

阻燃聚丙烯体系结晶动力学研究*

罗筱烈 张瑞云 马德柱

(中国科学技术大学材料系, 合肥)

摘 要

本工作利用 JJY-1 型结晶速率仪对几种典型的阻燃聚丙烯共混体系的结晶行为进行了研究, 发现不同的阻燃剂对 PP 的结晶行为有不同的影响。阻燃剂 APP 对 PP 的结晶具有较强的成核作用。但过量的 APP 对 PP 结晶生长有明显的阻碍作用。阻燃剂 TBE 对 PP 结晶也体现异相成核作用。阻燃剂 PER 由于增加 PP 结晶过程的分子链段折叠能而对 PP 结晶起阻碍作用。阻燃剂 TPP 对 PP 的结晶行为影响较弱。

关键词 阻燃剂、聚丙烯、结晶动力学

在结晶性高聚物与各种添加剂的共混体系中, 人们对其聚合物基体的结晶行为研究已经做了不少工作^[1]。对于阻燃聚丙烯体 (FRPP), 在对其基体聚丙烯 (PP) 的结晶形态观察中, 我们发现各类阻燃剂的存在, 对 PP 的结晶形态有很大影响^[2]。为了进一步探讨阻燃剂对 PP 结晶行为的影响, 我们利用 JJY-1 型结晶速度仪对常用的几种阻燃聚丙烯体系的结晶过程进行了研究。

实 验 部 分

所用等规 PP 树脂为北京向阳化工厂产品, 熔融指数为 1.13。所用阻燃剂分别为国产阻燃剂聚磷酸铵 (APP)、十溴联苯醚 (TBE)、四溴双酚 A 的衍生物 (PER) 和磷酸三苯酯 (TPP) 等, 均经过纯化处理, 颗粒度小于 200 目。

制样及测试过程为: 利用 PLV-151 型 Brabender 在 200℃ 下混炼 15 分钟左右, 得到不同配比的共混样品。样品结晶动力学测试在中国科学院化学研究所设计, 营口市测试仪器厂生产的 JJY-1 型结晶速度仪上进行, 熔融温度 260℃, 熔融时间 1 分钟。

结 果 与 讨 论

图 1、2 分别为各体系 PP 结晶诱导期 t_i 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 随结晶温度变化的关系曲线, 结果表明, 对于含 15% 阻燃剂 APP, TBE 的两个体系, 其 t_i 和 $t_{1/2}$ 比“纯”PP 明显变短, 并且随结晶温度 T_c 增加而改变的趋势也没有“纯”PP 显著, 这意味着这两个体系中,

* 1988 年 5 月 7 日收到。

阻燃剂的存在, 加快了 PP 结晶的初始成核及总结晶速度, 说明这两个体系中阻燃剂具有异相成核作用。这两个体系中 PP 结晶速度对 T_c 变化较不敏感, 可能是异相成核剂的存在从而降低了 PP 结晶成核活化能的缘故。

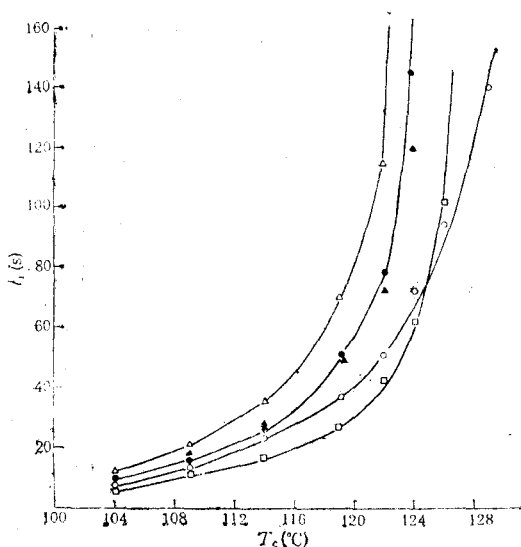


图1 结晶诱导期 t_i 随结晶温度变化曲线
—●— PP; —○— PP/APP; —□—
PP/TBE; —△— PP/PER; —▲—
PP/TPP.

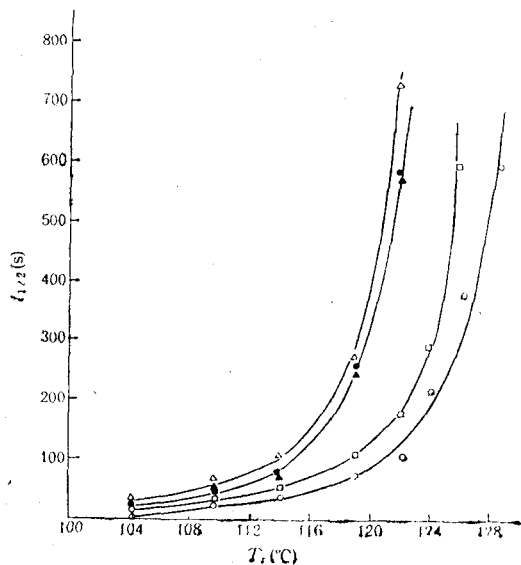


图2 半结晶时间 $t_{1/2}$ 随结晶温度变化曲线
—●— PP; —○— PP/APP; —□—
PP/TBE; —△— PP/PER; —▲— PP/
TPP.

对于含 15%PER 的阻燃 PP 体系, 图 1、2 的结果表明, 其 t_i 和 $t_{1/2}$ 在各结晶温度 T_c 下比“纯”PP 的 t_i 和 $t_{1/2}$ 要长, 且随 T_c 增加而变长的趋势也较“纯”PP 大, 这说明 PER 的存在对 PP 结晶的成核具有一定的阻碍作用, 并导致总结晶速度变慢。

含阻燃剂 TPP 的 FRPP 体系, 其 t_i 及 $t_{1/2}$ 与“纯”PP 的结果较接近, 变化趋势也大致相同, 这说明这一体系中阻燃剂对 PP 基体结晶过程无明显影响。它们熔体间互容性较差, 可能是 TPP 对 PP 基体结晶过程影响不大的主要原因。

图 3、4 是具有成核作用的两个体系在结晶温度 T_c 为 114°C 时, 阻燃剂含量对 PP 结晶诱导期和总结晶速度的影响情况。

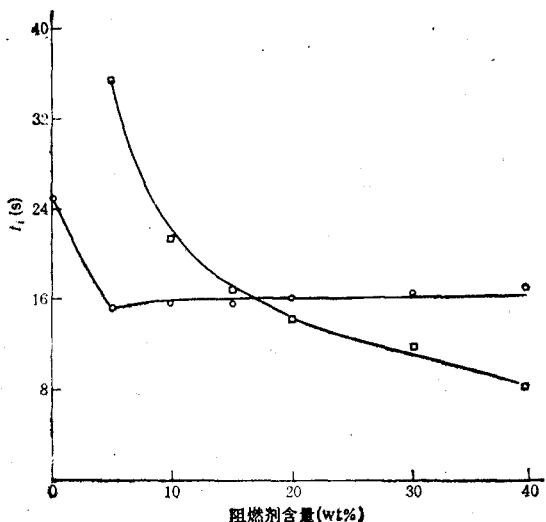


图3 结晶诱导期 t_i 随阻燃剂含量变化曲线
—○— PP/APP; —□— PP/TBE.

对于含阻燃剂 APP 的 FRPP 体系,从图 3,图 4 的结果可以看到,少量 APP 的存在,就使 PP 结晶诱导期大大缩短,增加 APP 的用量,PP 结晶的诱导期不再明显发生变化,也就是说 APP 的含量对 PP 结晶的初始成核速率影响并不明显.而对于这一体系的 PP 总结晶速率,APP 的含量都有显著的影响,当 APP 含量低于 20% 时,APP 的存在主要体现加速 PP 结晶的作用,而 APP 含量高于 20% 后,APP 的增加反而降低 PP 的总结晶速度.

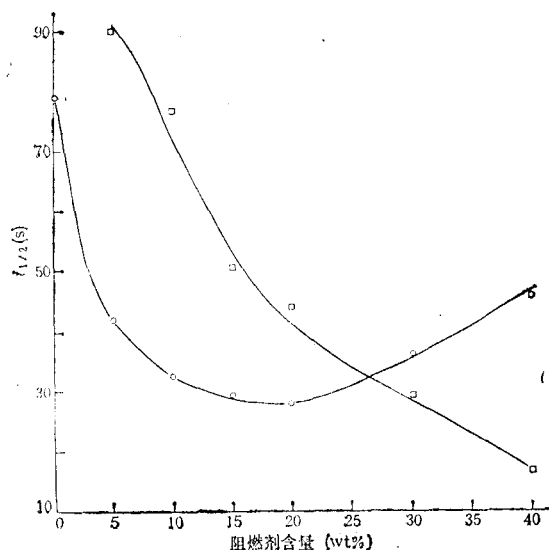


图 4 半结晶时间 $t_{1/2}$ 随阻燃剂含量变化曲线
—○— PP/APP; —□— PP/TBE.

TBE 含量增加,体系中 PP 的结晶诱导期逐渐变短,总结晶速度加快.但这一体系 TBE 含量较低(小于 5%)时,TBE 的存在反而使 PP 的结晶速度小于“纯”PP.出现这一现象的原因可能是由于 TBE 在 PP 基体中,对 PP 结晶过程的影响也有双重作用.一方面,TBE 颗粒的存在,阻碍 PP 结晶的进行,从而降低其成核和生长速度;另一方面,TBE 对 PP 又是一种成核效率较低的异相成核剂,仅少数表面结构特殊的 TBE 颗粒才能成为成核中心,这样,其成核作用在 TBE 含量较大时才对 PP 结晶体现出明显的加速效应.这一体系偏光显微镜观察的结果也表明,其 PP 球晶是以少数 TBE 颗粒为中心沿径向生长的,而大多数 TBE 颗粒被排挤在球晶边沿.

对于等温结晶的动力学过程,一般可用 Avrami 方程进行描述.表 1 的结果就是对几种阻燃 PP 体系等温结晶过程利用计算机进行 Avrami 方程处理所得时间指数 n 值.

n 值是与结晶成核机制及结晶生长几何因素有关的一个常数.根据推导 Avrami 方程的前提条件,对于结晶成核的不同类型和生长机制, n 应是从 1 到 4 之间的整数,但对于高聚物的结晶过程,由于它们本身固有的一些特点,在某些方面不符合 Avrami 方程的前提条件^[3],加上由偏振光强度变化所得到的动力学数据受样品厚度的影响,更带来了一定的复杂性^[4],这样就不可避免地造成实验结果偏离 Avrami 方程,因此,所得 n 值不是整数.

在这一体系中,利用偏光显微镜观察的结果表明,少量的 APP 存在就可使 PP 球晶变得小而不规整,并且其晶片与 APP 颗粒能够互相包容,体现出 PP 基体与 APP 有良好的粘结特性,这样导致一方面 APP 对 PP 有较高的成核效率,少量 APP 存在就对 PP 结晶有很好的成核作用,再增加 APP 的用量,对 PP 结晶成核不再产生影响;另一方面,它们之间良好的粘结性,又限制了 PP 分子链段的运动,反而阻碍 PP 结晶的生长过程.这一阻碍作用在 APP 含量高达到一定量时,在 PP 的总结晶速度上得到体现,表现出结晶速度下降趋势.

对于含阻燃剂 TBE 的体系,随

表1 PP 和 FRPP 体系在不同温度下的 Avrami 方程的 n 值

样品 $T_c(^{\circ}\text{C})$	PP	PP/APP	PP/TBE	PP/PER	PP/TPP
114.0	3.91	4.46	3.02	3.30	2.48
119.0	3.24	3.91	2.67	3.11	2.68
124.0	3.11	3.93	2.68	2.51	2.53
126.0	2.67	3.35	2.69	2.69	2.73
129.0	2.88	3.22	2.89	2.82	2.83

从表 1 的结果看来，各体系中由于阻燃剂的存在，PP 结晶的时间指数 n 值有所变化，这说明各种阻燃剂对 PP 结晶机制有一定的影响。在 PP/APP 体系， n 值明显高于“纯”PP，这可能是由于 APP 颗粒对 PP 结晶具有的高效异相成核作用加上与 PP 熔体有较好的相容性，导致 PP 结晶时，在 APP 颗粒表面上进行的初始成核与在 PP 晶面上进行二次成核这一晶片生长过程的时间重叠。这一体系的 n 值与“纯”PP 一样，对过冷度较敏感。过冷度越高， n 值越大。这也可能是高过冷度条件下，PP 的初始成核过程与其晶体生长的二次成核过程时间重叠的缘故。

对于 PP/TBE 体系，其 n 值在 2—3 之间，这一结果与 Godousky 研究 PP 与染料的共混体系时所得结果相似^[5]。他认为该体系 PP 结晶过程是一种异相成核的二维生长过程。从前面的结果已证实，在这一体系中，TBE 含量较高时，体现出明显的异相成核作用，因此，这一体系 PP 结晶过程有可能是一种以异相成核为主的二维生长过程。

另外两个体系，其 n 值与“纯”PP 相近，用偏光显微镜观察的结果也表明其 PP 球晶生长与“纯”PP 相似。但这两个体系中阻燃剂的存在对 PP 结晶速度却有一定的影响，为了合理地解释这一现象，我们应用 Hoffman 和 Lauritzen 等人改进的微晶动力学理论^[6,7]，进行了进一步探讨。

当成核速率是球晶生长的控制步骤时，熔体结晶速度与温度的关系可表示为：

$$G = G_0 \exp\left(\frac{E_D}{RT_c}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta F}{RT_c}\right) \quad (1)$$

其中 G 为结晶总速度，可用 $t_{1/2}$ 表示。 G_0 为与聚合物分子本性有关的常数。 E_D 为过冷液体与晶核间的界面迁移活化能，与分子结构和温度有关，其值可近似地从 WLF 方程得到^[8,9]。

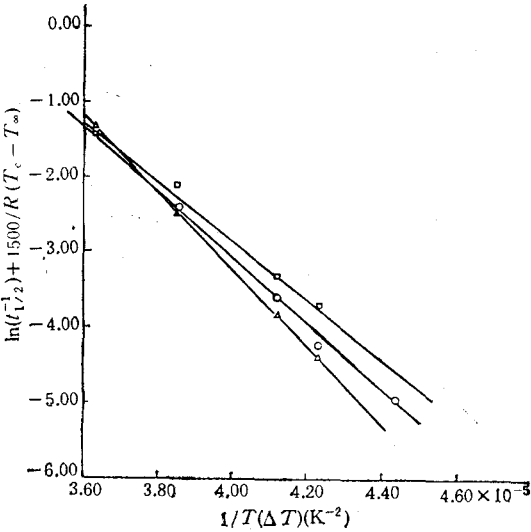


图5 $\ln(t_{1/2}) + 1500RT_c(T_c - T_{\infty})$ 随 $1/T_c(T_c^0 - T_c)$ 变化关系
—○— PP；—△— PP/PER；—□— PP/TPP。

$$E_D = \Delta G^* = 1500T_c/(T_c - T_\infty) \quad (2)$$

T_c 为结晶温度, T_∞ 为临界温度, 对于 PP, T_∞ 取 -12°C ^[10].

如果球晶是一种二维成核与生长过程, 则有:

$$\Delta F = \frac{4b_0\sigma\sigma_c \cdot T_m^0}{\Delta H(T_m^0 - T_c)} = \frac{4b_0 \cdot \sigma\sigma_c \cdot T_m^0}{\Delta H(\Delta T)} \quad (3)$$

ΔF 为成核活化能, b_0 为生长晶核的单分子层厚度, 对于 PP, 若生长面是(110)面, 则 b_0 为 $6.26\text{\AA}$ ^[11].

σ_c , σ 分别为晶片折叠和侧表面的界面能.

对于 PP 平衡熔点 $T_m^0 = 185^\circ\text{C}$ ^[12], $\Delta H = 1.96 \times 10^2 \text{J/cm}^3$ ^[13].

将方程(2)、(3)代入方程(1), 并由 $\ln(t_{1/2} + 1500/RT_c(T_c - T_\infty))$

对 $1/T_c(T_m^0 - T_c)$ 作图, 得图 5 所示各直线, 由其斜率求得 $\sigma \cdot \sigma_c$ 值, 其中 σ 可由下述经验式求得: $\sigma = 0.1\Delta H(a_0 \cdot b_0)^{1/2}$, 而 $\sigma_c = \sigma \cdot \sigma_c / \sigma$ 即可得 σ_c 值, PP 的 $a_0 \cdot b_0$ 值为 $34.37(\text{\AA}^0)^{2[11]}$.

表 2 PP 和 FRPP 体系等温结晶动力学参数*

样 品	$\sigma_c \cdot \sigma$	σ_c	σ	q
PP	1002	87.1	11.5	8.61
PP/PER	1165	101.3	11.5	10.01
PP/TPP	943	82.0	11.5	8.10

* $\sigma_c, \sigma(\text{erg/cm})$ $\sigma_c \cdot \sigma(\text{erg/cm})$ $q(\text{KCal/Mol of fold})$

由 σ_c 还可求得链段折叠能 q . $q = 2 \cdot a_0 b_0 \cdot \sigma_c$

实验所得“纯”PP 及阻燃 PP 体系 PP/PER, PP/TPP 的有关微晶动力学参数列于表 2. 结果表明, 在这两个阻燃 PP 体系中, 由于阻燃剂的存在, 使 PP 结晶成核过程分子链折叠能有所改变. 折叠界面能 σ_c 及链段折叠能 q , 是表征分子链发生折叠并把链段排入晶格所需能量大小的重要参数, $\sigma_c \cdot q$ 增加, 说明结晶过程分子链折叠所需能量增加, 结晶变得困难. 在 PP/PER 体系中, 阻燃剂 PER 的存在, 对比“纯”PP, σ_c 、 q 值均明显上升, 说明阻燃剂对分子链的折叠有阻碍作用, 使得该体系中 PP 的结晶速度变慢. 在 PP/TPP 体系 σ_c 、 q 虽稍有下降, 但变化不大, 因而体系中 PP 结晶速度相对于“纯”PP 也变化不大.

参 考 文 献

- [1] Wanderlich, B., In "Macromolecular Physics" Part 2, Academic Press, New York, 1976.
- [2] 马德柱, 张瑞云, 罗筱烈, 全国高分子学术论文报告会预印集, 1987, 702.
- [3] Avrami, M., J. Chem. Phys., 1939, 7, 1103.
- [4] Binsbergen, F. L., J. Macromol. Sci., 1970, B4, 837.
- [5] Godovski, U. K., "Teplofizicheskie Metodi Issledovania Polymenov", Himia Moskva, 1976.
- [6] Hoffman, J. D. and Lauritzen, J., J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem., 1961, 66A, 297.
- [7] Hoffman, J. D., SPE. Trans., 1961, 4, 315.
- [8] Hoffman, J. D., Davis, G. T., Lauritzen, J. I., IN "Treatise on Solid State Chemistry" Hannay, N.

- B. Ed. Plenum Press, New York, 1976, 3.
- [9] Hoffman, J. D., Polym. 1982, 23, 656.
- [10] Jarrigeon, M., Chabert, B., Chatain, D., Lacabanne, C., and Nemoz, G., J. Macromol. Sci., Phys., 1980, B17, 1.
- [11] Natta, G., P. Nuovo Cimeto., 1960, 15(1), 9.
- [12] Miller, R. L., Seeley, E. G., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1982, 20, 2297.
- [13] Krigbaum, W. R., Uematus, I., J. Polym. Sci., Part A 1965, 3, 767.

CRYSTALLIZATION KINETICS OF FIRE-RETARDANT POLYPROPYLENE SYSTEM

LUO Xiaolie, ZHANG Ruiyun and MA Dezhu

(University of Science and Technology of China, Hefei)

ABSTRACT

Melt crystallization kinetics of polypropylene (PP) in the blends of fire-retardant PP (FRPP) has been studied by JJY-1 Crystallization Rate Equipment. Conclusions about effect of fire-retardant additives on the crystallization behavior of PP in FRPP system have been drawn. fire-retardant additive APP and TBE can act as nucleating agents for PP crystallization, but when APP contents exceed 20%, it acts as a barrier to the PP crystallization growth.

In the presence of fire-retardant additive PER, the PP chain-folded surface free energy is increased, resulting in a decrease of PP crystallization nucleating and growth rate.

However, fire-retardant additive TPP has no efficient effect on PP crystallization behavior.

Key words PP, Crystallization kinetics, Fire-retardant