

메탈로센 촉매를 이용한 에틸렌과 시클로올레핀의 공중합 : II. 시클로올레핀의 영향

이동호[†] · 정희경 · 최이영 · 김현준* · 김우식 · 민정은 · 박이순 · 서관호 · 강인규

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *삼성종합화학연구소

(2000년 8월 9일 접수)

Copolymerization of Ethylene and Cycloolefin with Metallocene Catalyst:

II. Effect of Cycloolefin

Dong-ho Lee[†], Hee-kyung Jung, Yi-young Choi, Hyun-joon Kim*, Woo-sik Kim,
Kyung-eun Min, Lee-soon Park, Kwan-ho Seo, and Inn-kyu Kang

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

*R&D Center, Samsung General Chemicals, Ltd., Taejeon, Korea

[†]e-mail: leedh@knu.ac.kr

(Received August 9, 2000)

요약: *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO계를 사용한 에틸렌(E)과 시클로올레핀(CO)의 공중합에서 CO의 구조가 촉매 활성 및 공중합체(COC)의 구조와 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 즉, 노르보르넨(N), 페닐기 또는 비닐기가 치환된 형태인 5-페닐-2-노르보르넨(PN) 및 5-비닐-2-노르보르넨(VN)을 사용하여 [CO]/[E] 농도비에 따른 촉매 활성 및 공중합체의 성질을 조사하였다. [CO]/[E] 공급비가 증가함에 따라 COC에 대한 촉매 활성은 감소하였고, *T*_g는 증가하는 일반적인 경향을 보였으나, 그 변화 정도는 CO의 종류에 따라 달랐다. E와 VN의 공중합체 구조를 FT-IR과 ¹³C-NMR로 조사한 결과, VN에 존재하는 고리내의 C=C 이중결합이 중합에 관여하고 비닐기의 C=C 이중결합은 그대로 남아있는 것을 확인하였다. 그리고 공중합체 내에 존재하는 비닐기의 C=C 이중결합에 글리시딜메타크릴레이트를 graft하여 공중합체를 기능화하였다.

ABSTRACT: The copolymerization of ethylene (E) and cycloolefin (CO) was carried out with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO cocatalyst system to examine the effect of CO structure on catalytic behaviors and properties of copolymer (COC). Various cycloolefins such as norbornene (N), 5-phenyl-2-norbornene (PN) and 5-vinyl-2-norbornene (VN) were used as comonomers. With increasing [CO]/[E] feed ratio, the catalytic activity decreased while the glass transition temperature of copolymer increased. With analysis of the structure of E/VN copolymer by FT-IR and ¹³C-NMR, it was found that the cyclic C=C bond of VN comonomer is selectively polymerized and the vinyl C=C bond remains unreacted. The resulting vinyl C=C bond attached into copolymer provided the functionalization moiety using glycidyl methacrylate.

Keywords: metallocene, cycloolefin, COC, cyclic and vinyl C=C bond.

서 론

에틸렌 (E)과 노르보르넨 (N)의 공중합에 대하여 여러 중합조건을 변화시켜 조사한 결과, $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$ 계가 시클로올레핀 공중합체 (COC) 제조에 적절함을 알았다.¹ 비결정성으로 우수한 광학 특성과 높은 내열안정성 등의 많은 장점을 가지는 COC의 가장 큰 단점은 상온에서 brittle하여 충격에 약한 점과² 그 자체로는 극성 및 반응성이 작아 접착성, 인쇄성 등이 부족하다는 것이다.^{3,4} 이러한 단점을 극복하기 위한 방법으로 페닐노르보르넨을 공단량체로 사용하여 유연성을 부여하는 방법^{5,6}이 제시되어 있으며, 고분자 자체의 접착성, 인쇄성과 같은 성질을 부여하기 위한 방법으로 극성기의 도입이 가능한 공단량체인 $\alpha\omega$ -디엔,⁵⁻⁷ 4-비닐-1-시클로헥센 (VC),⁸ 5-비닐-2-노르보르넨 (VN)^{3,4,9,10} 등을 올레핀과 공중합시키는 방법 등이 많이 시도되고 있다. 그러나 Mg-Ti계를 이용한 E/VC 공중합,⁸ $\text{VOCl}_3/\text{ethylaluminum sesquichloride}$ 계를 이용한 E/VN 공중합³ 그리고 더 나아가 Solvay-type TiCl_3 계와 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$ 계를 이용한 올레핀/디엔 공중합 연구⁷ 등의 보고가 있으나 이러한 공중합체들의 공단량체 함량은 1 mol% 이하로 낮았다. 더불어 올레핀과 디엔류 공중합체의 촉매에 존재하는 C=C 결합의 화학반응을 이용한 중합체 개질의 연구가¹¹⁻¹³ 보고되어 있다. COC 경우에 있어서는 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 촉매계를 이용한 공중합에서 공중합체 내에 C=C 결합이 약 10 mol% 존재하고 이를 하이드록시 또는 에폭시기로 개질한 연구가³ 제시되고 있다.

본 연구에서는 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$ 촉매계를 사용하고 페닐노르보르넨 또는 비닐노르보르넨을 공단량체로 도입한 에틸렌과의 공중합에서 공단량체의 종류 및 공급량에 따른 촉매 활성, 공중합체 조성 및 열적 성질 등의 변화를 조사 연구하여, 신소재인 COC 제조에 적합한 공단량체의 구조를 결정하는데 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

실 험

시 약. 페닐노르보르넨 (PN; 삼성중합화학 제공, endo/exo=3.0/1.0), 비닐노르보르넨 (VN; TCI, 99%,

endo/exo=2.3/1.0) 및 글리시딜메타크릴레이트 (GMA, Junsei Chemical Co., Japan) 등은 수소화 칼슘 (CaH_2)으로 처리하고 질소 분위기 하에서 12 시간 동안 보존한 후 감압 증류하였다. Graft 반응에서 용매인 m-크실렌 (Junsei Chemical Co., Japan)은 CaH_2 를 넣고 8시간 이상 환류시킨 후 증류하였고, 라디칼 개시제로 메틸에틸케톤퍼옥사이드 (MEK-PO, 애경화학 제공)를 사용하였으며, 메틸에틸케톤 (MEK, Duksan Chem. Co., Korea)으로 graft 반응 후의 단독중합체를 추출 제거하였다. 그리고 그 외의 시약은 전보와¹ 같이 사용하였다.

공중합 및 촉매 활성.

공중합 및 촉매 활성은 전보와¹ 같은 방법으로 행하였다.

공중합체의 Graft반응.¹⁴ E/VN 공중합체를 m-크실렌에 녹이고 GMA를 넣은 후 80 °C에서 MEKPO를 첨가하여 3시간 반응시켰다. 반응을 완료하고 다량의 메탄올을 가하여 생성물을 여과분리 및 세척하고, 얻어진 중합체는 Soxhlet장치에서 끓는 MEK를 사용하여 GMA의 단독중합체를 제거한 후 진공건조시켰다.

공중합체의 분석. 공중합체의 미세구조 및 조성은 ^{13}C -NMR (Bruker 500 MHz)을 이용하여 구하였으며,¹ 또한 공중합체를 tetrachlorobenzene (TCB)에 녹인 후 유리판 위에서 건조시켜 필름형태로 만들어 FT-IR (Midac FT-IR)의 스펙트럼을 얻었다. 생성된 공중합체의 열적 성질은 DSC (Du Pont TA 2000)로 측정하였다.¹

결과 및 고찰

메탈로센 촉매인 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMAO}$ 계를 사용하여 E와 시클로올레핀 (CO)인 N,¹ PN 또는 VN 등의 공중합을 행하였으며, 이때 $[\text{CO}]/[\text{E}]$ 의 공급비에 따른 공중합 결과를 조사하여 Table 1에 나타내었다.

촉매 활성. Table 1에서 알 수 있듯이 E/N 공중합의 경우에 비해서 N에 치환기가 도입된 형태인 PN, VN을 이용한 공중합의 촉매 활성이 보다 낮게 나타났다. $[\text{CO}]/[\text{E}]$ 공급비가 증가함에 따라 촉매 활성은 감소하였으며, 그 감소 정도는 CO의 종류에

Table 1. Copolymerization of Ethylene/Cycloolefin with *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ and MMAO Cocatalyst

cycloolefin	[CO]/[E]	activity ^a	<i>T</i> _g (°C)	CO content (mol%)	<i>T</i> _m (°C)	<i>H</i> _m (J/g)
norbornene	ethylene only	2421	-	0	134.8	128.8
	2.5	2520	52.2	29	125.0	3.3
	5.0	2450	99.6	42	n.d. ^c	-
	7.5	1780	118.6	47	n.d.	-
	10.0	360	126.6	49	n.d.	-
	20.0	178	163.1	59	n.d.	-
5-pheneyl- 2-norbornene	2.5	2101	76.3	-	n.d.	-
	5.0	1765	99.7	27.5 ^b	n.d.	-
	7.5	618	103.8	-	n.d.	-
	10.0	43	115.6	-	n.d.	-
5-vinyl- 2-norbornene	2.5	1686	20.8	-	n.d.	-
	5.0	824	28.5	13.8 ^b	n.d.	-
	7.5	482	34.2	-	n.d.	-

Polymerization conditions: [Zr]=1.9×10⁻⁵ mol/L, [Al]/[Zr]=3000, 40 °C, 1 h.^a Activity: Kg-polymer/mol Zr-hr-atm. ^b Cycloolefin content estimated by ¹³C-NMR. ^c n.d.=not detected.

따라 달랐다. 즉, PN 또는 VN을 사용한 공중합에서는 공단량체의 공급비가 증가함에 따라 촉매 활성이 뚜렷하게 감소하였으며, E/PN 공중합에서의 촉매 활성이 VN을 공단량체로 사용한 경우보다 높게 나타났다. 그러나 N을 이용한 공중합에서는 [N]/[E] 공급비가 2.5-5.0의 경우에는 촉매 활성이 증가하다가 5.0이상 높아짐에 따라 감소하는 경향을 보였다.

공단량체의 부가로 촉매 활성이 증가하는 결과는 불균일계 촉매 및 균일계 메탈로센 촉매를 사용한 에틸렌과 1-hexene과 같은 α-올레핀 공단량체의 공중합계에서도 볼 수 있다.¹⁵⁻¹⁸ 이러한 현상의 명확한 이유는 밝혀지지 않았으나, 공단량체의 공급비가 낮은 농도에서의 촉매 활성 증가는 단량체 확산 제한(monomer diffusion limitation)의 개념으로 설명될 수 있다. 즉 결정성을 가지는 중합체의 생성에서 중합이 진행됨에 따라 중합 활성점 주위를 둘러싸고 있는 성장 고분자 막의 높은 결정성이 공중합체의 생성으로 파괴되고 따라서 중합 활성점으로서의 단량체 확산 속도가 증가하기 때문에¹⁵⁻¹⁷ 촉매 활성도 증가한다. 이외에 공단량체가 도입됨으로써 촉매 활성종이 증가되기 때문이라고^{18,19} 하며, 공단량체 공급비가 더욱 증가함에 따른 촉매 활성의 감소는 공단량체의 π-결합과 촉매 활성점 사이에 보다 안정된 착물을 형성하여 촉매 활성이 감소하기 때문이라는 보고도^{15,20,21} 있다. 따라서 치환기가 도입된 PN, VN의 공단량체

가 공급되는 경우의 촉매 활성이 N의 경우와는 달리 계속 감소하는 경향을 보이는 것은 치환기의 전기적, 입체적 영향으로 이들 공단량체의 촉매 활성점과 π-결합하는 능력이 N보다 크기 때문이라고 여겨진다.

열적 성질. 공중합체의 유리전이온도(*T*_g)는 [CO]/[E] 공급비의 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 그 경향은 CO의 종류에 따라 달랐다. 동일한 [CO]/[E] 공급비에서 얻은 E/PN 공중합체가 E/N 공중합체보다 높은 *T*_g를 가지며, [PN]/[E] 공급비가 높아짐에 따라 *T*_g가 증가하였다. 이와 유사한 결과는 Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 또는 iPr(FluCp)ZrCl₂를 이용하여 제조된 공중합체에서도 나타났다.²² E/VN 공중합체의 경우에는 [VN]/[E] 공급비가 증가함에도 불구하고 생성된 공중합체의 *T*_g가 20-30 °C로 낮은 값을 나타내었으며, *T*_m은 확인할 수 없었다. 이처럼 E/PN 및 E/VN 공중합체의 *T*_m이 관측되지 않으므로 이들도 E/N 공중합체의 경우와 같이 비결정성 공중합체임을²³ 알 수 있었다.

공중합체의 조성 및 미세구조. *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MMAO계를 촉매로 [PN]/[E]의 공급비가 5.0인 조건에서 얻은 E/PN 공중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼을 얻어 Figure 1에 나타내었다.

E의 -CH₂-를 30 ppm에서 볼 수 있었고, PN 공단량체의 N 고리에 해당하는 C₁~C₇ 피이크들을 34~50 ppm에서, 치환기인 페닐기의 C₈~C₁₁를 110

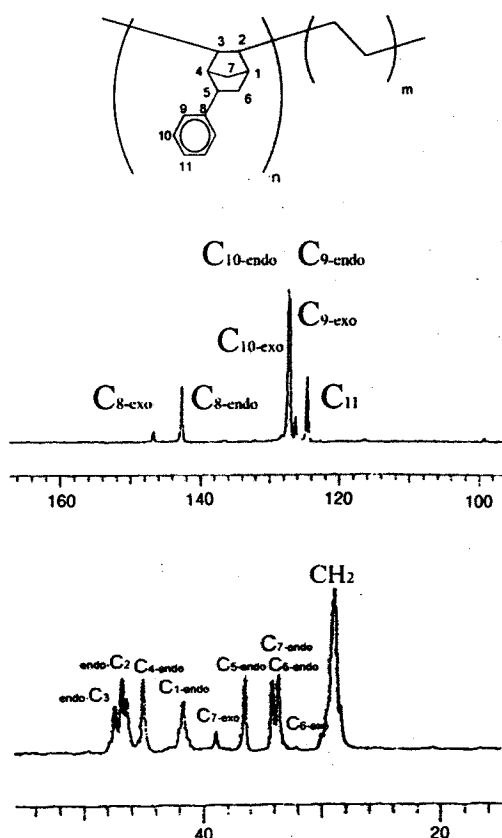


Figure 1. ^{13}C -NMR spectra of ethylene/5-phenyl-2-norbornene copolymer obtained with *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ and MMAO cocatalyst at [VN]/[E]=5.0.

~150 ppm 사이에서²² 확인하였다. -CH $_2$ -와 C $_8$ 피이크의 상대적인 크기로부터 구한 PN의 함량은 27.5 mol%로써, 이 값은 동일한 중합 조건에서 N을 이용한 경우 (46.0 mol%)에¹ 비해서는 낮게 나타났다. 또한, C $_8$ 의 endo, exo 피이크의 상대 면적비로부터 구한 endo/exo비가 2.3/1.0임을 알 수 있었는데, 이것은 공급시의 endo/exo비 (3.0/1.0)에 비해 더 많은 양의 exo형이 중합체내에 존재하는 것을 의미하였다. 이러한 결과로 endo형 PN이 가지는 높은 입체적, 전기적 안정성²² 등으로 인하여 exo형 PN에 비해 보다 느린 속도로 중합한다는 것을 알았다. 이와 유사한 경향은 iPr(FluCp)ZrCl $_2$ 촉매로 얻은 E/PN 공중합체에서도²² 볼 수 있었다.

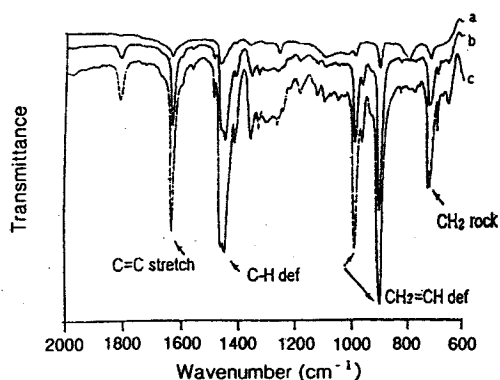


Figure 2. IR spectra of ethylene/5-vinyl-2-norbornene copolymers prepared with *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ and MMAO cocatalyst ([VN]/[E]=(a) 2.5, (b) 5.0, (c) 7.5).

[VN]/[E]의 공급비가 2.5, 5.0, 7.5에서 제조된 E/VN 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 얻어 Figure 2에 나타내었다.

공단량체인 VN의 IR 피이크는 고리내의 C=C 이중결합 특성 피이크인 1680 cm $^{-1}$ (C=C stretch), 670 cm $^{-1}$ (=CH- out-of plane bending vibration)과 비닐 C=C기의 특성 피이크인 710 cm $^{-1}$ (-CH=CH- rock), 910, 990 cm $^{-1}$ (-CH=CH $_2$ bending vibration), 1680 cm $^{-1}$ (C=C stretch) 등으로 구성되어 있다.³ 그러나 Figure 2에서 볼 수 있듯이 생성된 공중합체에 있어서 비닐기의 특성 피이크인 710, 910, 990 cm $^{-1}$ 에서의 IR 흡수 피이크는 관찰되었고 VN 공급량에 따라 이 두 피이크의 크기도 증가하였으나, 고리내의 C=C 이중결합 특성피이크인 670 cm $^{-1}$ 에서의 흡수 피이크는 나타나지 않았다. 이러한 결과로 공중합이 VN의 고리내의 이중결합을 통해 진행되었음을 추정할 수 있었다.

E/VN 공중합체의 구조를 자세히 알아보기 위하여 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 얻어 Figure 3에 나타내었다.

E/VN 공중합체에 대한 ^{13}C -NMR 분석은 Cp $_2$ -ZrCl $_2$ 를 촉매로 사용한 경우와³ iPr(FluCp)ZrCl $_2$ 를 이용하여 제조한 경우가⁴ 보고되어 있다. E의 -CH $_2$ -는 30 ppm에서 볼 수 있었고, 고리에 해당하는 C $_1$ ~C $_7$ 의 endo형태의 피이크들은 34~50 ppm에서, 비닐기의 C $_8$ ~C $_9$ 는 110~150 ppm에서⁴ 확인하였다. -CH $_2$ -와 C $_8$ 의 각 피이크의 상대적인 크기로부터 VN의 함량을 구한 결과 13.8 mol%의 값을 얻었다.

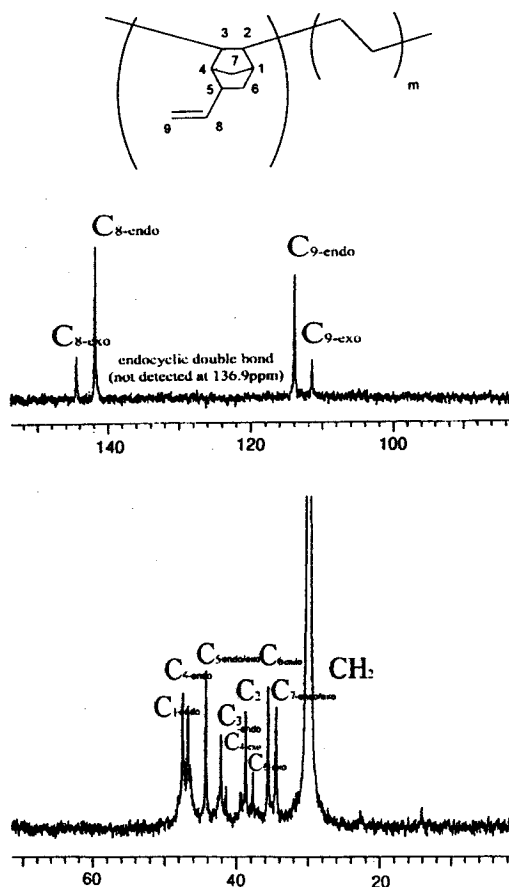


Figure 3. ^{13}C -NMR spectra of ethylene/5-vinyl-2-norbornene copolymer made with *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ and MMAO cocatalyst at [VN]/[E]=5.0.

또한 C $_8$ 의 endo, exo 피이크의 상대 면적비로부터 구한 endo/exo비가 2.1/1.0이었으며, 이것은 공급시 endo/exo비 (2.3/1.0)에 비해 더 많은 양의 exo형이 중합체내에 존재함을 알 수 있는데, 이러한 결과는 E/PN 공중합에서도 얻을 수 있었다. 또한 E/VN 공중합 경우에는 VN에 존재하는 고리내의 C=C 이중결합 및 비닐기의 C=C 이중결합에 의해 중합이 일어날 수 있는데, 생성된 공중합체의 구조를 보면 고리내의 이중결합 특성 피이크를 136.9 ppm에서³ 확인할 수 없는 반면에 비닐기의 특성 피이크인 C $_8$ ~C $_9$ 은 endo의 경우는 141.8, 114.4 ppm에서, exo형태는 144.3, 111.9 ppm에서 각각 관측되었다. 이러한

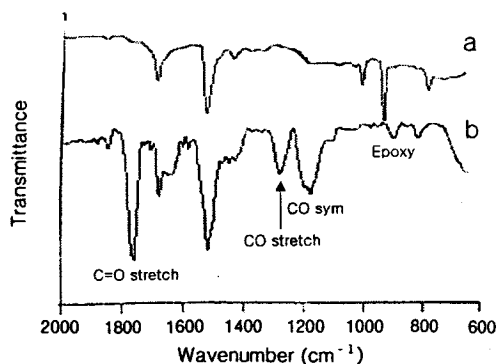


Figure 4. IR spectra of ethylene/5-vinyl-2-norbornene copolymer ([VN]/[E]=2.5) before (a) and after (b) grafted with glycidyl methacrylate.

결과로 E/VN 공중합에서 고리내의 C=C 이중결합에 의해 중합반응이 진행됨을 확인할 수 있었다.

E/VN 공중합체의 Graft 반응. [VN]/[E]의 공급비가 2.5인 조건에서 제조된 E/VN 공중합체에 존재하는 비닐기의 이중결합에 글리시딜메타크릴레이트(GMA)를 반응시켜 공중합체를 기능화하였다. 이렇게 graft된 공중합체의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이 graft된 공중합체에 있어서 E/VN 공중합체 내에 존재하는 비닐기의 특성 피이크인 910, 990, 1680 cm $^{-1}$ 에서의 IR 흡수 피이크는 관찰되지 않았으나, 1750 cm $^{-1}$ (C=O stretch), 1250 cm $^{-1}$ (CO stretch), 1150 cm $^{-1}$ (CO symmetry), 870 cm $^{-1}$ (epoxy vibration) 등에서 graft된 GMA의 특성 흡수 피이크가 나타났다. 이러한 결과로 E/VN 공중합체에 존재하는 VN의 비닐기 C=C 이중결합을 이용하여 공중합체를 기능화시킬 수 있다는 것을 알았다.

결론

rac-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MMAO계를 이용한 E와 CO 공중합에서 CO의 종류에 따른 촉매 활성 및 공중합체의 구조와 성질 등에 미치는 영향을 조사하였다. 즉 N에 비닐기 또는 패닐기가 치환된 형태인 VN 및 PN을 사용하여 [CO]/[E] 농도비에 따른 촉매 활성 및 COC의 구조와 성질에 대해 조사하였다. 그 결과

[CO]/[E] 공급비가 증가함에 따라 촉매 활성의 변화 정도는 CO의 종류에 따라 달랐으나, 공급비가 5.0이상에서 COC의 촉매 활성은 감소하였다. T_g 는 증가하는 일반적인 경향을 보였으며, $N \approx PN > VN$ 의 순으로 나타났다. 따라서, 높은 CO함량을 얻기 위해서는 N의 경우가 보다 유리함을 알 수 있었다. CO를 PN 또는 VN을 이용한 공중합체의 경우에는 ^{13}C -NMR 스펙트럼을 통해 각각 C_8 의 endo, exo 피이크의 상대 면적비로부터 공중합체에 존재하는 endo/exo비가 공급시의 endo/exo비에 비해 낮음을 알 수 있었는데, 이러한 결과로부터 exo형 CO가 endo형 CO에 비해 보다 빠른 속도로 중합할 수 있다는 것을 알았다. E/VN 공중합체의 구조를 FT-IR과 ^{13}C -NMR로 조사한 결과 VN에 있는 고리내의 C=C 이중결합에 의해 중합이 일어남을 알 수 있었으며, 더불어 비닐기의 C=C 이중결합은 공중합 후에도 존재하고 있음을 확인하였다. 그리고 공중합체의 비닐기 이중결합에 GMA를 graft하여 공중합체를 기능화할 수 있었다.

감사의글: 본 연구는 한국과학재단 산학협력연구과제(97-2-10-02-01-3)로 지원되었음.

참 고 문 헌

1. D. H. Lee, H. K. Jung, W. S. Kim, K. E. Min, L. S. Park, K. H. Seo, I. K. Kang, and S. K. Noh, *Polymer (Korea)*, **24**, 445 (2000).
2. C. H. Bergstrom, P. G. Strack, and J. V. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 385 (1998).
3. S. Marathe and S. Sivaram, *Macromolecules*, **27**, 1083 (1994).
4. H. Lasarvov and T. Pakkanen, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 356 (1999).
5. A. Valvassori, G. Sartori, and F. Ciampelli, *Chem. Ind.*, **44**, 1095 (1962).
6. S. Kitagawa and I. Okada, *Polym. Bull.*, **10**, 109 (1983).
7. D. H. Lee, K. B. Yoon, J. R. Park, and B. H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **33**, 447 (1997).
8. R. Muhlaupt, D. W. Ovenall, and S. D. Ittle, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **36**, 2487 (1998).
9. D. J. Lohse, S. Datta, and E. Kresge, *Macromolecules*, **24**, 561 (1991).
10. W. Kaminsky and B. Grimm, "Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization", T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, and M. Terano, eds., p. 129, Tech. & Ed. Pub., Tokyo, 2000.
11. T. C. Chung, W. Janvikul, R. Bernard, and G. I. Jiang, *Macromolecules*, **27**, 26 (1994).
12. D. H. Lee, T. W. Kim, J. R. Park, and I. H. Park, *Polymer(Korea)*, **21**, 903 (1997).
13. W. J. Huang, F. C. Chang, and P. J. Chu, *Polymer*, **41**, 6095 (2000).
14. J. Zhang, K. Kato, Y. Uyama, and Y. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **33**, 2629 (1995).
15. K. Soga, H. Yanagihara, and D. H. Lee, *Makromol. Chem.*, **190**, 995 (1989).
16. K. Soga, M. Ohgizawa, T. Shino, and D. H. Lee, *Macromolecules*, **24**, 1699 (1991).
17. C. Przybyla, B. Tesche, and G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 328 (1999).
18. H. Herbert, P. Montag, and G. Fink, *Makromol. Chem. Phys.*, **194**, 3167 (1993).
19. G. S. Friedrich and R. Muelhaupt, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 2549 (1997).
20. F. J. Karol, S. C. Kao, and K. J. Cann, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2541 (1993).
21. J. Koivumaki, G. Fink, and J. V. Seppaelae, *Macromolecules*, **27**, 6254 (1994).
22. W. Kaminsky and A. Noll, "Ziegler Catalysts", G. Fink, R. Muelhaupt, and H. H. Brintzinger, eds. p. 149, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
23. H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Muelhaupt, B. Reiger, and R. H. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).