

· 研究论文 ·

苯并咪唑类衍生物对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为的 调控机制

张顶顶 唐嘉宏 张新瑞 徐睿杰* 雷彩红*

(广东工业大学材料与能源学院 广州 510006)

摘要: 针对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)冷却结晶速度缓慢、加工周期长的问题,设计并合成了3种具有不同取代基的苯并咪唑类衍生物:2,2'-二苯并咪唑(2,2'-BBI)、2-苯基苯并咪唑(2-PBI)与2-氨基苯并咪唑(2-ABI),并将其作为异相成核剂引入PET基体中。结晶动力学与微观形貌分析表明,3种成核剂的引入均能显著加速PET的结晶过程。其中,2-ABI展现出最优的改性效果:当添加量为1.0 wt%时,PET复合材料的结晶峰值温度与结晶度分别跃升至213.5 °C和29.8%。原位变温红外光谱进一步阐明了其微观诱导机制:2-ABI侧链的伯胺基团($-\text{NH}_2$)与PET骨架中的羰基($\text{C}=\text{O}$)在界面处形成了强烈的动态氢键网络,导致羰基特征吸收峰发生 7 cm^{-1} 的显著红移。这种强界面相互作用有效降低了热力学成核能垒,协同驱动了大分子链向规整反式构象的快速排布与晶格固化。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯;成核剂;结晶;成核机理

Regulatory Mechanism of Benzimidazole Derivatives on the Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate)

ZHANG Ding-ding, TANG Jia-hong, ZHANG Xin-rui, XU Rui-jie*, LEI Cai-hong*

(School of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract: Addressing the issues of slow cooling crystallization rate and long processing cycle of poly(ethylene terephthalate) (PET), this study designed and synthesized three benzimidazole derivatives with different substituents: 2,2'-bibenzimidazole (2,2'-BBI), 2-phenylbenzimidazole (2-PBI), and 2-aminobenzimidazole (2-ABI), which were introduced into the PET matrix as heterogeneous nucleating agents. Crystallization kinetics and morphological analyses show that the incorporation of all three nucleating agents significantly accelerates the crystallization process of PET. Among them, 2-ABI exhibits the best modification efficiency: at an addition level of 1.0 wt%, the crystallization peak temperature and crystallinity of the PET composite increase dramatically to 213.5 °C and 29.8%, respectively. *In situ* temperature-dependent FTIR spectroscopy further elucidates the underlying induction mechanism: the primary amine groups ($-\text{NH}_2$) on the side chain of 2-ABI form a strong dynamic hydrogen-bonding network with the carbonyl groups ($\text{C}=\text{O}$) in the PET backbone at the interface, resulting in a significant red shift of 7 cm^{-1} for the characteristic carbonyl absorption peak. This strong interfacial interaction effectively lowers the thermodynamic nucleation barrier and synergistically drives the rapid ordering of polymer chains into regular trans-conformations and subsequent lattice solidification.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate); Nucleating agent; Crystallization; Nucleation mechanism

高分子结构与性能专辑;2026-06-09 收稿,2026-07-15 录用

基金项目:国家自然科学基金(基金号 52473031)

* 通信联系人:徐睿杰,E-mail: xuruijie@gdut.edu.cn;雷彩红,E-mail: Lch528@gdut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.286

引用: 张顶顶, 唐嘉宏, 张新瑞, 徐睿杰, 雷彩红. 苯并咪唑类衍生物对聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为的调控机制. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.286

Citation: Zhang, D. D.; Tang, J. H.; Zhang, X. R.; Xu, R. J.; Lei, C. H. Regulatory mechanism of benzimidazole derivatives on the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.286

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种应用广泛的半结晶聚酯^[1,2]。然而,其主链中含有高度刚性的苯环,导致分子链柔顺性差、结晶速率慢^[3]。这种固有的结晶缺陷不仅延长了加工成型周期,还导致制品在常规冷却下结晶度偏低^[4,5],进而严重制约了其高温尺寸稳定性与综合力学性能。

引入成核剂诱导异相成核是加速PET结晶最行之有效的改性策略^[6,7]。相较于无机成核剂,含有特定活性官能团的有机小分子成核剂凭借优异的界面相容性与结构可设计性^[8],在聚酯结晶改性领域展现出显著优势。但是常见的有机成核剂(如羧酸盐、脂肪族酰胺等)仍面临一定的局限性:部分小分子在PET高温加工中极易挥发或发生热分解;而部分耐热性较好的体系,往往与PET基体间的结合力较弱,导致成核效率受限。为此,寻找兼具高耐热性与强界面相互作用的新型分子骨架,是开发高性能PET成核剂的关键。

从分子结构特征来看,具有高度刚性共轭平面和优异热稳定性的苯并咪唑环,为构建强界面相互作用的有机成核剂提供了一种有益的分子设计思路。一方面,苯并咪唑的刚性骨架与PET链段中的苯环存在高度的几何相似性,极易通过 π - π 相互作用诱导PET分子链规整排列,提供高效的成核模板;另一方面,杂环上富含的氮原子(—NH—与—N=)可作为多位点的高效氢键供受体,与PET大分子中的羰基形成致密的界面氢键网络,从而大幅降低成核能垒。

本研究将苯并咪唑骨架引入PET改性体系,合成了3种取代基不同的衍生物,即2,2'-二苯并咪唑、2-苯基苯并咪唑与2-氨基苯并咪唑。该设计基于“骨架-侧链”的协同效应:刚性苯并咪唑环为PET链段提供成核位点;不同极性的侧链则用于调控成核剂与PET基体间的界面相容性与相互作用力。系统考察了3种成核剂对PET结晶动力学、微观形貌及链段构象的影响,以阐明“分子结构-界面相互作用-成核效能”的内在关联,为聚酯成核剂的分子设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

邻苯二胺、多聚磷酸、氢氧化钠,分析纯,购于阿拉丁试剂有限公司;无水草酸、苯甲酸、单氰胺、正磷酸,分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇,分析纯,购于天津市致远化学试剂有限公司;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET), CR8863, 华润化学材料科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 苯并咪唑衍生物的合成

以2,2'-二苯并咪唑(2,2'-BBI)为例简述其合成本步骤:将无水草酸与邻苯二胺按1:2的摩尔比加入三颈烧瓶中,并以多聚磷酸为催化剂、少量磷酸为溶剂。在氮气氛围保护下,体系升温至180~200 °C并回流反应5~7 h。反应结束后,将混合液冷却并转移至烧杯中,缓慢滴加1 mol/L NaOH水溶液中和至体系呈中性,随后加入蒸馏水稀释至约1000 mL。持续搅拌20 min后减压抽滤,所得滤饼使用热的无水乙醇反复洗涤并抽滤2~3次。最后,将纯化后的固体置于真空干燥箱中烘至恒重,即得2,2'-BBI目标产物。

2-苯基苯并咪唑(2-PBI)与2-氨基苯并咪唑(2-ABI)的合成参照上述路线进行,仅将反应原料无水草酸分别替换为等摩尔的苯甲酸和单氰胺,相关催化体系与后续的中和、纯化后处理步骤均保持一致。

1.2.2 PET-苯并咪唑复合材料的制备

共混前,为避免高温加工过程中的水解降解,将PET粒料与3种苯并咪唑类成核剂分别置于100 °C (2 h)和60 °C (8 h)下进行充分烘干预处理^[9]。随后,按0.1%、0.5%和1.0%的质量分数准确称取成核剂,与PET粒料充分混合均匀,并投入双螺杆挤出机中进行熔融共混。挤出机从喂料段至机头口模的各区温度依次设定为250、260、280、280、270、270和250 °C,螺杆转速恒定为200 r/min。挤出后的聚合物熔体经水浴冷却、拉条切粒并再次烘干,即制得具有不同成核剂含量

的PET复合材料粒料。

1.3 性能测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试: 波数扫描范围设定为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为32次, 分辨率为 4 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试: 称取2~10 mg样品溶于 DMSO-d_6 , 以TMS为内标物。测试参数设置: 扫描频宽5000 Hz, 累加扫描32次, 脉冲间隔为3 s。

扫描电子显微镜(SEM)测试: 将少量干燥后的成核剂粉末均匀涂抹于导电胶表面, 形成薄层, 经喷金处理后, 用于观察不同成核剂的微观形貌。

热重分析(TGA)测试: 在氮气保护下, 将样品从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 加热至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 全程保持 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的升温速率。

示差扫描量热(DSC)测试: 测试均在氮气氛围下进行。(1)非等温测试。样品以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升至 $275\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温5 min, 消除热历史, 随后以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 降温至 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 再以相同速率二次升温至 $275\text{ }^\circ\text{C}$, 记录降温结晶与熔融行为。(2)等温测试。在消除热历史后, 以仪器最大冷却速率迅速淬冷至 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温至结晶放热结束; 随后以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温至 $275\text{ }^\circ\text{C}$, 记录完整的热流随时间变化曲线。

偏光显微镜(POM)测试: 将微量样品置于载玻片上, 利用冷热台加热至 $275\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融并压成薄膜, 恒温3 min消除热历史。随后以最大冷却速率降温至 $215\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温结晶期间定期拍摄球晶的生长演变过程。

原位傅里叶变换红外光谱(*In situ* FTIR)测试: 采用配备温控热台的光谱仪实时追踪成核机制。将处理好的聚合物薄膜固定于热台中, 升温至 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 后保温10 min, 使其完全熔融, 再以 $2\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的速率进行降温。在降温过程中连续采集红外光谱, 扫描范围 $600\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} , 动态监测特征基团的峰位偏移与相互作用。

2 结果与讨论

2.1 成核剂的表征

图1为3种苯并咪唑衍生物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图1可知, 2-苯基苯并咪唑在保留骨架N—H峰($\delta=12.4$)的基础上, 于 $\delta=8.2$ (邻位质子)及 $\delta=7.5\sim 7.7$ (间、对位质子)处清晰地新增了侧链苯基的特征多重峰。2,2'-二苯并咪唑呈高度对称结构,

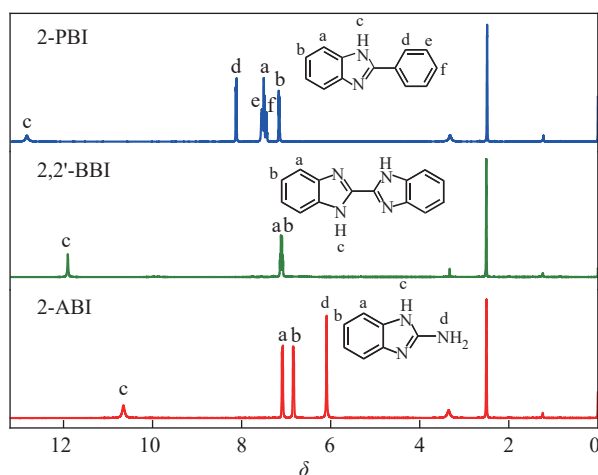


图1 3种苯并咪唑衍生物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Figure 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of three benzimidazole derivatives

其咪唑环N—H质子共振峰位于 $\delta=11.9$ 处, 苯环对称质子信号集中在 $\delta=7.2\sim 7.4$ 范围内。而在2-氨基苯并咪唑的谱图中, $\delta=6.1$ 处出现了明显的侧链伯胺($-\text{NH}_2$)质子宽峰, 其骨架芳香质子信号则分布于 $\delta=6.9\sim 7.1$ 。核磁结果表明3种苯并咪唑类目标单体均已成功合成。

图2为3种苯并咪唑衍生物的FTIR光谱。各样品均在 1622 和 745 cm^{-1} 附近表现出明显的苯并咪唑环特征吸收峰, 证实了苯并咪唑骨架结构的完整性。2-ABI最显著的特征是在 3410 和 3320 cm^{-1} 处出现了清晰的伯胺($-\text{NH}_2$)对称与非对称伸缩振动双峰, 这为其后续与PET形成界面氢键提供了分子基础。2-PBI在 690 cm^{-1} 处的特征峰对应其侧链的单取代苯基; 而2,2'-BBI在 1540 cm^{-1} 处的强吸收峰则归属于联咪唑结构的骨架振动。

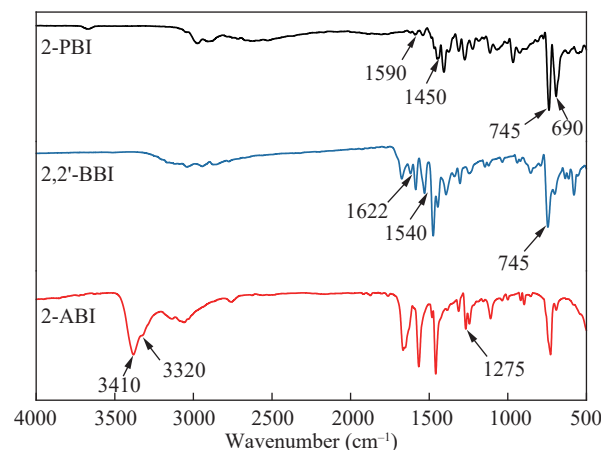


图2 3种苯并咪唑衍生物的FTIR谱图

Figure 2 FTIR spectra of three benzimidazole derivatives

综合上述FTIR谱图与 $^1\text{H-NMR}$ 分析结果,可充分确证3种特定取代结构的成核剂均已被成功合成。

图3(a)为3种成核剂的热重分析(TG)曲线。结果表明,2-苯基苯并咪唑、2,2'-二苯并咪唑与2-氨基苯并咪唑的热分解温度分别为286、336和299 $^{\circ}\text{C}$ 。鉴于PET的常规熔融加工温度区间为260~280 $^{\circ}\text{C}$,3种成核剂的分解温度均高于加工上限。这证实了上述单体具备优异的热稳定性,在双螺杆高温熔融共混过程中能够有效避免结构降解,可以满足PET复合材料的加工需求。

为了进一步探究成核剂与基体共混后对复合

材料热降解行为的影响,补充测试了纯PET及各复合体系(成核剂添加量均为1.0 wt%)的热重曲线,结果如图3(b)~3(e)所示。从图中可以看出,纯PET的起始分解温度(以失重5%处的温度 $T_{\text{d},5\%}$ 计)为404 $^{\circ}\text{C}$;而加入2-PBI、2,2'-BBI和2-ABI后,复合材料的 $T_{\text{d},5\%}$ 分别为397、402和401 $^{\circ}\text{C}$ 。各改性体系的热分解轨迹及起始分解温度与纯基体基本持平,且均显著高于PET的常规熔融加工温度窗口(260~280 $^{\circ}\text{C}$)。这一结果确证了苯并咪唑类成核剂在满足高温熔融改性加工要求的同时,与PET基体具有良好的热相容性,在加工与应用温度范围内不会破坏基体原有的优异耐热性能。

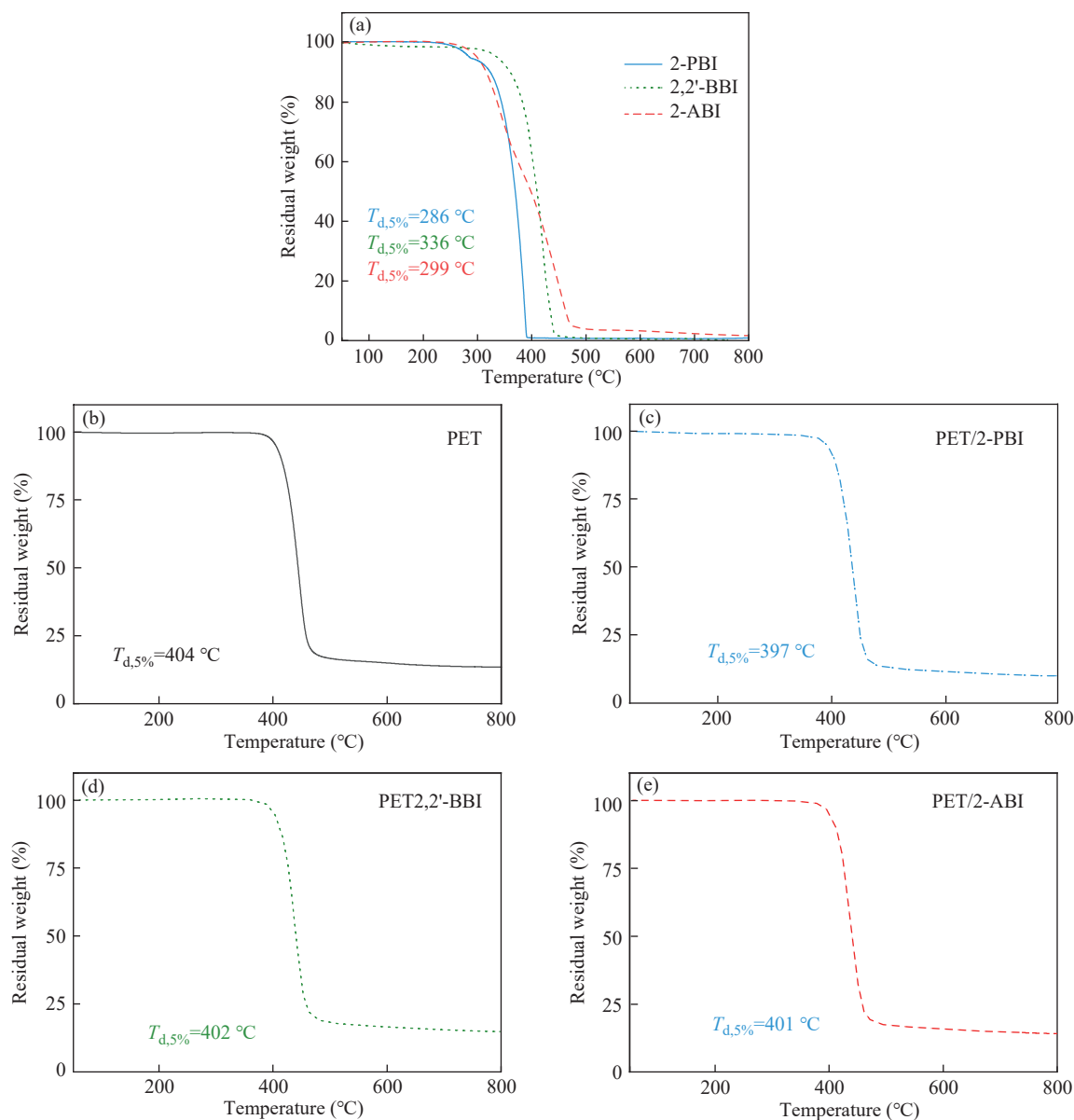


图3 (a) 3种苯并咪唑衍生物及(b~e)不同PET复合材料的热重曲线

Figure 3 TGA curves of (a) three benzimidazole derivatives and (b~e) different PET composites

成核剂在PET基体中的异相成核效率,一定程度上取决于其微观形貌、颗粒尺寸和分散状态。晶体外形与粒径分布不同,会直接改变成核位点的多少和空间排布,进而影响PET的结晶过程及最终性能。

2-PBI、2,2'-BBI和2-ABI 3种成核剂的SEM照片如图4(a)~4(c)所示。从图4中可以看出,侧链结构的改变明显影响了成核剂的结晶生长方式。2-PBI主要呈不规则球形,平均粒径约1~2 μm ,且存在一定程度的轻微团聚。这种形

貌能为PET提供异相成核位点,但有限的比表面积在一定程度上限制了其成核效率。与之不同,2,2'-BBI表现出规整的二维片状晶体形貌。这些片状晶体表面光滑,具有清晰的边缘和规则的几何轮廓,单晶片尺寸约为1.5~2.0 μm ,厚度较薄。这种高度有序的片状结构具有较大的比表面积,且晶面平整,有利于与PET分子链产生特异性的界面相互作用,从而具有促进结晶的潜力。然而,由于其二维尺寸仍较大,在PET熔体中的分散均匀性可能受到一定影响。

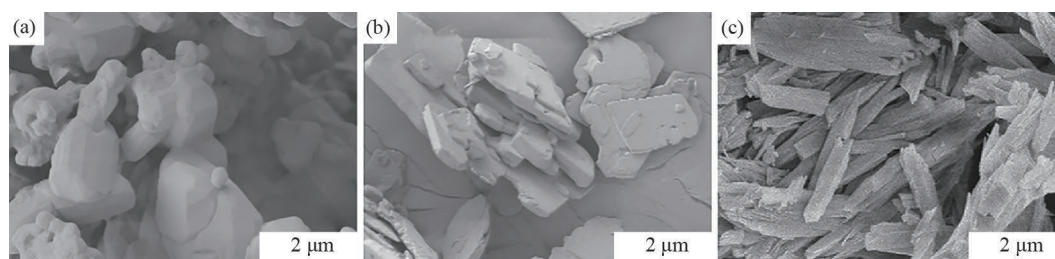


图4 3种苯并咪唑衍生物的SEM图:(a) 2-PBI, (b) 2,2'-BBI, (c) 2-ABI

Figure 4 SEM images of three benzimidazole derivatives: (a) 2-PBI, (b) 2,2'-BBI, (c) 2-ABI

值得注意的是,2-ABI呈现出独特的棒状晶体形态,长度介于1.5~2.5 μm ,直径约为300 nm,长径比约为5~8。与前2种成核剂相比,2-ABI表现出最优的颗粒分散性,未见明显的大尺寸团聚体。国内外相关研究表明,一维棒状或高长径比的几何形态往往赋予成核剂更大的比表面积,使其在相同的添加质量下,能够提供远超普通颗粒的界面接触面积,从而产生更多的异相成核位点^[10-12]。因此,2-ABI独特的棒状形貌和优异的几何特征使其能够在相同质量下于PET熔体中构筑数量最多、空间分布最均匀的异相成核中心。这一形态学优势与其分子结构中的强极性侧链协同,构成了其在后续结晶动力学研究中展现出最优异成核效果的微观形貌基础。

2.2 PET-苯并咪唑复合材料的结晶行为

2.2.1 非等温结晶行为

纯PET的非等温DSC曲线如图5所示。由降温曲线可知,纯PET的熔体结晶峰温度(T_c)仅为159.2 $^{\circ}\text{C}$ 。由于PET分子链的高度刚性及均相成核势垒的限制,其结晶放热峰呈现出显著的宽泛与微弱特征。这直观反映了在10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却速率下,纯PET的成核极为困难且结晶动力学迟缓。此外,从升温曲线还可以看出,纯PET在169.1 $^{\circ}\text{C}$ 处出现冷结晶峰,而后续实验加入成核剂后,该

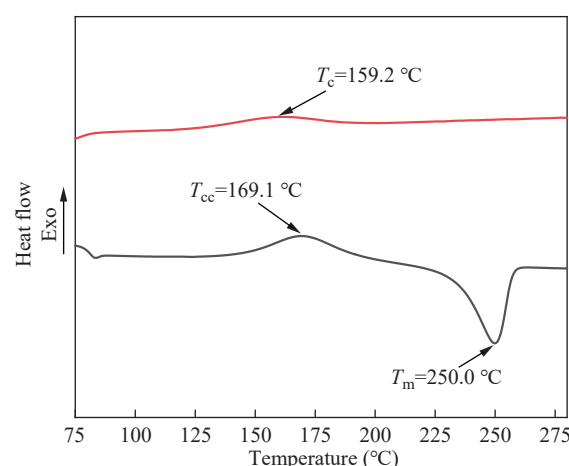


图5 PET的DSC曲线

Figure 5 DSC curves of PET

峰完全消失;纯PET熔融峰温度(T_m)为250.0 $^{\circ}\text{C}$ 。

图6和表1的数据显示,苯并咪唑类成核剂的加入使PET的结晶性能有了明显改善。

各体系的结晶度(X_c)根据下式计算得到:

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

式中: ΔH_m 为复合材料在二次升温过程中的熔融焓, J/g; ΔH_{cc} 为升温过程中的冷结晶焓, J/g; ω 为成核剂在复合材料中的质量分数, %; ΔH_m^0 为PET在100%完全结晶时的标准熔融焓,本研究取值为

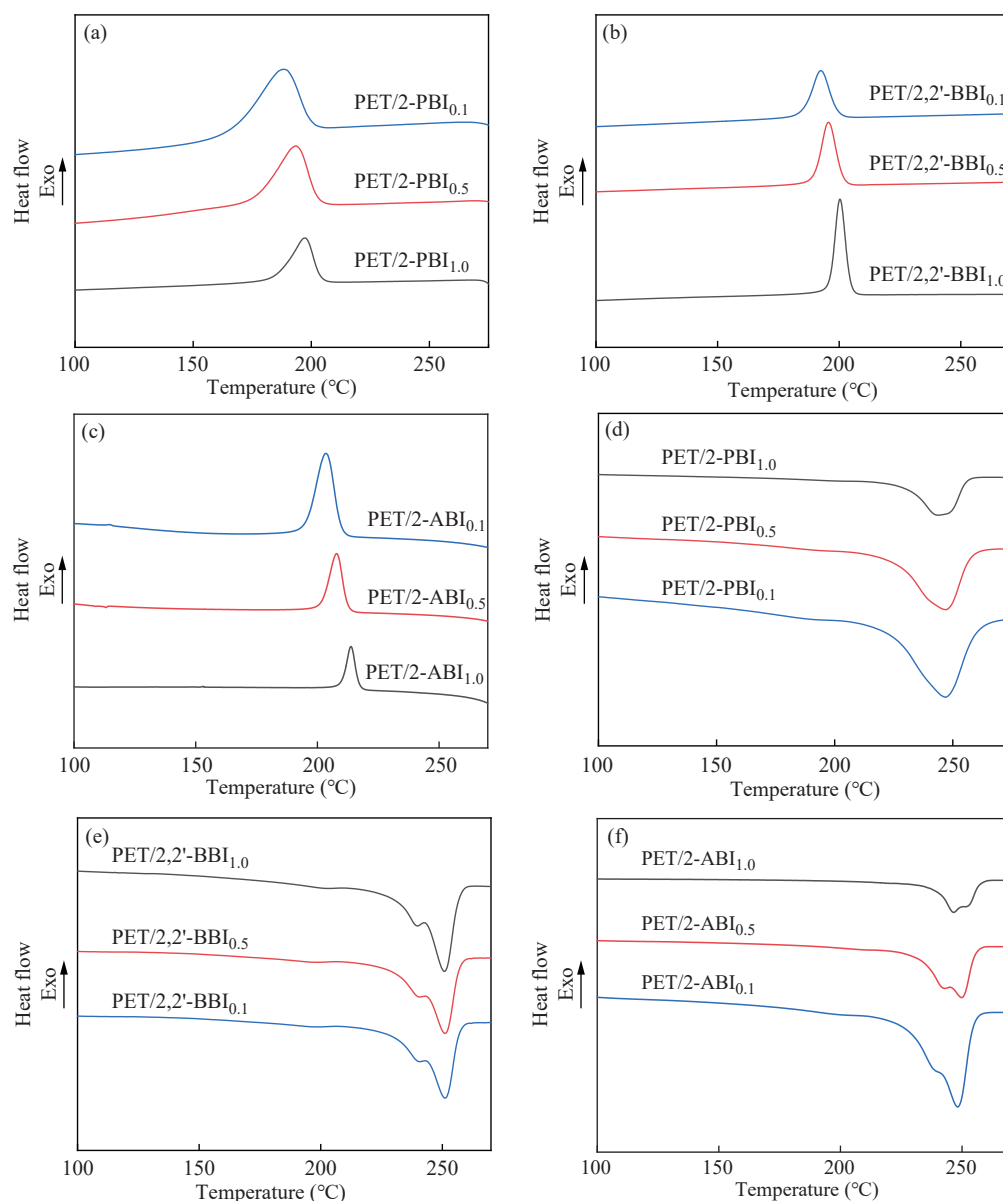


图6 PET/苯并咪唑复合材料的非等温 DSC 曲线:(a)降温曲线 1;(b)降温曲线 2;(c)降温曲线 3;(d)升温曲线 1;(e)升温曲线 2;(f)升温曲线 3

Figure 6 Non-isothermal DSC curves of PET/benzimidazole composites: (a) cooling curve 1; (b) cooling curve 2; (c) cooling curve 3; (d) heating curve 1; (e) heating curve 2; (f) heating curve 3

140.0 J/g^[13]。

在添加量同为 1.0 wt% 时, 3 种成核剂对 T_c 的提升幅度按 2-ABI>2,2'-BBI>2-PBI 的顺序递减, 其中 2-ABI 的改性效果最好: 1.0 wt% 用量下, T_c 比纯 PET 高出 54.3 °C, X_c 也大幅提高到 29.8%。即便将添加量降至 0.1 wt%, 2-ABI 仍可将 T_c 推至 203.3 °C, 成核效率十分突出。作为对比, 2,2'-BBI 和 2-PBI 在 1.0 wt% 时的 T_c 分别为 200.8 和 197.0 °C。这种效率上的差异, 根本原因在于分子侧链结构不同——2-ABI 侧链上的氨基能与 PET

链段形成较强的界面氢键, 从而更有效地诱发异相成核。另外, 当 3 种成核剂的质量分数从 0.1% 增加到 1.0% 时, 各体系的 T_c 和 X_c 均呈逐步上升趋势。以 2-ABI 体系为例, T_c 由 203.3 °C 逐渐升至 213.5 °C, 这说明提高成核剂用量可以提供更多的异相成核位点, 持续强化对结晶的促进作用。从图 6 的升温曲线还可以看出, 所有复合材料的熔融峰温 T_m 基本都维持在 250 °C 附近, 表明成核剂在明显加快 PET 结晶速率的同时, 并没有影响其晶体本身的热稳定性。

表1 PET 和 PET/ 苯并咪唑复合材料的结晶参数

Table 1 Crystallization parameters of neat PET and PET/ benzimidazole composites

样品	T_c (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PET	159.2	250	17.8
PET/2-PBI-0.1	188.5	250	21.9
PET/2-PBI-0.5	193.6	251	23.7
PET/2-PBI-1.0	197.0	251	25.6
PET/2,2'-BBI-0.1	191.2	250	22.1
PET/2,2'-BBI-0.5	195.3	251	24.4
PET/2,2'-BBI-1.0	200.8	251	27.1
PET/2-ABI-0.1	203.3	251	27.2
PET/2-ABI-0.5	208.1	248	28.5
PET/2-ABI-1.0	213.5	249	29.8

2.2.2 等温结晶行为

采用Avrami理论对复合体系的等温结晶动力学进行定量分析^[14,15], 方程表达式如下:

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n)$$
 (2)

在式(2)中, X_t 描述了随时间 t 演变的相对结晶百分比; K 指代结晶速率常数^[16]. 而Avrami指数 n 则反映了晶体成核与生长的内在机理, 该值通常由成核过程的时间维度与晶体生长的几何空间维度共同决定^[17].

X_t 的计算公式为

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_0^{t_m} \frac{dH(t)}{dt} dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}$$
 (3)

式中: ΔH_t 为结晶时间到 t 时刻放出的热量, J/g; ΔH_∞ 为结晶时间趋于无穷大放出的热量, J/g; t_m 为结晶放热峰结束时间, min。

将式(2)两边取对数得到式(4)。

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg K + n \lg t$$
 (4)

以 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 再对所作曲线进行线性拟合, 所得拟合后的直线斜率为 n , 截距为 $\lg K$, 最后根据半结晶时间($t_{1/2}$)公式可以计算半结晶时间^[18,19]。

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n}$$
 (5)

在215 °C下进行等温结晶测试, 定量比较了添加不同成核剂(1.0 wt%)对PET结晶速率的影响, 结晶行为结果见图7, 动力学参数汇总于表2。从半结晶时间 $t_{1/2}$ 来看, 纯PET在该温度下结晶最慢, $t_{1/2}$ 长达10.48 min。加入成核剂后, 所有体系的结晶速度均明显加快, 加速效果从高到低依次

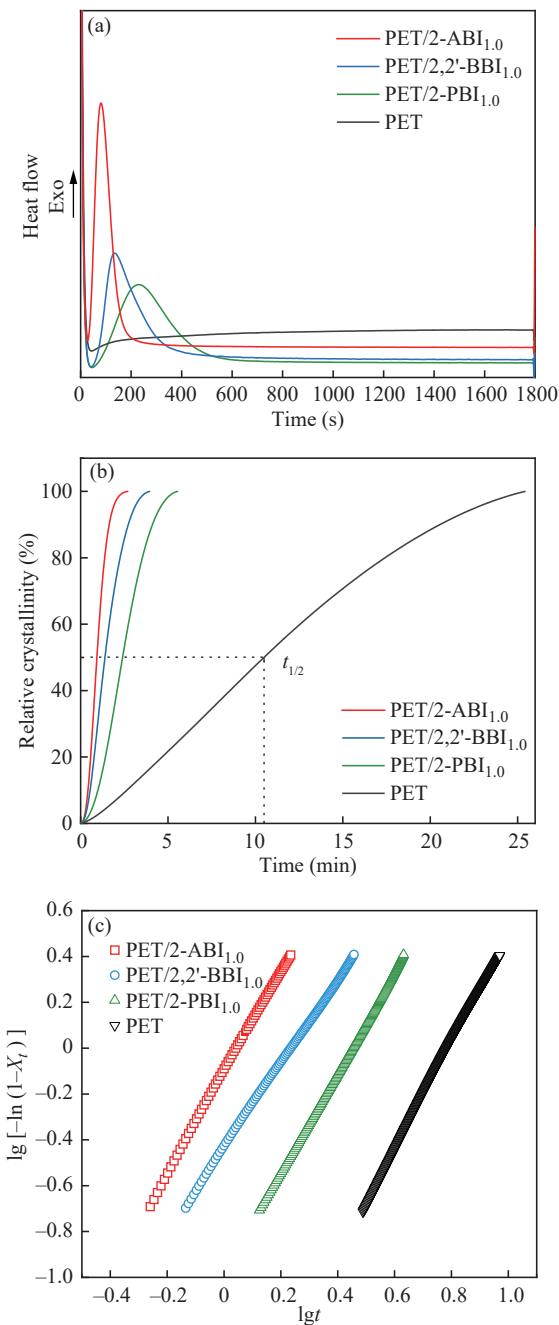


图7 PET 和 PET/ 苯并咪唑复合材料的等温结晶曲线: (a) DSC 热流曲线; (b)相对结晶度与时间关系曲线; (c) Avrami 方程曲线

Figure 7 Isothermal crystallization curves of PET and PET/ benzimidazole composites: (a) DSC heat flow curves; (b) Curves of relative crystallinity versus time; (c) Avrami equation fitting curves

为2-ABI>2,2'-BBI>2-PBI。其中2-ABI表现最为突出, $t_{1/2}$ 仅为0.93 min, 比纯PET缩短了约11倍。此外, 结晶速率常数 K 的变化趋势与 $t_{1/2}$ 表现出高度的一致性, 进一步证实了体系总结晶速率的显

表2 PET和PET/苯并咪唑复合材料在215 °C的等温结晶动力学参数

Table 2 Isothermal crystallization kinetics of PET and PET/benzimidazole composites at 215 °C

样品	K (min^{-n})	n	$t_{1/2}$ (min)
PET	0.013	2.5	10.48
PET/2-PBI-1.0	0.120	2.1	2.37
PET/2,2'-BBI-1.0	0.160	2.0	1.32
PET/2-ABI-1.0	0.270	2.2	0.93

著提升。根据Avrami等温结晶动力学理论, K 和 $t_{1/2}$ 共同表征了异相成核与晶体生长协同作用下的宏观结晶动力学特征。实验结果表明,成核剂的加入显著加快了PET体系的总体结晶进程,尤其是2-ABI诱导的总结晶速率提升最为显著,这意味着在相同的等温结晶条件下,添加2-ABI的PET体系能够更快地完成从熔体向晶相的转变。

此外,反映晶体生长方式的Avrami指数 n 也发生了明显变化^[20,21]。纯PET的 n 值为2.5,表明晶体倾向于不受限制地在三维方向上生长,形成球晶^[22]。加入成核剂后, n 值普遍降至2.0~2.2之间。这是因为成核剂提供了高密度的成核中心,使大量细小晶粒在生长初期即相互碰撞、挤压,晶体生长受限,由三维生长转变为类似二维的受限生长模式。这些动力学参数的变化表明,苯并咪唑类成核剂不仅能大幅缩短加工周期,还可通过调控晶体生长方式有效细化晶体结构。

2.3 结晶形貌的光学显微镜观察

图8为各体系在215 °C等温条件下的偏光显微镜(POM)照片,用以直观比较3种苯并咪唑类成核剂对PET微观结晶形貌的调控方式。纯PET

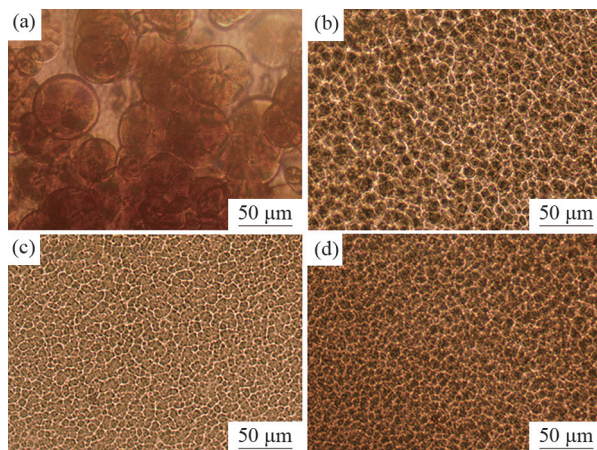


图8 PET和PET/苯并咪唑复合材料在215 °C的结晶形貌POM照片:(a) PET (10 min), (b) PET/2-PBI (2 min), (c) PET/2,2'-BBI (2 min), (d) PET/2-ABI (2 min)

Figure 8 POM micrographs of PET and PET/benzimidazole composites crystallized at 215 °C: (a) PET (10 min), (b) PET/2-PBI (2 min), (c) PET/2,2'-BBI (2 min), (d) PET/2-ABI (2 min)

的结晶行为呈现典型的均相成核特点:视野中成核点稀少,成核速度迟缓,经较长结晶时间后仅能观察到少量、尺寸较大的孤立球晶^[23,24]。引入苯并咪唑衍生物后,复合体系的异相成核效率显著提高,熔体在短时间内即产生大量、极细小的结晶中心。随着结晶过程的推进,这些高密度晶核迅速布满整个视野,最终形成细密、均匀且充分填充空间的微晶形貌^[25]。上述POM图像直观地证实了成核剂所带来的强烈异相成核效应,以及对晶粒尺寸的明显细化作用。

2.4 结晶促进机制探讨

图9为PET的*in situ* FTIR谱图及对应的差谱。在降温过程中,原位红外谱线表现出高度的重合

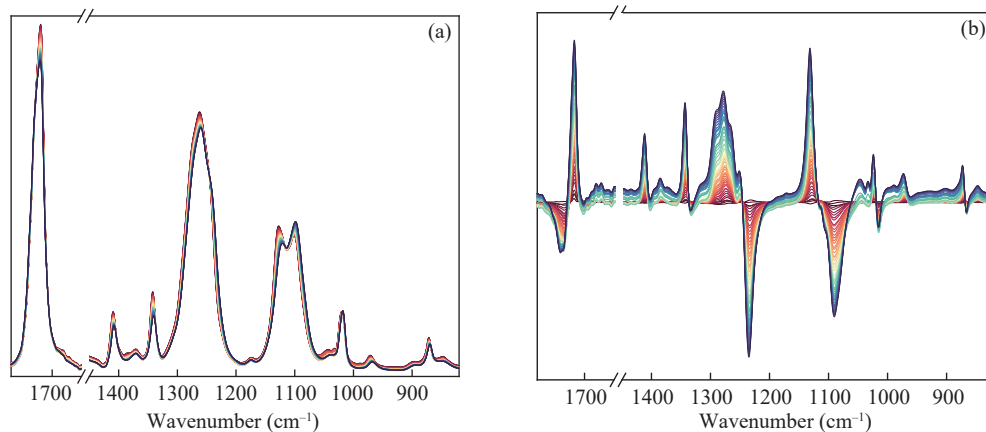


图9 PET的时间分辨FTIR谱图:(a)时间分辨FTIR光谱和(b)差异光谱

Figure 9 Time-resolved FTIR spectra of PET: (a) time-resolved FTIR spectra and (b) difference spectra

性, 1725 cm^{-1} 处的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动峰未见明显的位移或强度突变。这种极其平稳的谱图演变表明, 在缺乏成核剂诱导的情况下, 纯PET体系内部不存在显著的界面相互作用^[26,27], 其结晶过程仅依赖于分子链在热运动驱动下的自发规整, 这从分子水平上解释了其宏观结晶动力学迟缓的原因^[28]。

引入苯并咪唑衍生物后, 复合材料表现出显著不同的信号演变特征, 证实了界面效应对分子链构象演变的诱导作用^[29,30]。图10展示了3种复合体系在降温过程中的原始光谱及差谱, 其构象敏感区的变化尤为突出: 随着温度降低, 代表无定形旁式构象的 1370 cm^{-1} 吸收峰显著减弱, 而代表规整反式结晶构象的 1340 cm^{-1} 结晶带表现出明显的增强趋势。同步地, 在 $920\sim 820\text{ cm}^{-1}$ 的 CH_2 面外摇摆振动区, 归属于无定形态的 898 cm^{-1} 峰逐渐衰减, 而反式结晶专属带 848 cm^{-1} 则随结晶推进而迅速攀升。横向对比3类体系发现, 2-ABI体系(图10c和10f)中这种由无序旁式向规整反

式的构象转化幅度最大且速率最快, 直观反映了其在分子链水平上极高的促结晶效率。与此同时, 图11(a,b)分别展示了纯PET与2-ABI体系在 1340 cm^{-1} 和 $910\sim 830\text{ cm}^{-1}$ 区域的细节对比, 进一步印证了上述构象转化的差异。

为进一步阐明2-ABI卓越效能的物理本质, 图11(c)对比了对于界面相互作用极度敏感的 $\text{C}=\text{O}$ 区域, 纯PET的峰位保持固定, 而加入2-ABI后, $\text{C}=\text{O}$ 主峰从 1725 cm^{-1} 显著红移至 1718 cm^{-1} , 且低波数侧伴有明显的氢键缔合肩峰。这种高达 7 cm^{-1} 的红移量远超2,2'-BBI和2-PBI(仅约 $1.5\sim 2.0\text{ cm}^{-1}$), 有力证实了2-ABI侧链高极性伯胺基团 ($-\text{NH}_2$) 与PET骨架羰基之间构建了强烈的界面动态氢键网络。并且差谱中 1725 cm^{-1} 处的负信号(自由 $\text{C}=\text{O}$ 减少)与 1718 cm^{-1} 处的正信号(氢键缔合 $\text{C}=\text{O}$ 增加)构成了典型的双极性差分特征, 同步刻画了分子链从“自由态”向“氢键缔合态”的转化。正是这种强烈的界面锚定效应, 极大地降低了PET链段构象转变的能垒^[31], 从分子

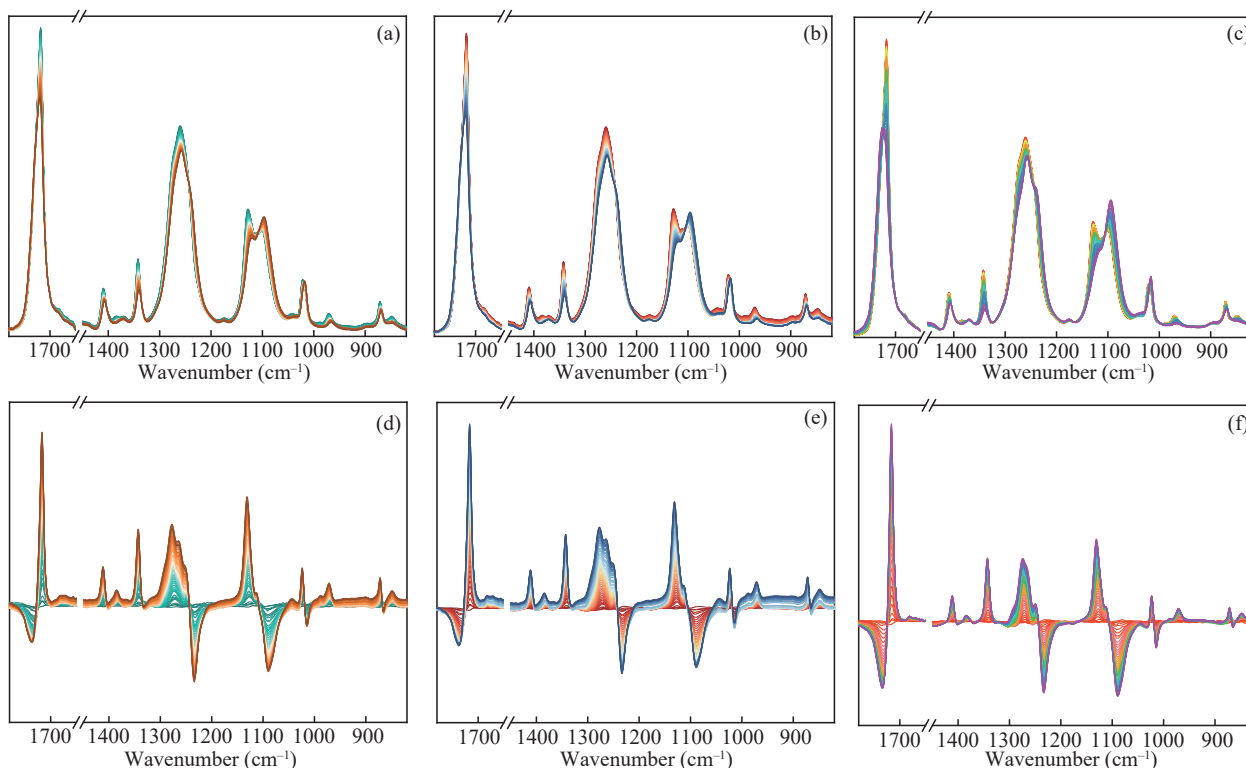


图10 PET/苯并咪唑复合材料的时间分辨FTIR谱图: (a) PET/2-PBI_{1.0} 时间分辨FTIR谱图; (b) PET/2,2'-BBI_{1.0} 时间分辨FTIR谱图; (c) PET/2-ABI_{1.0} 时间分辨FTIR谱图; (d) PET/2-PBI_{1.0} 差异光谱; (e) PET/2,2'-BBI_{1.0} 差异光谱; (f) PET/2-ABI_{1.0} 差异光谱

Figure 10 Time-resolved FTIR spectra of PET/benzimidazole composites: (a) Time-resolved FTIR spectra of PET/2-PBI_{1.0}; (b) Time-resolved FTIR spectra of PET/2,2'-BBI_{1.0}; (c) Time-resolved FTIR spectra of PET/2-ABI_{1.0}; (d) Difference spectra of PET/2-PBI_{1.0}; (e) Difference spectra of PET/2,2'-BBI_{1.0}; (f) Difference spectra of PET/2-ABI_{1.0}

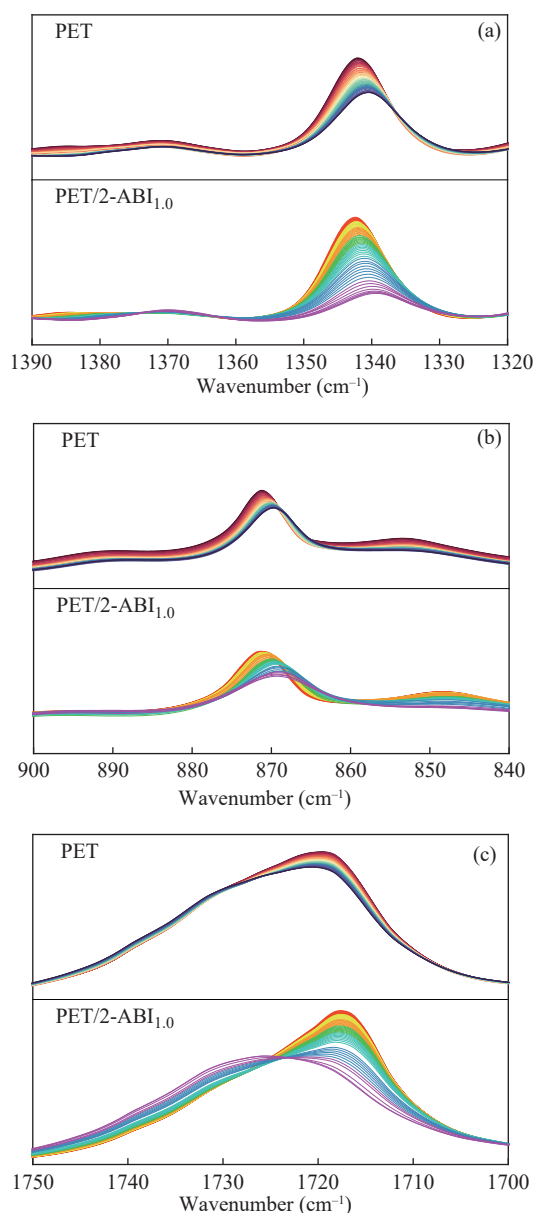


图 11 PET 与 PET/2-ABI 复合材料在关键特征区域的原位红外对比谱图: (a) 1390–1320 cm^{-1} 构象敏感区; (b) CH_2 摇摆振动区; (c) 羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 伸缩振动区

Figure 11 Comparative *in situ* FTIR spectra of pure PET and PET/2-ABI composite in critical characteristic regions: (a) Conformation-sensitive region of 1390–1320 cm^{-1} ; (b) CH_2 rocking vibration region; (c) Carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) stretching vibration region

水平上揭示了 2-ABI 优于其他 2 种衍生物的根本原因。

图 12 展示了在降温结晶过程中, 纯 PET 及各复合材料在 1725 cm^{-1} (羰基/界面氢键)、1340 cm^{-1} (反式构象/链段规整) 和 973 cm^{-1} (晶区特征峰) 处, 归一化吸光度随温度变化的演变曲线。从动

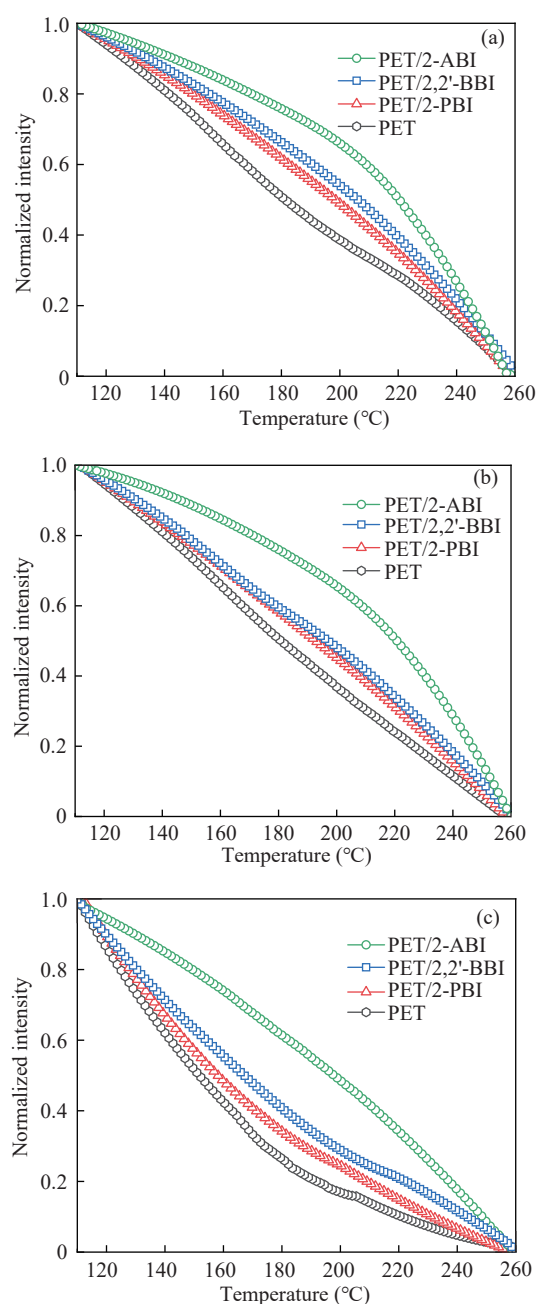


图 12 PET 及其苯并咪唑复合材料在降温过程中 1725、1340 和 973 cm^{-1} 特征峰归一化强度的演变: (a) 1725 cm^{-1} , (b) 1340 cm^{-1} , (c) 973 cm^{-1}

Figure 12 Evolution of the normalized intensities of characteristic bands at 1725, 1340, and 973 cm^{-1} for PET and PET/benzimidazole derivative composites during the cooling process: (a) 1725 cm^{-1} , (b) 1340 cm^{-1} , (c) 973 cm^{-1}

态演变轨迹可以清晰观察到, 分子链的规整排列是一个平缓且持续动态过程。随着 2-ABI、2,2'-BBI 及 2-PBI 的相继引入, PET 基体在上述 3 个关键波数处的特征响应曲线, 均呈现出明显的向高温区偏移趋势。

这一演变趋势清楚表明, PET分子链对不同结构的成核剂存在明显的响应差异。纯PET的强度增长曲线始终落后于其他样品, 其构象调整和晶态演化过程最为迟缓。加入成核剂后, 强度增长的起点显著提前。在各改性体系中, 2-ABI的诱导效果最为突出, 其曲线在3个特征波段内均最先进入高温增长区, 且增长斜率最大; 2,2'-BBI和2-PBI则依次分布于2-ABI与纯PET之间, 呈现出阶梯式的提升次序。上述曲线整体偏移从本质上说明, 苯并咪唑类成核剂能够通过界面作用有效降低成核能垒, 使PET分子链得以在更高的温度下克服热运动, 实现快速有序结晶。

3 结论

合成了2,2'-BBI、2-PBI与2-ABI 3种苯并咪唑类衍生物, 并将其用作PET的异相成核剂。热分析结果表明, 这3种衍生物均具有良好的热稳定性, 能够满足PET高温熔融加工的要求。结晶动力学和显微形貌分析显示, 引入成核剂后, 体系中形成了高密度的异相成核位点, 这加快了PET的整体结晶速度, 在提高结晶峰温度的同时, 也使球晶尺寸明显细化、分布更加均匀。

在3种衍生物中, 2-ABI表现出最为卓越的异相成核诱导活性: 当仅添加1.0 wt%时, PET的结晶峰温由159.2 °C大幅跃升至213.5 °C, 且在215 °C高温下的半结晶时间显著缩短至0.93 min。原位变温红外光谱进一步阐明了其性能优势的微观构效关系, 揭示了由界面氢键锚定触发、进而诱导分子构象规整、最终实现晶体生长固化的协同驱动机制。2-ABI侧链上的伯胺基团极性高, 能提供多位点氢键匹配, 由此带来更低的成核自由能垒, 推动PET分子链快速排布为规整的反式构象。本研究不仅厘清了侧链取代基结构对聚酯成核效能的影响规律, 亦为苯并咪唑类聚酯成核剂的分子结构优化提供了有益的参考。

参考文献

- 1 王美珍, 赵恬娇, 董亚鹏, 崔文举, 宁丁怡, 郝新宇, 曾思梦, 林福华, 王波. 聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶行为改性的研究进展. 塑料工业, **2024**, 52(7), 31–38.
- 2 赵亚琼, 李天然, 张宇, 严峰, 黄悦, 盛帅, 杨小平, 张跃飞. 成核剂改性聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的进展. 塑料, **2025**, 54(2), 96–100.
- 3 陈俊, 陈剑玲, 刘正英, 殷茜, 黄锐. PET结晶行为研

究进展. 高分子通报, **2005**, (1), 20–24.

- 4 万俊峰, 杨小波, 陈许龙, 杜景灵, 董伟兵, 王刚. 不同成核效果成核剂的应用与研究进展. 化工矿物与加工, **2021**, 50(4), 22–25.
- 5 石雪龙, 景旋, 夏峰伟, 王余伟. 不同结晶改性方法对PET结晶性能的影响. 合成纤维工业, **2024**, 47(6), 20–24.
- 6 Hao, X. Y.; Zhao, T. J.; Lin, F. H.; Wang, M. Z.; Ning, D. Y.; Cui, W. J.; Ye, Y. J.; Luo, J.; Wang, B. Molecular design strategies of nucleating agents with synergistic effects for upcycling polyethylene terephthalate. *Molecules*, **2026**, 31(3), 414.
- 7 Liu, J. R.; Wang, W. Remarkable crystallization promotion and improved impact toughness of poly(ethylene terephthalate) realized by incorporating hydroxyl-terminated hyperbranched polyester simultaneously as nucleating agent and chain mobility promoter. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2026**, 151(6), 5333–5345.
- 8 Zhao, Y. Q.; Hu, Z. Y.; Huang, T.; Yuan, M. J.; Zhang, Y. F. Effects of hydrazide nucleating agents on crystallization and mechanical properties of polyethylene terephthalate. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2026**, 151(1), 357–363.
- 9 林江华, 武靖博, 肖文昊, 徐睿杰, 雷彩虹, 陈大华. 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. 塑料科技, **2024**, 52(7), 125–130.
- 10 Zhao, X. P.; Yu, J. J.; Liang, X. Y.; Huang, Z. P.; Li, J. C.; Peng, S. X. Crystallization behaviors regulations and mechanical performances enhancement approaches of polylactic acid (PLA) biodegradable materials modified by organic nucleating agents. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 233, 123581.
- 11 Zhang, W.; Zhang, H. D.; Yang, Y. L.; Tang, P. Poly(maleic acid-co-acrylic acid) ionomer as nucleating agent on the crystallization behavior and properties of poly(ethylene terephthalate). *Polym. Bull.*, **2022**, 79(6), 3803–3827.
- 12 Yan, Y. R.; Gooneie, A.; Ye, H. X.; Deng, L. L.; Qiu, Z. M.; Reifler, F. A.; Hufenus, R. Morphology and crystallization of biobased polyamide 56 blended with polyethylene terephthalate. *Macromol. Mater. Eng.*, **2018**, 303(9), 1800214.
- 13 Wu, J. L.; Xiao, W. H.; Wu, J. B.; Lin, J. H.; Xu, R. J.; Lei, C. H. Synthesis of a biomass tyramine-derived hydroxyl-amide nucleating agent and its effect on crystallization and properties of polyamide 6. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(2), 576–589.
- 14 Liu, S.; Guo, Z. H.; Liu, H. T.; Liao, X. Y.; Liu, S.; Wang, Q.; Li, Y.; Wang, H. Preparation of lignin-based nucleating agents and their effects on the crystallization

- behavior and properties of poly(ethylene terephthalate) esters. *Polymer*, **2025**, 324, 128272.
- 15 Ye, M. X.; Wang, X. H.; Huang, W. S.; Hu, J. L.; Bu, H. S. Fast crystallization of poly(ethylene terephthalate). *J. Therm. Anal.*, **1996**, 46(3), 905–920.
- 16 Hu, Z. Y.; Zhao, Y. Q.; Yuan, M. J.; Huang, T.; Zhang, Y. F. Properties and crystallization behaviors of polyethylene terephthalate nucleated with compound nucleating agents based on talc and carboxylates. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2025**, 150(25), 20693–20701.
- 17 殷悦. PET诱导成核体系的构筑及其对结晶行为的影响. 哈尔滨工业大学博士学位论文, **2022**.
- 18 Xing, S. L.; Tang, P.; Yang, Y. L. Poly(styrene-co-maleic anhydride) ionomers as nucleating agent on the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(2), 41240.
- 19 Sun, Q. K.; Wang, Y.; Zhang, M. R.; Huang, L. J.; Zhang, P. W.; Li, K.; Wang, W.; Tang, J. G. Strong nucleating effect of Si-containing tri-block oligomers on poly(ethylene terephthalate). *Molecules*, **2025**, 30(15), 3077.
- 20 Wang, M.; Lin, F.; Zhao, T. The application of a sodium benzoate salt-nucleating agent in recycled polyethylene terephthalate: crystallization behavior and mechanism. *Molecules*, **2024**, 30(1), 37–37.
- 21 刘伟奇, 陈绪煌. PBS 离聚物作为成核剂对 PET 性能的影响. *塑料工业*, **2023**, 51(8), 131–137.
- 22 崔文举, 林福华, 段雨童, 宁丁怡, 郝新宇, 王波. 复配成核剂协同改性 PET 的结晶与力学性能. *工程塑料应用*, **2025**, 53(11), 182–189.
- 23 徐一丁, 沈志豪, 范星河, 周其凤. 聚苯乙烯-*b*-聚 2(5)-乙烯基对(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. *高分子学报*, **2011**, (9), 1053–1059.
- 24 胡峰, 陈忠海, 陈智军, 胡天辉, 张海良, 邓如生. 复合成核剂对 PET 结晶性能的影响. *工程塑料应用*, **2016**, 44(12), 121–126.
- 25 Fu, J. H.; Chen, X. D.; Xu, Q. J.; Wang, R. Y.; Wang, X. J. Effects of hybrid nucleating agents on glass fiber-reinforced polyethylene terephthalate/polybutylene terephthalate alloy crystallization. *Polym. Compos.*, **2016**, 37(4), 1167–1172.
- 26 Tian, Y. F.; Tan, J. Q.; Wu, Y. X.; Song, Z. Y.; Tao, Q.; Zheng, X.; Hu, T.; Gong, X. H.; Wu, C. G. Influence of the ion content of CaCl₂-ionised polyamide-66 nucleator on the crystalline nucleation of poly(ethylene terephthalate) through ion-dipole interactions. *RSC Adv.*, **2020**, 10(56), 34177–34186.
- 27 郭俊强, 李倩, 罗志, 李化毅, 黎静. 聚丙烯β成核剂的研究进展. *高分子通报*, **2022**, (7), 11–21.
- 28 Tong, Z. Z.; Zhuo, W. Q.; Zhou, J.; Huang, R. S.; Jiang, G. H. Crystallization behavior and enhanced toughness of poly(ethylene terephthalate) composite with noncovalent modified graphene functionalized by pyrene-terminated molecules: a comparative study. *J. Mater. Sci.*, **2017**, 52(17), 10567–10580.
- 29 Dan, Y. D.; Wang, Y.; Zhang, M. R.; Huang, L. J.; Sun, Q. K.; Zhang, P. W.; Li, Z. K.; Wang, W.; Tang, J. G. Synthesis of polyethylene terephthalate (PET) with high crystallization and mechanical properties via functionalized graphene oxide as nucleation agent. *Molecules*, **2024**, 29(9), 1953.
- 30 Yin, Y.; Wang, Y.; Meng, L. H. UIO-66 as nucleating agent on the crystallization behavior and properties of poly(ethylene terephthalate). *Polymers*, **2021**, 13(14), 2266.
- 31 Wang, S. M.; Wen, B. Y. Effect of functional filler morphology on the crystallization behavior and thermal conductivity of PET resin: a comparative study of three different shapes of BN as heterogeneous nucleating agents. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 222, 109346.