

·研究简报·

茂金属化合物/Zn/BDGE/MAO 催化体系合成 α PS- b -P(S- co -E)- b -PE 嵌段共聚物的研究*

马利福 黄后谷** 宋怀河 杨万泰

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 采用单茂钛化合物 $CpTiCl_3$, 有机环氧化合物 1,4-丁二醇二缩水甘油基醚(BDGE), 金属锌(Zn)及甲基铝氧烷(MAO)为催化体系,通过自由基聚合和配位聚合机理合成无规聚苯乙烯- b -聚(苯乙烯- co -乙烯)- b -聚乙烯(α PS- b -P(S- co -E)- b -PE).探讨了温度、时间、乙烯压力及 Al/Ti 摩尔比对共聚合的影响.所得嵌段共聚物采用 DSC, WAXD, GPC 和 ^{13}C -NMR 等手段进行了表征.结果表明该共聚物是苯乙烯/乙烯嵌段共聚物,聚苯乙烯链段是无规的,聚乙烯链段具有结晶性.

关键词 茂金属化合物, 活性自由基聚合, 配位聚合, 苯乙烯, 乙烯, 嵌段共聚物

近年来,苯乙烯/乙烯(S-E)共聚物由于其优良的黏弹性能、机械性能以及与其它聚合物材料较好的相容性引起了广泛的关注^[1].采用 Ziegler-Natta (Z-N)催化体系催化苯乙烯/乙烯共聚合已有报道^[2~4],遵循配位聚合机理,聚苯乙烯链段为无规结构^[5].由于共聚单体的反应活性不同,Z-N 催化剂不适于合成苯乙烯/乙烯共聚物^[6].采用茂金属化合物与 MAO 或硼化物组成的催化体系通过配位聚合催化苯乙烯/乙烯共聚合合成嵌段共聚物已有许多报道.Longo 等^[7]采用 $CpTiCl_3$ /MAO 催化体系,在高的 Al/Ti 摩尔比的条件下可以得到苯乙烯/乙烯的共聚物.林尚安等^[8~10]采用 $CpTi(Obz)_3$ /MAO, $Cp^*Ti(Obz)_3$ /MAO 催化体系对苯乙烯与乙烯共聚合进行了研究,得到无规或嵌段共聚物.在嵌段共聚物中,聚苯乙烯链段是间规的.Oliva 等^[11]采用 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ /MAO 催化体系得到了高分子量等规苯乙烯/乙烯嵌段共聚物.Xu 等^[12]采用 $(\eta^5-C_{13}H_8SiMe_2NCMe_3)TiMe_2/[Ph_3C]-[B(C_6F_5)_4]$ 体系催化苯乙烯/乙烯共聚合.该体系具有较高的活性和立构选择性,所得产物是含有等规序列聚苯乙烯结构的苯乙烯/乙烯交替共聚物.Caporaso 等^[13]采用 $rac-CH_2(3-t-Bu-1-Ind)_2ZrCl_2$ 催化苯乙烯/乙烯共聚合,得到含有等规聚苯乙烯链段的嵌段共聚物.

Frank 等^[14]综述了采用二锅(two-pot)方法与

配位聚合及负离子聚合、配位聚合及自由基聚合相结合制备 $PE(iPP)-b-\alpha PS$ 嵌段共聚物.最近,Ye 等^[15]采用功能化的 α -二亚胺钨化合物/硼化物作为催化体系,通过二锅方法,首先催化乙烯配位聚合,得到大分子引发剂,再引发苯乙烯 ATRP,合成了 $\alpha PS-b-PE$ 嵌段共聚物.Asandei 等^[16]首次提出采用茂金属化合物/Zn/环氧化合物催化体系催化苯乙烯活性自由基聚合,并研究了催化剂配体对苯乙烯聚合的影响^[17].盛亚平等^[18]采用茂钛金属化合物/Sn/环氧化合物引发苯乙烯活性自由基聚合,得到无规聚苯乙烯.

本文采用 $CpTiCl_3$ /BDGE/Zn/MAO 催化体系、分步加料一锅(one-pot)方法、自由基聚合和配位聚合机理相结合合成无规聚苯乙烯- b -聚(苯乙烯- co -乙烯)- b -聚乙烯($\alpha PS-b-P(S-co-E)-b-PE$).该嵌段共聚物分子结构中包括无规聚苯乙烯链段,苯乙烯/乙烯无规共聚物链段以及聚乙烯链段.

1 原料

苯乙烯,1,4-二氧六环,三氯甲烷,四氢呋喃,丁酮,锌粉(分析纯,北京试剂厂),乙烯(北京市北温制气厂),1,4-丁二醇二缩水甘油基醚(BDGE)(Acros),催化剂 $CpTiCl_3$ (自制),MAO(10 wt% 甲苯溶液,Albemarle),高纯 N_2 (北京普莱克实用气体有限公司).

* 2008-11-06 收稿,2009-01-04 修稿 国家自然科学基金(基金号 20574003)、中石油风险基金(基金号 07-06D-01-04-04-06)、北京市教委重点学科共建项目(项目号 XK100100540, XK 100100640)及长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0706)资助项目;** 通讯联系人,
E-mail: qgh96@yahoo.com.cn

2 测试及表征方法

DSC 采用 Perkin-Elmer DSC-7 在氮气保护下测定,升温、降温速率为 10 K/min. WAXD 采用日本理光 D/MAX-3A X 射线衍射仪测定聚合物的 X-衍射谱图;高温 GPC 采用 PL-GPC200 在 150℃测定,溶剂为三氯苯,以聚苯乙烯作标准;¹³C-NMR 采用 INOVA500 测定,溶剂为氘代邻二氯甲苯(*d*₄),测试温度为 150℃.

3 苯乙烯与乙烯嵌段共聚

称取计算量的 CpTiCl₃ 和锌粉加入 500 mL 的不锈钢高压釜中,氮气置换 3~4 次,用注射器加入溶剂 1,4-二氧六环 70 mL,室温搅拌反应 5 min. 再加入 BDGE 和苯乙烯混合物,并升温至 90℃,反应 2.5 h 后降温至 50℃,加入计算量的 MAO 甲苯溶液,引入乙烯至预定压力,反应至预定时间.最后加入 10% 的乙醇盐酸溶液终止反应,用乙醇和

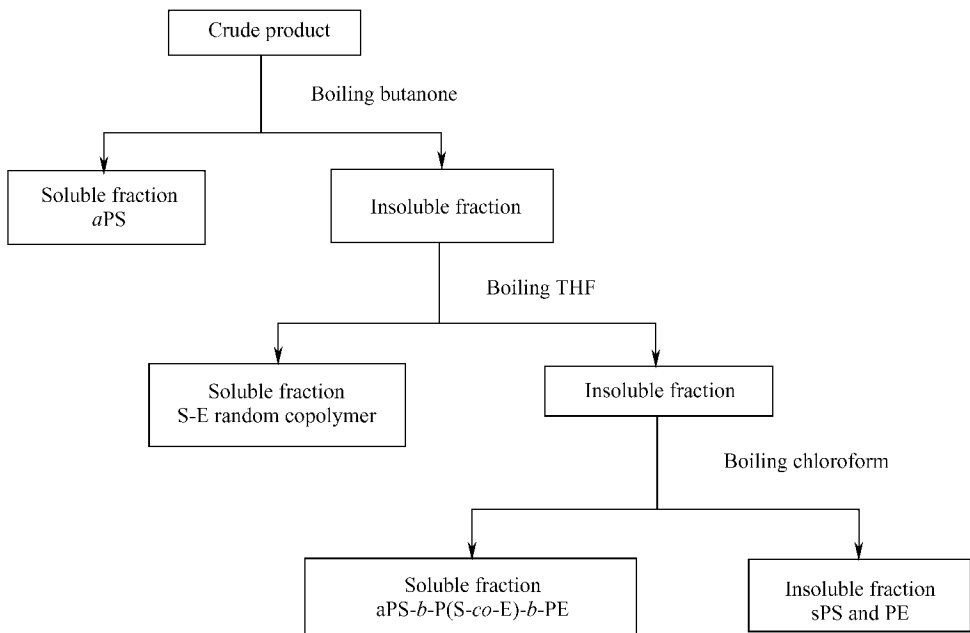
水洗至中性,烘干至恒重,得到白色固体.

4 共聚机理

无规聚苯乙烯链段是按 Asandei 提出的环氧化物自由基开环引发机理形成的^[16,17]. 嵌段共聚物是生成的 *a*PS-Ti(IV)CpCl₂ 与 MAO 反应进行配位聚合,先引发剩余的苯乙烯与乙烯共聚合,生成聚(苯乙烯-*co*-乙烯)链段,再引发乙烯聚合生成聚乙烯链段,得到 *a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE.

5 产物抽提

将产物置于 Soxhlet 抽提器中,先用沸丁酮抽提 12 h,可溶级分为 *a*PS,不溶级分再用沸四氢呋喃抽提 12 h,除去聚苯乙烯/聚乙烯无规共聚物.将四氢呋喃不溶级分再用沸三氯甲烷抽提 12 h,不溶级分为 *s*PS 和 PE 均聚物,可溶级分为 *a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE (示意图 1)^[19].



Scheme 1 The extraction of crude product by solvents

6 讨论

6.1 苯乙烯/乙烯共聚合 产物经沸丁酮抽提,可溶级分为 *a*PS;不溶级分经沸四氢呋喃抽提,没有得到可溶级分,这说明不存在聚苯乙烯/聚乙烯无规共聚物^[10];不溶级分再用沸三氯甲烷抽提,没有得到不溶级分,表明产物中不存在 *s*PS 和 PE 均聚物,说明聚合体系中的茂金属化合物 CpTiCl₃ 与金属 Zn 完全反应,不再引发乙烯、苯乙烯的均聚合.在三氯甲烷中的可溶级分是无规聚苯乙烯-*b*-聚(苯乙烯-*co*-乙烯)-*b*-聚乙烯(*a*PS-*b*-

P(S-*co*-E)-*b*-PE)^[8,10].通过多种溶剂抽提后,产物中只有 *a*PS 与 *a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE.

催化体系 CpTiCl₃/Zn/BDGE/MAO 催化苯乙烯与乙烯共聚合,不同聚合条件对聚合行为的影响见表 1.

如表 1 (序列 1~6)所示,在反应温度固定为 50℃的条件下,当乙烯压力从 0.1×10⁵ Pa 增加到 4×10⁵ Pa 时,*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的产率和分子量增加,分子量分布变化不大.这可能是由于随着乙烯压力的增加,乙烯在反应体系中的溶解度

Table 1 Effect of conditions on the copolymerization of styrene with ethylene catalyzed by CpTiCl₃/Zn/BDGE/MAO catalyst system

Run	Ethylene × 10 ⁻⁵ (Pa)	<i>T</i> (°C)	Al/Ti (mol)	Time (min)	Yield ^a (g)	<i>M</i> _n ^b × 10 ⁻⁴	MWD ^b	<i>T</i> _m ^c (°C)	Efficiency ^d	Content ^e (wt%)
1	0.1	50	300	30	1.18	3.05	1.82	113	0.65	84.5
2	0.2	50	300	30	1.30	3.37	1.81	114	0.65	85.8
3	0.3	50	300	30	1.71	4.43	1.87	116	0.65	88.8
4	1	50	300	10	2.08	5.39	1.70	113	0.65	90.6
5	3	50	300	10	3.71	9.61	1.77	119	0.65	94.7
6	4	50	300	10	5.30	13.72	1.81	121	0.65	96.1
7	3	40	300	10	3.25	10.52	1.74	119	0.52	91.8
8	3	60	300	10	3.08	8.64	1.88	116	0.60	92.6
9	3	70	300	10	2.52	7.85	2.11	113	0.54	90.0
10	3	50	250	10	2.83	9.52	1.72	117	0.50	90.3
11	3	50	350	10	2.13	7.97	1.85	115	0.45	86.4
12	3	50	300	5	2.25	5.83	1.72	114	0.65	91.2
13	3	50	300	20	4.85	12.56	1.79	120	0.65	95.7
14	3	50	300	30	5.92	15.33	1.83	124	0.65	96.5

Reaction conditions :CpTiCl₃/Zn/BDGE/St = 8/12/1/300 ; Monomer :styrene (3 mL) ;Radical polymerization of styrene was carried out at 90 °C for 2.5 h in 1,4-dioxane (IE = 0.7, *M*_n = 1.0 × 10⁴, MWD = 1.30) ;Solvent for the coordination polymerization :Toluene (70 mL) ;^a The CHCl₃ soluble fraction ;^b Number average molecular weight of the copolymer determined by GPC ;^c Melting point of the copolymer determined by DSC ;^d Ratio of the MAO activated Ti(IV) species for coordination polymerization, Efficiency = [BDGE]_{measured}/ [BDGE]_{cal}, [BDGE]_{measured} = Yield/*M*_n, [BDGE]_{cal} = [BDGE]_{orig} × 0.7 ;^e The content of CHCl₃ soluble extract (*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE) in crude product from *a*PS

增大,有利于乙烯聚合. 乙烯压力对催化体系的引发效率没有影响.

如表 1 (序列 5,7 ~ 9) 所示,在 40 ~ 50℃ 温度范围内,*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的产率随着温度的升高而升高,说明聚合速率常数随温度升高而增大,催化剂活性中心在此温度范围内比较稳定. 在 40 ~ 70℃ 温度范围内,分子量分布从 1.74 到 2.11 变宽,表明该共聚合反应不具有活性聚合的特征,但是遵循单活性中心聚合机理. 在 50 ~ 70℃ 温度范围内,随着温度的升高,*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的分子量降低,且分子量分布变宽. 这可能是因为 在较高的温度下,活性中心容易失活;在高温下乙烯的溶解度降低,单位时间内分子之间碰撞的机会减少,聚合速率降低,也可导致聚合物分子量降低. 温度从 50℃ 升到 70℃ 时催化剂的引发效率下降,说明活性种在较高温度下部分失活;40℃ 时引发效率较低,可能是在较低温度下 *a*PS-Ti(IV) CpCl₂ 没有完全溶解所致. 50℃ 时,引发效率最高,达到 0.65.

如表 1 (序列 5,10,11) 所示,Al/Ti 摩尔比从 250 提高到 300 时,*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的产率和分子量随着 Al/Ti 摩尔比增大而增加. 但当 Al/Ti 摩尔比从 300 提高到 350 时,*a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的产率和分子量随着 Al/Ti 摩尔比的增大而降低,分子量分布变宽,表明 MAO 可能起到了链

转移剂的作用. Al/Ti 摩尔比对引发效率也有影响,Al/Ti 摩尔比为 300 时,引发效率最高,达到 0.65.

如表 1 (序列 5,12 ~ 14) 所示,随着时间的延长 *a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE 的分子量和分子量分布增加,引发效率无明显变化,表明该催化剂活性中心比较稳定.

6.2 DSC 分析 图 1 是 *a*Ps (沸丁酮可溶级分), *a*Ps-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE (氯仿可溶级分) 及 PE (该聚乙烯样品系本实验室通过配位聚合方法合成, *M*_n = 15.2 × 10⁴, MWD = 1.9) 的 DSC 谱图. 曲线 a 是无规聚苯乙烯的 DSC 曲线,玻璃化温度 *T*_g 为 91℃;曲线 b 是序列 5 (见表 1) 在 CHCl₃ 中可溶级分的 DSC 曲线,其 *T*_g 为 87℃,熔点 *T*_m 为 119℃;曲线 c 为序列 2 (见表 1) CHCl₃ 中可溶级分的 DSC 曲线,其 *T*_g 为 86℃, *T*_m 为 114℃;曲线 d 是聚乙烯的 DSC 曲线, *T*_m 为 132℃. 由图 1 和表 1 的结果可知,对于 *a*PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE,无规聚苯乙烯链段的 *T*_g 低于其均聚物的 *T*_g (91℃),聚乙烯链段的 *T*_m 低于聚乙烯的 *T*_m (132℃). 这可能是由于在该嵌段共聚物中聚乙烯链段伸入聚苯乙烯相中,引起聚苯乙烯玻璃化转变温度降低;另一方面,聚苯乙烯链段伸入聚乙烯相中,影响了聚乙烯的结晶行为,导致聚乙烯相熔点降低.

在嵌段共聚物 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 中聚乙烯链段表现出熔点和结晶性,说明在嵌段共聚物中存在长序列聚乙烯链段.由图 1 曲线 b、c 还可看出,在 200℃ 到 270℃ 范围内没有出现熔融峰,表明该嵌段共聚物中没有长序列间规聚苯乙烯链段.这说明经 MAO 活化后的催化剂活性中心更有利于乙烯聚合^[20].DSC 曲线结果表明该共聚物包含无规聚苯乙烯链段和聚乙烯长链段.

聚合条件对 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 热性能的影响如表 1 所示.在 40~70℃ 温度范围内, $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 共聚物的 T_m 随温度的升高而降低(表 1 中序列 5,7~9).然而,随乙烯压力的增加(表 1 中序列 1~6)和聚合时间的延长(表 1 中序列 5,12~14), $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 的 T_m 呈上升趋势.这说明该共聚物中聚乙烯链段的长度与乙烯的压力和反应时间有关.

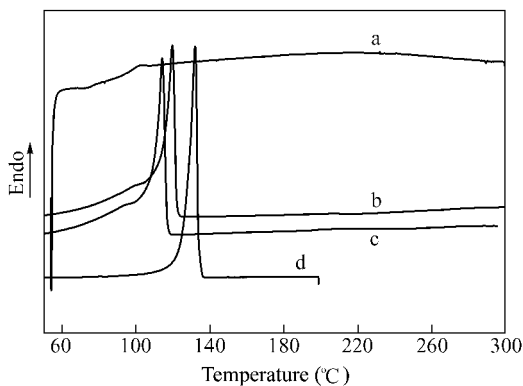


Fig. 1 The DSC curves of boiling butanone-soluble fraction $a\text{Ps}$ (a), CHCl_3 -soluble fraction $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ under 3×10^5 Pa from run 5 in Table 1 (b); $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ under 0.2×10^5 Pa from run 2 in Table 1 (c), PE (which is synthesized in our lab via coordination polymerization by metallocene/MAO; $M_n = 15.2 \times 10^4$, MWD=1.9) (d)

6.3 WAXD 分析 图 2 中曲线 a 和 b 分别为 0.2×10^5 Pa 和 3×10^5 Pa 条件下得到的 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 的 WAXD 谱图,曲线 c 为聚乙烯的 WAXD 谱图.曲线 a、b 和 c 在 $2\theta = 21.5^\circ$ 和 23.9° 处均出现聚乙烯的两个特征峰.说明 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 中含有结晶的聚乙烯链段.在 $2\theta = 10 \sim 15^\circ$ 和 $18 \sim 25^\circ$ 处出现的宽峰属于无规聚苯乙烯链段.结果表明所得共聚物中含有无规聚苯乙烯链段和聚乙烯长链段,与 DSC 结果相吻合.对比曲线 a 和 b,由于乙烯压力不同,嵌段共聚物 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ 的 $a\text{Ps}$ 相和 PE 相 WAXD 吸收

峰形状发生变化,表明该嵌段共聚物中各嵌段的相对分子量大小对其相畴结构有影响.

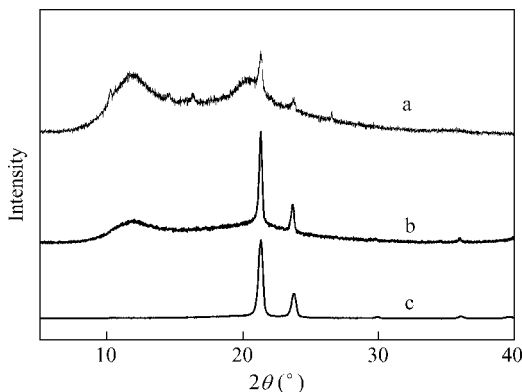


Fig. 2 X-ray powder spectra of CHCl_3 -soluble fraction $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ under 3×10^5 Pa from run 5 in Table 1 (a), $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ under 0.2×10^5 Pa from run 2 in Table 1 (b) and PE (c)

6.4 ^{13}C -NMR 分析 图 3 是三氯甲烷所溶级分的 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ (表中序列 5) 的 ^{13}C -NMR 谱图.如图 3 所示,在 $\delta = 145 \sim 146$ 处出现多峰,属于苯环 C-1 的核磁共振信号,表明聚苯乙烯链段是无规的;在 $\delta = 44.20$ 和 $\delta = 41.87$ 处的峰为聚苯乙烯链段主链上的甲基和亚甲基峰;在 $\delta = 30$ 处的峰属于聚乙烯链段 $S_{\beta\beta}$ 序列结构.这些结果说明该嵌段共聚物中含有无规聚苯乙烯链段和聚乙烯链段.在 $\delta = 27.73$, $\delta = 45.85$ 处还有峰,是共聚物 $S_{\beta\beta}$ 和 $T_{\beta\beta}$ 序列的峰,说明该嵌段共聚物中含有 ESE,SEE 和 SES 结构.可能是由于乙烯配位聚合时聚合体系中含有少量苯乙烯单体并参与共聚合,形成了苯乙烯/乙烯无规共聚物链段(P(S-co-E) segment).综上所述共聚物的微观结构为 $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$.

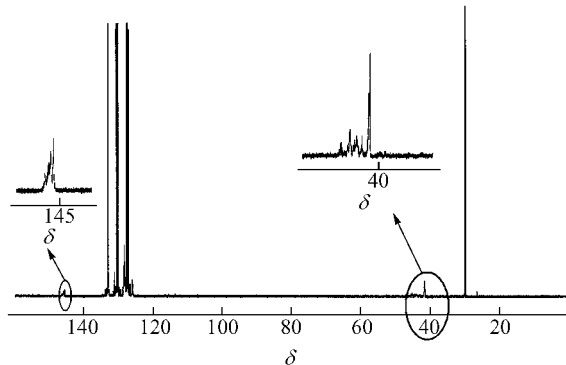


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectrum of CHCl_3 -soluble fraction $a\text{Ps}-b\text{-P}(\text{S-co-E})-b\text{-PE}$ from run 2 in Table 1

7 结论

采用 CpTiCl₃/Zn/BDGE/MAO 催化体系,通过分步加料法,催化苯乙烯自由基聚合及苯乙烯/乙烯配位聚合.产物经多种溶剂抽提后,得到嵌段共聚物 *a*-PS-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE. 聚合温度为 50℃,

Al/Ti 摩尔比为 300 时,催化剂引发效率最高,为 0.65. ¹³C-NMR,DSC 及 WAXD 结果表明共聚物为嵌段结构,含有无规聚苯乙烯链段、苯乙烯/乙烯无规共聚物链段和聚乙烯长链段.

REFERENCES

1 Ch en H,Guest M I,Chum S,Hiltner A,Baer E. J Appl Polym Sci,1998,70(1) :109 ~ 119

2 Sernetz F G,Muelhaupt R. Macromol Chem Phys,1996,197(3) :1071 ~ 1083

3 Ren J,Hatfield G R. Macromolecules,1995,28(7) :2588 ~ 2589

4 Mani R,Burns C M. Macromolecules,1991,24 :5476 ~ 5477

5 Xu Guangxue(许光学),Lu Zejian(卢泽俭),Lin Shang ’an(林尚安) . Polymer Bulletin(高分子通报),1993,(1) :20 ~ 28

6 Grassi A,Caprio M,Zambelli A,Bowen D E. Macromolecules,2000,33 :8130 ~ 8135

7 Longo P,Grassi A,Oliva L. Makromo Chem,1990,191(10) :2387 ~ 2396

8 Wang Zhenghui(王正辉),Lin Shang ’an(林尚安) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1998,(6) :720 ~ 724

9 Fang Yutang(方玉堂),Zhu Fangming(祝方明),Wang Qunfang(王群芳),Lin Shang ’an(林尚安) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1) :41 ~ 45

10 Fang Yutang(方玉堂),Zhu Fangming(祝方明),Lin Shang ’an(林尚安) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1) :74 ~ 78

11 Oliva L,Izzo L,Longo P. Macromol Rapid Commun,1996,17(10) :745 ~ 748

12 Xu G,Lin S. Polymer,1996,37(3) :421 ~ 427

13 Caporaso L,Izzo L,Sisti I,Oliva L. Macromolecules,2002,35(13) :4866 ~ 4870

14 Godoy L R,D ’Agosto F,Boisson C. Prog Polym Sci,2007,32(4) :419 ~ 454

15 Zhang K,Ye Z,Subramanian R. Macromolecules,2008,41(3) :640 ~ 649

16 Asandei A D,Moran I W. J Am Chem Soc,2004,126 :15932 ~ 15933

17 Asandei A D,Moran I W. J Polym Sci Part A :Polym Chem,2005,43 :6039 ~ 6047

18 Sheng Yaping(盛亚平),Bi Tao(闭涛),Li Ming(吕明),Ma Lifu(马利福),Huang Qigu(黄启谷),Gao Kejing(高克京),Wu Yixian(吴一弦),Yang Wantai(杨万泰) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(2) :179 ~ 182

19 Huang Q,Chen L,Lin S,Wu Q,Zhu F,Shi Y,Fu Z,Yang W. Polymer,2006,47 :767 ~ 773

20 Huang Q,Wu Q,Zhu F,Lin S. J Polym Sci Part A :Polym Chem,2001,39 :4068 ~ 4073

SYNTHESIS OF *a*Ps-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE BLOCK COPOLYMERS CATALYZED WITH HALF-TITANOCENE/Zn/BDGE/MAO CATALYST SYSTEM

MA Lifu, HUANG Qigu, SONG Huaihe, YANG Wantai

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Material Science and Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract By one-pot technique the copolymerization of styrene with ethylene promoted by a cyclopentadienyl titanium trichloride (CpTiCl_3)/1,4-butanediol diglycidyl ether (BDGE)/Zn catalytic system to yield *a*Ps-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE block copolymers was investigated *via* sequential monomer addition strategy in the presence of methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst for the coordination polymerization stage. The effect of temperature, time, ethylene pressure and the ratio of Al/Ti in mol on the polymerization performance was discussed in detail. Basically, *a*Ps-*b*-P(S-*co*-E)-*b*-PE block copolymers was obtained, together with atactic polystyrene through the approach, which was determined by solvent extraction. The CHCl_3 -soluble product was determined by GPC, DSC, WAXD and ^{13}C -NMR. The molecular weight distribution (MWD) of the copolymer varied slightly at the range from 1.71 to 2.11. The DSC result showed that the copolymer featured one glass transition temperature (for example $T_g = 86^\circ\text{C}$) attributed to the T_g of *a*Ps domains and one melting point (for example $T_m = 114^\circ\text{C}$) attributed to the T_m of PE domains. The blocky microstructure of the copolymer was further confirmed by WAXD and ^{13}C -NMR. These results indicated that the copolymer was consisted of amorphous *a*Ps segments, P(S-*co*-E) segments and crystalline PE segments.

Keywords Metallocene complexe, Living radical polymerization, Coordination polymerization, Styrene, Ethylene, Block copolymer