

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.025

离子液体增容 PP/PBT 共混物

田银彩¹,李世瑞¹,胡少辉²

(1. 河南工程学院材料工程学院,河南省稀土复合材料国际联合实验室,郑州 451191; 2. 山东省塑料研究开发中心,济南 250002)

摘要: 为了改善聚丙烯 (PP) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的相容性,以离子液体 (ILs) 为增容剂采用双螺杆挤出机和注塑机制备 PP/PBT/ILs 共混物。研究不同离子液体含量对 PP 和 PBT 共混物晶体结构、热行为、断面形貌和力学性能的影响。研究表明,ILs 的添加并未使 PP/PBT 体系产生新的晶型,PP 和 PBT 的熔融温度未出现明显变化,二者的结晶度随着 ILs 含量的增加先增大后减小,ILs 的添加使得 PP 的结晶温度降低,而 PBT 的结晶温度升高;当 ILs 质量分数为 10%,两者的相界面变得模糊,相容性得到明显改善,拉伸强度和断裂伸长率均达到最大,两者分别为 52.33 MPa 和 164.28%,与 PP/PBT 共混物相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 73.7% 和 247.68%。

关键词: 聚丙烯;聚对苯二甲酸丁二酯;离子液体;相容性;力学性能

中图分类号: TQ322. **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0128-05

PP/PBT Blends Compatibilized by Ionic Liquids

Tian Yincui¹, Li Shirui¹, Hu Shaohui²

(1. College of Materials Engineering, Henan International Joint Laboratory of Rare Earth Composite Materials, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China; 2. Plastics Research and Development Center of Shandong Province, Jinan 250002, China)

Abstract: In order to improve the compatibility of polypropylene (PP) and polybutylene terephthalate (PBT), PP/PBT/ionic liquids (ILs) dumbbell splines were prepared by twin-screw extruder and injection molding machine using ILs as compatibilizers. The effects of different ILs contents on the crystal structure, thermal behavior, cross-sectional morphology and mechanical properties of PP/PBT blends were studied. The results show that the addition of ILs did not produce new crystal forms in PP/PBT blends, and the melting temperatures of PP and PBT do not change significantly. The crystallinity of PP and PBT increases and then decreases with the increase of ILs content. The addition of ILs reduced the crystal temperature of PP, while the crystal temperature of PBT increases. When the ILs content is 10%, the phase interface became blurred, the compatibility is significantly improved. The tensile strength and elongation at break reached maximum, which are 52.33 MPa and 164.28%, respectively. Compared with PP/PBT blends, they increase by 73.7% and 247.68%, respectively.

Keywords: polypropylene; polybutylene terephthalate; ionic liquids; compatibility; mechanical property

由于聚丙烯 (PP) 价格低廉、易于加工及性能优良,被广泛应用于包装、汽车、建材等领域。聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 具有结晶速度快、力学性能优良、耐化学腐蚀性好等优点,广泛应用于工程塑料领域。聚合物共混是一种简单有效地开发多功能及性能优良高分子的有效途径。而 PP 和 PBT 属于热力学不相容体系,采用 PBT 作为分散相提高 PP 的强度、耐热等性能首要解决的是相容性问题。目前主要是采用甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝乙烯-辛烯共

聚物 (POE-g-GMA)^[1-3],马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH)^[4]、离聚物^[5-8]作为增容剂。

离子液体作为绿色溶剂,由于具有无蒸汽压、热稳定性和溶解性好等优点被广泛应用于很多领域,尤其是作为增塑剂被应用于材料加工方面。目前,很少有文献报道 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 (ILs) 作为增容剂用于聚合物共混^[9-10],笔者采用 ILs 作为增容剂改善 PP 和 PBT 的相容性,研究不同 ILs 含量对 PP/PBT 共混物结构和性能的影响。

通信作者:田银彩,博士,讲师,研究方向为高性能纤维及复合材料 E-mail: tianyincui@126.com

收稿日期:2020-10-12

引用格式:田银彩,李世瑞,胡少辉.离子液体增容 PP/PBT 共混物[J].工程塑料应用,2020,48(12):128-132.

Tian Yincui, Li Shirui, Hu Shaohui. PP/PBT Blends Compatibilized by Ionic Liquids[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 128-132.

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 2348TX, 胶粒, 巴斯夫股份有限公司;

PBT: B4040G6, 胶粒, 巴斯夫股份有限公司;

ILs: 分析纯, 上海成捷化学有限公司。

1.2 主要设备及仪器

螺杆挤出机: SJSZ-10A 型, 武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

注塑机: SZS-15 型, 武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8ADVANCE 型, 德国 Bruker 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 250 型, 捷克 FEI 公司;

拉伸机: 5965 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

PBT 在 70℃ 下干燥 8 h, 然后按比例称取一定量 PP, PBT 和 ILs, 最后采用搅拌机将三者混合均匀, 其中 PP 与 PBT 质量比控制为 8:2, ILs 质量分数为 0%, 5%, 10%, 15% 和 20%。

采用挤出机将共混物熔融挤出, 再注射成哑铃形样条其中双螺杆进料段、压缩段和计量段的温度分别为 215, 220, 230℃, 螺杆转速为 15 r/min, 注塑压力为 0.6 MPa, 料筒温度为 240℃, 注射时间为 4 s, 保压压力为 0.3 MPa, 保压时的温度为 40℃, 保压时间为 20 s。

1.4 性能测试

利用 XRD 测试 PP/PBT/ILs 样条的晶体结构。其中采用 Cu 靶, 测试电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 10°~30°。

采用 DSC 测试 PP/PBT/ILs 样条的热行为。氮气作为保护气体, 以 10℃/min 的扫描速率在 40~240℃ 做升降温扫描。

采用以下公式计算结晶度 X_c :

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

式中: ΔH_m ——PP 和 PBT 样品各自的熔融焓值, J/g;

ΔH_m^0 ——PP 和 PBT 理论上 100% 结晶的熔融焓值, 分别为 207, 145 J/g;

α ——PP 和 PBT 的质量分数。

SEM 表征: 将样条置于液氮中淬断, 然后将断

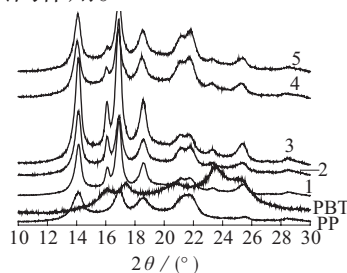
面置于样品台上进行喷金处理, 测试电压为 15 kV, 放大倍数 5000 倍。

拉伸性能按照 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 20 mm/min, 每个样测 5 个数据。

2 结果与讨论

2.1 PP/PBT/ILs 共混物晶体结构

PP 常见有 α , β 和 γ 三种晶型^[11]。目前, β 型等规 PP 由于具有优异的热性能和力学性能成为研究的热点。采用 XRD 法研究 ILs 的添加对 PP 和 PBT 共混物晶体结构的影响。PP/PBT/ILs 共混物的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 纯 PP 属于 α 晶型, 在 2θ 为 14.0°, 16.8°, 18.5° 和 21.6° 处的特征峰分别归属于 (110), (040), (130) 和 ($\bar{1}$ 31) 晶面。而对于 PP/PBT 和 PP/PBT/ILs 共混物, 在 $2\theta=16.0^\circ$ 处出现一个新峰, 属于 β 晶型的 (300) 晶面。 β 晶型只能通过添加 β 成核剂^[12]、温度梯度和熔体的剪切或拉伸^[13]等途径来获得。据文献^[13-14]报道, β 晶型主要是在 PP 和尼龙 6 (PA6) 不同结晶温度与注塑过程中剪切流场的共同作用下形成。所以, 对于 PP/PBT 和 PP/PBT/ILs 共混物而言, PP 中 β 晶型的形成也可能是由于 PP 和 PBT 不同的结晶温度以及加工过程中受剪切流场这两种因素共同作用。



ILs 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

图 1 PP, PBT 及不同 ILs 质量分数的 PP/PBT/ILs 共混物的 XRD 谱图

另外, 纯 PBT 在 2θ 为 16.1°, 17.4°, 20.4°, 23.1° 和 24.8° 处的特征衍射峰分别归属于 (0 $\bar{1}$ 1), (010), ($\bar{1}$ 02), (100) 和 ($\bar{1}$ 11) 晶面^[15-16]。与纯 PBT 和 PP/PBT 共混物的曲线对比可知, PP/PBT/ILs 共混物的曲线未出现新的特征峰, 仅是 PP 与 PBT 特征峰的叠加, 说明 ILs 的添加没有使 PP 和 PBT 产生新的晶型。

2.2 PP/PBT/ILs 共混物热行为

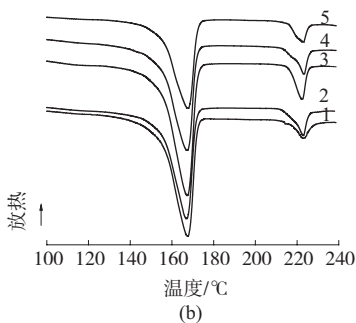
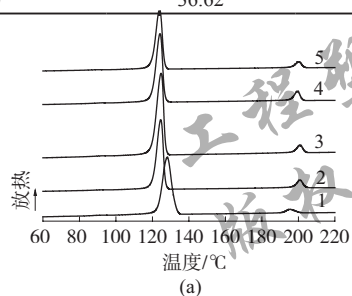
图 2 为 PP/PBT/ILs 共混物的结晶和熔融曲线。由图 2a 可知, 在 128.2℃ 和 195.1℃ 处出现分别属于 PP 和 PBT 的结晶峰。由于 ILs 属于极性分子,

而PP和PBT分别属于非极性聚合物和极性聚合物,所以ILs的添加对PBT的影响更显著。随着ILs含量的增加,PP的结晶温度逐渐降低,这主要是有两方面因素影响,一方面ILs作为成核剂使PP易于结晶,另一方面因为PP作为连续相,而PBT作为分散相,阻碍了PP分子链的运动,使其难以结晶,其中后者占主导作用,因此,PP的结晶峰向低温方向偏移;而PBT的结晶温度随ILs含量增加逐渐增加,是由于ILs对PBT具有成核作用,使其易于结晶,所以PBT的结晶峰向高温方向偏移。

表1为PP/PBT/ILs共混物的结晶度。图2为PP/PBT/ILs共混物的DSC曲线。

表1 PP/PBT/ILs共混物的结晶度

ILs 质量分数 / %	结晶度 / %	
	PP	PBT
0	37.92	13.7
5	39.26	16.36
10	49.03	23.67
15	38.56	11.31
20	36.62	5.91



ILs质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%; 5—20%

a—结晶; b—熔融

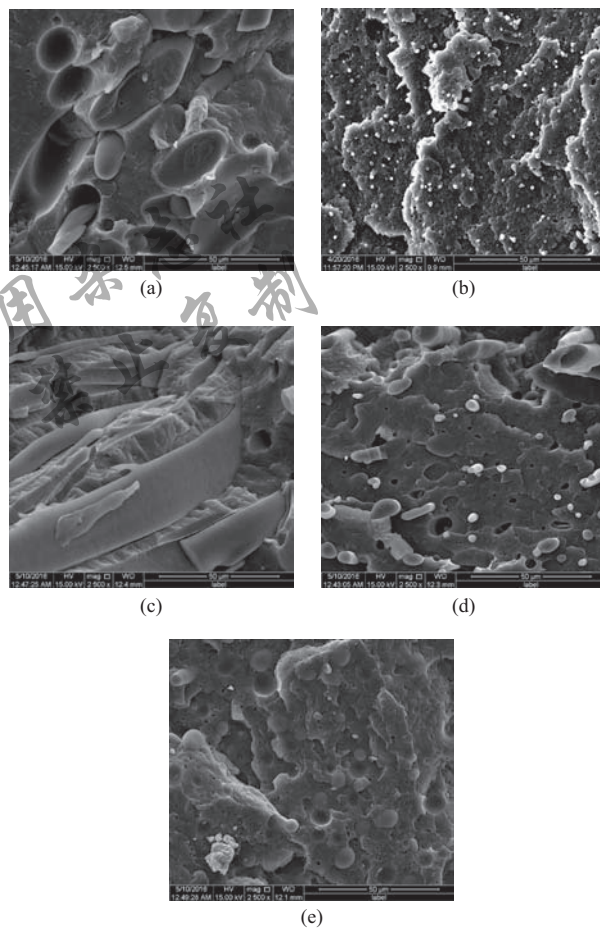
图2 不同ILs质量分数的PP/PBT/ILs共混物的DSC曲线

由图2b和表1可知,在167.5℃和222.7℃处出现分别属于PP和PBT的熔融峰,随着ILs含量的增加,PP和PBT的熔融温度没有出现明显变化,只是结晶度出现先增大后减小的趋势,当ILs质量分数为10%时,PP和PBT的结晶度均最大。ILs的添加对PP/PBT共混物的结晶相结构影响不大,所

以熔融温度变化不大,少量ILs的加入能起到成核作用,使PP和PBT的结晶度均增大,当ILs含量较多时,ILs中的离子出现团聚现象,使二者结晶度降低。

2.3 PP/PBT/ILs共混物断面形貌

图3为PP/PBT/ILs共混物断面的SEM照片。由图3a的断面形貌可知,PP和PBT存在明显相界面,主要是由于PP为非极性物质,而PBT为极性物质,二者相容性不好,液氮淬断时作为分散相的PBT易从连续相PP中拔出,出现明显相界面。



ILs质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图3 PP/PBT/ILs共混物的SEM照片

由图3b可看出,添加质量分数5%的ILs后,分散相PBT的粒径明显减小,分布更加均匀。由图3c可知,添加质量分数10%的ILs使得二者相界面模糊,主要是因为一方面ILs中阳离子咪唑环中的N⁺可以与PBT中的羰基氧相互作用,另一方面咪唑环中的烷基可以与PP有一定的相容性^[9],二者共同作用使得ILs的添加明显降低了PP和PBT的界面张力,改善了二者的相容性。

由图 3d 和图 3e 可知,随着 ILs 含量的进一步增加,分散相 PBT 的粒径逐渐增大,主要是因为 ILs 含量高时,ILs 容易聚集^[17],分散不均匀,降低其增容效果。

2.4 PP/PBT/ILs 共混物拉伸性能

表 2 为 PP/PBT/ILs 共混物的力学性能。由表 2 可知,拉伸强度和断裂伸长率均随 ILs 含量的增加先增大后减小。当 ILs 质量分数为 10% 时,拉伸强度和断裂伸长率出现极大值,分别为 52.33 MPa 和 164.28%,与 PP/PBT 共混物相比,两者分别提高了 73.7% 和 247.68%。这主要是因为共混物的强度除了受基体本身的强度决定外,主要是由界面强度决定,而 PP 和 PBT 属于热力学不相容体系,界面强度低,所以拉伸强度和断裂伸长率低;添加 ILs 后 ILs 中咪唑环上的 N⁺ 与 PBT 中的羰基氧发生络合作用,而咪唑环上的烷基链与 PP 相容,ILs 作为“桥梁”,改善了两者的相容性,另外 ILs 中的 Cl⁻ 由于体积小可以游离在聚合物分子链间,起到增塑作用,因此可以使共混物的断裂伸长率显著增加;当 ILs 质量分数超过 10% 后,ILs 由于离子间相互作用很容易发生聚集,降低其分散性,“桥梁”作用不能有效发挥,而且聚集起来也容易产生应力集中点,所以使其拉伸强度和断裂伸长率降低。

表 2 PP/PBT/ILs 共混物的拉伸性能

ILs 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
0	30.13 ± 0.35	47.25 ± 3.28
5	41.22 ± 0.27	71.05 ± 2.74
10	52.33 ± 0.16	164.28 ± 1.38
15	39.81 ± 0.24	54.01 ± 2.13
20	29.04 ± 0.38	33.11 ± 4.49

3 结论

(1) ILs 的添加未使 PP/PBT 共混物出现新的晶型,仅是 PP 和 PBT 特征峰的叠加,PP 和 PBT 的熔融温度未出现明显变化,只是随着 ILs 含量的增加 PP 和 PBT 的结晶度均出现先增加后降低的趋势,而 PP 的结晶温度向低温偏移,PBT 的结晶温度向高温偏移。

(2) ILs 的添加使得分散相 PBT 的粒径减小,分布更均匀,当 ILs 质量分数为 10% 时,PP 和 PBT 的相容性得到明显改善,当 ILs 质量分数高于 10% 后,由于 ILs 的聚集现象使得两者的相容性降低。

(3) 随着 ILs 含量的增加拉伸强度和断裂伸长率均先增大后减小,当 ILs 质量分数为 10% 时,拉伸强度和断裂伸长率出现极大值,分别为 52.33 MPa

和 164.28%,与 PP/PBT 共混物相比,拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 73.7% 和 247.68%。

参考文献

- [1] 孟东伟,曹长林,黄宝铨,等. PBT/POE-g-GMA 共混体系结晶性能和流变行为研究 [J]. 中国塑料,2015,29(2):32-39.
Meng Dongwei, Cao Changlin, Huang Baoquan, et al. Study on crystallization and rheological behaviors of PBT / PP / POE-g-GMA blends[J]. China Plastics, 2015, 29(2):32-39.
- [2] 邵凤姣,赖昂,贾清秀,等. 增容剂对 PBT/PP 共混物结构性能的影响 [J]. 塑料,2016,45(1):12-17.
Shao Fengjiao, Lai Ang, Jia Qingxiu, et al. Effect of compatibilizers on structure and properties of PBT / PP blends[J]. Plastics, 2016, 45(1):12-17.
- [3] 曹亚南,张玉芳. 增容剂对聚对苯二甲酸丁二酯 / 聚丙烯共混体系相形态、热稳定性与流变性能影响研究 [J]. 化工新型材料, 2019,47(6):147-153.
Cao Yanan, Zhang Yufang. Influence of compatibilizer on phase morphology and thermal stability and rheological property of PBT / PP blend[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(6):147-153.
- [4] 杨向新. PP/PBT/PP-MAH 共混纤维相容性的研究 [J]. 合成纤维,2000,29(3):9-12.
Yang Xiangxin. A study on compatibility of blend of PP / PBT / PP-MAH[J]. Synthetic Fiber, 2000, 29(3):9-12.
- [5] 刘佑习,张有勇,冯汇,等. 离聚物 Surlyn 对 PBT/PP 共混体系的力学性能及形态结构的影响 [J]. 功能高分子学报,1997, 10(12):498-503.
Liu Youxi, Zhang Youyong, Feng Hui, et al. Effect of Surlyn on the mechanical properties and morphology of PBT / PP blends[J]. Journal of Functional Polymers, 1997, 10(12):498-503.
- [6] 徐新宇,张宝砚,王鲁霞,等. 含磺酸基的液晶离聚物在 PBT/PP 共混体系中的增容作用 [J]. 高分子材料科学与工程,2010, 26(3):68-72.
Xu Xinyu, Zhang Baoyan, Wang Luxia, et al. Compatibilization of PBT/PP blends by adding liquid crystalline ionomer with sulfonic group[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(3):68-72.
- [7] 徐新宇. 含羧酸基团的液晶聚合物在 PBT/PP 共混体系的增容增强作用 [J]. 石油化工高等学校学报,2010,23(2):1-4.
Xu Xinyu. Compatibilization and strengthen of PBT / PP blends by adding liquid crystalline polymer with carboxylic group[J]. Journal of Petro Chemical Universities, 2010, 23(2):1-4.
- [8] 徐新宇,张宝砚,顾卫敏,等. 含不同离子的液晶离聚物对 PBT/PP 共混物的形态结构和力学性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程,2010,26(2):50-54.
Xu Xinyu, Zhang Baoyan, Gu Weimin, et al. Morphology and

- mechanical properties of PBT / PP blends containing liquid crystalline ionomers with different ion[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(2):50-54.
- [9] Yousfi M, Livi S, Dumas A, et al. Ionic compatibilization of polypropylene / polyamide 6 blends using an ionic liquids / nanotalc filler combination:morphology, thermal and mechanical properties[J]. *RSC Advance*, 2015, 5:46 197-46 205.
- [10] 田银彩,于翔,王明,等.一种抗静电高韧性 PP/PA6 复合材料的制备方法:CN, 107141587 B[P].2020-01-03.
Tian Yincai, Yu Xiang, Wang Ming, et al. Preparation method of antistatic and high toughness PP / PA6 composite material:CN, 107141587 B[P].2020-01-03.
- [11] Varga J. β -modification of isotactic polypropylene:preparation, structure, processing, properties and application[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2002, 41:1 121-1 171.
- [12] Yang Zhugen, Zhang Zishou, Tao Youji, et al. Preparation, crystallization behavior, and melting characteristics of β -nucleated isotactic polypropylene blends with polyamide 6[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112:1-8.
- [13] Garbarczyk J, Paukszta D, Borysiak S, et al. Polymorphism of isotactic polypropylene in presence of additives, in blends and in composites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B-Physics*, 2002, B41:1 267-1 278.
- [14] Feng Meng, Gong Fangling, Zhao Chungui, et al. The β -crystalline form of isotactic polypropylene in blends of isotactic polypropylene and polyamide-6 / clay nanocomposites[J]. *Journal of Polymer Science, Part B:Polymer Physics*, 2004, 42:3 428-3 438.
- [15] Pan H W, Ju D D, Zhao Y, et al. Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate) / maleated thermoplastic starch blown films[J]. *Fibers And Polymers*, 2016, 17(10):1 540-1 549.
- [16] 卞军, 蒯海兰, 何飞雄, 等. 环氧化 EPDM 对 PBT / LLDPE 共混体系的结晶及热学性能影响研究 [J]. *塑料工业*, 2014, 42(12):64-67.
Bian Jun, Lin Hailan, He Feixiong, et al. Effect of epoxidized EPDM on the crystallinity and thermal properties of PBT / LLDPE blends[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(12):64-67.
- [17] 王瑞元, 陈晓东, 许群杰, 等. 离聚物 Surlyn8920 对 PET / PBT 合金结晶性能的影响 [J]. *塑料工业*, 2014, 42(1):34-38.
Wang Ruiyuan, Chen Xiaodong, Xu Qunjie, et al. Effects of ionomer Surlyn 8920 on crystallization properties of PET / PBT allo[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(1):34-38.