

## Embedded $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 메탈로센 촉매를 이용한 Ethylene/ $\alpha$ -olefin 공중합특성

신동민 · 정진석<sup>†</sup>

울산대학교 생명화학공학과  
680-749 울산시 남구 무거 2동 산29  
(2007년 9월 28일 접수, 2007년 10월 5일 채택)

## Copolymerization of Ethylene and $\alpha$ -olefins with Embedded $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ Catalyst

Dong Min Shin and Jin Suk Chung<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Mugeo 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea  
(Received 28 September 2007; accepted 5 October 2007)

### 요 약

일반적인 균일계 촉매의 담지 방식 대신 스티렌을 이용하여 촉매를 embedding 시키는 간단한 방법으로 균일계 촉매를 불균일화하여 에틸렌과 알파올레핀의 공중합을 실험하였다. 미량의 스티렌을  $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  촉매를 이용하여 중합시켜 embedded  $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  촉매(이하 embedded 촉매)를 제조하였으며 이를 이용하여 embedding 시키지 않은 homogeneous  $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$  촉매(이하 homogeneous 촉매)를 사용하여 중합한 결과와 비교해 보았다. Embedded 촉매시스템을 사용하여 중합하는 경우, 공단량체의 종류에 상관없이 모든 공단량체 농도에서 촉매의 공중합 활성이 homogeneous 촉매보다 우수하였으며 embedding 과정이 균일계 메탈로센 촉매 활성점의 특성에 영향을 미치지 않았다. 또한 각 촉매시스템으로부터 생성된 고분자의  $T_m$ 과 NMR 분석 결과로 볼 때, embedded 촉매의 공단량체 삽입 능력은 homogeneous 촉매와 비슷하거나 조금 나은 수준의 결과를 보였으며, embedded 촉매로 중합한 공중합체는 겉보기 밀도와 morphology가 우수하여, 스티렌을 이용한 촉매 embedding 방법이 담지 촉매를 이용하여 중합하는 효과를 보일 수 있음을 관찰할 수 있었다.

**Abstract** – Copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefin using  $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  catalyst embedded onto polystyrene was examined. The embedded catalyst was prepared by polymerizing a small amount of styrene with  $rac\text{-Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ . The catalytic activities of the embedded catalyst were higher than those of the homogeneous catalyst regardless of comonomer type and the characteristic of the active sites of the embedded catalyst was not affected during the embedding process. Based on the DSC and NMR analyses of the produced copolymers, it was thought that the embedded catalyst had similar or slightly better comonomer incorporation ability. Furthermore, the copolymers produced by the embedded catalyst had higher bulk densities and better particle morphology than those by the homogeneous catalyst.

**Key words:** Copolymerization,  $\alpha$ -olefin, Embedded Catalyst, Styrene, Particle Morphology

### 1. 서 론

메탈로센 촉매를 사용하여 중합한 고분자는 기존의 지글러-나타 촉매로 중합한 고분자보다 분자량 분포가 좁고 투명도 및 충격강도 등의 물리적 성질이 우수한 고분자를 중합할 수 있는 장점이 있다[1]. 메탈로센 촉매는 지글러-나타 촉매에 비해 활성이 월등히 우수하고 이전에 지글러-나타 촉매로 중합이 불가능하였던 고분자를 중합할 수 있는 등 많은 장점을 지녀 그간 많은 관심을 받아왔다[2-3]. 한편 메탈로센 촉매는 용매에 용해되는 착화합물로서 균일계 촉매인 반면 대부분의 지글러-나타 촉매계는 활성점인 금속 성분이 고체 담

체 입자에 분산되어 있는 불균일계 촉매이다. 기존의 불균일계 촉매는 중합공정에서 morphology 조절이 용이하여 공정을 안정적으로 운전할 수 있으며, 경제적인 기상반응에 적용할 수 있는 등 많은 장점이 있다. 또한, 지글러-나타 촉매를 사용하는 기존 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 생산 공정들은 대부분 불균일계 촉매의 특성에 맞게 공정이 설계되어 있으므로 메탈로센 촉매를 이들 공정에 쉽게 적용하기 위해서 적절한 담체를 사용하여 고체 표면에 고정하는 담지 촉매 형태로 변환할 필요가 있다[4-5]. 따라서 지금까지 다양한 담체를 이용한 담지 방법과 중합특성 등에 관하여 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 기존의 방식인 촉매를 별도로 제조함에 따른 비용 증가와 복잡성을 피하기 위해 균일상의 촉매를 스티렌을 이용하여

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jschung@mail.ulsan.ac.kr

중합하여 고분자 입자로 분리해내어 불균일계 촉매로 활용하는 간단한 방법을 적용하여 슬러리상에서 에틸렌과 알파올레핀의 공중합을 고찰해보았다. Embedding 과정을 통해 균일상 촉매를 불균일화하는 방식은 기존의 담지촉매를 통한 예비중합(*prepolymerization*) 방식과는 차이가 있는데, 예비 중합을 통한 다단계 중합 방식에서는 균일상 촉매를 담체에 고정화하는 단계를 이미 거친 불균일상 촉매를 사용하는 것이며, embedding 방식은 균일상 촉매를 활성이 있는 상태에서 바로 불균일화하여 본중합을 수행하는 것이다[6]. 본 연구에서는 에틸렌 중합에서 우수한 활성을 보이는 *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>-ZrCl<sub>2</sub> 촉매를 사용하여 embedding 과정을 거쳐 1-헥센, 1-옥텐을 공단량체로 한 에틸렌 공중합을 실험하였으며, embedding 과정을 거치지 않은 균일상의 *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>-ZrCl<sub>2</sub> 촉매로 중합 실험을 수행하여 중합특성을 비교해 보았다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 균일상 촉매를 이용한 에틸렌 중합

에틸렌 중합은 2개의 블레이드 타입의 교반기가 장착된 12 oz. 유리 반응기를 이용하여 실시하였다. 알콘 분위기의 글로브박스(*glove box*) 내에서 n-헥산을 100 ml 주입하고 미리 계산된 양의 MMAO(Akzo Novel type 3A)와 톨루엔에 미리 희석시킨 *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>-ZrCl<sub>2</sub>(Strem chemical)를 주입하였다. 이후 반응기를 항온 수조에 넣고 직렬 모터와 연결시켜, 에틸렌 압력을 15 psi로 설정한 후 70 °C에서 800 r.p.m의 교반속도를 유지하며 1시간 동안 중합을 실시하였다. 중합과정에서 소모되는 에틸렌의 양은 PC에 연결된 MFM(*mass flow meter*)으로 측정하여 온라인으로 관찰하였다. 중합은 미반응된 에틸렌을 제거하고 5 wt% 염산/메탄올 용액을 주입하여 종료시켰으며 필터링후 진공오븐에서 24시간 건조시켜 보관하였다.

### 2-2. Embedded 촉매를 이용한 에틸렌 중합 및 공중합

앞절의 에틸렌 단독 중합과 같은 방법으로 글로브박스 내에서 100 ml n-헥산을 주입하고 계산된 양의 MAO, 스티렌 모노머, 톨루엔에 희석시킨 *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>-ZrCl<sub>2</sub>를 차례로 주입하였다. 이후 반응기를 항온 수조에서 50 °C로 유지하며 1시간 동안 embedding 과정을 거친 후 70 °C로 온도를 올려 15 psi의 에틸렌 압력에서 1시간 동안 중합을 실시하였다. 공중합 반응은 embedding 과정 후 반응기를 질소로 퍼지하며 정해진 양의 공단량체를 주입하여 에틸렌 중합과정과 동일한 과정으로 중합을 수행하였다.

### 2-3. 고분자의 분석

수득한 고분자의 morphology는 SEM(JSM-820, JEOL)을 이용하여 200-1000배로 관찰하였다. 고분자의 용점(*T<sub>m</sub>*)은 DSC(DSC Q10, TA instrument)를 이용하여 10°C/min의 승온 조건으로 관찰하였으며 겉보기밀도(*bulk density*)는 ASTM D1895에 제시된 방법으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. Embedding 조건에 따른 공중합결과

스티렌 단량체를 사용하여 embedding 과정을 거치지 않은 균일계 촉매 중합 반응결과와 비교하였다. Embedding 과정에서 스티렌의 몰 비율은 각각 100, 200, 400배로 설정하고 공단량체로 사용한 1-헥센 또는 1-옥텐을 0.3M 주입 한 후 에틸렌과 공중합을 실시하였다. Table 1의 결과에서 볼 수 있듯이, embedded 촉매를 사용했을 경우, 스티렌/지르코늄 몰비에 상관없이 실험한 모든 조건에서 homogeneous 촉매를 이용하여 중합했을 때보다 활성이 높았다. Embedding 과정에서 스티렌/지르코늄의 몰비가 200배 이하에서는 몰비가 증가함에 따라 중합활성은 다소 증가하는 경향을 보이다가 스티렌/지르코늄 몰비가 400배에서는 공단량체의 종류에 상관없이 모두 활성이 감소하는 경향을 보였다. 생성된 폴리머 입자의 겉보기밀도는 embedded 촉매를 사용하였을 때가 homogeneous 촉매를 사용했을 때보다 모두 증가하였고 스티렌/지르코늄 몰비가 200배일 때 가장 높은 결과를 보였다. 한편, 공단량체로 사용한 1-헥센과 1-옥텐에 따른 중합활성과 고분자입자의 겉보기밀도는 큰 차이가 없었다. Table 1의 결과를 근거로, 이후 embedding시 스티렌/지르코늄의 몰비는 200배로 고정하여 실험하였다.

### 3-2. 에틸렌 공중합 특성

Embedded 촉매와 homogeneous 촉매를 이용한 에틸렌/알파-올레핀 공중합 특성을 관찰하기 위해 1-헥센과 1-옥텐의 농도를 변수로 하여 에틸렌과 공중합을 실시하여 Table 2와 Table 3에 중합결과를 정리하였다. 1-헥센과 1-옥텐을 공단량체로 한 에틸렌 공중합의 경우, 실험한 모든 공단량체의 농도에서 embedded 촉매를 사용한 공중합이 homogeneous 촉매를 사용했을 때보다 중합 활성이 다소 높은 결과를 보였다(Fig. 1). 한편, embedded 촉매와 homogeneous 촉매에 관계없이 “공단량체 효과(*comonomer effect*)”에 의한 중합활성 증가가 관찰되었다[7-9]. 공단량체 효과는 1-헥센과 1-옥텐 뿐만 아닌 다른 종류의 공단량체를 사용한 경우에도 관찰되는 연구보고

Table 1. Results of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymerization with respect to the styrene mole ratio

Catalyst type	Comonomer	Styrene/Zr mol ratio	Bulk density (g/cc)	Specific activity (Kg-p/mol Zr bar)
Homogeneous		-	0.28	1,700
Embedded	1-Hexene	100	0.28	2,450
		200	0.30	2,490
		400	0.29	1,890
Homogeneous		-	0.28	1,920
Embedded	1-Octene	100	0.28	2,300
		200	0.30	2,600
		400	0.29	2,100

Styrene polymerization conditions: catalyst =  $9.7 \times 10^{-5}$  mol/L, Al/Zr=1,000, *T<sub>p</sub>*=50, time=1 h

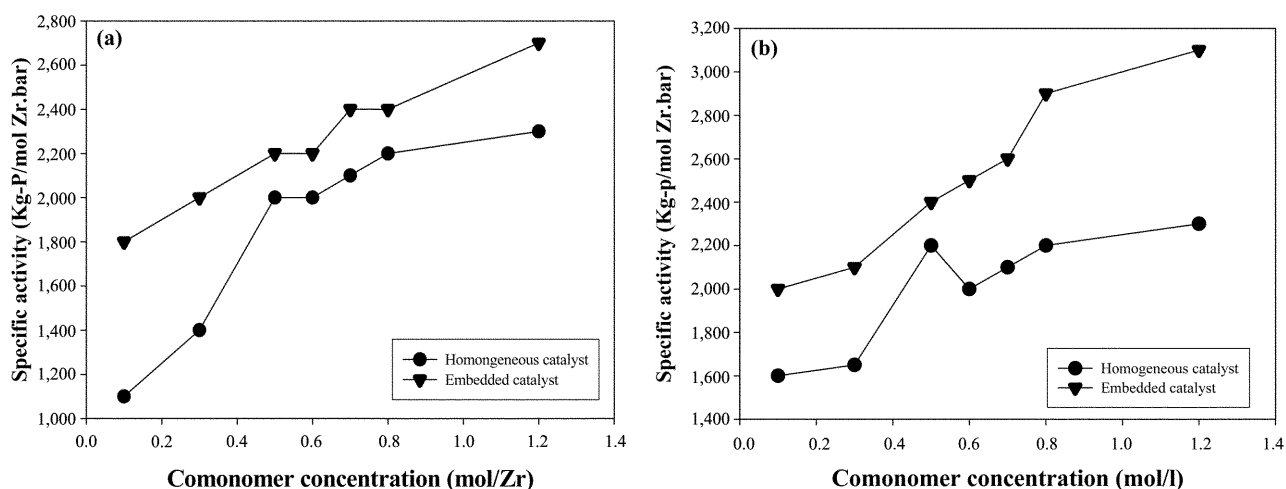
Copolymerization conditions: *T<sub>p</sub>*=70 °C, *P<sub>ethylene</sub>*=15 psi, time=1 h

**Table 2. Results of ethylene/1-hexene copolymerization with a variation of 1-hexene concentration**

Catalyst type	1-hexene concentration (M)	Bulk density (g/cc)	Specific activity (Kg-p/mol Zr·bar)	T <sub>m</sub> (°C)	Particle morphology
Homogeneous	0.1	0.25	1,100	134.0	Irregular particles
	0.3	0.28	1,400	132.6	
	0.5	0.27	2,000	133.9	
	0.6	0.28	2,060	126.0	
	0.7	0.28	2,100	128.4	
	0.8	n.d.	2,200	126.3	chunk
	1.2	n.d.	2,300	124.1	chunk
Embedded	0.1	0.26	1,800	133.8-	Regular particles
	0.3	0.30	2,490	133.1	
	0.5	0.32	2,200	133.0	
	0.6	0.32	2,230	127.7	
	0.7	0.32	2,390	127.0	
	0.8	0.34	2,410	126.6	chunk
	1.2	n.d.	2,690	125.5	

Copolymerization conditions: catalyst =  $9.7 \times 10^{-5}$  mol/L, T<sub>p</sub> = 70 °C, P<sub>ethylene</sub> = 15 psi, time = 1 h**Table 3. Results of ethylene/1-octene copolymerization with a variation of 1-octene concentration**

Catalyst type	1-octene concentration (M)	Bulk density (g/cc)	Specific activity (Kg-p/mol Zr·bar)	T <sub>m</sub> (°C)	Particle morphology
Homogeneous	0.1	0.27	1,600	133.4	Irregular particles
	0.3	0.28	1,650	133.3	
	0.5	0.29	2,200	132.4	
	0.6	0.31	2,020	126.4	
	0.7	0.30	2,100	122.9	
	0.8	0.31	2,340	128.0	Chunk
	1.2	n.d.	2,710	127.0	
Embedded	0.1	0.27	2,000	133.9	Regular particles
	0.3	0.29	2,110	133.5	
	0.5	0.31	2,390	130.8	
	0.6	0.30	2,500	127.6	
	0.7	0.31	2,630	124.6	
	0.8	0.32	2,890	127.6	chunk
	1.2	n.d.	3,080	126.0	

Copolymerization conditions: catalyst =  $9.7 \times 10^{-5}$  mol/L, T<sub>p</sub> = 70 °C, P<sub>ethylene</sub> = 15 psi, time = 1 h**Fig. 1. Specific activities of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymerization with the embedded and homogeneous catalyst: (a) 1-hexene comonomer; (b) 1-octene comonomer; catalyst =  $9.7 \times 10^{-5}$  mol/L, Al/Zr = 1,000, polymerization time = 1 h.**

들이 있으며 가교 메탈로센 또는 비가교 메탈로센 촉매 중 흔히 알려져 있는 메탈로센 종류에 있어서 이러한 효과가 확인되고 있다

[10, 11]. 또한 기상중 합에서 균일계 메탈로센 촉매가 아닌 실리카에 담지된 메탈로센 촉매를 사용하였을 때도 공단량체 효과를 보인

다는 결과가 보고된 바 있다[12]. 기존의 전통적인 담체를 이용한 담지 방법을 사용한 균일계 메탈로센 촉매의 불균일화가 아닌 embedded 촉매에서도 같은 경향을 보이는 것으로 미루어 보아 embedding 과정에서 촉매 특성에 아무런 영향이 없는 것으로 판단된다.

한편, 각각의 촉매에서 공단량체의 농도에 따른 공중합체들의 녹는점들은 대체로 공단량체의 농도에 반비례하여 감소하는 경향을 보였다. 이는 일반적인 알파올레핀과 에틸렌 공중합에서 공단량체의 함량이 증가함에 따른 고분자 밀도 감소로 인해 관찰되는 현상이다. Table 2와 Table 3의 결과를 보면 전반적으로 embedded 촉매와 homogeneous 촉매를 이용한 중합한 고분자들이 같은 공단량체 농도에서  $T_m$ 이 비슷한 결과를 보이는데 이로 볼 때, embedded 촉매의 경우 공단량체 수용능력(comonomer incorporability)이 homogeneous 촉매에 비해 비슷한 수준임을 예상할 수 있었다. 이를 확인하기 위해, Table 3에서 보인 결과 가운데 1-헥센 공단량체의 농도가 각각 0.6 M, 0.7 M의 경우를 샘플로 선정하여  $^{13}\text{C}$ -NMR을 이용하여 분석해 보았다. 1-헥센의 공단량체 농도가 0.6 M인 경우 embedded 촉매와 homogeneous 촉매를 사용하였을 때, 공중합체내 1-헥센의 함량은 각각 14.9%와 11.1%, 0.7 M인 경우는 각각 15.8%와 14.6%로 나타나 공단량체의 삽입이 embedding 과정 여부에 영향이 없었으며 오히려 다소 나은 결과를 보였다. 한편, 1-옥텐을 공단량체로 사용한 경우 1-헥센 농도에 따른 경향과 같이  $T_m$ 이 공단량체의 농도에 반비례하는 경향을 볼 수 있었으나 데이터의 편차가 다소 큰 경향을 보였다. 한편, DSC 분석 결과에서는 embedding 과정에서 생성되는 폴리스티렌의 피크는 공단량체의 종류에 관계없이 관찰할 수 없었다[13].

### 3-3. Embedding에 따른 고분자의 morphology

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 생성된 고분자의 겉보기밀도의 경우, embedded 촉매를 사용하여 중합한 고분자들이 실험을 수행한 공단량체의 농도 범위 전체에서 우세함을 볼 수 있었다. 특히 1-헥센을 공단량체로 사용하였을 때, 공단량체의 농도 증가에 따라 두 촉매에 모두 겉보기 밀도는 증가하는 경향을 보였으나, 상호간에 공중합체의 겉보기밀도 차이는 점차 증가하는 경향이 잘 나타났다. 실험에서 중합반응 종료 후 embedded 촉매로 중합한 공중합체의 입자들은 균일하였으나 homogeneous 촉매를 사용한 공중합체의 입자

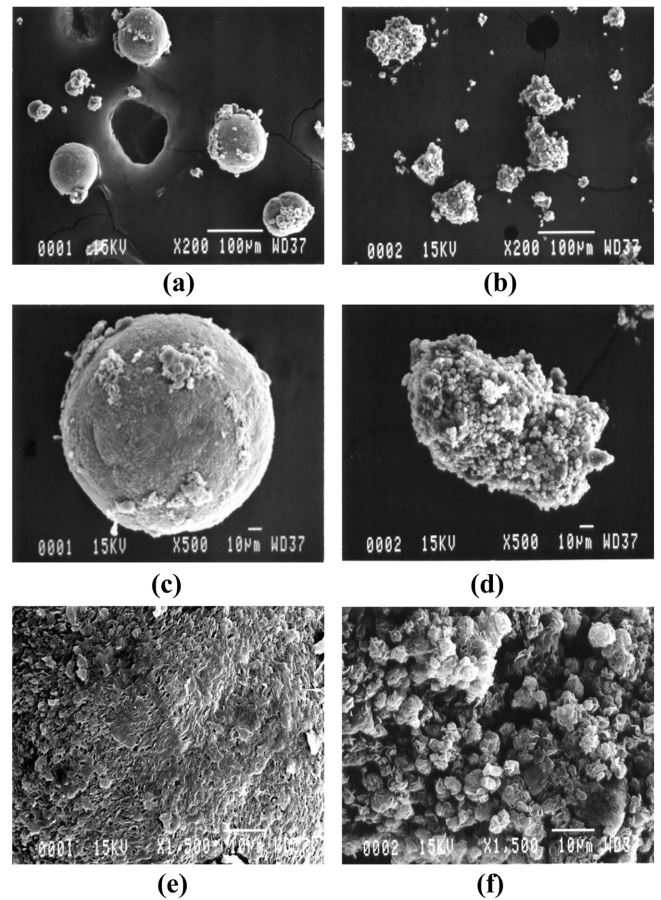
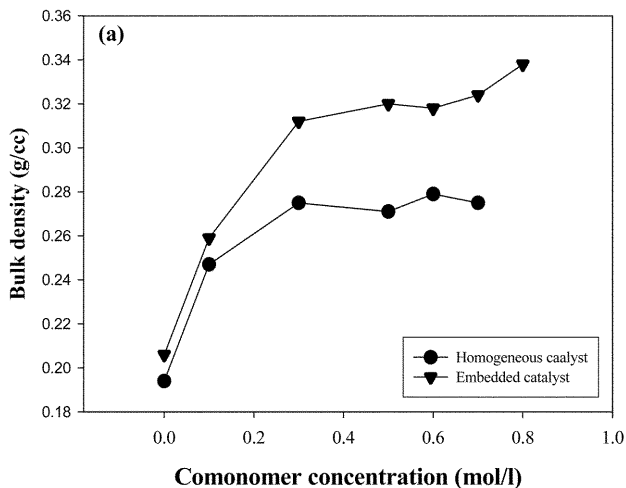


Fig. 3. SEM images of ethylene/1-hexene copolymer particles: with embedded catalyst (a, c, e); with homogeneous catalyst (b, d, f).

들은 powder 형태의 fine particle들이 많이 관찰되었는데 SEM 관찰 결과로도 확인이 가능하였다. 한편, 공단량체의 농도가 1.2 M 조건에서는 공단량체의 종류에 관계없이 swelling 현상으로 인해 겉보기 밀도 측정이 불가능하였고, 0.8 M의 1-헥센을 사용하였을 경우, embedded 촉매를 사용한 고분자에서만 swelling 현상이 일어나지 않아 morphology 면에서 embedded 촉매가 유리하다고 판단할 수 있었다. Fig. 4에서 보인 1-옥텐 공중합의 경우에서도, embedded 촉

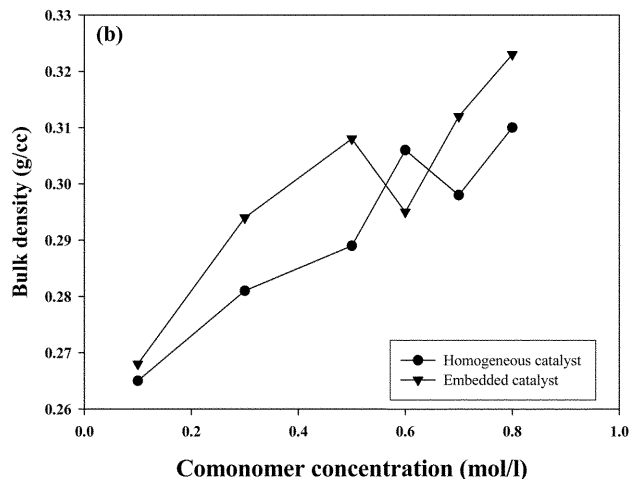


Fig. 2. Bulk density changes with respect to the comonomer concentration with the embedded and homogeneous catalyst: (a) 1-hexene comonomer; (b) 1-octene comonomer; catalyst= $9.7 \times 10^{-5}$  mol/L, Al/Zr=1,000, polymerization time=1 h.

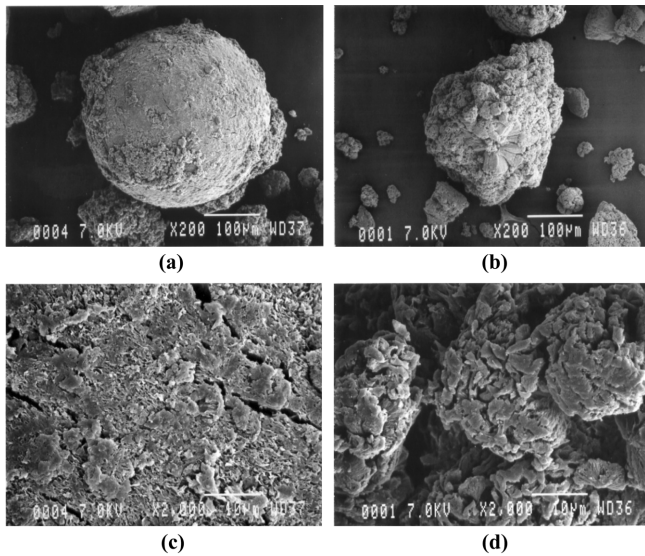


Fig. 4. SEM images of ethylene/1-octene copolymer particles: with embedded catalyst (a, c); with homogeneous catalyst (b, d).

매를 사용하여 중합한 공중합체의 겉보기 밀도가 homogeneous 촉매 중합에 비해 우수하여 morphology 측면에서 바람직한 결과를 보였으나 1-헥센에서의 결과와는 달리 두 촉매 시스템 사이에 뚜렷한 차이를 보이지 않았다.

한편, Fig. 3, 4에서 보인 바와 같이, SEM을 이용하여 각각의 촉매시스템으로 중합된 공중합체들의 입자를 관찰해 본 결과, embedding 과정을 거친 공중합체들의 morphology가 뚜렷하게 우수함을 알 수가 있었다. 낮은 배율로 관찰해보면(Fig. 3(a)와 (b)) embedded 촉매로 중합한 고분자에 미세입자(fine particle)들이 훨씬 적게 존재하는 것을 볼 수 있으며, 큰 배율로 입자의 표면을 관찰해보면 embedded 촉매로 중합한 고분자의 입자 표면이 훨씬 치밀하고, 전반적인 중합체의 형상이 구형을 띄는 것을 알 수 있다. 1-옥텐을 공단량체로 사용한 경우에도 embedded 촉매를 사용하는 경우가 homogeneous 중합으로 생성된 고분자입자 형상보다 우수함을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

스티렌을 이용한 embedded 촉매와 homogenous 촉매를 사용하여 1-헥센과 1-옥텐을 공단량체로 사용하여 각각 에틸렌과 공중합을 수행하였다. Embedded 촉매시스템을 사용하여 중합하는 경우, 공단량체의 종류에 상관없이 모든 공단량체 농도에서 촉매 활성이 homogeneous 촉매시스템보다 우수함을 알 수가 있었다. 기존의 담지 방법들이 담지 과정 중 활성의 저하를 보이는 경우가 많은 점을 감안해 볼 때, embedding 방법을 통한 촉매 불균일화는 경제적인 장점을 지닐 수 있다고 판단된다. 또한, embedded 촉매를 이용한 중합반응에서도 공단량체의 주입으로 활성이 증가하는 이른바 “공단량체 효과”의 경향이 관찰되었으며, 촉매 embedding이 메탈로센 촉매 활성점의 성질에 영향을 미치지 않는다고 판단되었다. 각 촉매시스템으로 생성된 고분자의  $T_m$ 과 NMR 분석 결과로 볼 때, embedded 촉매는 공단량체 삽입 능력에 있어서 homogeneous 촉매와 비슷하거나 다소 나은 수준의 결과를 보였으며, 생성된 고분자의 겉보기밀도와 morphology가 우수하여 스티렌을 이용한 촉매

embedding이 담지 촉매와 같은 효과를 보였음을 관찰할 수 있었다.

#### 감 사

이 논문은 교육인적자원부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구 결과이며 연구비 지원에 감사를 드립니다(R05-2004-000-12750-0).

#### 참고문헌

- Kaminsky, W., “Polymerization Catalysis,” *Catal. Today*, **62**(1), 23-34(2000).
- Kaminsky, W. and Laban, A., “Metallocene Catalysis,” *Appl. Catal. A: Gen.*, **222**(1), 47-61(2001).
- Kaminsky, W., Hopf, A. and Arndt-Rosenau, M., “Efficient and Tailored Polymerization of Olefins and Styrene by Metallocene Catalysts,” *Macromol. Symp.* **201**(1), 301-307(2003).
- Alt, H. G., “From the Lab Bench to the Plant: How to Commercialize a Metallocene Catalyst?,” *Macromol Symp.* **173**(1), 65-75(2001).
- Park, H. W., La, K. W., Chung, J. S. and Song, I. K., “Effect of Cocatalyst on the Chemical Composition Distribution and Microstructure of Ethylene-hexene Copolymer Produced by a Metallocene/Ziegler-Natta Hybrid Catalyst,” *Korean J. Chem. Eng.*, **24**(3), 403-407(2007).
- Chung, J. S., Woo, B. G. and Choi, K.Y., “Syndiospecific Polymerization of Styrene with Embedded Metallocene Catalysts,” *Macromol. Symp.*, **206**(1), 375-382(2004).
- Chu, K. J., Shan, C. L. P., Soares, J. B. P. and Penlidis, A., “Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene with in-situ Supported  $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ ,” *Macromol. Chem. Phys.*, **200**(10), 2372-2376(1999).
- Chien, J. C. W. and Nozaki, T., “Ethylene-Hexene Copolymerization by Heterogeneous and Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts and the “Comonomer Effect”,” *J. Polym.Sci. A: Polym. Chem.*, **31**(1), 227-237(1993).
- Cruz, V. L., Escalona, A. M. and Salazar, J. M., “A Theoretical Study of the Comonomer Effect In the Ethylene Polymerization with Zirconocene Catalytic Systems,” *J. Polym.Sci. A: Polym. Chem.*, **36**(7), 1157-1167(1998).
- Quijada, R., Narváez, A., Rojas, R., Rabagliati, F. M., Galland, G. B., Maule, R. S., Benavente, R. and Perez, E., “Synthesis and Characterization of Copolymers of Ethylene and 1-Octadecene Using the  $\text{Rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  Catalyst System,” *Macromol. Chem. Phys.* **200**(6), 1306-1310(1999).
- Shan, C. L. P., Soares, J. B. P. and Penlidis, A., “Ethylene/1-Octene Copolymerization Studies with in situ Supported Metallocene Catalysts: Effect of Polymerization Parameters on the Catalyst Activity and Polymer Microstructure,” *J. Polym.Sci. A: Polym. Chem.*, **40**(24), 4426-4451(2002).
- Ferrari, D., Knoke, S., Tesche, B. and Fink, G., “Microkinetic Videomicroscopic Analysis of the Olefin-Copolymerization with Heterogeneous Catalysts,” *Macromol. Symp.*, **236**(1), 78-87(2006).
- Rabagliati, F. M., Concino, R. A., Ilarduya, A. M. and Munoz-Guerra, S., “Homo- and Copolymerization of Styrene and 1-Alkene Using  $\text{Ph}_2\text{Zn-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$  Initiator Systems,” *Eur. Polym. J.*, **41**(5), 1013-1019(2005).