

PET/PEN 共混体系结构与性能研究进展

李桂娟^{1,2,3}, 李 祎³, 任秀艳³, 陈彦模², 周恩乐^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051;

3. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:综述了国内外 PET/PEN 共混体系的研究进展, 重点论述了 PET/PEN 共混体系的结晶性能、相容性、酯交换影响因素、结晶动力学, 并对其应用前景做了展望。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯; 共混物

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN), 它们都是聚酯类高聚物^[1], 结构上相似, 就是 PET 中的苯环被 PEN 中的萘环所取代, 这种双环结构使 PEN 比 PET 具有更好的性能。PET 由于具有成型加工方便, 综合力学性能优良, 价格低廉等优点, 成为目前广泛使用的纤维材料和包装材料, 特别是在塑料瓶的应用上, 增长速度最快。但 PET 的阻透性, 尤其是对气体的阻透性问题, 越来越引起人们的重视。PEN 是近年发展起来的一种新型热塑性聚酯, 它不仅具备了 PET 所有的优良性能, 而且还具有阻透性好, 力学强度高, 热稳定性好等特点, 可以说在阻透性方面是一种较为理想的材料。总之, PEN 比 PET 具有更广泛的用途。但是, 由于 PEN 的合成原料价格高, 致使 PEN 价格很贵, 其发展和应用范围受到了限制, 目前主要用于开发高性能的产品。为了把 PET 的经济性和 PEN 的良好性能相结合, PET/PEN 的共混研究越来越引起人们的广泛关注^[2,3]。为此, 国内外许多学者通过 PET/PEN 的熔融共混或共聚制成聚合物合金, 因为共混物比共聚物结晶要快^[4], 使制得的产品在一定程度上既提高阻透性、热稳定性等, 又使价格不明显提高, 成为一种新型的改性材料。在 PET/PEN 的共混研究中, 主要探讨的有: 结晶性能、酯交换、相容性、热性能、结构与形态等^[5~8]。

1 国内外研究现状

PEN(聚 2,6-萘二甲酸乙二醇酯)是一种新型热性能聚酯, 它的研究始于 20 世纪 40 年代, 60~70 年代开始制备和生产, 90 年代 PEN 的研究和开发在全世界范围内得到迅速发展, 其产量达到一定的规模, 对于 PEN 的制备、结构、性能及应用等研究也随之日趋活跃。由于 PEN 具有比其它聚酯更优良的热性能、尺寸稳定性和气密性等物性, 因此成为一个引人瞩目的新兴聚酯材料。很多文献报道了 PEN 与其他聚合物的共聚和共混研究。如 PEN/PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PEN/PBT(聚对苯二甲酸丁二酯)、PEN/PBN(聚萘二甲酸丁二酯)、PEN/PHN(聚对羟基萘甲酸酯)、PEN/PHBA(聚对羟基苯甲酸酯)、PEN/PP(聚丙烯)、PEN/尼龙 6、PEN/PEI(聚酰亚胺)、PEN/LCP(热致性液晶共聚物)、PEN/EVOH(乙烯-乙烯醇共聚物)等的二元、三元共聚、共混体系的研究。这些共聚或共混的主要目的是为了进行 PEN 改性的基础研究。在 PEN 与其他高聚物的共聚、共混研究中, PEN/PET 的共混研究近年来引起人们的高度重视, 研究报道较多^[9,10]。在 PET/PEN 共混物研究中, 主要有以下几方面:

(1)PET/PEN 共混体系结晶性能: 在所报道的 PET/PEN 共混体系研究中, 几乎都对结晶性能进行了研究, 以 DSC、X 射线衍射、核磁共振等方法进行了表征。因为 PET/PEN 共混物通常是作为光学透明的产

基金项目:国家重点基础研究专项经费(G1999064805);

作者简介:李桂娟(1957-), 吉林长春人, 东华大学博士研究生, 主要从事高分子物理表征及应用的研究;

* 通讯联系人。

品,而光学透明性主要和工艺温度,共混物酯交换水平,产品的结晶能力有关。许多研究指出,聚酯共混物的无规度和酯交换程度影响共混物的透明性和结晶行为。Heisey 等^[11,12]指出 PEN 与 PET 相比,要在更高的温度下结晶,并且结晶的速率更慢。他们也发现,对于相同的摩尔组分,共混物结晶比共聚物快。所有三次经过挤出机的共混物都是透明的。NDC 摩尔含量为 5%到 15%的共混物的结晶不受共混物熔融过程的时间长短的影响。在 PET/PEN 共混物中,二者组分所占比例的不同,将对其结晶性能有明显的影 响。PET/PEN 体系中 PEN 含量在 20%-80%的范围内不结晶^[13]。许多研究表明,PET/PEN 共混物当二者比例为 1:1 时,即使经过一定的条件处理也很难结晶^[14]。PET/PEN 体系中,只有某一组分超过 60%时,体系才会出现结晶的现象。在作者的研究中,作者假设在 PET/PEN 共混物中,一个组分是结晶的,而另一个被排斥在晶相外,这个假设也受到了 X 射线研究的支持。在 PET 组分多的共混物中,PET 被假设为晶相组分,PEN 作为瑕疵或稀释剂被排斥在外,而在 PEN 组分多的共混物中,PEN 被假设为晶相组分,而 PET 被当作瑕疵或稀释剂而排斥在外。由于瑕疵或稀释剂的存在,共混物或共聚物的熔点下降^[15-16]。Santa Cruz 等^[17]研究了 PET、PEN 无规共聚物的晶体结构以及在什么范围内 PET 或 PEN 结晶而另一相被排斥到非晶相中。与作者的结论相同,结晶的共混物是独立的,即共混物中的主要组分结晶,而次要组分没有结晶,共混物只有经过拉伸诱导,这些共混物才能够共同结晶,从组分的点阵参数变化得到了证明。从作者的实验中可知,当 PET 占主要成分时,共混物的结晶较为完整,球晶较大,且结晶容易。而 PEN 占主要成分时,共混物的结晶较困难,球晶较小,而且不完整。

(2)PET/PEN 共混体系相容性:对大多数共混料,PET 和 PEN 本质上是不相容的。对于开始的材料共混,熔融混合时形成的共聚物充当了增溶剂^[18];通过形成 PET、PEN 共聚物而获得的 PET、PEN 相混容的共混物。对于共混物的可混合性^[19],玻璃化转化温度是一个十分有用的信息。对于不相混容的共混物,在 DSC 扫描中会出现两个 T_g ,而对于相混容的共混物或共聚物,只有一个 T_g 。作者的研究表明酯交换反应达到一定水平后,相同组分共混物体系的 T_g 值稳定并保持不变。无规度继续升高也不会引起 T_g 的变化。对于大多数共混物,尽管酯交换水平很低,在 DSC 扫描中仍有一个 T_g ,而在这种酯交换水平时,共混物是浑浊的。这种不好的透明性说明所获得的共混物在光学水平上没有完全相混容。DSC 扫描只获得一个 T_g 的原因是由于产生 PET、PEN 共聚物而产生了兼容性,共混物有了兼容性,DSC 对于检验相分离或两个 T_g 的存在就显得不够灵敏了。Lu 和 Windle^[20]研究了 PET/PEN 无规共聚物的熔融性状,发现 PET/PEN 无规共聚物的熔点 T_m 随着 PET 含量的升高而降低,当 PET 的摩尔含量为 60%时,达到最小值,然后随 PET 含量的继续升高而升高。在中间组分时有较低的熔点是因为晶粒尺寸的统计限度,内在的序列匹配模型^[21]。当 PET 的摩尔含量为 0~60%时,其 X 射线图与 PEN 均聚物的相似,当 PET 的含量为 80~100mol%时,其图彼此相似,但与组分为 PET 为 0~60mol%的不同。

共混物不同组分配比,对共混物的 T_g 产生一定的影响。研究发现,不同配比的共混体系的 T_g 值随共混组分比例变化仅在 PET 和 PEN 的 T_g 之间有规律的变化,只有一个 T_g 值,且遵守 Fox 方程。并且发现, T_g 值的变化与 PET 含量有线性关系。说明共混物具有良好的相容性。在 PET/PEN 共混物中,当酯交换反应继续时,共混物变得更易相混容。如果 ΔT_g 值是像 Fried 等^[22]所提出的那样是测量相混容性的尺度,它应该随着反应时间或共混时间的增加而增大。表 1 给出了 B 共混体系测量出的 ΔT_g 值。很明显,对于所有的共混料, ΔT_g 随着共混时间的增大而下降。在三次经过挤出机后, ΔT_g 值没有什么区别了,并且 ΔT_g 值小于 10℃。这与作者观察到的共混物的雾度很吻合。所有的 ΔT_g 值小于 30℃,除了 PEN 质量为 60%的共混料一次经过挤出机后的值不同。根据 Fried 等^[22]的定义,超过 30℃的 ΔT_g 值说明共混物是不相混容的。因此,60%PEN 共混料一次经过挤出机后是不相混容的。这可能是因为,对于 60%的 PEN 共混物,对苯二甲酸酯单元和萘二甲酸酯单元的摩尔百分含量几乎相等。不相混容的因素达到了最大,在这个组分时,作者预计在 DSC 扫描中(如果 DSC 足够灵敏)有两个 T_g 或者有一个很宽的交流范围(ΔT_g)。共混体系的冷结晶也随组分比例改变而呈规律性变化。其结晶温度基本分布在 PET 和 PEN 两个结晶区范围内。但从应用和经济考虑来讲,PEN 的比例应不超过 50%。

表 1 共混体系的 ΔT_g 值
Table 1 ΔT_g Values for Blend system

挤出次数	PEN/PET		
	20/80	40/60	60/40
1	17.1	17.3	48.1
2	11.9	16.6	13.1
3	10.7	11.5	8.7
4	6.7	6.9	11.7

(3)PET/PEN 共混物的酯交换：由于 PET、PEN 均为聚酯类高聚物，因此在熔融共混过程中，分子链会发生酯交换彼此反应^[23]，这种反应初期生成了 PET/PEN 嵌段共聚物，此共聚物在相间充当了增溶剂，提高了共混物的相容性^[24~33]，导致 PET、PEN 共聚物(先是嵌段共聚物，后是无规共聚物)的产生因素有：共混时间、熔融温度、催化体系和共混料性能等。已有人^[33~35]研究了发生在 PET、PEN 共混物熔融时的酯交换反应，指出在 PET/PEN 共混中，共混时间和共混温度对共混物的酯交换影响较大。随着共混时间的增加和温度的升高，使共混物形成更多的嵌段共聚物，进一步提高了相混容性，随着反应程度的提高，存在于 PET/PEN 嵌段共聚物中的 PET、PEN 序列长度变短，使共聚物更加无规，酯交换反应进行得程度越高，达到一定的时间和温度后 PET 和 PEN 分子链的规整性基本被完全破坏，成为无规共聚物，甚至已不能结晶。聚合物的酯交换程度用无规度(DR)表示，当无规度 DR=1 时，共混物已经形成共聚物，而且达到临界酯交换水平(即 DR 后，酯交换程度不在随时间而提高)。研究表明共混时间小于或等于 3min，基本上未发生酯交换反应，PET/PRN 各自的分子链规整性较好，超过 8min 则酯交换反应明显。当反应时间为 30min 时，酯交换反应程度非常高，酯交换反应进行得较为完整，PET 和 PEN 分子链的规整性基本被完全破坏^[36]，形成了无规共聚物。为了控制酯交换反应的进行，Thamapuram 等研究了酯交换反应动力学，并能够预测不同共混料的理论工艺程度。研究^[36]表明在达到一定的酯交换水平之后，热学性能只与共混料有关，无规度不再是控制因素，这个必须达到的酯交换水平(无规度)一般用光学透明性和狭窄的 ΔT_g 10℃或更小来说明。McGee 和 Jones^[37]制备了 PET/PEN 的共混物，他们研究了酯交换反应对产物的性能影响，指出即使在 315℃要得到光学透明的产物，共混物要多次经过挤出机，即要适当增加共混时间。所以，严格控制熔融共混时间，可以保证共混体系的结晶能力。换句话说，在达到一定酯交换水平后并且在我们研究的酯交换水平的范围内，在熔融过程中，酯交换水平并不是共混物热性能的控制因素。因此，共混物性能(在一定酯交换水平之后)不再随着酯交换变化而变化，也就是不再随着反应时间的改变而改变。这就是在稳定的范围内使用共混物，相同组分共混物的性能相同成为可能。

(4)PET/PEN 共混体系的结晶动力学：根据 Avrami 方程可以估算等温结晶动力学。研究表明对于 PET、PEN 共混物，Avrami 指数(n)是不同的，说明有不同的结晶机理发生在共混物中。结晶的活化能可以通过速率常数来计算，用 Arrhenius 型表达式，Regime 理论可以说明 PET/PEN 共混物的结晶过程。对于每个共混样品，随着结晶温度的降低，作者可以清晰地观察到从 Regime II 到 Regime III 的转变，Regime 理论是 Hoffman 等^[38]为聚合物的结晶动力学提出的。他们发现在 $\log G + U12.303(T - T_0)$ 对 $1/T(\Delta T)$ 所做的图中出现两条直线，正像成核反应指出的，它反映了从 Regime I 到 Regime II 的转化。这里 G 是增长速率， U 是熔融时链运动的活化能的特征普适常数， R 是气体常数， T 是结晶温度， T_0 是理论温度，在此温度下，所有的运动都假设为粘性流动或循环终止， ΔT 是过冷程度，等于 $T_m^0 - T$ ，这里 T_m^0 是平衡熔点。对于共混物的结晶动力学可用 Avrami 方程描述。

$$\theta_a = \exp(-kt^n)$$

(1)

这里 θ_a 是没结晶材料的分数， k 是结晶速率常数， t 是时间， n 是所描述的结晶机理的 Avrami 指数。根据 Avrami 方程(1)可以分析聚合物的结晶动力学，在 Avrami 方程中，动力学速率常数(k)是成核反应和球晶生长速率的函数。Avrami 指数能提供成核反应和生长过程的本质上的信息。

按照方程(2)绘出图得到的数据，再从方程(1)中就可得到动力学参数。

$$\ln[-\ln(\theta_a)] = \ln(k) + n\ln(t)$$

(2)

因此, $\ln[-\ln(\theta_e)]$ 对 $\ln(t)$ 作图产生一条直线, 结晶部分的初始或最初斜率等于 n , 截距等于 $\ln(k)$ 。

Shi 和 Jabarin 研究了 PET/PEN 共混物在临界酯交换水平之上的结晶动力学^[13,39,40], 用 DSC 研究了结晶样品的 Avrami 动力学, 发现共混物的 Avrami 指数与纯组分不同, 在结晶温度范围内, 共混物的 Avrami 指数 n 是 4, 说明了球晶结构。从实验中得出, 所有的共混物样品的 n 值是 4, 而纯 PET 的 n 值是 3, 纯 PEN 是 3 或 4。Avrami 指数描述了不同的最初成核反应机理。当 n 等于 4 时, 意味着结晶机理是从偶然的(均相)成核反应开始的球晶生长。如果 n 等于 3, 说明从瞬间(非均相的)成核反应的球晶生长机理。纯 PET、PEN, 共混物的不同 n 值说明不同的结晶机理。在 Avrami 方程中, 动力学速率常数(k)是成核反应和球晶生长速率的函数。Avrami 指数能提供成核反应和生长过程的本质上的信息。反应速率常数 k 决定了成核反应速率和生长过程, 并且它控制着结晶, 对温度也很敏感。

另外, 用 Regime 理论研究 PET/PEN 共混物和纯 PET、PEN 的结晶动力学。当结晶温度降低时, 所有的共混物都从 Regime II 转化到 Regime III。每个样品的直线斜率的比值接近 2, 和 Regime 理论预测的一样。成核反应指数 K_g 随共混料变化的趋势与随活化能变化的相似, 说明成核的自由能随共混料变化。在中间组分时, 它有一个最小值, 并且偶然成核反应的比瞬间成核反应的大。

(5) 共混体系结晶结构和形态: 在 PET/PEN 共混体系研究中, 关于结晶结构和形态的研究很少^[41], 对于 PET/PEN 共混物可以用 WAXD 和 SAXD 及 PLM, TEM 等手段来研究它们的结晶结构和形态。PET 和 PEN 都是可结晶聚合物, PET 只有 α 晶型, PEN 有 α β 两种晶型, 它们都是三斜晶系, 晶型与结晶温度有关。Buchner, Wiswe 和 Zachmann^[41] 研究说明, 在 200℃ 以下结晶时, PEN 只有 α 晶型, 当在高温结晶时, 晶型取决于样品的热历史, 如果 PEN 在 280℃ 时熔融, 然后在 200℃ 时结晶, 会得到 β 晶型; 如果在高于 320℃ 下熔融, 然后在相同的温度下结晶就得到 α 晶型^[42,43]。在 PET/PEN 共混物中, 主要组分和酯交换同样影响着结晶结构和形态。如前所述, 当二者组分接近时, 共混物很难结晶, 只有某一种组分占主要成分时, 共混物能够结晶, 且是独立结晶的, 即共混物的主要组分结晶, 而次要组分没有结晶, 因为这种静态结晶过程很慢, 次要组分有足够的时间回到非晶相中。但如果对共混物进行等温处理或拉伸诱导结晶, 会改变结晶结果和形态, 等温结晶会促进晶体的生长, 拉伸诱导会使共混物中的 PET 和 PEN 在晶区共同结晶, 因为拉伸诱导结晶很快, PET、PEN 的链都被排成直线, 结晶同时发生。同样, 酯交换程度也影响着共混物的结构和形态, 研究证明在反应没有达到临界酯交换时, 共混物的 WAXD 分析显示 PET 和 PEN 组分单独结晶, 主要形态是球晶或层状片晶。

另外, 还有人对 PET/PEN 共混物制成薄膜, 纤维, 吹塑产品再进行性能研究, 以及在 PET/PEN 共混体系中加入热稳定剂和酯交换阻止剂等方面研究。在最新的报道中, Tharmapuram 等^[44~46] 从工艺角度出发, 探讨了 PET/PEN 共混物注射成型和自由吹胀, 研究内容更加接近实际, 对工业化生产具有指导意义。

2 展望

目前, 相关 PET/PEN 的研究正方兴未艾, 可以说, 在理论研究和应用开发上都有着不可忽视的科学价值和应用价值, 世界许多国家都在研究采用 PET/PEN 共混物合金制作容器, 特别是应用在饮料瓶、啤酒瓶、葡萄酒瓶及热灌装容器等方面, 欧洲已形成一股热潮, 对于 PET/PEN 共混物的开发和应用, 我国有着较大的市场潜力, 据预测, 本世纪我国将会成为 PEN 的最大市场, 开展 PET/PEN 共混研究工作具有十分重要的意义。

参考文献:

- [1] McGee T M, Jones As. In: SPE 11th Annual High Performance Blow Molding Conference, 1966, 91~106.
- [2] Jones As, Dickson T J, Wilson B E. Polymer ACS Mar, 1996, 229~330.
- [3] Aoki Y, Li L, Amari T, et al. Macromolecules, 1999, 32: 1923~1929.
- [4] Bauer C W. Antec, 1997, 1578~1581.
- [5] Cakmak M, Wang Y D, Simhambhatla M. Polym Engng Sci, 1990, 30: 721~733.
- [6] McDowell C C, Freeman B D, Neely G W, et al. J Polym Sci, 1998, 36: 2981~3000.

- [7] Ahmada O, Ezquerra T A, Nogales A, Balta~Callefa F J, Zachmann H G. *Macromolecules*, 1966, 29; 5002~5009.
- [8] Po R, Occhiello E, Giannotta G, et al. *Polym Adv Technol*, 1996, 7; 365~373.
- [9] Kit K M, Schultz J M, Gohil R M. *Polym Engng Sci*, 1955, 35(8); 680~692.
- [10] Wu G, Cuculo J A. *Polymer*, 1999, 40; 1011~1018.
- [11] Heisey C L, Hoffman D C, Zawada J A. *Polym Prepr (Am Chem Soc Div Polym Chem)*, 1996, 231.
- [12] Ihm D L, Park S Y, Chang C G, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1996, 34; 2841.
- [13] Shi Y, Jabarin S A. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81; 11~22.
- [14] Kimura M, Porter R S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1983, 21; 367~378.
- [15] Okamoto M, Kotaka T. *Polymer*, 1997, 38(6); 1357~1361.
- [16] Porter R S, Jonza J, Kimura M, Desper C, George E. *Polym Engng Sci*, 1989, 29(1); 55~62.
- [17] Santa C, Balta C, Calleja F J, et al. *J Polymer*, 1969, 10, 117.
- [18] Kim J C, Cakmak M, Geil P H. *Antec*, 1997, 1572~1577.
- [19] Stewart M, Cox A J, Naylor D M. *Polymer*, 1993, 34(19); 4060~4067.
- [20] Lu X, Windle A H. *Polymer*, 1995, 36; 451.
- [21] Kenwright A M, Peace S K, Richards R W, et al. *Polymer*, 1999, 40; 5851~5856.
- [22] Fried J R, Karasz F E, MacKnight W J. *Macromolecules*, 1978, 11; 123.
- [23] Porter R S. *Polymer*, 1992, 33; 2019.
- [24] Devaux J, Godard P, Mercier J P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20; 1875~1880.
- [25] Kotliar A M. *J Polym Sci, Macromol Rev*, 1981, 16; 367~395.
- [26] Kimura M, Porter R S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 21; 367~378.
- [27] Stewart M, Cox A J, Naylor D M. *Polymer*, 1993, 34(19); 4067~4070.
- [28] Kim J C, Cakmak M, Geil P H. *Antec*, 1997, 1572~1577.
- [29] Devaux J, Godard P, Mercier J P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20; 1881~1894.
- [30] Devaux J, Godard P, Mercier J P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20; 1895~1900.
- [31] Devaux J, Godard P, Mercier J P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1982, 20; 1901~1907.
- [32] Kenwright A M, Peace S K, Richards R W, et al. *Polymer*, 1999, 40; 5851~5856.
- [33] Lee S C, Yoon K H, Park H, et al. *Polymer*, 1997, 38; 4831~4835.
- [34] Shi Y. PhD Thesis. University of Toledo, Advisor Dr S. Jabarin, 1997.
- [35] Thamapuram S R, Jabarin S A. *Antec*, 2000, 1761~1764.
- [36] Thamapuram S R, Jabarin S A. *Antec*, 2000, 2120~2124.
- [37] McGee T M, Jones A S. SPE 11th Annual High Performance Blow Molding Presentation, Cleveland, Ohio, October 1995, 91~106.
- [38] Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I Jr. *Treatise on Solid State Chemistry*; Hannay N B, Ed, Plenum Press; New York, 1976, 3(7).
- [39] Jabarin S A. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34; 85.
- [40] Jabarin S A. *J Appl Polym Sci*, 1987, 34; 97.
- [41] Buchner S, Wiswe D, Zachmann H G. *Polymer*, 1989, 30; 480~488.
- [42] Kotliar A M. *J Polym Sci, Macromol Rev*, 1981, 16; 367~395.
- [43] Mencik Z. *Chemicky Prumysl*, 1967, 78~81.
- [44] Cakmak M, Kim Jc. *Antec*, 1997, 1610~1620.
- [45] Thamapuram S R, Jabarin S A. *Antec*, 2000, 1761~1764.
- [46] Thamapuram S R, Jabarin S A. *Antec*, 2000, 2120~2124.

(下转第 99 页)

The Application of Molecular Design in The Preparation of Thermoplastic Elastomers

CUI Wei, ZHANG Bao-sen, YAN Wei-dong^{*}

(1 *Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology Tianjin 300130, China;*
2 *Dagang Petrochemical Corporation, Petro China Company Limited, Dagang Tianjin 300280, China*)

Abstract: A new generation of thermoplastic elastomers based on molecular design was introduced in this review, such as polyurethane, star block copolymer, Palm-like polymer, Dumbbell-like polymer, Latex interpenetrating polymer and grafted bends. In comparison to typical preparation, molecular design is more tightly connect to requirements in areas applied. The studies reveal these polymers exhibited improved mechanical and thermal properties.

Key words: Thermoplastic elastomer; Molecular design; Star block copolymer

(上接第 35 页)

An Advance in the Studies on Structure and Morphology of PET/PEN Blends System

LI Gui-juan^{1,2,3}, LI Yi³, REN Xiu-yan³, CHEN Yan-mo², ZHOU En-le^{1*}

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, China;* 2. *State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China;* 3. *College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China*)

Abstract: An advance of studies on PET/PEN blend system on abroad and civil was discussed in this work. The emphases are crystallization prosperities, compatibility, transesterification reaction, crystallization kinetics, rheology and blending condition of PET/PEN blends. The structure and properties of blend system were investigated, and its prospect was predicted.

Key words: PET; PEN; Crystallization properties

(上接第 83 页)

[85] Guendouz F, Jacquier R, Verducci J. *Tetrahedron*, 1988, 44: 7095.
[86] Bergbreiter D E, Osburn P L, Li C. *Org Lett*, 2002, 4: 737.
[87] Vaidya R A, Mathias L J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 5514.
[88] Liang C O, Helms B, Hawker C J, et al. *Chem Commun*, 2003: 2524.

Polymer-supported Organocatalysts I. Achiral Organocatalysts

ZHANG A-fang

(*College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

Abstract: This review highlights synthesis, catalytic properties of polymer-supported organic catalysts in the last 25 years, with emphasizing on some recent developments in the direction. The polymer-supported catalysts were first divided into achiral and chiral catalysts, and then divided into different sections according to the chemical reactions catalyzed. Some examples were included in order to make clear comparison based on the catalytic activity and selectivity. Some comparisons were made for achievability of separation and reuse of the supported catalysts. Different kinds of polymer supports were included, e.g. crosslinked polymers, soluble linear polymers and dendrimers. In this first part achiral organic catalysts were detailed.

Key words: Organic catalyst; Polymer support; Dendritic polymer; Phase transfer catalyst