http://pmse.scu.edu.cn

富含间规聚苯乙烯链段的乙烯/苯乙烯共聚物的合成及力学性能

曾玺文[1,2]，何 盼[1]

（1. 长春理工大学 材料科学与工程学院，吉林 长春 130022；2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室，吉林 长春 130022）

摘要：文中采用半夹芯型稀土金属配合物催化乙烯和苯乙烯共聚，合成了一系列具有不同共聚单体组成、富含间规聚苯乙烯链段的乙烯/苯乙烯共聚物。通过控制苯乙烯的投入量调控共聚物中乙烯的插入率，研究了乙烯插入率对共聚物熔点和力学性能的影响。结果表明，当乙烯插入率从9.6%升高到27.6%，共聚物中间规苯乙烯连续链段变短，熔点从256.3 ℃逐渐降低至241.4 ℃；当乙烯摩尔分数为72.9%时，表现出类似乙烯的熔点126.3 ℃。随着乙烯插入率的升高，材料的拉伸强度、弯曲强度逐渐降低，断裂伸长率、冲击强度逐渐升高，将乙烯插入间规聚苯乙烯链段有效改善了材料的脆性。当共聚物中乙烯摩尔分数为22.0%时，拉伸强度和冲击强度分别为54.3 MPa和20.4 kJ/m^2。文中合成的乙烯/苯乙烯共聚物强度大、熔点高，并具有一定的韧性。

关键词：稀土金属配合物；乙烯/苯乙烯共聚物；配位聚合；间规聚苯乙烯；力学性能

中图分类号：TQ325 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）09-0019-07

均相单中心聚合催化剂的发展为合成具有可控微观结构和理想性能的高分子材料开辟了新的途径。间规聚苯乙烯（sPS）是石原和出光公司在1986年使用均相钛催化剂发现的，具有高熔点（约270 ℃）、高结晶度、高弹性模量、低介电常数以及优异的耐热性和耐化学性，sPS是一种新型聚合物材料[1]。然而，sPS脆性较大，限制了其应用范围。为了提高sPS的韧性，在聚合物链上引入共聚单体（如乙烯）是一种有效的方法。聚乙烯（PE）具有很强的韧性，通过乙烯与苯乙烯共聚制备乙烯/苯乙烯共聚物，使共聚物具有多嵌段结构，同时保证苯乙烯链段仍然保持高间规结构，则可以保持sPS的优点，同时改善材料的脆性问题。因此，乙烯和苯乙烯共聚物的合成引起了人们的广泛关注。然而，乙烯和苯乙烯的反应性能相差很大，传统的Ziegler-Natta催化剂难以实现二者的共聚[2~4]；单茂钛(IV)配合物在催化乙烯和苯乙烯共聚时，会同时生成大量的均聚物[5~7]；报道的大量钛(IV)配合物催化乙烯/苯乙烯共聚合也只能得到类无规共聚物[8~14]，使苯乙烯链段的熔点消失。已报道的稀土钪配合物催化乙烯/苯乙烯共聚时，表现出较高的活性；同时，苯乙烯链段具有间规选择性，得到了富含间规聚苯乙烯序列的乙烯/苯乙烯共聚物[15~20]，但是，研究者们对该共聚物的力学性能未进行系统研究，主要原因可能是力学性能测试需要较多的共聚物原料，而基础研究领域的科研工作者更多关注催化剂结构与聚合物分子结构的研究。

随着我国大型乙烯炼化项目的投产，乙烯和苯乙烯的产量逐渐增多。因此，乙烯和苯乙烯的高效、高值利用变成我国亟待解决的问题。本文通过配位聚合工艺，利用半夹芯型钪配合物[($C_5Me_4SiMe_3$)Sc(CH_2SiMe_3)$_2$(THF)]催化乙烯/苯乙烯共聚，得到十克

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0184
收稿日期：2023-10-20
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51803014, 52273310）；吉林省教育厅科学研究项目（JJKH20230826KJ）
通讯联系人：何盼，主要从事高分子材料的聚合方法以及在药物载体方面的研究，E-mail: hepan@cust.edu.cn

至百克级共聚物。获得4个具有不同共聚物组成、富含间规聚苯乙烯序列的共聚物，通过核磁共振（NMR）和差示量热扫描（DSC）研究了材料的分子结构；通过拉伸、冲击和弯曲实验研究了材料的基本力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

三异丁基铝（Al^iBu_3）：纯度99%，0.5 mol/L甲苯溶液，Sigma Aldrich公司；聚合级乙烯气体：99%，天津盛唐气体有限公司，经除氧除水柱（Agilent Technologies）后使用；苯乙烯：分析纯，阿拉丁化学，经氢化钙干燥72 h，减压蒸馏后直接使用；甲苯：由MBraun SPS溶剂纯化系统处理；sPS：出光兴产株式会社公司（SP130）；HDPE：中国石油大庆石化公司（5000S）。稀土配合物1根据文献制备[21]，结构如Fig.1所示。

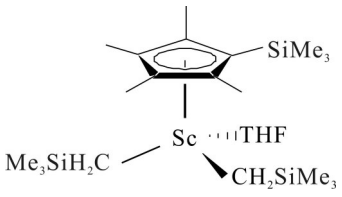


Fig. 1 Structure of complex 1

1.2 共聚物的合成

在手套箱中，将配合物**1**(1.2 g，240 μmol)，$[Ph_3C][B(C_3F_5)_4]$ (0.23 g，240 μmol)和指定量的三异丁基铝配置成12 mL的甲苯溶液，装入注射器。用乙烯将聚合釜中的气氛置换3次，并将苯乙烯和甲苯溶剂转移入聚合釜，在聚合温度下保持10 min使乙烯饱和。快速将催化剂溶液通过注射器加入聚合釜中引发聚合。整个聚合过程中保持乙烯压力为1.01×10^5 Pa。10 min后，向反应瓶中加入酸化的乙醇溶液（盐酸，体积分数10%）终止聚合。将共聚物倒入乙醇中沉降、搅拌、抽滤，并用乙醇洗涤3次，在40 ℃真空干燥48 h至恒量。

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振分析：聚合物的^{1}H-NMR谱和^{13}C-NMR谱使用德国布鲁克AV 400 MHz核磁共振谱仪进行分析。测试温度为110 ℃，选用氘代四氯乙烷为核磁溶剂。

1.3.2 聚合物相对分子质量测定：乙烯/苯乙烯共聚物相对分子质量和分子量分布通过日本TOSOH公司的PL-GPC 220凝胶渗透色谱仪测定。在150 ℃，以1,2,4三氯苯为流动相，流速为1 mL/min，运行时间为40 min。

1.3.3 聚合物热性能分析：聚合物的玻璃化转变温度和熔点采用瑞士Mettler TOPEM TM差示扫描量热仪在氮气氛围下测试。称取5~10 mg聚合物放入铝锅中压实，以25 ℃/min的速率升至300 ℃，保持1 min，以10 ℃/min的速率降至室温，保持1 min（消除热历史），再以10 ℃/min的速率升至熔点之上。取第2段升温过程曲线进行数据分析。

1.3.4 力学性能测试：本文用于力学性能测试的样品制备及测试手段参考乙烯苯乙烯类共聚物的相关文献[22~26]，具体如下：

（1）样品制备：使用美国Thermo Scientific公司567-2096 HAAKE minijet pro注塑机对共聚物进行注塑。

（2）测试方法：拉伸性能按照国标GB/T 1040.1-2006测试，拉伸速率为5 mm/min；悬臂梁冲击强度按照国标GB/T 1843-2008进行测试；弯曲模量按照国标GB/T 9341-2000进行测试。

2 结果与讨论

2.1 乙烯/苯乙烯多嵌段共聚物的表征

研究聚合物的力学性能，需要获得足够的样品量。本实验在1 L聚合釜中，以配合物1 $[(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2SiMe_3)_2(THF)]$为主催化剂、$[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$和$Al^iBu_3$为助催化剂，通过乙烯和苯乙烯的共聚制备共聚物样品。当苯乙烯投料量为100 g、乙烯压力为1.01×10^5 Pa、聚合温度为25 ℃时，催化体系在10 min内得到乙烯/苯乙烯共聚物114.9 g，通过NMR分析，共聚物中乙烯摩尔分数为9.6%；相对分子质量达到25.2万，分子量分布较窄，为2.3。位于91.5~256.3 ℃的共聚物熔点分别对应乙烯连续链段及苯乙烯连续链段（Tab.1, Entry 1）。随着苯乙烯的投料量逐渐减少到50 g和40 g，在相似的聚合条件下，共聚物中的乙烯摩尔分数分别升高到22.0%和27.6%；共聚物具有较高的相对分子质量，分别为24.3万和21.8万；苯乙烯链段的熔点随着共

Tab. 1 Copolymerization of styrene and ethylene catalyzed with complex 1[a]

Entry	m(St)/g	Time/min	Temp. /℃	Yield /g	f_E^b /%	f_{St}^b /%	$M_n^c \times 10^{-4}$	PDI[c]	T_g/T_m^d /℃
1	100	10	25	114.9	9.6	90.4	25.2	2.3	91.5/256.3
2	50	10	25	52.6	22.0	78.0	24.3	2.0	77.3/243.3
3	40	10	25	50.5	27.6	72.4	21.8	1.9	69.7/241.4
4	20	10	25	33.7	72.9	27.1	1.1	3.2	-/126.3

[a]conditions: [cat.] (240 μmol), toluene 500 mL, [cat.]/[Ph_3C][$B(C_6F_5)_4$]/[Al^iBu_3]=1:1:5, E=1.01×10^5; [b]molar fraction determined by ^{1}H-NMR spectrum in $C_2D_2Cl_4$ at 110 ℃ ($f_{St}=4A_{ar}/(5A_{al}+A_{ar})\times 100\%$, where A_{ar} means area of aromatic protons and A_{al} means area of aliphatic protons; [c]determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 150 ℃ against PS standard; [d]determined by DSC

聚物中乙烯含量的增加而降低，分别为243.3 ℃和241.4 ℃（Entry 2和Entry 3）。当苯乙烯投料量为20 g时，同样的聚合条件下，共聚物中乙烯摩尔分数达到72.9%，共聚物的相对分子质量较低，为1.1万，聚合反应发生较多的链转移（Entry 4）。

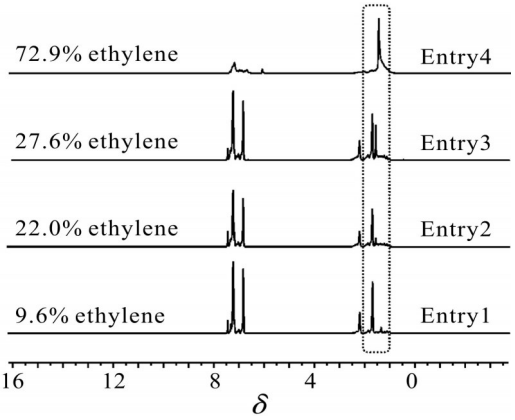


Fig. 2 Aliphatic region of ^{1}H-NMR spectra of copolymers with different ethylene insertion rates

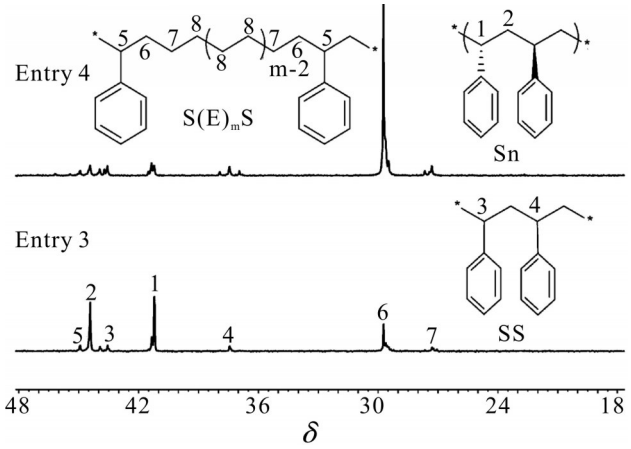


Fig. 3 Aliphatic region of ^{13}C-NMR spectra of the copolymers in Tab. 1 (Entry 3 and Entry 4)

Fig.2为共聚物的高温^{1}H-NMR谱图（Entry 1~4），图中δ1.5附近的峰为乙烯对应的吸收峰。Fig.3为共聚物的^{13}C-NMR谱图（Entry 3和Entry 4），δ29.5附近的共振吸收峰表明共聚物中存在连续的乙烯长链段；δ41.3和44.5附近的共振吸收峰归属于连续的间规聚苯乙烯序列，δ37.0附近的共振吸收峰为苯乙烯和乙烯连接点（Entry 4）。当共聚物中苯乙烯含量增加（Entry 3），共聚物中乙烯和苯乙烯的连接点对应峰消失，可能的原因是高苯乙烯插入率量使共聚物形成较长连续单体重复序列（长的连续乙烯或连续苯乙烯序列），因此乙烯和苯乙烯的连接点比较少，在^{13}C-NMR图中不明显。通过Entry 2聚合物的高温^{13}C-NMR谱图可以发现，在δ146有1个单峰，代表苯乙烯间规程度（*rr*）>99%。

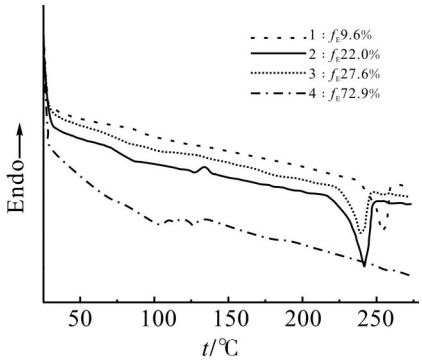


Fig. 4 DSC curves of copolymers in Tab.1 (Entry 1~4)

Fig.4为共聚物的DSC曲线，对于样品1~3，随着共聚物中乙烯插入率升高（即间规苯乙烯连续链段变短），聚合物的熔点（T_m）和玻璃化转变温度（T_g）逐渐降低，T_m分别为91.5 ℃，77.3 ℃和69.7 ℃，T_g分别为256.3 ℃，243.3 ℃和241.4 ℃。由于Entry 4中间规聚苯乙烯序列极低，因此存在大量的聚乙烯长链段，表现为类似聚乙烯的熔点126.3 ℃。

2.2　拉伸强度和断裂伸长率

通过注塑工艺制备了用于力学性能测试的样

Tab. 2 Mechanical properties of ethylene styrene copolymer

Entry	f_E/%	f_{Sv}/%	Stress/MPa	Strain/%	Flexural strength /MPa	Flexural modulus /MPa	Impact strength /(kJ·m^{-2})
sPS	0	100	51.3	2.6	84.9	3590.8	10.5
1	9.6	90.4	57.2	3.8	80.1	2976.1	14.6
2	22.0	78.0	54.3	4.4	77.9	2909.2	20.4
3	27.6	72.4	46.7	6.5	69.9	2651.6	21.3
4	72.9	27.1	27.6	250.0	2.9	281.0	79.2

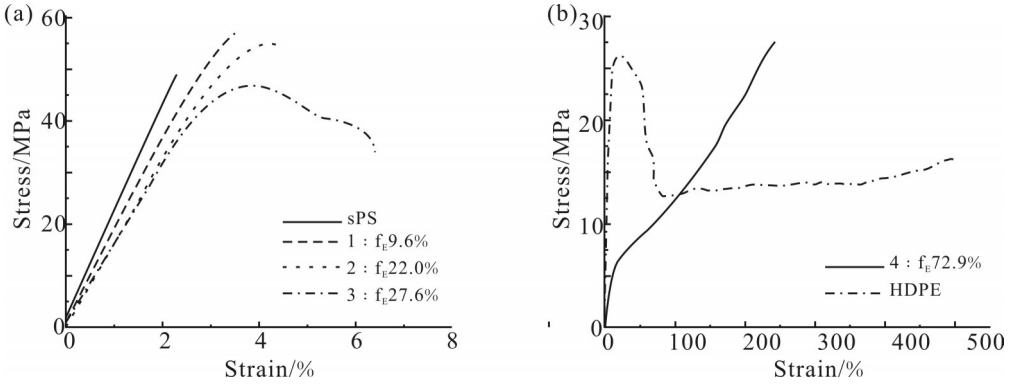


Fig. 5 (a) Entry 1~3 with low ethylene insertion rate show the same stress-strain curves as sPS; (b) Entry 4 with high ethylene insertion rate shows the same stress-strain curve as HDPE

条，并用其研究材料的应力-应变关系。从Fig.5可以看出，日本出光公司的sPS（SP130）的拉伸强度为51.3 MPa，断裂伸长率为2.6%。对于乙烯插入率为9.6%的样品，拉伸强度达到57.2 MPa，断裂伸长率为3.8%。随着共聚物中乙烯摩尔分数增加到22.0%和27.6%，拉伸强度逐渐降低为46.7 MPa，断裂伸长率逐渐升高至6.5%（Tab.2和Fig.5）。一般来说，结晶性聚合物的断裂是从结构的最薄弱处即非晶区开始的，在聚合物被拉伸破坏时，分子链段出现滑脱或者是化学键断裂，当将乙烯引入到sPS链段后，共聚物中的乙烯主要在非晶区，这就使得聚合物被拉伸时只需要很小的力就能破坏聚合物，从而使共聚物的拉伸强度降低。因此，高乙烯插入率的样品力学强度较差，与HDPE（5000S）的拉伸强度相当，但是断裂伸长率较高。

2.3 弯曲强度和弯曲模量

弯曲强度是指材料在轴负荷作用下破裂或弯曲时所受到的最大正应力，弯曲模量表现为材料在弹性极限内抵抗弯曲形变的能力，弯曲强度和弯曲模量越高代表材料越硬。Tab.2是共聚物中乙烯含量对材料弯曲强度和弯曲模量的影响。当乙烯插入率为9.6%时，弯曲强度和弯曲模量分别达到80.1 MPa和2976.1 MPa。随着共聚物中乙烯摩尔分数增加到22.0%和27.6%，弯曲强度降低到80.1 MPa和77.9 MPa；弯曲模量降低为2909.2 MPa和2651.6 MPa。共聚物中乙烯摩尔分数为72.9%时，材料的弯曲强度和模量较低。较多的苯乙烯含量使材料的力学强度和硬度增加。

2.4 悬臂梁无缺口冲击强度

Fig.6是乙烯/苯乙烯共聚物悬臂梁无缺口冲击强度曲线，随着共聚物中乙烯摩尔分数从9.6%增加至27.6%，冲击强度从14.6 kJ/m^{2}提高至21.3 kJ/m^2。样品3比sPS的冲击强度提高了1倍。当共聚物中乙烯摩尔分数为72.9%时，冲击强度升高到79.2 kJ/m^2。随着乙烯插入率的升高，材料的冲击强度逐渐升高。这是由于随着乙烯含量不断升高，共聚物中易于发生链段运动的乙烯链段增多，导致在断裂过程中消耗的能量增加，从而使共聚物的冲击强度升高。

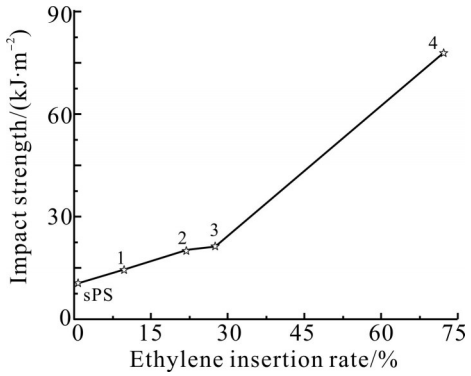


Fig. 6 Effect of styrene insertion rate on impact strength of copolymers

3 结论

本文利用半夹芯型稀土钪催化剂，采用配位聚合，通过控制苯乙烯的投入量，成功实现了乙烯/苯乙烯共聚物的十克到百克级制备，共聚物中乙烯的插入率从9.6%到72.9%，T_g和T_m最高可达91.5 ℃和256.3 ℃。通过研究共聚物的力学性能发现，随着共聚物中乙烯含量的升高，共聚物拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量逐渐减小，共聚物冲击强度逐渐增大，最高可达79.2 kJ/m^2，具有潜在的商业应用价值。

参考文献：

[1] Tomotsu N, Ishihara N, Newman T H, *et al*. Syndiospecific polymerization of styrene[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, 128: 167-190.

[2] Soga K, Lee D, Yanagihara H. Copolymerization of ethylene with styrene using the catalyst system composed of Solvay- type $TiCl_3$ and $Cp_2Ti(CH_3)_2$[J]. Polymer Bulletin, 1988, 20: 237-241.

[3] Mani R, Burns C M. Homo- and copolymerization of ethylene and styrene using titanium trichloride (AA)/ methylaluminoxane[J]. Macromolecules, 1991, 24: 5476-5477.

[4] Aaltonen P, Seppala J, Matilainen L, *et al*. Polymerization of a styrene and ethylene mixture with a trichloro(2,6-di-tert- butylphenoxy)titanium/methylaluminoxane catalyst system [J]. Macromolecules, 1994, 27: 3136-3138.

[5] Chu P P, Tseng H S, Chen Y P, *et al*. Synthesis and fractionation of syndiotactic- polystyrene/polyethylene copolymers with $C_5H_5TiCl_3$ catalysts[J]. Polymer, 2000, 41: 8271-8281.

[6] Aaltonen P, Seppala J. The attempted copolymerization of styrene and ethylene with monocyclopentadienyltianium trichloride/methylaluminoxane catalyst. effect of polymerization conditions[J]. European Polymer Journal, 1995, 31: 79-83.

[7] Bialek M, Fryga J. Homopolymerization of styrenic monomers and their copolymerization with ethylene using group 4 non- metallocene catalysts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49349.

[8] Zhang H, Nomura K. Living Copolymerization of ethylene with styrene catalyzed by (cyclopentadienyl) (ketimide)titanium(IV) complex－MAO catalyst system [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127: 9364-9365.

[9] Nomura K, Okumura H, Komatsu T, *et al*. Ethylene/ styrene copolymerization by various (cyclopentadienyl) (aryloxy)titanium(IV) complexes- MAO catalyst systems [J]. Macromolecules, 2002, 35: 5388-5395.

[10] Lee D H, Yoon K B, Kim H J, *et al*. Copolymerization of styrene and ethylene with mononuclear and dinuclear half-titanocenes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 67: 2187-2198.

[11] Xu G, Lin S. Titanocene－methylaluminoxane catalysts for copolymerization of styrene and ethylene: synthesis and characterization of styrene- ethylene copolymers[J]. Macromolecules, 1997, 30: 685-693.

[12] Longo P, Grassi A, Oliva L. Copolymerization of styrene and ethylene in the presence of different syndiospecific catalysts[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1990, 191: 2387-2396.

[13] Zhang K, Dou Y L, Zhang Z, *et al*. Copolymerization of ethylene and halogenated styrenes using scandium catalysts[J]. Polymer, 2020, 209: 123057.

[14] Yi J, Nakatani N, Tomotsu N, *et al*. Theoretical studies of reaction mechanisms for half- titanocene- catalyzed styrene polymerization, ethylene polymerization, and styrene-ethylene copolymerization: roles of the neutral Ti

(III) and the cationic Ti(IV) species [J]. Organometallics, 2021, 40: 643-53.

[15] Hou Z, Luo Y, Li X. Cationic rare earth metal alkyls as novel catalysts for olefin polymerization and copolymerization [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2006, 691: 3114-3121.

[16] Liu B, Wang L, Wu C, *et al*. Sequence- controlled ethylene/styrene copolymerization catalyzed by scandium complexes[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10: 235-243.

[17] 黄立贤, 刘波, 崔冬梅. 稀土催化乙烯/苯乙烯链穿梭共聚合[J]. 高分子学报, 2021,52(5): 514-521.
Huang L X, Liu B, Cui D M. Rare earth catalyzed ethylene/styrene chain shuttle copolymerization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(5): 514-521.

[18] Zhang Z, Jiang Y, Zhang K, *et al*. DMAO-activated rare-earth metal catalysts for styrene and its derivative polymerization[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39: 1185-1190.

[19] Mu X C, Han L, Leng X F, *et al*. Synthesis of functional polyethylene via scandium catalysted copolymerization of ethylene with triphenylamine- or carbazole-substituted styrene derivatives[J]. Polymer, 2022, 241: 124548.

[20] Wang H B, Wu X, Yang Y, *et al*. Co- syndiospecific alternating copolymerization of functionalized propylenes and styrene by rare- earth catalysts[J]. Angewandte Chemie- International Edition, 2020, 59: 7173-7177.

[21] Luo Y, Baldamus J, Hou Z. Scandium half-metallocene-catalyzed syndiospecific styrene polymerization and styrene- ethylene copolymerization: unprecedented incorporation of syndiotactic styrene- styrene sequences in styrene- ethylene copolymers[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126: 13910-13911.

[22] Soltanolkottabi F, Moini Jazani O, Shokoohi S, *et al*. Effect of poly(styrene- ethylene- butylene- styrene) block copolymer on thermomechanical properties and morphology of polypropylene/poly(styrene- ethylene-butylene- styrene)/polycarbonate ternary blends[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020, 26: 502-510.

[23] 蒋丽萍, 袁悦, 张健夫, 等. 乙烯-醋酸乙烯共聚物接枝聚苯乙烯的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8): 36-41.
Jiang L P, Yuan Y, Zhang J F, *et al*. Preparation and properties of ethylene- vinyl acetate copolymer grafted polystyrene[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(8): 36-41.

[24] 王正辉, 刘汝锋. 茂金属催化剂合成苯乙烯与乙烯嵌段共聚物及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17 (1): 159-161.
Wang Z H, Liu R F. Synthesis and characterization of styrene and ethylene block copolymers by metallocene catalysts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(1): 159-161.

[25] 康冬冬, 邵会菊, 陈贵靖, 等. 聚偏氟乙烯/苯乙烯-马来酸酐共聚物复合膜中的偏析行为及膜性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(3):85-92.
Kang D D, Shao H J, Chen G J, *et al*. Segregation behavior and membrane properties in polyvinylidene fluoride/styrene- maleic anhydride copolymer composite membranes [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(3): 85-92.

[26] 陶莉丽, 朱平波, 李斌, 等. 耐水阻燃苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物/聚丙烯材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 29-34.
Tao L L, Zhu P B, Li B, *et al*. Preparation and properties of water- resistant flame retardant styrene- ethylene-butene-styrene block copolymer/polypropylene materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36 (4): 29-34.

Preparation and Mechanical Properties of Ethylene-Styrene Copolymers Containing Enriched Syndiotactic Styrene-Styrene Sequences

Xiwen Zeng[1,2], Pan He[1]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China*)

ABSTRACT: A series of ethylene/styrene copolymers enriched syndiotactic styrene segments with different comonomers contents were synthesized via the copolymerization of ethylene and styrene catalyzed with a half-sandwich rare earth metal complex. Ethylene contents in copolymers were controllable via changing the amount of styrene, and the effect of ethylene insertion towards melting temperature and mechanical properties of the copolymer was studied. The test results show that when the ethylene insertion rate increases from 9.6% to 27.6%, the continuous chain segments of syndiotactic styrene in the copolymer become shorter, and the melting point gradually decreases from 256.3 ℃ to 241.4 ℃; when the ethylene content reaches 72.9%, a melting point of 126.3 ℃ is observed, which is similar to that of ethylene. In addition, with the increase of ethylene content in the copolymer, the tensile strength and flexural strength of the material gradually decrease, and the elongation at break and impact strength gradually increase. The brittleness of the material is effectively improved by inserting ethylene into the syndiotactic polystyrene segments. When the ethylene content in the copolymer is 22.0%, the tensile strength and impact strength are 54.3 MPa and 20.4 kJ/m^2, respectively. The ethylene/styrene copolymer synthesized in this paper has high strength, high melting point and certain toughness.

Keywords: rare- earth metal complex; ethylene- styrene copolymer; coordination polymerization; syndiotactic polystyrene; mechanical properties