

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.11.025

复配成核剂协同改性 PET 的结晶与力学性能

崔文举¹, 林福华², 段雨童², 宁丁怡¹, 郝新宇¹, 王波¹

(1. 太原科技大学化学工程与技术学院, 太原 030024; 2. 山西工程科技职业大学交通工程学院, 山西晋中 030600)

摘要:以硬脂酸锌(Znst)和己二酸二苯基二酰肼(HABP)为原材料,混合制备了复配型成核剂(HABP-Znst)。采用熔融共混法制备了成核剂质量分数均为 0.5% 的 PET/Znst, PET/HABP 和 PET/HABP-Znst 共混材料,研究了其结晶行为和力学性能。结果表明, HABP 和 Znst 的复配未改变 HABP 的分子结构,属于物理复配。HABP 可以作为 PET 的有效成核剂显著提高其结晶温度、结晶度,加快其结晶速率、缩短半结晶时间。PET/HABP-Znst 共混材料的结晶性能也表现出同样的趋势。复配后, Znst 改善了 HABP 在 PET 基体中的分散性,并且 Znst 具有润滑作用,二者的协同作用使这一提高更为明显。其中, PET/HABP-Znst 的结晶速率相较于纯 PET 提高约 14 倍,拉伸强度提高了 7.1%,弯曲模量提高至 2 502.39 MPa。复配成核剂体系的构建通过协同作用使得 PET 性能大幅提升,相比单一成核剂还具有显著的成本优势,这为复配型成核剂在聚合物中的应用提供了新思路。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯;复配成核剂;结晶行为;力学性能;协同作用

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)11-0182-08

Synergistic modification of crystallization and mechanical properties of PET by compounded nucleating agents

CUI Wenju¹, LIN Fuhua², DUAN Yutong², NING Dingyi¹, HAO Xinyu¹, WANG Bo¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China;

2. School of Traffic Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract : A compounded nucleating agent (HABP-Znst) was prepared by mixing zinc stearate (Znst) with adipic acid diphenyl dihydrazide (HABP). Then, via melt blending, PET/Znst, PET/HABP, and PET/HABP-Znst blend systems containing a nucleating agent with a mass fraction of 0.5% were prepared respectively, and their crystallization behavior and mechanical properties were investigated. The results indicated that the combination of HABP and Znst is physical, which does not alter the molecular structure of HABP. As an effective nucleating agent for PET, HABP significantly increases its crystallization temperature and crystallinity, accelerates the crystallization rate, and shortens the half-crystallization time. Meanwhile, the crystallization performance of the blends show the same trend. After compounding, due to the lubricating effect of Znst, the dispersion of HABP in the PET matrix was improved, significantly enhancing the synergistic effect of the two. Specifically, compared with pure PET, the crystallization rate of ET/HABP-Znst is increased by approximately 14 times, the tensile strength is enhanced by 7.1%, and the flexural modulus is increased to 2 502.39 MPa. The synergistic effect of compound nucleating agents significantly enhances the performance of PET and offers a notable cost advantage over single nucleating agents, providing a new approach for the application of compound nucleating agents in polymers.

Keywords : poly(ethylene terephthalate) ; compounded nucleating agents ; crystallization behavior ; mechanical property ; synergistic effect

基金项目: 山西省科技成果转化引导专项(202204021301061), 山西省专利转化专项计划项目(202402001)

通信作者: 王波, 工学博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为聚合物功能化改性

收稿日期: 2025-09-16

引用格式: 崔文举, 林福华, 段雨童, 等. 复配成核剂协同改性 PET 的结晶与力学性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(11): 182-189.

CUI Wenju, LIN Fuhua, DUAN Yutong, et al. Synergistic modification of crystallization and mechanical properties of PET by compounded nucleating agents[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(11): 182-189.

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种热塑性半结晶聚合物,由于其优异的耐磨性、耐化学性及尺寸稳定性,已广泛应用于食品包装、电子产品和纺织品等领域^[1]。由于其分子链中的刚性苯环结构阻碍链段运动能力,导致其结晶速率慢、力学性能表现欠佳,严重限制其广泛应用^[2]。针对此类问题,业内常使用添加成核剂改性PET的结晶行为,从而达到改善其力学性能的目的^[3-4]。

目前,用于PET改性的成核剂主要分为无机和有机两类^[5-6]。无机成核剂具有价格低廉、来源广泛等优势,但无机成核剂与PET基体的极性差异导致其相容性欠佳,从而影响其改性效果^[7]。与无机成核剂相比,有机成核剂的极性大幅降低,与PET的相容性显著改善^[8]。

20世纪60年代,苯甲酸钠作为有机小分子成核剂由于其成本较低、与聚丙烯相容性较好而被广泛应用^[9]。20世纪80年代,研究者们尝试将其作为PET成核剂应用,加工过程中苯甲酸钠分子链上的钠离子与PET末端反应形成阴离子端基,该离子端基作为“成核位点”可以起到良好的“化学成核”作用进而显著提高PET的结晶速率,但化学成核作用带来的PET分子链局部断裂会导致PET力学性能和热性能的损失^[10]。因此,设计开发一种非化学成核作用的PET成核剂,使其结晶性能改善的同时避免力学性能和热性能的损失成为研究热点。

目前的大量研究表明,有机酰胺类成核剂在各类聚酯改性中展现出优异的结晶促进效果并获得了力学性能优异的材料。张雅轩等^[11]使用己二酸二苯基二酰肼(HABP)改性聚丁二酸丁二酯(PBS),结果表明,HABP的加入可促进PBS结晶,其冲击强度提升149%,结晶度(X_c)提升28.12%。Zhou等^[12]将癸二酸二苯基二酰肼(TMC-300)作为成核剂改性聚丁二酸乙二酯可使其结晶速率大幅提升,其 X_c 从16.9%提升至37.9%。Wang等^[13]将 N,N',N'' -三环己基-1,3,5-苯三甲酰胺(TMC-328)对左旋聚乳酸(PLLA)进行改性研究,结果表明,TMC-328的加入为PLLA提供更多的成核位点结晶,其结晶速率随TMC-328含量的增加而显著提升。

相比其他两种市场化的有机酰胺类成核剂,HABP具有明显的成本优势,但是其分子链极性相较其他两种成核剂较大,导致其与PET基体的相容

性与其他两种存在一定差异。另外,单一成核剂改性聚合物也表现出一定局限性,近年来研究者们通过构建成核剂复配体系以期达到最大程度发挥成核剂作用的同时引入复配物的其他改性效应,从而获得优异的协同改性效果。本课题组在前期研究中发现,使用含有长烷基链的脂肪酸盐,如豆蔻酸钠、棕榈酸钠、硬脂酸钠与芳基脂肪酸盐成核剂复配,可以促进其在聚丙烯基体中均匀分散,同时长烷基链的润滑作用带来聚丙烯结晶性能的进一步提升^[14-15]。

为避免长烷基链的脂肪酸钠盐中分子链的钠离子与PET产生化学成核作用,笔者将HABP与硬脂酸锌(Znst)物理混合制备复配型成核剂HABP-Znst,通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征了复配前后HABP的结构变化。并使用熔融共混法制备PET/HABP/Znst共混体系,对PET共混体系的结晶行为、力学性能进行了详细研究。旨在为共混体系的配方优化与工艺调控提供关键理论支撑,助力开发出兼具优异结晶规整性与力学稳定性的高性能复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET:WK-801,特性黏度0.81 dL/g,浙江万凯新材料股份有限公司;

HABP:工业级,山西智创高聚新材料研究院有限公司;

Znst:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微型双锥螺杆挤出机:WLG10A,上海新硕精密机械有限公司;

微型塑料注射成型机:WZS10D,上海新硕精密机械有限公司;

FTIR仪:iS10,美国Thermo Scientific公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q1000,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU5000,日本日立公司;

万能材料试验机:TY-8000A,江苏天源试验设备有限公司;

悬臂梁冲击试验机:TY-4021,江苏天源试验设备有限公司;

高速混合机:SHR10L,张家港市佳诺机械有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 HABP-Znst复配成核剂的制备

将质量比为1:1的HABP与Znst置于玛瑙研钵中,常温下研磨混合均匀制得HABP-Znst复配成核剂。

1.3.2 PET/HABP/Znst共混体系的制备

将PET在80℃下干燥12 h,使用高速混合机将质量分数为PET基体0.5%的HABP,Znst和HABP-Znst分别与PET充分混合均匀,在微型双锥螺杆挤出机中熔融、挤出、注塑成标准测试样条,挤出机及注射成型机温度设置为275℃,模具温度设置为38℃,螺杆转速设置为57 r/min,注塑成型保压时间设置为5 s,将分别添加HABP,Znst和HABP-Znst的成核剂样品依次命名为PET/HABP,PET/Znst和PET/HABP-Znst。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 FTIR测试

分别将HABP,Znst,HABP-Znst与溴化钾以1:100的质量比置于玛瑙研钵中混合磨碎并与模具中压片进行测试,波数为4 000~400 cm⁻¹,扫描次数32次。

1.4.2 DSC分析

非等温结晶行为:称取4~6 mg样品置于坩埚中,在高纯氮气(N₂)气氛保护下,按以下程序进行测试:以10℃/min的升温速率将样品从40℃升至280℃,保温3 min,以消除热历史,随后以10℃/min的降温速率冷却至40℃,再以10℃/min的升温速率升温至280℃。分别记录一次熔融曲线、一次降温曲线和二次熔融曲线,并计算共混体系的 X_c ,计算公式见式(1)。

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

式中: ΔH_m 为共混体系的熔融热焓,J/g; ΔH_m^0 为PET完全结晶时的熔融热焓(140.1 J/g)^[17]。

等温结晶行为:非等温结晶行为测试后,以40℃/min的降温速率将样品温度降至225℃,恒温80 min,最后以10℃/min的降温速率降到40℃,记录等温结晶曲线。

自成核(SN)测试:首先将PET以10℃/min从40℃升温至280℃,等温3 min,消除热历史,随后以10℃/min从280℃冷却至40℃,保持3 min以产生标准热历史。然后将PET以10℃/min从40℃升温至预先选定的退火温度(250~259℃),并在退

火温度下等温3 min,诱导部分晶体保留作为自晶核。随后以10℃/min从退火温度冷却至40℃并等温3 min,最后以10℃/min从40℃加热至熔融^[16],由此选择SN温度(T_s),记录此过程中的结晶曲线及结晶曲线所对应的结晶峰峰值。

1.4.3 SEM分析

通过SEM观察PET/HABP,PET/HABP-Znst样品的冲击断面,将进行喷金处理后,在10 kV的加速电压下观察。

1.4.4 力学性能分析

根据GB/T 1040.1-2006进行共混体系的拉伸性能测试,拉伸速度设置为20 mm/min;根据GB/T 9341-2008进行共混体系的弯曲性能测试,弯曲速率设置为5 mm/min;根据GB/T 1043.1-2008进行悬臂梁冲击试验测试共混体系的冲击性能,冲击能量为5.5 J。每组样品以20根样条的平均值为其力学性能的最终数据。

2 结果与讨论

2.1 复配成核剂的FTIR表征与分析

样品的红外光谱如图1所示。从图中可以看出,与HABP比,HABP-Znst在2 918,2 850,1 540 cm⁻¹和1 390 cm⁻¹处出现了新的特征吸收峰,其中2 918 cm⁻¹和2 850 cm⁻¹为Znst中长链烷基的C—H伸缩振动,1 540 cm⁻¹和1 390 cm⁻¹分别为Znst中有机羧酸锌盐的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[18-19]。此外,HABP-Znst的红外光谱图中未出现除此以外新的红外特征吸收峰。这一结果表明,硬脂酸锌与HABP的复配属于物理复配,硬脂酸锌的加入并未改变HABP的分子结构。

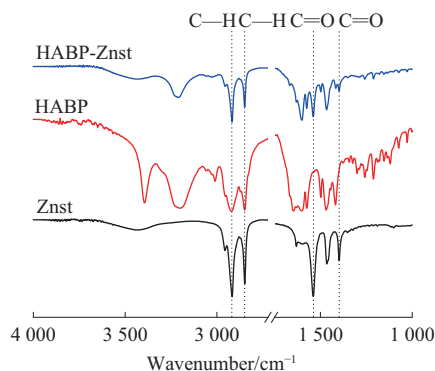


图1 样品的FTIR谱图

Fig. 1 FTIR spectra of samples

2.2 共混体系的结晶行为分析

2.2.1 共混体系非等温结晶行为

图2反应了复配成核剂的加入对PET的非等温

结晶与熔融行为的影响,共混体系的非等温结晶相关参数包括玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_{cc})、结晶温度(T_c)、二次熔融温度(T_m)以及 X_c 见表1。

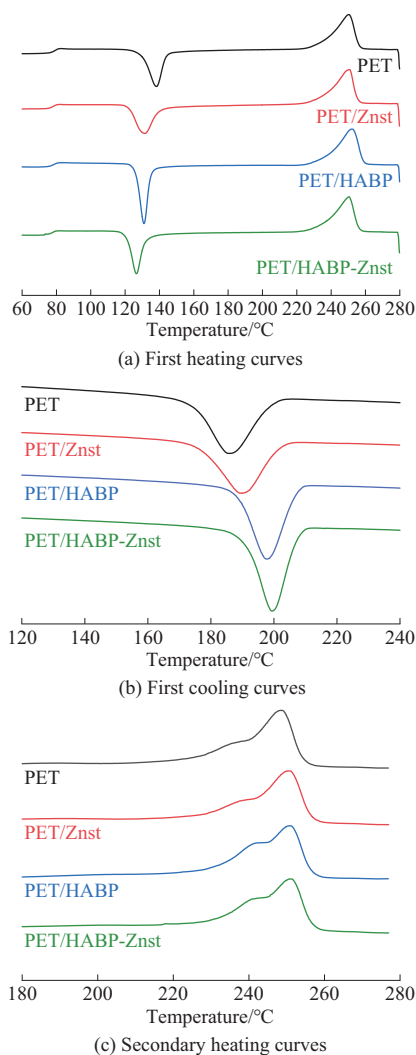


图2 PET及其共混体系的非等温结晶相关曲线

Fig. 2 Non isothermal crystallization correlation curve of PET and its blends

表1 PET及其共混体系的非等温结晶相关参数

Tab. 1 Non isothermal crystallization related parameters of PET and its blends

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PET	78.89	137.94	185.74	248.59	28.5
PET/Znst	78.01	131.38	189.84	250.79	31.3
PET/HABP	77.58	130.96	197.83	250.97	31.9
PET/HABP-Znst	76.69	126.56	199.42	251.32	32.2

Notes: T_g is glass transition temperature; T_{cc} is cooling crystallization temperature; T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; X_c is crystallinity.

由图2和表1可以看出,只添加Znst,共混体系的 T_g 和 T_{cc} 相较纯PET均有所降低,同时,共混体系的 T_c 和 X_c 呈现升高的趋势。当加入HABP和HABP-

Znst后,共混体系的 T_g 和 T_{cc} 持续降低。另外, T_c 相较只添加Znst有大幅提高,其中PET/HABP共混体系的 T_c 提升至197.83 $^\circ\text{C}$ 。当加入复配成核剂HABP-Znst后,共混体系的 T_c 进一步提高至199.42 $^\circ\text{C}$ 。同时,添加HABP和HABP-Znst的PET的 X_c 较PET/Znst分别提高了1.9%和2.9%。这一结果表明,Znst的长烷基链可以促进PET结晶但其作用有限。同时,HABP作为PET的有效成核剂能够显著促进PET结晶^[20]。另外,虽然PET/HABP-Znst共混体系中HABP的含量相较PET/HABP减半,但共混体系的结晶性能最优。产生这一结果的原因这可能是在PET结晶过程中Znst起到润滑作用,因此促进了其分子链的规则排列^[21],但仅有的润滑作用依然对提升PET结晶性能的贡献有限。而HABP由于其优异的异相成核作用大大提升了PET的结晶性能。最重要的是,可能由于HABP在Znst存在的情况下在PET基体中分散性的改善和Znst的润滑作用产生的协同作用提高了成核密度并加速晶体生长,不仅提高了熔体结晶能力,还改善了非晶区分子链在升温过程中的重排能力,从而获得了具有优异结晶能力的共混体系。

此外,Znst,HABP和HABP-Znst的加入都能提高PET的 T_m ,且HABP-Znst的提升能力最强。根据Hoffman-Lauritzen理论, T_m 的提高可能是因为PET的片晶厚度增加,而其片晶厚度与平衡熔点(T_m^0)密切相关^[22]。这一结果也与共混体系的 T_g 和 T_c 等参数的变化规律一致。这也再次证明了HABP-Znst拥有的协同作用可以显著促进PET晶体有序性改善进而拥有更好的结晶性能。

2.2.2 共混体系的成核效率分析

为了更好地评估Znst,HABP,HABP-Znst对PET的成核效果,共混体系的成核效率(η_n)的计算公式见式(2)^[23]。

$$\eta_n = \frac{t_{c,NA} - t_{c1}}{t_{c2,max} - t_{c1}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: $t_{c,NA}$ 是共混体系的结晶峰温度; t_{c1} 是纯PET的结晶峰温度; $t_{c2,max}$ 是PET的最大自成核温度。

不同退火温度对PET结晶行为的影响如图3所示。从图中可知,当退火温度低于256 $^\circ\text{C}$ 时,PET的结晶峰减弱,这说明此时PET晶体尚未实现完全熔融。当退火温度在256~259 $^\circ\text{C}$ 范围内时,PET的 T_c 随退火温度的降低而升高,这说明PET在此温度下发生了自成核行为。因此,选择256 $^\circ\text{C}$ 作为PET的

T_s ,此时对应的 $t_{c2,max}$ 为217.2 °C^[16]。计算出的 η_n 如图4所示。较PET相比,只加入Znst的对比样品的成核效率有所提高。这是因为Znst的长烷基链在PET基体中起到的润滑作用从而促进其结晶。当加入HABP与HABP-Znst后共混体系的成核效率大幅提高,且PET/HABP-Znst表现得更为明显。这是因为HABP作为PET的有效成核剂可以为其提供更多的异相成核位点,从而降低成核自由能,增加成核密度,明显缩短PET的成核时间^[24]。并且,与Znst复配后,HABP在PET基体中更好的分散性和Znst的润滑作用产生的协同作用更有利于促进PET的成核,从而使晶体完善程度显著提升。

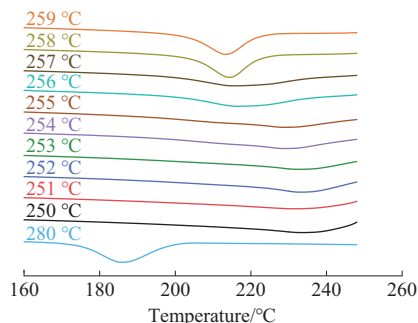


图3 PET经不同退火温度处理后的结晶曲线

Fig. 3 Crystallization curves of PET after different annealing temperatures

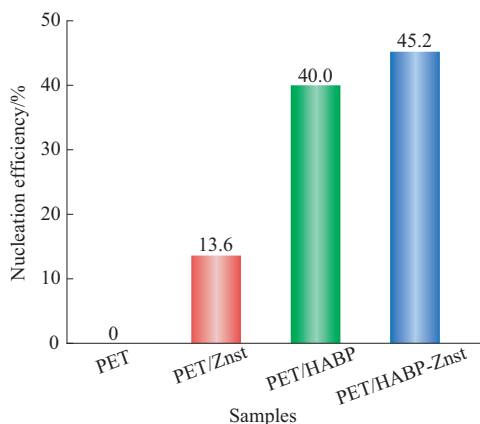


图4 PET及其共混体系的成核效率

Fig. 4 Nucleation efficiency of PET and its blends

2.2.3 共混体系等温结晶行为

为深入探究共混体系的等温结晶行为,得到其结晶速率等关键参数。选择225 °C对共混体系的等温结晶行为进行研究,结果如图5所示。所有共混体系的等温结晶曲线均呈现出单一结晶峰,但峰形特征存在显著差异。只加入Znst的共混体系结晶峰宽相较于PET变窄,加入HABP与HABP-Znst后共混体系的结晶峰宽持续变窄且PET/HABP-Znst

表现得更为明显,这是因为HABP可以作为有效成核剂加快PET的结晶速率,且复配后HABP-Znst由于可能的协同效应从而大幅缩短结晶时间。图6给出了共混体系在225 °C下相对结晶度随结晶时间变化曲线,通过半结晶时间($t_{1/2}$)的差异来比较加入成核剂后的共混体系结晶速率的变化。

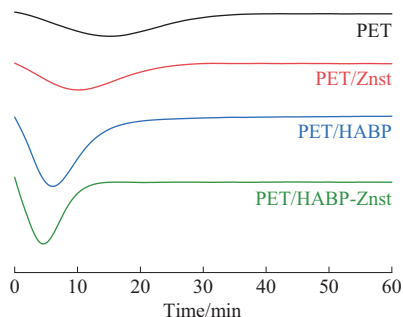


图5 PET及其共混体系在225 °C的等温结晶曲线

Fig. 5 Isothermal crystallization curves of PET and its blends at 225 °C

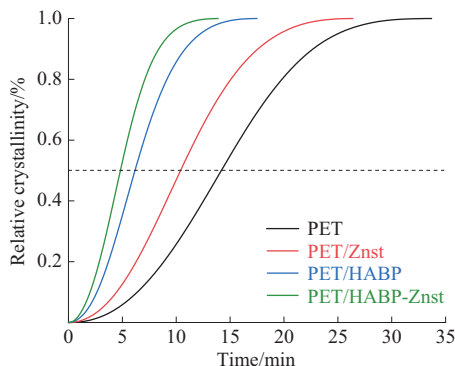


图6 PET及其共混体系在225 °C下相对结晶度随结晶时间变化曲线

Fig. 6 Curves of relative crystallinity of PET and its blends with crystallization time at 225 °C

计算聚合物重均相对结晶度 $X_w(t)$,进一步研究共混体系的等温结晶行为,计算方法见式(3)。

$$X_w(t) = \int_{t_0}^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt / \int_{t_0}^{t_{\infty}} \left(\frac{dH}{dt} \right) dt \quad (3)$$

式中: dH/dt 是 t 温度下聚合物的结晶热流率; t_0 和 t_{∞} 分别表示结晶初始温度及结晶结束时的温度。

通过公式得到共混体系在不同的等温结晶温度下相对结晶度随结晶时间变化曲线如图6所示。从图中可以直接得出 $X_w(t)=0.5$ 即PET及各共混体系的 $t_{1/2}$ 。相较于纯PET,PET/Znst的半结晶时间缩短了3.8 min,这可能归因于Znst的长烷基链的润滑作用降低了分子链运动阻力。加入HABP和HABP-Znst后,共混体系的 $t_{1/2}$ 分别缩短了8.07 min和9.47 min,这是因为HABP的加入能够显著提高PET的结晶速率,且HABP-Znst的加入由于其在

PET基体中分散性的改善以及Znst的润滑作用可能产生的协同效应,使PET的结晶速率得到进一步提高。

为深入探究HABP及其HABP-Znst对PET等温结晶动力学的影响,采用Avrami方程^[25]对其在225℃下的等温结晶过程进一步分析,Avrami方程的表达式见式(4)。

$$\log \{-\ln [1 - X_v(t)]\} = n \log t + \log K \quad (4)$$

式中: n 为Avrami指数, n 值的大小通常表征晶体生长方式; K 为结晶速率常数,通常代表结晶速率的快慢; $X_v(t)$ 为结晶时间 t 时对应的相对结晶度。

假设聚合物球晶增长速率恒定,根据式(4)可以得到 $\log \{-\ln [1 - X_v(t)]\}$ 与 $\log t$ 的关系曲线即等温结晶动力学曲线,所得结果如图7所示,其等温结晶动力学参数记录于表2。

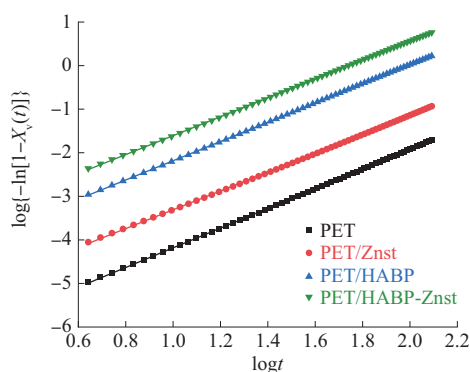


图7 PET及其共混体系在225℃下的等温结晶动力学曲线

Fig. 7 Isothermal crystallization kinetics curves of PET and its blends at 225 °C

表2 PET及其共混体系在225℃下的等温结晶动力学参数

Tab. 2 Isothermal crystallization kinetics parameters of PET and its blends at 225°C

Samples	n	K	$t_{1/2}/\text{min}$
PET	2.26	1.6×10^{-3}	14.26
PET/Znst	2.15	4.2×10^{-3}	10.46
PET/HABP	2.20	1.2×10^{-2}	6.19
PET/HABP-Znst	2.17	2.3×10^{-2}	4.79

Notes: n is avrami index; K is crystallization rate constant; $t_{1/2}$ is half crystallization time.

由图7和表2可以看出,PET及共混体系的等温结晶动力学曲线几乎呈直线。这说明Avrami方程可以较好地描述共混体系的等温结晶过程。从表2可以看出,PET的Avrami指数 n 值为2.26,说明PET主要以二维成核生长,而PET/HABP共混体系的指数 n 均在2.15~2.3范围内,这意味着HABP,HABP-Znst的引入不会改变PET结晶过程中的生长维

数^[26]。PET/Znst, PET/HABP, PET/HABP-Znst的 K 值分别为 4.2×10^{-3} , 1.2×10^{-2} 和 2.3×10^{-2} ,均大于PET的 K 值(1.6×10^{-3})。PET/Znst的 K 值相比纯PET提高约3倍,这可能是因为其长烷基链的润滑作用降低了分子链运动能垒,从而使其结晶速率得到有效提高。HABP和HABP-Znst的加入显著提升了PET的结晶速率。其中,PET/HABP的 K 值提高约8倍,而PET/HABP-Znst的 K 值更是提高约14倍。这是因为HABP的加入为PET基体结晶提供了更多的成核位点,加快分子链重排紧密堆砌,且随着HABP-Znst的加入效果更为显著。这再一次证明了HABP与Znst复配后在PET基体中产生了优异的协同效应,促进其结晶速率大幅加快。

2.2.4 共混体系的 T_m^0 分析

为进一步探究Znst,HABP,HABP-Znst对PET晶体热力学稳定性的影响,共混体系的等温结晶后的熔融温度(T_m)记录在表3中,根据样品的 T_m 和Hoffman-Weeks公式(5)计算样品的 T_m^0 。

$$T_m = \left(1 - \frac{1}{2\beta}\right) T_m^0 + \frac{1}{2\beta} T_c \quad (5)$$

式中: T_c 是样品的等温结晶温度; β 是与晶体结构相关的常数。

将 T_m 对 T_c 进行线性拟合,并将拟合后的曲线外推至 $T_m = T_c$,即可确定样品的 T_m^0 ,如图8所示,数据记录在表3中。

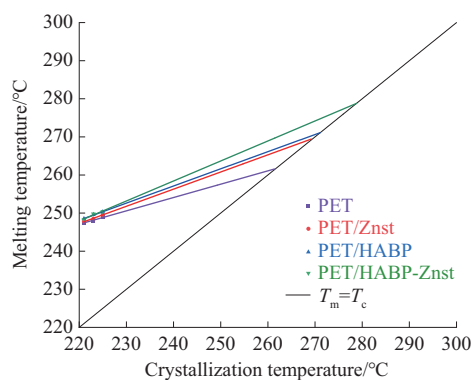


图8 PET及其共混体系的 T_m 与 T_c 变化关系

Fig. 8 Relationship between T_m and T_c changes of PET and its blends

从图8和表3可以看出,相较于PET,PET/Znst的 T_m^0 提高至269.2℃,这可能是因为Znst的长烷基链产生的润滑作用促进了PET分子链在结晶过程中的重排和伸展。当加入HABP和HABP-Znst后,共混体系的 T_m^0 持续升高,其中,PET/HABP的 T_m^0 提高至271.1℃,PET/HABP-Znst的 T_m^0 提高至

表3 PET及其共混体系的等温结晶参数

Tab. 3 Isothermal crystallization parameters of PET and its blends

Samples	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_m^0/^{\circ}\text{C}$
PET	221	247.5	261.4
	223	248.0	
	225	248.9	
PET/Znst	221	247.8	269.2
	223	248.5	
	225	249.6	
PET/HABP	221	248.5	271.1
	223	249.6	
	225	250.3	
PET/HABP-Znst	221	248.3	278.8
	223	249.8	
	225	250.4	

Notes: T_c is isothermal crystallization temperature; T_m is melting temperature; T_m^0 is equilibrium melting temperature.

278.8 °C,这是因为 HABP 作为有效成核剂可以在 PET 基体中为其大幅增加成核位点数量,且由于复配后 HABP 在 ZnSt 存在的情况下在 PET 基体中分散性的改善和 ZnSt 的润滑作用产生的协同作用引导 PET 分子链形成更完善、更稳定的晶体,从而进一步证明 2.2.1 中 PET/HABP 共混体系的 T_m 的提高是由于 T_m^0 的提高了的推测。

2. 3 共混体系的微观形貌分析

图 9 为共混体系的断面形貌图。从图 9a 可以清晰地看出, PET/HABP 断面相对较为粗糙,表面分布有大量凹坑和团聚颗粒,这是因为 HABP 与 PET 基体相容性差导致的局部团聚。而 PET/HABP-Znst 断面(图 9b)光滑平整且无可见团聚体,这归因于复配后 HABP-Znst 在 PET 基体中分散性的改善,从而使其再在受到外力时能够更好分散应力,形成明显的应力集中点的概率降低,进而有效提高 PET 共混体系的韧性。

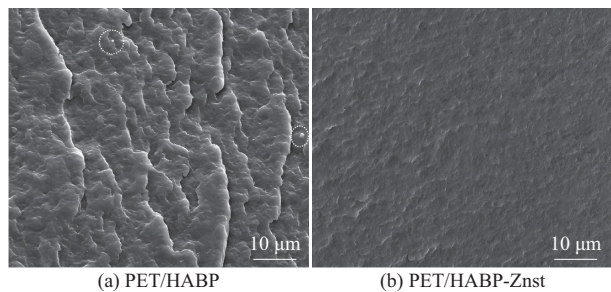


图9 共混体系的断面形貌图

Fig. 9 Fracture morphology of the blends

此外,断面形貌与共混体系 X_c 提升共同证实, HABP 和 ZnSt 复配后通过改善在 PET 基体中的分散性,使其形成更完善的晶体结构,从而获得力学性能更为优异的 PET 材料。

2. 4 共混体系的力学性能分析

图 10 为共混体系的力学性能变化情况,并将拉伸强度、弯曲模量、冲击强度等数据平均值列于表 4 中。相较于 PET,共混体系的拉伸强度均有所提升,但 PET/Znst 的拉伸强度仅提高了 3.3%,而 PET/HABP 与 PET/HABP-Znst 分别提高了 4.7% 和 7.1%。另外,共混体系的弯曲模量、冲击强度的变化趋势与拉伸强度一致。纯 PET 的弯曲模量和冲击强度分别为 1 988.64 MPa 和 1.83 kJ/m², PET/Znst 的弯曲模量和冲击强度提升至 2 111.37 MPa 和 2.01 kJ/m²,而 PET/HABP 与 PET/HABP-Znst 分别提高至 2 478.34 MPa, 2.23 kJ/m² 和 2 502.39 MPa, 2.38 kJ/m²。这一结果表明, ZnSt 的长烷基链在 PET 基体中可能带来的润滑作用优化了分子链取向,降低了分子链运动阻力但其效果有限。而 HABP 作为异相成核剂能够显著促进 PET 的结晶,同时显著提升其晶体结构的规整度与稳定性,为 PET 提供了更多的成核位点,使其分子链的排列更加规整有序,且 HABP-Znst 共混体系中由于 ZnSt 的存在带来的润滑作用且其复配后 HABP 在 PET 基体中分散性的改善,使 PET 共混体系的刚性、韧性均得到显著提升,样品的断面的 SEM 照片也直观地验证了这一结果。

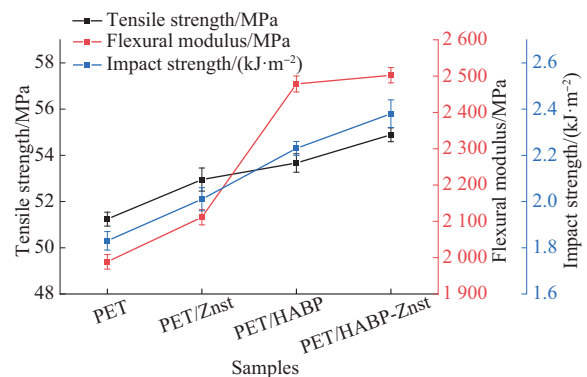


图10 PET及其共混体系的力学性能

Fig. 10 Mechanical properties of PET and its blends

表4 PET及其共混体系的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of PET and its blends

Samples	Tensile strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Impact strength/(kJ·m ⁻²)
PET	51.24	1 988.64	1.83
PET/Znst	52.95	2 111.37	2.01
PET/HABP	53.67	2 478.34	2.23
PET/HABP-Znst	54.89	2 502.39	2.38

3 结论

(1) HABP 与 ZnSt 属于物理复配且 HABP 的加入使 PET 的 T_g , T_{cc} 降低,却可以显著提高其 T_c ,同时,

X_c 随HABP的添加呈现升高的趋势,且在与Znst复配后这一提高更为明显。这说明HABP可以作为PET的有效成核剂提高其结晶性能,且复配后HABP在Znst的存在下在PET基体中分散性的改善与Znst的润滑作用产生的协同作用使其拥有更优异的成核效果。共混体系的成核效率与非等温结晶行为的变化趋势一致。

(2)Avrami方程可以较好地说明PET/HABP共混体系的等温结晶过程,HABP的加入使PET的 $t_{1/2}$ 缩短并显著加快其 K ,在与Znst复配后更为明显。共混体系的 T_m^0 证明了非等温结晶行为中 T_m 的提高是因为其 T_m^0 的提高。

(3)HABP的加入提高了PET晶体结构的规整度与稳定性,从而使其刚性、韧性得到显著提升,且复配后HABP由于Znst的润滑作用和促进HABP在PET基体中的均匀分散两者产生的协同效应,使力学性能提高得更为明显。

参考文献

- [1] ZHANG W, ZHANG H D, YANG Y L, et al. Poly(maleic acid-co-acrylic acid) ionomer as nucleating agent on the crystallization behavior and properties of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Bulletin, 2022, 79(6):3 803–3 827.
- [2] YIN Y, JIANG B, MENG L H. Research on synthesis and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) sulfonate group containing ionomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(10). DOI:10.1002/app.49966.
- [3] 王美珍,赵恬娇,董亚鹏,等.聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为改性的研究进展[J].塑料工业, 2024, 52(7):31–38.
WANG Meizhen, ZHAO Tianjiao, DONG Yapeng, et al. Research progress on modifications of crystallization behaviors of polyethylene terephthalate[J]. China Plastics Industry, 2024, 52(7):31–38.
- [4] ANIS A, ELNOUR A Y, ALAM M A, et al. Aluminum-filled amorphous-PET, a composite showing simultaneous increase in modulus and impact resistance[J]. Polymers, 2020, 12(9). DOI: 10.3390/polym12092038.
- [5] 石雪龙,景旋,夏峰伟,等.不同结晶改性方法对PET结晶性能的影响[J].合成纤维工业, 2024, 47(6):20–24.
SHI Xuelong, JING Xuan, XIA Fengwei, et al. Influence of different crystallization modification methods on crystallization properties of PET[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2024, 47(6):20–24.
- [6] WANG M Z, LIN F H, ZHAO T J, et al. The application of a sodium benzoate salt-nucleating agent in recycled polyethylene terephthalate: Crystallization behavior and mechanism[J]. Molecules, 2024, 30(1). DOI:10.3390/molecules30010037.
- [7] 常玉,夏峰伟,戴志彬,等. PET/片状二氧化硅复合材料的原位聚合及性能表征[J].合成技术及应用, 2022, 37(4):7–11.
CHANG Yu, XIA Fengwei, DAI Zhibin, et al. Insitu polymerization and characterization of PET/silica flake composites[J]. Synthetic Technology & Application, 2022, 37(4):7–11.
- [8] 林江华,武靖博,肖文昊,等.有机酰胺类成核剂的制备及其对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为的影响[J].塑料科技, 2024, 52(7): 125–130.
LIN Jianghua, WU Jingbo, XIAO Wenhao, et al. Preparation of organohydrazide nucleating agents and their effect on crystallization behavior of polyethylene terephthalate[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(7):125–130.
- [9] FENNI S E, SPIGNO M, WANG W, et al. How nucleating particles migration affects the fractionated crystallization of isotactic polypropylene/polystyrene immiscible blends[J]. Thermochimica Acta, 2023, 719. DOI:10.1016/j.tca.2022.179407.
- [10] LEGRAS R, BAILLY C, DAUMERIE M, et al. Chemical nucleation, a new concept applied to the mechanism of action of organic acid salts on the crystallization of polyethylene terephthalate and bisphenol—a polycarbonate[J]. Polymer, 1984, 25(6): 835–844.
- [11] 张雅轩,任亮,马辉,等.酰胺类成核剂己二酸二苯基二酰胺对PBS复合材料性能的影响[J].工程塑料应用, 2024, 52(1): 146–151.
ZHANG Yaxuan, REN Liang, MA Hui, et al. Effect of hydrazide nucleating agent adipic acid diphenyl hydrazide on properties of PBS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 146–151.
- [12] ZHOU S S, SUN Y Y, MA H M, et al. Linear diamides derivative-nucleated biodegradable poly(ethylene succinate) polyester: Crystallization kinetics and aggregated structure manipulated by hydrogen bond interaction[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29(11):3 605–3 617.
- [13] WANG W, SAPERDI A, DODERO A, et al. Crystallization of a self-assembling nucleator in poly(l-lactide) melt[J]. Crystal Growth & Design, 2021, 21(10):5 880–5 888.
- [14] 董亚鹏,赵恬娇,王美珍,等.长链脂肪酸钠/芳基酰胺脂肪酸钠复配成核剂对聚丙烯性能影响研究[J].中国塑料, 2024, 38(6): 60–65.
DONG Yapeng, ZHAO Tianjiao, WANG Meizhen, et al. Effect of long chain fatty acid sodium/sodium arylamide fatty acid compounding nucleating agent on properties of polypropylene[J]. China Plastics, 2024, 38(6):60–65.
- [15] DONG Y P, LIN F H, ZHAO T J, et al. Dispersion and lubrication of zinc stearate in polypropylene/sodium 4-[(4-chlorobenzoyl) amino] benzoate nucleating agent composite[J]. Polymers, 2024, 16(13). DOI:10.3390/polym16131942.
- [16] ZHAO T J, LIN F H, DONG Y P, et al. Lattice matching and microstructure of the aromatic amide fatty acid salts nucleating agent on the crystallization behavior of recycled polyethylene terephthalate [J]. Molecules, 2024, 29(13). DOI:10.3390/molecules29133100.