

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.023

复合成核剂对 PET 结晶性能的影响

胡峰^{1,2}, 陈忠海¹, 陈智军¹, 胡天辉¹, 张海良², 邓如生¹

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412000; 2. 湘潭大学化学学院高分子研究所, 湖南湘潭 411105)

摘要: 设计了改性蒙脱土(MMT)/耐高温润滑剂和改性 MMT/耐高温润滑剂/离子聚合物两个系列复合成核剂, 利用熔融共混法制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/复合成核剂复合体系。运用差示扫描量热分析仪、偏光显微镜、X 射线衍射仪对复合体系的结晶性能进行表征。结果表明, 耐高温润滑剂在一定程度上改善了改性 MMT 在 PET 中的分散性, 使改性 MMT 的异相成核效果更为明显; 当改性 MMT、耐高温润滑剂的添加量均为 1 份时, 使 PET 的结晶峰温度升至 213.32℃, 冷结晶峰温度降低了 4.75℃, 冷结晶峰明显减弱, 结晶速率加快。另一方面, 离子聚合物的引入, 使 PET 的结晶峰温度进一步升高到 216.75~219.25℃, 冷结晶峰温度降低了 5.71~11.85℃, 冷结晶峰进一步减弱, 半峰宽变得更窄, 对 PET 结晶性能的改善更为显著, 尤其是改性 MMT/耐高温润滑剂/氧化聚乙烯蜡复合成核剂对 PET 结晶性能的改善最为全面。此外, 两个系列复合成核剂都起到了细化晶粒的作用, 形成微晶, 并且对 PET 的晶型基本无影响。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 复合成核剂; 结晶性能; 微晶

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0121-06

Effects of Hybrid Nucleating Agent on Crystallization Behaviors of PET

Hu Feng^{1,2}, Chen Zhonghai¹, Chen Zhijun¹, Hu Tianhui¹, Zhang Hailiang², Deng Rusheng¹

(1. Zhuzhou Time New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412000, China; 2. Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Two series of hybrid nucleating agents, modified montmorillonite (MMT)/heat-resistant lubricant and modified MMT/heat-resistant lubricant/ionic polymer were designed, and then PET/hybrid nucleating agent composites systems were prepared by melt blending method. Crystallization behaviors of the composite system was characterized by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscope and X-ray diffraction. The results indicate that heat-resistant lubricant can improve the dispersion of modified MMT in PET to some extent and make modified MMT play a more obvious heterogeneous nucleation effect. When the addition of modified MMT, heat-resistant lubricant is 1 phr respectively, the peak crystallization temperature of PET increases up to 213.32℃, the peak cold crystallization temperature of PET reduces by 4.75℃, the cold crystallization peak weakens, the crystallization rate becomes fast. After introducing the ionic polymer into modified MMT/heat-resistant lubricant, the peak crystallization temperature of PET can further increase up to 216.75~219.25℃, the peak cold crystallization temperature of PET reduces by 5.71~11.85℃, the cold crystallization peak further weakens, the half peak width becomes narrower. The modified MMT/heat-resistant lubricant/ionic polymer can markedly improve the crystallization properties of PET, especially modified MMT/heat-resistant lubricant/oxidized polyethylene wax. In addition, two series of hybrid nucleating agents both play an important role in refining grain, promoting the formation of microcrystalline, and they have little impact on the crystal type of PET.

Keywords: poly(ethylene terephthalate); hybrid nucleating agent; crystallization property; microcrystalline

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有较好的耐热性、耐化学药品性,并且无毒环保,因此在薄膜包装、合成纤维等领域得到广泛的应用。但 PET 存在结晶速率较慢、结晶不完善、加工成型时间长、制品尺寸收缩率较大等问题^[1-4]。因此限制了其在工程领域中的应用。针对这些问题,添加成核剂或结晶促进剂是最简便、最有效的措施之一^[5-6]。陈汉周等^[7]采用醇胺鎗离子对蒙脱土(MMT)进行插层有机化

改性,并通过熔融聚合的方法制备出了 PET/MMT 纳米复合材料,研究表明,有机改性 MMT 在一定程度上改善了 PET 的结晶性能。张庆锋等^[8]采用有机铵插层改性 MMT、对苯二甲酸乙二醇酯为原料,通过原位插层聚合制备 PET/MMT 复合材料,研究

联系人: 邓如生,教授级高工,主要从事工程塑料的制备及改性研究

收稿日期: 2016-09-20

了有机铵插层改性 MMT 含量对 PET 结晶性能的影响,结果表明,复合材料的结晶峰温度随有机铵插层改性 MMT 含量增加而增大。

关于 MMT 改性 PET 的研究较多,但是基于 MMT 的复合成核剂对 PET 的改性研究鲜有报道。笔者采用由含羟基有机胺改性处理 MMT 得到的改性 MMT (DK2) 作为 PET 成核剂,研究了 PET/改性 MMT 复合体系的熔融、结晶性能;为了进一步改善改性 MMT 在 PET 中的分散性,加入不同含量的耐高温润滑剂 (TA-401A),研究耐高温润滑剂添加量对 PET/改性 MMT 复合体系熔融、结晶性能的影响;同时考察了三种离子聚合物沙林树脂 (Surlyn8920)、氧化聚乙烯蜡 (AClyn285P)、聚丙烯酸钾 (K-PAM) 与改性 MMT/耐高温润滑剂组成的复合成核剂对 PET 结晶性能及形态结构的影响,通过对比改性 MMT/耐高温润滑剂和改性 MMT/耐高温润滑剂/离子聚合物两个系列复合成核剂对 PET 结晶性能的改善情况,筛选出一种最有效的复合成核剂,对提高 PET 产品性能,改善其加工特性和进一步拓宽其应用领域都具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET 切片: 纺丝级,中国石化仪征化纤有限责任公司;

抗氧剂: 168,1098,巴斯夫有限公司;

改性 MMT: DK2,浙江丰虹新材料股份有限公司;

耐高温润滑剂: TA-401A,苏州兴泰国光化学助剂有限公司;

沙林树脂: Surlyn8920,美国杜邦公司;

氧化聚乙烯蜡: AClyn285P,霍尼韦尔国际公司;

聚丙烯酸钾: K-PAM,巩义博之源聚合材料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: TDS-35C 型,南京诺达挤出装备有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Netzsch204 F1 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

偏光显微镜 (POM): Mettler FP82HT 型,德国徕卡公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: D8 Discover 型,德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

将 PET 切片放于真空烘箱中,于 120℃ 干燥 6 h,改性 MMT、耐高温润滑剂、沙林树脂、氧化聚乙烯蜡和聚丙烯酸钾于真空烘箱中 45℃ 下干燥 8 h。将干燥好的 PET 切片、成核剂及抗氧剂按表 1 配方设计的比例在高速混合机中混合均匀,然后用双螺杆挤出机熔融挤出、造粒,挤出机各段的温度分别为 230,235,240,245,250,255℃,主机转速为 300 r/min。最后于 120℃ 下干燥 4 h,得到 PET 复合体系样品,其中,改性 MMT/耐高温润滑剂复合成核剂 (3[#]~7[#] 样品用复合成核剂) 简称为复合成核剂 1,改性 MMT/耐高温润滑剂/离子聚合物复合成核剂 (8[#]~10[#] 样品用复合成核剂) 简称为复合成核剂 2。

表 1 不同复合成核剂的 PET 复合体系配方 份

编号	PET	改性 MMT	耐高温润滑剂	沙林树脂	氧化聚乙烯蜡	聚丙烯酸钾	抗氧剂 1098	抗氧剂 168
1 [#]	100	0	0	0	0	0	0.2	0.1
2 [#]	99	1	0	0	0	0	0.2	0.1
3 [#]	99	1	0.5	0	0	0	0.2	0.1
4 [#]	99	1	1	0	0	0	0.2	0.1
5 [#]	99	1	1.5	0	0	0	0.2	0.1
6 [#]	99	1	2	0	0	0	0.2	0.1
7 [#]	99	1	3	0	0	0	0.2	0.1
8 [#]	99	1	1	0.5	0	0	0.2	0.1
9 [#]	99	1	1	0	0.5	0	0.2	0.1
10 [#]	99	1	1	0	0	0.5	0.2	0.1

1.4 性能测试

DSC 测试: 样品的全部测试过程均在氮气保护下进行。称取 5~8 mg 样品,将样品在 270℃ 下熔融 3 min,用液氮淬冷,将淬冷的样品升温至 290℃,降至常温,再升温至 290℃,升降温速率均为 10℃/min。

POM 测试: 将样品放置在热台上加热至熔融,压成薄膜,按 1℃/min 的降温速率,在 POM 下观察样品熔体冷却结晶过程中的晶体形态。

WAXD 测试: 在平板硫化机上将样品压成薄膜,并将薄膜样品在 135℃ 热处理 1 h,常温下对薄膜样品进行扫描,扫描角度 2θ 范围为 5°~40°,扫描速率为 5°/min。

2 结果与讨论

2.1 复合成核剂 1 对 PET 熔融、结晶性能的影响

按表 1 中 3[#]~7[#] 配方,向 PET/改性 MMT 复合体系中分别添加质量分数为 0.5%,1%,1.5%,2% 和 3% 的耐高温润滑剂,对 PET/复合成核剂 1 复合体系 (3[#]~7[#] 样品) 进行 DSC 测试。纯 PET (1[#]

样品)、PET/改性 MMT 复合体系(2[#]样品)和 PET/复合成核剂 1 复合体系(3[#]~7[#]样品)的 DSC 测试结果如图 1~图 3 所示,相应的熔融和结晶参数列于表 2。

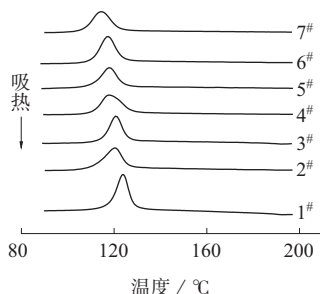


图 1 样品的第一次升温曲线

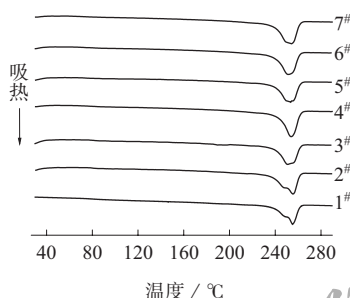


图 2 样品的第二次升温曲线

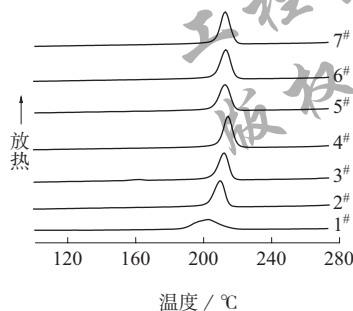


图 3 样品的降温曲线

表 2 样品的熔融和结晶参数

编号	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{cc} / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	$D / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
1 [#]	82.85	123.58	255.08	39.41	203.44	12.04	43.22
2 [#]	79.00	120.33	255.69	40.66	209.86	6.11	45.74
3 [#]	78.89	119.80	253.02	40.49	212.01	5.86	45.49
4 [#]	78.85	118.83	253.90	43.38	213.32	5.66	46.97
5 [#]	78.21	118.04	253.62	44.21	212.58	5.81	45.32
6 [#]	77.36	117.28	253.85	43.40	213.08	5.91	47.31
7 [#]	76.80	114.47	254.58	45.27	212.68	5.70	47.68

注: T_g 为玻璃化转变温度, T_{cc} 为冷结晶峰温度, T_m 为熔点, ΔH_m 为熔融焓, T_{mc} 为结晶峰温度, D 为结晶峰半峰宽, ΔH_c 为结晶焓。

从图 1~图 3 和表 2 可以看出,与纯 PET(1[#]样品)相比, PET/改性 MMT 复合体系(2[#]样品)的 T_{mc} 升高至 209.86 $^{\circ}\text{C}$, D 变窄,结晶速率加快;同时其 T_{cc} 降低了 3.25 $^{\circ}\text{C}$,冷结晶峰在一定程度上减弱,

说明 2[#]样品在高温下具有较快的结晶成核速度^[9]。此外,向 2[#]样品中加入耐高温润滑剂后,与 1[#]样品相比, PET/复合成核剂 1 复合体系(3[#]~7[#]样品)的 T_{mc} 升至 213 $^{\circ}\text{C}$ 左右, T_{cc} 降低了 3.78~9.11 $^{\circ}\text{C}$, D 变得更窄,结晶速率加快。当耐高温润滑剂的添加量为 1 份时,对 4[#]样品的 T_{mc} 和 D 改善较为理想,使 PET 的 T_{mc} 升至 213.32 $^{\circ}\text{C}$, T_{cc} 降低了 4.75 $^{\circ}\text{C}$, D 最窄;随着高温润滑剂添加量继续增加,对 T_{mc} 和 D 的影响不大;同时, PET/复合成核剂 1 复合体系(3[#]~7[#])的 T_{cc} 随耐高温润滑剂添加量的增加向低温方向移动,并且熔融峰由双峰转变为较为尖锐的单峰^[10],熔融峰出现双峰主要是由于结晶不完善导致的^[11],而耐高温润滑剂的加入改善了改性 MMT 在 PET 基体中的分散,使改性 MMT 的异相成核效果更为突出,并在一定程度上使体系结晶更加完善;同时,因为耐高温润滑剂是一种长碳链酯类化合物,其加入使 PET/复合成核剂 1 复合体系(3[#]~7[#]样品)的 T_g 比 PET/改性 MMT 复合体系(2[#]样品)降低了 0.11~2.2 $^{\circ}\text{C}$,并使 3[#]~7[#]样品的冷结晶峰明显减弱。

半结晶时间是评价聚合物结晶性能的另一个参数,它是聚合物的相对结晶度达到 50% 时所花费的时间。通常,以半结晶时间的倒数值作为表征结晶速率的参数。在 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温速度下,纯 PET(1[#]样品)、PET/改性 MMT 复合体系(2[#]样品)和 PET/复合成核剂 1 复合体系(3[#]~7[#]样品)非等温结晶时,其相对结晶度随时间的变化曲线如图 4 所示。

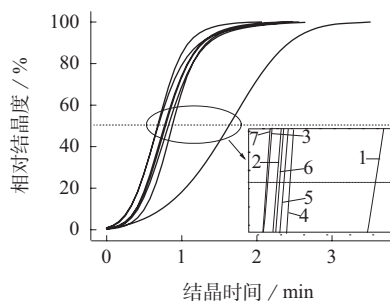


图 4 样品的相对结晶度与时间的关系曲线

从图 4 可知,所有的结晶曲线均呈现出类似的“S”型,表明降温速度对结晶有阻滞作用。不管是加入改性 MMT 还是加入复合成核剂 1,与 1[#]样品相比,2[#]~7[#]样品的结晶曲线均明显迁移至结晶时间较短的区域内,并且,半结晶时间的倒数值由 1[#]样品的 0.61 min^{-1} 变为 1.15~1.49 min^{-1} ,升高 1 倍

左右,表明复合体系具有更快的结晶速率,并且耐高温润滑剂的加入量对复合体系结晶速率提升的幅度影响不大。

2.2 复合成核剂 2 对 PET 熔融、结晶性能的影响

为进一步改善 PET 的结晶性能,设计了表 1 中 8[#]~10[#] 三种配方,用三种复合成核剂 2 对 PET 进行改性,并对 PET/复合成核剂 2 复合体系(8[#]~10[#] 样品)进行 DSC 测试。纯 PET(1[#] 样品)、PET/复合成核剂 1 复合体系(4[#] 样品)及 PET/复合成核剂 2 复合体系(8[#]~10[#] 样品)的 DSC 一次、二次升温及降温曲线如图 5~图 7 所示,相应的熔融和结晶参数列于表 3。

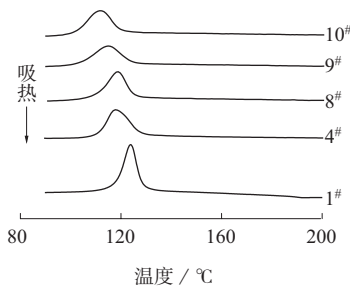


图 5 样品的第一次升温曲线

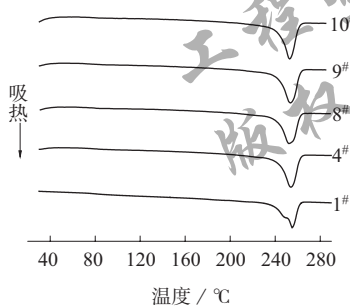


图 6 样品的第二次升温曲线

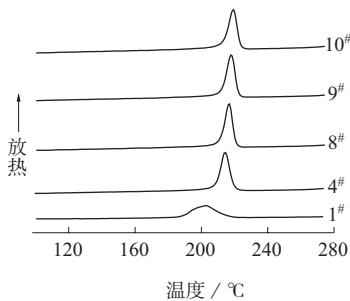


图 7 样品的降温曲线

从图 5、图 6、图 7 和表 3 可知,三种离子聚合物的引入使 PET/复合成核剂 2 复合体系(8[#]~10[#])的 T_{mc} 进一步升高到 216.75~219.25℃,其中氧化聚乙烯蜡和聚丙烯酸钾两种离子聚合物的引入(9[#], 10[#] 样品)对 T_{mc} 的改善效果最佳,其 T_{mc} 分别达到

表 3 样品的熔融和结晶参数

编号	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{mc}/^\circ\text{C}$	$D/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
1 [#]	82.85	123.58	255.08	39.41	203.44	12.04	43.22
4 [#]	78.85	118.83	253.90	43.38	213.32	5.66	46.97
8 [#]	77.84	117.87	252.35	44.35	216.75	4.59	46.96
9 [#]	76.91	114.94	253.61	48.52	217.99	4.95	48.23
10 [#]	77.47	111.73	252.91	46.35	219.25	5.03	48.36

注:符号含义同表 2。

了 217.99℃和 219.25℃,进一步提高了 PET 的高温成核能力; D 变得更窄,结晶速率明显增加;与 1[#] 样品相比,8[#]~10[#] 样品的 T_{cc} 降低了 5.71~11.85℃,冷结晶峰减弱,氧化聚乙烯蜡和聚丙烯酸钾两种离子聚合物的加入,使 9[#], 10[#] 样品的 T_{cc} 分别降为 114.94℃和 111.73℃。同时,因为离子聚合物是一种长碳链羧酸类聚合物,其在一定程度上起到了结晶促进剂的作用,使 8[#]~10[#] 样品的 T_g 降低的同时,提高了其结晶的完善度。总体来说,与复合成核剂 1 相比,复合成核剂 2 对 PET 结晶性能的改善更加显著,进一步升高了 T_{mc} ,降低了 T_{cc} ,窄化了结晶峰,其中氧化聚乙烯蜡和聚丙烯酸钾对复合体系结晶性能的改善最佳。

在 10℃/min 的降温速度下,纯 PET(1[#] 样品)、PET/复合成核剂 1 复合体系(4[#] 样品)及 PET/复合成核剂 2 复合体系(8[#]~10[#] 样品)非等温结晶时相对结晶度随结晶时间的变化曲线如图 8 所示。

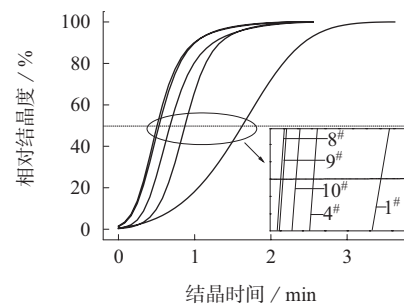


图 8 样品的相对结晶度与结晶时间的关系曲线

由图 8 可知,所有的结晶曲线均呈现出类似的“S”型,表明降温速度对结晶有阻滞作用。同时从图 8 可以看出,与 1[#] 样品相比,三种离子聚合物的加入,使 8[#]~10[#] 样品的半结晶时间的倒数由 0.61 min⁻¹ 变为 1.49~1.94 min⁻¹,升高两倍以上;与 4[#] 样品相比,8[#]~10[#] 样品的半结晶时间的倒数由 1.15 min⁻¹ 变为 1.49~1.94 min⁻¹,半结晶时间的倒数进一步升高。其中当离子聚合物是沙林树脂、氧化聚乙烯蜡(8[#], 9[#] 样品)时,其半结晶时间的倒数分别为 1.94 min⁻¹, 1.86 min⁻¹,加快了复合体

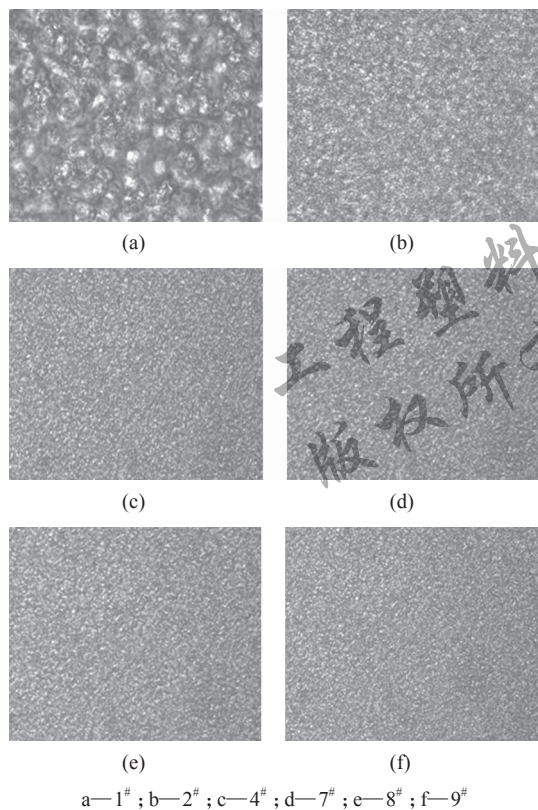
系的结晶速率,沙林树脂和氧化聚乙烯蜡两种离子聚合物的效果最为突出。

综合图 5~图 8 和表 3 可知,沙林树脂、氧化聚乙烯蜡、聚丙烯酸钾三种离子聚合物与改性 MMT/耐高温润滑剂复合后,改性 MMT/耐高温润滑剂/氧化聚乙烯蜡复合成核剂对 PET 结晶性能的改善最为全面。

2.3 复合成核剂对 PET 结晶形态的影响

(1) POM 分析。

在 POM 下观察纯 PET (1[#] 样品)、PET/ 改性 MMT 复合体系 (2[#] 样品)、PET/ 复合成核剂 1 复合体系 (4[#], 7[#] 样品)、PET/ 复合成核剂 2 复合体系 (8[#], 9[#] 样品) 的结晶形态,结果如图 9 所示。



a—1[#]; b—2[#]; c—4[#]; d—7[#]; e—8[#]; f—9[#]

图 9 样品的 POM 照片 (×400)

由图 9a 可以看出,1[#] 样品的晶粒尺寸较大,且分布不均。与 1[#] 样品 (图 9a) 相比,2[#] 样品 (图 9b),4[#] 样品 (图 9c),7[#] 样品 (图 9d),8[#] 样品 (图 9e) 和 9[#] 样品 (图 9f) 的晶粒尺寸都明显减小,分布更为均匀,并且无法明显分辨出球晶的黑十字消光特征,表明加入复合成核剂使 PET 在结晶过程中晶粒的数目增多,晶粒的尺寸减小,晶粒分布均匀;与单一改性 MMT 作为 PET 成核剂的样品 (2[#] 样品) 相比,复合成核剂 1 和复合成核剂 2 两个系列的复

合成核剂的样品 (4[#], 7[#], 8[#], 9[#] 样品) 进一步细化了晶体尺寸,即两个系列的复合成核剂均对 PET 的结晶过程起到了细化晶粒的作用,破坏了球晶的完善性,形成了微晶^[12-14]。

(2) WAXD 分析。

对纯 PET (1[#] 样品)、PET/ 改性 MMT 复合体系 (2[#] 样品)、PET/ 复合成核剂 1 复合体系 (4[#], 7[#] 样品)、PET/ 复合成核剂 2 复合体系 (8[#], 9[#] 样品) 薄膜在 135℃ 下热处理 1 h,测定其完全结晶后的 WAXD 谱图,如图 10 所示。

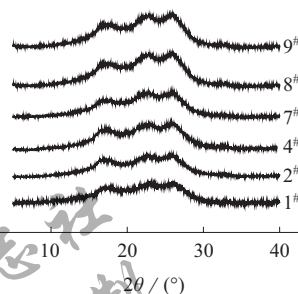


图 10 样品的 WAXD 图谱

由文献[15]可知, PET 结晶属三斜晶系, WAXD 峰形的变化与体系的结晶完善情况和晶核尺寸大小有关。由图 10 可知,半结晶性 PET 样品 (1[#] 样品) 在 $2\theta=17^\circ, 23^\circ, 26^\circ$ 附近出现 3 个较为明显的衍射峰,分别对应 (011), (110) 和 (100) 晶面。同时,可观察到在 PET 中加入复合成核剂 1 和复合成核剂 2 后,衍射峰的位置均未发生明显变化,说明两个系列的复合成核剂对 PET 的晶型基本上无影响;与 1[#] 样品相比,加入复合成核剂 1 或复合成核剂 2 后的 4[#], 7[#]~9[#] 样品的衍射峰都在一定程度上变锐,意味着晶片厚度增大,结晶度提高,其中添加氧化聚乙烯蜡的 8[#], 9[#] 样品的衍射峰最为尖锐,说明此 PET/ 复合成核剂 2 复合体系的结晶性最好,结晶最为完善。

3 结论

(1) 耐高温润滑剂的引入在一定程度上改善了改性 MMT 在 PET 基体中的分散,使改性 MMT 的异相成核效果更为突出,与纯 PET (1[#] 样品) 相比, PET/ 复合成核剂 1 复合体系 (3[#]~7[#] 样品) 的 T_m 升至 213℃ 左右, T_c 降低了 3.78~9.11℃,冷结晶峰明显减弱;与纯 PET 相比,半结晶时间的倒数数值升高 1 倍左右,结晶速率加快,复合体系结晶更为完善。

(2) 离子聚合物的加入使 PET/ 复合成核剂 2

复合体系的 T_{mc} 达到 $216.75 \sim 219.25^\circ\text{C}$, T_{cc} 降低了 $5.71 \sim 11.85^\circ\text{C}$, 冷结晶峰进一步减弱, D 变得更窄; 与纯 PET 相比, 半结晶时间的倒数值升高 2 倍左右, 结晶速率加快, 提高了复合体系结晶的完善度。整体来说, 与复合成核剂 1 相比, 复合成核剂 2 对 PET 结晶改性的效果更优, 尤其是加入氧化聚乙烯蜡的复合成核剂对 PET 结晶性能的改善最为全面。

(3) 复合成核剂 1 和复合成核剂 2 都在一定程度上使 PET 的晶粒尺寸减小, 分布更均匀, 即起到了细化晶粒作用, 同时对 PET 的晶型基本没有影响。

参考文献

- [1] 汤先文, 郭卫红, 李滨耀, 等. 国内外 PET 合金研究动态 [J]. 国外塑料, 2005, 23(3): 36-40.
Tang Xianwen, Guo Weihong, Li Binyao, et al. Developments of PET alloy[J]. World Plastics, 2005, 23(3): 36-40.
- [2] 卢攀峰, 阎修维, 刘敏, 等. PET 改性研究进展及应用现状 [J]. 中国塑料, 2008(10): 1-6.
Lu Panfeng, Yan Xiuwei, Liu Min, et al. Research progress in modification of PET and its application[J]. China Plastics, 2008(10): 1-6.
- [3] 周理水. PET 塑料的改性及应用 [J]. 塑料, 2000, 29(5): 32-36.
Zhou Lishui. Modification of PET plastics and its application[J]. Plastics, 2000, 29(5): 32-36.
- [4] 胡小明, 王晓艳, 刘璐, 等. PET 结晶速率的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2010(1): 23-26.
Hu Xiaoming, Wang Xiaoyan, Liu Lu, et al. Research progress in crystallization rate for PET[J]. Plastics Additives, 2010(1): 23-26.
- [5] 祝爱兰. 成核剂在 PET 结晶中的应用 [J]. 聚酯工业, 2011, 24(5): 1-5.
Zhu Ailan. Application of nucleating agents to polyester crystallization[J]. Polyester Industry, 2011, 24(5): 1-5.
- [6] 邵奇, 张隐西, 张样福, 等. NaCl/PEO 成核剂对玻纤增强 PET 力学性能及结晶性能的影响 [J]. 中国塑料, 2003, 17(12): 14-18.
Gao Qi, Zhang Yinxi, Zhang Xiangfu, et al. Effects of NaCl/PEO on crystallization and mechanical properties of glass fiber reinforced polyethylene terephthalate composites[J]. China Plastics, 2003, 17(12): 14-18.
- [7] 陈汉周, 刘钦甫, 赵庆章, 等. 改性黏土对 PET 纳米复合材料结晶性能的影响 [J]. 中国矿业大学学报, 2007, 36(5): 701-706.
Chen Hanzhou, Liu Qinfu, Zhao Qingzhang, et al. Effects of modified clay on the crystallization property of PET / clay nanocomposites[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(5): 701-706.
- [8] 张庆峰, 黄志明, 包永忠, 等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 蒙脱土复合物的制备与表征 [J]. 中国塑料, 2004(3): 27-30.
Zhang Qingfeng, Huang Zhiming, Bao Yongzhong, et al. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) / montmorillonite composite[J]. China Plastics, 2004(3): 27-30.
- [9] 刘晓冬. PET 用结晶成核剂的研究进展 [J]. 化学工程师, 2009(12): 51-53.
Liu Xiaodong. Research progress of nucleating agent for polyethylene terephthalate[J]. Chemical Engineer, 2009, (12): 51-53.
- [10] 陈彦, 徐懋, 李育英. 成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶的影响 [J]. 高分子学报, 1999(1): 7-14.
Chen Yan, Xu Mao, Li Yuying. Effects of nucleating agent and nucleation promoter on the crystallization of polyethylene terephthalate[J]. Acta Polymerica Sinica, 1999(1): 7-14.
- [11] 李学知, 詹超, 戴文利. BU 成核剂对聚乳酸结晶行为的影响研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(4): 77-80.
Li Xuezhi, Zhan Chao, Dai Wenli. Study on the effects of nucleating agent on crystallization behavior of poly(lactic acid)[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4): 77-80.
- [12] Haubruge H G, Daussin R, Jonas A M, et al. Epitaxial nucleation of poly(ethylene terephthalate) by talc: Structure at the lattice and lamellar[J]. Macromolecules, 2003, 36: 4452-4456.
- [13] Mai J H, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of nano- CaCO_3 / bato-nucleated ethylene-propylene random copolymer composites[J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(9): 739-749.
- [14] Bhimaraj P, Yang H, Siegel R W, et al. Crystal nucleation and growth in poly(ethylene terephthalate) / alumina-nanoparticle composites[J]. Applied Polymer Science, 2007, 106: 4233-4240.
- [15] Kim B, Lee S H, Lee D, et al. Crystallization kinetics of maleated polypropylene / clay hybrids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43: 6082-6089.

(上接第 79 页)

2011.

Qu Huachang. Plastics molding technology and mould design[M]. Beijing: High Education Press, 2011.

- [12] 李细章, 李文晋. 弯销内侧抽芯注塑模设计 [J]. 机械, 2010, 37(10): 62-64.

Li Xizhang, Li Wenjin. Injection mould design for inside core-pulling using bending pin[J]. Machinery, 2010, 37(10): 62-64.

- [13] 齐晓杰. 塑料成型工艺与模具设计 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2013.

Qi Xiaojie. Plastics molding technology and mould design[M]. Beijing: China Machine Press, 2013.