

# 聚丙烯接枝乙醇醇结晶性能的研究

谭琳<sup>1,2</sup> 周寒<sup>2</sup> 侯金顺<sup>2</sup> 杨万泰<sup>1,2\*</sup>

(北京化工大学 1. 教育部可控化学反应科学与技术基础重点实验室; 2. 材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 用 DSC 研究了 PP、PP-g-VAc 和两种不同醇解率 PP-g-VOH 的非等温结晶行为, 以 Reziorny 修正的 Avrami 方程进行了动力学分析, 用偏光显微镜观察了接枝物球晶形态的变化。研究结果表明: VOH 接枝链可以有效地促进 PP 异相成核, 导致 Avrami 指数  $n$  随醇解率增加而降低, 结晶温度显著增加, 结晶热焓增加; 同时, 由于 VOH 引入支链, 降低了分子链的规整性, 限制了 PP 排入晶格的速率, 致使半结晶时间  $t_{1/2}$  和结晶速率  $Z_c$  常数降低。试样的偏光显微镜观察表明, PP-g-VAc 的醇解率增加, 球晶数目增多, 直径减小, 完善程度降低。

**关键词:** 聚丙烯; 接枝; 聚乙醇醇; 结晶; 结晶动力学

**中图分类号:** TQ325.14

聚丙烯(PP)属非极性材料, 具有较低的表面能和较低的内聚能, 为此, 对 PP 进行接枝改性, 合成出极性和官能化的 PP, 已成为近些年来科学工作者关注的热点。文献报道<sup>[1-5]</sup>, 用马来酸酐(MAH)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MMA)及其酯类等接枝 PP, 可有效的引入极性基团。而醋酸乙烯酯(VAc)与丙烯酸酯类比较, 其毒性、刺激性和成本较低, 作为接枝单体, 在 PP 主链中引入酯基<sup>[6]</sup>, 可改善 PP 的印染性、吸湿性与极性聚合物的相容性, 还可通过醇解制得 PP-g-VOH。PP-g-VOH 可有效改善聚合物的表面性能<sup>[7]</sup>, 亦可作为 PP 与 Nylon、淀粉等极性材料的相容剂。此外, 鉴于 PP-g-VOH 具有阻氧性、可生物降解性<sup>[8]</sup>等特性, 故认为其作为接枝单体, 还将赋予 PP 以新的功能。

接枝链对接枝底物结晶性能的影响较为复杂。一方面, 接枝链的引入降低了主链的规整性; 另一方面, 某些极性接枝链增加了大分子之间的相互作用, 降低了成核界面自由能, 增加了成核速率, 又将提高聚合物总的结晶速率。已有文献对 PP 接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)<sup>[9]</sup>和马来酸酐(MAH)及其离聚物<sup>[10-11]</sup>等的结晶行为进行了系统研究, 但是 PP-g-VOH 结晶性能的研究至今未见文献报道。本文采用 DSC 方法系统研究自制 PP-g-VAc 和两种不

同醇解率 PP-g-VOH 的非等温结晶过程, 并与 PP 进行了性能对比。用偏光显微镜观察了试样的结晶形态。这些接枝链对接枝底物结晶性能的影响规律与其物理机械性能、加工流变性能密切相关。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

PP, 多孔型, 齐鲁石化公司生产, 230 下 2160 g 测定其熔融指数为 0.70 g/min, 丙酮抽提 12 h 后使用。

### 1.2 PP-g-VAc 和 PP-g-VOH 的制备

以水为悬浮介质, BPO 为引发剂, 并加入少量分散剂, 在高压反应釜中通过固相悬浮接枝制备 PP-g-VAc<sup>[12]</sup>, 产物经丙酮抽提 24 h 纯化后, 质量法测定接枝率( $P_G$ )。多孔 PP-g-VAc 粒子经非均相皂化工艺制备 PP-g-VOH<sup>[12]</sup>, 其中 NaOH 为催化剂, 低级醇/高级醇互配体系为反应介质, 通过质量法测定醇解率( $P_S$ )。文中 PP-g-VAc 接枝率为 8.3%; PP-g-VOH 1<sup>#</sup> 和 PP-g-VOH 2<sup>#</sup> 为 PP-g-VAc ( $P_G = 8.0\%$ ) 皂化制备得到, 醇解率分别为 10% 和 35%。

### 1.3 非等温结晶行为

将样品由室温以 80 /min 升温到 160 , 恒温 5 min, 以消除热历史。随后, 以一定的降温速率 (20, 15, 10, 5 /min) 降温至 50 , 记录该过程的热焓变化。实验中气氛为 N<sub>2</sub>, 气流量 80 mL/min, 样品 4~10 mg, 用 PE 公司 Pyris 1 型 DSC 研究试样的非等温结晶行为。

采用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法<sup>[13]</sup>研究 PP

收稿日期: 2004-05-14

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: yangwt@mail.buct.edu.cn

及其接枝物的非等温结晶动力学。等温结晶条件下,根据 Avrami 方程

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

式中,  $X_t$ —结晶时间  $t$  时刻的相对结晶度,  $n$ —Avrami 指数,反映高聚物结晶成核机制和生长方式,  $Z_t$ —结晶速率常数,与结晶温度有关。

由式(2)可得

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t$$
 (3)

Jeziorny 利用公式(4) 进行时温转换

$$T = (T_0 - T)/R$$
 (4)

式中,  $t$  为结晶时间,  $T_0$  和  $T$  分别为起始结晶温度和结晶温度,  $R$  为降温速率。

通过式(3)对实验数据做线性回归,直线斜率为  $n$ 、截距为  $\ln Z_t$ 。当  $X_t = 0.5$ ,  $t_{1/2} = (\ln 2 / Z_t)^{1/n}$ , Jeziorny 考虑到非等温结晶特点,对速率常数  $Z_c$  用降温速率常数  $R$  来修正,即

$$\ln Z_c = \ln Z_t / R$$
 (5)

式中,  $Z_c$  为非等温结晶的速率常数。

1.4 结晶形态(POM)

取少量试样在热台上(180 )熔融压片,迅速降温到 106.5 (DSC 研究得到的最佳等温结晶温度),恒温 1.5 h,在偏光显微镜(西德莱茨公司)下观察结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 PP-g VAc,PP-g VOH的结构表征

用红外光谱对本文研究的 PP-g VAc 和 PP-g VOH 结构进行了表征,如图 1。PP-g VAc 在 1740、1240 cm<sup>-1</sup>出现了酯基的特征吸收峰,证明 VAc 已经接枝到 PP 主链上;PP-g VOH 在 3340 cm<sup>-1</sup>出现羟基特征吸收峰,且随醇解率增加而增强,同时酯基吸收峰减弱,证明了羟基通过醇解反应已经引入接

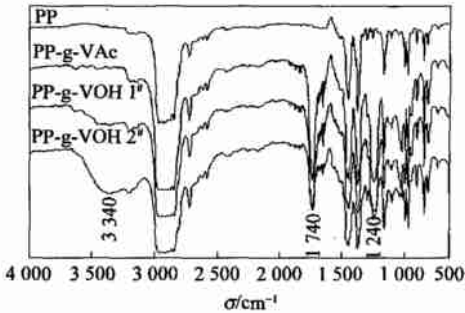


图 1 PP, PP-g VAc 和 PP-g VOH 的红外光谱(FTIR)  
Fig.1 FTIR of pure PP, PP-g VAc and PP-g VOH

枝链。

2.2 PP 及接枝 PP 的 DSC 非等温结晶行为

图 2 为 PP 和 PP-g VOH 1# 试样不同降温速率下的 DSC 谱图,PP-g VAc 和 PP-g VOH 2# 试样谱图从略。由图 2 得到结晶起始温度( $T_0$ )和结晶焓( $H$ ),结果列于表 1 中。

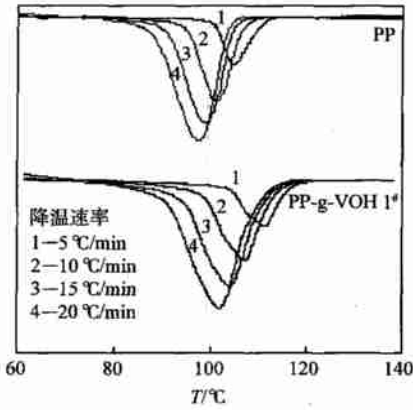


图 2 PP 和 PP-g VOH 不同降温速率下的 DSC 谱图  
Fig.2 DSC thermograms of PP and PP-g VOH at different cooling rates

表 1 PP, PP-g VAc 和 PP-g VOH 的非等温结晶动力学参数

Table 1 Parameters of non-isothermal crystallization for PP, PP-g VAc and PP-g VOH

样品	$R/(^{\circ}\text{C}/\text{min})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$n$	$t_{1/2}/\text{min}$	$H/\text{J}$	$Z_c$
PP	5	104.75	3.53	1.89	64.38	0.59
	10	101.15	4.00	1.02	64.71	0.95
	15	99.13	4.25	0.74	64.75	1.06
	20	97.51	4.16	0.60	64.56	1.09
PP-g VAc	5	108.24	3.43	2.25	55.38	0.53
	10	106.59	3.65	1.33	55.01	0.87
	15	104.23	3.98	0.96	55.05	0.99
	20	100.27	4.14	0.8	55.10	1.02
PP-g VOH 1#	5	116.49	3.58	2.46	56.85	0.47
	10	114.03	3.67	1.45	56.76	0.83
	15	111.88	3.73	1.09	56.60	0.95
	20	110.15	3.63	0.87	56.52	1.00
PP-g VOH 2#	5	118.89	3.1	3.02	62.67	0.47
	10	117.98	2.91	1.57	62.83	0.84
	15	116.05	3.14	1.19	62.92	0.94
	20	115.53	3.11	0.93	62.28	0.99

注:  $H$  是以 1g 物质来计算。

将 DSC 谱图转换为相对结晶度  $X_t$  与时间  $t$  的

关系,见图 3。PP, PP-g-VAc 谱图从略。由图 3 可求得表征结晶速率的半结晶时间  $t_{1/2}$ , 结果见表 1。

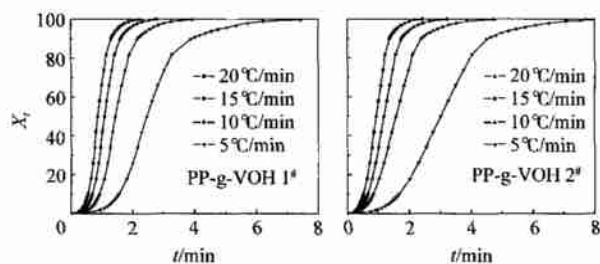


图 3 PP-g-VOH 相对结晶度与结晶时间的关系

Fig. 3 Relation between relative degree of crystallization and crystallization time

图 4 为 PP-g-VOH 试样的  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  与  $\ln t$  关系,其余试样谱图从略。由直线斜率和截距可求出  $n$  和  $\ln Z_t$ , 以及  $Z_t$  的非等温修正值  $\ln Z_c$ , 结果列于表 1。

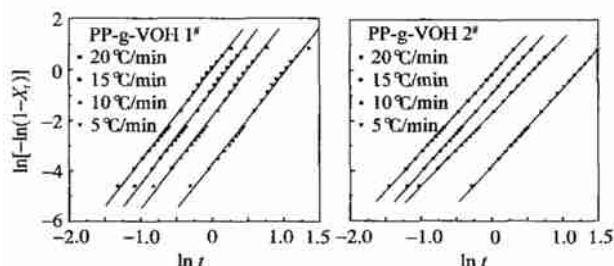


图 4 PP-g-VOH 的  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  与  $\ln t$  的关系

Fig. 4 Relation between  $\ln[-\ln(1-X_t)]$  and  $\ln t$

由表 1 可以看出,相同降温速率条件下,PP 接枝 VAc 后,  $T_0$  温度略有提高,再经皂化,PP 的  $T_0$  温度显著提高,相差约 10, 且醇解率愈高,  $T_0$  温度提高愈明显。鉴于 PP-g-VAc 和 PP-g-VOH 接枝链都属极性聚合物,可有效地增加大分子之间的相互作用,降低 PP 的成核界面自由能,增加 PP 的成核速率,故结晶温度向高温移动,且 PP-g-VOH 的接枝链对 PP 的成核更为有效。文献报道<sup>[7-9]</sup>, MAH, AA, GMA 作为接枝单体均可提高 PP 的成核速率和晶核密度,但 St 等非极性接枝单体则未发现这种作用,这些差异与接枝链的极性密切相关。本文的研究结果表明极性较强的羟基较之酯基可以更为有效的促进 PP 成核,进一步证实了这一理论解释的正确性。

由表 1 可知,在相同降温速率下,PP, PP-g-VAc 和 PP-g-VOH 的  $t_{1/2}$  逐渐增加,同时醇解率增加,  $t_{1/2}$  增大。说明接枝 VAc 特别是醇解后,聚丙烯的

结晶速率明显下降。PP-g-VOH 成核速率大于 PP, 但结晶速率降低,这是由于接枝共聚物晶体生长速率降低起主导作用所致。一方面,接枝链降低了主链的规整性;另一方面,由于接枝链间的相互作用较强,限制了分子链排入晶格的速率,故结晶总速率降低。醇解度增加,接枝链的相互作用增强,结晶速率进一步降低。

结晶速率常数  $Z_c$  的变化规律进一步证明,接枝 VAc 和醇解后,PP 的结晶速率下降,如图 5 所示。这与  $t_{1/2}$  变化规律是一致的。

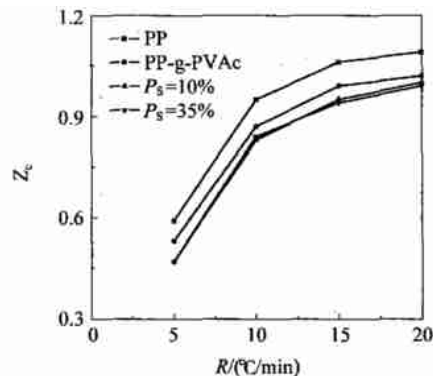


图 5 结晶速率常数  $Z_c$  与降温速率  $R$  的关系

Fig. 5 Relation between crystallization rate constant  $Z_c$  and cooling rate  $R$

在相同降温速率条件下,PP-g-VAc 的  $n$  值较之 PP 略有减小,与其  $T_0$  分析一致,表明接枝 VAc 后,成核作用有所增加,但不明显。随着 PP-g-VAc 的醇解,特别是醇解率较高时,  $n$  值明显减小,表明接枝 VOH 对 PP 异相成核作用显著。

探讨接枝链对接枝底物  $H$  的影响,必须除去接枝链的质量分数。可以假定,在测试温度范围内,接枝链的结晶焓为 0 J/g,扣除接枝单体质量分数,PP 的  $H$  列于表 2。PP 接枝 VAc 后  $H$  降低,醇解后  $H$  增加,醇解率为 35 % 时,接枝 PP 的  $H$  高

表 2 去除接枝单体质量分数后 PP 的结晶焓

Table 2 Crystallization enthalpy of PP subtracting grafted monomer mass

$R / (^\circ\text{C}/\text{min})$	$H / \text{J}$			
	PP	PP-g-VA	PP-g-VOH 1#	PP-g-VOH 2#
5	64.38	60.39	61.79	68.12
10	64.71	59.99	61.70	68.29
15	64.75	60.03	61.52	68.39
20	64.56	60.09	61.43	67.70

注:  $H$  是以 1 g 物质来计算。

于纯 PP。PP-g-VAc 接枝链破坏了分子链的规整性,异相成核作用又不显著,故结晶焓降低;醇解反应将部分 VAc 转化为 VOH,由于 VOH 的成核作用促进了 PP 结晶能力的提高,结晶焓增加。

### 2.3 PP 及接枝 PP 的偏光显微镜形态观察

由图 6(放大倍数相同)可知,PP 的球晶结构完善,直径也较大;接枝 VAc 后球晶结构也较完善,半径变化不大,表明 VAc 接枝链对 PP 成核作用不明显;醇解后,球晶尺寸减小,完善程度明显降低。PP-g-VOH(2<sup>#</sup>)与 PP-g-VOH(1<sup>#</sup>)比较,前者球晶细化和不完善程度更为显著。

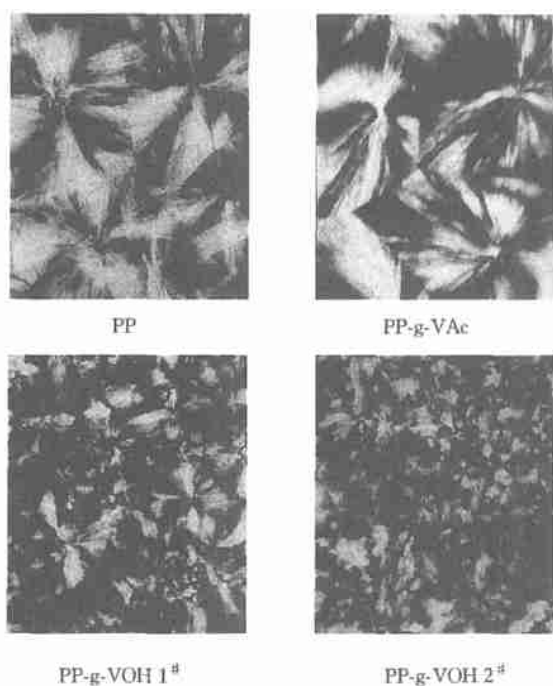


图 6 PP, PP-g-VAc 和 PP-g-VOH 的偏光显微镜照片  
Fig. 6 Micrographs of spherocrystal by polarization microscope

DSC 研究已经表明,PP 接枝 VAc 经醇解后,对 PP 有明显的异相成核作用。这与偏光显微镜观察得到的结果完全吻合。

## 3 结论

PP-g-VOH 对 PP 具有异相成核作用,使 PP 起始结晶温度  $T_c$  提高,结晶热焓  $H$  增加。醇解率较高,Avrami 指数  $n$  值减小,表明接枝 VOH 可以促进 PP 异相成核。接枝后显著降低了 PP 分子链的规整性,故 PP-g-VOH 半结晶时间  $t_{1/2}$  和结晶速率常数  $Z_c$  明显降低。经醇解后,PP-g-VOH 试样的球晶细化,结晶结构完善程度降低。醇解度提高,现象

球晶的细化程度增加。

## 参 考 文 献

- [1] Rengarajan R, Vicic M, Lee S. Solid phase graft copolymerization. . Effect of initiator and catalyst[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 39:1783 - 1791
- [2] Jia D, Luo Y, Li Y, *et al.* Synthesis and characterization of solid-phase graft copolymer of polypropylene with styrene and maleic anhydride[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 2482 - 2487
- [3] Lee S, Rengarajan R, Parameswaran V R. Solid phase graft copolymerization: Effect of interfacial agent[J]. J Appl Polym Sci, 1990, 41:1891 - 1894
- [4] 郭润德, 童筱莉, 杨正龙. 悬浮法合成聚丙烯接枝丙烯酸[J]. 功能高分子学报, 2001, 14: 85 - 89
- [5] Gupta B D, Tyagi P K, Ray R Alok. Radiation-induced grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate onto polypropylene for biomedical applications. . Effect of synthesis conditions[J]. J Macromol Sci (Pure Appl Chem), 1990, A27:831 - 841
- [6] Singh R P. Surface grafting onto polypropylene-A survey of recent developments[J]. Prog Polym Sci, 1992, 17: 251 - 281
- [7] Deng J P, Yang W T, Ranby B. Surface photografting polymerization of vinyl acetate (VAc), maleic anhydride, and their charge transfer complex. I. VAc(1)[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 77(7): 1513 - 1521
- [8] Emo C, Andrea C, Salvatore D A, *et al.* Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(6):963 - 1014
- [9] Yin H, Zhang Y, Yin J. Isothermal crystallization of PP-g-GMA copolymer[J]. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 1565 - 1569
- [10] 余 坚, 何嘉松. 聚丙烯接枝马来酸酐及其离聚物的等温结晶行为[J]. 高分子学报, 1999(1): 87 - 92
- [11] 余 坚, 何嘉松. 聚丙烯接枝马来酸酐及其离聚物的非等温结晶行为[J]. 高分子学报, 1999(5): 513 - 519
- [12] 谭 琳. PP-g-VAc、PP-g-VOH 的合成及性能研究[D]. [硕士学位论文]. 北京:北京化工大学, 2004
- [13] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d. s. c. [J]. Polymer, 1978, 19: 1142 - 1144

(下转第 46 页)

- polymerization of polyacrylate superabsorbents[J]. J Appl Poly Sci, 2000, 75(6): 808 - 814
- [5] Lee Wenfu, Huang YrLin. Super absorbent polymeric materials : effect of cationic structure on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate-co-cationic monomers) in aqueous salt solutions[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 81(8): 1827 - 1837
- [6] Raju M P, Raju K M. Design and synthesis of superabsorbent polymers[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 80(13): 2635 - 2639
- [7] Bakass M, Mokhlisse A, Lallemand M. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polyelectrolyte: role of polymer on the capacity for absorption of a ground[J]. J Appl Poly Sci, 2001, 82(6): 1541 - 1548

## Synthesis and characterization of super absorbent ammonium acrylate-acrylamide copolymer

XIONG Rong-chun<sup>1</sup> BU Ai-hua<sup>1</sup> ZHAO Xi<sup>1,2</sup> LI Fei-fei<sup>1</sup> WEI Gang<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The earth will be hardened and  $\text{Na}^+$  will accumulate by using sodium polyacrylate. In addition, polyacrylate has lower absorbency for ion. In order to resolve these problems, ammonium acrylate was used as a substitute of sodium acrylate and acrylamide was introduced synchronously. A super absorbent polymer of (ammonium acrylate-acrylamide) was synthesized by water solution polymerization. The influences of the kinds and contents of the components and the effect of different ions on the property of SAP were studied. The results showed that when the pH value was between 9 ~ 10, crosslinker between 0.01 % and 0.03 %, initiator between 0.12 % and 0.16 % and the initial monomer concentration between 20 % and 30 %, a resin with the best property was prepared. The water absorbency of the best resin is 1680 mL/g. The order of the ions effecting the resin's water absorbency is  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ .

**Key words:** super absorbent polymer; water solution polymerization; ammonium acrylate; acrylamide

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 41 页)

## Crystallization properties of PP-g-VOH

TAN Lin<sup>1,2</sup> ZHOU Han<sup>2</sup> HOU Jin-shun<sup>2</sup> YANG Wan-tai<sup>1,2</sup>

(1. The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The crystallization behaviors of PP, PP-g-VAc and PP-g-VOH with different saponification percentages ( $P_S$ ) were studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and the crystallization kinetics under non-isothermal conditions were analyzed by Jeziorny method. The morphologies of spherulite of the samples were inspected by a polarizing microscope. The results showed the grafting of VOH could accelerating the nucleation rate of PP effectively, which led to decrease in Avrami exponent  $n$  and increase in crystallization temperature  $T_c$  and enthalpy  $H$ . Simultaneously, because the macromolecular regularity was decreased, the crystallization half time  $t_{1/2}$  and crystallization rate constant  $Z_c$  of PP-g-VOH were decreased. Micrographs of the crystal showed the number of spherulite increased markedly, but the diameter and integrity of crystal decreased with the increase in  $P_S$ .

**Key words:** polypropylene; graft; polyvinyl alcohol; crystallization; crystallization kinetics

(责任编辑 朱晓群)