

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.022

# 煤基与石油基聚丙烯拉丝料的结构与性能

刘国刚,张星星,丛蓉娟,刘琳,任冬雪,陈林枫,于佩潜

(北京低碳清洁能源研究院,北京 102211)

**摘要:**为了揭示不同丙烯来源对拉丝级聚丙烯(PP)结构特性及性能的影响,对不同工艺生产的5款煤基和石油基拉丝级PP的加工流动性、分子量及其分布、流变性能、等规指数、结晶性能和力学性能进行系统的分析和表征,为上游产品开发和下游产品应用提供参考。结果表明,5款PP基本能达到拉丝料指标要求,其分子量和分子量分布与丙烯的来源无关,剪切变稀幅度和多分散指数均随着分子量分布(Z均分子量与数均分子量的比值)的增加而增加。石油基PP对应的加工窗口较宽,但采用ST液相本体工艺生产的石油基PP具有较低的等规指数,对应产品的强度和刚性较低,分子量分布过宽,不利于扁丝的高速牵伸成型。以Innovene气相工艺生产的煤基PP具有较高的等规指数,产品具有高的结晶度和刚性,但加工窗口较窄,可通过适度提高加工温度,显著提升断裂伸长率,以保障扁丝的快速和稳定生产,从而使产品具有较好的刚韧平衡特性。

**关键词:**煤基聚丙烯;石油基聚丙烯;拉丝料;等规指数;结晶性能

**中图分类号:** TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0178-08

## Structure and properties of drawing grade coal-based polypropylene and petroleum-based polypropylene

LIU Guogang, ZHANG Xingxing, CONG Rongjuan, LIU Lin, REN Dongxue, CHEN Linfeng, YU Peiqian

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

**Abstract :** In order to reveal the influence of various propylene sources on the structural characteristics and performances of drawing grade polypropylene (PP). The process flowability, molecular weight and its distribution, rheological properties, isotactic index, crystallization properties and mechanical attributes of five coal-based and petroleum-based drawing grade PP produced by different processes were systematically assessed and characterized, providing a reference for the development of upstream products and applications for downstream products. The results indicate that all grades of the five PP materials essentially satisfy the requirements for drawing grade materials. Furthermore, their molecular weight and molecular weight distribution show no correlation with the propylene source. Both shear thinning amplitude and polydispersity coefficient increase proportionally with the molecular weight distribution (the ratio of Z-average molecular weight to number-average molecular weight). The processing window for petroleum-based PP is relatively broad; however, petroleum-based PP produced using ST liquid-phase bulk process exhibits a lower isotactic index, resulting in lesser strength and rigidity, and its too wide molecular weight distribution is not conducive to the high-speed drawing and forming of flat filament. Conversely, coal-based PP produced by Innovene gas-phase process has a higher isotactic index, leading to greater crystallinity and rigidity, but limiting its processing window. By moderately increasing the processing temperature, the elongation at break of the coal-based PP can be significantly enhanced to ensure the rapid and stable production of flat filament, thereby endowing the product with better rigidity and toughness balance characteristics.

**Keywords :** coal-based polypropylene ; petroleum-based polypropylene ; drawing grade material ; isotactic index ; crystallization property

聚丙烯(PP)作为公认的五大通用塑料之一,以其卓越的综合性能在塑料家族中占据着举足轻重的

地位。截至2024年底,国内PP产能达到4 382万 t/a,应用主要集中于拉丝、注射、薄膜和片材等领域<sup>[1-2]</sup>。

**基金项目:** 国家能源投资集团有限责任公司科技项目(GJNY-23-90)

**通信作者:** 于佩潜,博士,教授级高工,主要从事聚烯烃结构及性能的研究

**收稿日期:** 2025-08-25

**引用格式:** 刘国刚,张星星,丛蓉娟,等.煤基与石油基聚丙烯拉丝料的结构与性能[J].工程塑料应用,2025,53(10):178-185.

LIU Guogang, ZHANG Xingxing, CONG Rongjuan, et al. Structure and properties of drawing grade coal-based polypropylene and petroleum-based polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 178-185.

均聚型PP拉丝料因生产工艺相对简单、产品质优价廉和应用广泛,被称为“万金油”,主要生产工艺有气相法、液相本体法和液相本体-气相法组合工艺,常见的牌号有T30S, L5E89, S1003, 1102K, F401, T03等。丙烯来源主要包括石油制法、煤制烯烃、甲烷脱氢三大类,鉴于我国“富煤、贫油、少气”的独特能源格局,煤制烯烃正蓬勃发展,截至2024年底,我国煤制烯烃行业产能达到1 872万 t/a。

2024年,85%以上的PP生产企业涉及拉丝级PP料生产,拉丝料产量约1 100万 t。目前,PP拉丝料作为各石化厂家大单品,上游面临产能严重过剩,而下游企业的生产效率越来越高。某企业在生产纤度为600 tex和厚度为0.15 mm的扁丝时,挤出和烘箱温度分别高达260 °C和170 °C,在接近10倍拉伸比下,实现了收卷速度600 m/min高效生产,因此,这对PP原料提出更高的要求,深入理解拉丝级PP分子链结构和应用性能的构效关系,开发出高性能的拉丝级PP迫在眉睫。笔者对2种石油基和3种煤基工艺生产的共计5款拉丝级PP的结构和性能进行分析,采用熔体流动速率(MFR)仪研究其加工性能,采用高温凝胶渗透色谱(HT GPC)仪、高温核磁共振碳谱(<sup>13</sup>C-NMR)测试方法和旋转流变仪研究其分子链结构,采用差示扫描量热(DSC)仪和结晶淋洗分级(CEF)仪研究其凝聚态结构,采用力学测试研究其应用性能和加工窗口。通过对不同丙烯来源和生产工艺的拉丝级PP结构与性能的剖析,促进上游石化厂家提升拉丝级PP的性能,指导下游厂家选用和优化加工工艺,为拉丝级PP的高性能开发和高效利用搭建桥梁。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

为全面剖析不同丙烯来源以及不同聚合工艺拉丝级PP的结构与性能的关系,选用来自国内市场上MFR≈3.0 g/10 min的3种不同工艺的煤基PP和2种主流工艺的石油基PP,其中煤基PP包括PP1(S1003, Innovene气相工艺)、PP2(L5E89, Unipol气相工艺)、PP3(T03, ST液相本体工艺),石油基PP包括PP4(T30S, 巴塞尔 Spheripol工艺)和PP5(T03, ST液相本体工艺)。

### 1.2 主要仪器与设备

注塑机: Systec80/420-200, 奥地利恩格尔有限公司;

MFR仪: 7026, 美国CEAST公司;

DSC仪: Q2000, 美国TA仪器公司;

HT GPC仪: GPC-IR6, 西班牙 Polymer Char公司;

CEF仪: CEF-IR5, 西班牙 Polymer Char公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Avance III 400 MHz, 瑞士 Bruker公司;

旋转流变仪: DHR-2, 美国TA仪器公司;

万能力学试验机: 5965, 美国 INSTRON公司;

缺口冲击试验机: 9050, 美国CEAST公司。

### 1.3 试样制备

通过注塑机注射标准力学测试样条,注射温度210~230 °C,注射压力40~60 MPa,保压压力60 MPa,保压时间40 s,冷却时间18 s,模具温度40 °C。

### 1.4 性能测试与表征

MFR测试: 按照GB/T 3682.1-2018进行测试,测试温度230 °C,负荷2.16 kg。

GPC测试: 采用HT GPC仪测试,测试温度160 °C,以1,2,4-三氯苯为溶剂并加入质量分数为0.03%的2,6-二叔丁基对甲酚(BHT),流量为1.0 mL/min,试样质量浓度约为1.5 mg/mL。采用窄分布聚苯乙烯标样进行普适校正,通过保留曲线计算试样的数均分子量( $M_n$ )、重均分子量( $M_w$ )、Z均分子量( $M_z$ )以及分子量分布( $M_w/M_n$ )等信息。

CEF测试: 采用CEF仪测试,配备Polymer Char型分析柱、IR5型红外检测器和双毛细管黏度检测器。在10 mL试样瓶中准确称量约8 mg聚合物,自动进样器向其中加入8 mL质量浓度为0.3 g/L BHT的1,2,4-三氯苯,氮气气氛;待试样溶解120 min后,自动进样器向色谱柱注入200 μL试样溶液,以30 °C/min从160 °C降至100 °C,稳定后再以2 °C/min降至35 °C;同时液相泵以0.045 mL/min的流量缓慢冲洗柱子,待结晶结束后,再以4 °C/min从35 °C升至160 °C,溶剂流量为1.00 mL/min,记录淋洗过程试样信息,得到CEF曲线。

<sup>13</sup>C-NMR测试: 采用NMR仪测试,在130 °C条件下按照溶质质量为溶剂体积10%的比例将PP试样溶解于氘代邻二氯苯溶剂中。测试温度为125 °C,脉冲角度为90°,延迟时间为1 s,采样时间为5 s,扫描6 000次。

DSC测试: 采用DSC研究样品的熔融和结晶行为,称取5~10 mg样品,在氮气保护气氛(流量50

mL/min)下,将样品从 20 °C 以 10 °C/min 升至 200 °C,保持 5 min 以消除热历史,再以 10 °C/min 降至 0 °C,保持 3 min 后以 10 °C/min 升至 200 °C,记录降温和二次升温曲线,得出熔融温度( $T_m$ )、结晶温度( $T_c$ )和结晶度( $X_c$ )等信息。其中  $X_c$  通过式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

式中: $\Delta H_f$ 为 DSC 曲线中的熔融热焓; $\Delta H_f^0$ 为等规 PP 的 100% 结晶理论熔融热焓,取 209 J/g<sup>[3]</sup>。

流变性能测试:采用旋转流变仪测试动态流变性能,平行板直径 25 mm,试样厚度 1 mm。在 210 °C 进行频率扫描,记录样品的储能模量( $G'$ )、损耗模量( $G''$ )、复数黏度( $\eta^*$ )等随角频率( $\omega$ )的变化。测试过程中,应变为 1%,角频率为 0.01~100.00 rad/s,通过 TRIOS 软件得出样品交点模量( $G_x$ )和对应的  $\omega$ 。其中剪切变稀幅度( $R^*$ )通过不同频率下的黏度比来定量表征,在本文中为样品在  $\omega=0.01$  rad/s 与  $\omega=100.00$  rad/s 对应  $\eta^*$  的比值<sup>[4]</sup>,计算公式见式(2)。多分散指数( $I_p$ )通过  $G_x$  来计算并用于判断聚合物的

分子量分布<sup>[5]</sup>,计算公式见式(3)。

$$R^* = \frac{\eta^*(0.01 \text{ rad/s})}{\eta^*(100.00 \text{ rad/s})} \quad (2)$$

$$I_p = \frac{10^5}{G_x} \quad (3)$$

式中: $I_p$ 为多分散指数。

力学性能测试:拉伸性能按 GB/T 1040.2-2022 进行测试,拉伸速率为 50 mm/min;弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 进行测试,弯曲速率为 2 mm/min;冲击性能按照 GB/T 1043.1-2008 进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MFR 及 GPC 测试结果分析

分子量和分子量分布是 PP 链结构的基本特性,其对产品的加工性能、熔融结晶性能、流变性能和力学性能等均有显著影响,常用的测试手段有 MFR 法和 GPC 法。一般情况下,MFR 与相对分子量具有负相关性,因其测试快速高效,常作为工厂的品控手段,拉丝级 PP 的 MFR 一般控制在 2.0~4.0 g/10 min<sup>[6]</sup>,不同 PP 的 MFR 和 GPC 测试结果见表 1,图 1 为 GPC 曲线(图中  $M$  为分子量)。

表 1 不同 PP 的 MFR 及 GPC 测试数据

Tab. 1 MFR and GPC testing data of different PP

Sample	MFR/[g·(10 min) <sup>-1</sup> ]	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$	$M_z/M_n$
PP1	3.2±0.01	5.6×10 <sup>4</sup>	38.1×10 <sup>4</sup>	131.8×10 <sup>4</sup>	6.8	23.54
PP2	3.9±0.05	5.8×10 <sup>4</sup>	35.2×10 <sup>4</sup>	119.5×10 <sup>4</sup>	6.1	20.60
PP3	3.4±0.01	5.8×10 <sup>4</sup>	37.5×10 <sup>4</sup>	128.6×10 <sup>4</sup>	6.5	22.17
PP4	3.3±0.05	5.9×10 <sup>4</sup>	36.9×10 <sup>4</sup>	127.1×10 <sup>4</sup>	6.3	21.54
PP5	3.2±0.01	4.7×10 <sup>4</sup>	39.7×10 <sup>4</sup>	169.0×10 <sup>4</sup>	8.4	35.96

Notes: $M_n$  is number-average molecular weight; $M_w$  is weight-average molecular weight; $M_z$  is Z-average molecular weight.

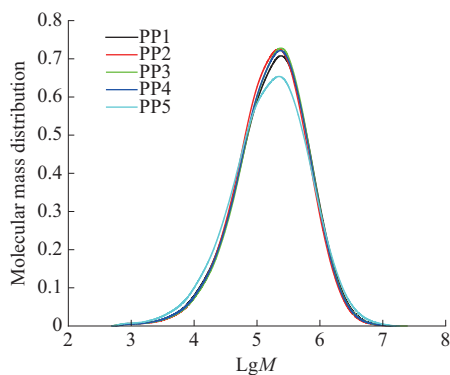


图 1 不同 PP 的 GPC 曲线

Fig. 1 GPC curves of different PP

PP 的分子量分布可以表示为  $M_w/M_n$ , 命名为 MWD, 也可表示为  $M_z/M_w$ , 命名为 MZD。MWD 大表示低分子量部分含量较大, MZD 大表示高分子量部分含量较大。由表 1 可看出, PP2 的 MFR 最大,  $M_w$  最小, MWD 和 MZD 均最小, 说明其分子量分布

最窄; PP5 的 MFR 最小,  $M_w$  最大, MWD 和 MZD 均最大, 说明其分子量分布最宽。PP5 的  $M_n$  最小, 表明其低分子量部分占比过高, 鉴于下游部分企业扁丝成型过程中收卷速度已达到 600 m/min, 若以 PP5 为原料, 则加工中易发生断丝现象, 导致生产中断。同时, PP5 的  $M_z$  最大, 表明其高分子量部分含量过大, 这会使得黏度急剧增大, 极限情况下会引起晶点的出现, 影响加工连续性和产品品质<sup>[7-8]</sup>。拉丝料 PP2 和 PP4 的高/低分子量部分含量均较低, 分子量分布较窄, 有利于高速拉丝的进行。MFR 与 GPC 测试结果表明 PP 的分子量大小及其分布与丙烯的来源无关, 其主要受 Z-N 催化剂体系和工艺的影响。PP5 对应较宽的分子量分布和较高的  $M_w$ , 若将其用作拉丝料, 则需要适度地调整催化剂配方和聚合工艺。

### 2.2 流变性能测试结果分析

链结构对聚合物的凝聚态结构和加工性能有直接的影响,动态流变学测试可敏感反映出聚合物分子链结构间的差异,通过旋转流变仪可快速实现聚合物黏性、弹性等方面流变性能的测试,可获得  $G'$ ,  $G''$  和  $\eta^*$  等黏弹性参数,由此可推算 PP 相对分子量及其分布、长支链结构等信息<sup>[9-10]</sup>。 $G'$ ,  $G''$  随  $\omega$  的变化曲线见图 2,  $\eta^*$  随  $\omega$  的变化曲线见图 3。

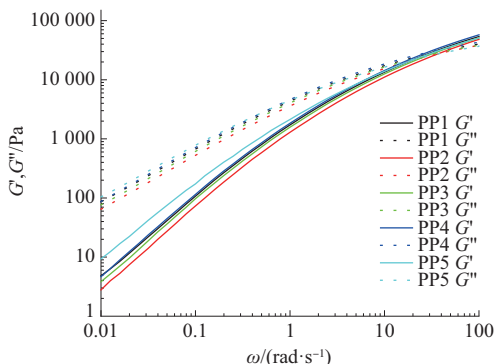


图2 不同PP的  $G'$  和  $G''$  随  $\omega$  变化曲线

Fig. 2  $G'$  and  $G''$  change curves of different PP in relation to  $\omega$

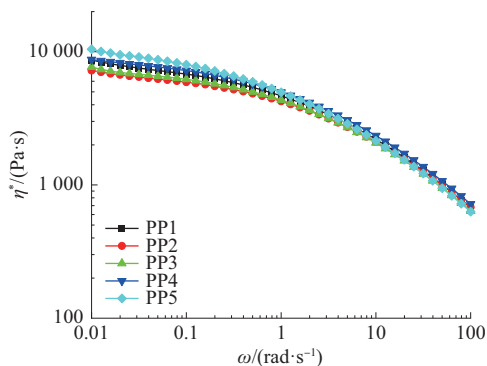


图3 不同PP的  $\eta^*$  随  $\omega$  变化曲线

Fig. 3  $\eta^*$  change curves of different PP in relation to  $\omega$

由图 2 和图 3 可看出,在剪切作用下,当  $\omega$  非常低时,流体以黏性行为占主,  $G''$  高于  $G'$ , 随着  $\omega$  增大,  $\eta^*$  下降,  $G'$  与  $G''$  增大, 流体以弹性行为为主, 因此,  $G'$  逐渐高于  $G''$ , 主要是因为随着  $\omega$  增大, 大分子链受力时产生的位移增大, 对应着弹性储能增多, 形变更易恢复。PP 的  $M_w$  和 MWD 不同会导致  $G'$  和  $G''$  在不同的  $\omega$  下相交, 相交点对应的模量即为  $G_x$ , 该交点是划分弹性行为与黏性行为的临界点, 也是 PP 内摩擦作用与链段取向作用达到平衡的状态<sup>[11]</sup>。 $G_x$  交点位置可用来定性表征聚合物的  $M_w$  及分子量分布,  $G_x$  对应的  $\omega$  可定性判断 PP 的  $M_w$  大小, 交点所对应的  $\omega$  越低, 表明该材料的  $M_w$  越大, 而  $G_x$  对应的模量大小反映 PP 的 MWD 的大小,  $G_x$  越

大, 对应的 MWD 越小, PP 分子量分布越窄。

对于拉丝级 PP, 使用 Z-N 催化剂不能产生长支链, 因此, 拉丝级 PP 的剪切变稀主要与分子量分布有关。低频(如 0.01 rad/s)时的黏度主要受高分子量组分  $M_z$  的影响, 高频(如 100.00 rad/s)时的黏度主要受低分子量组分  $M_n$  的影响,  $R^*$  和  $I_p$  主要受分子量分布表征指标之一的  $M_z/M_n$  的影响,  $M_z/M_n$  越大, 对应的  $R^*$  和  $I_p$  越大<sup>[12]</sup>。将 5 款 PP 的  $R^*$  和  $I_p$  对表 1 的  $M_z/M_n$  作图, 如图 4 所示。

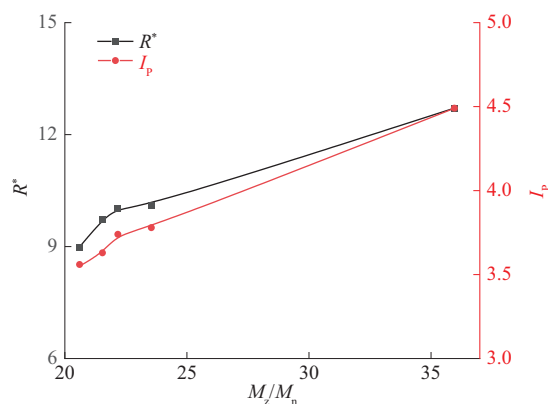


图4 不同PP的  $R^*$  和  $I_p$  随  $M_z/M_n$  变化曲线

Fig. 4  $R^*$  and  $I_p$  change curves of different PP versus  $M_z/M_n$

从图 4 可以看出, 5 款 PP 的  $R^*$  和  $I_p$  基本随着  $M_z/M_n$  的增加而增大。由表 1 和图 4 可知 PP5 对应较宽的分子量分布和较高的分子量, 说明其同时存在较长和较短的 PP 分子链。当  $\omega$  比较低时, 较长的 PP 分子链导致分子链间的缠结, 阻碍分子链的流动, 使分子链的解缠结和链段取向受到抑制, 导致  $\eta^*$ ,  $G'$  和  $G''$  增加, 松弛时间更长, 使得  $G'$  和  $G''$  交点对应的  $\omega$  向低频移动<sup>[13]</sup>; 当  $\omega$  较高时, 特短分子链容易取向, 起到内增塑作用, 而较长分子链的松弛时间虽长, 但取向的分子链不易松弛, 流动阻力减少, 黏度显著下降。因此, 随着  $\omega$  增大, 剪切引起的 PP5 黏度下降幅度最大, 在更低的  $\omega$  下出现剪切变稀现象, 同时, 对应最大的  $R^*$  和  $I_p$ 。分子量较低和分子量分布较窄的 PP2 分子链较短, 链的松弛更快,  $\eta^*$ ,  $G'$  和  $G''$  较低(尤其是低频区), 牛顿平台区较宽, 对应最小的  $R^*$  和  $I_p$ , 验证了流变测试结果与 GPC 测试结果具有一致性。

### 2.3 NMR 和 CEF 测试结果分析

业界常用等规指数来描述 PP 分子链的立构规整性, 而 PP 的熔融结晶和力学性能与等规指数密切相关, 一般等规指数越高, 结晶能力越强, 产品的强度和熔点越高, 但断裂伸长率降低。等规指数常用

的表征方法有二甲苯可溶物法、NMR法和CEF法,不同的测量方法所描述的等规指数不完全等同。一般生产厂家常用二甲苯可溶物法实现等规指数的快速检测,并控制拉丝级PP等规指数不低于95.00%,而使用CEF在不同温度下定量测出无规组分和等规组分的含量,等规组分的淋出峰值温度可定量地反映等规组分的等规指数,淋出峰值温度越高,等规组分的等规指数越高,且CEF的淋出温度不受外加成核剂等助剂的影响,可更准确地反映PP分子链结构对结晶性能的影响<sup>[14-15]</sup>。Shi等<sup>[16]</sup>同步采用二甲苯可溶物法和CEF分别测得二甲苯可溶物含量和可溶组分含量,表明两者之间具有较好的线性关系,且符合公式(4)。

$$X_s = 0.8068 \times S_{F, CEF} \quad (4)$$

式中: $X_s$ 为二甲苯可溶物含量; $S_{F, CEF}$ 为CEF在35℃时的可溶组分含量。

表2 不同PP的NMR及CEF测试数据  
Tab. 2 NMR and CEF data of different PP

Sample	NMR		CEF		Mass fraction of xylene soluble/%
	Isotactic index/%	Mass fraction of crystalline fraction/%	Elution crystalline peak temperature/°C	Mass fraction of soluble fraction at 35 °C/%	
PP1	96.50	97.09	115.7	2.91	2.35
PP2	95.64	95.96	114.5	4.04	3.26
PP3	95.60	95.17	114.7	4.83	3.90
PP4	95.56	95.06	114.7	4.94	3.99
PP5	94.88	92.97	114.1	7.03	5.67

#### 2.4 热力学性能测试结果分析

PP的熔融结晶行为直接影响其加工工艺和最终产品的力学性能,而PP的熔融结晶行为主要受分子链结构和成核剂等添加剂的影响<sup>[17-18]</sup>。PP晶体中含有不同厚度的片晶,升温过程中薄的片晶先发生熔融,而比较厚的片晶需要在较高的温度下才能熔融。采用DSC考察了5款PP的热力学性能,图5对应的是样品二次升温熔融和降温结晶曲线,相应热力学数据见表3。

结合图5和表3来看,煤基的PP1,PP2和PP3具有较高的结晶度,石油基的PP4和PP5的结晶度相对较低。其中,PP1具有最高的结晶度、熔融温度和较高的结晶温度,PP5具有最低的结晶度和熔融温度,对于等规指数相近的PP2和PP4,PP2具有较高的结晶度、熔融和起始结晶温度,PP4具有较低的结晶度、熔融和起始结晶温度,这是因为除了等规指数外,PP2具有较低的分子量和较窄分子量分布,熔体中缠结点较少,分子链的运动加快,因而其结晶温度高、结晶速率快、结晶度较大。

采用<sup>13</sup>C-NMR通过测量样品整体的丙烯三元组同侧构型含量以量化PP分子链的立构规整度,并将其作为等规指数,NMR与CEF的测试结果和二甲苯可溶物含量计算结果[由公式(4)计算得到]见表2。由表2的结果可知,煤基的PP1,PP2和PP3具有较高的等规指数,石油基的PP4和PP5的等规指数相对较低,其对应CEF在35℃时的可溶组分含量较高,说明石油基PP4和PP5分子链的立构缺陷组分含量较高。PP1的等规指数最高,为96.50%,CEF测试的35℃可溶组分含量最低,为2.91%,淋出峰值温度最高为115.7℃;PP5的等规指数最低为94.88%,CEF在35℃时的可溶组分高达7.03%,淋出峰值温度最低为114.1℃。综上,NMR与CEF测试结果具有一致性,说明采用煤制烯烃技术生产的高洁净度的丙烯单体,在较低的催化剂用量时,有利于生成高等规指数的PP。

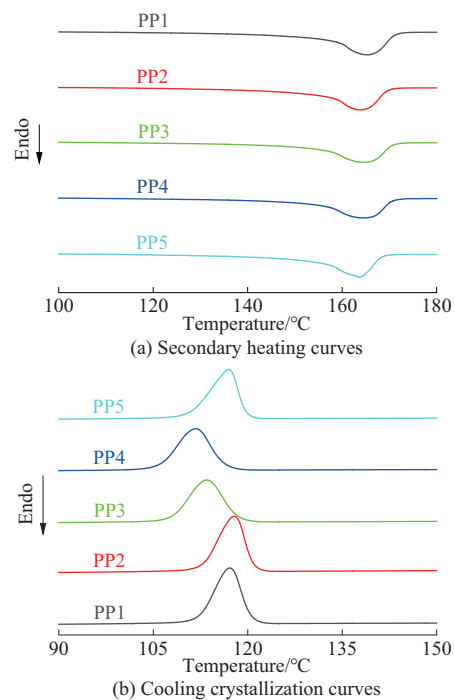


图5 不同PP的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of different PP

表3 不同PP的DSC测试熔融结晶数据

Tab. 3 Melting and crystallization data of different PP by DSC test

Sample	Melting				Crystallization		
	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PP1	157.01	165.16	120.58	57.69	120.44	116.57	120.02
PP2	156.11	163.61	117.63	56.28	120.65	117.94	116.60
PP3	154.53	164.29	114.10	54.59	118.01	113.07	112.13
PP4	154.33	164.25	112.50	53.83	116.30	111.43	110.63
PP5	153.74	163.33	114.08	54.58	119.47	116.54	111.40

Notes:  $T_{onset}$  is onset temperature of melting or crystallization;  $T_{peak}$  is peak temperature of melting or crystallization;  $\Delta H$  is enthalpy of melting or crystallization;  $X_c$  is crystallinity.

DSC测量的是PP整体的熔融结晶性能,包括了分子链结构和添加剂等对熔融结晶行为的影响,相比之下,CEF主要考察分子链结构对结晶性能的影响,CEF可表征出PP本身的结晶行为。将5款PP的CEF峰值温度与DSC熔融峰温度作图,如图6所示,可以看出DSC的熔融峰温度基本随CEF的峰值温度增加而增加,表明5款PP的熔融结晶行为主要受到等规指数的影响。

2.5 力学性能测试结果分析

PP的力学性能与其分子链结构和凝聚态结构密切相关,结晶度越高,力学性能和耐热性越好<sup>[19-20]</sup>。弯曲模量和冲击强度是评测材料刚韧平衡的常用指标,而断裂伸长率与PP拉丝料的加工性能

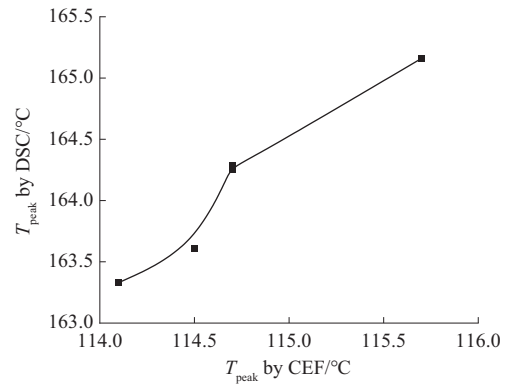


图6 不同PP的CEF峰值温度( $T_{peak}$  by CEF)与DSC熔融峰温度( $T_{peak}$  by DSC)曲线

Fig. 6 Curves of peak temperature tested by CEF ( $T_{peak}$  by CEF) versus melting peak temperature tested by DSC ( $T_{peak}$  by DSC) of different PP 有着密切的关系,PP在冷却中的结晶行为受到分子链结构和助剂的多重影响,导致PP扁丝的断裂伸长率会显著升高或降低,若PP的断裂伸长率过低,在高速拉伸生产中极易发生断丝现象,严重情况下导致停工<sup>[21]</sup>,其中GB/T 12670-2008要求拉丝级PP的拉伸强度>29.00 MPa,断裂伸长率>150.00%。研究了2种加工工艺(工艺1为210 °C下注射成型,工艺2为230 °C下注射成型)对注射成型样品力学性能的影响,230 °C下注射成型样品的力学性能见表4,两种工艺制备样品的拉伸强度、弯曲模量和断裂伸长率如图7所示。

表4 不同PP在230 °C下注射成型样品的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of different PP samples by injection molding at 230 °C

Sample	Tensile properties		Flexural properties		Notched impact strength/( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )
	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/MPa	
PP1	35.37±0.72	646.13±66.83	45.32±0.28	1 674±65	3.69±0.16
PP2	33.55±0.30	573.53±42.38	42.76±0.19	1 535±60	3.73±0.12
PP3	33.16±0.40	565.70±37.25	40.54±0.26	1 466±63	4.36±0.26
PP4	33.92±0.43	592.67±35.59	41.06±0.20	1 457±32	3.97±0.20
PP5	32.05±0.24	579.17±27.92	38.04±0.24	1 325±34	4.36±0.24

石化厂家通常将拉丝级PP的拉伸强度≥32.00 MPa、断裂伸长率≥250.00%作为内控指标,由表4可以看出,在230 °C下注射的5款PP样品均符合拉丝级PP的力学性能要求。图7a和图7b表明,在不同注射温度下,5款PP的拉伸强度和弯曲模量均显示出相同变化趋势,并未因温度不同而出现差异,煤基PP1和PP2具有较高的强度和模量,石油基PP4的强度和模量总体略高于煤基PP3,而远高于PP5。图7c表明在不同注射温度下的断裂伸长率波动较大,煤基PP1在210 °C下成型样品的断裂伸长率只有169.31%,但在230 °C下的断裂伸长率达到

646.13%,相比之下,石油基PP5在不同的加工温度下,均有较高的断裂伸长率,但是在230 °C下成型样品的拉伸强度仅为32.05 MPa,弯曲模量仅有1 325 MPa,易导致最终产品的硬挺度不足。

结合表2和表3的测试结果,PP的力学性能与等规指数和结晶性能变化规律基本一致。以PP1为代表的煤基PP,等规指数较高,结晶速率较快,结晶温度高,结晶度大,有利于拉伸和弯曲强度的提高,但较高的结晶度,易使分子链活动受限,在外力的作用下移动困难,加工窗口相对较窄,若工艺条件设定不合理(如加工温度偏低),则会明显降低样品

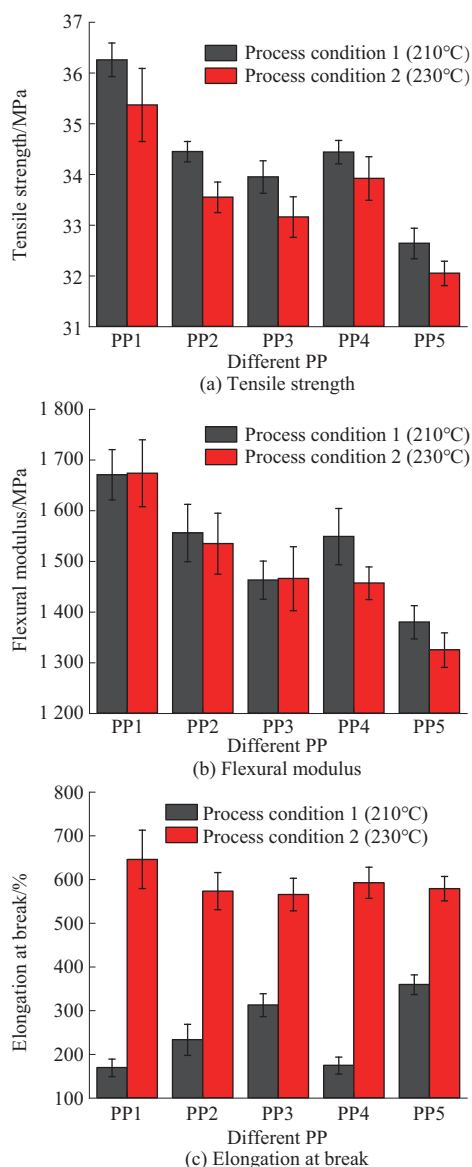


图7 两种工艺条件下不同PP的拉伸强度、弯曲模量和断裂伸长率  
Fig. 7 Tensile strength, flexural modulus and elongation at break of different PP at two process conditions

的断裂伸长率,容易导致PP在扁丝生产过程中出现断丝的问题。以PP5为代表的石油基PP,加工窗口宽,但等规指数较低,结晶能力弱,若将其应用于拉丝料,建议优化催化剂体系和聚合工艺,提高等规指数,调整分子量及其分布,为客户提供刚韧平衡的高品质产品。综上,从下游应用来看,无论是煤基还是石油基PP,具有相对较高等规指数和窄分子量分布的拉丝级PP更能满足应用需求,因为其具有更优异的加工性能和刚韧平衡特性。

### 3 结论

研究了5款煤基和石油基的拉丝级PP结构与性能的关系,得到以下结论。

(1) MFR, GPC以及旋转流变测试结果表明,PP分子量的大小及其分布与丙烯的来源无关,主要受Z-N催化剂和聚合工艺的影响。石油基PP具有较宽的加工窗口,但PP5对应较低的等规指数,具有最高的分子量和最宽的分子量分布,不利于高速牵伸成型,若将其应用于拉丝料,应适度地调整催化剂和聚合工艺。

(2)以PP1为代表的煤基PP,受益于选用高纯净度的丙烯单体, NMR和CEF测试结果表明其具有更高的等规指数, DSC测试结果表明其具有高的熔融温度和结晶度,力学性能测试数据表明其具有较高的强度和模量,但加工窗口较窄,需要通过适度提高成型温度,以显著提升断裂伸长率,从而有利于扁丝快速和稳定的生产。

(3) 5款拉丝级PP的性能虽然达到标准要求,但彼此性能差异较大,不一定适用于高速的生产场景。随着下游生产企业生产效率越来越高,无论是煤基还是石油基路线,只有具有相对高等规指数和窄分子量分布的拉丝级PP才能拥有更为优异的加工性能和产品刚韧平衡特性,从而更好地满足下游应用的需求。

### 参考文献

- [1] 赵梦焱, 邹发生, 李德展, 等. 挤吹透明专用聚丙烯的结构与性能[J]. 石油化工, 2025, 54(7):960-964.  
ZHAO Mengyao, ZOU Fasheng, LI Dezhan, et al. Structure and properties of dedicated transparent polypropylenes by extrusion blow molding[J]. Petrochemical Technology, 2025, 54(7):960-964.
- [2] 钟升辉, 薛宏魁, 陈强, 等. 注塑工艺对均聚聚丙烯拉伸性能的影响[J]. 合成树脂及塑料, 2019, 36(3):65-68.  
ZHONG Shenghui, XUE Hongkui, CHEN Qiang, et al. Influence of injection process on tensile properties of homo-polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(3):65-68.
- [3] BAO S P, TJONG S C. Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: The effects of loading rate and temperature[J]. Materials Science & Engineering: A, 2008, 485(1-2):508-516.
- [4] 李沛, 张嘉琪, 刘巍, 等. 4种低密度聚乙烯树脂的链结构及其性能[J]. 应用化学, 2019, 36(11):1 237-1 247.  
LI Pei, ZHANG Jiaqi, LIU Wei, et al. Chain structure and properties of four commercial low density polyethylene resins[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2019, 36(11):1 237-1 247.
- [5] GSCHWENDNER G, GITSAS A, GAHLEITNER M, et al. Correlations of single-point parameters of linear rheology and molecular weight distribution of polypropylene homo-and copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(15). DOI: 10.1002/app.55232.

- [6] 逢锦屹,张岩,曹胜先,等.聚丙烯拉丝树脂的生产与应用[J].合成树脂及塑料,2010,27(6):38-41.  
PANG Jinyi, ZHANG Yan, CAO Shengxian, et al. Production and application of PP special resin for filament drawing[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2010, 27(6):38-41.
- [7] 钱富娟,张璐,郭垠,等.拉丝级聚丙烯结构和性能分析[J].上海塑料,2022,50(2):65-68.  
QIAN Fujuan, ZHANG Lu, GUO Yin, et al. Structure and performance analysis of brushed grade polypropylene[J]. Shanghai Plastics, 2022, 50(2):65-68.
- [8] IBHADON A O. Fracture mechanics of polypropylene: Effect of molecular characteristics, crystallization conditions, and annealing on morphology and impact performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69(13):2 657-2 661.
- [9] 李泽芾,杨世元,陈振斌. PP树脂的加工流变行为研究进展[J].塑料科技,2023,51(7):104-109.  
LI Zefu, YANG Shiyuan, CHEN Zhenbin. Research progress on processing rheological behavior of PP resins[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(7):104-109.
- [10] TIAN J H, YU W, ZHOU C X. The preparation and rheology characterization of long chain branching polypropylene[J]. Polymer, 2006, 47(23):7 962-7 969.
- [11] 魏红悦,史为轩,赵世成.高熔体强度聚丙烯的结构与性能[J].工程塑料应用,2023,51(5):104-109.  
WEI Hongyue, SHI Weixuan, ZHAO Shicheng. Structure and properties of high melt strength polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):104-109.
- [12] FUJIYAMA M, KITAJIMA Y, INATA H. Rheological properties of polypropylenes with different molecular weight distribution characteristics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12):2 128-2 141.
- [13] BARROSO V C, MAIA J M. Influence of long-chain branching on the rheological behavior of polyethylene in shear and extensional flow[J]. Polymer Engineering & Science, 2005, 45(7): 984-997.
- [14] CONG R J, PARROTT A, HOLLIS C, et al. Quantification of chemical composition distribution of polyolefin materials for improved accuracy and speed[J]. Macromolecules, 2023, 56(4): 1 492-1 502.
- [15] 罗京,王莹,刘阳冬,等.抗冲共聚聚丙烯分级技术进展[J].塑料科技,2023,51(4):98-101.  
LUO Jing, WANG Ying, LIU Yangdong, et al. Advances in fractionation technology at impact polypropylene copolymer[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(4):98-101.
- [16] SHI M X, HONG M, LIU L, et al. Relationship between xylene solubles and crystallization elution fractionation of polypropylene [J]. ACS Omega, 2024, 9(45):45 289-45 296.
- [17] MOUSAVI S N, ENTEZAM M, MÜLLER M T, et al. Molecular and thermo-mechanical assessment of long-chain branched polypropylene: Effect of irradiation dose, multifunctional monomer content and molecular weight[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2023, 212. DOI:10.1016/j.radphyschem.2023.111186.
- [18] 袁美娇,卢翠红,张跃飞.聚丙烯用有机羧酸盐类成核剂的研究进展[J].工程塑料应用,2025,53(1):167-172.  
YUAN Meijiao, LU Cuihong, ZHANG Yuefei. Research progress of organic carboxylate nucleating agents for polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1):167-172.
- [19] LI C Y, NITTA K H. Statistical aspects of tensile fracture of isotactic polypropylene[J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2015, 54(9):1 053-1 065.
- [20] LU Y, LYU D, MEN Y F. Ratio between random coil size and crystalline spacing determines mesophase formation in quenched isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2024, 57(1):250-262.
- [21] 余宗蔚,陈云静,吴希,等.拉丝级聚丙烯断裂伸长率不合格原因分析[J].现代塑料加工应用,2023,35(5):28-31.  
YU Zongwei, CHEN Yunjing, WU Xi, et al. Analysis of reason for unqualified elongation at break of drawn grade polypropylene [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2023, 35(5): 28-31.