

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.12.003

# 氮杂环功能化聚丙烯的结晶行为和非等温结晶动力学

王立诚<sup>1,2</sup>, 谢明<sup>1,2</sup>, 李明远<sup>1,2</sup>, 蔡正国<sup>1,2</sup>, 孙俊芬<sup>1,2</sup>, 陈龙<sup>1,2</sup>

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

**摘要:**在聚丙烯(PP)分子链上引入氮杂环功能单体可以制备热氧稳定性能优异的氮杂环功能化聚丙烯(NHPP),然而目前研究主要聚焦于NHPP的合成和热氧稳定性的提升,不同氮杂环结构对其晶体结构的影响尚不清晰。通过选取具有吡咯、吲哚、咔唑基团的氮杂环单体与丙烯共聚制备了吡咯功能化PP(PPPy-R11和PPPy-R6)、吲哚功能化PP(PPIId-R6)和咔唑功能化PP(PPCz-R6),对NHPP的晶体结构、熔融行为及非等温结晶动力学进行研究。结果表明,氮杂环功能单体的掺入未导致PP晶体结构发生变化,但随着共聚单体空间位阻的增加,结晶度按大小顺序表现为PP>PPPy-R11>PPPy-R6>PPIId-R6>PPCz-R6,且NHPP的熔点与PP相比下降了31~38℃;Jeriorny法和Mo法拟合的Avrami指数 $n$ 值和Ozawa指数 $m$ 值分别为3.6~4.5和2.9~3.4,表明NHPP与PP都采用均相成核方式三维生长;Jeriorny法拟合的修正后结晶速率常数( $Z_c$ )、半结晶时间( $t_{1/2}$ )以及Mo法拟合反应结晶速率值均表明NHPP结晶速率低于PP,NHPP中PPPy-R11总结晶速率最慢,降温速率为5℃/min时, $Z_c$ 值较PP下降了0.18, $t_{1/2}$ 较PP增加了0.51 min;Friedman法拟合结果表明相对结晶度小于50%时,NHPP较PP需要更高的有效活化能;NHPP中热氧化稳定性按高低顺序呈现为PPPy>PPIId>PPCz。相关研究为NHPP的熔体加工参数和性能调控提供了理论参考。

**关键词:**氮杂环功能化聚丙烯;晶体结构;熔融行为;非等温结晶动力学;有效活化能

**中图分类号:** TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)12-0017-10

## Crystallization behavior and non-isothermal crystallization kinetics of nitrogen heterocyclic functionalized polypropylene

WANG Licheng<sup>1,2</sup>, XIE Ming<sup>1,2</sup>, LI Mingyuan<sup>1,2</sup>, CAI Zhengguo<sup>1,2</sup>, SUN Junfen<sup>1,2</sup>, CHEN Long<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract :** Nitrogen heterocyclic functionalized polypropylene (NHPP) with excellent thermal and oxygen stability can be prepared by introducing nitrogen heterocyclic functional monomer into the molecular chain of polypropylene (PP). However, the current research mainly focuses on the synthesis and thermal stability of NHPP, and the influence of its different nitrogen-containing heterocyclic structures on the crystal structure remains unclear. In this work, pyrrole functionalized PP (PPPy-R11 and PPPy-R6), indole functionalized PP (PPIId-R6) and carbazole functionalized PP (PPCz-R6) were prepared by the copolymerization of pyrrole, indole and carbazole groups with propylene. The crystal structure, melting behavior and non-isothermal crystallization kinetics of NHPP were studied. The research results show that the incorporation of nitrogen heterocyclic functional monomer does not change the crystal structure of PP. However, with the increase in the steric hindrance of comonomers, the crystallinity follows the order of PP>PPPy-R11>PPPy-R6>PPIId-R6>PPCz-R6, and the melting point of NHPP decreases by 31–38 °C compared with that of PP. The results of Jeziorny and Mo show that Avrami index ( $n$ ) ranges from 3.6–4.5 and Ozawa index ( $m$ ) ranges from 2.9–3.4, which indicates homogeneous nucleation with three-dimensional growth for NHPP. Modified crystallization rate constant ( $Z_c$ ), half crystallization time ( $t_{1/2}$ ) fitted by Jeziorny method and values of reaction crystallization rate fitted by Mo method shows that crystallization rate of NHPP is lower than those of PP. PPPy-R11 shows the lowest crystallization rate among NHPP, with 0.18 lower  $Z_c$  and 0.51 min longer  $t_{1/2}$  than those of PP at a cooling rate of 5 °C/min. The result of Friedman analysis shows that all NHPP require the higher effective activation energy than PP when the relative crystallinity is lower than 50%. The thermal oxidation stability in the NHPP in descending order is as follows: PPPy>PPIId>PPCz. This work provides a theoretical reference for the melt processing parameters and performance control of NHPP.

**通信作者:** 陈龙, 博士, 研究员, 博士生导师, 研究方向为功能化聚烯烃的制备与纤维成形

**收稿日期:** 2025-09-27

**引用格式:** 王立诚, 谢明, 李明远, 等. 氮杂环功能化聚丙烯的结晶行为和非等温结晶动力学[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(12): 17–26.

WANG Licheng, XIE Ming, LI Mingyuan, et al. Crystallization behavior and non-isothermal crystallization kinetics of nitrogen heterocyclic functionalized polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(12): 17–26.

**Keywords :** nitrogen heterocyclic functionalized polypropylene ; crystal structure ; melting behavior ; non-isothermal crystallization kinetics ; effective activation energy

聚丙烯(PP)因具有低密度、高比强度、优异的耐化学性能等特点备受瞩目。然而,PP的非极性分子结构和高温氧化敏感性限制了其在工程领域的应用。通过共混改性、紫外辐射改性、等离子体辐射改性、 $\gamma$ 辐射改性、接枝改性和功能化共聚改性等多种改性技术可以改善PP的性能<sup>[1]</sup>。其中,功能化共聚改性技术是将丙烯与含极性功能基团的单体共聚直接制备功能化PP共聚物,从而弥补共混改性助剂易析出问题。得益于配位聚合催化剂技术以及单体保护技术的发展,PP的功能化共聚改性受到广泛关注<sup>[2-4]</sup>。

已报道的极性功能化共聚改性单体如受阻酚单体、氮杂环单体可以提高PP的热氧稳定性。Zhang等<sup>[5-6]</sup>通过在PP分子链上引入羟基基团与丙烯共聚,并利用羟基基团与受阻酚分子反应制备得到受阻酚功能化PP(HPPP)。HPPP虽然具有出色的热氧稳定性,但其制备方法较为复杂。而在PP分子链中引入氮杂环单体制备氮杂环功能化PP(NHPP),不仅可以提高PP的热氧稳定性,且制备方法与HPPP相比较为简单。Plaza-González等<sup>[7]</sup>在分子链上引入了氮杂环功能基团吡啶制备吡啶功能化PP(PPCz)。与PP相比,PPCz在热氧条件下的起始分解温度( $T_{5\%}$ )提高了近20℃。Martín等<sup>[8]</sup>和Vaquero-Bermejo等<sup>[9]</sup>在分子链上引入了氮杂环功能基团吡咯制备吡咯功能化PP(PPPy)。PPPy上的 $n$ -烷基吡咯单元上的C—H键在热、氧等环境下经历裂解、自身重排能够形成稳定的交联结构,使得PPPy的热氧稳定性较PPCz进一步提升。然而,目前对NHPP的研究主要集中在合成和热氧稳定性提升上,不同氮杂环基团对NHPP的结构及加工性能影响的研究较少。研究NHPP的晶体结构、结晶及熔融行为,对指导NHPP的实际成型加工中的参数设定更具有意义。

本文选取长支链吡咯、短支链吡咯、短支链吡啶、短支链吡啶的氮杂环功能单体分别与丙烯共聚,制备吡咯功能化PP(PPPy-R11和PPPy-R6)、吡啶功能化PP(PPIId-R6)和吡啶功能化PP(PPCz-R6)。通过二维X射线衍射仪对NHPP的晶体结构进行表征;通过差示扫描量热(DSC)仪对NHPP的结晶及熔融行为进行研究,通过Jeziorny法、Mo法和Fried-

man法探究了NHPP的非等温结晶动力学,并通过氧化诱导时间评价了NHPP的热氧稳定性,为NHPP的熔体加工和性能调控提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

等规PP: PP3155E5, 数均分子量( $M_n$ )为101 kDA, 分子量分布(PDI)为4.83, 美国埃克森美孚公司;

吡咯、吡啶、吡啶、6-溴-1-己烯、11-溴-1-十一烯、18-冠醚-6: 分析纯, 上海阿拉丁生化科技有限公司;

甲基铝氧烷(MAO): 1.5 mol/L 甲苯溶液, 武汉甲基科技有限公司;

锆催化剂( $\text{rac}[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ ): 试剂级, 武汉甲基科技有限公司;

氢氧化钾(KOH)、二甲基亚砜(DMSO)、正己烷、甲醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

高压聚合釜: 4520 1L, 美国PARR仪器公司;

核磁共振波谱仪: Avance-600, 德国Bruker公司;

凝胶渗透色谱仪: PL-GPC220, 美国安捷伦公司;

二维X射线衍射仪: D8 discover, 德国Bruker公司;

DSC仪: Q2000, 美国TA公司。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 氮杂环功能单体的制备

1-(10-十一烯-1-基)-1H-吡咯(Py-R11)氮杂环功能单体的制备: 将吡咯(0.09 mol)、KOH (0.18 mol)以及18-冠醚-6 (0.01 mol)置于DMSO中, 在氮气保护下室温搅拌30 min, 随后将11-溴-1-十一烯(0.1 mol)加入反应体系在65℃下反应24 h。反应结束加入去离子水, 通过正己烷萃取有机相、减压蒸馏得到Py-R11油状物。

1-(5-己烯-1-基)-1H-吡咯(Py-R6)氮杂环功能单体的制备: 将吡咯(0.09 mol)、KOH (0.18 mol)以及18-冠醚-6 (0.01 mol)置于DMSO中, 在氮气保护下室温搅拌30 min, 随后将6-溴-1-己烯(0.1 mol)加入反应体系在65℃下反应24 h。反应结束加入去离

子水,通过正己烷萃取有机相、减压蒸馏得到Py-R6油状物。

1-(5-己烯-1-基)-1H-吡啶(Id-R6)氮杂环功能单体的制备:将吡啶(0.09 mol),KOH (0.18 mol)以及18-冠醚-6 (0.01 mol)置于DMSO中,在氮气保护下室温搅拌30 min,随后将6-溴-1-己烯(0.1 mol)加入反应体系在65 °C下反应24 h。反应结束加入去离子水,通过正己烷萃取有机相、减压蒸馏得到Id-R6油状物。

9-(5-己烯-1-基)-9H-咔唑(Cz-R6)氮杂环功能单体的制备:将咔唑(0.09 mol),KOH (0.27 mol)以及18-冠醚-6 (0.02 mol)置于DMSO中,在氮气保护下室温搅拌30 min,随后将6-溴-1-己烯(0.1 mol)加入反应体系在70 °C下反应24 h。反应结束加入去离子水,通过正己烷萃取有机相、旋蒸去除溶剂后得到粗Cz-R6固体,再通过重结晶得到无色Cz-R6针状晶体。四种氮杂环功能单体的结构式如图1所示。

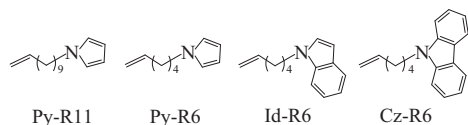


图1 氮杂环功能单体结构式

Fig. 1 Chemical structure of nitrogen heterocyclic functional monomer

### 1.3.2 NHPP的制备

将甲苯(经蒸馏后充氮气保存)、30 mmol氮杂环功能共聚单体(Py-R11, Py-R6, Id-R6, Cz-R6), MAO(助催化剂)、钨催化剂依次注入1 L高压聚合釜中。待体系温度稳定在60 °C,向聚合釜中持续通入丙烯气体,在0.2 MPa压力下聚合10 min,经酸化甲醇终止、乙醇清洗,并在真空中干燥12 h得到NHPP。NHPP的 $M_n$ , PDI和共聚单体物质的量分数见表1。

表1 NHPP的 $M_n$ , PDI以及共聚单体物质的量分数

Tab. 1  $M_n$ , PDI and comonomer mole fraction of NHPP

| Samples  | $M_n$ /kDA | PDI  | Comonomer mole fraction/mol% |
|----------|------------|------|------------------------------|
| PPPy-R11 | 22.3       | 2.49 | 2.79                         |
| PPPy-R6  | 28.6       | 2.36 | 2.88                         |
| PPId-R6  | 7.20       | 3.68 | 2.00                         |
| PPCz-R6  | 10.4       | 3.26 | 2.24                         |

Notes:  $M_n$  is number-average molecular weight; PDI is molecular weight distribution of polymer.

### 1.4 测试与表征

NHPP的分子链结构通过核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)谱图进行表征,并通过积分面积计算共聚单体的物质的量分数。NHPP的 $M_n$ 及PDI由凝胶渗透

色谱仪测试获得。NHPP的晶体结构通过二维X射线衍射仪收集衍射环照片进行分析,X射线电子束为镍过滤的Cu K $\alpha$ 射线,波长为0.154 nm,工作电压为40 kV,电流为40 mA。

PP和NHPP的结晶行为及熔融行为通过DSC仪分别进行了表征。试验方法如下:取4~5 mg样品,将样品粉碎后置于铝坩埚,气氛为氮气,温度程序为20 °C/min升温至190 °C,再以10 °C/min降至30 °C并恒温5 min,最后以10 °C/min升温至190 °C。样品的结晶温度为降温曲线中结晶峰的峰值温度,熔融温度为第二次升温曲线中熔融峰的峰值温度。通过对第二次升温曲线中熔融峰进行积分计算得到聚合物的结晶焓( $\Delta H_c$ )及熔融焓( $\Delta H_m$ )。结晶度( $X_c$ )通过 $X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100\%$ 计算得到,其中 $\Delta H_m^0$ 为PP的平衡熔融焓,参考相关文献其值为162 J/g<sup>[10]</sup>。

PP和NHPP的非等温结晶过程通过DSC仪进行测试。试验方法如下:称取4~5 mg的样品,将样品粉碎后置于铝坩埚,气氛为氮气,温度程序为20 °C/min升至190 °C,190 °C恒温5 min,随后分别以5, 10, 20, 30 °C/min降温至30 °C。将不同降温速率的DSC曲线进行数据处理,分别通过Jeriorny法、Mo法和Friedman法进行计算拟合。

PP和NHPP的氧化诱导时间通过DSC仪参考GB/T 19466.6-2009进行测试。试验方法如下:在氮气条件下恒温5 min,然后以20 °C/min升至190 °C并保持3 min,恒温结束后立即将气体切换为相同流速的空气,将气体切换点为起始点,保持空气气氛60 min得到氧化诱导曲线,通过切线分析法对氧化诱导曲线中的放热峰确定样品的氧化诱导时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NHPP的晶体结构

PP具有单斜 $\alpha$ 晶、六方 $\beta$ 晶和三斜 $\gamma$ 晶三种晶体结构,结晶形态对PP性能具有重要影响。图2是PP以及NHPP的二维X射线衍射环谱。由图2可知,本文制备的PP为 $\alpha$ 晶型,通过二维X射线衍射仪图像处理软件计算得到PP在 $2\theta=14.2^\circ, 16.8^\circ, 18.6^\circ, 21.3^\circ$ 和 $21.8^\circ$ 出现衍射峰。NHPP衍射环位置与PP接近,表明引入氮杂环功能基团后PP的晶体结构未发生明显改变<sup>[10-11]</sup>。

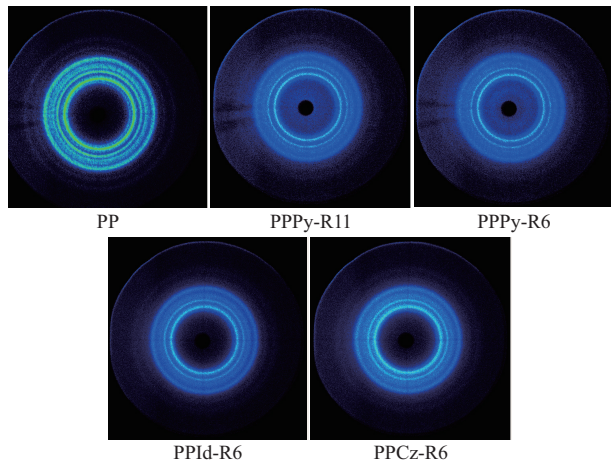


图2 PP和NHPP的二维X射线衍射环照片  
Fig. 2 2D X-ray diffraction ring photos of PP and NHPP

### 2.2 NHPP的结晶及熔融行为

材料的性能与用途高度依赖于加工方法和过程,因而有必要研究NHPP的结晶及熔融行为,探究氮杂环功能单体对NHPP加工性能的影响。图3为PP及NHPP降温及二次升温过程的DSC曲线,相关参数汇总在表2。在聚合物的结晶过程中分子链逐渐堆砌形成片晶,不同的热历史和分子结构会导致不同的片晶厚度,片晶厚度越大其熔化需要的能量越高,因而通常会导致聚合物的 $T_m$ 提高。由图3和

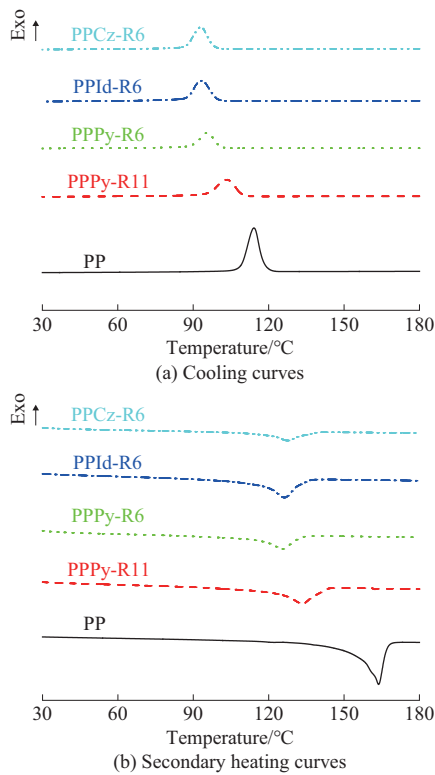


图3 PP和NHPP的DSC曲线  
Fig. 3 DSC curves of PP and NHPP

表2 PP和NHPP的DSC数据  
Tab. 2 DSC data of PP and NHPP

| Samples  | $T_c/^{\circ}\text{C}$ | $T_m/^{\circ}\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$ | $X_c/\%$ |
|----------|------------------------|------------------------|-------------------------------------------|----------|
| PP       | 114                    | 164                    | 94                                        | 58       |
| PPPy-R11 | 103                    | 133                    | 58                                        | 36       |
| PPPy-R6  | 96                     | 126                    | 55                                        | 34       |
| PPIId-R6 | 93                     | 126                    | 53                                        | 33       |
| PPCz-R6  | 93                     | 128                    | 37                                        | 23       |

Notes:  $T_c$  is crystallization temperature;  $T_m$  is melt temperature;  $\Delta H_m$  is melting enthalpy;  $X_c$  is crystallinity.

表2可知,与PP相比( $T_m$ 为164 $^{\circ}\text{C}$ ),NHPP的 $T_m$ 降低了31~38 $^{\circ}\text{C}$ 。一方面由于氮杂环功能单体的引入导致分子链排入晶格的能力降低,导致片晶厚度的降低;另一方面,由于极性共聚单体对催化活性中心的负面影响,所有NHPP的分子量较低,也在一定程度上导致了 $T_m$ 的下降。NHPP的 $X_c$ 相关计算结果统计在表2中,其中PP的结晶度为58%,而NHPP的 $X_c$ 相较于PP降低了22%~35%。随着氮杂环功能单体侧基空间位阻的增加,分子链排入晶格过程受限,PPPy-R6,PPIId-R6和PPCz-R6的 $X_c$ 依次降低。

### 2.3 NHPP的非等温结晶动力学

聚合物在实际熔融加工过程中,温度往往处于不断变化的状态,因此非等温结晶动力学对实际应用过程的指导意义更为显著,图4为PP和NHPP在不同降温速率下的DSC曲线,相关参数汇总于表3。与PP相比,NHPP的结晶峰温度( $T_p$ )均有所降低,且伴随着结晶半峰宽的增加,这一现象表明氮杂环功能单体的掺入导致总结晶速率呈现降低的趋势。其原因推测是由于NHPP为无规共聚物,分子量以及分子链规整程度的降低均导致了NHPP分子链有序折叠排列的能力下降。PP和NHPP的起始结晶温度( $T_{\text{onset}}$ )随降温速率的增大而降低,由于结晶的初始阶段主要受成核困难的限制,在较高降温速率下时热运动不足以保证大分子链的运动,结晶出现滞后现象<sup>[12-15]</sup>。其他类型功能化共聚PP的非等温结晶研究表明,共聚单体物质的量分数的差异对结晶温度影响的程度较小,侧基的结构对结晶温度的影响更为显著<sup>[10]</sup>。PPPy-R6,PPIId-R6和PPCz-R6的 $T_{\text{onset}}$ 和半峰宽基本一致,均低于PPPy-R11。这一结果表明相对于其他NHPP,具有长支链结构的PPPy-R11更容易结晶,但总体结晶速率较低。

由图4的曲线数据进行处理计算积分可以得到PP和NHPP的结晶度 $X(T)$ 与温度 $T$ 的曲线。结晶度 $X(T)$ 的计算见式(1)。

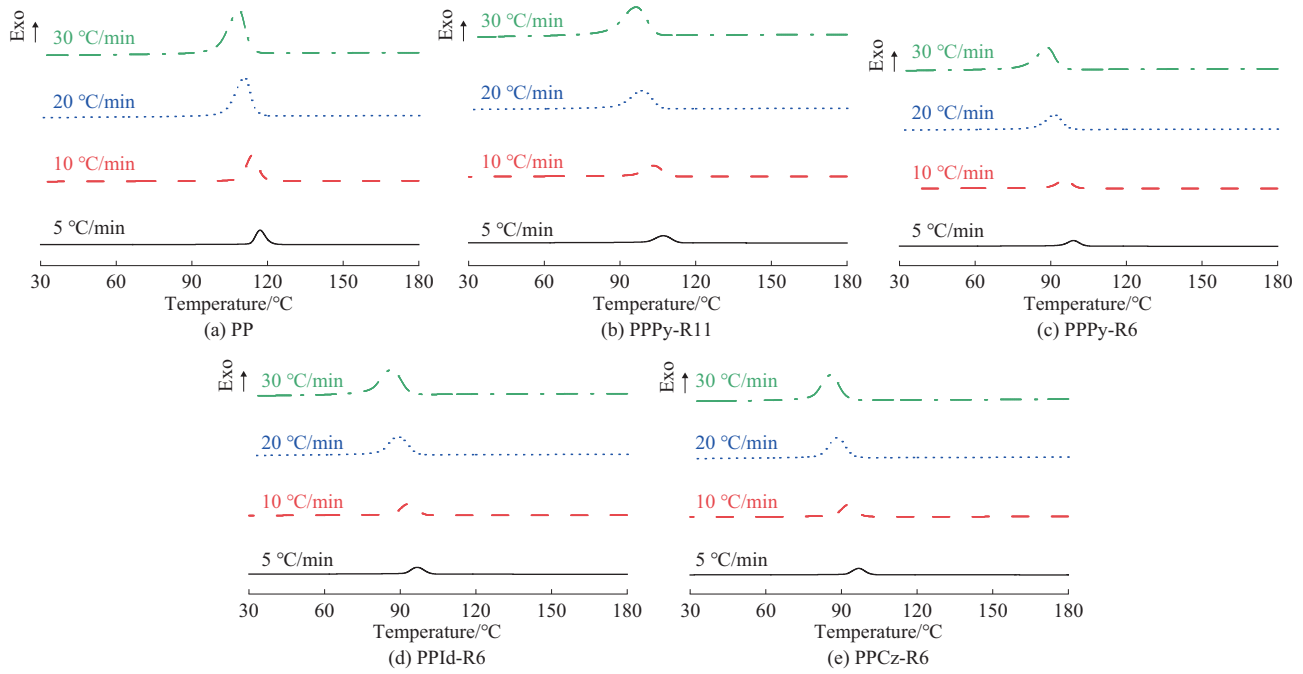


图4 不同降温速率下PP和NHPP的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of PP and NHPP at different cooling rates

表3 PP和NHPP的非等温结晶动力学参数

Tab. 3 Non-isothermal crystallization kinetics parameters of PP and NHPP

| Samples  | $\Phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$ | $T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$ | $T_p/^{\circ}\text{C}$ | $T_{\infty}/^{\circ}\text{C}$ | Peak half width/ $^{\circ}\text{C}$ |
|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| PP       | 5                                               | 123                                 | 117                    | 113                           | 5.0                                 |
|          | 10                                              | 120                                 | 114                    | 109                           | 5.5                                 |
|          | 20                                              | 117                                 | 111                    | 102                           | 7.5                                 |
|          | 30                                              | 115                                 | 109                    | 98                            | 8.5                                 |
| PPPy-R11 | 5                                               | 116                                 | 107                    | 95                            | 11                                  |
|          | 10                                              | 113                                 | 103                    | 89                            | 12                                  |
|          | 20                                              | 110                                 | 99                     | 83                            | 14                                  |
|          | 30                                              | 108                                 | 96                     | 77                            | 16                                  |
| PPPy-R6  | 5                                               | 107                                 | 99                     | 90                            | 8.5                                 |
|          | 10                                              | 104                                 | 96                     | 85                            | 9.5                                 |
|          | 20                                              | 102                                 | 91                     | 79                            | 12                                  |
|          | 30                                              | 100                                 | 88                     | 73                            | 13                                  |
| PPId-R6  | 5                                               | 105                                 | 97                     | 87                            | 9.0                                 |
|          | 10                                              | 103                                 | 93                     | 83                            | 10                                  |
|          | 20                                              | 100                                 | 89                     | 77                            | 12                                  |
|          | 30                                              | 99                                  | 86                     | 72                            | 14                                  |
| PPCz-R6  | 5                                               | 106                                 | 97                     | 89                            | 8.5                                 |
|          | 10                                              | 102                                 | 93                     | 84                            | 9.0                                 |
|          | 20                                              | 100                                 | 88                     | 77                            | 12                                  |
|          | 30                                              | 98                                  | 86                     | 74                            | 12                                  |

Notes:  $\Phi$  is cooling rate;  $T_{\text{onset}}$  is initial crystallization temperature;  $T_p$  is peak crystallization temperature;  $T_{\infty}$  is end temperature of crystallization.

$$X(T) = \frac{\Delta H(T)}{\Delta H(T_{\infty})} = \frac{\int_{T_0}^T \frac{dH(t)}{dt} dt}{\int_{T_0}^{T_{\infty}} \frac{dH(t)}{dt} dt} \quad (1)$$

式中:  $T_0$ 为结晶的起始温度;  $T_{\infty}$ 为结晶的结束温度;  $\Delta H(T)$ 是某一温度  $T$  时的结晶焓;  $\Delta H(T_{\infty})$ 是整个结晶过程的总结晶焓。

其中, 结晶时间  $t$  可由式(2)进行计算。

$$t = \frac{|T - T_0|}{\Phi} \quad (2)$$

式中:  $\Phi$  为降温速率。

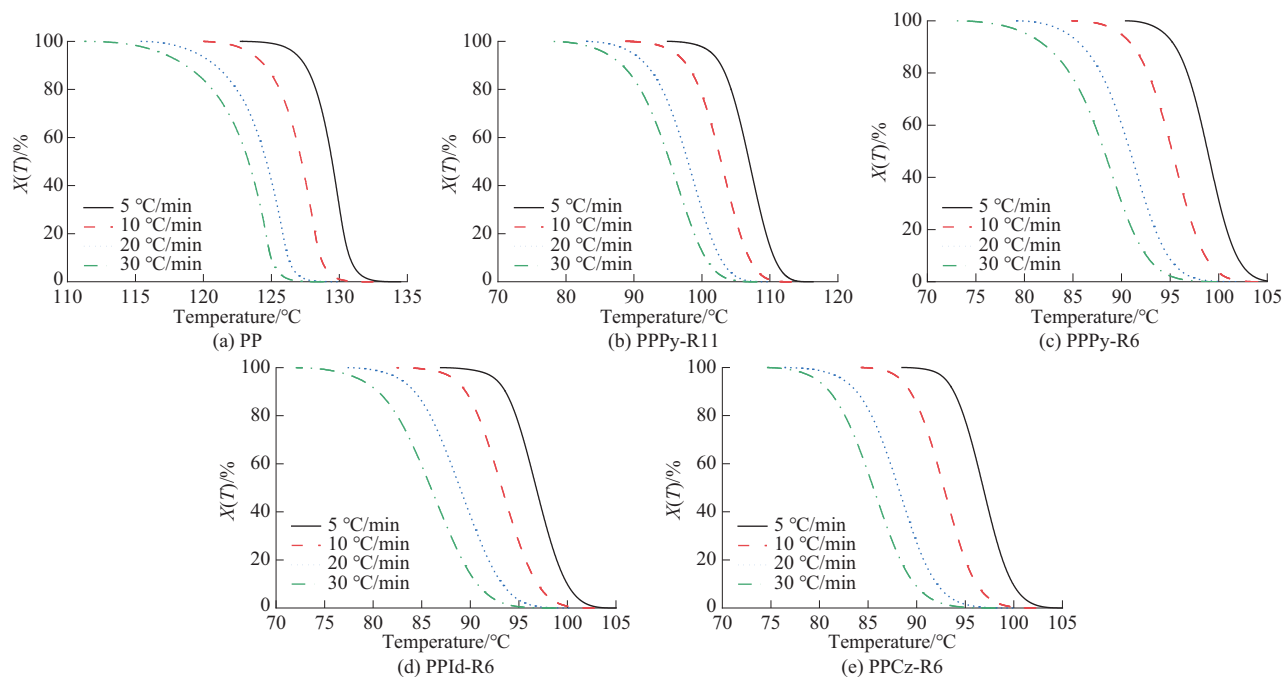
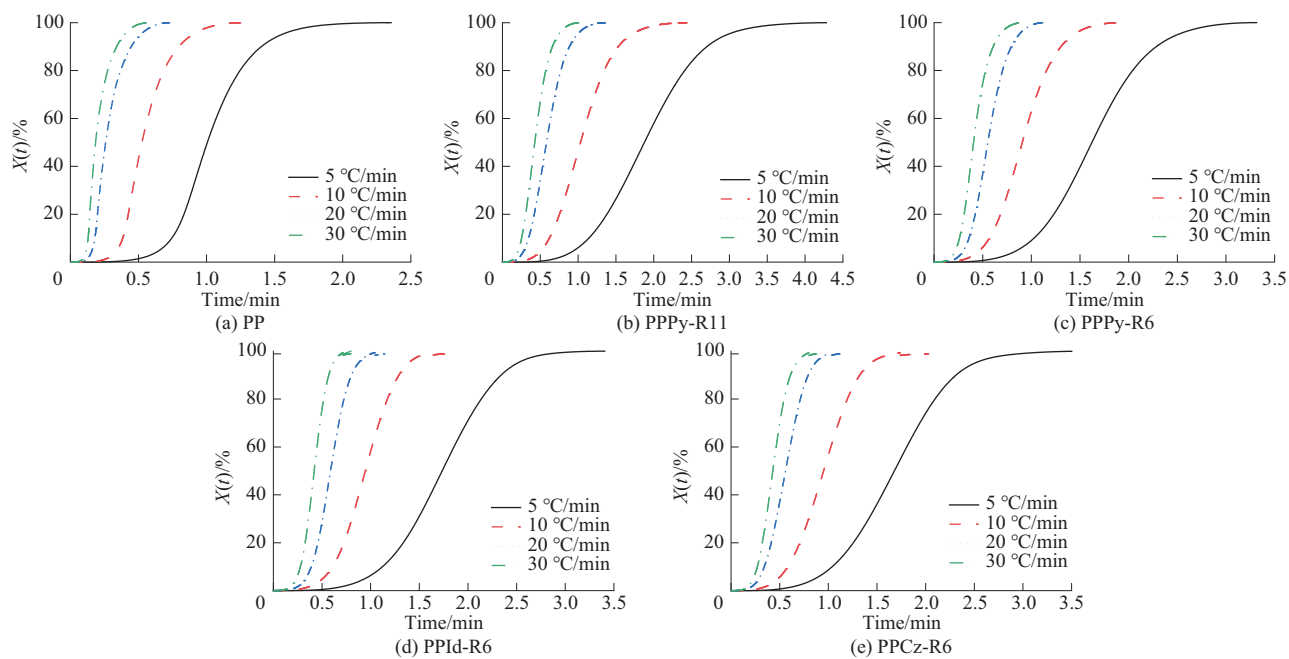
根据PP和NHPP的非等温结晶DSC曲线数据处理后作图可得结晶度对应温度的  $X(T)$ - $T$  曲线以及对应时间的  $X(t)$ - $t$  曲线, 相关结果绘制在图5和图6中。由图5可知, 在较高的降温速率下, PP和NHPP在较低温度下才能完成结晶。而图6可知, PP和NHPP的  $X(t)$ - $t$  曲线随着  $\Phi$  的增加, 曲线向左移动, 完全结晶所需时间减少, 并且其斜率也逐渐增大。

### 2.3.1 Jeziorny 法研究PP及NHPP的非等温结晶动力学

采用Jeziorny法<sup>[16-17]</sup>和Mo法<sup>[18]</sup>对PP和NHPP的非等温结晶动力学进一步进行研究。Jeziorny法具体的方程见式(3)。

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

式中:  $n$  为表观Avrami指数;  $Z_i$  为结晶速率常数, 其包含了晶体的成核速率与生长速率。Jeziorny法中, 还需要对  $Z_i$  进行修正, 具体修正计算见式(4)。

图5 PP和NHPP在不同降温速率下的 $X(T)$ - $T$ 曲线Fig. 5 Plots of  $X(T)$ - $T$  for PP and NHPP at different cooling rates图6 PP和NHPP在不同降温速率下的 $X(t)$ - $t$ 曲线Fig. 6 Plots of  $X(t)$ - $t$  for PP and NHPP at different cooling rates

$$\lg Z_e = \frac{\lg Z_t}{\Phi} \quad (4)$$

式中: $Z_e$ 为修正后的结晶速率常数。

半结晶时间 $t_{1/2}$ 可以通过 $Z_e$ 按照公式(5)计算获得。

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{Z_t} \right)^{1/n} \quad (5)$$

利用式(3)对图6数据进行处理并作图,得到PP和NHPP在不同降温速率下的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ - $\lg t$ 曲线(图7),将 $X(t)$ 在10%~75%范围内的数据进行处理并进行拟合分析,相关结果汇总在表4中。由表4可知,PP和NHPP在 $X(t)$ 为10%~75%时 $n$ 值均接近4。结合相关文献的报道结果,推测PP和NHPP成核方式为均相成核,晶体生长方式为三维生长<sup>[19]</sup>。

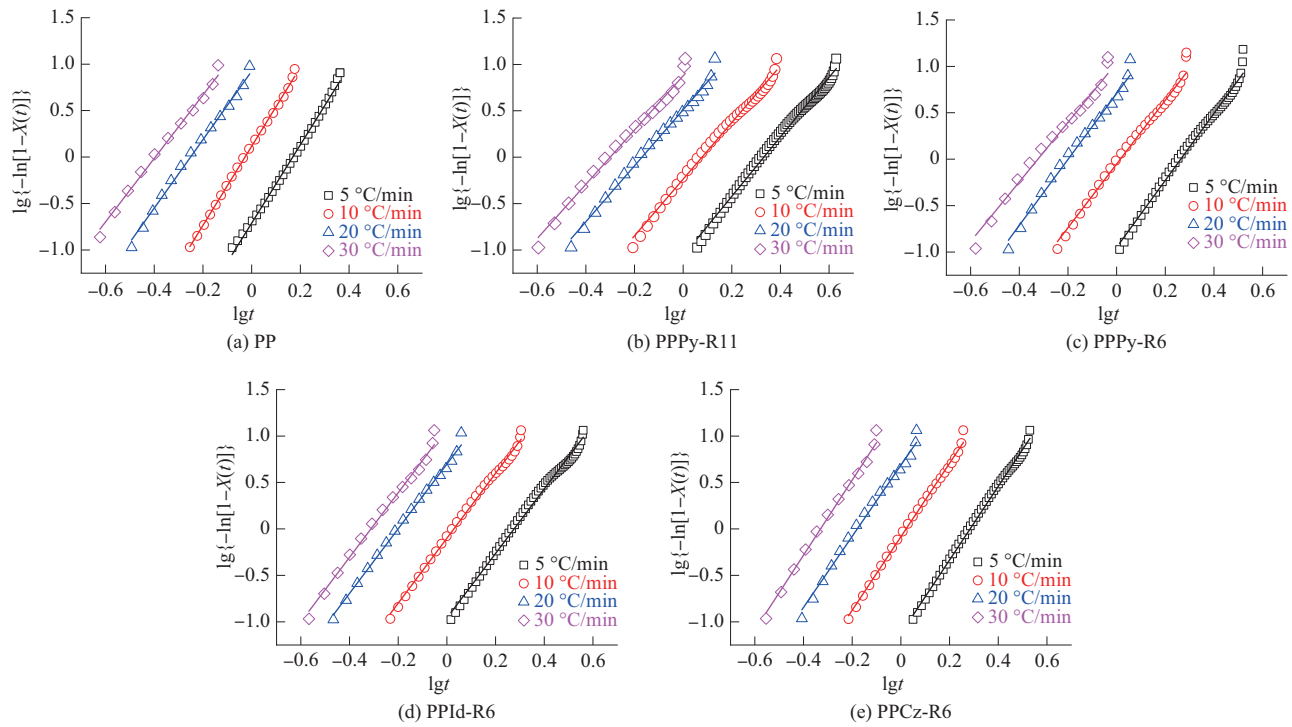
图7 PP和NHPP采用Jeriorny法获得的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ - $\lg t$ 曲线Fig. 7 Plots of  $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ - $\lg t$  for PP and NHPP acquired by Jeriorny method

表4 PP和NHPP的Jeziorny法非等温结晶动力学参数

Tab. 4 Non-isothermal crystallization parameters of PP and NHPP by Jeriorny method

| Samples  | $\Phi/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | $n$ | $n_{\text{average}}$ | $Z_c$ | $t_{1/2}/\text{min}$ |
|----------|-----------------------------------------------|-----|----------------------|-------|----------------------|
| PP       | 5                                             | 4.2 | 4.1                  | 0.76  | 1.39                 |
|          | 10                                            | 4.1 |                      | 1.00  | 0.85                 |
|          | 20                                            | 4.2 |                      | 1.10  | 0.49                 |
|          | 30                                            | 3.9 |                      | 1.10  | 0.35                 |
| PPPy-R11 | 5                                             | 3.8 | 3.7                  | 0.58  | 1.90                 |
|          | 10                                            | 3.7 |                      | 1.00  | 1.00                 |
|          | 20                                            | 3.6 |                      | 1.10  | 0.58                 |
|          | 30                                            | 3.6 |                      | 1.10  | 0.43                 |
| PPPy-R6  | 5                                             | 4.1 | 4.1                  | 0.63  | 1.60                 |
|          | 10                                            | 3.9 |                      | 1.00  | 0.91                 |
|          | 20                                            | 4.2 |                      | 1.10  | 0.56                 |
|          | 30                                            | 4.0 |                      | 1.10  | 0.41                 |
| PPIId-R6 | 5                                             | 3.9 | 3.8                  | 0.62  | 1.70                 |
|          | 10                                            | 3.8 |                      | 0.98  | 0.95                 |
|          | 20                                            | 3.7 |                      | 1.10  | 0.56                 |
|          | 30                                            | 3.9 |                      | 1.10  | 0.43                 |
| PPCz-R6  | 5                                             | 4.3 | 4.4                  | 0.60  | 1.70                 |
|          | 10                                            | 4.2 |                      | 1.00  | 1.00                 |
|          | 20                                            | 4.5 |                      | 1.10  | 0.59                 |
|          | 30                                            | 4.5 |                      | 1.10  | 0.42                 |

Notes:  $\Phi$  is cooling rate;  $n$  is Avrami index;  $n_{\text{average}}$  is average of Avrami index at different cooling rate;  $Z_c$  is modified crystallization rate constant;  $t_{1/2}$  is half crystallization time.

进一步对比PP和NHPP的 $n$ 值,PPPy-R11的 $n$ 值最低,表现出更为优异的成核倾向,可能和长支链结

构容易增加缠结点相关。PPCz-R6的 $n$ 值最高,成核最为困难,可能和侧链大位阻的唑基团抑制了分子链的有序排列相关。

半结晶时间 $t_{1/2}$ 与 $Z_c$ 是与样品结晶速率相关的参数。PP和NHPP的 $t_{1/2}$ 与 $Z_c$ 数据汇总在表4。随着 $\Phi$ 的增加,所有样品结晶速率均加快。虽然PP的分子量远高于NHPP,但仍呈现NHPP的 $Z_c$ 低于PP的现象,降温速率为5 °C/min时差距范围为0.13~0.18。NHPP的 $t_{1/2}$ 高于PP,降温速率为5 °C/min时差距范围为0.21~0.51 min。NHPP中,尽管 $n$ 值的结果表明PPPy-R11的成核相较于其他NHPP更容易,但其总结晶速率为最慢。PPPy-R6, PPIId-R6和PPCz-R6中, $t_{1/2}$ 值总体上呈现PPPy-R6<PPIId-R6<PPCz-R6。而其他类型功能化共聚PP的非等温结晶行为研究表明,由于极性基团间存在强相互作用,结晶速率会随着共聚单体物质的量分数的提高而降低<sup>[10]</sup>。PPPy-R6的共聚单体物质的量分数最高,但 $t_{1/2}$ 较小,由此可以更进一步证明了侧链结构对非等温结晶过程的影响更为显著,长侧链以及大位阻基团结构阻碍了结晶。

### 2.3.2 Mo法研究PP及NHPP的非等温结晶动力学

莫志深<sup>[18]</sup>将Avrami方程与Ozawa方程相结合,提出了一个适用于整个非等温结晶过程的方程,其

具体计算方程见式(6)。

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (6)$$

式中: $\Phi$ 为降温速率; $F(T)$ 可用于间接反映结晶速率, $F(T)$ 越大,达到相同 $X(T)$ 所需的时间越长; $\alpha = n/m$ , $n$ 和 $m$ 分别为Avrami指数与Ozawa指数<sup>[18]</sup>。结合拟合数据 $a$ 和 $n$ 计算 $m$ ,在非等温动力学研究中相较于无实际物理含义的 $n$ , $m$ 值更能准确地表征非等温过程的晶体生长方式<sup>[18]</sup>。

利用式(6)对图6的数据进行计算处理,不同降温速率下的 $\lg \Phi - \lg t$ 拟合曲线如图8所示,其相关拟合计算结果汇总在表5中。由图8可见,所有

拟合直线均呈现较高的线性相关性,表明Mo法也适用于NHPP的非等温结晶过程分析。从表5中的数据可知,在相同相对结晶度条件下,NHPP的 $F(T)$ 均明显大于PP,与Jeriorny法得到的 $Z_c$ 结果相似,再次证明氮杂环功能单体掺入导致结晶速率降低。由DSC数据可知,PPPy-R11的结晶度略高于PPPy-R6。随着 $X(t)$ 的增加,PPPy-R11分子链的折叠较PPPy-R6困难,结晶速率低于PPPy-R6。伴随着氮杂环功能单体空间位阻增加,分子链运动受限,PPPy-R6,PPId-R6和PPCz-R6的结晶速率依次降低。

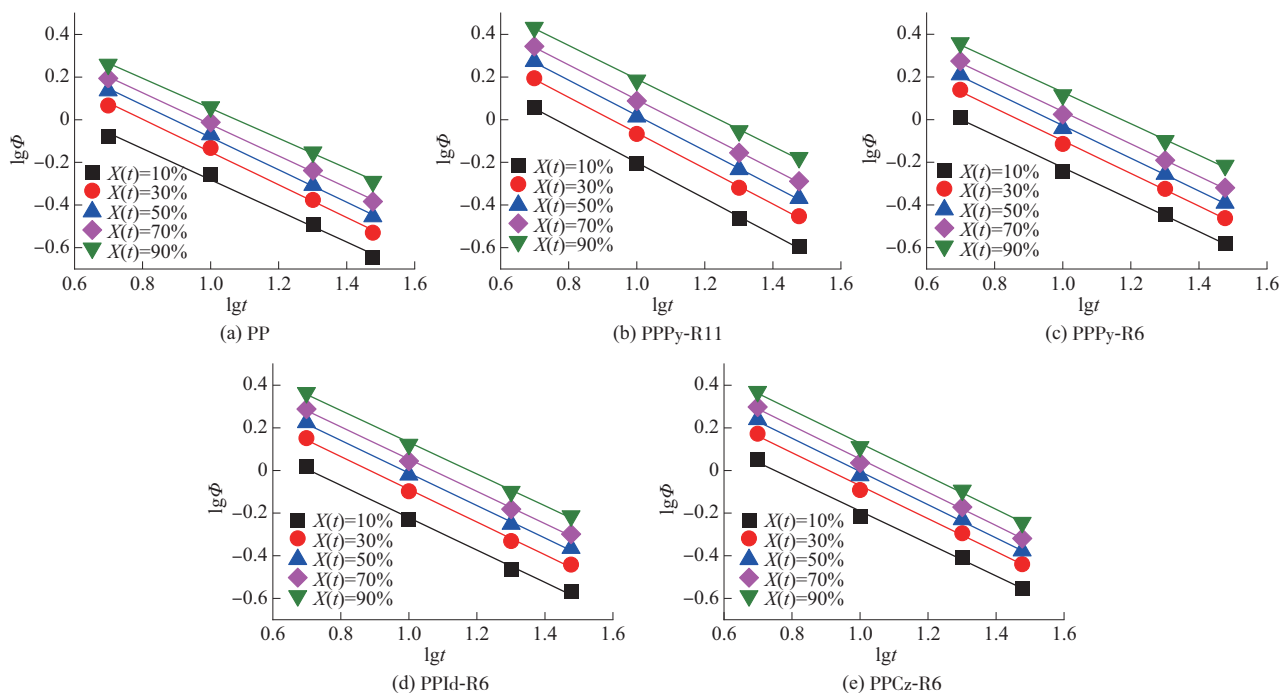


图8 PP和NHPP采用Mo法获得的 $\lg \Phi - \lg t$ 的关系曲线

Fig. 8 Plots of  $\lg \Phi - \lg t$  for PP and NHPP acquired by Mo method

参考相关研究工作<sup>[18]</sup>,PP和NHPP的Ozawa指数 $m$ 可以通过 $\alpha$ 值和Avrami指数 $n$ 值的比值获得,相关结果汇总在表6。由表6可知,PP和NHPP的 $m$ 值均接近于3,推测PP和NHPP的晶体均为三维生长方式,与Jeziorny法计算的结果一致<sup>[14,20]</sup>。

### 2.3.3 PP及NHPP的非等温结晶有效活化能

有效活化能( $\Delta E$ )是非等温结晶过程中的一个重要参数,它能够用于评估冷却过程聚合物的结晶过程中的困难程度,即可以表征结晶速率的变化趋势。国际热分析及量热学联合会建议采用等转换法计算非等温结晶过程中的 $\Delta E$ ,即为了评估 $\Delta E$ 对相对结晶度( $X$ )和温度的依赖性<sup>[21-22]</sup>。等转换法中对于冷却熔体结晶过程较为合适的方法为Friedman

的微分等转化率法<sup>[23]</sup>和Vyazovkin的改进积分等转化率法<sup>[24]</sup>。本文采用Friedman的方法进行 $\Delta E$ 的计算,具体采用的公式见式(7)。

$$\ln \left[ \frac{dX(t)}{dt} \right]_{X(t),\Phi} = C - \frac{\Delta E_{X(t),\Phi}}{RT_{X(t),\Phi}} \quad (7)$$

式中: $X_{(t),\Phi}$ 为不同降温速率下某一时间下的相对结晶度; $\frac{dX(t)}{dt}$ 为不同降温速率下某一相对结晶度 $X_{(t),\Phi}$ 下的瞬时相对结晶速率; $C$ 为常数; $T_{X(t),\Phi}$ 为不同降温速率下某一相对结晶度时对应的温度; $\Delta E_{X(t),\Phi}$ 代表在对应 $X_{(t),\Phi}$ 下的 $\Delta E$ ; $R$ 为摩尔气体常数,其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

表5 PP和NHPP的Mo法非等温结晶动力学参数

Tab. 5 Non-isothermal crystallization parameters of PP and NHPP by Mo method

| Samples  | $X(t)/\%$ | $\alpha$ | $F(T)$ |
|----------|-----------|----------|--------|
| PP       | 10        | 1.4      | 4.2    |
|          | 30        | 1.3      | 6.4    |
|          | 50        | 1.3      | 7.8    |
|          | 70        | 1.4      | 9.4    |
|          | 90        | 1.4      | 12     |
| PPPy-R11 | 10        | 1.2      | 5.8    |
|          | 30        | 1.2      | 8.4    |
|          | 50        | 1.2      | 11     |
|          | 70        | 1.2      | 13     |
|          | 90        | 1.3      | 18     |
| PPPy-R6  | 10        | 1.3      | 5      |
|          | 30        | 1.3      | 7.4    |
|          | 50        | 1.3      | 9.2    |
|          | 70        | 1.3      | 11     |
|          | 90        | 1.4      | 15     |
| PPId-R6  | 10        | 1.3      | 5.1    |
|          | 30        | 1.3      | 7.7    |
|          | 50        | 1.3      | 9.7    |
|          | 70        | 1.3      | 12     |
|          | 90        | 1.3      | 15     |
| PPCz-R6  | 10        | 1.3      | 5.6    |
|          | 30        | 1.3      | 8.1    |
|          | 50        | 1.3      | 9.9    |
|          | 70        | 1.3      | 12     |
|          | 90        | 1.3      | 15     |

Notes:  $X(t)$  is relative crystallinity at the certain crystallization time;  $\alpha$  and  $F(T)$  are fitting values by Mo method.

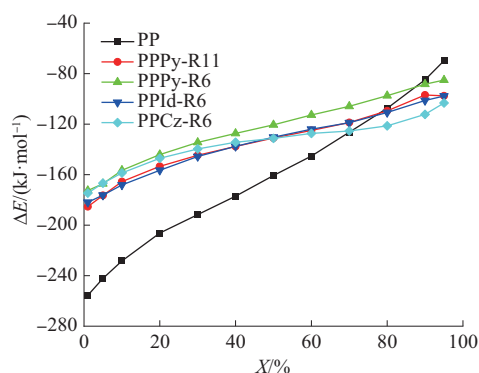
表6 PP和NHPP的几种晶体生长因子

Tab. 6 Serval crystal growth index of PP and NHPP

| Samples  | $\alpha_{\text{average}}$ | $n_{\text{average}}$ | $m$ |
|----------|---------------------------|----------------------|-----|
| PP       | 1.4                       | 4.1                  | 3.0 |
| PPPy-R11 | 1.2                       | 3.7                  | 3.0 |
| PPPy-R6  | 1.3                       | 4.1                  | 3.1 |
| PPId-R6  | 1.3                       | 3.8                  | 2.9 |
| PPCz-R6  | 1.3                       | 4.4                  | 3.4 |

Notes:  $\alpha_{\text{average}}$  is average  $\alpha$  at different  $X(t)$ ;  $n_{\text{average}}$  is average Avrami index at different cooling rate;  $m$  is Ozawa index.

PP和NHPP的 $\Delta E$ 对 $X$ 的依赖性如图9所示。图9中所有样品的 $\Delta E$ 呈现负值,表明在降温阶段结晶过程为自发进行<sup>[25]</sup>。所有样品的 $\Delta E$ 随着相对结晶度的增加而增加,这与PP及PP共聚物文献报道的结果一致<sup>[26-28]</sup>,表明结晶速率随着结晶程度的提高而降低。在结晶的初始阶段,所有NHPP的 $\Delta E$ 明显高于PP, $X$ 为1%时NHPP的 $\Delta E$ 较PP提高70~83 kJ/mol,这表明分子链结构更为有序地PP更容易形成晶核诱导结晶。而随着结晶过程的进行,更高结晶程度的PP受晶区的限制影响会逐渐增加,分子链折叠困难,因而 $\Delta E$ 的增幅明显高于NHPP。而对于NHPP,

图9 PP和NHPP的有效活化能 $\Delta E$ 与相对结晶度 $X$ 的曲线Fig. 9 Effective activation energy  $\Delta E$  as a function of the  $X$  of PP and NHPP

具有较高的初始 $\Delta E$ ,进一步证明了氮杂环共聚单体的引入提高了结晶的困难程度;而在整个结晶过程中 $\Delta E$ 的增长也较为缓慢,相对更低的结晶度使晶体生长受到晶区的限制程度也较低。

## 2.4 NHPP的热氧稳定性

对于聚合物的热氧稳定性能,通过氧化诱导时间的测定能够较为快速简单地了解在实际高温应用过程中的抗氧化能力。图10为PP和NHPP的氧化诱导曲线,从图10可以发现,PPPy-R11和PPPy-R6在60 min内均未观察到存在明显的氧化放热峰,呈现出优异的抗热氧化性能。其他样品的氧化诱导时间均小于60 min,PP为10 min,PPId-R6为37 min,PPCz-R6为7 min。氮杂环基团中,热氧化稳定性呈现PPPy-R6>PPId-R6>PPCz-R6。其原因一方面可能因为位阻最小的吡咯基团相较于其他氮杂环基团更容易捕捉氧气和形成稳定交联结构<sup>[8-9]</sup>;另一方面,PPPy-R6的共聚单体物质的量分数较高,也进一步使其热氧化稳定性明显优于PPId-R6和PPCz-R6。

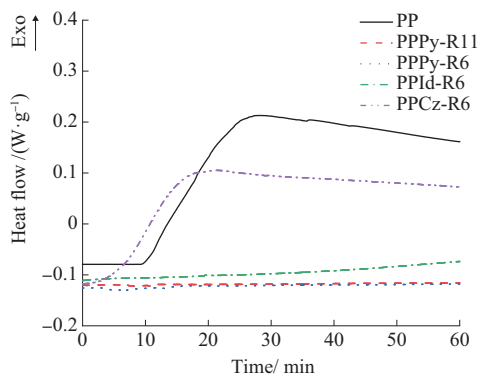


图10 PP和NHPP的氧化诱导曲线

Fig. 10 Oxidative-induction curves of PP and NHPP

### 3 结论

(1)氮杂环功能单体的掺入未导致PP晶型发生变化,NHPP与PP一样均为 $\alpha$ 晶型。共聚单体上的侧基限制了NHPP分子链的运动,随着空间位阻的增加,结晶度按照PP>PPPy-R11>PPPy-R6>PPId-R6>PPCz-R6顺序依次降低。

(2)与PP相比,较低分子量和氮杂环功能单体的掺入使分子链NHPP的 $T_m$ 下降了31~38℃。

(3)与PP相比,NHPP的 $T_{onset}$ 均有所降低,结晶峰半峰宽略有增加。Jeriorny法和Mo法拟合结果显示PP和NHPP的 $n$ 值和 $m$ 值范围分别为3.6~4.5和2.9~3.4,表明PP和NHPP均以均相成核方式三维生长。NHPP的结晶速率明显低于PP。与其他NHPP相比,PPPy-R11更易成核,但结晶时间较长。Friedman法拟合结果表明相对结晶度小于50%时,NHPP较PP需要更高的有效活化能。

(4)NHPP中,热氧化稳定性按高低顺序呈现PPPy>PPId>PPCz,其中PPPy在190℃下的氧化诱导时间大于60 min,呈现出优异的抗热氧化性能。

#### 参考文献

- [1] WANG L C, XIE M, LI M Y, et al. Modification of polypropylene fiber through blending hydroxyl-functionalized polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(38). DOI: 10.1002/app.57496.
- [2] CHEN J Z, GAO Y S, MARKS T J. Early transition metal catalysis for olefin-polar monomer copolymerization[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(35):14 726–14 735.
- [3] MIKE CHUNG T C. Functionalization of polypropylene by the combination of metallocene catalysts and reactive comonomers[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2014, 8(2):69–80.
- [4] 陈敏, 陈昶乐. 官能团化聚烯烃: 新催化剂、新聚合调控手段、新材料[J]. 高分子学报, 2018, 49(11):1 372–1 384.  
CHEN Min, CHEN Changle. Polar and functionalized polyolefins: New catalysts, new modulation strategies and new materials[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018, 49(11):1 372–1 384.
- [5] ZHANG G, LI H X, ANTENSTEINER M, et al. Synthesis of functional polypropylene containing hindered phenol stabilizers and applications in metallized polymer film capacitors[J]. Macromolecules, 2015, 48(9):2 925–2 934.
- [6] ZHANG G, NAM C, MIKE CHUNG T C, et al. Polypropylene copolymer containing cross-linkable antioxidant moieties with long-term stability under elevated temperature conditions[J]. Macromolecules, 2017, 50(18):7 041–7 051.
- [7] PLAZA-GONZÁLEZ D, BLÁZQUEZ-BLÁZQUEZ E, GÓMEZ-ELVIRA J M, et al. Thermal and dielectric stability of functional photo-cross-linkable carbazole-modified polypropylene[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5(10):7 958–7 967.
- [8] MARTÍN A, HOYOS M, GÓMEZ-ELVIRA J M. Exploring functionalities for the development of high thermal stability polypropylene-based dielectrics[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(1):25–29.
- [9] VAQUERO-BERMEJO R, BLÁZQUEZ-BLÁZQUEZ E, HOYOS M, et al. Synthesis of high thermal stability Polypropylene copolymers with pyrrole functionality[J]. Materials Today Communications, 2022, 31. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.103469.
- [10] GUPTA S, YUAN X P, MIKE CHUNG T C, et al. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of hydroxyl-functionalized polypropylene[J]. Polymer, 2014, 55(3):924–935.
- [11] GUPTA S, YUAN X P, MIKE CHUNG T C, et al. Effect of hydroxyl-functionalization on the structure and properties of polypropylene[J]. Macromolecules, 2013, 46(14):5 455–5 463.
- [12] PAWLAK A. Crystallization of polymers with a reduced density of entanglements[J]. Crystals, 2024, 14(4). DOI: 10.3390/cryst14040385.
- [13] VYAZOVKIN S, SBIRRAZZUOLI N. Nonisothermal crystallization kinetics by DSC: Practical overview[J]. Processes, 2023, 11(5). DOI:10.3390/pr11051438.
- [14] BARATI A, WANG P X, LIU S Y, et al. Reactive blending of recycled poly(ethylene terephthalate)/recycled polypropylene: Kinetics modeling of non-isothermal crystallization[J]. ACS Omega, 2023, 8(17):15 062–15 074.
- [15] NOUIRA S, HASSINE T, FITOUSSI J, et al. Non-isothermal crystallization kinetics and its effect on the mechanical properties of homopolymer isotactic polypropylene[J]. Journal of Polymer Research, 2021, 29(1). DOI:10.1007/s10965-021-02869-4.
- [16] TODA A. A note on the kinetics of non-isothermal crystallization of polymers[J]. Thermochimica Acta, 2022, 713. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179244.
- [17] TODA A. Crystallization kinetics, Avrami analysis, and fast-scanning DSC of polymers[J]. Polymer, 2025, 332. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128522.
- [18] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. 高分子学报, 2008, 39(7):656–661.  
MO Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2008, 39(7): 656–661.
- [19] WANG D F, LI S Y, LU Y, et al. Melt memory effect in polyethylene random terpolymer with small amount of 1-octene and 1-hexene co-units: Non-isothermal and isothermal investigations[J]. Polymers, 2023, 15(7). DOI:10.3390/polym15071721.
- [20] YANG B X, JIA Y, DU J Y, et al. Effects of nucleating agent content on the microstructure and macroscopic performances of polypropylene analyzed by non-isothermal crystallization behaviors and isothermal crystallization morphologies[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(40). DOI:10.1002/app.54487.