

# 结晶度对热塑性高分子材料热稳定性的作用规律

唐宇航

浙江瑞锡滚塑科技有限公司 浙江 宁波 315200

**摘要:** 热塑性高分子材料因优势显著应用广泛,热稳定性是其核心性能指标,结晶度作为关键结构参数影响其热行为。本文先阐述结晶度与热稳定性基础理论,接着研究结晶度对典型热塑性高分子热稳定性的影响规律,发现影响呈“先升后降”趋势,存在材料特异性与温度依赖性的最优区间。还揭示了内在机制,最后提出通过加工工艺优化、配方设计、应用场景适配调控结晶度以提升热稳定性,为材料高性能化发展提供技术支持。

**关键词:** 热塑性高分子材料; 结晶度; 热稳定性

**引言:** 热塑性高分子材料因加工便捷、可循环利用等优势,广泛应用于汽车、电子、包装等领域。热稳定性作为核心性能指标,直接决定材料在加工及服役过程中的使用寿命与安全可靠性。结晶度作为热塑性高分子的关键结构参数,通过改变分子链堆砌方式、晶区与非晶区比例,对材料热行为产生显著影响。基于此,本文系统研究结晶度对典型热塑性高分子热稳定性的影响,揭示其作用规律与内在机制,为材料配方优化、加工工艺调整及应用场景拓展提供科学依据。

## 1 热塑性高分子材料结晶度与热稳定性基础理论

### 1.1 热塑性高分子的结晶特性

热塑性高分子的结晶过程是分子链从无序排列向有序堆砌的转变过程,受分子链结构、加工工艺等多重因素影响。分子链对称性越高、支化度越低,越易结晶,如聚乙烯(PE)分子链结构规整,结晶能力极强,而无规聚丙烯(*a*-PP)因甲基无规排列,结晶度极低。结晶度指结晶部分在材料整体中所占质量分数或体积分数,常用测试方法包括DSC法、X射线衍射(XRD)法及密度法。不同测试方法所得结果存在细微差异,其中DSC法因操作简便、灵敏度高,成为实验室常规测试手段。结晶度不仅决定材料的力学性能,更通过调控分子链运动能力,深刻影响热稳定性。

### 1.2 热塑性高分子热稳定性的评价指标

热稳定性是材料在热作用下保持自身结构与性能稳定的能力,核心评价指标包括热分解温度( $T_d$ )、热氧化诱导期(OIT)、热变形温度(HDT)及恒温热老化剩余质量分数。热分解温度指材料质量损失达到5%时的温度,是衡量材料耐热分解能力的关键参数;热氧化诱导期反映材料在氧气环境下的抗热氧化能力,诱导期越长,热氧化稳定性越好;热变形温度则表征材料在一定负荷下抵抗热变形的能力,直接关联材料的高温服役范围。这

些指标从不同维度反映材料热稳定性,需结合应用场景综合评估<sup>[1]</sup>。

### 1.3 结晶度调控热稳定性的核心逻辑

结晶度对热稳定性的调控本质是通过改变分子链的聚集态结构实现的。晶区中分子链排列规整、堆砌紧密,分子间作用力强,可有效抑制分子链的热运动与降解反应;非晶区分子链排列无序、堆砌松散,分子间作用力弱,是热分解与热氧化反应的主要发生区域。因此,结晶度的变化会直接改变晶区与非晶区的比例的界面结构,进而影响材料整体的热稳定性。但当结晶度过高时,晶区生长过程中易产生缺陷,且晶区与非晶区间的内应力会显著增大,这些缺陷与内应力会成为热分解的“薄弱环节”,反而降低材料热稳定性。

## 2 结晶度对典型热塑性高分子热稳定性的影响规律

### 2.1 聚乙烯(PE): 结晶度主导热分解与热氧化稳定性

选取高密度聚乙烯(HDPE)与低密度聚乙烯(LDPE)为研究对象,通过调整冷却速率调控结晶度(HDPE结晶度范围20%~75%,LDPE结晶度范围10%~40%),采用TGA法测试热分解温度,DSC法测试热氧化诱导期。结果显示,HDPE结晶度从20%提升至50%时,热分解温度从385°C提高至402°C,热氧化诱导期从12min延长至28min;结晶度进一步提升至75%时,热分解温度降至395°C,热氧化诱导期缩短至22min。LDPE呈现相似规律,结晶度从10%提升至35%时,热分解温度从372°C提高至388°C,热氧化诱导期从8min延长至20min;结晶度超过35%后,热稳定性指标开始下降。这表明PE的热稳定性随结晶度提升先增强后减弱,最优结晶度区间为35%~50%。

**2.2 聚丙烯(PP): 结晶度与热稳定性的关联受立构规整性影响**

对比等规聚丙烯(*i*-PP)、间规聚丙烯(*s*-PP)与无

规聚丙烯 (a-PP) 的结晶度-热稳定性关系。i-PP 结晶度可通过成核剂调控至 25%~70%，s-PP 结晶度调控范围为 20%~55%，a-PP 结晶度低于 15%。测试结果显示，i-PP 结晶度从 25% 提升至 55% 时，热分解温度从 380℃ 提高至 398℃，热变形温度从 90℃ 提高至 120℃；结晶度超过 55% 后，热分解温度降至 390℃，热变形温度基本稳定。s-PP 最优结晶度区间为 30%~50%，结晶度在此区间内时，热稳定性最优。a-PP 因结晶度极低，热稳定性始终低于 i-PP 与 s-PP，且结晶度变化对其热稳定性影响极小。这说明 PP 的结晶度-热稳定性规律受立构规整性主导，等规与间规结构的 PP 存在明确的最优结晶度区间，而无规结构 PP 因结晶能力弱，结晶度对热稳定性的调控作用不显著<sup>[2]</sup>。

2.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)：结晶度对热稳定性的调控兼具温度依赖性

PET 作为半结晶性高分子，结晶度调控范围为 15%~60%。通过不同温度下的热老化测试发现，在低温区间 (< 200℃)，结晶度从 15% 提升至 45% 时，PET 的恒温热老化剩余质量分数从 82% 提高至 95%，热稳定性显著增强；结晶度超过 45% 后，剩余质量分数降至 90%。在高温区间 (200~280℃)，结晶度对热稳定性的影响更为显著，结晶度 35%~40% 的 PET 热分解温度可达 310℃，而结晶度低于 20% 或高于 50% 的 PET 热分解温度均低于 300℃。此外，结晶度提升还可提高 PET 的热变形温度，结晶度 40% 的 PET 热变形温度比结晶度 20% 的高 35℃。这表明 PET 的结晶度-热稳定性规律兼具温度依赖性，不同服役温度下的最优结晶度区间存在差异。

#### 2.4 共性规律总结

综合 PE、PP、PET 的研究结果，结晶度对热塑性高分子热稳定性的作用存在共性规律：一是“先升后降”的整体趋势，低至中结晶度区间，结晶度提升通过增加晶区比例、强化分子间作用力，显著增强热稳定性；高结晶度区间，结晶度继续升高导致的晶区缺陷与内应力累积，成为热分解的诱因，使热稳定性下降。二是最优结晶度区间存在材料特异性，结构规整性高的材料（如 HDPE）最优结晶度区间较宽，结构复杂或立构规整性差的材料（如 s-PP、PET）最优结晶度区间相对狭窄。三是温度依赖性，高温环境下，结晶度对热稳定性的调控作用更显著，最优结晶度区间会向低结晶度方向偏移。

### 3 结晶度调控热塑性高分子热稳定性的内在机制

#### 3.1 晶区的“物理屏障”作用机制

晶区中分子链排列规整、堆砌紧密，形成致密的“物理屏障”。一方面，该屏障可阻碍氧气、热量等降解诱因向材料内部渗透，减少非晶区分子链与降解诱因的接触机会，从而抑制热氧化分解反应；另一方面，紧密堆砌的分子链需更高的能量才能发生断裂与运动，可显著提高材料的热分解温度。当结晶度较低时，晶区比例小，“物理屏障”作用较弱，热稳定性较差；随着结晶度提升，晶区比例增大，“物理屏障”作用增强，热稳定性逐步提升。但当结晶度过高时，晶区生长过程中易出现晶粒团聚、晶界缺陷等问题，这些缺陷会破坏“物理屏障”的完整性，使降解诱因更易渗透，导致热稳定性下降。

#### 3.2 分子链运动能力的调控机制

热塑性高分子的热分解与热氧化反应均与分子链运动能力密切相关，分子链运动越剧烈，越易发生降解反应。结晶度通过调控分子链运动能力影响热稳定性：在晶区中，分子链受晶格束缚，运动能力受到极大限制，活动性很弱；在非晶区，分子链运动能力较强，是降解反应的主要场所。结晶度提升会减少非晶区比例，降低分子链整体运动能力，从而抑制降解反应<sup>[3]</sup>。但高结晶度下，晶区与非晶区间的密度差异增大，会产生显著的内应力。内应力会破坏分子间的作用力，使部分分子链提前处于“活化状态”，运动能力增强，进而加速降解反应的发生。

#### 3.3 晶区缺陷与内应力的负向作用机制

高结晶度下，晶区生长速度过快，分子链无法完全规整排列，会形成大量晶区缺陷（如空位、位错、晶粒边界缺陷等）。这些缺陷是热分解的“薄弱环节”，在热作用下，缺陷处的分子链更容易发生断裂，引发连锁降解反应。同时，结晶过程中晶区与非晶区的体积收缩差异会产生内应力，内应力会使材料内部形成微裂纹。微裂纹会增大材料的比表面积，增加与氧气的接触机会，加速热氧化降解；此外，热作用下内应力会进一步释放，加剧微裂纹扩展，最终导致材料热稳定性显著下降。

### 4 结晶度调控在热塑性高分子材料改性中的应用

#### 4.1 加工工艺优化：精准调控结晶度

加工工艺是调控热塑性高分子结晶度的核心手段，通过调整冷却速率、成型温度、保温时间等参数，可实现结晶度的精准控制。以下通过对比表呈现不同加工方式对结晶度及材料性能的影响：

材料及加工场景	初始结晶度	加工方式	优化后结晶度	性能变化
HDPE管材	常规工艺下结晶度未明确提及，设为X	“缓慢冷却+恒温保温”工艺	40%~45%	热分解温度提高15℃以上，热氧化诱导期延长10min，高温输送环境下使用寿命显著提升

续表:

材料及加工场景	初始结晶度	加工方式	优化后结晶度	性能变化
PET瓶坯	常规工艺下结晶度未明确提及, 设为Y	调整注塑温度与冷却时间	30%-35%	热变形温度提高30℃, 满足后续热灌装工艺需求
i-PP	0.35	添加0.2%山梨醇类成核剂	0.5	避免结晶度过高致内应力累积, 实现热稳定性优化

4.2 配方设计: 协同提升结晶度与热稳定性

在材料配方设计的复杂体系中, 通过复合改性达成结晶度与热稳定性的协同提升是一项极具创新性与实用性的策略。以常见的聚丙烯 (PP) 为例, 当在其中复合添加5%的纳米碳酸钙时, 奇妙的变化便发生了。纳米碳酸钙凭借其独特的性质, 充当起异相成核剂的角色。在PP的结晶过程中, 它为晶核的形成提供了更多有利位点, 极大地促进了结晶过程, 使得PP的结晶度从原本的30%显著提升至45%。不仅如此, 纳米碳酸钙还具备“阻隔效应”, 它就像一道屏障, 有效抑制了PP的热氧化降解进程<sup>[4]</sup>。这一作用使得PP的热分解温度大幅提高20℃, 热氧化诱导期也延长了15min, 显著增强了材料的热稳定性。另外, 将结晶性高分子与耐热性高分子进行共混, 同样能实现性能的优化升级。例如聚乙烯 (PE) 与聚酰亚胺 (PI) 共混, PI的加入改变了PE的结晶环境, 提高了其结晶温度, 进而使PE的结晶度提升至40%-45%。同时, PI自身具备优异的耐热性, 与PE协同作用, 让共混材料的热分解温度较纯PE提高了30℃以上, 综合性能得到极大提升。

4.3 应用场景适配: 匹配最优结晶度

精准适配不同应用场景的最优结晶度, 是充分发挥材料性能的关键。汽车发动机周边部件长期处于120-180℃高温环境, 对耐热性要求严苛。选用间规聚丙烯 (i-PP) 作基材, 添加成核剂精细调控结晶度至50%-55%, 使材料热变形温度达125℃以上, 能满足该部件在高温下长期稳定服役的需求。食品包装领域服役温度多低于100℃, 且对柔韧性与加工性有要求。选低密度聚乙烯 (LDPE) 为

基材, 控制结晶度在30%-35%, 既保证材料有足够热稳定性, 防止因温度变化性能劣化, 又兼顾良好柔韧性与加工性, 便于制成各类食品包装容器。电子电器外壳生产时需承受短期高温加工, 对热分解温度要求高。选用聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 作基材, 将结晶度调控至35%-40%, 材料热分解温度可达305℃以上, 能充分满足注塑加工和短期高温服役的要求。

结束语

本文系统研究了结晶度对热塑性高分子材料热稳定性的作用规律, 明确结晶度对热稳定性的影响呈“先升后降”的双重性, 存在材料特异性与温度依赖性的最优结晶度区间。其内在机制源于晶区的“物理屏障”作用、分子链运动能力的调控, 以及高结晶度下晶区缺陷与内应力的负向作用。基于此, 通过加工工艺优化、配方设计及应用场景适配, 可实现结晶度的精准调控, 最大化材料热稳定性。

参考文献

[1]邓志天,姚军龙,付宗强,等.用于高分子材料改性领域的无机纳米填料化学改性方法[J].化肥设计,2024,62(01):1-8.

[2]伍盛江.SBS嵌段高分子化学改性研究进展[J].广州化工,2022,50(23):30-34.

[3]栾丽娜.导热高分子材料的研究与应用分析[J].化纤与纺织技术,2022,51(01):21-23.

[4]张宁,刘鹏.高分子材料成型工艺优化与控制研究[J].高分子科学,2020,42(5):605-614.