

## 阻燃聚丙烯共混体系结晶形态研究\*

马德柱 张瑞云 罗筱烈

(中国科技大学材料科学与工程系, 合肥)

### 摘 要

本工作利用 WAXD、DSC、PLM、PCM 和 SALS 等手段,对几种具有代表性的阻燃 PP 共混体系的结晶形态和结晶行为进行了研究。结果表明各种阻燃剂存在,对阻燃 PP 体系中 PP 的结晶形态和结晶行为有明显影响。其影响情况取决于这些阻燃剂自身的各种特性。另外,PP 的结晶对某些阻燃剂的分散也有一定的影响,其结晶过程是体系中阻燃剂的一个再分散过程。

**关键词** 结晶形态、阻燃、聚丙烯、示差扫描量热、光学显微镜、小角光散射、宽角 X-射线衍射

聚丙烯(PP)是一种结晶性高分子材料,其结晶形态和结晶行为对材料的各种性能有很大影响。对于阻燃 PP 材料,由于阻燃剂的混入,将不可避免地影响到 PP 的结晶行为,从而影响材料的最终性能。尽管如此,人们对这一点却没有引起足够重视,仅极少数文献提到这方面的工作<sup>[1]</sup>。为此,我们利用宽角 X-射线衍射仪(WAXD)、相差显微镜(PCM)、小角激光光散射仪(SALS)等手段,对几种有代表性的阻燃 PP 共混体系其 PP 的结晶形态和结晶行为,进行了研究。

### 实 验 部 分

所用等规 PP 为北京向阳化工厂,等规度大于 95%,熔融指数 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(2,3-二溴)-二丙基醚(PER)及磷酸三苯酯(TPP)。颗粒度小于 200 目。

制样过程:将 PP 与各种阻燃剂按一定配比混合后,利用 PLV-151 型 Brabender 塑化仪在 200℃ 温度下混炼 15 分钟以上,然后按不同要求热压制成所需试样。

WAXD 研究在日本理学电机 D/Maxr A 型转靶 X-射线衍射仪上进行。Cu 靶, Ni 单色器。

DSC 为 PE 公司的 DSC-2C,以金为参比。测量过程充 N<sub>2</sub> 保护,以金属 In 为标准物质进行温度和热量校正。

PLM 和 PCM 照片分别由江南光学仪器厂的 XPT-7 型偏光显微镜和日本 Olympus 光学株式会社 BHR-2 型相差显微镜得到。SALS 图象由 SL-1 型小角激光光散射仪得

\* 1988 年 11 月 24 日收到。

到。

## 结果与讨论

等规 PP 是一种结构复杂的结晶型高分子材料, 在不同的环境和热历史条件下, 能够呈现  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等不同晶型的晶体结构。在 PP 的这几种晶型中,  $\alpha$  晶最常见, 在一般条件下, 主要得到以  $\alpha$  晶为主的 PP 材料。  $\beta$  晶较不常见, 但在特定条件下, 也可得到。如加入某种特殊成核剂等。  $\gamma$  晶极少出现。在对阻燃 PP 共混体系的 WAXD 研究中, 我们发现阻燃剂的存在, 对 PP 的晶型生成有一定影响, 少数阻燃剂可促进  $\beta$  晶的生成。

图 1 是空气中淬火所得样品进行 WAXD 实验所得结果。结果表明, 在 PP/TBE 和 PP/PER 两个阻燃 PP 体系中, 除了出现各种典型的  $\alpha$  晶型衍射峰外, 在衍射角  $2\theta = 16^\circ$  处有一明显的  $\beta$  晶型(300)面衍射峰出现。而“纯”PP 及其它阻燃 PP 体系在同样处理条件下所得 WAXD 图均无此峰出现。对这两个体系, 利用 DSC 也得到双重熔融转变峰(图2), 而“纯”PP 及其阻燃 PP 体系, 均只有单一熔融峰出现。

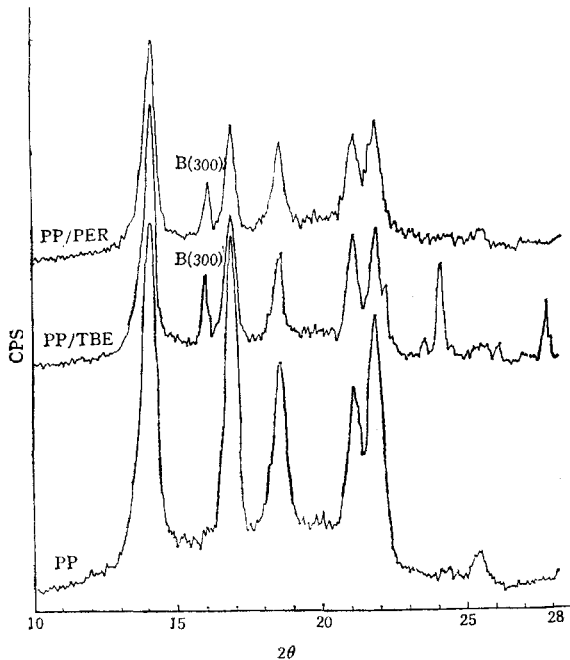


图 1 PP 及其 PER 和 TBE 阻燃体系的 X-射线衍射曲线

在利用 PLM 观察各体系等温结晶样品的球晶结构时, 在 PP/TBE 及 PP/PER 体系我们还发现有少量双折射特别强的负光性球晶存在, 如图 3。这种球晶为 Keith 和 Padden 归属的第 III 类 PP 球晶<sup>[2]</sup>, 属于 PP 的  $\beta$  晶型<sup>[3]</sup>。而“纯”PP 及其它阻燃 PP 体系均没有观察到这类球晶。上述现象均表明, 阻燃剂 TBE 和 PER 在一定条件下, 有促进 PP  $\beta$  晶型生成的作用。

从 WAXD 的结果看来, 除了少数阻燃剂有促进  $\beta$  晶的生成外, 各种阻燃剂的存在,

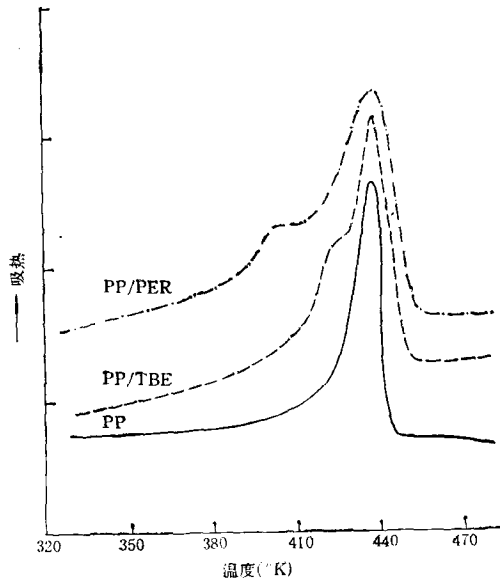


图 2 PP 及其 PER 和 TBE 阻燃体系的熔融曲线



图 3 两个体系在 120℃ 结晶时 PLM 中观察到含  $\beta$  球晶 ( $\times 250$ )

(A) PP/TBE; (B) PP/PER.

对 PP  $\alpha$  晶的晶胞结构的影响是不明显的。但对这些体系利用 PLM、PCM 进行观察时，我们发现不同阻燃剂的存在，使 PP 球晶结构(主要是  $\alpha$  晶)产生了明显的变化。

图 4 是“纯”PP 和阻燃 PP 体系 PP/APP PP/TBE 的 PLM 和 PCM 照片。PLM 观察表明，“纯”PP 在 100—150℃ 温度范围内等温结晶均可得到非常规整的典型球晶结构。而在 PP/APP 体系中，少量 APP(5%) 的存在，PP 球晶就明显变小并变得非常不规整，随着 APP 含量的增加，逐渐难以观察到球晶结构。用 SALS 观察其在 50℃ 等温结晶的样品，发现 PP/APP 体系的  $H_V$  散射图虽呈四叶瓣状，但散射强度不再出现极大值，并且随 APP 含量的增加， $H_V$  散射图越趋于发散。见图 5。

导致阻燃 PP 体系 PP/APP 中 PP 结晶形态改变的原因有两个。其一是所加阻燃剂 APP 对 PP 结晶有较强的异相成核作用，这可由 PP 球晶变小<sup>[4]</sup>及后面的 DSC 结果证实。异相成核的结果使 PP 结晶速度大大加快，从而使 PP 结晶过程晶片间没有足够的时

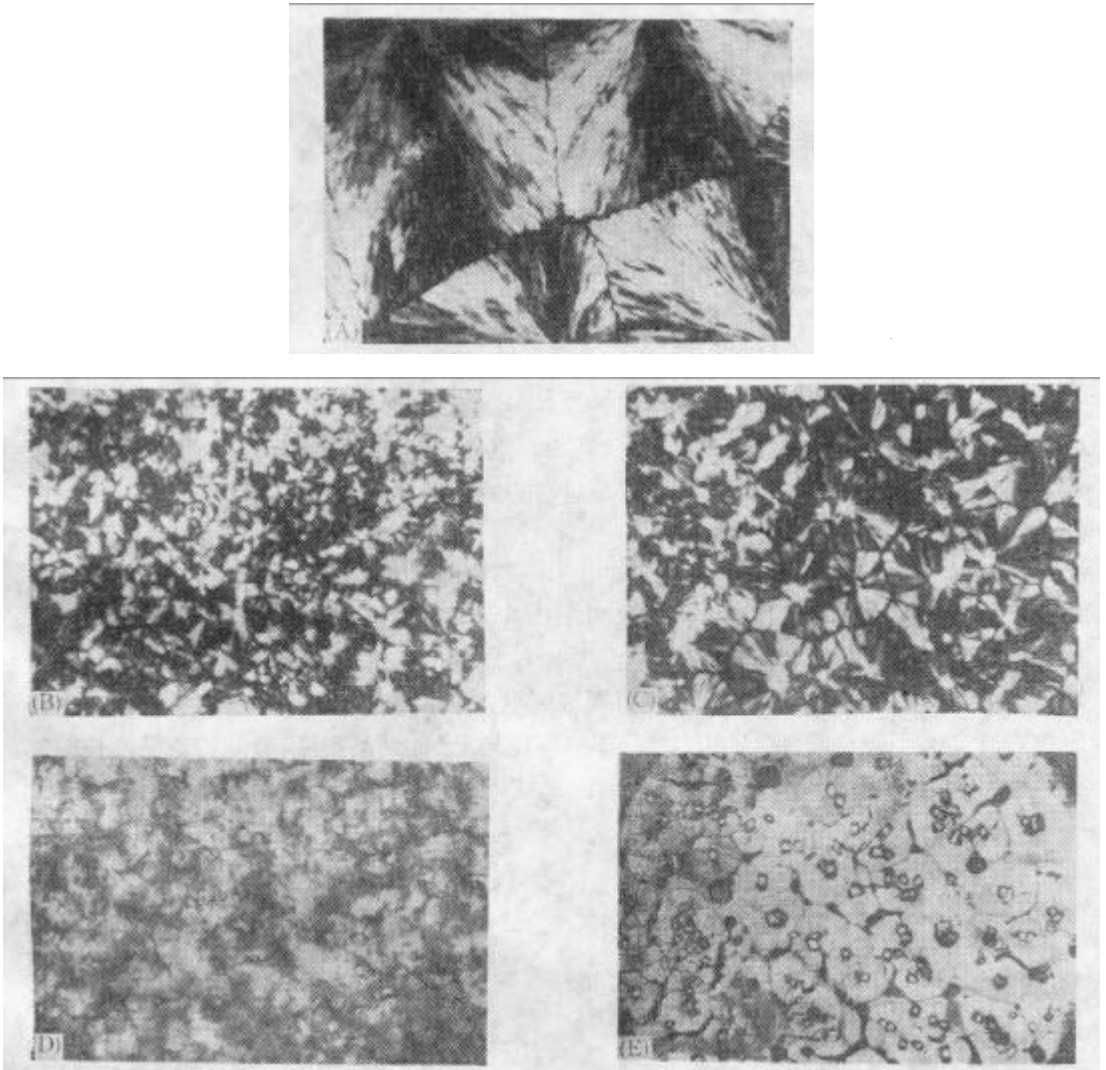


图4 PP、PP/APP 和 PP/TBE 阻燃剂体系 PLM、PCM 照片 ( $\times 250$ )

(A) 纯 PP, (B) PP/APP(5%), (C) PP/TBE(5%) PLM,  
(D) PP/APP(10%), (E) PP/TBE(10%) PCM.

间进行调整, 只能长成不规整的球晶。原因之二是 APP 颗粒在 PP 熔体中能被 PP 浸润, 与 PP 有较好的界面粘接性能, 使得 PP 在结晶过程中长成的晶片与 APP 颗粒能互相包容。APP 的插入起分割作用, 阻碍 PP 晶片间的互相调整。从 PCM (图 4D) 可以观察到 APP 颗粒与 PP 晶片间互相交错, 没有明显的相界面。这证明 APP 颗粒与 PP 基体间确有良好的界面粘接性。

对于 PP/TBE 这一阻燃体系, 其 PLM 观察的结果(见图 4B)表明, 阻燃剂 TBE 的加入, 可以使体系中 PP 球晶明显变小, 球晶数目大大增加, 但对球晶的规整性影响不大, 得到的是相当规整的球晶。用 PLM 还可观察到部分 TBE 颗粒处于球晶中心, 大部分球晶都是沿阻燃剂颗粒表面生长的, 在这一体系中, 随 TBE 含量的增加, 也逐渐变得难以用 PLM 观察到球晶。但用 SALS 观察的结果表明, 这一体系  $H_V$  散射得到的四叶瓣

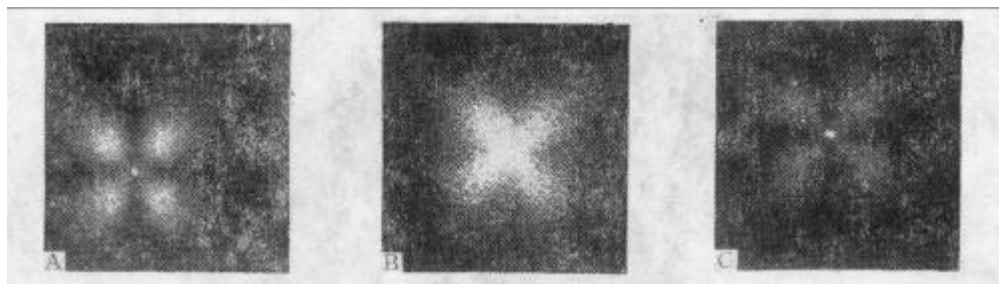


图5 50℃结晶的 SALS 的  $H_V$  散射图  
(A) 纯 PP; (B) PP/APP; (C) PP/TBE.

对 TBE 添加量的反映没有前一体系强烈, 在较高添加量的情况下, 还可观察到四叶瓣(见图 5), 只是变得越来越弱. 在这一体系中, 阻燃剂 TBE 显然也有明显的成核作用, 但对 PP 球晶的生长影响不大. 用 PCM 观察的结果也表明, TBE 颗粒与 PP 基体间存在着明显的相界面(图 4E).

在阻燃 PP 体系 PP/PER 和 PP/TPP 中, 阻燃剂 PER 和 TPP 在 PP 熔融态和结晶温度为 120—150℃ 时是液态. 在这两个体系中, PLM 观察到的球晶结构与“纯”PP 相似, 大而规整(见图 6A、B), 阻燃剂添加量为 15% 的这两个体系, 所得到的球晶比纯 PP 在同样条件下所得球晶稍大, 而且可观察到阻燃剂沿球晶径向被排挤出现象, 这一现象在 PCM 下同样看到(图 6C、D). 排挤程度与 PP 的结晶程度, 也即其球晶生长的完善程度有关, 也与阻燃剂本身的性质有关. 在 PP/TPP 体系中, 阻燃剂被挤出现象比

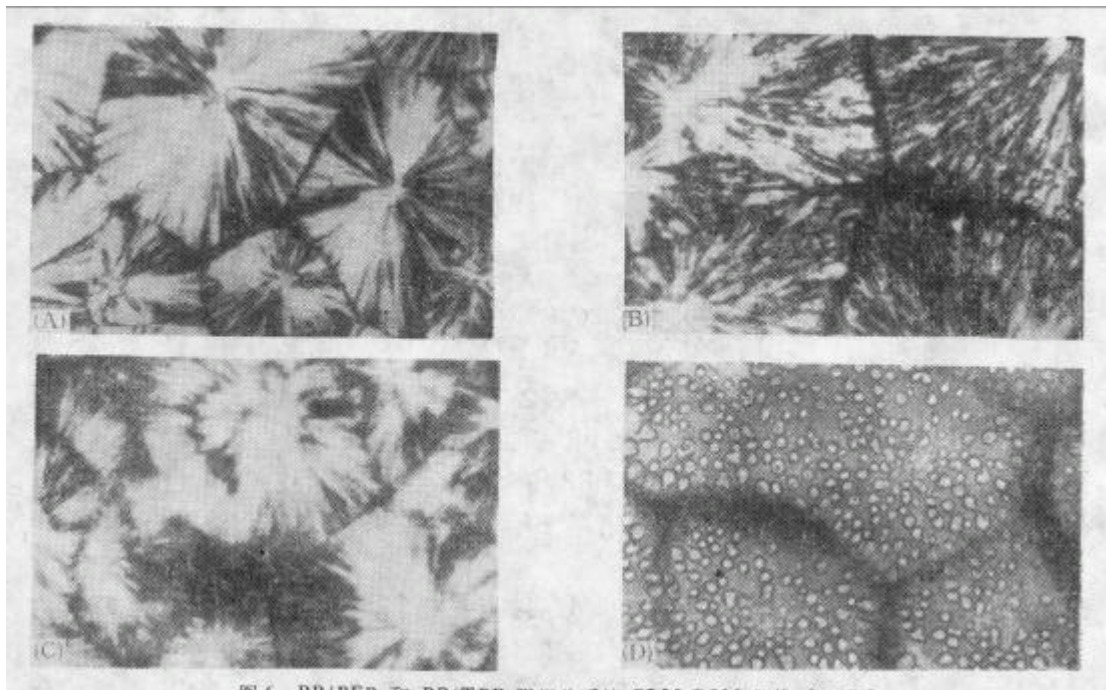


图6 PP/PER 和 PP/TPP 阻燃体系的 PLM、PCM 照片 ( $\times 250$ )  
(A) PP/PER(15%), (B) PP/TPP(15%) PLM;  
(C) PP/PER(15%), (D) PP/TPP(15%) PCM.

体系 PP/PER 明显。这一排挤现象在 Martuscelli 等研究 PP 与弹性体 EPM 的共混体系时也观察到<sup>[5]</sup>。有人认为添加剂在 PP 结晶时被排挤的程度, 与该添加剂在该体系结晶温度下的扩散速度有关。我们认为, 添加剂被排挤的现象, 在一定程度上可以反映添加剂与高分子基体的相容性。体系 PP/TPP 中阻燃剂 TPP 与 PP 基体的相容性较差, 在 PP 结晶时具有较高的迁移速度, 很容易被排挤在球晶外。在阻燃体系中, 这种排挤现象, 可以看做是阻燃剂在高聚物基体内的一个再分散过程, 它对材料的最终阻燃性能有一定的影响。

对这两个体系进行 SALS 观察, 其  $H_V$  散射图与“纯”PP 所呈现的图象基本相同, 即这两种阻燃剂的存在对其  $H_V$  散射不产生影响。

从 PLM 观察的结果看到, 阻燃 PP 体系 PP/APP 及 PP/TBE 中, 阻燃剂在 PP 结晶过程都具有异相成核作用。为了进一步证实这一结果, 我们用 DSC 对这些体系的 PP 结晶行为进行了进一步探讨。

DSC、DTA 等热分析方法, 是研究高聚物结晶现象的一种极为方便的手段, 通过样品在升、降温过程得到的熔融峰、结晶峰的位置、峰形和峰强, 可以得到样品的一些结晶特性参数<sup>[6]</sup>。对于加有异相成核剂的 PP 的结晶过程, Beck 等做过详细研究<sup>[6,7]</sup>。他们发现有效成核剂的存在, 可以大大升高非等温过程的结晶峰温  $T_c$ , 从而降低其非等温结晶的过冷度 ( $T_m - T_c$ ), 并使结晶度提高。图 7 是几个阻燃体系的 PP 熔融峰温, 结晶峰温  $T_c$  随阻燃剂含量的变化关系图。从图可以直观地看出, 加有阻燃剂 APP 和 TBE 的体系, 随着阻燃剂量的增加,  $T_m$  基本保持不变, 而  $T_c$  有所增加, 因而过冷度 ( $T_m - T_c$ ) 降

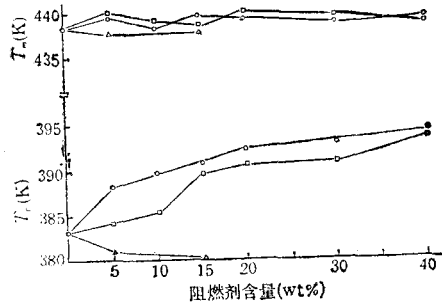


图 7 几种阻燃 PP 体系的  $T_m$  和  $T_c$  与阻燃剂含量关系  
—○—PP/APP; —□—PP/TBE; —△—PP/PER.

低。在另一体系 PP/PER 中, 阻燃剂的存在, 其  $T_m$ 、 $T_c$  的下降, 但  $T_c$  下降更明显, 因而过冷度 ( $T_m - T_c$ ) 是增加的。这一体系阻燃剂体现出对 PP 结晶有一定的阻碍作用。另外, 加有阻燃剂 APP 和 TBE 的两个体系, 其由 DSC 得到的熔融热焓  $\Delta H$  明显大于“纯”PP, 这说明这两个体系中, 阻燃剂的存在, 促使 PP 结晶度有所增加。这两个体系非等温结晶的过冷度和结晶度的变化均证实其中阻燃剂对 PP 结晶有很好的异相成核作用。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Jha, N. K., Misra, A. C. and Bajaj, P. J., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, 1984, 24, 69.  
[ 2 ] Padden, F. J. and Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479.  
[ 3 ] Keith, H. D., Padden, F. J., Walter, N. M. and Wychoff, H. W., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1485.  
[ 4 ] Rybnikar, F., *Polymer*, 1969, 10, 747.  
[ 5 ] Martuscelli, E., Silvestre, C., and Abate, G., *Polymer*, 1982, 23, 229.  
[ 6 ] Beck, H. N. and Ledbetter, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 2131.  
[ 7 ] Beck, H. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1967, 11, 673.

## STUDY ON CRYSTALLINE MORPHOLOGY OF FIRE RETARDANT-POLYPROPYLENE SYSTEMS

MA Dezhu, ZHANG Ruiyun and LUO Xiaolie

(*University of Science and Technology of China, Hefei*)

### ABSTRACT

The effects of fire retardants on PP crystalline morphology have been studied in fire retardant-polypropylene (FRPP) systems by wide angle X-ray diffractometry (WAXD), light microscopy (PLM and PCM), small angle light scattering (SALS) and differential scanning calorimetry (DSC). It was revealed that some fire retardants can act as nucleating agents in PP crystallization. some fire retardants can act as a barrier to PP crystallization, While some fire retardants are inert additives in FRPP systems.

According to PLM and PCM results. it appeared that PP crystallization process was a re-dispersion process of fire retardants in the FRPP systems.

**Key words** Polypropylene, Fire retardant, Crystalline morphology, Differential scanning calorimetry (DSC), Light microscopy (PLM and PCM), Small angle light scattering (SALS), Wide angle X-ray diffraction (WAXD)