

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.022

接枝弹性体增韧吹塑用 PET 材料的性能

曹熹, 廖秋慧, 王子佳, 何一博, 程小莹, 顾泽恩

(上海工程技术大学材料科学与工程学院, 上海 201600)

摘要: 为提高吹塑用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的冲击韧性, 选用接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚烯烃弹性体(POE-g-GMA)与接枝马来酸酐的聚烯烃弹性体(POE-g-MAH)对吹塑用 PET 材料进行共混改性, 研究两种不同官能团的接枝弹性体添加量对吹塑用 PET 材料增韧效果及材料其它性能的影响。结果表明, 两种接枝弹性体的加入都能提高吹塑用 PET 材料的韧性, 缺口冲击强度分别在 POE-g-GMA 质量分数为 10% 与 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时达到最大, 而后随着添加量的增加略有下降, 扫描电子显微镜观察共混试样冲击断面微观形貌均表现明显的韧断特征; 同时接枝弹性体的加入会导致材料拉伸强度降低, 当接枝弹性体质量分数为 5% 和 10% 时, POE-g-MAH 增韧的材料拉伸强度较低; 差示扫描量热测试表明, 两种接枝弹性体的添加使材料结晶性能提高, POE-g-GMA 与 POE-g-MAH 质量分数分别为 10% 与 15% 时结晶性能最好, 熔融温度最高, 此时弹性体与 PET 相容性最好, 间接证明了材料缺口冲击强度的变化; 熔体流动速率测试表明, 随着两种接枝弹性体添加量的增加, 材料的流动性呈下降趋势。综合改性材料的力学性能, 同时考虑实际生产成本, 确认利用 POE-g-GMA 对吹塑用 PET 材料的改性效果较好。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 改性; 韧性; 吹塑; 接枝; 弹性体

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0135-06

Properties of Grafted Elastomer Toughened PET Materials for Blow Molding

Cao Xi, Liao Qiuhui, Wang Zijia, He Yibo, Cheng Xiaoying, Gu Zeen

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201600, China)

Abstract: To improve the impact toughness of polyethylene terephthalate (PET) for blow molding, a polyolefin elastomer grafted with glycidyl methacrylate (POE-g-GMA) and a polyolefin elastomer grafted with maleic anhydride (POE-g-MAH) were used to blend and modify the PET material for blow molding. The toughening effect of additions of two grafted elastomers with different functional groups on the PET material for blow molding and their impacts on material other properties were studied. The results show that the addition of both types of grafted elastomers can improve the toughness of PET materials for blow molding, the notched impact strength reaches the maximum at 10 wt% POE-g-GMA or 15 wt% POE-g-MAH, respectively, then, with the increase of the addition of the grafted elastomer, it slightly decreases. Scanning electron microscopy observation shows that the micro morphology of the impact section of the blend sample shows obvious ductile fracture characteristics. At the same time, the elastomers decrease the tensile strength, when the mass fraction of the grafted elastomer is 5% and 10%, the tensile strength of POE-g-MAH toughened material is lower. Differential scanning calorimetry testing shows that the addition of two types of grafted elastomers improve the crystallization performance of the material, with the best crystallization performance and highest melting temperature at 10 wt% POE-g-GMA or 15 wt% POE-g-MAH. At this time, the compatibility between the elastomer and PET is the best, indirectly proving the change in notched impact strength of the material. The melt flow rate test shows that the flowability of the material shows a decreasing trend with the increase of the addition of two types of grafted elastomers. By comprehensively modifying the mechanical properties of the material and considering the actual production cost, it can be concluded that the modifying effect of PET material for blow molding is better using grafted elastomer POE-g-GMA.

Keywords: polyethylene terephthalate; modification; toughness; blow molding; grafting; elastomer

通信作者: 廖秋慧, 副教授, 主要研究方向为高分子材料加工与改性

收稿日期: 2023-03-15

引用格式: 曹熹, 廖秋慧, 王子佳, 等. 接枝弹性体增韧吹塑用 PET 材料的性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 135-140.

Cao Xi, Liao Qiuhui, Wang Zijia, et al. Properties of grafted elastomer toughened PET materials for blow molding[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 135-140.

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种结晶型聚酯,它具有耐摩擦、绝缘性较好、化学稳定性好、强度高以及气体阻隔性较好等特点^[1-2]。因此PET材料在各种工业产品生产中均有应用,其中以PET为原料利用吹塑工艺生产的包装容器等产品应用最为广泛^[3]。但是在实际使用中发现,一些体积较大的包装容器在受到外力冲击时极易发生脆断,导致产品破裂,严重影响产品的使用性能及安全性。这是由于PET材料的分子链中存在刚性苯环,分子链运动困难,使其强度较高但抗冲击性较差^[4-6]。因此为了提高这部分产品的冲击性能,常利用弹性体对吹塑用的PET材料进行增韧改性,以满足生产及使用要求^[7]。

利用熔融共混的方式对聚合物改性是较为经济且实用的方式^[8]。影响聚合物共混改性的重要因素是材料之间的相容性,由于PET材料存在着极性基团使其极性较大,与其它高分子材料相容性较差,导致常用弹性体与PET材料较难相容^[9-13]。因此笔者选用两种接枝改性后的乙烯-辛烯共聚物(POE)作为增韧剂,分别为接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯的聚烯烃弹性体(POE-g-GMA)与接枝马来酸酐的聚烯烃弹性体(POE-g-MAH),采用熔融共混的方式对吹塑用PET材料进行改性。旨在研究两种接枝弹性体对吹塑用PET材料的增韧效果以及对改性后共混材料性能的影响,并对这类材料在改性后的实际生产应用作出指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET:BG85,中国石化仪征化纤有限责任公司;

POE-g-MAH,POE-g-GMA:接枝率1%,东莞市弘泰高分子有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:SHR-10型,武汉怡扬塑料机械有限公司;

实验用标准注塑机:MF-250-P型,武汉怡扬塑料机械有限公司;

万能材料试验机:BTI-FR型,德国Zwick-Roell公司;

悬臂梁冲击试验机:XJD-5.5型,承德大华实验机器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSCPT-10型,德国Linseis公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N型,日本日立株式会社;

鼓风式干燥箱:GDX200型,南京环科试验设备有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:XRW-400A型,南京中航时代有限公司。

1.3 试样制备

将PET颗粒在140℃的干燥箱中干燥4h,接枝弹性体POE-g-MAH与POE-g-GMA以60℃的温度干燥1h;为了更直观地对比,分别将不同含量的POE-g-MAH与POE-g-GMA按照表1的质量分数在高速混合机中混合10min保持混合均匀,在双螺杆挤出机中进行熔融共混,塑化均匀后挤出造粒。双螺杆挤出机各项工艺参数从一段到机头温度分别为200,260,270,275,270,275,270,260,264,270℃,螺杆转速为370r/min。造粒完成后将不同添加比例的造粒料在100℃条件下干燥2h,随后注塑标准试样,其中注射压力为6.5MPa,螺杆各段温度分别为275,270,260℃。

表1 PET与不同接枝弹性体的质量分数 %

配方编号	PET	POE-g-MAH	POE-g-GMA
A0	100	0	0
A1	95	5	0
A2	90	10	0
A3	85	15	0
A4	80	20	0
A5	95	0	5
A6	90	0	10
A7	85	0	15
A8	80	0	20

1.4 测试与表征

拉伸强度测试:将干燥后的造粒料在注塑机中按照GB/T 1040.5-2008注塑成I形标准试样,拉伸部分横截面积为4mm×10mm,在万能材料试验机中以10mm/min的拉伸速度进行试验,测试5次取其平均值;

缺口冲击强度测试:将干燥后的造粒料在注塑机中按照GB/T 1843-2008注塑成标准试样,试样尺寸为80mm×10mm×4mm,在悬臂梁冲击试验机上进行试验,测试10次取其平均值;

SEM分析:取冲击断裂后的标准试样,对其断面进行喷金处理,在SEM下观察冲击断面的表面微观形貌;

DSC分析:分别取10mg左右共混造粒料,在氮气的氛围下进行DSC测试,在10℃/min的升温速

率下从 40 °C 升高到 280 °C,保温 5 min,消除热历史,再以 10 °C/min 的速率降温至 40 °C,保温 1 min,然后再进行第二次升温,以 10 °C/min 升温至 280 °C,记录第一次降温和第二次升温数据,按式(1)计算结晶度。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \omega} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c ——结晶度;

ΔH_m ——试样熔融热焓;

ΔH_m^0 ——结晶度为 100% 时 PET 熔融热焓,取 140 J/g;

ω ——共混材料中 PET 的质量分数^[14]。

MFR 测试:在 MFR 测试仪上按照 GB/T 3682.1-2018 测试共混材料的流动性,设定测试温度为 260 °C,砝码质量为 2.16 kg,环境温度为常温 24 °C。

2 结果与讨论

2.1 共混材料力学性能分析

共混材料的力学性能如图 1 所示。由图 1a 对比可以看出,随着 POE-g-GMA 与 POE-g-MAH 的添加量增加,共混材料的缺口冲击强度均会逐渐提高,主要原因是 POE-g-GMA 与 POE-g-MAH 与 PET 材料共混后,POE-g-GMA 中的环氧官能团与 POE-g-MAH 中的马来酸酐侧基能与 PET 的端羧基(—COOH)与端羟基(—OH)反应,增加与 PET 基体间的

相容性^[15],使二者可作为分散相均匀地分布在 PET 基体中,界面之间的结合力较强,因此在受到外界冲击力时,弹性体粒子受到垂直方向的剪切力后可作为应力集中中心,消耗了一部分能量,从而导致缺口冲击强度的提高。其中在 POE-g-GMA 质量分数为 10% 之前共混材料的缺口冲击强度呈现直线上升趋势,在 5%~10% 之间出现脆韧转变,在质量分数为 10% 时,其缺口冲击强度达到最高的 6.58 kJ/m²,而当 POE-g-MAH 质量分数为 15% 时,共混材料达到最大缺口冲击强度 6.9 kJ/m²,此时两种接枝弹性体作为分散相在 PET 基体中分布最均匀,因此可以广泛地吸收冲击能量,从而使缺口冲击强度达到最高。随着添加量的增加,接枝弹性体与 PET 基体之间达到相容性饱和,导致其缺口冲击强度不会继续增加,而略有下降。

同时从图 1b 可以看出,随着两种接枝弹性体的添加量增加,共混材料的拉伸强度都呈现出不同程度的下降,其中接枝弹性体质量分数为 5% 和 10% 时,PET/POE-g-MAH 共混材料的拉伸强度下降幅度相对较大。主要是由于接枝弹性体粒子具有较低的屈服强度,因此作为分散相存在于 PET 的基体中时,会降低材料本身的强度和模量。

2.2 冲击断面微观结构分析

为了分析两种接枝弹性体对吹塑用 PET 材料缺口冲击强度的影响原因,取相同接枝弹性体添加量的共混材料冲击试样,观察其冲击断面的微观形貌,从微观角度对比两种接枝弹性体对吹塑用 PET 材料的影响,如图 2 所示。由图 2a 可以看出,未添加接枝弹性体的纯 PET 断面相对较为平整,受到垂直方向剪切力引起的撕裂断层不明显,断面较为平滑,表现为典型的脆性断裂;通过图 2b 与局部放大图片可以看到,添加了 POE-g-MAH 的试样冲击断面较粗糙,且断面表面存在着大小不一的空洞,POE-g-MAH 在 PET 基体中形成了明显的“海-岛”结构,其中在一些较大的空洞四周出现明显外翻的“褶皱”状,这是由于 POE-g-MAH 粒子在受到剪切力时被撕脱,由于其与 PET 基体界面结合力较强,当这些粒子在被拔出时会对材料表面造成破坏,其中较大的空洞是由于多个相近的弹性体粒子在被拔出时形成的;与 PET/POE-g-GMA 共混材料结构不同的是,PET/POE-g-GMA 共混材料的冲击断面存在着部分“蜂窝状”结构,同时还可观察到由于材

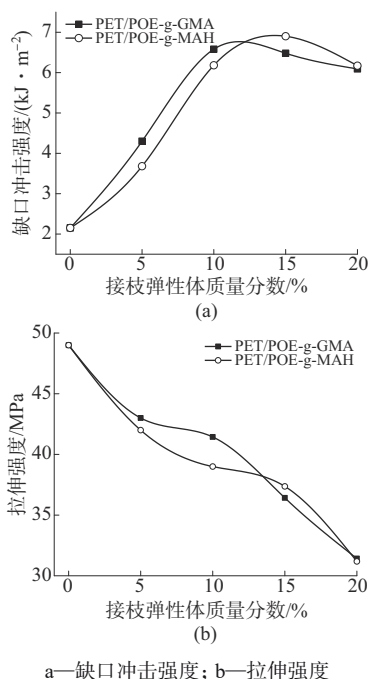
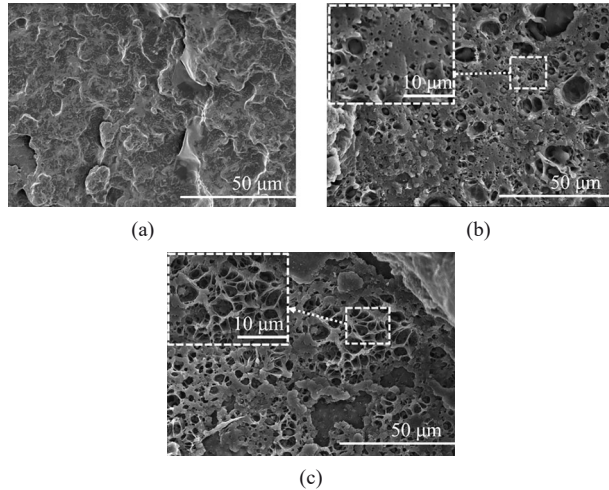


图1 两种不同接枝弹性体添加量的共混材料力学性能

料受到剪切力而形成剥落的层状结构,如图2c所示,这表明存在较多的POE-g-GMA粒子在剪切力的作用下被拔出,在材料表面形成了“韧窝”,多个“韧窝”结构连在一起形成“蜂窝状”结构。



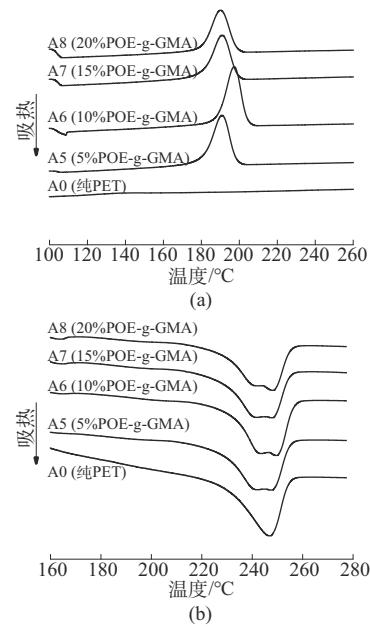
a—纯PET; b—PET/POE-g-MAH; c—PET/POE-g-GMA

图2 PET及PET与不同接枝弹性体共混材料冲击断面形貌

通过对比微观结构可以发现,PET/POE-g-GMA与PET/POE-g-MAH共混材料断面均表现为韧性断裂,两种接枝弹性体的添加使材料在受到冲击力时产生了剪切屈服,吸收一部分冲击功,从而提高材料的抗冲击性,有效增强了材料的韧性。

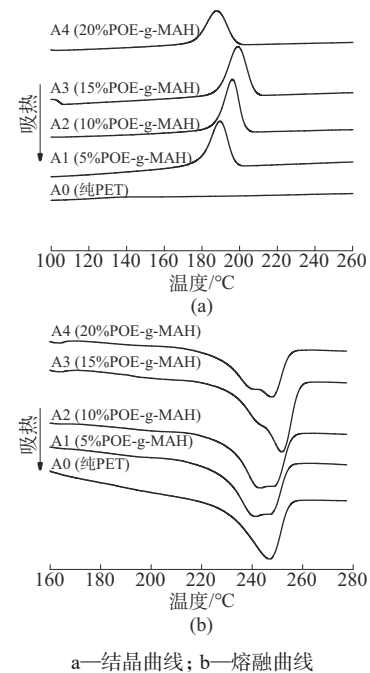
2.3 DSC分析

通过对共混材料进行DSC分析,可以分析两种共混材料之间的相容性与界面结合力,图3与图4分别为PET/POE-g-GMA与PET/POE-g-MAH共混材料中第一次冷却降温结晶与第二次升温熔融曲线,相关参数见表2。由图3a、图4a与表2可以看出,未添加接枝弹性体的PET材料在相同的冷却条件下没有结晶峰的出现,当POE-g-GMA与POE-g-MAH质量分数为5%时,共混材料在较高温度下出现了结晶峰,这表明吹塑用的PET材料结晶较为缓慢,需要在极慢的冷却条件下才会发生结晶,而接枝弹性体的添加则会使材料在较高温度下发生结晶,主要原因是POE-g-GMA与POE-g-MAH可在PET基体中作为异相形核,促使材料结晶。在POE-g-GMA质量分数为10%时共混材料结晶温度与结晶度达到最大,POE-g-MAH则在质量分数为15%时达到最大值,此时共混材料的相容性最好,说明此时接枝弹性体在PET基体中分布得更加均匀,这也验证了前文中力学性能中缺口冲击强度的变化(两种共混材料分别在质量分数为10%和15%时达



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图3 纯PET与PET/POE-g-GMA共混材料DSC曲线



a—结晶曲线; b—熔融曲线

图4 纯PET与PET/POE-g-MAH共混材料DSC曲线

到最大缺口冲击强度),而后随着接枝弹性体添加量的增加,两种共混材料的结晶温度与结晶度降低,结晶性能下降。

共混材料的熔融行为如图3b、图4b所示,可以看出,POE-g-GMA与POE-g-MAH的添加使材料由一个熔融峰变为两个相近的熔融峰,这是由聚酯材料本身特性形成的^[6]。因为PET材料本身结晶较为缓慢,而弹性体粒子加入材料后作为异相形核促使PET容易结晶,因此材料内部率先形成了一部分晶

表2 改性后不同配方的共混材料DSC参数

配方编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$
A0				245
A1	189	39.4	29.6	248
A2	196	38.0	31.0	249
A3	199	41.2	34.4	251
A4	187	32.1	28.6	248
A5	187	34.4	27.3	248
A6	197	39.8	31.5	250
A7	191	33.2	27.9	248
A8	189	30.3	27.0	249

注: T_m 为熔融温度(右侧高温熔融峰); X_c 为结晶度; T_c 为冷结晶峰温度; ΔH_m 为试样熔融热焓。

体,但由于结晶较快导致这部分晶体结晶不完整,因此在相对较低的温度下熔融,然后再结晶形成更完善的晶体。此外由表2可以看出,随着两种接枝弹性体添加量的增加,共混材料熔融温度先升高后略有降低,其中POE-g-GMA在质量分数为10%,POE-g-MAH在质量分数为15%时熔融温度最高,此时晶体结晶完善程度最高,因此需要较高温度才能破坏,这也印证了结晶度的变化。

2.4 共混材料流动性分析

通过测试共混材料的MFR,可以表征材料的流动性。图5为共混材料的MFR。由图5可以看出,随着POE-g-GMA与POE-g-MAH添加量的增加,共混材料的MFR都呈现逐渐下降的趋势,其中PET/POE-g-GMA共混材料下降趋势更明显。主要原因是POE-g-GMA与POE-g-MAH中接枝的官能团与PET发生化学反应,形成了嵌段共聚物,增大了材料的分子量,使分子链之间相互缠结,运动困难,从而导致了材料的流动性降低;由于POE-g-GMA中的环氧官能团相对于POE-g-MAH中的马来酸酐有着更强的反应活性,因此有更多的POE-g-GMA与PET发生反应,从而使PET/POE-g-GMA共混材料中分子链运动更加困难,导致其流动性低于PET/POE-g-MAH共混材料。

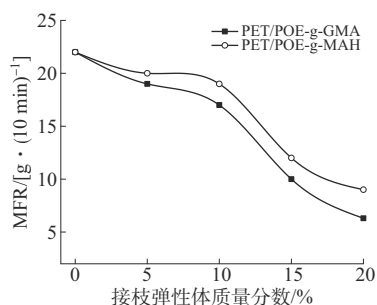


图5 两种不同接枝弹性体添加量对共混材料MFR影响

3 结论

(1)力学性能测试发现,POE-g-GMA与POE-g-MAH的添加均能提高吹塑用PET材料的缺口冲击强度,且分别在质量分数为10%和15%时达到最高,但同时也降低了材料本身的强度和模量,使材料的拉伸强度呈现逐渐下降趋势。在实际生产中进行改性时,为保持吹塑产品的力学平衡性,需要注意接枝弹性体的添加量。

(2)对比断面微观结构发现,PET/POE-g-GMA与PET/POE-g-MAH共混材料断面均表现为明显的韧性断裂。

(3)两种接枝弹性体的加入使吹塑用PET材料的结晶性能得到较大提升:POE-g-GMA和POE-g-MAH质量分数分别为10%和15%时,结晶峰值温度、结晶度与熔融温度均达到最高值,此时两种接枝弹性体与PET基体相容性最好,在PET基体中分布最为均匀,因此也具有最高的缺口冲击强度。

(4)MFR测试发现,两种接枝弹性体的添加均使共混材料流动性出现不同程度地下降。

(5)综合改性材料各项力学性能(两种接枝弹性体增韧的共混材料最高缺口冲击强度相差不大,且POE-g-GMA质量分数为10%时,其增韧的共混材料拉伸强度相对较高),同时考虑实际生产成本问题(接枝弹性体的添加量不宜过高)可知,接枝弹性体POE-g-GMA对吹塑用PET材料的改性效果较好。

参考文献

- [1] Hao Y, Yang H, Zhang H L, et al. Miscibility, crystallization behaviors and toughening mechanism of poly(butylene terephthalate)/thermoplastic polyurethane blends[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(1):1-10.
- [2] 董莉. PET的研究、改性及应用进展[J]. *山东化工*, 2021, 50(8):71-72.
Dong Li. The research, modification and application of PET[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2021, 50(8):71-72.
- [3] 李强, 刘朴真, 段敏, 等. 食品用PET瓶回收技术及监管现状[J]. *食品工业科技*, 2022, 43(19):487-493.
Li Qiang, Liu Puzhen, Duan Min, et al. Recycling technology and supervision strategies of food contact PET bottle[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2022, 43(19):487-493.
- [4] Al-asadi M, Miskolczi N. Hydrogen rich products from waste HDPE/LDPE/PP/PET over Me/Ni-ZSM-5 catalysts combined with dolomite[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 96:251-259.
- [5] Zhao Y, Lang X Z, Pan H W, et al. Effect of mixing poly (lactic acid) with glycidyl methacrylate grafted poly (ethylene octene) on optical and mechanical properties of the blown films[J]. *Polymer*

- Engineering & Science, 2015, 55(12):2 801–2 813.
- [6] 郭清海. ABS/PET 共混物研究[J]. 炼油与化工, 2021, 32(3):14–16.
Guo Qinghai. Research on ABS/PET blend[J]. Refining and Chemical Industry, 2021, 32(3):14–16.
- [7] Su J J, Geng C Z, Wang K, et al. Comparison of the toughening behavior for poly(ethylene terephthalate) with spherulitic or ellipsoid elastomer-particles[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(5). DOI:10.1007/s10965-014-0450-3.
- [8] 李心良, 汤俊杰, 史鹏伟. 不同相容剂对 PP/PET 合金性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(5):36–38.
Li Xinliang, Tang Junjie, Shi Pengwei. Effects of different compatibilizers on the properties of PP/PET alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(5):36–38.
- [9] 刘若澜, 李澜鹏, 尹波, 等. E-MA-GMA 对 PC/PET 共混物相容性的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2010, 27(1):21–23, 55.
Liu Ruolan, Li Lanpeng, Yin Bo, et al. Effect of E-MA-GMA on the compatibilization of PC/PET blends[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(1):21–23, 55.
- [10] Hosseini S, Shokoohi S, Naderi G, et al. Towards extended morphological, thermal and mechanical analysis of multicomponent polymer nanocomposites based on PP/EPDM/EPDM-g-MA/PA6 [J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2021, 73(12):3 734–3 744.
- [11] 夏胜利, 聂莹, 何晓春. 接枝反应条件对 POE-g-MAH 增韧 PET 性能的影响[J]. 塑料工业, 2020, 48(12):66–70, 65.
Xia Shengli, Nie Ying, He Xiaochun. Effect of grafting reaction condition on properties of POE-g-MAH toughened PET[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(12):66–70, 65.
- [12] 白楠, 王臣臣, 宋立夫, 等. POE-g-MAH 改性 SEBS/OBC 共混物的相容性、结构和力学性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(7):38–43.
Bai Nan, Wang Chenchen, Song Lifu, et al. Compatibility, structure and mechanical properties of POE-g-MAH modified SEBS/OBC blends[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(7):38–43.
- [13] Jazani O M, Rastin H, Formela K, et al. An investigation on the role of GMA grafting degree on the efficiency of PET/PP-g-GMA reactive blending: Morphology and mechanical properties[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74:4 483–4 497.
- [14] Zahir R, Douibi A, Lallam A, et al. Synergistic Combination of crystallization and addition of a toughening agent to promote recycled poly(ethylene terephthalate) performances[J]. Polymer Science, Series A, 2019, 61(5):635–649.
- [15] 谭志勇, 刘世纯, 崔秀丽. PET/POE-g-GMA 共混物形态及力学性能的优化[J]. 塑料工业, 2013, 41(11):95–99.
Tan Zhiyong, Liu Shichun, Cui Xiuli. Optimization of the morphology and mechanical properties of PET/POE-g-GMA blends[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(11):95–99.
- [16] Shang M Y, Cheng H L, Shentu B Q, et al. Preparation of PBT/POE-g-GMA/PP ternary blends with good rigidity-toughness balance by core-shell particles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(28). DOI:10.1002/app.48872.
- (上接第 128 页)
- [10] 任笑飞, 任合刚, 白鹏, 等. 球形 $MgCl_2$ 载体催化剂催化 1-丁烯聚合[J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(3):1–4.
Ren Xiaofei, Ren Hegang, Bai Peng, et al. Polymerization of 1-butene with spherical $MgCl_2$ -supported catalyst[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(3):1–4.
- [11] Diao J B, Wu Q, Lin S A. Stereospecific polymerization of butene-1 with supported titanium catalyst[J]. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31(9):2 287–2 293.
- [12] Natta G, Pino P, Corradini P. Crystalline high polymers of α -olefins[J]. Journal of the American Chemical Society, 1955, 77(6):1 708–1 710.
- [13] Chio Y Y, Joao B P. Supported single-site catalysts for slurry and gas-phase olefin polymerisation[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2012, 90:646–671.
- [14] 张锐, 周奇龙, 宋维玮, 等. 琥珀酸酯对映异构体的合成及其用于丙烯聚合催化剂[J]. 化学工程师, 2013, 27(7):15–21.
Zhang Rui, Zhou Qilong, Song Weiwei, et al. Synthesis of the enantiomers of diethyl 2, 3-diisopropylsuccinate and the application of them in polypropylene catalyst[J]. Chemical Engineer, 2013, 27(7):15–21.
- [15] Taniike T, Terano M. Coadsorption model for first-principle description of roles of donors in heterogeneous Ziegler-Natta propylene polymerization[J]. J Catal, 2012, 93:39–50.
- [16] Wondimagegn T, Ziegler T. The role of external alkoxysilane donors on stereoselectivity and molecular weight in $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta propylene polymerization: a density functional theory study[J]. J Phys Chem C, 2012, 116:1 027–1 033.
- [17] Pirinen S K, Denifl I O, Pakkanen T T. A single crystal model for $MgCl_2$ -electron donor support materials: $[Mg_3Cl_5(THF)_4Bu]_2(Bun-Butyl)$ [J]. Organometallics, 2013, 32(7):4 208–4 213.
- [18] Ratanasak M, Rungrotmongkol T, Saengsawang Q. Towards the design of new electron donors for Ziegler-Natta catalyzed propylene polymerization using QSPR modeling[J]. Polymer, 2015, 56:340–345.