

·研究简报·

咪唑基离子液体 $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ 对 PP 结构与性能的影响*

唐海欧 丁运生** 李博轩

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 应用 Gemini 型咪唑基离子液体和聚丙烯(PP)熔融共混,制备出 Gemini 型咪唑基离子液体改性 PP,并对改性 PP 的结构与性能进行了表征与测试. 研究表明, $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ 添加到 PP 中后,起到了异相成核的作用,同时使 PP 晶体结晶度减小. 添加离子液体的样品熔融峰温,结晶峰温与纯样相近,同时离子液体也诱导了 PP 中 α 晶的生成. Gemini 型咪唑基离子液体可以提高 PP 的抗静电性能,加入量为 3 phr 时,表面电阻率为 $8.97 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$,抗静电性能优良. 此外,添加离子液体后样品拉伸强度有所降低,冲击强度有所提高,断裂伸长率有所下降,降低了 PP 的玻璃化温度,说明离子液体对 PP 有增塑作用.

关键词 Gemini 型咪唑基离子液体, 聚丙烯, 共混, 结构与性能

聚丙烯(PP)易于加工成型,用途广泛,是当今最具有发展前途的热塑性塑料之一. 但此类材料力学性能对温度的敏感性大,低温下的韧性较差,同时材料具有较高的表面和体积电阻率,摩擦或接触产生的静电无法及时泄漏掉,导致静电积累而造成燃烧、爆炸等恶性事故^[1,2],限制了材料的使用范围. 提高聚丙烯性能的途径有多种,其中在聚丙烯内添加功能性助剂是一种简便有效的提高其性能的方法^[3]. 离子液体具有‘零’蒸汽压,高的热稳定性,导电性,宽的电化学窗口,强大的溶解能力、无挥发性、可循环使用的特点,被称为‘绿色溶剂’和‘绿色介质’. 将离子液体引入到有机高分子材料中,制备出离子液体改性高聚物,在提高聚合物性能方面有着良好的应用前景^[4,5]. 本文利用合成的 Gemini 型咪唑基离子液体作为 PP 的添加型改性剂,研究了咪唑基离子液体对 PP 晶体形态的影响,并考察了咪唑基离子液体对 PP 材料力学性能、动态力学性能、抗静电性能的影响.

1 原料

聚丙烯(PP)粉料, Q/SHYZ-251, 中国扬子石化安庆分公司; Gemini 型咪唑基离子液体 $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ (im 代表咪唑基), 合成方法见文献^[6], 简写为 Br-Br, 自制. 抗氧剂 1010, 上海和氏璧化工有限公司.

2 试样制备

将 PP、Br-Br 及抗氧剂 1010 按比例预混合; 然后在 JTC-752 型开炼机上熔融共混 5~7 min, 温度为 150℃; 再将熔融共混物放入 QLB-350×350×2 型平板硫化机中模压, 模压温度为 180℃, 压强 2.5 MPa, 时间 10~12 min; 最后在 XLB-D400×400×2 型平板硫化机中冷压, 压强为 3 MPa, 得到 PP/Br-Br 共混物. 其中, PP 为 100 份, 抗氧剂 1010 为 0.5 份, Br-Br 为 3.0 份.

3 表征及测试

将试样放在两层玻璃片之间, 在热台上以 120 K/min 速率升到 210℃, 熔融, 保温 5 min. 然后在 140℃的热台上等温结晶 2 h, 采用 XP-B2 型偏光显微镜(POM)观察 PP 结晶形态的变化. 试样采用 Rigaku D/max-2500 X 射线衍射仪进行连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 后单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描速率为 $6(^{\circ})/\text{min}^{-1}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$. 采用 PE DSC-7 型差示扫描量热仪观察降温过程中热焓的变化, 试样在 N_2 气氛中以 15 K/min, 从 -10℃升到 210℃, 保温 5 min, 再以 15 K/min 降温至室温. 采用 ZC-36 型高阻计测试 PP/Br-Br 共混物制品的表面电阻率(ρ_s), 测试方法参照 GB1410-782. 采用 LJ-1000 型万能电子拉力机测试试样的拉伸性能, 测试方法参照 GB/T1040-92, 在

* 2008-05-09 收稿, 2008-09-09 修稿. 安徽省自然科学基金(基金号 50440905)资助项目、安徽省年度重点科研项目(项目号 06022016)和安徽省重点攻关项目(项目号 07010202025)资助; ** 通讯联系人, E-mail: dlingys@hfut.edu.cn

IZOD-UJ-4 型冲击试验机上测试冲击强度,测试方法参照 GB1843-86 ;动态力学行为使用 Dmta Mark IV 动态粘弹谱仪,测试采用拉伸振动模式,频率为 1 Hz,温度范围为 - 60 ~ 120℃,升温速率 5 K/min,氮气气氛.

4 Gemini 型咪唑基离子液体对聚丙烯球晶形态的影响

Gemini 型咪唑基离子液体 Br $\frown$ Br 对聚丙烯球晶形态的影响如图 1 所示.

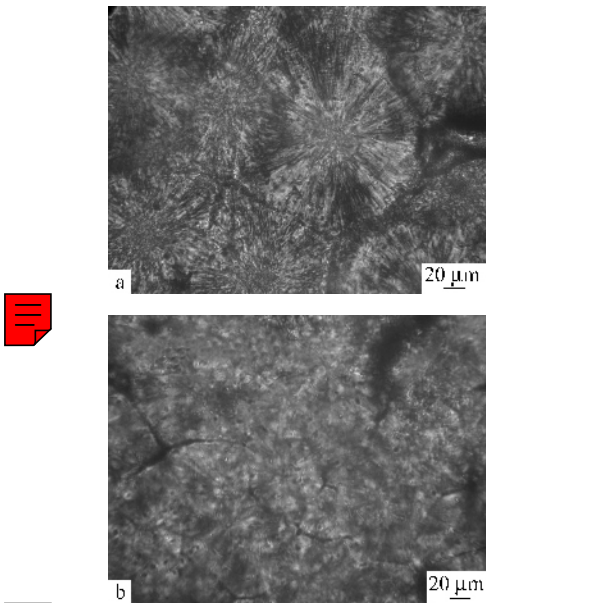


Fig. 1 Effects of Br $\frown$ Br on the crystal morphology of PP
a) PP ; b) PP/Br $\frown$ Br blend

由图 1 可以看出,纯 PP 样品的球晶尺寸较大,成核区域明显. PP 中添加 Br $\frown$ Br 后,其球晶尺寸减小,球晶聚集紧密,球晶数量明显增多, Br $\frown$ Br 起到了异相成核的作用.

5 Gemini 型咪唑基离子液体对聚丙烯晶体结构以及形态的影响

图 2 为 PP、PP/Br $\frown$ Br 共混物的 XRD 图.

从图 2 可以看出两个样品都含有 5 个尖锐 α 晶系的主衍射峰,同时我们结合表 1 可知添加 Br $\frown$ Br 后,PP 的结晶度减小.再通过对比图 1 中的二张球晶照片可以得知,Br $\frown$ Br 离子液体不但可以起到 α 晶-成核剂的作用,而且还可以抑制 PP 中原有杂质的 α 晶-成核作用.另外,由于 Br $\frown$ Br 的临界胶束浓度很低^[6],在共混结束后随温度的降低容易相互聚集形成亲水的极性基头构成内核,亲油基头构成外核的‘逆胶束’使得 Br $\frown$ Br 形成的晶核数量并不很多,这就导致了 PP 结晶度的下降,而非晶部分的增多,也有助于改善材料的低

温脆性,进一步的研究结果将陆续报道. PP 结晶度的下降有利于离子液体的扩散和迁移,从而使材料抗静电性能得到提高^[7].

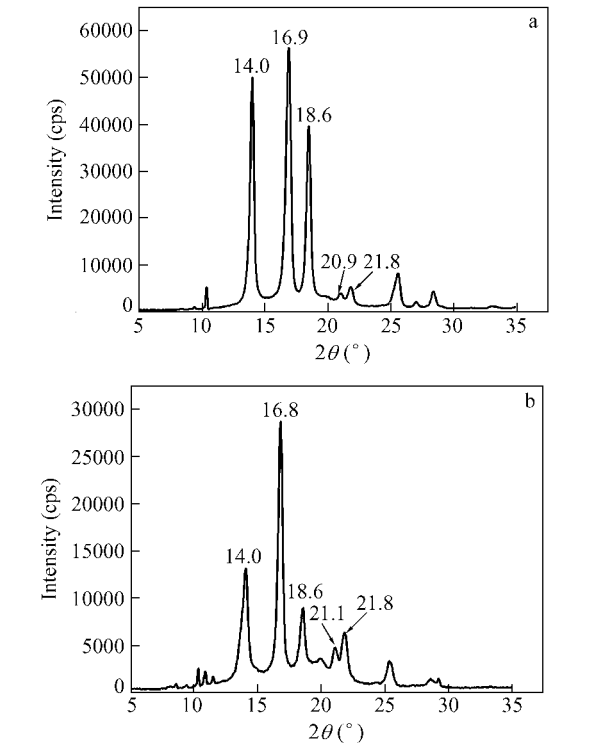


Fig. 2 XRD curves for PP (a) and PP/Br $\frown$ Br blend (b)

Table 1 The crystallinity of PP and PP/Br $\frown$ Br blend			
	Crystalline mass (g)	Non-crystalline mass (g)	Crystallinity (%)
PP	0.060	0.015	80.00
PP/Br $\frown$ Br blend	0.049	0.022	69.01

6 聚丙烯/Gemini 型咪唑基离子液体共混物的差热分析

图 3 为 PP、PP/Br $\frown$ Br 共混物 DSC 曲线图.

由图 3 中可知,添加离子液体的 PP 样品熔融峰温度,结晶峰温度与 PP 纯样相近.说明由于离子液体具有长烷基链结构,使得离子液体与 PP 基体有着良好的相容性.另外,从图中还可以看出纯 PP 样中除了在 165℃ 附近出现 α 晶型的熔融吸热峰外,还在 146℃ 附近出现 β 晶型的熔融吸热峰,而添加离子液体的样品中只有 α 晶型的熔融吸热峰,这也就说明了离子液体可以诱导 PP 中 α 晶生成.

7 Gemini 型咪唑基离子液体对 ρ_s 的影响

PP 的表面电阻率 ρ_s 为 $6.25 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$. PP 中添加 3.0 phr 的 Br $\frown$ Br 后,其表面电阻率下降了 6 个数量级,为 $8.97 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,Br $\frown$ Br 具有优

良的抗静电性能.

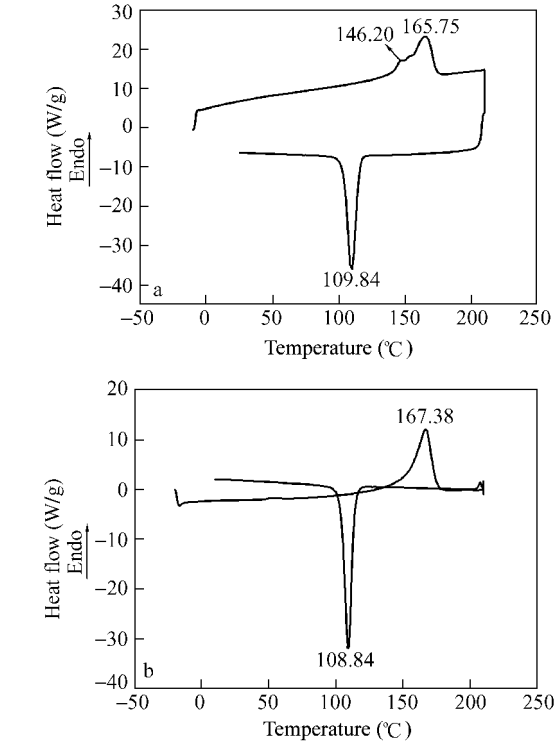


Fig. 3 DSC curves for PP (a) and PP/Br-Br blend (b)

8 Gemini 型咪唑基离子液体对聚丙烯力学性能的影响

表 3 为样品力学性能的数据. 添加 Br-Br 后,材料拉伸强度有所降低,冲击强度有所提高,说明离子液体的加入提高了材料的韧性. 冲击强度之所以提高,是由于 Br-Br 加入 PP 后,起到了成核剂的作用,使得球晶尺寸变小,进而赋予了材料较高的韧性,使其冲击性能提高^[8~10].

Table 3 Mechanical properties of PP and PP/Br-Br blend			
	Impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PP/Br-Br blend	2.13	17.52	5.25
PP	1.64	24.77	7.50

此外,离子液体的存在有利于 PP 材料在应力作用下非晶部分的取向,从而使断裂伸长率有所降低.

9 Gemini 型咪唑基离子液体对聚丙烯动态力学性能的影响

图 4 为 PP、PP/Br-Br 共混物 DMA 曲线图. 由图 4 可知,PP 的动态存储模量 E' 在加入离子液体后降低. 特别是在玻璃化转变温度以下的区域, E' 大幅度降低. 当温度高于 53℃ 后,加有离子液体的材料的 E' 比 PP 纯样高. PP 纯样的损耗模

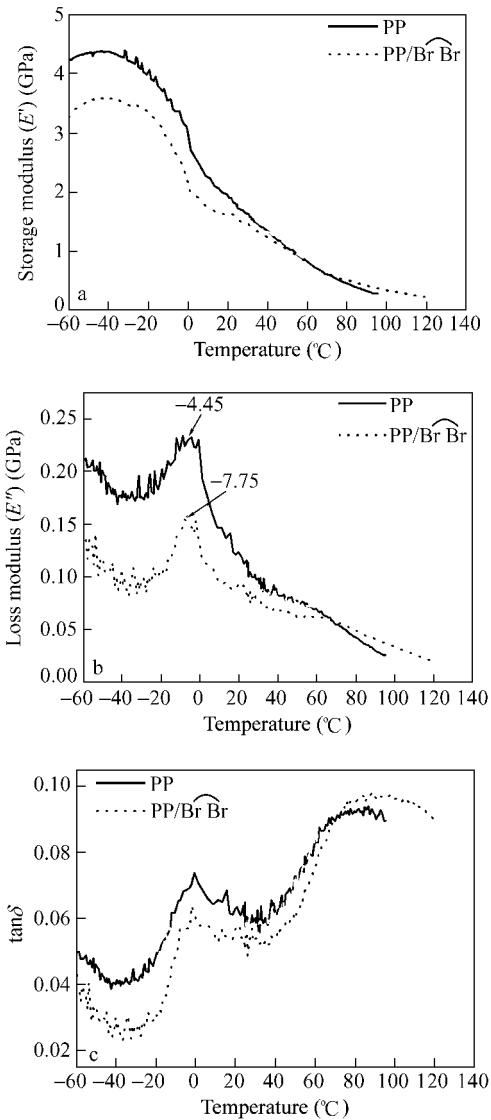


Fig. 4 DMA curves for PP and PP/Br-Br blend
a) Storage modulus (E'); b) Loss modulus (E''); c) $\tan\delta$

量 E'' 和损耗角正切 $\tan\delta$ 比加有离子液体的材料明显要高. 当温度高于 69℃ 后,加有离子液体的材料的 E'' 和 $\tan\delta$ 接近甚至高于 PP 纯样. 而且由图 4 还可知,添加 Br-Br 后 PP 的玻璃化温度 (T_g) 从 -4.92℃ 降至 -7.29℃, Br-Br 对 PP 有增塑作用.

10 结论

在 PP 基体中添加 Br[C₁₄im](CH₂)₄[C₁₄im]Br (Br-Br) 后,Br-Br 起到了异相成核的作用,诱导了 PP 中 α 晶的生成,结晶度有所下降,球晶尺寸变小,提高了 PP 的韧性,但拉伸强度和断裂伸长率有所下降. Br-Br 的加入还使材料的表面电阻率下降到 $10^9 \Omega \text{ cm}$ 的水平,提高了材料的抗静电能力. 这种离子液体对 PP 有增塑作用,使 PP 的玻璃化温度降低.

REFERENCES

- 1 Omastová M, Kosina S, Pionteck J. *Synthetic Metals*, 1996, 81 :49 ~ 57
- 2 Dudler V, Grob M C, Mérian D. *Polym Degrad Stab*, 2000, 68 :373 ~ 379
- 3 Du Shiguo(杜仕国). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 1994, 7 :9 ~ 12
- 4 Pernak J, Czepukowicz A, Pozniak R. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40 :2379 ~ 2381
- 5 Scott M P, Rahman M, Brazel C S. *Eur Polym J*, 2003, 39 :1947 ~ 1950
- 6 Ding Y S, Zha M, Zhang J, Wang S S. *Colloids and Surfaces A-Physicochem and Eng Aspects*, 2007, 298 :201 ~ 205
- 7 Wang Kezhi(王克智). *Plastics Science and Technology(塑料科技)*, 1996, (4) :42 ~ 51
- 8 Xu Tao(徐涛), Lei Hua(雷华). *Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 2003, (1) :160 ~ 163
- 9 Dou Qiang(窦强), Ren Juguang(任巨光), Zhao Shilin(赵石林). *China Plastics(中国塑料)*, 2000, (1) :38 ~ 41
- 10 Qian Xin(钱欣), Cheng Rong(程蓉). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2002, 30(12) :15 ~ 17

THE INFLUENCE OF $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PP

TANG Haiou, DING Yunsheng, LI Boxuan

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Polypropylene (PP)/1,4-bis(3-tetradecylimidazolium-1-yl) butane bromide ($\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$) blends were prepared *via* melting blending, and then the structure and properties of the blend were characterised and tested. Results of testing indicate that $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ could have a heterogeneous nucleating effect in the PP matrix. Moreover, PP was readily to form α -crystal in the PP crystallizing process with the help of $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$. XRD data show the crystallizing process of PP could be affected by $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$, and thus decreased the crystallinity of PP. DSC results show the melting point and the crystallization temperature of PP/ $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ blends was close to that of neat PP, this maybe due to the good compatibility of PP to $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ with long alkyl chains. In addition, the presence of $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ could improve the antistatic properties of PP apparently, and the surface resistivity of the PP was decreased to $8.97 \times 10^9 \Omega \text{ cm}$ when the content of $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ in the blends was about 3 phr. As for the mechanical properties, the tensile strength decreased while the impact strength of materials presented the opposite results with $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ incorporated into it. DMA results show the glass transition (T_g) of PP also decreases when 3 phr $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ exists in its matrix. Therefore, $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$ has the plasticized effect on the PP matrix in our experiments.

Keywords $\text{Br}[\text{C}_{14}\text{im}](\text{CH}_2)_4[\text{C}_{14}\text{im}]\text{Br}$, Polypropylene, Blend, Structure and properties