

聚丙烯结晶行为对其力学性能的影响：DSC 与 XRD 联合分析

王 俊 吕正忠 刘婷婷 朱 静 梁俊虎

宁夏煤业有限责任公司煤制油化工质检计量中心 宁夏 银川 750000

摘 要：聚丙烯 (Polypropylene, PP) 是重要的通用热塑性塑料，应用广泛得益于其性能优、成本低、加工性好。但PP的力学性能很大程度上由内部结晶结构决定，结晶度、晶型等结晶行为影响材料强度、韧性等性能。因此，深入理解并调控PP结晶行为是优化性能的关键。本文用差示扫描量热法 (DSC) 与X射线衍射 (XRD) 联合分析不同条件下制备的PP样品，DSC定量测结晶度，XRD定性识别晶型。结合力学性能测试，探讨聚丙烯结晶行为与宏观力学性能的内在关联。结果表明，结晶度提高拉伸强度和模量增加但冲击韧性可能下降； α 晶型含量与刚性和强度正相关；球晶尺寸细化有助于保持强度同时改善韧性，为调控PP结晶结构提供理论依据和实验指导。

关键词：聚丙烯；结晶行为；力学性能；差示扫描量热法 (DSC)；X射线衍射 (XRD)

引言

聚丙烯自20世纪50年代，因密度低、无毒、耐化学腐蚀等优点，成全球产量最大的通用塑料之一，广泛应用于多领域。PP是半结晶聚合物，其物理和力学性能主要由结晶形态主导，冷却时分子链形成晶区与非晶区，赋予独特性能。结晶度关联材料硬度等性能，PP能形成多种晶型， α 晶型普遍， β 晶型韧性优。结晶中的成核、生长速率及球晶尺寸等也影响材料性能。故深入探究PP结晶行为，建立与力学性能关系，对高性能PP材料设计开发加工意义重大，能为“定制”其微观和宏观性能提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与样品制备

1.1.1 基体树脂

选用均聚聚丙烯 (homo-PP)，熔体流动速率 (MFR) 为 $3.4 \pm 1.0 \text{ g}/10 \text{ min}$ ($230^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$)，牌号为1102K (国家能源集团宁夏煤业有限责任公司)。

1.1.2 成核剂

分别选用 α 成核剂 (苯甲酸钠, NaBz) 和 β 成核剂 (NU-100)。

1.1.3 样品制备

纯PP样品：将PP粒子在 80°C 下真空干燥4小时后，使用双螺杆挤出机 (螺杆转速：200rpm；各段温度设置为 $180\sim 210^\circ\text{C}$) 进行熔融共混并造粒。随后，将所得粒料采用压片机在 200°C 、压力10 MPa条件下热压成片，保压5分钟，模具尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ，制得厚度为1 mm的样品。

分别采用三种不同的冷却方式制样：一是慢冷样品

(PP-SC)：热压完成后，关闭加热电源，保持压力 (10 MPa) 并停止通冷却水，使样片在热压机腔体内自然缓慢冷却至室温 (冷却速率约 $1\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$)。二是空冷样品 (PP-AC)：将熔融样片从热压机中迅速取出，置于室温 (约 25°C) 静止空气中自由冷却。其表面平均冷却速率约为 $10\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。三是水冷样品 (PP-WC)：从热压机取出后立即浸入冰水中淬火 (冷却速率 $> 100^\circ\text{C}/\text{min}$)^[1]。

成核剂改性样品：将PP粒子与0.2wt%的 α 成核剂或 β 成核剂在高速混合机中预混均匀 (型号：SYH-15，南京科迪信机械设备有限公司；混合时间：5 min)，再经双螺杆挤出机熔融共混、造粒。后续压片过程均采用空冷方式，得到 α -PP和 β -PP样品。

所有压片样品厚度均为1mm，用于后续的DSC、XRD和力学性能测试。

1.2 测试与表征方法

1.2.1 差示扫描量热法 (DSC)

采用德国耐驰公司生产的DSC214Polyma型差示扫描量热仪进行热分析。测试前，所有样品在 80°C 真空干燥4小时以消除水分影响。测试过程：首先以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 200°C ，消除热历史；然后在 200°C 恒温5分钟；最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温，记录结晶过程；再次以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 200°C ，记录熔融过程。氮气气氛，流量为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。结晶度 (X_c) 根据第二次升温的熔融焓 (ΔH_m) 计算：

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

其中， ΔH_m^0 为100%结晶PP的理论熔融焓，取值为

209J/g。

1.2.2 X射线衍射（XRD）

采用BrukerD8Advance型X射线衍射仪，CuK α 辐射（ $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ），管电压40kV，管电流40mA。扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}-40^{\circ}$ ，步长 0.02° ，每步停留时间为0.5秒^[2]。通过Jade软件对衍射图谱进行物相分析。对于 β 晶型含量的半定量分析，采用Turner-Jones公式：

$$K_{\beta}=\frac{H_{\beta}(300)}{H_{\alpha}(110)+H_{\alpha}(040)+H_{\alpha}(130)+H_{\beta}(300)}$$

其中， $H_{\beta}(300)$ 和 $H_{\alpha}(hkl)$ 分别代表 β 晶(300)晶面和 α 晶各特征晶面衍射峰的强度。

1.2.3 力学性能测试

测试前，样条按GB/T2918-2018《塑料试样状态调节和试验的标准环境》要求，在温度 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度 $50\pm10\%\text{RH}$ 进行至少40小时的状态调节，以确保材料内部应力松弛和水分平衡。

主要测试设备如下：万能材料试验机：Instron5966型（美国Instron），10kN载荷传感器；简支梁冲击试验机：Zwick/RoellHIT50P型（德国ZwickRoell），摆锤标称能量为2J，冲击速度 2.9m/s 。

各项力学性能测试具体方法如下：拉伸性能,依据GB/T1040.2-2022《塑料拉伸性能的测定第2部分：模塑和挤塑塑料的试验条件》进行测试。试样类型1A哑铃型样条（总长150mm，标距50mm，厚度4mm）；测试速率 50mm/min ；标准实验室环境（ $23\pm2^{\circ}\text{C}$ ， $50\pm10\%\text{RH}$ ）；每组5个有效试样，取算术平均值作为最终结果。

简支梁缺口冲击强度,依据GB/T1043.1-2008《塑料简支梁冲击性能的测定第一部分：非仪器化冲击试验》，采用缺口制样机加工；摆锤能量2J；支座跨距62mm；环境条件同上标准环境；每组测试10个样条，结果以平均值表示。

弯曲性能,依据GB/T9341-2008《塑料弯曲性能的测定》进行三点弯曲测试。试样尺寸 $80\text{mm}\times10\text{mm}\times4\text{mm}$ ；支点跨距64mm；加载速率 2mm/min ；每组5个有效试样，取平均弯曲强度与弯曲模量作为结果。

1.2.4 偏光显微镜（POM）

直观观察球晶形貌，将少量样品置于载玻片上，在 200°C 熔融后加盖玻片（迅速用镊子夹取一片洁净盖玻片（ $22\text{mm}\times22\text{mm}$ ，厚度约 0.17mm ），轻柔覆盖于熔融样品表面。盖玻片边缘若有少量溢出熔体，可用细针轻微修整，分别在不同冷却条件下压片机制备的三种样品（PP-SC、PP-AC、PP-WC）相对应，以保证微观结构与宏观样品的一致性，进行原位观察。

2 结果与分析

2.1 DSC分析结果

不同PP样品的熔融行为如图1所示，主要热参数汇总于表1。

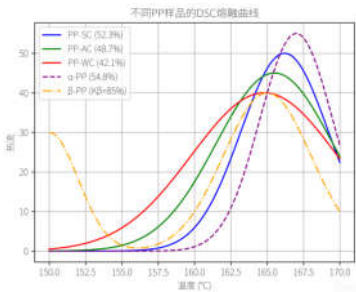


图1：不同PP样品的DSC熔融曲线

表1：DSC测试结果（第二次升温）

样品	熔融峰温度 $T_m(^{\circ}\text{C})$	熔融焓 $\Delta H_m(\text{J/g})$	结晶度 $X_c(\%)$	特征说明
PP-SC	166.2	109.3	52.3	单一 α 峰，峰形尖锐
PP-AC	165.5	101.8	48.7	单一 α 峰，略宽
PP-WC	164.8	88.0	42.1	α 峰宽化，结晶度最低
α -PP	167.0	114.5	54.8	α 峰更尖锐， T_m 升高
β -PP	150.2/ 165.1	—	—	双峰： β 晶(150°C)+ α 晶(165°C)； $K\beta=85\%$

注： $X_c=\Delta H_m/209\times100\%$ ； β 晶含量按Turner-Jones公式计算。

2.2 XRD分析结果

XRD图谱见图2，晶型与晶粒尺寸信息汇总于表2。

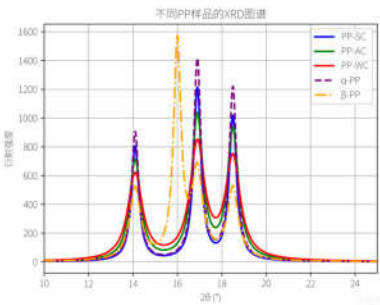


图2：不同PP样品的XRD图谱

表2：XRD分析结果

样品	主要晶型	特征衍射峰 $2\theta(^{\circ})$	晶面指数	(110)晶粒尺寸(nm)	备注
PP-SC	α	14.1, 16.9, 18.5	(110), (040), (130)	35	α 晶完善度最高
PP-AC	α	同上	同上	28	—

续表:

样品	主要晶型	特征衍射峰2θ(°)	晶面指数	(110)晶粒尺寸(nm)	备注
PP-WC	α	同上(强度弱)	同上	22	峰宽增加,结晶度低
α-PP	α	同上(强度显著增强)	同上	38	成核剂促进α晶生长
β-PP	α+β	14.1,16.0,16.9...	(110) α,(300)β	—	β峰位于16.0°, Kβ≈85%

2.3 力学性能测试结果

表3汇总了所有样品的力学性能数据。

表3: 不同PP样品的力学性能

样品	拉伸强度(MPa)	拉伸模量(MPa)	断裂伸长率(%)	缺口冲击强度(kJ/m²)	弯曲强度(MPa)
PP-SC	35.2	1450	280	3.2	48.5
PP-AC	33.8	1380	310	3.8	46.2
PP-WC	30.5	1250	380	5.5	42.0
α-PP	37.5	1580	250	2.8	51.0
β-PP	32.0	1300	350	8.2	44.5

关键趋势归纳如下: 冷却速率影响: 随冷却加快(SC→AC→WC), 结晶度下降导致拉伸强度/模量下降, 韧性升高(冲击强度从3.2kJ/m²提升至5.5kJ/m²); 成核剂作用: α-PP强度(37.5MPa)、模量(1580MPa)最高, 但冲击韧性最差(2.8kJ/m²); β-PP冲击强度达8.2kJ/m²(≈2倍于PP-AC), 体现显著增韧效果; 综合性能: PP-AC在刚性与韧性间取得最佳平衡, 符合工业常用工艺。

2.4 偏光显微镜(POM)观察

POM观察结果定性总结于表4。

表4: POM球晶形貌特征

样品	球晶尺寸	形貌特征	晶型推断
PP-SC	50–150μm	大而完整, 清晰马耳他十字	α晶
PP-AC	20–50μm	中等尺寸, 数量增多	α晶
PP-WC	< 5μm/无球晶	弥散微晶或非晶态	微晶α
α-PP	< 20μm	细小、致密、均匀分布	高密度α晶
β-PP	30–80μm	“捆束状”或弱双折射同心环结构	β晶为主

注: 所有观察在正交偏光、100–200×下进行; β球晶典型“十字消光”较α晶模糊。

3 讨论: 结晶行为与力学性能的内在关联

3.1 结晶度的主导作用

DSC测得的结晶度与力学性能高度相关。高结晶度提升模量与强度, 但降低冲击韧性——因刚性结构难以耗散能量, 易引发脆性断裂^[3]。低结晶度则因非晶区比例高、链段活动性强, 表现出更好韧性, 但刚性和强度不足。

3.2 晶型转变带来的性能突破

XRD识别出β晶的独特优势: 其六方晶系结构较疏松, 在冲击下可发生应力诱导, 有效吸收能量、钝化裂纹尖端, 显著提升抗冲击性^[4]。因此, β-PP即使结晶度不高, 仍展现出最优韧性, 表明调控晶型是提升PP性能的有效策略。

3.3 晶体尺寸与完善度的协同效应

DSC熔融峰宽与XRD晶粒尺寸共同反映晶体完善度。慢冷样品(如PP-SC)形成大而完善的晶体, 强度高但裂纹扩展阻力小; 快冷或成核剂诱导的细小晶体虽单晶强度略低, 但大量晶界可阻碍裂纹传播。例如, 适量α成核剂可细化球晶, 在保持强度的同时适度提升韧性。POM观察到的球晶形貌为此提供了直观支持。

4 结语

本文通过DSC、XRD和力学性能测试, 深入研究了聚丙烯结晶行为及其对力学性能的影响。研究发现, 结晶度是影响力学性能的基础, 随冷却速率降低而升高, 高结晶度提升拉伸等强度却降低冲击韧性等, 低结晶度则相反; β成核剂诱导形成的高含量β晶型是调控韧性的关键, 赋予材料卓越抗冲击性能; 晶体尺寸与完善度协同作用, 完善大晶体利强度, 细小晶体阻裂纹扩展; DSC与XRD联合分析实现了对PP结晶行为全方位表征。本研究深化了对聚丙烯结晶本质的认识, 为工业上定制化调控PP产品力学性能、解决“强韧矛盾”提供了理论指导与实践路径。

参考文献

[1]王立诚,谢明,李明远,等.氮杂环功能化聚丙烯的结晶行为和等非温结晶动力学[J].工程塑料应用,2025,53(12): 17–26+57.

[2]阴子雯.聚丙烯的增韧改性和结晶行为研究[D].长春工业大学,2025.DOI:10.27805/d.cnki.gccgy.2025.000118.

[3]肖君佳,钱丽,邹发生.退火温度对聚丙烯结晶性能与力学性能的影响[J].合成树脂及塑料,2024,41(06):22–25.

[4]姜宛廷,雷志鹏,门汝佳,等.聚丙烯/弹性体复合材料结晶调节机制与性能[J].中国电机工程学报,2024,44(22): 9099–9111.