

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.020

微观链结构序列分布对聚丙烯结晶熔融性能的影响

黄谋杰¹, 张星星², 杨廷杰¹, 郑志刚², 刘国刚², 于佩潜²

(1. 国能新疆化工有限公司, 乌鲁木齐 831404; 2. 北京低碳清洁能源研究院, 北京 102209)

摘要: 为揭示宏观参数高度相似的聚丙烯(PP)样品结晶熔融性能显著差异的内在机制,明晰微观链结构对材料结晶行为的本质调控规律,本研究以工业均聚PP样品1[#](Y2600)和样品2[#](Z30S)为研究对象,从单链构象、链段运动能力、立构序列分布、本体聚集态结构等多维度开展系统表征。结果表明,尽管样品2[#]等规度与全同五元组含量略高于样品1[#],但其立构序列[四元组(mmmr)、三元组(rmmr)]分布不均,成核速率快、结晶温度(T_c)更高,形成的晶体缺陷多、热稳定性差,且无明显熔融重结晶行为,最终的熔点(T_m)偏低;样品1[#]的立构序列分布更均匀,中等长度全同立构序列更丰富,链段运动灵活性更高,虽 T_c 偏低,但升温过程中发生显著熔融重结晶,形成高完善度晶体,最终的 T_m 更高。研究证实,在包含等规度的宏观参数相近的前提下,微观链结构序列分布均匀性是决定PP的 T_c 、 T_m 及熔融重结晶行为的更本质因素,其主要调控结晶路径与晶体完善度,而等规度决定相对结晶度上限。本研究表明,判定材料最终性能不能仅依据等规度和分子量分布,还应结合微观链结构的序列分布,这为高性能PP专用料的分子结构精准设计与结晶性能可控调控提供了理论支撑与新思路。

关键词: 聚丙烯; 序列分布; 结晶行为; 熔融重结晶

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0172-08

Effects of sequence distribution of micro-chain structure on crystallization and melting properties of polypropylene

HUANG Moujie¹, ZHANG Xingxing², YANG Tingjie¹, ZHENG Zhigang², LIU Guogang², YU Peiqian²

(1. China Energy Xinjiang Chemical Co., Ltd., Urumqi 831404, China;

2. Beijing Low Carbon Clean Energy Research Institute, Beijing 102209, China)

Abstract: To reveal the underlying mechanism for the significant differences in crystallization and melting behaviors of polypropylene (PP) samples with highly similar macroscopic parameters, and to clarify the essential regulatory laws of micro-chain structures on material crystallization, industrial homopolymer PP sample 1[#] (Y2600) and sample 2[#] (Z30S) as the research objects were systematically characterized from multiple dimensions, including single-chain conformation, chain segment mobility, stereosequence distribution, and bulk aggregate structure. The results indicate that although sample 2[#] exhibits slightly higher isotacticity and pentad isotactic content than sample 1[#], its stereosequence [tetrad (mmmr), triad (rmmr)] are unevenly distributed. Consequently, sample 2[#] shows a faster nucleation rate and a higher crystallization temperature (T_c), but forms crystals with numerous defects and poor thermal stability. It displays no obvious melting-recrystallization behavior, resulting in a lower final melting point (T_m). In contrast, sample 1[#] features a more uniform distribution of stereosequence and a richer abundance of medium-length stereosequences, leading to higher chain segment mobility. Although its T_c is lower, significant melting-recrystallization occurs during the heating process, forming highly perfected crystals with a higher final T_m . The study confirms that, given similar macroscopic parameters like isotacticity, the sequence distribution uniformity of stereosequences in the micro-chain structure are the fundamental factors determining T_c , T_m , and melting-recrystallization behaviors of PP. These factors primarily regulate the crystallization pathway and crystal perfection, whereas isotacticity determines the upper limit of relative crystallinity. This study indicates that the final performances of a material cannot be determined solely based on isotacticity and molecular weight distribution, but should also be combined with the sequence distribution of the micro-chain structure, providing theoretical support and new insights for the precise molecular design and controllable regulation of crystallization properties in high-performance PP specialty materials.

Keywords: polypropylene; sequence distribution; crystallization behavior; melting recrystallization

基金项目: 国家能源投资集团科技项目(XJHG-2025-02)

通信作者: 于佩潜, 正高级工程师, 主要研究领域为聚丙烯生产技术与新产品开发

收稿日期: 2026-02-09

引用格式: 黄谋杰, 张星星, 杨廷杰, 等. 微观链结构序列分布对聚丙烯结晶熔融性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 172-179.

HUANG Moujie, ZHANG Xingxing, YANG Tingjie, et al. Effects of sequence distribution of micro-chain structure on crystallization and melting properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 172-179.

聚丙烯(PP)作为一类重要的合成纤维原料,具备密度低、强度高、耐化学腐蚀性优异及加工性能良好等优势,已在纺织、包装、汽车等多个工业领域实现广泛应用^[1-3]。

膨体连续长丝(BCF)工艺纤维^[4-5]是经纺丝、拉伸及热空气变形等工序制备而成的合成纤维,具有蓬松度高、三维卷曲形态稳定、手感柔软、覆盖性能优良、回弹性能突出、断裂强度高及色泽鲜艳等特点,广泛应用于地毯、汽车内饰、装饰织物等领域。均聚PP具备连续挤出膨体长丝加工适应性强、加工窗口宽、膨体效果优异、耐磨性佳、抗静电性能良好和独特的芯吸效应,同时具有可快速单向导湿及可100%回收等特性,非常适用于机织地毯制备,其手感可媲美羊毛,且回弹性优异、不易起球。随着可持续发展理念的深入推广,PP BCF纤维在建筑、汽车及纺织行业的应用规模正持续扩大。而PP的结晶熔融性能直接影响其BCF纤维加工适配性,最终决定其BCF纤维的强度、回弹性、蓬松度,是调控产品应用场景的核心指标。

长期以来,行业与学术界普遍认为:均聚PP的结晶性能主要由等规度及分子量分布主导;等规度越高,分子链立构规整性越强,结晶驱动力越大,均聚PP的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)、结晶度(X_c)通常越高^[6];当等规度相近时,分子量分布较宽的均聚PP则具备更高的 T_m ^[7-9]。张雪芹等^[10]利用核磁共振碳谱(^{13}C NMR)分析五元组序列分布时指出长等规序列有利于提高结晶能力与 T_m 。因此,高性能PP BCF纤维原料研发多聚焦于将等规度控制在适宜范围

与收窄分子量分布两大方向,但实际生产过程中常出现宏观调控参数相近而加工与使用性能显著分化的矛盾现象:部分熔体流动速率(MFR)、等规度、分子量分布相近的原料,纺丝稳定性、力学性能、蓬松度差异明显。然而现有研究仍多以等规度为核心指标,重点关注立构序列含量而忽视序列分布均匀性的关键影响,对宏观参数高度相似但结晶熔融行为显著差异的工业样品缺乏系统机理阐释,难以解释等规度偏低但 T_m 更高的反常现象,无法为高性能PP专用料的精准开发提供完整理论支撑。

本研究针对两款宏观分子链参数[如MFR、Z均分子量(M_z)、重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)、分子量分布(PDI)、结晶淋洗分级(CEF)的结晶级分含量(CF)、二甲苯可溶物含量(XS)]高度相近的工业均聚PP样品,在排除分子量、等规度、CF、XS等干扰因素的基础上,聚焦微观链结构序列分布差异,证实立构序列分布均匀性比等规度更本质地决定PP的 T_m 、 T_c 与熔融重结晶行为;阐明均匀分布的中等长度立构序列更丰富的链结构,可通过熔融重结晶实现晶体自我完善,获得更高 T_m ;区分结晶过程调控(T_c 、成核、重结晶)与 X_c 上限调控,完善聚烯烃结构-性能构效关系;提出以立构序列精准调控为核心的高性能PP专用料开发新思路,为BCF纤维等高端产品设计提供理论依据与技术方向。

1 实验部分

1.1 主要原料

均聚PP样品1[#]、2[#]来源于中国石油化工股份有限公司,相关信息见表1。

表1 均聚PP样品信息

Tab. 1 Information of homopolymer PP samples

Sample	Grade	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	Isotactic index/%	Ash content/%	Tensile yield strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Izod impact strength/(J·m ⁻¹)	Application
1 [#]	Y2600	26.0±2.5	≥96.0	≤0.02	≥31.0	≥1 300	≥15.0	Fiber
2 [#]	Z30S	26.0	96.0	0.03	29.0	1 500	30	Fiber

1.2 主要设备及仪器

MFR仪:CEAST MF 50,美国英斯特朗(Instron)公司;

高温凝胶渗透色谱(HT-GPC)仪:GPC-IR,西班牙Polymer Char公司;

差示扫描量热(DSC)仪及调制式DSC (MDSC)仪:Discovery DSC25,美国TA公司;

偏光显微镜(POM):BX-53,日本Olympus公司;

偏光配套热台:LNP9,英国林克曼(Linkam)科学仪器公司;

CEF仪:西班牙Polymer Char公司;

结晶萃取质量控制仪(QC):CRYSTEX 42 QC,西班牙Polymer Char公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE III,德国布鲁克(Bruker)公司;

微型注塑机:XS,德国BOY公司。

1.3 样品制备

将PP粉料与用量为PP质量3‰的抗氧化剂共混后倒入注塑机进料口,通过单螺杆送料至喷嘴处,进行注塑,注射温度为一段200℃、二段210℃,平均注射速度为160 mm/s,保压时间为40 s,总循环时间为60 s,模具温度为40℃。

1.4 性能测试与结构表征

1.4.1 分子量及分布测试

采用HT-GPC仪以及数据处理软件进行测试,HT-GPC仪配备红外检测器IR6。以含质量分数0.3%抗氧化剂(BHT)的1,2,4-三氯苯(TCB,色谱级)为流动相,流速为1.0 mL/min;进样量为200 μL;使用1根PLgel Olexis Guard (50 mm×7.5 mm)和3根PLgel Olexis型色谱柱(300 mm×7.5 mm)。自动进样器配备氮气保护,样品浓度为2.0 mg/mL,样品溶解温度为160℃,溶解时间180 min,检测器温度150℃。测试内标(flow marker)为3%的正庚烷与TCB混合溶液。采用Polymer char处理软件GPC One进行数据处理。正庚烷所测塔板数(Plate count,包括预柱和三根分析柱)不低于16 000。采用聚苯乙烯混合标准样品(PS, Polymer char)进行色谱柱流出曲线校准(三阶多项式拟合校准)^[11-12],溶解时间20 min。使用含有不同共聚单体含量(C₂)的聚烯烃参照样品(其C₂含量通过¹³C NMR测得),校准红外检测器。通过CH₂和甲基波段信号比值对千碳甲基数(CH₃/1 000C)作图,建立标准曲线。

1.4.2 MFR测试

参照GB/T 3682.1-2018测试MFR,测试温度230℃,载荷2.16 kg。

1.4.3 结晶熔融性能测试

采用DSC普通模式及调制模式分别测试PP样品在不同降温速率下的结晶熔融性能。称取5.0~5.5 mg样品放入DSC专用样品盘中制样,将制备的样品放入测试炉腔内,氮气氛围。

普通模式测试条件为:从20℃升至200℃,恒温10 min,再降至0℃,恒温3 min,再升至200℃。升温速率均为10℃/min,降温速率分别为10、20、40、60、100℃/min。记录第二次升温曲线和降温曲线,分别得到PP样品的熔融行为和结晶行为数据。 X_c 按式(1)计算。

调制模式测试条件为:温度范围0.00℃至

200.00℃,基础升温速率0.50℃/min,调制幅度±0.159℃,调制周期120.0 s。先从20℃升至200℃,恒温10 min,再降至0℃,恒温3 min,再升至200℃。记录第二次升温曲线,得到PP样品的熔融行为数据。

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

式中: ΔH_m 为DSC非等温结晶试验测得的样品熔融焓,单位J/g; ΔH_m^0 为PP α晶型完全结晶(100%结晶)时的标准熔融焓,取207 J/g^[13]。

1.4.4 球晶生长情况观察

采用POM观察PP样品在降温过程中球晶生长情况。将注塑样品剪裁,置于载物台上,观察结晶形态,拍摄样品结晶形态照片。

1.4.5 结晶组分分布测试

采用CEF仪进行测试^[14]。样品制备及所用的流动相和上述分子量测试一致。样品浓度为1.0 mg/mL,样品溶解温度为160℃,溶解时间60 min,检测器温度150℃。柱子温箱温度程序:降温阶段从110℃以2.0℃/min的速率降至35℃,流速为0.05 mL/min;可溶组分流时间5 min,以4.0℃/min速率升温至140℃,流速为1 mL/min。

1.4.6 XS测试

采用西班牙QC表征PP类样品的XS。QC配备红外检测器和毛细管差分桥构型黏度双检测器。以含有0.3 g/L BHT的TCB为流动相,流速为3 mL/min。样品制备及所用的流动相和上述分子量测试一致。样品浓度为5.0 mg/mL,在165℃下溶解3 h。

聚合物溶液中总聚合物含量计算:在160℃下以3 mL/min速率淋洗聚合物溶液,测定淋洗体积18 mL范围内的总聚合物浓度C₁。

可溶级分含量计算:160~100℃范围内,聚合物溶液以5℃为间隔进行程序梯度降温,且在每个温度下恒温5 min。当温度降低到100℃后再自然降温到40℃,并恒温40 min。随后以3 mL/min速率淋洗聚合物溶液,测定淋洗体积15 mL范围内的总聚合物浓度C₂。C₂与C₁比值即可为可溶级分含量,通过CRYSTEXQC One分析软件和标准校正曲线换算,即可将可溶级份含量转化成XS。

1.4.7 等规度测试

采用¹³C NMR进行聚丙烯等规度测试,配备10

mm BBO 探头。样品溶解于含 0.025 mol/L 铬(III)乙酰丙酮酸盐弛豫试剂的氘代四氯乙烷,样品浓度为 80~100 mg/mL。在 120 °C 下记录谱图,采用弛豫延迟优化的 ineptrdG5 脉冲,使用 bi-Waltz65-256pl ^1H 去耦。关键参数为谱宽 220×10^{-6} ,采集时间 0.8 s,弛豫延迟时间设置为一个包含 8 个不同延迟时间的变量列表,总累计次数 504 次,总测试时间 12 min^[15]。

2 结果与讨论

2.1 样品分子链宏观性质

首先对两款样品的基础物理化学性质开展系统表征,结果见图 1、图 2、图 3(图 1、图 2 的 M 代表分子量)及表 2。由表征数据可知,样品 1[#]与样品 2[#]的分子量统计参数高度吻合:样品 1[#]的 M_w 为 19.04×10^4 g/mol,样品 2[#]的 M_w 为 18.60×10^4 g/mol;二者的 PDI 分别为 4.77 和 4.70,表明分子量分布宽度近乎一致^[16]。如图 1、图 2 所示,两款样品在分子量及其分布细分区间的占比差异均小于 0.01,长短链分布特征基本一致。如图 3 所示,两款样品经 CEF 测得

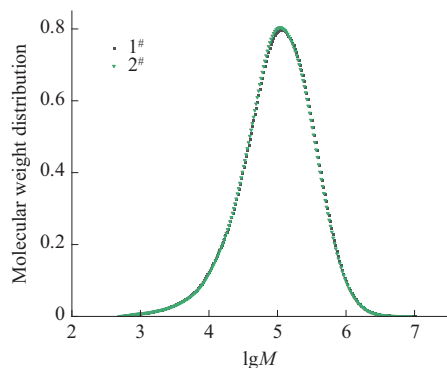


图 1 PP 样品分子量分布及累积分布曲线
Fig. 1 Molecular weight distribution and cumulative distribution curves of PP samples

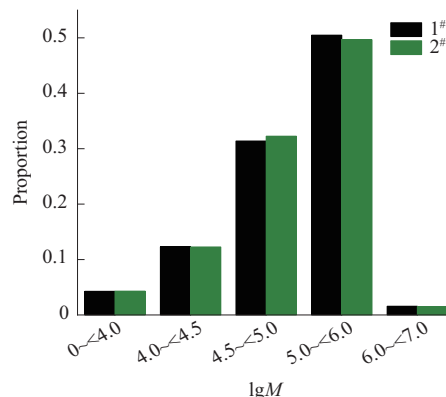
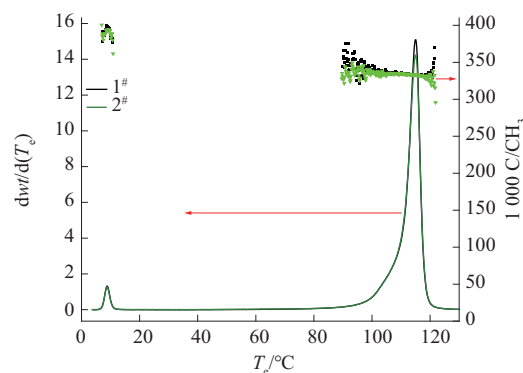


图 2 PP 样品特定范围分子量所占比例
Fig. 2 Proportion of PP sample's molecular weight within a specific range



Notes: $dwt/d(T_c)$ is infrared signal intensity; 1 000C/CH₃ is methyl groups per thousand carbons.

图 3 PP 样品 CEF 曲线

Fig. 3 CEF curves of PP samples

的可溶级分含量(SF)、CF、结晶级分温度(T_c)均极为接近[其中图 3 左纵坐标 $dwt/d(T_c)$ 为红外信号强度],经 QC 测得的 XS(代表低分子量或无规组分)也仅相差 0.29%。即便是调控结晶性能核心参数的等规度,二者差值也仅为 0.4%。

表 2 PP 样品 MFR 及分子链宏观统计信息

Tab. 2 MFR and macroscopic statistical information of polymer chains of PP samples

Sample	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	GPC					QC		CEF		¹³ C NMR Isotactic index/%
		$M_z(\times 10^4)$	$M_w(\times 10^4)$	$M_n(\times 10^4)$	PDI	IV/ (dL·g ⁻¹)	XS/%	SF/%	$T_c/^\circ\text{C}$	CF/%	
1 [#]	25.49	54.72	19.04	3.99	4.77	1.20	1.80	2.91	114.90	97.09	96.09
2 [#]	25.00	53.85	18.60	3.90	4.70	1.18	2.09	3.13	114.90	96.87	96.49

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; M_z is Z-average molecular weight; PDI is polydispersity index; IV is intrinsic viscosity; XS is xylene soluble content; SF is soluble fraction content; T_c is elution temperature; CF is crystallizable fraction content.

综合上述常规表征结果可见,样品 1[#]与样品 2[#]的宏观特征参数近乎一致,可认为是性质相近的材料。但恰恰是这种宏观层面的高度一致性,使得后续发现的二者性能差异更具研究价值与探究必要性。

2.2 样品结晶熔融行为

图 4、图 5 分别为样品的降温结晶曲线、球晶生长情况,表 3 列出样品在不同降温速率下的结晶熔融行为数据。由图 4、图 5 与表 3 可以看出,在 10、20、40、60、100 °C/min 五种不同降温速率下,两款样

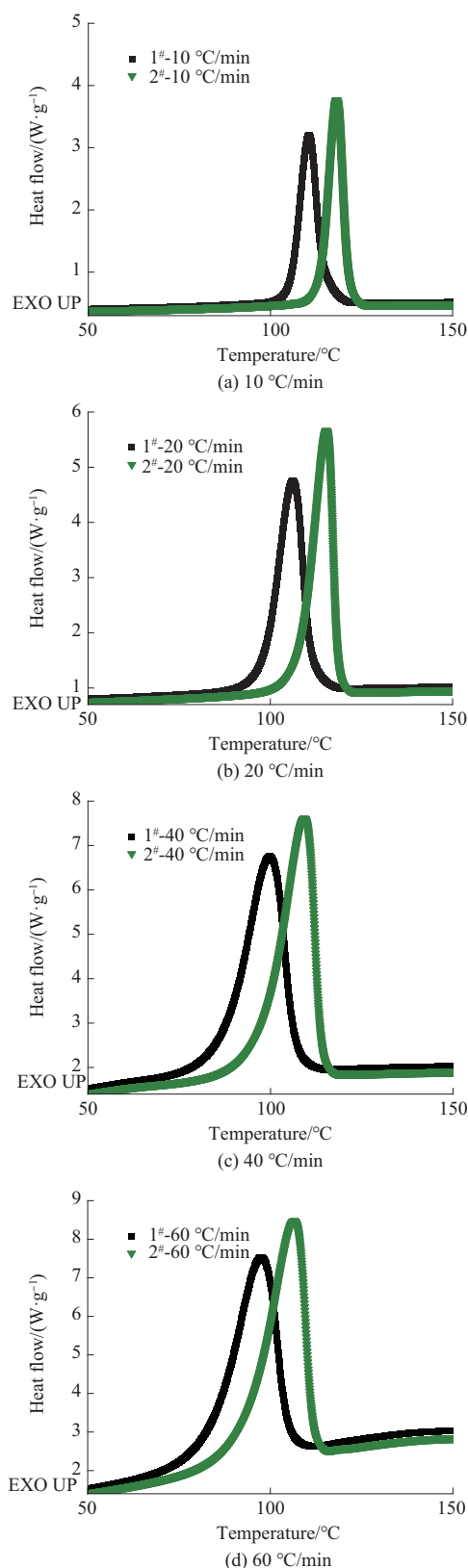


图4 PP样品在不同降温速率下的降温结晶曲线

Fig. 4 Cooling crystal curves of PP samples at different cooling rates

品的结晶与熔融性能呈现显著差异:表3显示样品1#的 T_c 始终低于样品2#(低7.63~9.52 °C),而 T_m 则始

终高于样品2#(高1.55~3.61 °C)。图4与图5显示样品1#与样品2#的降温结晶半峰宽差距不大,降温结晶过程中球晶尺寸接近,说明样品结晶过程不存在成核剂干扰。依据已有研究结果,样品1#等规度略低于样品2#,其 T_c 、 T_m 及 X_c 均应低于样品2#[6];但实际测试结果显示,仅 T_c 、 X_c 符合该理论预期, T_m 呈现反常的显著差异,与理论规律完全相反。普通DSC测试仅能获取“总热流”信号,升温过程中结晶(放热)与熔融(吸热)信号易发生叠加,难以准确判断真实的热流方向;而MDSC可通过单次实验将总热流分解为“可逆热流(对应熔融过程)”与“不可逆热流(对应冷结晶/晶体重排过程)”,能够直接表征升温过程中真实的放热或吸热贡献,有效规避了普通DSC因信号叠加导致的判断偏差[17]。为探究上述反常现象的内在机理,采用MDSC对两款样品的升温熔融行为进行测试,如图6所示,样品1#在约160 °C处出现尖锐且强信号的放热峰,此为典型的熔融重结晶特征:升温过程中,样品中原有的不完善晶体先发生熔融,随后在更高温度下重新排列并结晶形成更稳定的晶体,该稳定晶体再次熔融时,宏观上即表现为更高的 T_m [18]。与此同时,得益于熔融重结晶效应,样品1#的 X_c 受降温速率的影响较小。样品2#中也存在薄片晶或不完善晶体先发生熔融,但是随后没有典型的放热现象,只有更厚的片晶或更完善的晶体直接熔融。

2.3 分子链精细结构差异:性能分化核心源头

2.3.1 立构序列分布模式决定结晶熔融行为走向

尽管样品1#与样品2#的总体等规度差异微小,但二者分子链的立构序列分布存在显著差异,具体体现为五元组(mmmm)、四元组(mmmr)、三元组(rmmr)及无规组分的相对含量不同(见表4)。其中,五元组表征连续五个丙烯单体单元的甲基位于分子链同侧,其含量越高,分子链中连续等规序列越长,越有利于形成更厚、更完善的晶片,进而从根本上提升材料 T_m ;无规组分则代表分子链中的构型缺陷,是结晶过程的阻碍因素,其含量越高,分子链规整性越差,形成的晶体缺陷越多、尺寸越小,最终导致 T_m 降低[10]。四元组与三元组属于完美等规序列与完全无规序列之间的过渡结构,其含量直接影响晶片尺寸分布及结晶成核方式。值得注意的是,尽管样品1#的五元组含量较样品2#低约1%,但其四元组、三元组等中等长度立构序列的含量显著高于

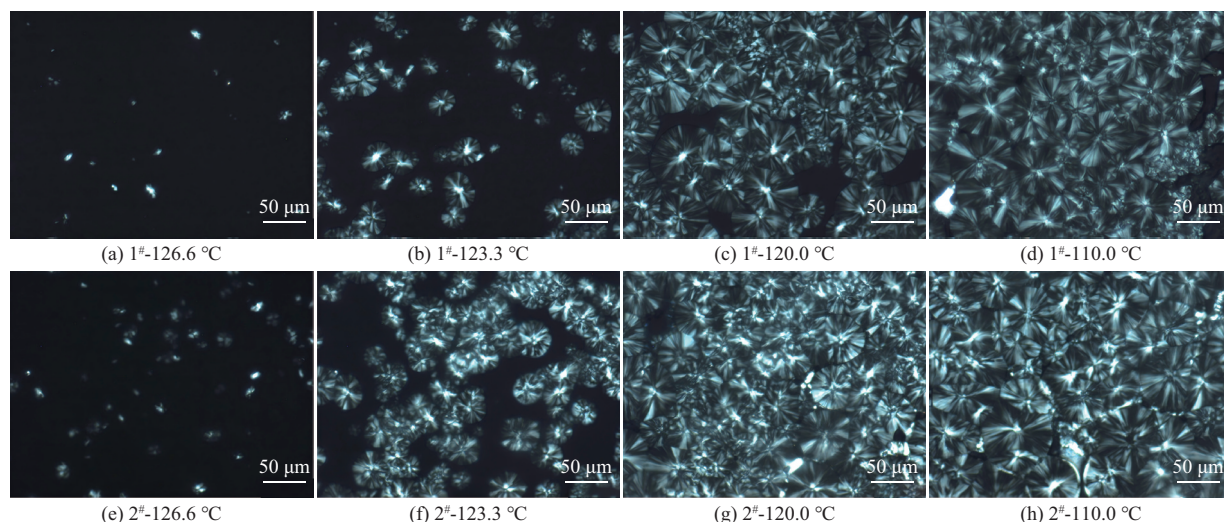


图5 PP样品在200 °C保温10 min后,以10 °C/min降温至110 °C过程中球晶生长过程图

Fig. 5 Spherulite growth of PP samples during cooling from 200 °C to 110 °C at 10 °C/min following isothermal holding at 200 °C for 10 min

表3 PP样品在不同降温速率下的 T_c 、 T_m 、 X_c 和结晶半峰宽(FWHM)Tab. 3 T_c , T_m , X_c and FWHM of PP samples at different cooling rates

Program	$T_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m2}/^{\circ}\text{C}$	$X_{c1}/\%$	$X_{c2}/\%$	FWHM ₁ / $^{\circ}\text{C}$	FWHM ₂ / $^{\circ}\text{C}$
Cooling: Ramp 10.00 °C/min to 0.00 °C, Heating: Ramp 10.00 °C/min to 200.00 °C	110.56	118.19	165.10	163.55	45.35	46.92	5.35	4.45
Cooling: Ramp 20.00 °C/min to 0.00 °C, Heating: Ramp 10.00 °C/min to 200.00 °C	106.17	115.40	165.48	163.80	45.21	46.55	7.67	6.34
Cooling: Ramp 40.00 °C/min to 0.00 °C, Heating: Ramp 10.00 °C/min to 200.00 °C	99.75	109.27	165.92	163.06	45.19	45.81	11.69	10.69
Cooling: Ramp 60.00 °C/min to 0.00 °C, Heating: Ramp 10.00 °C/min to 200.00 °C	97.52	106.50	166.00	162.62	45.11	45.63	12.86	11.94
Cooling: Ramp 100.00 °C/min to 0.00 °C, Heating: Ramp 10.00 °C/min to 200.00 °C	97.61	106.37	166.00	162.39	45.13	45.63	12.86	11.94

Notes: T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; X_c is relative crystallinity; FWHM is crystallization half-peak width; subscript 1 and 2 represents sample 1# and sample 2# respectively.

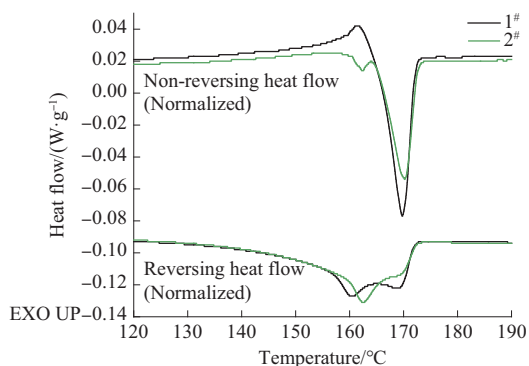


图6 样品升温过程可逆热流、不可逆热流曲线

Fig. 6 Reversible and irreversible heat flow curves of PP samples during heating process

表4 PP样品五元组(mmmm)、四元组(mmmr)、三元组(rmmr)及无规组分含量

Tab. 4 Pentad (mmmm), tetrad (mmmr), triad (rmmr) and random sequence contents of PP samples

Sample	mmmm	mmmr	rmmr	random
1	92.16	3.30	0.63	3.91
2	93.13	2.96	0.40	3.51

样品2#。

样品2#的 T_c 显著高于样品1#(差值7.63~

9.52 °C),其核心原因并非总体等规度的简单差异,而是立构序列分布形态导致的成核效率量级差异:样品2#分子链中高丰度的长等规序列(高五元组含量)可作为“高效成核点”,在降温过程中率先、高效形成稳定晶核,并引发“级联式”结晶生长,该协同效应将整个体系的结晶行为显著推向高温区。相比之下,样品1#分子链的立构序列分布更趋均匀,其丰富的中等长度序列成核效率相对较低,需更大的热力学驱动力(即更高的过冷度)克服自身构象的不完美性,因此在宏观上表现出显著的结晶“迟滞”效应。这一结果表明, T_c 不仅取决于可结晶链段的总量,更取决于此类链段启动结晶过程的效率。

样品1#的 T_m 始终高于样品2#(差值1.55~3.61 °C),且降温速率越快差值越大,本质源于二者晶体完善度的差异,这一现象深刻印证了PP在热处理过程中的动态可调控性:样品1#中丰富的中等长度序列,在初始结晶阶段易形成大量热稳定性较差的亚稳定晶粒,此类晶粒在升温过程中可作为重结晶的“原料库”,在热力学驱动下发生熔融并重排,最终形成更完善的晶体,宏观上表现为更高的 T_m 。

依据 Hoffman-Weeks 理论, T_m 与片晶厚度密切相关, 更厚的片晶对应更高的 T_m 。样品 1# 正是通过熔融重结晶的“自我优化”过程, 获得了比分子链静态规整性更优的样品 2# 更高的最终 T_m , 这一发现表明静态链结构并不是决定材料最终性能的唯一因素。

尽管两款样品的结晶与熔融路径存在显著差异, 但其 X_c 仍处于合理且相近的范围, 这一结果恰好印证了总体等规度对可结晶链段总量的决定性作用。样品 1# 与样品 2# 的总体等规度极为接近, 意味着在热力学平衡状态下, 二者可参与结晶的链段总量基本相当。因此, 无论经历何种动态结晶路径(样品 2# 的高效成核主导路径或样品 1# 的熔融重结晶主导路径), 最终形成的晶体总量(即 X_c) 必然趋于一致。这表明, 立构序列分布主要调控结晶的“过程”与“路径”, 而总体等规度则决定结晶的“终点”与“上限”。

2.3.2 分子量细分分布: 有效柔性端^[19-20]强化链段运动差异

图 2 的分子量细分分布数据显示, 两款样品在不同分子量区间的占比存在分布差异: 样品 1# 在 $\lg M=5.0 \sim <6.0$ 区间(长链区间)的占比为 0.504 861, 高于样品 2# 的 0.496 595; 而样品 2# 在 $\lg M=4.5 \sim <5.0$ 区间(中短链区间)的占比(0.322 574)比样品 1# 的占比(0.313 948)更高。长链区间的分子链末端远离刚性分子主体, 属于“有效柔性端”, 可显著提升链段运动的灵活性; 中短链区间的分子链末端则靠近刚性主体, 其柔性受到限制, 无法有效驱动链段运动。这一结构差异直接导致两款样品的链段运动能力呈现显著分化: 样品 1# 有效柔性端含量更高, 链段运动更灵活; 样品 2# 有效柔性端含量较低, 链段运动受阻更明显。该差异可进一步解释前文 MDSC 测试结果: 样品 1# 的链段可在熔融过程中通过灵活运动实现重结晶(即调整分子构象、修复晶体缺陷); 而样品 2# 由于链段运动受限, 无法完成熔融重结晶过程, 因此未出现熔融重结晶信号。

3 结论

(1) 针对两款宏观参数相似但结晶熔融性能差异显著的工业级均聚 PP, 系统揭示了立构序列分布对结晶熔融性能的调控机制。

(2) 整体等规度相近时, 立构序列分布均匀性是决定 T_m 、 T_c 与熔融重结晶行为的本质因素。均匀分布的中等长度立构序列更充足的样品, 链段运动更

灵活, 可通过熔融重结晶形成高完善度晶体, 实现更高 T_m 。

(3) 长等规序列含量高但分布不均的样品, 成核速率快、 T_c 高, 但晶体缺陷多、热稳定性差, 最终 T_m 更低。

(4) 立构序列分布主要调控结晶路径与过程(T_c 、重结晶), 等规度决定 X_c 上限。

(5) 高性能 PP 研发应从单纯调控等规度与 PDI, 转向立构序列分布精准控制, 为高端专用料设计与产业化提供新理论与新方法。

参考文献

- [1] 徐琛, 骆博飞, 刘腾腾, 等. 成核剂改性聚丙烯研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(7): 79-85.
XU Chen, LUO Bofei, LIU Tengting, et al. Research progress in modification of polypropylene with nucleating agent[J]. China Plastics, 2024, 38(7): 79-85.
- [2] 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.
- [3] 袁嘉晨, 黎剑浩, 于超, 等. 一种高效酰胺类透明成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 159-165.
YUAN Jiachen, LI Jianhao, YU Chao, et al. Effect of a high-efficiency amide transparent nucleating agent on properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 159-165.
- [4] 林春梅, 郭清海, 邓佶, 等. 丙纶膨体丝(BCF)生产工艺探讨[J]. 化纤与纺织技术, 2024, 53(4): 44-46.
LIN Chunmei, GUO Qinghai, DENG Ji, et al. Discussion on production process of polypropylene bulked continuous filament (BCF) [J]. Chemical Fiber & Textile Technology, 2024, 53(4): 44-46.
- [5] 柯伟斌, 江建平, 邓佶, 等. 无卤复合阻燃丙纶 BCF 的制备工艺及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2025, 48(6): 28-32.
KE Weibin, JIANG Jianping, DENG Ji, et al. Preparation process and properties of halogen-free composite flame-retardant polypropylene BCF[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2025, 48(6): 28-32.
- [6] 焦旗, 田广华, 杨坚, 等. 聚丙烯结晶性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(7): 109-113.
JIAO Qi, TIAN Guanghua, YANG Jian, et al. Study on crystallization properties of polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(7): 109-113.
- [7] 钱丽, 李德展, 赵梦垚, 等. 等规度和分子量及其分布对聚丙烯结晶行为及力学性能的影响[J]. 石油化工, 2024, 53(6): 810-815.
QIAN Li, LI Dezhan, ZHAO Mengyao, et al. Effect of isotacticity, molecular weight and its distribution on crystallization and mechanical properties of polypropylene[J]. Petrochemical Technol-

- ogy, 2024, 53(6):810–815.
- [8] 邹发生,宋文波,张晓萌,等.相对分子质量对聚丙烯等规指数的影响[J].石油化工,2019,48(3):267–272.
- ZOU Fasheng, SONG Wenbo, ZHANG Xiaomeng, et al. Effect of relative molecular mass on isotactic index of polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(3):267–272.
- [9] 邹发生,宋文波,张晓萌,等.相对分子质量对聚丙烯结晶和熔融行为的影响[J].石油化工,2019,48(4):357–361.
- ZOU Fasheng, SONG Wenbo, ZHANG Xiaomeng, et al. Effect of relative molecular weight on crystallization and melting behavior of polypropylene[J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(4): 357–361.
- [10] 张雪芹,李荣波,杜斌,等.薄膜专用双向拉伸聚丙烯的微观结构[J].合成树脂及塑料,2018,35(6):75–78.
- ZHANG Xueqin, LI Rongbo, DU Bin, et al. Microstructure of biaxially oriented polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2018, 35(6):75–78.
- [11] YAU W, BROWN R, TYLER P, et al. A “systematic approach” to TD-GPC data processing with band broadening correction[J]. Macromolecular Symposia, 2013, 330(1):53–62.
- [12] HUANG T Z, BROWN R, CONG R J, et al. “True” concentration determination using a concentration and composition sensitive infrared detector for molecular weight characterization of polyolefins[J]. Macromolecular Symposia, 2012, 312(1):20–26.
- [13] 高钰淇,苏萃,贾雪飞,等.等规聚丙烯与共聚聚丙烯混体体系的结晶和熔融行为及性能[J].石油化工,2023,52(2):167–175.
- GAO Yuqi, SU Cui, JIA Xuefei, et al. Crystallization/melting behavior and properties of isotactic polypropylene/copolymerized polypropylene blends[J]. Petrochemical Technology, 2023, 52(2): 167–175.
- [14] MONRABAL BAS B. Method for separating and purifying crystallisable organic compounds:WO2007104804A2[P]. 2007-09-20.
- [15] YE S, DUAN X L, XIA Y L, et al. AI-optimized quantitative RINEPT (AIOQ-RINEPT) 1D ^{13}C NMR for rapid polyolefin microstructure analysis[J]. ACS Omega, 2025, 10(38): 44 633 – 44 641.
- [16] ZHANG X X, LIU L, DUAN X L, et al. Developing calibration reference materials and standardized protocols for reliable DSC of polyolefins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2026, 143(3). DOI:10.1002/app.58060.
- [17] 常伟伟,彭辉.调制DSC技术在高分子材料研究中的应用[J].现代塑料加工应用,2026,38(1):20–22,40.
- CHANG Weiwei, PENG Hui. Application of modulated DSC technology in polymer materials research[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2026, 38(1):20–22,40.
- [18] 林浩,严飞,国江,等.等规聚丙烯拉伸取向片晶结构的温度关联性[J].高分子通报,2024,37(3):358–367.
- LIN Hao, YAN Fei, GUO Jiang, et al. Temperature-dependent lamellae structure in stretch-oriented isotactic polypropylene[J]. Polymer Bulletin, 2024, 37(3):358–367.
- [19] XU Q Y, WU Z H, RANDAZZO K, et al. Chain ends excite polymer cooperative motion[J]. Science Advances, 2025, 11(48). DOI:10.1126/sciadv.aca0786.
- [20] 罗锦添,徐全印,徐文生,等.高分子玻璃化转变的链长依赖性[J].高分子学报,2025,56(4):539–550.
- LUO Jintian, XU Quanyin, XU Wensheng, et al. Chain length dependence of glass transition in polymers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2025, 56(4):539–550.