

聚苯乙烯-*b*-聚 2(5)-乙烷基对(间)苯二甲酸二钠嵌段 共聚物的合成及其对 PET 结晶行为的影响*

徐一丁 沈志豪** 范星河 周其凤**

(北京分子科学国家实验室 高分子化学与物理教育部重点实验室 北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘 要 通过原子转移自由基聚合合成了线形及三臂聚苯乙烯-*b*-聚 2(5)-乙烷基对(间)苯二甲酸二钠嵌段共聚物,通过凝胶渗透色谱、核磁共振和热失重表征证实得到了结构明确、分散度较窄的嵌段共聚物成核剂. 采用熔融共混的方法制得聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与成核剂共混样品. 采用差示扫描量热仪与一维 X 射线衍射仪研究了 PET 及添加成核剂后 PET 的非等温结晶过程,对不同结构和组成成核剂的成核效果进行对比研究,结果表明所合成的一系列共聚物都能有效改善 PET 结晶过程,同时还能有效保持 PET 分子量.

关键词 PET, 成核剂, 嵌段共聚物

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种性能优良的热塑性塑料,具有较好的耐热性、抗蠕变性、耐疲劳性、电绝缘性及耐化学药品性,被广泛用于纤维、包装瓶和薄膜. 由于 PET 分子中存在的大量苯环使其结晶变慢,在加工过程中需要耗费更多的能源,限制了它在工程塑料领域的应用. 添加成核剂是一种最为有效的改善 PET 结晶能力的方法. PET 的成核剂主要有 3 大类:无机类成核剂、有机类成核剂和高分子成核剂. 无机类成核剂主要有金属碳酸盐、二氧化硅、黏土等^[1-5],一般为异相成核机理. 有机类成核剂主要为小分子羧酸盐和二胺类物质^[6, 7],通过高温下与 PET 之间的化学反应加速 PET 结晶. 高分子类成核剂主要为离子型聚合物^[8],如商品化的 Surlyn、Acylm 等系列产品,其成核机理与有机小分子类似. 目前,国内 PET 工程塑料的工业化研究仍处于探索阶段,实现工业化的厂家不多,规模与种类也较少,因此改善 PET 结晶行为的研究有比较重要的理论和实际意义.

本文设计合成了一系列聚苯乙烯-*b*-聚 2(5)-乙烷基对(间)苯二甲酸二钠的嵌段共聚物,将其作为 PET 成核剂与 PET 进行熔融共混. 通过差示扫描量热(DSC)比较研究了成核剂结构、组成对 PET 结晶能力的影响,通过黏度测定比较了成核剂对 PET 分子量的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

苯乙烯(使用前减压蒸馏);四氢呋喃(THF,使用前 CaH₂ 回流干燥 8 h);氯苯(依次用浓硫酸、水、碳酸氢钠水溶液、水洗涤,分液除去水相,有机相在 CaH₂ 存在下回流 8 h 后蒸出);2-乙烷基对苯二甲酸与 5-乙烷基间苯二甲酸的合成按照文献中的方法^[9, 10];PET($[\eta] = 0.64$ dL/g,仪征化纤公司);其它化学试剂均为市售分析纯.

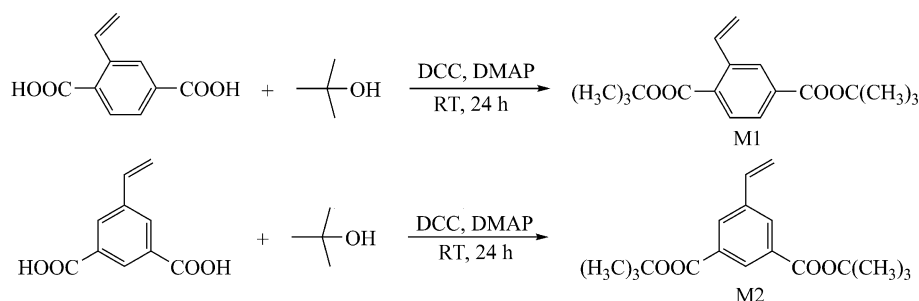
1.2 单体 2-乙烷基对苯二甲酸二叔丁酯(M1)与 5-乙烷基间苯二甲酸二叔丁酯(M2)的合成

如示意图 1 所示,单体 M1 通过 DCC 反应合成得到,具体合成步骤如下:在 100 mL 圆底烧瓶中加入 2-乙烷基对苯二甲酸 1.92 g(10 mmol)、*N,N'*-二环己基碳酰亚胺(DCC) 10.6 g(50 mmol)、叔丁醇 2.22 g(30 mmol)、*N,N'*-对二甲氨基吡啶(DMAP) 0.12 g(1.0 mmol)及干燥过的二氯甲烷 50 mL,在 25℃ 下搅拌 24 h. 过滤除去不溶物,滤液旋干,以二氯甲烷为洗脱剂,通过硅胶柱色谱分离得到浅黄色液体 1.50 g,产率 50%.

1.3 聚 2-乙烷基对苯二甲酸二叔丁酯(PM1)的合成

单体 M1 的均聚物 PM1 合成方法如下:在聚合管中加入 M1 3.04 g(10 mmol)、*N,N',N',N''*,*N''*-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA) 17.3 mg

* 庆祝沈家骢院士 80 华诞专稿;2011-01-19 收稿,2011-02-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 20634010)资助课题;** 通讯联系人,
E-mail: zshen@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn



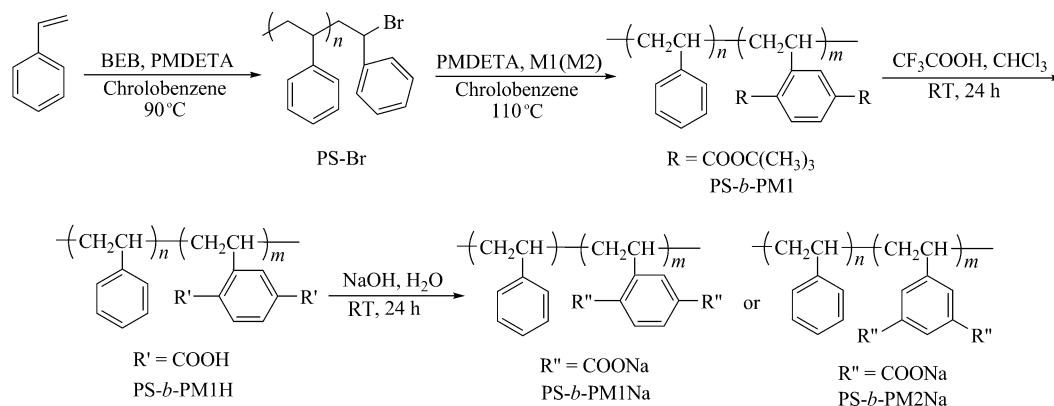
Scheme 1 Synthetic routes of M1 and M2

(0.10 mmol)、1-溴乙苯 (BEB) 18.2 mg (0.10 mmol)、CuBr 14.5 mg (0.10 mmol) 及干燥的氯苯 12.00 g. 经过 3 次液氮冷冻—抽真空—通氮气循环将聚合管熔封, 于 110℃ 油浴中聚合 8 h. 将聚合管置于冰水中淬冷终止聚合, 打开聚合管, 加入 30 mL THF 稀释, 聚合物溶液经碱性氧化铝柱滴入 500 mL 甲醇中, 得到白色沉淀 PM1 1.93 g,

产率 62%. 用类似的合成方法得到聚苯乙烯 (PS).

1.4 嵌段共聚物成核剂的合成

如示意图 2 所示, 共聚物的合成分为 4 步: 首先合成聚苯乙烯大分子引发剂, 然后合成苯乙烯与单体 M1, M2 的嵌段共聚物, 经过脱保护与碱化制得目标聚合物.

Scheme 2 Synthetic routes of PS-*b*-PM1Na and PS-*b*-PM2Na

在聚合管中加入苯乙烯 1.04 g (10 mmol)、PMDETA 17.3 mg (0.10 mmol)、BEB 18.2 mg (0.10 mmol)、CuBr 14.5 mg (0.10 mmol) 及干燥的氯苯 5.00 g. 经过 3 次液氮冷冻—抽真空—通氮气循环将聚合管熔封, 于 90℃ 油浴中聚合 24 h. 将聚合管置于冰水中淬冷终止聚合, 打开聚合管, 加入 20 mL THF 稀释, 聚合物溶液经碱性氧化铝柱滴入 300 mL 甲醇中, 得到白色沉淀 PS-Br 0.60 g, 产率 59%, 过滤, 干燥待用.

在聚合管中加入聚苯乙烯大分子引发剂 0.60 g ($M_n = 6.2 \times 10^3$, PDI = 1.05, 0.10 mmol)、单体 M1 1.50 g (5.0 mmol)、PMDETA 17.3 mg (0.10 mmol)、CuBr 14.5 mg (0.10 mmol) 及干燥的氯苯 5.00 g. 经过 3 次液氮冷冻—抽真空—通氮气循环将聚合管熔封, 于 110℃ 油浴中

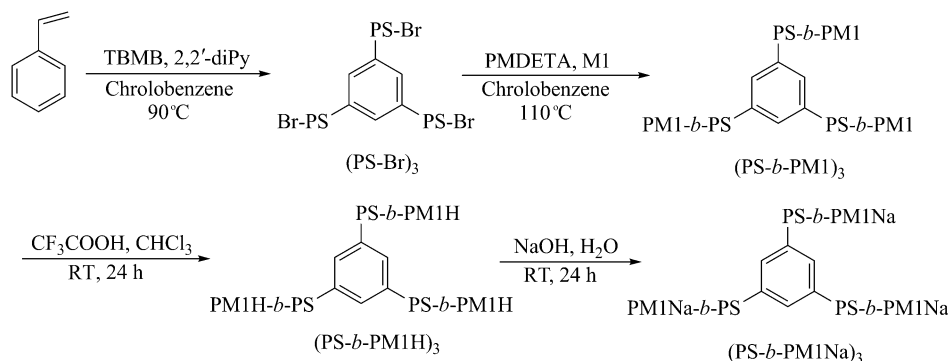
聚合 24 h. 将聚合管置于冰水中淬冷终止聚合, 打开聚合管, 加入 30 mL THF 稀释, 聚合物溶液经碱性氧化铝柱滴入 500 mL 甲醇中, 得到白色沉淀, 过滤, 所得固体经多次 THF 溶解, 甲醇沉淀以除去少量未反应的大分子引发剂, 得到嵌段共聚物 PS-*b*-PM1 1.20 g, 产率 57%.

将 1.20 g PS-*b*-PM1 溶于 100 mL 干燥的三氯甲烷中, 缓慢滴加总计 20 mL 三氟乙酸, 混合液在室温下继续搅拌 24 h. 反应结束后旋蒸除去溶剂, 剩余固体用乙醚洗涤 3 次, 干燥, 得到 PS-*b*-PM1H 0.50 g, 产率 54%.

将 0.50 g PS-*b*-PM1H、1.00 g NaOH 与 30 mL 水混合, 在室温下搅拌 24 h. 将混合液滴入 100 mL 甲醇中, 过滤得到 PS-*b*-PM1Na 0.48 g, 产率 86%.

通过类似的合成方法得到单体 M2 为原料的成核剂。

如示意图 3 所示,通过 4 步反应得到三臂嵌段共聚物,具体的合成方法如下:在聚合管中加入苯乙烯 1.04 g (10 mmol)、2,2'-联吡啶 (2,2'-diPy) 0.14 g (0.90 mmol)、1,3,5-三(溴甲基)苯 (TBMB) 31.3 mg (0.10 mmol)、CuBr 43.5 mg



Scheme 3 Synthetic route of $(\text{PS-}b\text{-PM1Na})_3$

在聚合管中加入 $(\text{PS-Br})_3$ 0.50 g ($M_n = 4.9 \times 10^3$, $\text{PDI} = 1.10$, 0.10 mmol)、单体 M1 1.52 g (5.0 mmol)、PMDETA 17.3 mg (0.10 mmol)、CuBr 14.5 mg (0.10 mmol) 及干燥的氯苯 5.00 g. 经过 3 次液氮冷冻—抽真空—通氮气循环将聚合管熔封,于 110℃ 油浴中聚合. 将聚合管置于冰水中淬冷终止聚合,打开聚合管,加入 30 mL THF 稀释,聚合物溶液经碱性氧化铝柱滴入 500 mL 甲醇中,得到白色沉淀,过滤,所得固体经多次 THF 溶解、甲醇沉淀以除去少量未反应的大分子引发剂,得到 $(\text{PS-}b\text{-PM1})_3$ 1.33 g,产率 66%.

后两步用类似将 $\text{PS-}b\text{-PM1}$ 转变为 $\text{PS-}b\text{-PM1Na}$ 的方法将 $(\text{PS-}b\text{-PM1})_3$ 制成 $(\text{PS-}b\text{-PM1Na})_3$.

1.5 PET 与成核剂的共混

PET 树脂在 130℃ 下真空干燥 10 h,成核剂在 80℃ 下真空干燥 10 h 后,将成核剂按 1.0% 质量百分比与 PET 于微量双螺杆挤出机中熔融共混,设定温度为 280℃,混合 10 min 后挤出,制得改性后试样.不添加成核剂的 PET 样品经相同处理进行对比实验.

1.6 分析表征

$^1\text{H-NMR}$ 图谱由 Varian 300 MHz 核磁仪获得,以 CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标;热失重 (TGA) 曲线由 TA SDT Q600 仪器得到,在氮气气氛下,

(0.30 mmol) 及干燥的氯苯 5.00 g. 经过 3 次液氮冷冻—抽真空—通氮气循环将聚合管熔封,于 90℃ 油浴中聚合 24 h. 将聚合管置于冰水中淬冷终止聚合,打开聚合管,加入 20 mL THF 稀释,聚合物溶液经碱性氧化铝柱滴入 300 mL 甲醇中,过滤,干燥,得到 $(\text{PS-Br})_3$ 0.50 g,产率 49%.

以 10 K/min 的速率升温;DSC 曲线由 TA DSC Q100 仪器得到,在氮气气氛下,约 5 mg 样品先以 40 K/min 的速率升温至 300℃,恒温 5 min 消除热历史,然后以 10 K/min 的速率降至室温;凝胶渗透色谱 (GPC) 曲线由 Waters 2410 仪器得到,以 THF 为流动相,单分散聚苯乙烯为标样;质谱数据由 Billflex III 型 MALDI-TOF 质谱仪测得;聚合物溶液黏度以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷 (质量比 1:1) 为溶剂,在 25.0℃ 下用乌氏黏度计测得,试样浓度约为 0.50 g/dL,用一点法公式计算特性黏数.一维广角 X 射线衍射 (1D WAXD) 所用仪器为 Philips X'Pert Pro 衍射仪,X 射线源 ($\text{CuK}\alpha$) 由陶瓷光管产生,X 射线波长为 0.154 nm,仪器配有 X'celerator 检测器、Anton Parr TTK 450 热台以及 TCU-100 温度控制装置,样品台平行放置,扫描范围为 2° 到 35° ,升降温速率为 10 K/min.

2 结果和讨论

2.1 聚合物的合成与表征

2.1.1 聚苯乙烯大分子引发剂的表征

如图 1 所示,通过 GPC 测得聚苯乙烯大分子引发剂的流出曲线,由于 GPC 所使用标样即为线型聚苯乙烯,故认为测得数据即聚苯乙烯大分子引发剂的实际分子量;对于三臂大分子引发剂,由于其流体力学体积比线形聚合物低,故其 GPC 分

子量小于实际分子量,实验中使用 MALDI-TOF 质谱测定这类大分子引发剂的实际分子量.

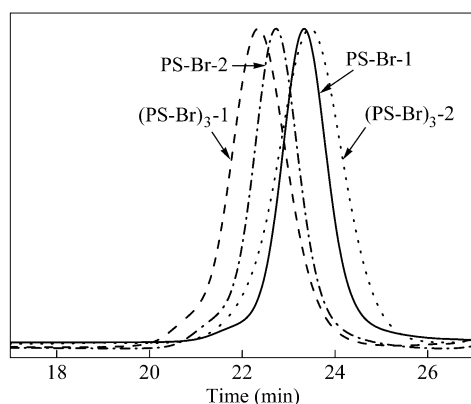


Fig. 1 GPC curves of PS-Br-1, PS-Br-2, $(\text{PS-Br})_3-1$ and $(\text{PS-Br})_3-2$

2.1.2 嵌段共聚物组成的确定

在合成过程中,脱保护与碱化反应对聚合物主链没有影响,成核剂前体 PS-*b*-PM1 等嵌段共聚物的重复单元数(n , m)与最终成核剂的相同.

如图 2 所示,聚 2-乙基对苯二甲酸二叔丁酯(PM1)的热失重曲线在 230℃ 附近出现失重,失重百分数为 36%,通过分子量缺失(聚合物重复单元分子量为 304,失重 36% 即 $304 \times 36\% = 109$,与两个叔丁基的分子量之和 112 接近)判断其为叔丁酯部分分解引起,而聚苯乙烯样品(PS)在 300℃ 以下没有热失重.利用这个现象我们可以得到嵌段共聚物中两部分的质量比,并由方程(1)及聚苯乙烯大分子引发剂的分子量计算得到嵌段共聚物中两部分的重复单元数.此外通过共聚物核磁图谱中苯环区与脂肪区的信号积分面积也可以得到两部分含量比,根据方程(2)也可以得到嵌段共聚物中两部分的重复单元数.以样品

PS-*b*-PM1-1 为例,其聚苯乙烯大分子引发剂 n 值为 41,由热失重曲线图 2 测得在 230℃ 时热失重 21%,得 $m = 20$;由核磁图谱图 3 得到苯环区氢积分面积 H_a 与脂肪区氢积分面积 H_b 之比为 1:2,得 $m = 20$.通过两种方法得到的数据相符,证实通过热失重曲线计算这类嵌段共聚物的组成是一种可靠的方法.表 1 列出所有嵌段共聚物的 m 和 n 值,其中三臂嵌段共聚物中 m 和 n 代表整体重复单元数.

$$304m / (304m - 104n) = W_{\text{loss}} / 36\% \quad (1)$$

$$(5n + 3m) / (3n + 21m) = H_a / H_b \quad (2)$$

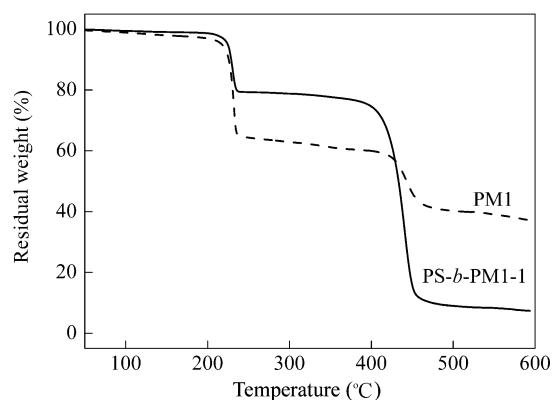


Fig. 2 TGA curves of PM1 and PS-*b*-PM1-1

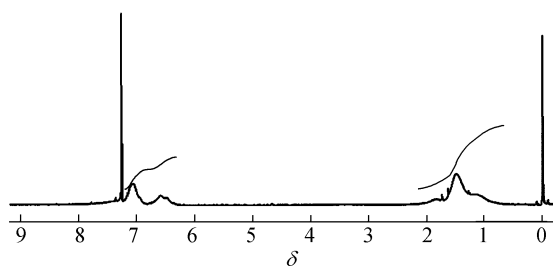


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PS-*b*-PM1-1

Table 1 Compositions of copolymers

Sample	Initiator	n	Weight loss at 230℃ (%)	m
PS- <i>b</i> -PM1-1	PS-Br-1	41 ^a	21	20
PS- <i>b</i> -PM1-2	PS-Br-2	62 ^a	25	48
PS- <i>b</i> -PM2-1	PS-Br-1	41 ^a	22	22
PS- <i>b</i> -PM2-2	PS-Br-2	62 ^a	18	21
$(\text{PS-PM1})_3-1$	$(\text{PS-Br})_3-1$	75 ^b	16	21
$(\text{PS-PM1})_3-2$	$(\text{PS-Br})_3-2$	48 ^b	13	9

^a From GPC; ^b From MALDI-TOF MS

2.2 成核剂对 PET 结晶行为的影响

图 4 为 PET 和 PET/成核剂共混体系的 DSC 降温曲线.从 DSC 曲线中可以得到熔体结晶峰值

温度 T_{mp} 、结晶初始温度 T_{onset} 、结晶峰半高宽 T_{hp} 和结晶焓 ΔH_{mc} .采用 Jeziorny 方法^[11],即公式(3)处理非等温结晶动力学,其中 X 表示在 t 时刻的结晶

度与总结晶度之比. 如图 5 所示, 作 $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 图, 线性拟合后得到 Avrami 常数 n 和结晶速率常数 Z . 所得一系列数据列于表 2 中.

$$\lg[-\ln(1-X)] = \lg Z + n \lg t \quad (3)$$

Table 2 DSC results of PET samples

Sample	T_{mp} (°C)	T_{onset} (°C)	T_{hp}	ΔH_{mc} (J/g)	n	Z
PET	184.9	203.3	21.0	33.0	2.15	0.43
PET/PS- <i>b</i> -PM1Na-1	211.5	216.0	10.6	43.5	2.28	2.72
PET/PS- <i>b</i> -PM1Na-2	200.1	209.2	12.7	46.0	2.27	1.02
PET/PS- <i>b</i> -PM2Na-1	204.5	212.5	9.0	49.1	3.21	2.19
PET/PS- <i>b</i> -PM2Na-2	196.7	207.2	12.8	43.1	2.71	0.66
PET/(PS- <i>b</i> -PM1Na) ₃ -1	195.7	209.3	14.3	44.8	2.54	0.74
PET/(PS- <i>b</i> -PM1Na) ₃ -2	202.9	212.0	16.2	43.5	3.09	1.25

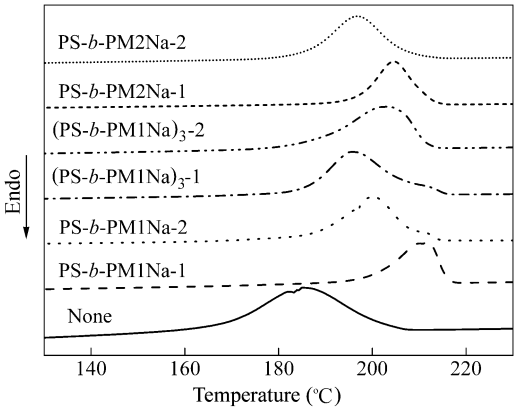


Fig. 4 Normalized DSC thermograms of PET and PET/nucleating agent (1 wt%) blends at a cooling rate of 10 K/min under nitrogen atmosphere

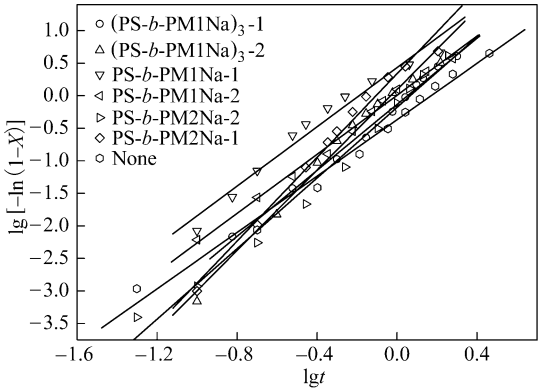


Fig. 5 Plots of $\lg[-\ln(1-X)]$ versus $\lg t$ for PET/nucleating agent (1 wt%) blends

可以看出, 添加了成核剂以后的 PET 与纯 PET 相比, 结晶峰均向高温方向移动, 说明成核剂能有效地降低 PET 结晶所需要的过冷度; 结晶峰半高宽均有明显降低、结晶速率常数 Z 增大, 说明加入成核剂后, PET 的结晶速率得到明显改善; 结晶放热焓均有提高, 说明加入成核剂后 PET 晶体完善程度提高, 结晶度明显增加. 以上均说明合

成的样品能有效地改善 PET 结晶行为, 是良好的 PET 成核剂.

通过比较 6 种不同分子结构、拓扑结构的成核剂的成核效果, 可以发现, 同类成核剂中, 分子量较小的成核剂有更好的成核效果, 如 PS-*b*-PM2Na-1 对比 PS-*b*-PM2Na-2; M1 单体所得成核剂对 PET 结晶速率的改善优于 M2 类成核剂, 如 PS-*b*-PM1Na-1 对比 PS-*b*-PM2Na-1; 线形共聚物比三臂共聚物有更好的成核效果; 不同种类的成核剂对 PET 结晶度的改善效果接近.

由以上实验结果, 结合已报道的有机羧酸盐作为 PET 成核剂的研究^[12,13], 推测这类嵌段共聚物在熔融共混过程中, M1Na、M2Na 部分与 PET 中酯键发生化学作用, 一端形成 PET 钠盐, 另一端将成核剂接入 PET 链. 这类嵌段共聚物在熔体中由于对(间)苯二甲酸二钠单元间电荷互相排斥, 使得其分子链充分伸展, 有更多的与 PET 接触反应的机会, 有利于 PET 的结晶. 当添加相同质量成核剂时, 分子量较小的成核剂摩尔数更大, 即能与更多的 PET 发生反应, 从而更好地改善 PET 结晶过程. 对于三臂嵌段共聚物成核剂, 在熔融过程中反应位点与 PET 接触更为充分, 局部生成较多的 PET 钠盐, 离子之间的相互作用力增大致使体系运动变慢、PET 结晶速率降低, 改性效果比同类线形嵌段共聚物差. 比较两种单体的结构, 吸电子基团羧基的存在使其邻对位的羧基氧负离子有更强的亲核性, 与 PET 反应活性更高, 故 M1 单体所得成核剂对 PET 结晶的改性优于 M2 单体.

2.3 成核剂对 PET 黏度的影响

PET 的特性黏数直接反映了材料的分子量大小, 与材料物理性能有很大联系, 实验中对改性后 PET 黏度进行测定, 所得结果如表 3 所示. 可以看

到,改性后 PET 样品特性黏数与作为参照不添加成核剂的 PET 基本相同,部分样品甚至有所增加,这与小分子羧酸盐大幅降低 PET 黏度的现象^[14]有很大区别.推测可能的原因是当 PET 与小分子成核剂发生反应后,一分子 PET 链断裂成为两段,导致整体分子量降低;而当 PET 与这类嵌段共聚物成核剂反应后,一方面 PET 链断裂,另一方面成核剂段接入到 PET 中,使得整体分子量降低变少,甚至有所提高,最终导致体系特性黏数出现与小分子成核剂不同的现象.

Table 3 Intrinsic viscosities of PET/nucleating agent blends

Sample	$[\eta]$ (dL/g)
PET	0.477
PET/PS- <i>b</i> -PM1Na-1	0.498
PET/PS- <i>b</i> -PM1Na-2	0.464
PET/PS- <i>b</i> -PM2Na-1	0.455
PET/PS- <i>b</i> -PM2Na-2	0.452
PET/(PS- <i>b</i> -PM1Na) ₃ -1	0.513
PET/(PS- <i>b</i> -PM1Na) ₃ -2	0.468

2.4 成核剂对 PET 晶型的影响

图 6(a), 6(b) 分别为样品 PET/PS-*b*-PM1Na1 及未添加成核剂的 PET 样品的一维变温 X 射线衍射图,可以看到,纯 PET 样品与添加成核剂的 PET 样品在 290℃ 时广角度部分只有一个弥散的散射信号,表明在这此温度下 PET 处于熔融状态.当温度降低至 150℃ 时,出现 PET 晶体的衍射信号,其中添加成核剂的 PET 样品衍射信号数量更多、信号更强,表明在此温度下添加成核剂的 PET 样品结晶度更高,晶体结构更完善.当温度降低至 40℃ 后,纯 PET 样品的衍射信号略微增强,而添加成核剂的 PET 样品衍射信号几乎不变,表明添加成核剂后 PET 结晶速率增大,在 150℃ 即达到最大结晶状态,与之前的 DSC 曲线

相符,而纯 PET 样品则存在着结晶缓慢、结晶度低的特点.通过读取 40℃ 时 PET/PS-*b*-PM1Na1 的各个衍射峰的 2θ 值计算得到该样品的衍射面间距 d 值(表 4).通过计算^[15],该样品的晶胞为三斜晶系,其晶胞参数分别为: $a = 0.452$ nm, $b = 0.593$ nm, $c = 1.002$ nm, $\alpha = 100.5^\circ$, $\beta = 118.5^\circ$, $\gamma = 111.0^\circ$.

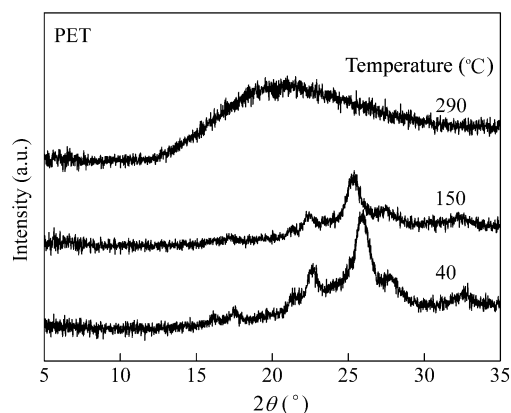


Fig. 6(a) 1D WAXD patterns of PET during the cooling process

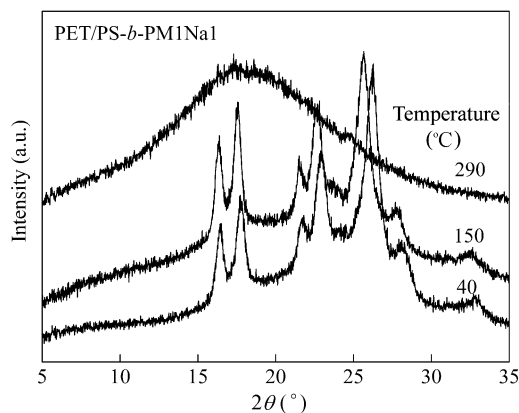


Fig. 6(b) 1D WAXD patterns of PET/PS-*b*-PM1Na1 during the cooling process

Table 4 2θ and d values of PET/PS-*b*-PM1Na1 at the temperature of 40℃

2θ (°)	16.5	17.8	21.7	22.9	24.1	26.2	28.1
d (nm)	0.54	0.50	0.41	0.39	0.36	0.34	0.32

3 结论

设计合成了一系列结构明确的离子型嵌段共聚物用于改善 PET 的结晶.这一系列成核剂由于其独特的化学结构,反应点能充分与 PET 接触,从而有效地加速 PET 结晶.添加 1% 质量分数的成核剂后,PET 的结晶起始温度较未添加成核剂

的 PET 提高 10 ~ 25℃,结晶度提高约 30%.同时由于成核剂本身为嵌段共聚物,在与 PET 发生化学作用后对 PET 的分子量影响较小,成核剂在起到加速结晶作用的同时有效地保持了 PET 的分子量.通过比较发现,线形嵌段共聚物成核效果好于三臂嵌段共聚物,而三臂嵌段共聚物在保持 PET 分子量方面优于线形嵌段共聚物,综合比较

PS-*b*-PM1Na 有最好的 PET 改性效果. 通过 X 射线衍射实验证实添加成核剂后 PET 结晶速率提高,其晶胞为三斜晶系. 嵌段共聚物成核剂在 PET 结晶改性领域有很好的应用前景.

REFERENCES

- 1 Ke Y C, Qi Z N, Long C F. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71:1139 ~ 1146
- 2 Turturro G, Brown G R, St-Pierre L E. *Polymer*, 1984, 25:659 ~ 663
- 3 Xanthos M, Baltzis B C, Hsu P P. *J Appl Polym Sci*, 1998, 64:1423 ~ 1435
- 4 Wang Lizhi(王立志), Sun Chunyan(孙春燕), Liu Wei(刘伟). *China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料)*, 2006, 23:20 ~ 22
- 5 Kang Shenghong(康升红), Fei Guangtao(费广涛), Tian Xingyou(田兴友), Zheng Kang(郑康), Zhang Xian(张献). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (3):324 ~ 328
- 6 Liu Youxi(刘佑习), Wu Limin(武利民), Xie Weimin(谢伟民). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1993, 9:93 ~ 97
- 7 Agarwal U S, de Wit G, Lemstra P J. *Polymer*, 2002, 43:5907 ~ 5912
- 8 Ning Caizhen(宁彩珍), Hou Feng(侯峰), Xu Tingxian(徐廷献). *China Plastics Industry(塑料工业)*, 2003, 31:1 ~ 4
- 9 Zhang D, Liu Y X, Wan X H, Zhou Q F. *Macromolecules* 1999, 32:5183 ~ 5185
- 10 Xu Y D, Yang Q, Shen Z H, Chen X F, Fan X H, Zhou Q F. *Macromolecules* 2009, 42:2542 ~ 2550
- 11 Yi Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). *Polymer-Physics(现代高分子物理学)*, Vol 1(上册). 1st ed(第一版). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 111
- 12 Legras R, Bailly C, Daumerie M, Dekoninck J M, Mercier J P, Zichy V, Nield E. *Polymer*, 1984, 25:835 ~ 844
- 13 Legras R, Dekoninck J M, Vanzielegheem A, Mercier J P, Nield E. *Polymer*, 1986, 27:109 ~ 117
- 14 Shi Jiangong(史建公), Liu Zhijian(刘志坚), Zhang Minhong(张敏宏), Zhao Guiliang(赵贵良), Shi Qinzi(石勤智), Yang Wantai(杨万泰), Zhao Limei(赵丽梅). *Science and Technology Review(科技导报)*, 2009, 27:110 ~ 115
- 15 Chen Chongyou(陈重酉), Li Zhiguo(李志国), Wang Caixia(王彩霞). *Journal of Shandong College of Textile Technology(山东纺织工学院学报)*, 1994, 9:31 ~ 37

SYNTHESIS OF POLYSTYRENE-*b*-POLY(SODIUM VINYLTEREPHTHALATE) BLOCK COPOLYMER AND THEIR EFFECT ON PET CRYSTALLIZATION

XU Yiding, SHEN Zhihao, FAN Xinghe, ZHOU Qifeng

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A series of block copolymers of styrene and sodium 2-vinylterephthalate (sodium 5-vinylisophthalate) was synthesized via atom transfer radical polymerization (ATRP). Their structures were confirmed by ¹H-NMR, gel permeation chromatography (GPC), and thermogravimetric analysis (TGA). These copolymers had good thermal stability and were used as nucleating agents for PET. Differential scanning calorimetric (DSC) experiments were carried out to study the relationship between polymer structures and the effect on improving the crystallization of PET. Compared with pure PET, PET/copolymer blends showed higher crystallization temperatures and higher crystalline enthalpies. Ubbelohde viscometer was used to measure the intrinsic viscosities of PET and PET/copolymer blends. One-dimensional wide-angle X-ray diffraction (1D WAXD) experiments were carried out to determine the crystalline structure of samples. The results indicated that all these block copolymers were effective PET nucleating agents. They were able to not only improve the crystallization process of PET, but also retain the molecular weights of the samples.

Keywords PET, Nucleating agents, Block copolymers