

Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 催化乙烯和 ω -对甲苯基- α -烯烃 共聚合的研究*

李化毅^{1**} 张辽云² 李金阁^{1,2} 胡友良¹

(¹中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(²中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 使用 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 催化剂催化乙烯和 3 种 ω -对甲苯基- α -烯烃(对甲苯基-1-丙烯, 4-对甲苯基-1-丁烯, 6-对甲苯基-1-己烯)共聚, 主要研究了共单体加入量对催化剂活性和所得共聚物性能的影响. 4-对甲苯基-1-丁烯表现出最好的共聚性能. 使用 ¹H-NMR、¹³C-NMR、GPC 和 DSC 对共聚物进行了表征.

关键词 聚乙烯, 对甲苯基烯烃, 共聚合, 茂金属, 功能化

聚乙烯具有优异的性能价格比, 已经被广泛应用, 但是对聚乙烯的研究改进工作一直在不断的进行中. 传统的 Ziegler-Natta 催化剂制备的聚乙烯具有良好的线型结构, 为高密度聚乙烯, 但是该类催化剂的共聚性能差, 难以制备出高性能的低密度聚乙烯. 茂金属催化剂具有良好的共聚性能, 对聚烯烃具有更优越地分子结构剪裁能力, 使用茂金属催化剂能制备出分子结构更加多样的聚乙烯. 如茂金属催化剂催化乙烯和 α -烯烃共聚^[1~4], α -烯烃的插入率更高, 分布更均一. 使用茂金属催化剂/后过渡金属催化剂组成的双功能催化剂可以原位制备出线型低密度聚乙烯^[5~7]. 使用茂金属还可以制备出聚乙烯和间规聚苯乙烯的嵌段共聚物^[8,9].

聚乙烯材料的另一个局限是分子链上缺乏极性基团, 造成印染性、粘接性以及与其它有机无机材料的相容性差, 限制了其更广泛的应用. 在聚乙烯分子链上引入极性基团或极性高分子支链, 对聚乙烯进行改性一直是聚乙烯材料研究中的难题和热点. 现在最常用的改性方法之一是聚乙烯反应挤出接枝极性单体(如马来酸酐、丙烯酸等), 使用螺杆挤出机, 聚乙烯在自由基引发剂作用下和极性单体接枝, 接枝反应一般会伴随着聚乙烯的断链和交联等副反应, 反应条件的控制对该类反应的成败以及产物性能的影响很大. 这种方法虽然已经应用于工业生产, 但是还有很多研究人员

致力于这方面的研究, 希望能够进一步减少副反应, 提高材料性能^[10,11]. 对聚乙烯的另一种改性方法是反应性单体法, 将乙烯和反应性单体共聚, 再经过化学改性制备出功能化聚乙烯^[12,13]. 例如, 将乙烯和对甲基苯乙烯共聚, 共聚物在自由基引发剂 BPO 作用下进行马来酸酐接枝反应. 接枝点位于苄基位, 聚乙烯主链不受影响. 该反应中一般不会发生断链和交联等副反应, 马来酸酐的接枝率较高.

对甲基苯乙烯由于位阻作用, 和乙烯配位共聚比较困难^[14]. 针对这一问题, 我们将对甲基苯乙烯进行改进, 设计出新的反应性单体 ω -对甲苯基- α -烯烃. 该类单体中甲苯基和双键距离较远, 位阻较小. 我们曾研究过 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 催化乙烯和对甲苯基-1-丙烯的共聚合反应, 结果表明对甲苯基-1-丙烯比对甲基苯乙烯具有更好的共聚性能^[15], 共聚物中的苄基可以转化为负离子, 用于制备聚乙烯接枝共聚物, 也可以经过溴化再引发 ATRP 反应制备聚乙烯接枝共聚物^[16]. 本文主要研究不同烯基链长的 ω -对甲苯基- α -烯烃和乙烯的共聚, 比较不同 ω -对甲苯基- α -烯烃对聚合以及共聚物性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

正戊烷、乙醚和四氢呋喃在氩气保护下同金

* 2007-07-17 收稿, 2007-09-29 修稿. 国家自然科学基金重点基金(基金号 20734002)、国家自然科学基金(基金号 50703044)和 SINOPEC(中国石油化工集团公司)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: liweike@iccas.ac.cn

属钠/二苯甲酮回流 24 h 后蒸馏出使用. 乙烯气(聚合级)由燕山石化提供. 甲基铝氧烷(MAO, 10% 的甲苯溶液)由 Albemarle 公司购买, 直接使用. 外消旋 1,1'-亚乙基双茚基二氯化锆 [$rac\text{-C}_2\text{H}_4(\text{indenyl})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$]、正丁基锂($n\text{-BuLi}$, 2.79 mol/L 的正己烷溶液)由 Aldrich 公司购买, 直接使用. 对甲苯基-1-丙烯根据参考文献合成^[6], 由对溴甲苯的格氏试剂和烯丙基溴反应生成, 产率为 75%. 对二甲苯先在正戊烷中结晶, 再经过 CaH_2 干燥后蒸馏出. 6-氯-1-己烯根据文献合成^[17]. 金属锂带和其它试剂购买自北京化学试剂公司.

1.2 表征

所有对水和空气敏感的操作均在手套箱中进行或使用标准的 Schlenk 技术操作. 高温 (100°C) $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱在 Bruker AM 300 核磁共振仪上测试, 以氘代邻二氯苯为溶剂. 聚合物的熔点用差示扫描量热仪 (PE DSC-7) 测试, 升温速度为 10 K/min, 取第二次扫描的结果. 分子量 (M_n , M_w) 和分子量分布 (M_w/M_n) 由高温凝胶渗透色谱 (GPC, PL-GPC220) 于 140°C 测定, 溶剂和流动相为 1,2,4-三氯苯, 标样为聚苯乙烯.

1.3 4-对甲苯基-1-丁烯的合成

将带有磁子和平衡滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶抽真空除氧气—充氩气循环 3 次, 在氩气氛围下加入 18.8 g 叔丁醇钾、70 mL 正戊烷和 40 mL 对二甲苯, 滴加 60 mL 正丁基锂, 在 1 h 内滴加完毕. 生成深红色的对甲基苄基钾在正戊烷中沉淀出, 在氩气氛围下过滤出对甲基苄基钾, 用正戊烷洗涤 3 次 ($50\text{ mL} \times 3$). 将对甲基苄基钾溶解于 100 mL 四氢呋喃中, 将烧瓶冷却到 -30°C , 滴加 15 mL 烯丙基溴的 50 mL 四氢呋喃的溶液, 5 h 内加完, 得到黄色溶液. 升至室温搅拌 1 h, 滴加 10 mL 蒸馏水除去未反应的苄基钾. 将混合液在 180°C 下蒸馏, 除去低沸点的溶剂, 减压蒸馏得到 15.5 g 纯的 4-对甲苯基-1-丁烯, 产率为 63.3% (以正丁基锂计算).

1.4 6-对甲苯基-1-己烯的合成

将带有磁子和平衡滴液漏斗的 250 mL 三口

烧瓶抽真空除氧气—充氩气循环 3 次, 在氩气氛围下加入 3.2 g 剪好的锂丝和 50 mL 乙醚, 滴加 34.2 g 对溴甲苯的 100 mL 乙醚溶液, 先滴加 40 滴, 搅拌 3 min, 待溶液变浑浊后滴加剩余的对溴甲苯溶液, 调节滴加速度, 维持乙醚激烈回流, 20 min 内加完, 滴加完毕后使乙醚回流 1 h. 过滤出未反应的锂丝, 在滤液中加入 20 g 6-氯-1-己烯, 回流反应 48 h, 滴加 20 mL 蒸馏水, 分取乙醚层. 在 150°C 下蒸馏除去低沸点溶剂, 再减压蒸馏得到 10.5 g 纯的 6-对甲苯基-1-己烯, 产率 35.7% (以 6-氯-1-己烯计算).

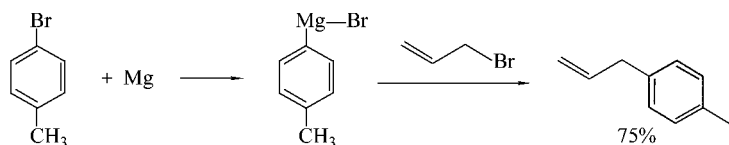
1.5 乙烯/ ω -对甲苯基- α -烯烃共聚物的制备

乙烯/对甲苯基-1-丙烯共聚物根据参考文献制备^[6]. 其它共聚物的制备过程是将干燥的带有磁子搅拌和橡皮塞封口的 250 mL Schlenk 烧瓶抽真空—充氮气重复 3 次, 再除去氮气, 充入乙烯气. 聚合瓶放入 50°C 的油浴中, 用注射器加入 50 mL 甲苯, 1.5 mL MAO 和一定量的 ω -对甲苯基- α -烯烃, 待聚合瓶内外温度平衡, 乙烯气饱和甲苯后, 加入 $1\text{ }\mu\text{mol}$ 催化剂 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 聚合立即开始. 聚合中乙烯压力维持在 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$. 聚合结束后加入酸化乙醇 (10% 盐酸) 终止反应, 过滤出聚合物并用乙醇洗涤 3 次, 共聚物在 60°C 下真空干燥 12 h.

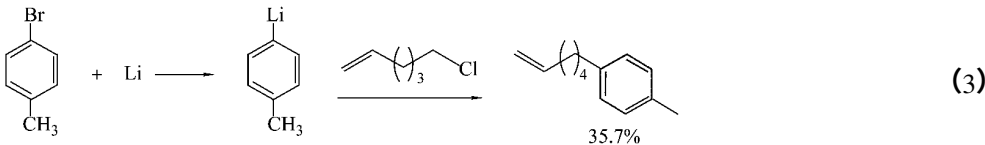
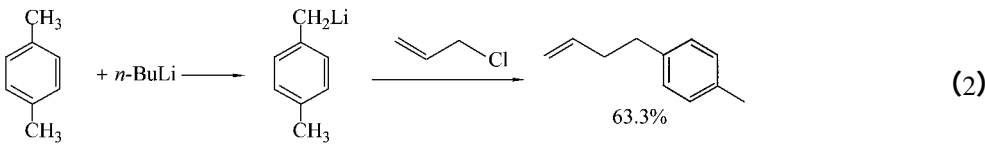
2 结果与讨论

2.1 单体合成

对甲苯基-1-丙烯 (记为 AC_3)、4-对甲苯基-1-丁烯 (记为 BC_4) 和 6-对甲苯基-1-己烯 (记为 HC_6) 的合成路线见式 (1)、(2) 和 (3). 其中 (2) 和 (3) 的合成路线鲜见报道. 对比这 3 种 ω -对甲苯基- α -烯烃的合成路线, 可以发现随着烯烃基团碳链的增长, 单体的产率降低, 合成单体所用原料的成本和合成难度都增加. 合成出的单体和金属钠搅拌, 一方面可以除去残留的少量卤化物, 一方面可以除去单体中的水分, 这两者都会使催化剂失活. 金属钠处理后的单体的核磁谱图上都看不到卤代物的共振峰.



(1)



BC_4 和 HC_6 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1 (a) 和 1 (b). BC_4 的化学位移 $\delta = 2.31$ (s, CH_3), $2.33 \sim 2.38$ (m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$), $2.64 \sim 2.69$ (t, Ph-CH_2), $4.95 \sim 5.06$ (q, $\text{CH}_2=\text{CH}$), $5.79 \sim 5.90$ (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$), $7.06 \sim 7.08$ (d, Ph). HC_6 的化学位移 $\delta = 1.38 \sim 1.46$ (m, $\text{CH-CH}_2-\text{CH}_2$), $1.59 \sim 1.65$ (m, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$), $2.04 \sim 2.10$ (q, CH-CH_2), 2.31 (s, CH_3), $2.55 \sim 2.62$ (t, Ph-CH_2), $4.92 \sim 5.01$ (q, $\text{CH}_2=\text{CH}$), $5.75 \sim 5.85$ (m, $\text{CH}_2=\text{CH}$), $7.06 \sim 7.08$ (d, Ph).

2.2 乙烯/ ω -对甲基- α -烯烃共聚物的制备

乙烯和 ω -对甲基- α -烯烃共聚的条件和结果列于表 1. 随着共单体的加入, 催化剂开始表现为正的共单体效应, 即催化剂活性随着单体加入浓度的增加而增加, 催化剂活性出现一个最大值后, 随着共单体的加入而下降, 表现为负的共单体效应. 共单体加入到乙烯的聚合体系中有两种作用, 第一种是大体积的单体使插入活化能增加, 聚

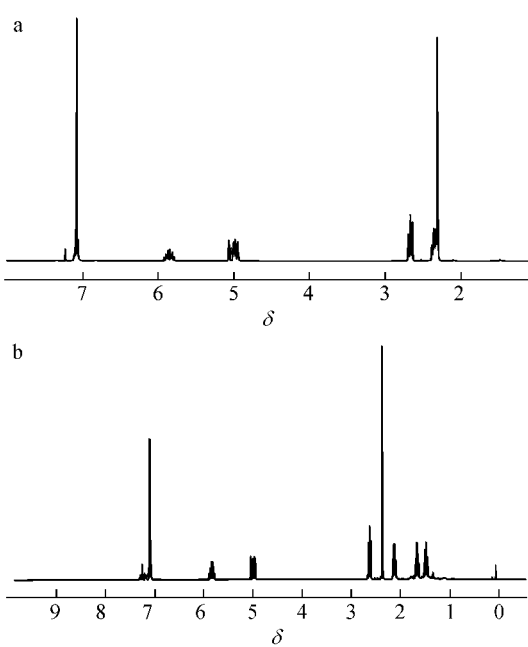


图 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of 4-*p*-methylphenyl-1-butene (a) and 6-*p*-methylphenyl-1-hexene (b)

Table 1 The conditions and results of copolymerization of ethylene with ω -*p*-methylphenyl- α -olefins

Run	Comonomer ^a	Feed (g)	Feed (mol/L)	Time (min)	Yield (g)	Activity (10 ⁶ g/mol·Zr·h)	Content of comonomer ^d (mol %)	<i>T</i> _m (°C)	<i>M</i> _n ^e	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^e
1	— ^b	—	—	30	3.4	6.8	—	130.1	109500	3.16
2	1 ^b	0.66	0.05	30	3.7	7.4	1.1	118.2	80700	3.75
3	1 ^b	2.0	0.15	30	2.2	4.4	1.8	114.4	62850	3.02
4	1 ^b	3.3	0.25	30	1.9	3.8	3.0	110.2	43940	2.73
5	2 ^c	1.0	0.14	20	3.5	10.5	7.2	104.9	37670	3.66
6	2 ^c	2.0	0.27	30	3.6	7.3	11.5	69.1	35570	2.69
7	2 ^c	3.0	0.41	60	4.4	4.4	13.1	56.7		
8	3 ^c	1.0	0.11	20	3.4	10.2	6.4	115.0	44800	3.09
9	3 ^c	2.0	0.23	30	3.2	6.4	8.5	86.9	43570	3.06
10	3 ^c	3.0	0.34	60	3.2	3.2	10.2	69.5		

^a 1 $\dot{\text{p}}$ -methylphenyl-1-propylene, 2 $\dot{4}$ -*p*-methylphenyl-1-butene, 3 $\dot{6}$ -*p*-methylphenyl-1-hexene; ^b Polymerization conditions $\dot{\text{Et}}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 1 μmol ; Al/Zr, 2100; Polymerization temperature $\dot{50}^\circ\text{C}$; Toluene $\dot{100}$ mL; ^c Polymerization conditions $\dot{\text{Et}}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 1 μmol ; Al/Zr, 2100; Polymerization temperature $\dot{50}^\circ\text{C}$; Toluene $\dot{50}$ mL; ^d Determined by $\dot{^1\text{H-NMR}}$; ^e Determined by GPC

合活性下降,第二种作用是共聚物在聚合溶剂中的溶解性增强,单体的扩散能力增加,聚合活性增加^[18,19].随着共单体的加入,第二种作用在共单体浓度小的情况下起主导作用,催化活性表现为正的共单体效应,共单体浓度继续增加则则第一种作用起主导作用,催化活性表现为负的共单体效应.3种 ω -对甲苯基- α -烯烃相比,在相同的共单体加入浓度下,BC₄的共聚活性最高,其体积位阻效应最小.AC₃大的甲苯基和双键较近,插入到茂金属中心后,甲苯基带来大的位阻作用,使催化剂活性下降.HC₆柔性碳链较长,在茂金属中心周围能自由运动,也造成较大的位阻,BC₄碳链长度适中,甲苯基的位阻最小,其共聚活性最高.

随着共单体的加入,共聚物中共单体的含量增加.所有聚合的温度和乙烯的压力相同,共聚物中共单体的含量随共单体加入浓度的增长的快慢可以用来衡量共单体的共聚能力.从图2可以看出BC₄表现出最好的共聚能力,AC₃的共聚性能最差.这个结果也说明前面关于3种单体在共聚中的位阻大小的分析是正确的,BC₄的位阻最小,最有利于共聚.

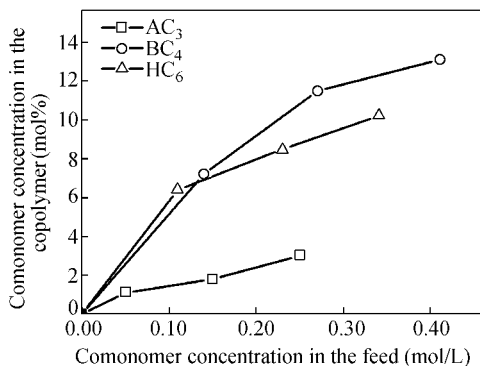


Fig. 2 The effect of comonomer in the feed on the content of comonomer in copolymer

The polymerization conditions is listed in Table 1.

随着共聚物中共单体含量的增加,共聚物的熔点下降.共聚物的DSC曲线如图3所示.聚乙烯均聚物以及乙烯/对甲苯基-1-丙烯共聚物的DSC曲线图和样品8的类似,在熔点附近有一个比较窄的峰,而其它样品的DSC曲线都有一个很宽的熔融峰,峰的面积较小,表明共聚物的熔融热较小,结晶度小.

共聚物的熔点和共聚物中共单体含量的关系如图4所示,从变化趋势看,在共单体含量较小的

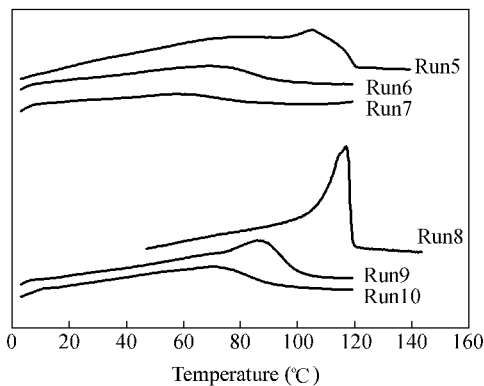


Fig. 3 DSC curves of copolymers

情况下,AC₃对共聚物熔点的影响较大,使共聚物熔点较大程度地降低.这可能是因为AC₃的链较短,刚性较大,对聚乙烯链在结晶时折叠的影响程度较大.共聚物中BC₄和HC₆的含量增大后,聚合物熔点也有很大程度下降.

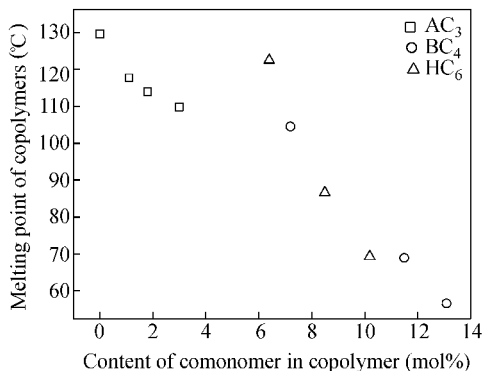


Fig. 4 The effect of content of comonomer in copolymer on melting points of copolymers

从表1可以看出,随着共聚单体的加入,共聚物的分子量有所下降.Byun等^[20,21]证明,Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO催化乙烯和烯丙基苯聚合时,烯丙基苯可以诱导催化剂活性中心的 β -H链转移,使共聚物的分子量降低.AC₃,BC₄和HC₆的结构和烯丙基苯的类似,也容易诱发茂金属催化剂活性中心的 β -H转移反应,而造成共聚物分子量降低.我们制备乙烯/ ω -对甲苯基- α -烯烃共聚物的主要目的是以此为基础制备功能化的聚乙烯,尤其是聚乙烯接枝共聚,并用此共聚物作为聚乙烯共混的改性剂,对聚乙烯分子量的要求不高.因此共聚物较低的分子量对其最终的性能不会产生较大的负面影响.

共聚物的¹H-NMR和¹³C-NMR谱图见图5、

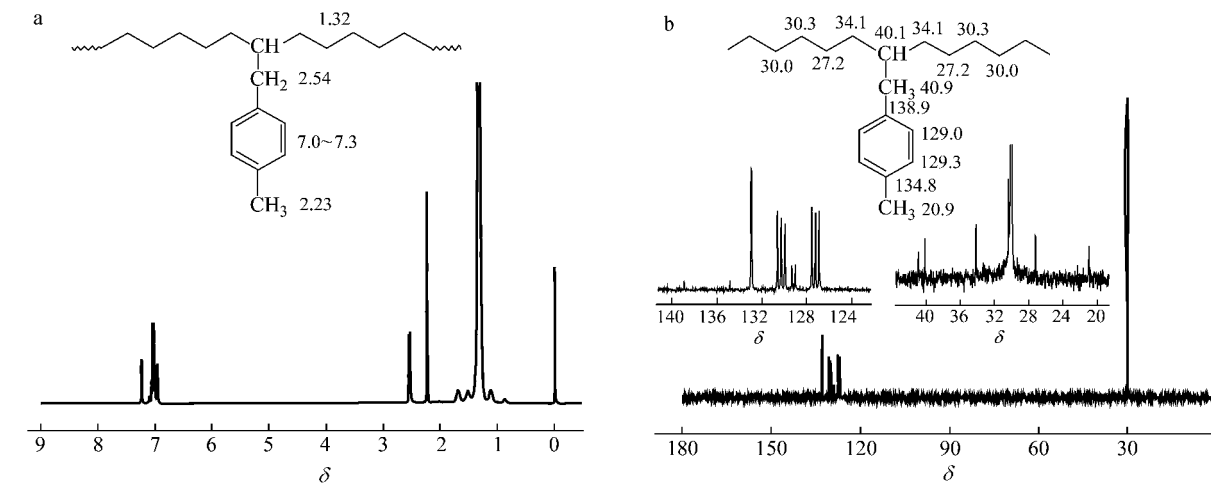


Fig. 5 (a) ^1H -NMR and (b) ^{13}C -NMR spectra of copolymer of ethylene with *p*-methylphenyl-1-propylene

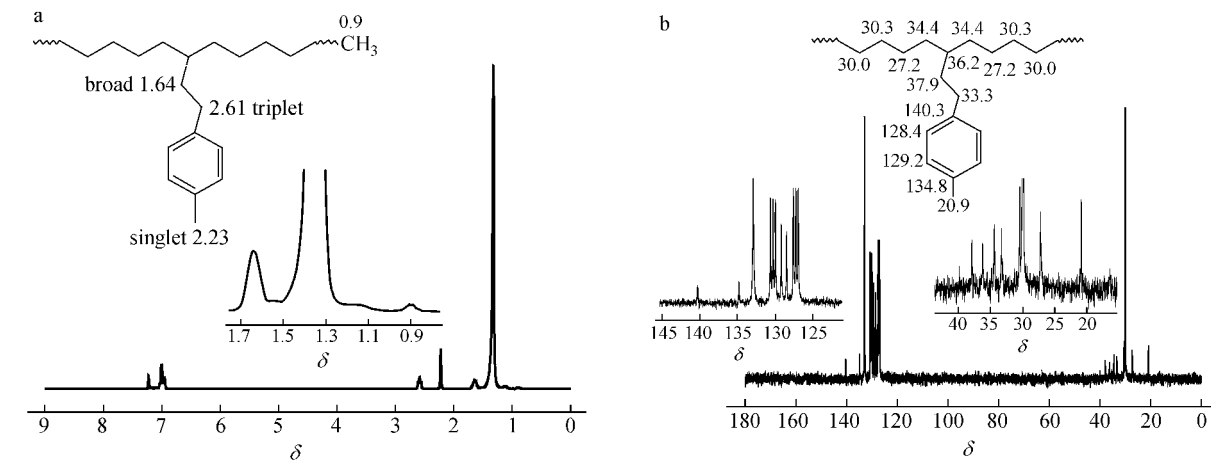


Fig. 6 ^1H -NMR (a) and (b) ^{13}C -NMR spectra of copolymer of ethylene with 4-*p*-methylphenyl-1-butene

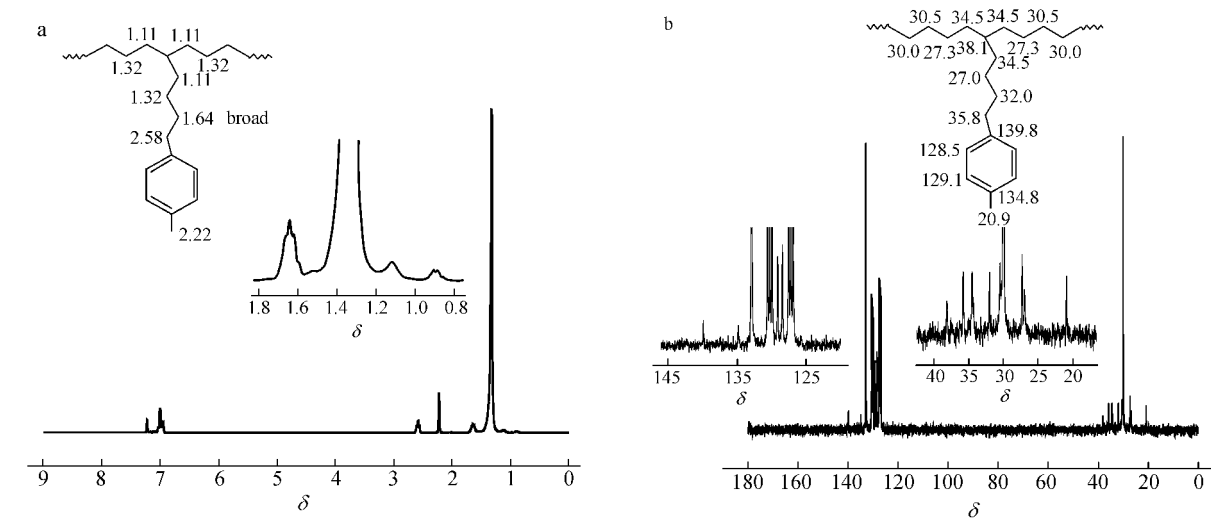


Fig. 7 ^1H -NMR (a) and ^{13}C -NMR (b) spectra of copolymer of ethylene with 6-*p*-methylphenyl-1-butene

图 6 和图 7. 共聚物中各个 H 和 C 的化学位移分别标注在图中. 所有 ^{13}C -NMR 谱图中都没有发现两个 ω -对甲基- α -烯烃分子连接在一起的情况. 共聚物中共单体的含量根据 ^1H -NMR 谱图中苳甲基的峰和共聚物主链上 CH_2 的峰的面积计算.

综上所述,使用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化剂催

化乙烯和对甲基基-1-丙烯、4-对甲基基-1-丁烯、6-对甲基基-1-己烯共聚,研究了共单体加入量对催化活性性和共聚物性能的影响. 实验结果表明,4-对甲基基-1-丁烯表现出最好的共聚性能,插入率高,对催化剂活性的影响较小. 4-对甲基基-1-丁烯插入到聚乙烯主链后对共聚物的熔点影响较小. 4-对甲基基-1-丁烯是一种较理想的共聚单体.

REFERENCES

1 Han X W, Liu X M, Zhao J K, Bao X H, Chen W, Deng Y, Jing Z H. Chinese J Polym Sci, 1999, 17(2) 141 ~ 144

2 Quijada R, Guevara J L, Rojas R, Rabagliati F M. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(3) 249 ~ 254

3 Yao H, Xiao S J. Chinese J Polym Sci, 2000, 18(2) 169 ~ 175

4 Xu X R, Xu J T, Feng L X. Chinese J Polym Sci, 2002, 20(5) 473 ~ 480

5 Wang Ruyi(王如义), Zheng Yuansuo(郑元锁), Cui Nannan(崔楠楠), Zhang Zhicheng(张志成), Ke Yucai(柯毓才), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2005, (1) 132 ~ 136

6 Huang Yingjuan(黄英娟), Liu Pange(刘盘阁), Ji Rongqin(姬荣琴), Cao Chengang(曹晨刚), Yan Weidong(闫卫东), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2004, (1) 125 ~ 128

7 Liu Zhongyang(柳忠阳), Jia Ming(贾明), Guo Cunyue(郭存悦), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2001, (6) 751 ~ 754

8 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2001, (4) 499 ~ 503

9 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2001, (4) 504 ~ 508

10 Galia A, De Gregorio R, Spadaro G, Scialdone O, Filardo G. . Macromolecules, 2004, 37(12) 4580 ~ 4589

11 Wang Z M, Hong H, Chung T C. Macromolecules, 2005, 38(22) 8966 ~ 8970

12 Marques M D V, Ramos D, Rego J D. Eur Polym J, 2004, 40(11) 2583 ~ 2589

13 Lipponen S, Seppala J. J Polym Sci A Polym Chem, 2004, 42(6) 1461 ~ 1467

14 Dong J Y, Chung T C. Macromolecules, 2002, 35(5) 1622 ~ 1631

15 Li H Y, Chen S T, Zhang X F, Cui N N, Zhang Z C, Lu Y Y, Hu Y L. React Funct Polym, 2005, 65(3) 285 ~ 292.

16 Li Huayi(李化毅), Zhang Xiaofan(张晓帆), Chen Shantao(陈商涛), Li Yinying(吕英莹), Ke Yucai(柯毓才), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymrica Sinica(高分子学报), 2006, (7) 848 ~ 854

17 Mazerolles P, Boussaguet P, Huc V. Org Synth Coll, 2004, 10 222 ~ 226

18 Soga K, Yanagihara H, Lee D H. Makromol Chem, 1989, 190(5) 995 ~ 1006

19 Seppala J V, Kovumaki J, Liu X. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1993, 31(5) 3447 ~ 3452

20 Byun D J, Shin D K, Kim S Y. Macromol Rapid Commun, 1999, 20(8) 419 ~ 422

21 Byun D J, Shin S M, Han C J, Kim S Y. Polym Bull, 1999, 43(4-5) 333 ~ 340

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH ω -*p*-METHYLPHENYL- α -OLEFIN USING $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ AS A CATALYST

LI huayi¹, ZHANG Liaoyun^b, LI jing^{1,2}, HU Youliang¹

(¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Modification of polyethylene with polar groups and/or polar polymer side chains has been an issue for both academic and industry fields for a long time. Many method have been presented to prepare functional polyethylene, among which the post-functional method has find its industry applications. However, this method shows many disadvantages in controlling polymer structure. The reactive monomer method is characterized by good control of polymer chain structure. We have prepared an ethylene/*p*-allyltoluene copolymer by $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. This copolymer can be transferred to polyethylene graft copolymers using graft-from technique from the site of benzyl groups. In this paper, copolymerization of ethylene with three kinds of ω -*p*-methylphenyl- α -olefins, *p*-methylphenyl-1-propylene (AC_3), 4-*p*-methylphenyl-1-butene (BC_4) and 6-*p*-methylphenyl-1-hexene (HC_6) using $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ as a catalyst was performed in order to compare the copolymerization abilities of the three reactive comonomers. Three comonomers were synthesized by the coupling reactions between benzyl or aryl metal (magnesium or lithium) and alkenyl halide. The comonomers were purified to get the polymerization grade. Ethylene/reactive comonomer copolymerization was carried out under 1.01×10^5 Pa of ethylene with variations of the comonomer quality in the feed. The copolymers were characterized with $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, GPC and DSC. With the feed of comonomers the catalyst activity increased, reached a maximum value and then decreased. Under the same concentration of comonomers, the highest catalyst activity occurred in the BC_4 system. The content of comonomer in copolymers increased with the comonomer in the feed. Under the same concentration of comonomers, the content of comonomer in copolymers could be used to compare the copolymerization ability of the comonomers. The examination results showed that the best copolymerization ability came from BC_4 . With the increase of the content of comonomer in copolymers, the melting point of copolymers decreases, and the peak in DCS curves becomes broad. This is because the incorporation of comonomers destroyed the crystal of polyethylene. The incorporation of comonomers in copolymers caused a decrease in polymer molecular weight. The possible reason was that more β -H chain transfer reactions were induced by the comonomer. Three kinds of copolymers were characterized with ^1H - and $^{13}\text{C-NMR}$, all of the H and C atoms could be found in their NMR spectra. And no evidence proved that two comonomer molecules were connected directly. The above results showed that BC_4 was a favorable comonomer which had the best incorporation ability.

Keywords Polyethylene, *p*-Methylphenyl- α -olefin, Copolymerization, Metallocene, Functionalization