

引用格式: 黄山, 刘炳艳, 田秀娟, 等. 聚磷酸酯阻燃剂对 PET 结晶行为及形态结构的影响[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(5): 45-51.

HUANG Shan, LIU Bingyan, TIAN Xiujuan, et al. Effect of polyphosphoester flame retardant on crystallization behavior and morphology of PET[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2018, 37(5): 45-51.

聚磷酸酯阻燃剂对 PET 结晶行为及形态结构的影响

黄 山, 刘炳艳, 田秀娟, 赵丽芬

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:采用共混法制备了不同磷含量的阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly (ethylene terephthalate), PET)样品, 差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)和 Avrami 方法研究了该阻燃体系的等温结晶动力学。原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、偏光显微镜(polarized optical microscopy, POM)和 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析了共混体系的晶体形貌、尺寸和结构。结果表明:阻燃剂的加入没有改变 PET 的成核机理, 其初级结晶均为二维盘状和三维球晶生长;少量阻燃剂的加入可以在 PET 中起到异相成核作用, 晶粒尺寸减小, 结晶速率加快。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚磷酸酯阻燃剂; 结晶动力学; Avrami 方法

中图分类号: TQ323

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2018)05-0045-07

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2018.05.007

Effect of Polyphosphoester Flame Retardant on Crystallization Behavior and Morphology of PET

HUANG Shan, LIU Bingyan, TIAN Xiujuan, ZHAO Lifen

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Flame retardant poly(ethylene terephthalate)(PET) with different phosphorus contents were prepared by melt blending. The isothermal crystallization kinetics of the flame retardant systems was first studied by using differential scanning calorimetry (DSC) and Avrami method. Then polarizing microscope (POM), atomic force microscope (AFM) and X-ray diffraction (XRD) were adopted to analyze the crystal morphologies, size and structure of the blending systems. The results show that the addition of flame retardant has not changed the nucleation mechanism of PET, whose primary crystallization is two-dimensional disk and three-dimensional spherulite growth and that the addition of small amounts of flame retardant has the effect of heterogeneous nucleation on PET and its main performance is to reduce the grain size and accelerate the crystallization rate.

Key words: poly(ethylene terephthalate); polyphosphoester flame retardant; crystallization kinetics; Avrami method

收稿日期: 2018-01-17

基金项目:国家自然科学基金项目(51503117)

作者简介: 黄山(1991—), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 主要从事高分子阻燃材料研究。

E-mail: huangshan_1991@foxmail.com

田秀娟(1979—), 女, 江苏徐州人, 实验师, 主要从事高分子阻燃材料研究, 本文通信作者. E-mail: txj79@sohu.com

聚对苯二甲酸乙二醇酯(poly (ethylene terephthalate), PET)是一种非常重要的合成材料,具有良好的耐疲劳性、耐摩擦性、耐老化性、电绝缘性,被广泛应用于合成纤维薄膜和工程塑料等领域^[1]。但是 PET 本身易燃,且为刚性链结构,玻璃化转变温度(T_g)较高、结晶速率较慢、成型周期较长,应用中受到限制。因此,研究提高 PET 的阻燃性能和结晶速率,改善其加工性能具有非常重要的意义^[2-5]。研究发现采用共混添加法制备阻燃 PET 样品既能提高 PET 的阻燃性能又能改善其结晶性能。最近合成的一种新型含磷聚合物(聚苯氧基膦酸(2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚)酯^[6],可作为 PET 较为理想的阻燃剂,当 PET 中分别添加 1% 和 3% 含量的阻燃剂时,极限氧指数可以达到 25% 和 28%,然而这种阻燃剂的加入对 PET 结晶性能的影响未见报道。

采用 DSC 方法研究了不同添加量阻燃剂对 PET 结晶行为的影响,结合 Avrami 方程对其进行了等温结晶动力学研究;POM、AFM 和 XRD 分析了 PET 和阻燃 PET 的形态结构,结果可为 PET 的耐热性以及物理-机械性能的改善提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),特性粘度: $0.64 \pm 0.01 \text{ dl/g}$,熔点 $\geq 260 \text{ }^\circ\text{C}$,佛塑科技有限公司;聚苯氧基膦酸(2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚)酯(结构见图 1),实验室自制。

1.2 阻燃 PET 样品制备

阻燃剂添加量为 0、1% 和 3% 的 PET 样品分别标记为 P0、P1 和 P3。将阻燃剂与 PET 在 120 °C 下真空干燥 12 h,分别将 1% 和 3% 的阻燃剂进行预混合,然后通过双螺杆挤出机共混挤出,冷却、切粒、干燥(120 °C 下真空干燥 12 h)。

1.3 测试与表征

1.3.1 双螺杆挤出机

将阻燃剂与 PET 在 100 °C 干燥 24 h,按比例采用 TE-35 型双螺杆挤出机(南京科亚化工装备有限公司)共混挤出。

1.3.2 差式扫描量热仪

采用 DSC1 型热分析仪(瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行测试, In 和 Zn 校正仪器, N_2 气氛,气体流速为 50 mL/min。升温速率为 20 K/min,样品从室温加热到 280 °C,恒温 5 min(消除热历史),快速降温至设定的等温结晶温度 T_c (210、212、214、216 °C),在此温度下恒温一定时间,直至结晶完全,记录结晶曲线。

1.3.3 偏光显微镜

采用日本尼康公司生产的 Nikon Optiphot-2 型偏光显微镜。干燥后的样品置于两片盖玻片之间,放在 280 °C 的热台上保温 3 min,并加压使其铺展开,迅速将样品移至 200 °C 的烘箱中保温 30 min,冷却后进行观察。

1.3.4 原子力显微镜

采用 Bruker Multimode 8 型号设备,测试模式 tapping mode。干燥后的样品溶于四氯乙烷与苯酚 1:1 的混合溶液中,浓度为 10 mg/mL,待完全溶解后将溶液滴于盖玻片上,60 °C 恒温 2 h,然后放在 280 °C 的热台上保温 3 min,迅速置于 200 °C 烘箱恒温结晶 2 h,冷却后在 AFM 下进行观察。

1.3.5 X 射线衍射测试

采用日本理学 D/max 2500PC 型衍射仪,Cu 钨 K_α 辐射,Ni 滤波,管电压为 4 kV,管电流为 30 mA。扫描范围为 5~50°,扫描速度 4 °/min。

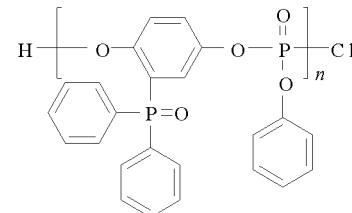


图 1 阻燃剂结构式

Fig. 1 Chemical structure of flame retardant

2 结果与讨论

2.1 PET 与阻燃 PET 等温结晶动力学

图 2 为 PET 和阻燃 PET 分别在 210、212、214、216 °C 的等温结晶曲线图。可以观察到,随着结晶温度(T_c)的升高,纯 PET 和阻燃 PET 的结晶峰均明显右移,峰值温度明显升高,峰形也变宽。这说明随着温度的升高,结晶需要的时间均延长,样品结晶速率下降。分析原因应该是 T_c 的升高,促使 PET 分子热运动变得更加剧烈,晶核不容易形成,或者是已经形成的晶核不稳定,很容易被剧烈的热运动所破坏,不利于 PET 分子链进入晶格规整排布。而加入阻燃剂的 P1 和 P3 样品,不同温度下的结晶时间明显低于不加阻燃剂的 P0 样品;说明阻燃剂的加入,在 PET 中起到了异相成核的作用,有利于 PET 分子围绕阻燃剂分子有序排列凝聚,分子链段更容易结晶,结晶速率加快^[7]。

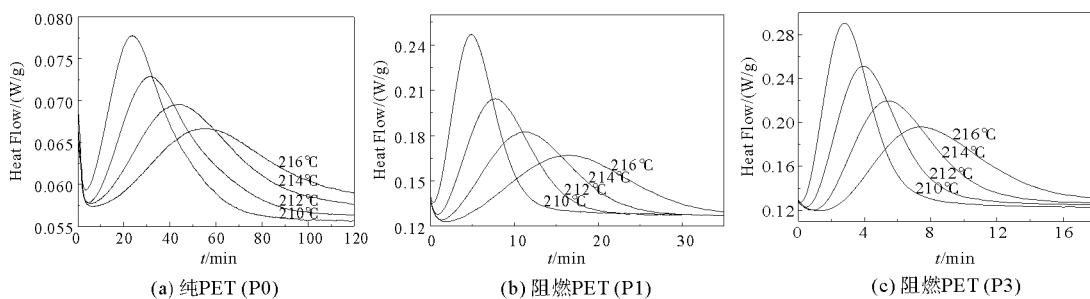


图 2 PET 和阻燃 PET 不同温度的等温结晶曲线

Fig. 2 Isothermal crystallization curves of PET and flame retardant PET at different temperatures

结晶可以反映高聚物内部结构的变化,而 Avrami 方程^[8-9]是研究聚合物等温结晶过程常用的方法,其形式为

$$X_t = 1 - \exp(-K \cdot t^n), \quad (1)$$

其中: X_t 为样品在 t 时刻的结晶度; n 为 Avrami 指数,其值大小与晶体成核机理和生长方式有关; K 为结晶速率常数。Avrami 指数^[10]取值是基于成核及其生长过程,纤维(一维)生长, n 为 1 或 2;盘状(圆板)二维生长, n 为 2 或 3;球晶三维生长, n 为 3 或 4。

图 3 为 PET 和阻燃 PET 分别在 210、212、214 和 216 °C 的相对结晶度与时间的曲线。当 $X_t = 1/2$ 时,可以得到半结晶时间,即

$$t_{0.5} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (2)$$

不同结晶温度下 PET 和阻燃 PET 结晶 50% 所需的时间 $t_{0.5}$ 列于表 1 中。

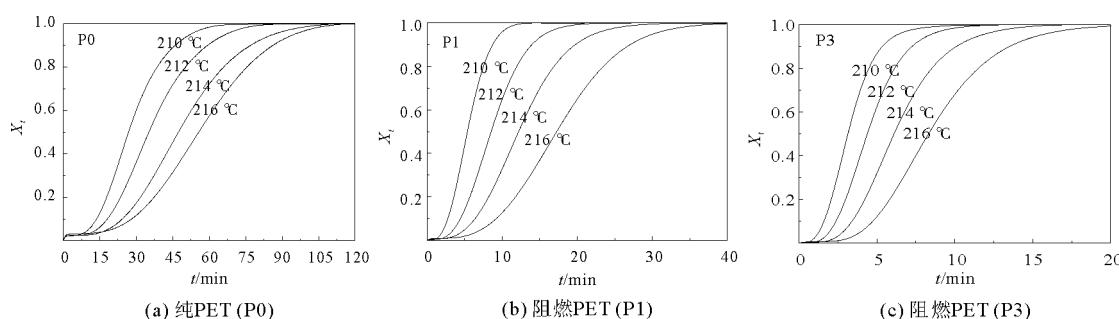


图 3 不同温度下相对结晶度与时间的曲线

Fig. 3 Plots of the relative crystallinity degree versus the crystallization time at different temperatures

由图 3 可以看出, P0、P1 和 P3 相对结晶度曲线均呈现比较完整的 S 形。对于同一样品, 随着结晶温度的升高, X_t 曲线向右移动, 表现出明显的快速初级结晶和缓慢的次级结晶过程。此外, 随着结晶温度的升高, 曲线斜率明显减小, 结晶速率也有所下降。对比表 1 发现, 阻燃 PET(P1、P3) 到达半结晶所用的时间 $t_{0.5}$ 明显缩短, 此变化趋势与 DSC 放热曲线的变化趋势相符。

表 1 PET 和阻燃 PET 等温结晶动力学参数

Tab. 1 Isothermal crystallization kinetics parameters of PET and flame retardant PET by Avrami fit

Sample	$T_c/^\circ\text{C}$	n	K/min^{-n}	$t_{0.5}/\text{min}$
P0	210	2.10	6.93×10^{-4}	26.83
	212	2.20	2.75×10^{-4}	35.17
	214	2.70	2.08×10^{-5}	47.35
	216	2.80	8.96×10^{-6}	55.70
P1	210	2.46	1.11×10^{-2}	5.37
	212	2.68	2.22×10^{-3}	8.53
	214	2.95	4.33×10^{-4}	12.20
	216	2.95	1.55×10^{-4}	17.28
P3	210	2.21	5.49×10^{-2}	3.15
	212	2.76	1.16×10^{-2}	4.40
	214	3.32	1.67×10^{-3}	6.15
	216	3.80	2.23×10^{-4}	8.30

对式(1)等号两侧取对数, 可得 Avrami 方程的线性形式^[11]:

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K + n \log t. \quad (3)$$

$\log[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\log t$ 作图, 所得直线的斜率为 n , 截距为 $\log K$, 相关动力学参数列于表 1。

从图 4 可以看出, P0、P1 和 P3 初级结晶均具有良好的线性关系。 n 值反映聚合物一次结晶成核和生长情况, n 值越大, 说明结晶越完善^[12]。P0、P1 和 P3 的 n 值分别为 2.1~2.8, 2.4~2.9 和 2.2~3.8, 结晶的 n 值在 2~4 之间, 这说明 PET 和阻燃 PET 初级结晶主要是二维盘状生长和三维球状生长^[11]。此外阻燃剂的加入, 使 PET 的 n 值略有增加, 这也说明阻燃剂对 PET 的成核机理和生长方式有一定影响^[7]。对于同一样品, 随着结晶温度的提高, 结晶速率常数 K 均逐渐减小; 而在相同结晶温度下, P1 和 P3 的结晶速率常数 K 却有所提高, 半结晶时间降低, 这也证明阻燃剂的加入促进 PET 的成核和结晶, 提高了 PET 的结晶速率。

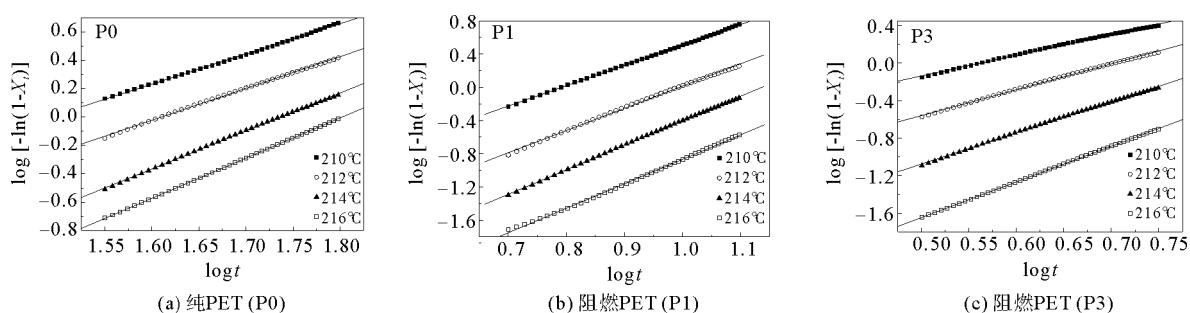


图 4 不同温度的 Avrami 曲线

Fig. 4 Avrami plots for P0, P1 and P3 at different temperatures

2.2 PET 和阻燃 PET 结晶形貌

图 5 为 PET 和阻燃 PET 在 200 °C 结晶的偏光显微镜(POM)图,可以发现纯 PET 的晶粒排列比较规整、细密,分布较为均匀,而加入阻燃剂的 P1 和 P3 体系晶粒尺寸明显减小。因 POM 放大倍数的限制,无法清晰观察到阻燃 PET 的晶粒形貌,使用 AFM 进行观察。图 6 中为 PET 和阻燃 PET 在 200 °C 结晶的 AFM 图。可以清晰观察到 P0、P1 和 P3 均为规整的球晶结构,且大小均匀。阻燃剂为 1% 的 P1 样品球晶略小于 P0,阻燃剂为 3% 的 P3 球晶尺寸明显减小,这与 POM 观察到的结果相一致,也说明了阻燃剂的添加可以起到细化球晶的作用。

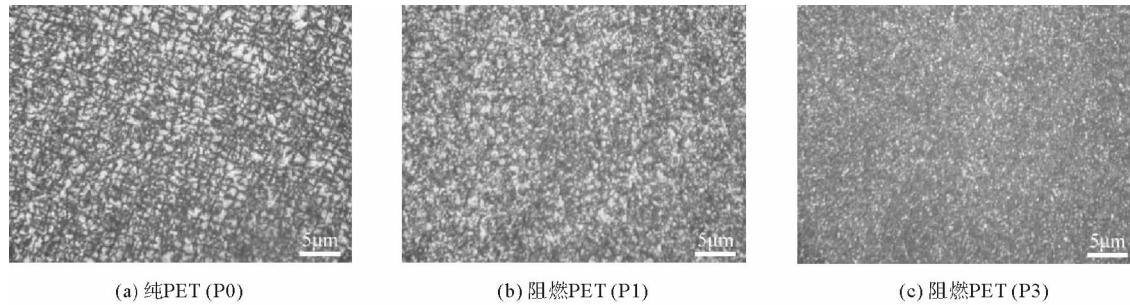


图 5 PET 和阻燃 PET 偏光显微镜图(200 °C, 0.5 h)

Fig. 5 Polarized optical micrographs of PET and flame retardant PET at 200 °C for 0.5 h

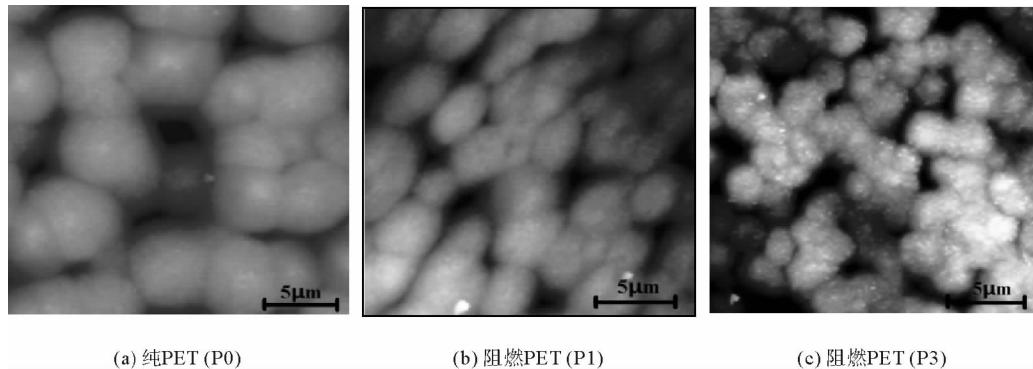


图 6 PET 和阻燃 PET 原子力显微镜图(200 °C, 2 h)

Fig. 6 Atomic force microscope pictures of PET and flame retardant PET at 200 °C for 2 h

2.3 PET 和阻燃 PET 的 XRD 分析

图 7 为 PET 及阻燃 PET 的 XRD 图。从图中可以看出 P0, P1 和 P3 在 16°、18°、21°、23°、26° 分别对应一个衍射峰,对比 PDF 卡片(50-2275),对应的晶面指数分别为(0-11)、(010)、(-111)、(-110)、(100),PET 属于三斜晶系,分子构型接近平面^[13]。由图 7 可以看出,加入不同量的阻燃剂后,PET 衍射峰的位置并没有发生变化,说明阻燃剂的加入并没有改变 PET 的晶胞类型。

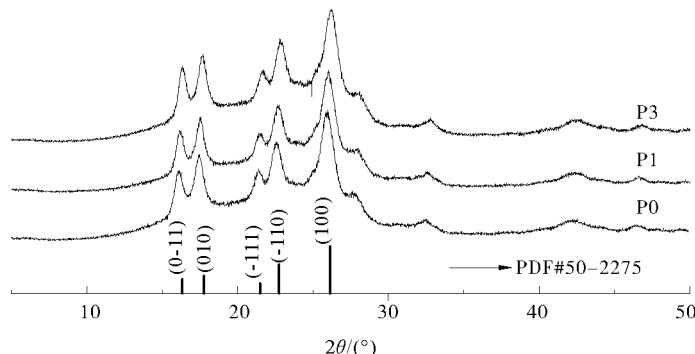


图 7 PET 及阻燃 PET 的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns for PET and flame retardant PET

采用 JADE 软件^[14]对 P0、P1 和 P3 的 X 射线衍射峰进行分析,并采用 Scherrer 公式对各参数进行计算,得到垂直于晶面的平均晶粒尺寸 l_{hkl} 和总结晶度 X_{all} 。

$$l_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (4)$$

$$X_{\text{all}} = \frac{I_c}{I_c + K I_A} \circ \quad (5)$$

其中: l_{hkl} 为沿垂直于晶面(hkl)方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数,通常为 0.89; λ 为入射 X 射线波长,0.154 06 nm; θ 为布拉格衍射角,(°); β 为衍射峰的半高峰宽(rad), I_c 为结晶峰的衍射强度; I_A 为非晶峰的衍射强度, K 为晶态部分与非晶态部分单位重量的相对散射系数,1.401 9。

运用上述公式便能计算出垂直于晶面(0—11)、(010)、(—111)、(—110)、(100)的平均晶粒尺寸 X_s 以及 P0, P1 和 P3 对应的结晶度 X_{all} ,详细数据列于表 2 中。

表 2 PET 及阻燃 PET 的 XRD 数据
Tab. 2 XRD data of P0, P1 and P3

Sample	hkl	$2\theta/(^\circ)$	β	X_s/nm	$X_{\text{all}}/\%$
P0	0—11	16.22	0.50	16.3	0.42
	010	17.56	0.53	15.6	
	—111	21.48	0.35	24.5	
	—110	22.66	0.58	14.2	
	100	26.06	0.71	11.6	
P1	0—11	16.32	0.54	15.1	0.42
	010	17.70	0.51	16.0	
	—111	21.66	0.59	13.8	
	—110	22.82	0.51	16.3	
	100	26.22	0.73	11.3	
P3	0—11	16.16	0.59	13.9	0.44
	010	17.54	0.51	16.2	
	—111	21.42	0.19	19.6	
	—110	22.80	0.56	14.7	
	100	26.08	0.72	11.4	

分析表 2 发现,阻燃剂的加入,使得 P1 和 P3 共混体系的平均晶粒尺寸发生了明显变化,尤其在(0—11)、(010)和(100)晶面。阻燃剂的添加量增大,平均晶粒尺寸呈现减小的趋势,这与 POM 和 AFM 的研究结果相一致。而总结晶度 X_{all} 也在阻燃剂加入量为 3% 时,明显大于 PET,呈现与晶粒尺寸相反的变化趋势。阻燃剂的分子量与特性粘度同 PET 相比是很小的,当添加阻燃剂时,会一定程度地稀释 PET,提高了 PET 链段的运动能力,使体系的结晶变的完善、结晶度提高。

3 结论

1) PET 和阻燃 PET 的等温结晶行为均依赖于结晶温度的变化,对于同一样品,结晶温度升高,结晶速率下降,结晶时间延长。

2) Avrami 方法研究发现,阻燃剂的加入并未改变 PET 的成核机理,初级结晶以二维盘状和三维球状生长为主。

3) POM、AFM 和 XRD 结果表明,少量阻燃剂的加入可以起到细化球晶,降低平均晶粒尺寸的作用。

参考文献:

- [1]司明,丁率,郝建薇,等.纳米 Sb₂O₃与次磷酸铝阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯协同作用研究[J].高分子学报,2013(12):1483-1491.
- SI Mingming, DING Lv, HAO Jianwei, et al. Synergistic effect of nano-Sb₂O₃ and aluminium phosphinate on flame retardancy of PET[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(12):1483-1491.
- [2]熊煦,龚方红,施海华,等.LLDPE/SEBS-g-MAH 体系的等温结晶动力学[J].化工学报,2010,61(1):249-254.
- XIONG Xu, GONG Fanghong, SHI Haihua, et al. Study on isothermal crystallization kinetics of PET/PEN/nucleating agents blend system[J]. CIESC Journal, 2010, 61(1):249-254.
- [3]CAI D,ZHANG Y,CHEN Y M. Effect of organic modification of SiO₂ on non-isothermal crystallization of PET in PET/SiO₂ nano-composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2007, 16(12):851-859.
- [4]CHEN L, BIAN X C, YANG R, et al. PET in situ composites improved both flame retardancy and mechanical properties by phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyester with aromatic ethermoiety[J]. Composition Science Technology, 2012, 72:649-655.
- [5]王忠卫,刘炳艳,田秀娟,等.新型含磷阻燃剂阻燃 PET 热稳定性研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2016,35(2):86-93.
- WANG Zhongwei, LIU Bingyan, TIAN Xiujuan, et al. Thermal stability of novel phosphorus containing flame retardant PET[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2016, 35(2):86-93.
- [6]田秀娟,王进进,王忠卫,等.聚磷酸酯阻燃剂的合成及阻燃聚对苯二甲酸乙二醇酯的性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(1):18-23.
- TIAN Xiujuan, WANG Jinjin, WANG Zhongwei, et al. Synthesis and properties of polyphosphoester flame retardant poly(ethylene terephthalate) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(1):18-23.
- [7]徐晓多,刘锐,李桂娟. PET/PEN/成核剂共混物的等温结晶动力学[J].合成树脂及塑料,2016,33(1):61-64.
- XU Xiaoduo, LIU Rui, LI Guijuan. Study on isothermal crystallization kinetics of PET/PEN/nucleating agents blend system [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(1):61-64.
- [8]AVRAMI, GRANULATION M. Phase change, and microstructure kinetics of phase change III[J]. Journal Chemistry Physical, 1941, 9(2):177-184.
- [9]AVRAMI M. Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei[J]. Journal of Chemical Physics, 1940, 8(2):212-224.
- [10]JEZIORNY A. Isothermal crystallization kinetics study on the base theroy[J]. Polymer, 1978, 19(10):1142-1144.
- [11]王玉忠,吴大诚.用 DSC 研究阻燃 PET 的结晶性和结晶动力学[J].高分子学报,1993(8):497-500.
- WANG Yuzhong, WU Dacheng. Studies on the crystallizability and crystallization kinetics of flame retardant PET by DSC [J]. Acta Polymerica Sinica, 1993(8):497-500.
- [12]李乃祥,樊云婷,潘小虎.聚对苯二甲酸乙二醇酯/石墨烯纳米复合材料结晶行为研究[J].合成技术及应用,2017,32(4):6-9.
- LI Naixiang, FAN Yunting, PAN Xiaohu. Study on crystallization behaviors of poly(ethylene terephthalate)/graphene nanocomposites[J]. Synthetic Technology and Application, 2017, 32(4):6-9.
- [13]胡小明.成核剂对 PET 结晶行为及形态结构影响的研究[D].武汉:湖北工业大学,2010.
- [14]DU X H,WANG Y Z,CHEN X T,et al. Properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester/poly(ethylene terephthalate) blends[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88:52-56.

(责任编辑:吕海亮)