

PET 成核剂研究和应用进展

高超¹, 史建公¹, 张敏宏¹, 赵桂良¹, 刘志坚², 石勤智², 赵丽梅³, 杨万泰⁴

1. 中国石化催化剂北京燕山分公司, 北京 102400
2. 中国石化催化剂分公司, 北京 100011
3. 中国石化北京燕山分公司树脂应用研究所, 北京 102500
4. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

摘要 PET 成核剂被用来改善 PET 晶粒结构、提高结晶速率、增强机械性能、缩短成型周期。常用的 PET 成核剂可以分为无机成核剂、有机成核剂和复合型成核剂三大类。无机成核剂是应用最早的成核剂, 主要有黏土, 包括蒙脱土、水滑石等; 金属氧化物, 包括 SiO₂、MgO、ZnO、TiO₂ 等; 无机盐, 包括 Na₂CO₃、NaHCO₃、BaSO₄ 等; 非碱金属氢氧化物, 包括 Al(OH)₃、Mg(OH)₂ 等。无机类成核剂简单易得, 成本低廉。使用简便, 但此类成核剂属于异相成核剂, 分散性差, 成核效果一般; 有机类成核剂主要包括苯甲酸盐、乙二胺、离聚物等, 其与 PET 相容性高, 成核效果较好, 但价格相对较高; 复合型成核剂为两种或两种以上不同成核剂复配, 例如 NaCl/PEO、PEG4000/RCOO-Na⁺、苯甲酸钠/Surlyn/DER 等, 不同成核剂之间通常具有协同效应, 同时表现出不同成核剂的优点, 并且在性能和成本方面具有优势。因此, 复合成核剂将成为研究的热点, 复合方法、复合工艺、改性机制等将成为复合成核剂研究的方向。

关键词 成核剂; 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 改性; 结晶

中图分类号 TQ314.24

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)16-0106-07

Progress in Researches and Applications of Nucleating Agents for Polyethylene Terephthalate

GAO Chao¹, SHI Jiangong¹, ZHANG Minhong¹, ZHAO Guiliang¹, LIU Zhijian², SHI Qinzhi², ZHAO Limei³, YANG Wantai⁴

1. Beijing Yanshan Catalyst Company, Sinopec, Beijing 102400, China
2. Sinopec Catalyst Company, Beijing 100011, China
3. Resin Application Research Institute, Sinopec Beijing Yanshan Petrochemical Company, Beijing 102500, China
4. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

Abstract PET nucleating agents are used to improve the crystal structure, increase the crystallization rate, improve the physical-mechanical properties and shorten the forming period. The most common PET nucleating agents fall into three groups: inorganic nucleating agents, organic nucleating agents and composite nucleating agents. Inorganic nucleating agents including clay (montmorillonite, layered double hydroxide, etc.), metallic oxide (SiO₂, MgO, ZnO, TiO₂, etc.), non-alkali metal hydroxides (Al(OH)₃, Mg(OH)₂, etc.) and inorganic salts (Na₂CO₃, NaHCO₃, BaSO₄, etc.) are the earliest nucleating agents to be used and enjoy the advantages of being cheap, easy to obtain and easy to be use. They are heterogeneous in PET, and are difficult to disperse uniformly. Organic nucleating agents include organic acid salts (benzoate, sodium formate, sodium acetate, etc.) ionomer and others. They are easy to disperse in the polymer, with good performances. Composite nucleating agents possess both advantages of organic and inorganic nucleating agents. The synergistic effect is obvious and the performances are excellent. Therefore, the composite nucleating agents will become a focus of researches for the mechanism and applications.

Keywords nucleating agents; PET; modification; crystallization

收稿日期: 2010-01-12; 修回日期: 2010-07-07

基金项目: 中国石化股份有限公司项目 (208058)

作者简介: 高超, 助理工程师, 研究方向为催化剂及高分子助剂, 电子信箱: gcde@163.com

0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate, PET)是1953年DuPont公司最早实现工业化的线性热塑性聚合物,具有高的刚性和强度,良好的耐热性,耐化学药品性和电绝缘性能,广泛应用于纤维、薄膜和饮料瓶等领域;但作为工程塑料,应用还非常有限,这主要是由于PET较慢的结晶速率和过长的成型周期造成的^[1-2]。与其他结晶聚合物如PE、PP、PBT相比,PET的结晶速率非常低,PE的最大球晶增长速率为5000 $\mu\text{m}/\text{min}$,而PET仅为10 $\mu\text{m}/\text{min}$ ^[3]。PET的结晶速率太慢而造成结晶不完善和不均匀,致使成型周期延长,制品易粘贴在模具上,并有翘曲、表面粗糙无光泽、抗冲击性和耐湿热性差等缺点,限制了它在工程领域方面的使用^[4]。若需要将PET作为工程塑料使用,必须解决以下两个问题:一是改善加工性能,即提高其结晶速率,降低模具温度,缩短成型周期;另一个是改善使用性能,即提高其力学性能,降低吸水率^[5]。

添加成核剂是提高结晶速率,缩短成型周期最常用和最有效的方法,成核剂种类很多,主要分为有机成核剂、无机成核剂、高分子成核剂和复合成核剂等。本文围绕PET成核剂的应用研究进展进行评述。

1 无机成核剂

常见的PET无机成核剂主要包括无机氧化物,黏土等层状材料,此外炭黑、石墨、锌粉、铝粉、氧化铝、叶腊石、磷酸盐等也有报道^[6]。

1.1 无机黏土类成核剂的成核作用

Ke等^[7]利用层状黏土的可插层性,通过插层和原位聚合的方法制备了PET/clay纳米复合材料。结晶动力学研究发现,该纳米复合材料的结晶速率比纯PET提高了3倍多。当黏土质量分数为5%时,复合材料的热变形温度比纯PET提高了20~50 $^{\circ}\text{C}$,模量则提高2倍多。张国耀等^[8]在PET中加入有机离子处理的层状硅酸盐(蒙脱土)参与聚合反应,制备了PET/蒙脱土纳米复合材料。热力学研究表明,制备的PET/clay的结晶速率是PET的4~5倍,在注射成型时可大幅度降低模具温度;蒙脱土质量分数为1%时,复合材料的模具温度可降至约80 $^{\circ}\text{C}$,而纯PET须在130 $^{\circ}\text{C}$;不仅如此,PET/clay在不加成核剂和增韧剂情况下,直接与玻纤复合即可得到优良的力学性能和耐热性的工程塑料。王立志等^[9]研究了水滑石(HT)对PET非等温结晶行为的影响,表1列出了不同含量水滑石的PET的结晶参数,可以看出,过冷度 ΔT_m 随HT含量的增加而减少约10 $^{\circ}\text{C}$ 。这说明添加HT后,PET的结晶能力提高。当水滑石质量百分数 $w(\text{HT})$ 为0.5%时,PET结晶性能的改善较为明显,而当 $w(\text{HT})$ 从1.0%增加至5.0%时,降温结晶峰温度 T_m 和结晶焓 ΔH_m 增加的幅度不大;且半结晶时间 $t_{1/2}$ 变化也较小;因此,当HT质量分数为0.5%~1.0%时,HT作为PET的结晶成核剂效果较佳。这些结果表明,HT作为成核剂具有以下两方面的作用。

1) 在混炼过程中产生的HT碎片起到晶核的作用,增加了晶核的数量,从而有利于PET结晶速率的提高。同时,许多金属(Al, Mg, Ca等)的化合物都对PET的缩聚反应起催化作用,且催化机制为配位机制因此,Al³⁺和Mg²⁺与PET之间的配位作用仍然存在,正是这些作用相当于增加了结晶点,并且与异相成核协同作用,使得PET的结晶速率明显提高。

2) 与弱碱性氢氧化物的成核机制类似,通过脱水使邻近分子过冷成核。即在PET的混炼温度下,HT脱出的层间水是有有效的成核剂。层间水使PET局部水解,相对分子质量降低而加速结晶。同时释放的层间水对邻近的PET分子起过冷作用而形成晶核。

表1 不同含量HT的PET结晶参数
Table 1 Crystallization parameters of PET with different amount of HT

$w(\text{HT})/\%$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta T_m/^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}/\text{s}$
0	192.39	38.72	254.07	33.63	61.68	170.22
0.5	201.99	44.75	254.61	40.93	52.62	105.93
1.0	204.66	46.56	255.12	40.94	50.46	101.39
3.0	206.53	45.30	256.02	43.30	49.49	88.10
5.0	206.99	47.33	255.66	43.88	48.67	100.23

1.2 分子筛的成核作用

张大余等^[10]采用原位聚合法制备了PET/分子筛复合材料并研究了其非等温结晶性能。研究表明,分子筛的加入加快了结晶速度、增加了结晶度、减小了晶粒粒径分布;随着分子筛质量分数的增加,结晶度和结晶速度在达到最大值后又下降,但仍比纯PET大。

笔者研究认为,分子筛作为成核剂对PET非等温结晶性能的影响与其他成核剂如黏土等对PET非等温结晶性能的影响基本相同。当分子筛添加量较低时,球晶生长占主导地位,分子筛与PET基体间的强界面相互作用阻碍了PET结晶生长所需要的链段运动,因而结晶速率提高不大;当分子筛添加量增加到一定程度后,成核机制占据主导地位,此时的结晶速率与结晶度均有较大提高;随着分子筛添加量的继续增加,分子筛与PET分子链之间的相互作用限制了PET分子链的运动,使参与结晶的分子链减少,导致结晶度降低,结晶速率减小。

1.3 氧化物的成核作用

1.3.1 SiO₂的成核作用

李宏涛等^[11]通过熔融共混法制得PET/纳米SiO₂复合材料,发现以纳米SiO₂作为PET的成核剂具有异相成核的作用,可以显著提高其成核速率和结晶速率。SiO₂纳米粒子的添加量与PET的结晶度和结晶速率密切相关,添加量在一定范围内时有助于提高PET的结晶度与结晶速率,但超过这一范围后,对结晶度就没有明显贡献了,且过量的纳米粒子在PET中会形成分散不均匀现象,不利于PET的结晶。Turturro^[12]研

究 PET/SiO₂ 体系的结晶情况时发现, SiO₂ 用量小于 2% 时, 冷结晶峰温 T_c 出现极大值, 可能是 SiO₂ 在低用量时减少了单位晶核表面形成的自由能, 起异相成核作用; 用量超过 2% 时, 大分子链段与 SiO₂ 表面的准交联作用增大, 迁移活化能增大, 导致结晶速度降低。

1.3.2 MgO 的成核作用

陈军等^[4]研究了 MgO 和 SiO₂ 在玻纤增强 PET 中的成核作用, 发现加入纳米成核剂后, PET 的冷结晶峰温度降低, 而热结晶峰温度升高, 因此纳米 MgO 和纳米 SiO₂ 对 PET 都有一定的成核效果。表 2 列出了不同模温下纳米成核剂对 PET 力学性能的影响。可以看出, 当用纳米 MgO 作为成核剂时, 在 60℃ 或 80℃ 模温下注塑, 所得试样的冲击强度、弯曲强度、最大弯曲力、弯曲弹性模量都比用纳米 SiO₂ 作成核剂时稍好。试验中还发现, 在单独纳米 MgO 的情况下, 模温分别为 60℃ 和 80℃ 时, 试样的拉伸强度、冲击强度、弯曲弹性模量差异不大。且在 60℃ 的模温下, 注塑过程中制品不粘贴、翘曲, 可以顺利脱模。这说明加入纳米成核剂后, 有可能使注塑模具温度进一步降低。

表 2 不同模温下纳米成核剂对 PET 力学性能的影响

Table 2 Mechanical properties of PET under different processing temperatures

项目	PET/玻纤/阻燃剂/ 纳米 SiO ₂		PET/玻纤/阻燃剂/ 纳米 MgO	
	模温 60℃	模温 80℃	模温 60℃	模温 80℃
拉伸强度/MPa	26.7	25.4	24.2	28.4
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	0.91	0.66	0.91	0.83
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	52.1	57.3	61.6	59.4
最大弯曲力/N	86.8	92.2	102.7	92.4
弯曲弹性模量/GPa	4.7558	4.8309	4.8122	5.1814

1.3.3 ZnO 的成核作用

包永忠等^[13]通过纳米 ZnO 原位制备 PET/ZnO 纳米复合材料, 研究了纳米 ZnO 用量及其分散方式对 PET 黏均分子量、纳米 ZnO 在复合物中的分散及聚乙二醇(PEG)结晶性能的影响。包永忠等发现纳米 ZnO 的用量尤其是其分散程度对 PET 的结晶性能有较大的影响, 对于纳米 ZnO 直接分散于乙二醇(EG)、再进行缩聚的情况, ZnO 团聚严重, 异相成核作用不明显, PET 的玻璃化温度、结晶度和结晶难易程度变化不明显。采用纳米 ZnO 在加 PEG 的 EG 中分散、再进行缩聚的方法, 得到的复合物中纳米 ZnO 团聚少, 分散均匀, 因此异相成核作用明显, 玻璃化温度和结晶度增加, 熔融后也容易再结晶。

董祥等^[14]利用原位聚合法制备的纳米 ZnO/PET 复合材料的力学性能数据列于表 3。由表 3 可知, 添加 ZnO 后, PET 复合材料的各项力学性能均有所增强, 当 ZnO 质量分数为 2% 时力学性能达到最大值, 其中断裂伸长率提升了 70 倍。从结

表 3 ZnO 对 PET 复合材料力学性能的影响

Table 3 Mechanical properties of PET/ZnO composites

w(ZnO)/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	冲击韧性/(J·m ⁻²)
0	53.01	5.32	133.20
1	59.42	291.21	138.52
2	61.36	377.28	160.42
3	54.42	360.27	98.41
4	53.39	253.90	44.38

晶的角度考虑, 纳米粒子就像一个个小晶核, 分布于 PET 大分子链各处, 在 PET 从熔融态冷却的过程中, 促进结晶, 同时也限制了球晶晶粒的长大。随着 ZnO 质量分数的增加, PET 晶粒变细, 从而起到增强增韧的作用^[15]。

1.3.4 TiO₂ 的成核作用

高翔等^[16]通过二阶熔融共混法制备了 PET/纳米二氧化钛复合材料, 并研究了纳米 TiO₂ 对 PET 的结晶行为、流变与力学性能的影响。发现纳米 TiO₂ 粒子在 PET 基体树脂中起到了成核剂的作用, 明显提高了基体树脂结晶温度和结晶速率。熔融曲线没有出现玻璃化转变和冷结晶峰, 而在熔点附近出现了明显的由于不完善结晶重排导致的熔融双峰。纳米 TiO₂ 对 PET 结晶的作用使其对基体产生明显的增强作用, 在 3% 含量范围内材料的屈服和拉伸强度都增加了约 25%; 少量纳米 TiO₂ 可使 PET 韧性有一定程度增加, 1% 的含量范围内材料缺口冲击强度增加了约 10%; 而在较高含量下, 纳米 TiO₂ 对 PET 韧性损害较为明显。复合材料在 TiO₂ 含量为 1% 时具有较好的综合力学性能。

韩克清等^[17]研究了原位聚合法制备的 PET/纳米 TiO₂ 复合材料的结晶行为, 发现 PET 的最大晶体生长速率出现的温度有所降低, 降低幅度大致在 10~20℃; 纳米 TiO₂ 的加入对 PET 起到了异相成核作用。加入锐钛型纳米 TiO₂ 时, 如果用量较少, PET/TiO₂ 纳米复合材料的结晶度升高, 成核作用也比较好。随着 TiO₂ 用量的增加, 结晶度呈下降趋势, 成核比较差。同时, 还发现金红石型 TiO₂ 对 PET 的结晶性能有很好的促进作用。

1.4 BaSO₄ 的成核作用

张振涛等^[18]用熔融共混法制备 PET/纳米 BaSO₄ 复合材料, 研究了纳米 BaSO₄ 对 PET 结晶行为、力学性能和热性能影响。发现在冷却结晶过程中, 只添加质量分数为 1% 的纳米 BaSO₄ 就可使 PET 结晶峰温增加 6.8℃, 说明 BaSO₄ 起到了较好的异相成核效果。BaSO₄ 对 PET 成核效果随 BaSO₄ 添加量的增加有一个最佳量, 当其质量分数为 2% 时, PET/纳米 BaSO₄ 复合材料的力学性能最优, 对比纯 PET 试样, 其拉伸强度和弯曲强度分别提高了 16% 和 18.6%, 拉伸弹性模量和弯曲弹性模量分别提高了 32% 和 14%, 缺口冲击强度稍有下降。

1.5 金属碳酸盐的成核作用

Xanthos 等^[19]研究了 Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、MgCO₃、CaCO₃、

SrCO_3 、 BaCO_3 、 ZnCO_3 和 PbCO_3 作为成核剂对 PET 结晶性能的影响,发现 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 成核效果非常突出。用 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 作为成核剂,PET 可以在 90°C 的模温下,在相对较短的成型周期内生产出具有较好力学性能的结晶制品。虽然此类成核剂能够显著提高 PET 的结晶速率,但容易造成应力集中,导致 PET 抗冲击强度的降低。

1.6 非碱金属氢氧化物的成核作用

Aharoni^[20]对非碱金属氢氧化物的成核作用进行了详细的研究,结果如表 4 所示。热重(TGA)和广角 X 射线(WAXD)的分析证明这些氢氧化物在一定温度范围内存在失水反应。氢氧化物释放的水使 PET 水解导致分子量下降,但计算表明放出的水并非完全参与水解反应,有相当一部分气态水要向周围熔融 PET 吸收热量而使之冷却。Aharoni 得出氢氧化物促进 PET 结晶作用的结论是:① 释放出水使 PET 降解而加速结晶;② 释放出水对邻近的 PET 分子起过冷作用而形成晶核^[6]。

表 4 非碱金属氢氧化物的成核作用

Table 4 Nucleation effect of non-alkali metal hydroxide

氢氧化物	$T_c/^\circ\text{C}$	η	$T_c(\eta=0.5)$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	215	0.54	217
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	208	0.68	212
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	204	0.64	207
$\text{In}(\text{OH})_3$	209	0.55	211
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	195	0.73	199
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	208	0.44	203
$\text{Co}(\text{OH})_2$	206	0.44	203
$\text{La}(\text{OH})_3$	189	0.74	192
空白	189	0.51	188

注:上述成核剂浓度为 1%;未加成核剂前 PET 的 η 值均为 0.90。

Notes: The concentration of nucleating agent is 1%; η of PET with out nucleating agent is 0.90.

2 有机成核剂

PET 结晶有机类成核剂通常包括一元酸的 Na、K、Ba、Mg、Ca 盐,如苯甲酸的钠、钾、钙盐,芳香族羟基磺酸金属盐。其中,金属羧酸盐的成核效果较好,尤其是羧酸钠盐和羧酸钾盐^[6]。

2.1 有机酸盐类成核

吴彤等^[21]的研究结果表明,在 PET 中加入苯甲酸钠后,随着苯甲酸钠加入量的增加,结晶诱导期大幅度缩短而总体结晶速度大幅度增快,同时最短结晶诱导期和最大结晶速度所对应的温度有规律的降低,这说明苯甲酸钠是 PET 的优良结晶成核剂。原因是,一方面苯甲酸钠与 PET 分子发生反应,使 PET 分子带上阴离子端基,这种分子链末端上的离子性基团可作为 PET 均相成核剂,在较高温度下易迅速形成热力学上稳定的晶核,大幅度地缩短了结晶诱导期;另一方面,由于

PET 分子链发生断裂,引起局部分子量降低,从而因局部结晶加快而促进整个体系的结晶,这两方面共同作用使 PET 结晶速度得到极大提高。刘佑习等^[22]研究表明,在苯甲酸钠与 PET 的熔融共混体系中,PET 的结晶峰温、结晶度与苯甲酸钠的颗粒多少及粒径大小没有太大的关系,主要与苯甲酸钠分子数目有关,增加苯甲酸钠含量,PET 分子量有所下降。通过原子吸收光谱分析发现,至少 65% 的钠离子与 PET 结合生成了钠盐。文献^[23]综述了几种有机酸盐成核剂对 PET 成核的影响,见表 5。可以看出,成核剂的加入使 PET 的重均分子量明显下降,结晶温度 T_c 值升高 $20\sim 30^\circ\text{C}$,使其结晶速率加快。NMR 谱图证明上述反应中存在端基苯酯。用热水将挤出后的 PET 样品中的苯甲酸钠抽提后,发现至少有 50% 的钠离子未被抽提掉,说明钠离子与 PET 发生了反应,生成了 PET-Na 。曾做过一组抽提实验,测定 T_c 值的结果如下:含有 2.57% 的苯甲酸钠的 T_c 值为 237.6°C ,用热水将反应物中苯甲酸钠抽提后 T_c 值为 225.7°C 。然后再用热苯将 PET 分解的低聚物抽提后的 T_c 值为 222.6°C ,而纯 PET 的 T_c 值为 $202\sim 206^\circ\text{C}$ 。说明苯甲酸钠是通过 PET-Na 起成核作用。

表 5 不同有机酸盐对 PET 的成核作用

Table 5 Nucleation effect of organic salts in PET

	成核剂/%	高分子重均分子量 M	$T_c/^\circ\text{C}$
无	0	79000	202~205
苯甲酸钠	0.7	57000	226.2
	2.57	28000	237.6
苯甲酸钾	3.53	22000	229
甲酸钠	3.25	51000	231
乙酸钠	15.65	32000	224.0
苯甲酸	0.72	74500	201.3~205.3

2.2 二酰胺类物质的成核作用

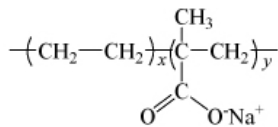
Bouma 等^[24-25]在 PET 的聚合或挤出过程中通过添加单体(dimethyl(N,N' bis(*p*-carbomethoxybenzoyl) ethanediamine)引入二酰胺类物质,发现在 PET 聚合过程中或者挤出过程中引入二酰胺类物质可以提升 PET 的结晶速率。通过一种固态化学改性的方法,将氨基化合物引入 PET 中,发现这种方法可以有效地提高 PET 的结晶速率,从而代替异相成核剂滑石粉。

Agarwal 等^[26]在 125°C 下使 PET 颗粒与乙二胺蒸气接触,然后在 275°C 下通过双螺杆挤出机对其进行均质,从而将氨基引入到 PET 中,发现这种方法可以有效地提高 PET 的结晶速率,将结晶温度提高 10% 以上,高于传统异相成核剂滑石粉。

2.3 离聚物的成核作用

邱晴等^[27]合成了聚乙烯-丙烯酸离聚物,并研究了该离聚物对 PET 力学性能与光学性能的影响。离聚物的质量百分数为 6.25% 时,改性 PET 的断裂强度为 PET 的 3.6 倍,断裂伸长

率为改性前的 1.35 倍,说明聚乙烯-丙烯酸离聚物在 PET 中有很好的结晶成核作用。ICI 公司将 NaOH、KOH、Ca(OH)₂ 等强碱与 PET 进行反应性共挤出,合成含 Na、K、Ca 等金属离子的离聚物,并将其作为成核剂,同时添加氧化聚乙烯蜡、聚乙二醇作增塑剂,可使 PET 冷结晶峰温降低 5℃ 以上。美国 DuPont 公司开发的 Surlyn 系列离聚物(乙烯甲基丙烯酸共聚物的钠盐或锌盐)既可加速成核,又能起到增韧、增容的作用,使模温下降到 70℃ 以下,且钠盐比锌盐更好^[28]。DuPont Surlyn 8920^[29]的离子聚合物结构式如下:



3 复合成核剂

陈彦等^[30]研究了苯甲酸钠的衍生物(成核剂)和聚酯聚醚共聚物(结晶促进剂)及其复合物对 PET 结晶过程和熔融行为的影响。结果表明,成核剂的引入降低了 PET 的结晶成核界面自由能,促进 PET 结晶成核的作用,从而加快了 PET 的结晶速度。而结晶促进剂对 PET 的结晶速度影响很小,不能促进 PET 的成核结晶,但能使 PET 结晶更完善,使 PET 的结晶度提高。当两者共用时,PET 由熔体降温的结晶行为主要由成核剂控制,而成核促进剂的作用不明显。郝奇等^[31]考查了氯化钠和聚氧化乙烯(PEO)复合作为成核剂对玻纤增强 PET 复合材料的力学性能和结晶性能的影响。与常用的成核剂苯甲酸钠的成核性能进行比较,发现 NaCl/PEO 具有比苯甲酸钠更好的成核效果和促进结晶作用,在玻纤增强 PET 复合材料中添加 1% NaCl 和 2% PEO 可以有效地提高 PET 的结晶速率,改善 PET 的加工条件,降低成型的模具温度,并使得材料的耐热性能大幅提高。研究认为,NaCl/PEO 对玻纤增强 PET 体系结晶性能的影响机制是在较高的加工温度下 NaCl 与 PEO 发生反应生成 PEO-Na⁺络合物,降低了 PET 的玻璃化转变温度,并提供了新的结晶生长点。王晓松等^[32]在 PET 合成的过程中,加入 PEG4000 和 RCOO-Na⁺,增加了分子链柔性和局部有序性,改善了结晶性能,提高了结晶速率,同时有效地克服了加入成核剂后力学性能下降的不足,基本达到工程应用的要求。研究认为,RCOO-Na⁺是一种性能良好的成核剂,它能与聚 PET 形成具有金属离子端基的聚合物,并表明 PET 羧酸盐端基的聚集不会明显地影响链结构,并不导致链段局部有序性的提高,结晶速率的提高是由于 PET 羧酸盐端基聚集而成离子的异相成核作用。但使用 RCOO-Na⁺的一个不利因素是,RCOO-Na⁺在共混过程中易与 PET 反应而引起 PET 链的降解,使材料力学性能下降。为此,在合成过程中添加了少量的 RCOO-Na⁺,使之能够比 PET/RCOO-Na⁺共混样更有效地提高结晶性能,同时又能够避免其力学性能大幅下降的问题。

4 不同成核剂性能对比

文献[29]利用差示扫描量热仪(DSC)研究了无机成核剂(滑石粉)、有机成核剂(苯甲酸钠)和离子聚合物成核剂(离子聚合物 Surlyn)对 PET 非等温结晶行为的影响。在相同结晶温度下,3 种成核剂的加入均使 PET 的结晶速率常数 K 明显增大,表明滑石粉、苯甲酸钠和离子聚合物 Surlyn 可有效地加快 PET 的结晶速率,促进结晶,是 PET 的良好成核剂;其中,加入苯甲酸钠后结晶速率常数 K 增加最大,成核效果最为显著,滑石粉和 Surlyn 成核效果比较接近。文献[32]通过正交实验对比了有机化蒙脱土、苯甲酸钠、聚乙二醇等对 PET 的成核改性效果。3 种成核剂对结晶性能的影响各不相同,其中苯甲酸钠、聚乙二醇对促进 PET 成核结晶的促进能力比较强,有机化蒙脱土对结晶影响作用次之。同时研究了有机化蒙脱土、苯甲酸钠和聚乙二醇按不同比例复配所得复合成核剂对 PET 性能的影响,复配比例不同,对 PET 热力学和力学性能的影响不同,通过改变 3 者的比例,可以得到某项性能较优的 PET 材料。Groenimkx 等^[33]研究了几种无机填料对 PET 结晶性能的影响,结果表明这些无机填料使 PET 的半结晶时间缩短,起到了成核剂的作用。其成核效果为:滑石粉>高岭土>SiO₂>TiO₂。电子显微镜观测清楚地显示,起始结晶是在填料粒子表面形成,并伴随着层状结构的转移结晶及在粒子表面微小的横向扩散。文献[34]对比研究了 PET、PBT 及添加小分子成核剂、高分子成核剂、复合成核剂的 PET 非等温结晶过程,结晶热力学参数如表 6 所示。实验中用到的小分子成核剂有小分子类成核剂有苯甲酸钠、氧化锌、滑石粉、碳酸钠、硫酸钡、硬脂酸镁,PET 添加了小分子成核剂后,结晶峰温均向高温偏移;PET 过冷度 ΔT_c 为 90.6℃,而添加成核剂后降低到 40~60℃;结晶峰半高宽、半结晶时间均减少,结晶速率常数 K 增大,表明 PET 结晶行为在一定程度上有所改善,特别是结晶速率提高。但是与 PBT 相比,结晶放热焓依然较小,这表明添加小分子成核剂后的 PET 体系结晶完善程度仍然不很理想,结晶度不高。添加了高分子类成核剂后,结晶性能的增大幅度要超过小分子无机类成核剂。添加 Surlyn 和复合成核剂后,结晶速率大幅提高,远超出纯 PET,某些结晶参数与 PBT 接近或者超过了 PBT。

5 结语

随着 PET 在工程塑料领域应用的进一步扩大,PET 成核剂显示出不可替代的作用,对比各类成核剂各有优缺点。例如,无机类成核剂简单易得,成本低且无毒无味,但成核效果略逊色于有机成核剂;有机成核剂在提高成核速率,缩短成型时间方面有明显的优势,但相对于无机成核剂而言其成本较高;复合成核剂在一定程度上可以保证较好的成核效果,并保持较低的应用成本。因此,PET 复合成核剂的复合原理、复合方法、改性机制等将成为 PET 成核剂研究的热点^[35]。

表 6 PET 成核剂结晶热力学参数

Table 6 Thermodynamic parameters of PET with the addition of nucleating agents

成核剂	结晶峰温度 /°C	冷结晶温度 $\Delta T/^\circ\text{C}$	结晶放热焓 $\Delta H_f(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	结晶峰半高宽 $D/^\circ\text{C}$	半结晶时间 $t_{1/2}/\text{min}$	结晶速率常数 K	Avrami 指数 n
PET	163.1	90.6	16.6	37.2	1.32	0.196	2
苯甲酸钠	198.2	56.6	37.4	9.2	0.4	2.54	2.682
ZnO	189.2	64.6	42.6	12.3	0.76	0.705	2.17
BaSO ₄	196.1	48.8	34.8	11.9	0.7	1.1	2.7
滑石粉	200.4	53.2	43.7	9.6	0.4	0.375	2.81
碳酸钠	207.0	41.3	28.5	16.4	0.8	0.642	2.05
硬脂酸镁	201.2	53.5	34.7	8.5	0.35	2.04	1.75
Surlyn	202.4	—	39.86	7.3	0.31	4.47	2.82
FH1*	210.1	—	42.54	8.7	0.37	3.43	1.74
FH2**	211.7	—	46.74	7.3	0.32	4.21	2.28
FH3***	211.3	—	41.24	10.3	0.43	2	2.39
FH4****	210.9	—	43.12	12.4	0.49	1.89	1.89
PBT	182.8	—	51.5	11.8	0.44	1.64	2.35

注:*, 苯甲酸钠:Surlyn:聚乙二醇缩水甘油醚 DER 732=1:3:0;** , 苯甲酸钠:Surlyn:聚乙二醇缩水甘油醚 DER 732=1:3:1;***, 苯甲酸钠:Surlyn:聚乙二醇缩水甘油醚 DER, 732=1:1:0;****, 苯甲酸钠:Surlyn:聚乙二醇缩水甘油醚 DER 732=2:3:1。样品制备条件:PET 树脂在 130°C 下干燥 5h 后加入 1% 的各种成核剂后在 Hakke 90 转矩流变仪中熔融共混, 设定温度为 240°C。

Notes: *, Sodium Benzoate:Surlyn:DER 732 =1:3:0; **, Sodium Benzoate:Surlyn:DER 732 =1:3:1; ***, Sodium Benzoate:Surlyn:DER 732 =1:1:0; ****, Sodium Benzoate:Surlyn:DER 732=2:3:1. Preparation conditions: PET is dried under 130°C for 5h, 1% of nucleating agents are added and mixed by torque rheometer (Hakke 90) at 240°C.

参考文献 (References)

[1] 郜奇, 张隐西, 张祥福, 等. NaCl/PEO 成核剂对玻纤增强 PET 力学性能及结晶的影响[J]. 中国塑料, 2003, 17(12): 14-18.
Gao Qi, Zhang Yinxi, Zhang Xiangfu, et al. *China Plastics*, 2003, 17(12): 14-18.

[2] 史学涛, 张广成, 项士新, 等. 成核剂对 PET 结晶行为的影响 [J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(3): 397-400.
Shi Xuetao, Zhang Guangcheng, Xiang Shixin, et al. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2005, 23(3): 397-400.

[3] 陈俊, 刘正英, 黄锐, 等. PET 改性研究进展[J]. 中国塑料, 2003, 17(6): 20-25.
Chen Jun, Liu Zhengying, Huang Rui, et al. *China Plastics*, 2003, 17(6): 20-25.

[4] 陈军, 陆宾峰, 臧惠蕊, 等. 玻纤、阻燃剂和纳米成核剂对 PET 性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(3): 9-12.
Chen Jun, Lu Binfeng, Zang Huirui, et al. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(3): 9-12.

[5] 吕通建, 鄂泳, 邹怡多, 等. PET/GF 复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(9): 5-8.
Lü Tongjian, E Yong, Zou Yiduo, et al. *Engineering Plastics Application*, 2005, 33(9): 5-8.

[6] 刘伯林, 杨明. 聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶成核剂 [J]. 精细石油化工, 1999(6): 37-40.
Liu Bolin, Yang Ming. *Speciality Petrochemicals*, 1999(6): 37-40.

[7] Ke Yangchuan, Qi Zongneng, Long Chenfen. Crystallization, properties, and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 71(7): 1139-1146.

[8] 张国耀, 易国帆, 吴立衡, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 高分子学报, 1999(3): 309-314.
Zhang Guoyao, Yi Guozhen, Wu Liheng, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 1999, 71(7): 1139-1146.

[9] 王立志, 孙春燕, 刘伟. 水滑石对 PET 非等温结晶行为的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2006, 23(5): 20-22.
Wang Lizhi, Sun Chunyan, Liu Wei. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2006, 23(5): 20-22.

[10] 张大余, 闰明涛, 吴丝竹, 等. PET/分子筛复合材料的非等温结晶性能[J]. 塑料工业, 2005, 33(2): 48-50.
Zhang Dayu, Run Mingtao, Wu Sizhu, et al. *China Plastics Industry*, 2005, 33(2): 48-50.

[11] 李宏涛, 宋晓秋, 宁志刚, 等. 纳米粒子对 PET 结晶过程的效应[J]. 吉林工学院学报: 自然科学版, 2002, 23(2): 1-3.
Li Hongtao, Song Xiaoli, Ning Zhigang, et al. *Journal of Jilin Institute of Technology: Natural Sciences Edition*, 2002, 23(2): 1-3.

[12] Turturro G, Brown G R, St-Pierre L E. Effect of silica nucleants on the rates of crystallization of poly (ethylene terephthalate)[J]. *Polymer*, 1984, 25(5): 659-663.

[13] 包永忠, 黄志明, 翁志学. PET/ZnO 纳米复合材料的制备及结晶性能 [J]. 塑料工业, 2004, 32(10): 21-23.
Bao Yongzhong, Huang Zhiming, Weng Zhixue. *China Plastics Industry*, 2004, 32(10): 21-23.

[14] 董祥, 陶杰, 石峰, 等. 纳米氧化锌/聚对苯二甲酸乙二醇酯复合材料的原位制备及表征[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3A): 170-172.
Dong Xiang, Tao Jie, Shi Feng, et al. *Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition*, 2005, 27(3A): 170-172.

[15] 石峰, 陶杰, 董祥, 等. 纳米 ZnO 对 PET 的力学性能影响 [J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3A): 228-230.
Shi Feng, Tao Jie, Dong Xiang, et al. *Journal of Yunnan University: Natural Sciences Edition*, 2005, 27(3A): 228-230.

[16] 高翔, 毛立新, 李宁, 等. 纳米 TiO₂ 对 PET 结晶行为、流变和力学性能

- 能的影响[J]. 中国塑料, 2003, 17(6): 36-42.
Gao Xiang, Mao Lixin, Li Ning, et al. *China Plastics*, 2003, 17(6): 36-42.
- [17] 韩克清, 余木火. PET/纳米 TiO₂ 复合材料的结晶性能 [J]. 塑料工业, 2004, 32(11): 36-38.
Han Keqing, Yu Muhuo. *China Plastics Industry*, 2004, 32(11): 36-38.
- [18] 张振涛, 沈春银, 刘学习, 等. PET/纳米硫酸钡复合材料性能研究[J]. 工程塑料应用. 2008, 36(2): 8-11.
Zhang Zhentao, Shen Chunyin, Liu Xuexi, et al. *Engineering Plastics Application*, 2008, 36(2): 8-11.
- [19] Xanthos M, Baltzis B C, Hsu P P. Effects of carbonate salts on crystallization kinetics and properties of recycled poly (ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 64 (7): 1423-1435.
- [20] Aharoni S M. Nucleation of PET crystallization by metal hydroxides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984, 29(3): 853-865.
- [21] 吴彤, 李燕立, 张大省. PET与苯甲酸钠共混物等温结晶行为的研究 [J]. 聚酯工业, 1999, 12(2): 18-24.
Wu Tong, Li Yanli, Zhang Daxing. *Polyester Industry*, 1999, 12(2): 18-24.
- [22] 刘佑习, 武利民, 谢伟民. 苯甲酸钠对 PET 结晶成核的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 1993, 9(6): 93-97.
Liu Youxi, Wu Limin, Xie Weijun. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 1993, 9(6): 93-97.
- [23] 史建公, 刘志坚, 张敏宏, 等. 苯甲酸钠作为热塑性材料成核剂研究及应用进展[J]. 科技导报, 2009, 27(16): 110-115.
Shi Jianguo, Liu Zhijian, Zhang Minhong, et al. *Science and Technology Review*, 2009, 27(16): 110-115.
- [24] Bouma K, Gaymans R J. Crystallization of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate) modified by diamides [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2001, 41(3): 466-474.
- [25] Bouma K, de Wit G, Lohmeijer J H G M. et al. Polyesteramides based on PET and nylon 2, T Part 3. Properties [J]. *Polymer*, 2000, 41(11): 3965-3974.
- [26] Agarwal U S, de Wit G, Lemstra P J. A new solid-state process for chemical modification of PET for crystallization rate enhancement[J]. *Polymer*, 2002. 43(21): 5709-5712.
- [27] 邱晴, 李春梅, 盛京. 聚乙烯-丙烯酸酯共聚物及其与 PET 共混[J]. 中国塑料, 1999, 13(3): 27-31.
Qiu Qing, Li Chunmei, Sheng Jing. *China Plastics*, 1999, 13(3): 27-31.
- [28] 宁彩珍, 侯峰, 徐廷献. PET 结晶行为改进的研究进展 [J]. 塑料工业, 2003, 31(11): 1-4.
Ning Caizhen, Hou Feng, Xu Tingxian. *China Plastics Industry*, 2003, 31(11): 1-4.
- [29] 罗双菊, 江学良, 孙康. 成核剂对 PET 非等温结晶动力学的影响[J]. 中国塑料, 2005, 19(7): 21-26.
Luo Shuangju, Jiang Xueliang, Sun Kang. *China Plastics*, 2005, 19(7): 21-26.
- [30] 陈彦, 徐懋, 李育英, 等. 成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二酯结晶的影响[J]. 高分子学报, 1999(1): 7-14.
Chen Yan, Xu Mao, Li Yuying. *Acta Polymerica Sinica*, 1999(1): 7-14.
- [31] 王晓松, 叶胜荣, 涂克华, 等. PET-PEG4000/成核剂的结晶性能[J]. 合成树脂及塑料, 1997, 14(3): 54-56, 70.
Wang Xiaosong, Ye Shengrong, Tu Kehua, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 1997, 14(3): 54-56, 70.
- [32] 张长安, 黄关葆, 尤维峰. 工程塑料用 PET 的结晶性能研究 [J]. 合成技术及应用, 2005, 20(4): 25-32.
Zhang Changan, Huang Guanbao, You Weifeng. *Synthetic Technology and Application*, 2005, 20(4): 25-32.
- [33] Groeninckx G, Berghmans H, Overbergh N, et al. Crystallization of poly (ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds: I. Crystallization behavior from the glassy state in a low-temperature region[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1974, 12 (2): 303-316.
- [34] 张广成, 史学涛, 项士新, 等. 成核剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶行为影响[J]. 机械科学与技术, 2006, 25(6): 641-646.
Zhang Guangcheng, Shi Xuetao, Xiang Shixin. et al. *Mechanical Science and Technology*. 2006, 25(6): 641-646.
- [35] 赵桂良, 石勤智, 史建公, 等. PP 复合成核剂的研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(2): 79-84.
Zhao Guiliang, Shi Qinzhi, Shi Jianguo, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2008, 25(2): 79-84.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“第二届封闭循环水养殖技术交流研讨会”征稿



“第二届封闭循环水养殖技术交流研讨会”将于2010年10月21日在青岛市召开。此次会议由中国农业工程学会主办,农业部渔业装备与工程重点开放实验室协办。会议主题为“封闭循环水养殖——机遇与挑战”。

会议征文内容:封闭循环水养殖高效水处理设备及其组装技术;水处理净化技术;高效生物膜生物净化技术与设备,关键水处理设备的生产工艺与产业化;养殖设施与水处理工艺的优化设计;高密度养殖设施的工程优化设计,工厂化养殖水处理工艺的优化设计与应用;封闭循环水高效养殖技术;高密度养殖条件下的养殖生态学和饲养学研究,重要水质参数的生态调控技术与自动监控技术,工厂化养殖特征疾病预警与健康养殖新技术与应用,水质的生态营养调控和饲喂技术的优化配置,无公害工厂化高效养殖技术体系;低能耗控制技术与养殖污水资源化利用技术;养殖设施工程化低价新能源及低能耗控制技术,养殖污水的资源化利用与无公害化排放技术的研究与应用。

征文截止时间:2010年9月25日。

联系方式:中国农业工程学会特种水产工程分会 刘鹰(电话:0532-82898646, 传真:0532-82898646, 手机:13953208976, 电子信箱:yinluocas@gmail.com, yinliu@qdio.ac.cn); 农业部渔业装备与工程重点开放实验室 谷坚(电话:021-65977696, 传真:021-65976741, 手机:13611812321, 电子信箱:gjdyx@yahoo.com.cn)。

会议网址:http://www.csae.org.cn/news_look.asp?typecode=0601&Id=1775。