst

Dong-ho Lee[†], Keun-byoung Yoon, Eok-hyung Lee, and Seok-kyun Noh^{*}

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

^{*}Department of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Kyoungsan, Korea

(Received July 15, 1995)

요 약 : Half-sandwich형 titanocene 촉매인 cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3), indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3), fluorenyltitanium trichloride (FluTiCl_3), trimethylsilylindenyltitanium trichloride ($(\text{Me}_3\text{Si})\text{IndTiCl}_3$) 및 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) 등과 공촉매로 modified methylaluminoxane (MMAO)을 사용하여 스티렌 중합을 행하고 그들의 중합거동을 조사하였다. IndTiCl_3 가 CpTiCl_3 보다 높은 촉매활성을 보였고, 폴리스티렌의 분자량 및 신디오택틱 지수는 Cp^*TiCl_3 촉매를 사용한 경우에 가장 높게 나타났다. 또한 IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 를 실리카 또는 시클로덱스트린에 담지시켜 제조한 촉매는 적은 양의 MMAO를 사용하고도 높은 촉매활성을 나타내었다. 중합체의 미세구조를 ^{13}C -NMR로 조사한 결과, CpTiCl_3 로 얻은 sPS에 비해 IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 로 얻은 것의 입체규칙성이 더 높았다. X-ray Diffractometer로 분석한 sPS의 결정구조는 대부분 δ 형이었다.

Abstract : Half-sandwich titanocene catalysts such as cyclopentadienyltitanium trichloride (CpTiCl_3), indenyltitanium trichloride (IndTiCl_3), fluorenyltitanium trichloride (FluTiCl_3), trimethylsilylindenyltitanium trichloride ($(\text{Me}_3\text{Si})\text{IndTiCl}_3$) and pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride (Cp^*TiCl_3) have been examined with modified methylaluminoxane (MMAO) for styrene polymerization. IndTiCl_3 showed higher activity than CpTiCl_3 . Polystyrene (PS) of the highest syndiotactic index and molecular weight was obtained by using Cp^*TiCl_3 . By supporting IndTiCl_3 or Cp^*TiCl_3 on silica or cyclodextrin, the catalyst had a reasonable activity even with a smaller amount of MMAO compared to the unsupported catalysts. For microtacticity observed with ^{13}C -NMR, PS of higher syndio triads [rr] was obtained by using IndTiCl_3 or Cp^*TiCl_3 instead of CpTiCl_3 . Crystalline structure of sPS was found to be mainly δ form with X-ray Diffractometer.

Keywords : syndiotactic polystyrene, half-sandwich titanocene, activity, syndiotactic index.

서론

아탁틱 폴리스티렌(aPS)은 널리 사용되지만, 내열성이나 내용매성이 좋지 않은 반면에, 결정성인 이소탁틱 폴리스티렌(iPS)은 Ziegler-Natta형의 불균일계 촉매로 얻어질 수 있으나 촉매활성과 입체규칙성이 낮은 단점이 있다. iPS에 비해 녹는점(T_m)이 30°C 정도 높은 신디오택틱 폴리스티렌(sPS)은 균일계인 titanocene/methylaluminoxane(MAO) 촉매를 사용하여 높은 촉매활성으로 얻어질 수 있어,¹ 현재 일본의 Idemitsu사와 미국의 Dow사에서 공업적 생산을 추진하고 있다.²

스티렌의 신디오택틱 중합에서 half-sandwich형의 cyclopentadienyltitanium trichloride(Cp^*TiCl_3) 및 그 유도체를 이용한 연구가 많이 진행되어 왔으며,^{3,4} 이외에 tetrabenzyltitanium($TiBz_4$)과 MAO 촉매계에 대한 결과도 보고되어 있다.⁵ 이들 half-sandwich형 티탄 화합물의 촉매활성은 $CpTiCl_3 \sim Cp^*TiCl_3$ ($Cp^* = \eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl}$) $\gg CpTiClH \sim Ti(OEt)_4 > Ti(OMe)_4 \sim TiCl_4$ 의 순이다.³ 최근에 indenyltitanium trichloride($IndTiCl_3$)을 사용하면 $CpTiCl_3$ 보다 큰 촉매활성으로 신디오택틱 지수(syndiotactic index; SI)가 높은 sPS를 제조할 수 있다고 발표하였으나,⁶ 중합조건 및 sPS의 물성에 대해서는 상세한 언급이 없다.

그리고 titanium tetrabutoxide($Ti(OBu)_4$)를 실리카에 담지시킨 촉매를 사용하면 MAO가 아닌 triisobutylaluminium(TIBA) 공촉매에 의해서도 sPS가 얻어졌다.⁷ 또한 시클로덱스트린(α -CD)에 zirconocene을 담지시킨 촉매로 에틸렌을 중합한 경우에 폴리에틸렌(PE)의 분자량과 녹는점이 미담지 촉매로 얻은 PE에 비해 높았다.⁸

sPS는 결정화 방법 및 조건에 따라 여러가지의 결정형태를 나타내는 polymorphism을 가지며, 결정형태 간의 전이도 가능하다.^{9,10,11}

본 실험에서는 half-sandwich형 titanocene인 $CpTiCl_3$, $IndTiCl_3$ 이외에 fluorenyltitanium trichloride($FluTiCl_3$), trimethylsilylindenyltitanium

trichloride($(Me_3Si)IndTiCl_3$) 및 pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride(Cp^*TiCl_3) 등을 사용한 스티렌 중합을 행하여 촉매종류에 따른 촉매활성과 sPS의 분자량, SI, 녹는점 및 결정화온도, 결정형태 등을 조사하였다. 그리고 이들 촉매를 실리카 또는 α -CD에 담지시킨 것과 비교 검토하였다.

실험

시약. 촉매로 사용한 cyclopentadienyltitanium trichloride($CpTiCl_3$, Strem Chemical, U. S. A.), pentamethylcyclopentadienyltitanium trichloride(Cp^*TiCl_3 , Strem Chemical, U. S. A.) 및 공촉매인 modified MAO(MMAO-4, 12.2 wt% Al, Akzo, U. S. A.)는 입수하여 사용하였다. 스티렌(Junsei Chem. Co., Japan)은 calcium hydride를 넣어 증류한 후 질소 분위기하에서 냉장보관하여 중합에 이용하였다. 톨루엔(Duksan Chem. Co., Korea)은 sodium-benzophenone complex를 사용하여 정제하였다.

촉매 제조. Indenyltitanium trichloride($IndTiCl_3$)는 1-(trimethylsilyl)indene에 $TiCl_4$ 용액을 가하고 -20°C에서 24시간 반응시켜 제조하였다.⁶ 그리고 trimethylsilylindenyltitanium trichloride($(Me_3Si)IndTiCl_3$)는 1-(trimethylsilyl)indene lithium salt에 trimethylsilyl chloride를 반응시키고 여기에 $TiCl_4$ 용액을 가하여 $IndTiCl_3$ 와 동일한 방법으로 제조하였다. $(Me_3Si)IndTiCl_3$ 촉매의 구조를 1H -NMR(in $CDCl_3$)로 조사하였다. $\{^1H$ -NMR, δ 7.24(d, 1H(H_2)), 7.38(dd, 1H(CH_3)), 7.42-7.60(m, 2H(H_5 , H_6)), 7.80-7.90(m, 2H(H_4 , H_7))) fluorenyllithium salt와 $TiCl_4(THF)_2$ 용액을 -78°C에서 반응시킨 후 상온에서 15시간 반응시켜 fluorenyltitanium trichloride($FluTiCl_3$)를 제조하였다. 이 촉매의 구조를 1H -NMR(in $CDCl_3$)로 조사하였다. $\{^1H$ -NMR, δ 4.83(s, 1H, H_1), 6.96(d, $J=7.5$ Hz, 2H(H_2 , H_2')), 7.08(t,

$J=7.5\text{Hz}$, $2\text{H}(\text{H}_3, \text{H}_3')$, $7.29(\text{t}, J=7.5\text{Hz}, 2\text{H}(\text{H}_4, \text{H}_4'))$, $7.65(\text{d}, J=7.5\text{Hz}, 2\text{H}(\text{H}_5, \text{H}_5'))$)

담지촉매 제조. 600°C 에서 10시간 동안 탈수시킨 실리카 (Davison #952, 1 mmol of OH/g-SiO_2)를 톨루엔에 분산시키고 여기에 톨루엔에 용해된 CpTiCl_3 , IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 등을 각각 더하여 50°C 에서 15시간 반응시킨 후 톨루엔으로 세척하여 담지촉매를 제조하였다.¹² α -시클로덱스트린 (α -CD, Tokyo Kasei, Japan)은 120°C 에서 10시간 탈수하여 사용하였고 α -CD 담지촉매는 실리카 담지촉매와 동일한 방법으로 제조하였다.⁸ 담지촉매의 티탄 함량은 UV-spectrophotometer (Shimadzu UV-2000, Japan)를 이용하여 구하였다.

중합 및 중합체 분석. 질소기류하에서 유리반응기에 톨루엔, MMAO 용액과 스티렌을 넣은 후 촉매를 주입하여 중합을 개시하였다. 일정 시간 후에 소량의 메탄올을 첨가하여 중합을 정지시켰고, 산 (5 wt% HCl)이 첨가된 메탄올로 폴리스티렌 (PS)을 침전시켰다. PS의 SI는 methylethylketone (MEK)으로 10시간 동안 추출한 후 남은 중합체의 무게 %로 구하였다. 분자량은 GPC (Waters 150C)로 135°C 에서 1,2,4-trichlorobenzene을 용제로 하여 측정하였다. 중합체의 녹는점 (T_m)과 결정화온도 (T_c)는 DSC (DuPont TA2000)를 사용하여 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 및 냉각 속도로 구하였다. PS의 미세구조 (microtacticity)를 조사하기 위하여 ^{13}C -NMR (Bruker ARX300, 74.5 MHz)로 135°C 에서 1,2,4-trichlorobenzene- d_6 을 용매로 하여 스펙트럼을 얻었다. 결정구조는 X-ray diffractometer (Phillips X-Pert)로 조사하였으며, 이때 $\text{CuK}\alpha$ -Ni filtered radiation을 사용하여 $2\theta=5^\circ\sim 30^\circ$ 까지 step angle을 0.02° 로 하여 측정하였다.

결과 및 고찰

촉매의 영향. 여러 종류의 half-sandwich형

titanocene과 MMAO를 사용하여 스티렌을 중합할 경우에 촉매종류에 따른 촉매활성과 sPS의 SI 및 중량평균분자량 (M_w), 다분산성 지수 (M_w/M_n), T_m 및 T_c 등을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

중합온도가 40°C 인 경우에는 IndTiCl_3 의 촉매활성이 CpTiCl_3 또는 Cp^*TiCl_3 에 비해 높았으나, 70°C 에서는 Cp^*TiCl_3 의 촉매활성이 훨씬 높게 나타났다. 그리고 IndTiCl_3 또는 Cp^*TiCl_3 로 얻은 sPS의 분자량과 SI가 CpTiCl_3 의 경우에 비해 높았다. 트리메틸실릴기를 도입한 $(\text{Me}_3\text{Si})\text{IndTiCl}_3$ 는 IndTiCl_3 에 비해 촉매활성은 낮았지만 SI는 높게 나타났다. 그러나 FluTiCl_3 를 사용한 경우에는 활성은 아주 낮았으나 CpTiCl_3 에서 얻은 sPS 보다 높은 T_m 을 가지고 있었다. IndTiCl_3 또는 Cp^*TiCl_3 로 얻은 sPS의 SI와 전이온도는 Dow사 시제품의 것과 비슷하였지만, 분자량은 낮았다. 각 촉매로 얻은 sPS의 M_w/M_n 는 2 근처의 값으로 분자량분포가 좁았으며, 이러한 결과는 균일체 촉매에서 일반적으로 볼 수 있다.¹³

CpTiCl_3 를 제외한 여러 촉매로 얻은 sPS의 T_m 과 T_c 는 각각 260°C 및 220°C 이상이었으며, CpTiCl_3 로 얻은 sPS의 T_m 과 T_c 가 낮은 것은 SI 값에서 알 수 있듯이 입체규칙성이 낮기 때문으로

Table 1. Styrene Polymerizations with Various Half-Sandwich Titanocene Catalysts and Polymer Properties^a

Catalyst	Activity ^b	SI (wt%)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n	T_m ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)
CpTiCl_3	36.8	82.2	6	1.8	242	211
IndTiCl_3	87.0	93.3	22	1.9	267	234
FluTiCl_3	0.4	-	-	-	262	223
Cp^*TiCl_3	32.7	91.1	148	2.3	271	236
$\text{Cp}^*\text{TiCl}_3^c$	185.0	93.2	170	2.3	270	237
$(\text{Me}_3\text{Si})\text{IndTiCl}_3$	50.9	94.8	14	1.8	264	231
Dow ^d	-	94.6	390	2.2	270	231

^a Polymerization conditions: $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=1000$, $[\text{Ti}]=5.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $[\text{St}]=0.35 \text{ mol/L}$, 40°C , 1h.

^b Activity, kg-PS/mol-Ti · h.

^c Polymerization condition: $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=1000$, $[\text{Ti}]=5.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, $[\text{St}]=1.04 \text{ mol/L}$, 70°C , 1h.

^d Dow XU 72104.04L sample.

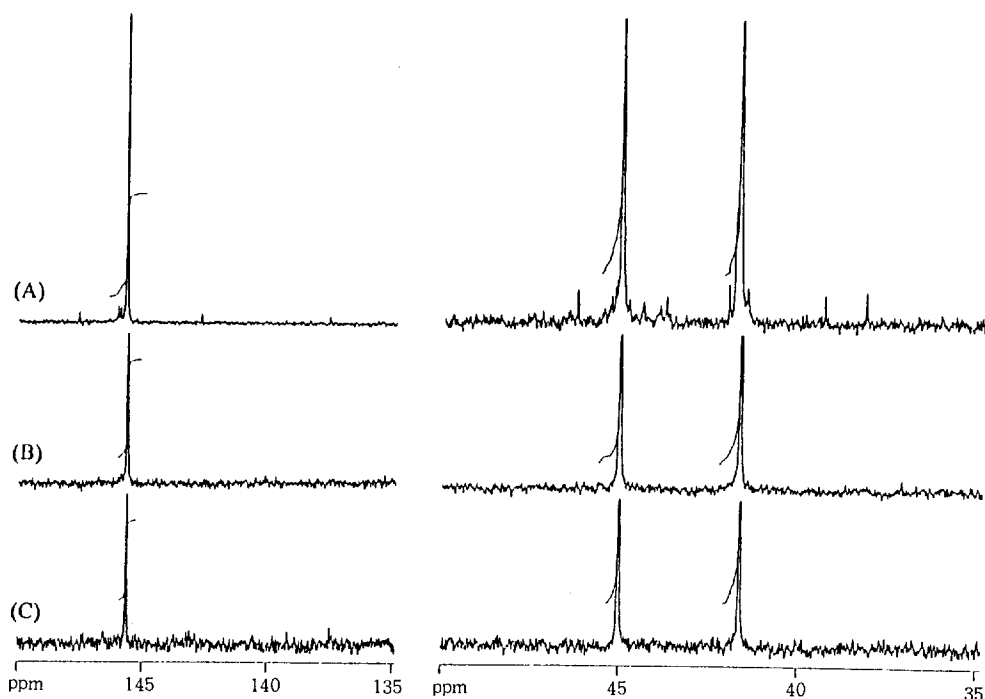


Fig. 1. ^{13}C -NMR spectra of sPS obtained with (A) $\text{CpTiCl}_3/\text{MMAO}$, (B) $\text{IndTiCl}_3/\text{MMAO}$, and (C) $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3/\text{MMAO}$. Racemic triads[rr] : (A) 0.883, (B) 0.979, and (C) 0.985.

생각되었다. 그러나 SI를 구하기 위하여 MEK로 중합체를 추출할 때에 비결정성인 aPS와 함께 저분자량의 sPS도 추출될 수 있다.¹⁴ 따라서 CpTiCl_3 , IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 로 얻은 sPS의 미세구조를 조사하기 위하여 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻어 Fig. 1에 나타내었다.

각 스펙트럼에서 모두 세개의 피크가 관찰되었는데, 42.0 ppm 부근에 나타나는 피크는 주쇄의 $-\text{CH}-$ 이고, 45.0 ppm에 나타난 피크는 주쇄의 $-\text{CH}_2-$ 이며 145.5 ppm의 피크는 페닐기의 1번 탄소이다.¹⁵ 42.0 ppm 부근의 $-\text{CH}-$ 피크로 신디오택틱 triads [rr]를 구하였는데,¹⁶ 그 값은 각각 0.883, 0.979 및 0.985로 CpTiCl_3 로 얻은 sPS에 비해 IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 로 얻은 sPS의 입체규칙성이 훨씬 높았다.

실리카에 zirconocene을 담지시킨 촉매로 에틸렌이나 프로필렌을 중합할 경우에 공촉매로 MAO

대신에 알킬알루미늄 화합물인 trimethylaluminium (TMA), triethylaluminium (TEA) 또는 triisobutylaluminium (TIBA)를 사용하여도 촉매 활성을 나타내고,¹⁷ ansa-zirconocene의 경우에는 생성 중합체의 T_m 과 분자량이 증가하였다.¹⁸ 또한 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 를 실리카에 담지시켜 제조한 촉매로 스티렌을 중합할때 TIBA를 공촉매로 사용하여도 중합이 된다고하였다.⁷

이러한 촉매의 담지 효과를 살펴보기 위하여, CpTiCl_3 , IndTiCl_3 과 Cp^*TiCl_3 촉매를 실리카에 담지시킨 촉매로 스티렌을 중합하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

CpTiCl_3 , IndTiCl_3 및 Cp^*TiCl_3 를 실리카에 담지시킨 촉매로 스티렌을 중합하였을 때 촉매활성은 미담지촉매에 비해 감소하였으나, 적은 양의 MMAO 공촉매로도 중합이 가능한 잇점이 있었다. 생성된 sPS의 SI와 T_m 은 미담지촉매에 비해 거의

변화가 없었으나, 분자량은 증가하였는데 이는 담지시킴에 따라 촉매 활성점의 안정성이 증가하기 때문이다.¹⁵

그러나 에틸렌 또는 프로필렌 중합과는 달리,⁷ 실리카에 공촉매인 MMAO를 먼저 반응시키고 촉매를 담지시킨 촉매나 실리카에 직접 촉매를 담지한 촉매 모두에서 공촉매로 MMAO를 사용하여야만 촉매활성을 나타내었고, TMA, TEA 또는 TIBA 등과 같은 알킬알루미늄 화합물에 대해서는 활성을 나타내지 않았다.

실리카 담지촉매에 의해 생성된 sPS의 미세구조도 ¹³C-NMR로 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

여기에서 구한 $[rr]$ 값이 각각 0.980, 0.987로 미담지촉매의 경우와 거의 같았으며, 따라서 $IndTiCl_3$ 또는 Cp^*TiCl_3 를 실리카에 담지하더라도 촉매 자체의 입체특이성이 유지된다는 것을 알았다.

실리카 뿐만 아니라 α -시클로덱스트린(α -CD)도 중합촉매의 담지체로 유용하며 생성 PE의 T_m 과 분자량이 증가하였다.⁸ 따라서 α -CD 담지촉매가 스티렌의 중합에 대해서도 유용한 지를 알기 위하여 α -CD에 Cp^*TiCl_3 를 담지시킨 촉매를 제조하여 스티렌 중합을 행하고 그 결과를 Table 3에 주었다.

실리카 담지촉매 경우에는 SiO_2/Cp^*TiCl_3 촉매

Table 2. Styrene Polymerizations with Various Supported Catalysts and Polymer Properties^a

Catalyst	Activity ^b	SI (wt%)	$M_w (\times 10^{-3})$	$\frac{M_w}{M_n}$	$T_m (^\circ C)$	$T_c (^\circ C)$
$SiO_2/Cp^*TiCl_3^c$	32.0	80.4	7	1.9	248	214
$SiO_2/MMAO/Cp^*TiCl_3^d$	36.1	78.1	7	2.0	238	206
$SiO_2/IndTiCl_3^e$	54.1	91.6	32	1.9	267	235
$SiO_2/MMAO/IndTiCl_3^f$	65.3	91.2	33	2.1	266	235
$SiO_2/Cp^*TiCl_3^g$	93.2	94.5	223	2.0	272	236

^a Polymerization condition: $[Al]/[Ti]=100$, 40°C, 2h.

^b Activity; kg-PS/mol-Ti h.

Titanium content(wt%); c) 0.7, d) 1.9, e) 1.8, f) 2.2, g) 2.3.

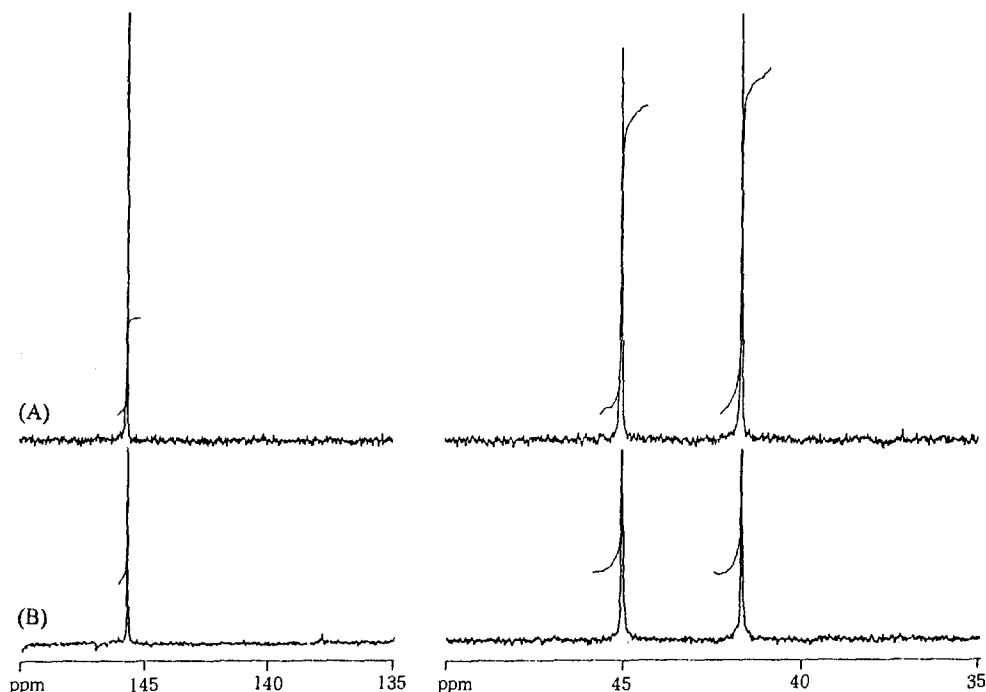


Fig. 2. ¹³C-NMR spectra of sPS obtained with (A) $SiO_2/IndTiCl_3/MMAO$ and (B) $SiO_2/Cp^*TiCl_3/MMAO$. Racemic triads $[rr]$: (A) 0.980 and (B) 0.987.

가 스티렌에 대해 활성을 보였으나, α -CD/Cp*TiCl₃ 촉매는 스티렌에 대한 촉매활성을 나타내지 않았다. 그래서 α -CD를 TMA나 MMAO와 먼저 반응시킨 후 Cp*TiCl₃를 담지시킨 촉매의 경우에 미담지촉매에 비하여 소량의 MMAO를 사용하여도 유사한 촉매활성을 보였지만 분자량은 약간 감소하였다. 그리고 α -CD 담지촉매도 실리카의 경우와 마찬가지로 TMA, TEA 또는 TIBA 등의 알킬알루미늄 화합물에 의해서는 중합이 개시되지 않았다. 이로서 α -CD가 스티렌 중합 촉매의 담지체로도 이용될 가능성이 있는 것을 알았다.

Table 3. Catalyst Activity of α -CD Supported Catalyst and Properties of sPS^a

Catalyst	[Al]/[Ti]	Activity ^b	SI (wt%)	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_n	T_m (°C)
Cp*TiCl ₃	1000	32.7	93.5	148	2.3	271
α -CD/TMA/Cp*TiCl ₃ ^c	100	34.6	93.0	125	2.2	271
α -CD/MMAO/Cp*TiCl ₃ ^d	100	30.4	92.7	95	2.1	271

^a Polymerization condition: [St]=0.35 mol/L, 40°C.

^b Activity: kg-PS/mol-Ti h.

Titanium contents: ^c 0.8 wt%, ^d 1.0 wt%.

sPS의 결정 구조. sPS의 결정 구조는 결정화 방법에 따라 6가지 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다. 즉, α 및 β 형은 사슬의 입체 배열이 모두 트랜스로 이루어져, α 형은 육방정계의 결정격자를 가지며, β 형은 사방정계의 결정격자를 가지고 있다. 이들은 다시 완전한 결정으로 이루어진 α'' , β'' 형과 결함이 존재하는 α' , β' 형의 결정으로 나누어진다.^{9,10,11} 그리고 sPS를 용매 존재하에서 결정화시키면 gauche 형태가 포함된 나선형 구조를 가지는 γ 및 δ 형이 생성된다.^{9,11}

이러한 sPS의 결정구조를 알아보기 위하여 CpTiCl₃ 및 Cp*TiCl₃로 얻은 sPS를 X-ray diffractometer (XRD)로 분석하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 Cp*TiCl₃로 얻은 sPS를 MEK로 추출하여 용해된 부분(MEK-s)과 용해되지 않은 부분(MEK-i)의 회절곡선도 아울러 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 CpTiCl₃와 Cp*TiCl₃로 얻은 sPS의 XRD pattern에서 피크가 $2\theta=7.9, 10.3$,

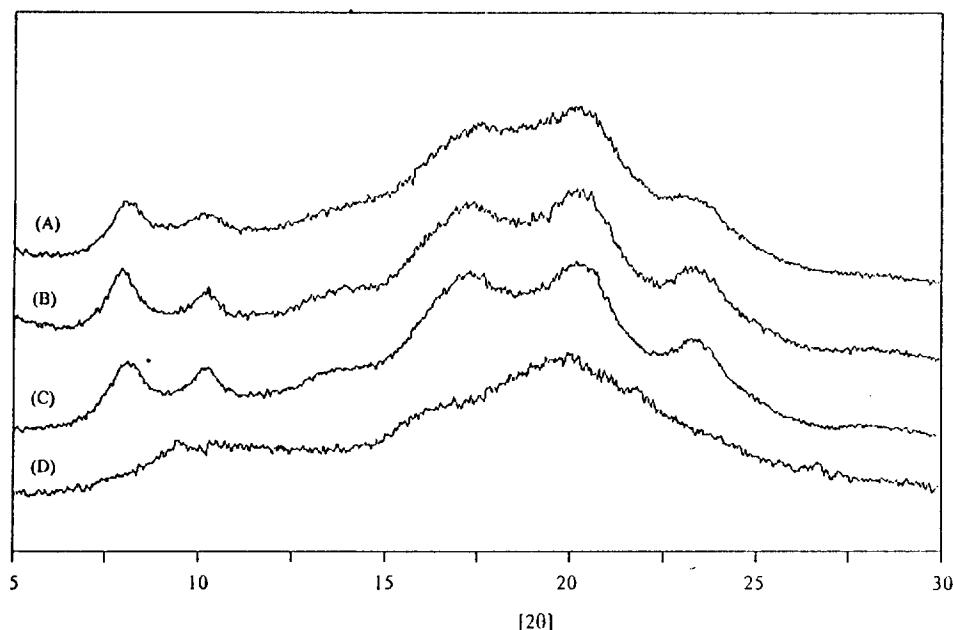


Fig. 3. Wide angle X-ray diffraction patterns of polystyrene obtained with (A) CpTiCl₃/MMAO, (B) Cp*TiCl₃/MMAO, (C) MEK-i, and (D) MEK-s.

16.2, 20.3, 23.4°에 각각 관찰되었다. $2\theta=10.3$, 16.2, 20.3, 23.4°에 나타난 피이크는 δ 형, $2\theta=7.9$, 16.2, 20.3°의 피이크는 γ 형의 특성 피이크이다. 이로서 sPS의 결정은 대부분이 δ 형으로 이루어져 있으나 γ 형이 소량 혼합되어 있는 것을 알았다. 결정화도는 SI가 낮은 CpTiCl₃로 얻은 sPS가 46.6%였고, SI가 높은 Cp*TiCl₃로 얻은 sPS가 53.3%이었다. 그리고 MEK-이의 결정화도는 58.3% 이었다. MEK-s에 있어서도 결정성 피이크가 같은 위치에서 관찰되나 그 세기가 아주 미약하였으며, 따라서 aPS 뿐만 아니라 소량의 저분자량 sPS도 MEK에 의해 함께 추출되는 것을 확인할 수 있었다. MEK-이의 결정화도와 SI값에서 계산한 전체 중합체의 결정화도는 54.3%로 실험치와 근사하였다.

이 논문은 1994년 교육부 학술연구 조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. 이동호, 이동희, 고분자과학과 기술, **3**, 475 (1992).
2. 이동호, 윤근병, 고분자과학과 기술, **5**, 207 (1994).
3. N. Ishihara, M. Kuramoto, and M. Uoi, *Macromolecules*, **21**, 3356 (1988).
4. J. C. W. Chien and Z. Salajka, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 1253 (1991).
5. C. Pellecchia, P. Longo, A. Grassi, P. Ammendola, and A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **8**, 2271 (1987).
6. T. E. Ready, R. O. Day, J. C. W. Chien, and M. D. Rausch, *Macromolecules*, **26**, 5822 (1993).
7. K. Soga and H. Nakatani, *Macromolecules*, **23**, 957 (1990).
8. D.-H. Lee and K.-B. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
9. G. Guerra, P. Musto, F. E. Karasz, and W. J. MacKnight, *Makromol. Chem.*, **191**, 2111 (1989).
10. C. D. Rosa, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polym. J.*, **23**, 1435 (1991).
11. C. D. Rosa, M. Rapacciuolo, G. Guerra, V. Petraccone, and P. Corradini, *Polymer*, **33**, 1423 (1992).
12. D.-H. Lee, K.-B. Yoon, and K.-S. Kang, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 223 (1995).
13. N. Kashiwa, "Metallocenes as Promising Catalysts for New Generation of Polyolefins", ed. by K. Soga, p.25, CMC, Tokyo, 1993.
14. J. C. W. Chien, Z. Salajka, and S. Dong, *Macromolecules*, **25**, 3199 (1992).
15. A. Grassi, P. Longo, A. Proto, and A. Zambelli, *Macromolecules*, **22**, 104 (1989).
16. M. Kobayashi, T. Nakaoki, and N. Ishihara, *Macromolecules*, **22**, 4377 (1989).
17. M. Kaminaka and K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 367 (1991).
18. W. Kaminsky and F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **14**, 439 (1993).
19. Y. K. Wang, J. D. Savage, D. Yang, and S. L. Hsu, *Macromolecules*, **25**, 3659 (1992).