

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.022

硫化 PE 的制备及其对 PP/硫磺共混体系的增容研究

孙义明,程燕,李娇,张绍刚

(湖北工业大学轻工学部材料学院,武汉 430068)

摘要: 为了提高聚丙烯(PP)与硫磺的相容性,将高密度聚乙烯(PE-HD)及硫磺于密炼机中在不同条件下进行反应以制备增容剂硫化聚乙烯(PE),采用傅里叶变换红外光谱分析、热重分析、溶解性实验等方法对反应产物进行了表征,结果表明,硫磺与 PE-HD 只有在 220℃ 的高温下才能发生反应形成 C—S 键从而生产硫化 PE,且二苯胍作为催化剂时可提高两者的反应程度,使制备的硫化 PE 更难溶于二甲苯。将合成的硫化 PE 作为增容剂添加到硫磺质量分数为 30% 的 PP/硫磺共混体系中,发现硫化 PE 对共混物具有较好的增容作用,添加 5 份的硫化 PE 可使共混物的拉伸强度提高 7.69%,断裂伸长率提高 21.62%。

关键词: 硫化聚乙烯;聚丙烯;硫磺;共混;增容

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0099-03

Preparation of Sulfurized Polyethylene and Its Compatibilizing Effect on PP/Sulfur Blend System

Sun Yiming, Cheng Yan, Li Jiao, Zhang Shaogang

(School of Materials Science and Engineering, Faculty of Light Industry, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract : In order to increase the compatibility of polypropylene(PP) and sulfur, the compatilizer sulfurized polyethylene(PE) was synthesized by reacting high density polyethylene(PE-HD) with sulfur under different conditions. FTIR, TG and solubility experiment methods were carried on the characterization of the sulfurized PE. The results show that PE-HD only can react with sulfur to form the C-S bond for generating sulfurized PE under the high temperature of 220℃, the catalyst diphenyl guanidine can improve the degree of reaction, which makes the synthesized PE be more difficult to dissolve in xylene. The synthesized PE was used to add into PP/sulfur blend (the mass fraction of sulfur was 30%) as a compatibilizer, it indicates that the synthesized PE has good compatibilization effect on the blend, when the content of the synthesized PE is 5 phr, the tensile strength of the blend increases 7.69% and the elongation at break increases 21.62% comparing with those of the blend without the synthesized PE.

Keywords : sulfurized polyethylene ; polypropylene ; sulfur ; blend ; compatibilization

近几年来,含硫聚合物的制备越来越受人们的关注。这类材料主链是线性碳链,侧链含有 S—S 键,有较高的碳硫比,比容量高,常被用于电极材料、密封材料和硫化剂^[1-2]。赵志正^[3]和李金丽等^[4]分别将高密度聚乙烯(PE-HD)和苯乙烯与硫磺反应得到含硫聚合物,用于橡胶高效硫化剂。B. A. Trofimov 等^[5]将聚氯乙烯与硫磺反应,得到的含硫聚合物用于电池正极材料。但含硫聚合物作为增容剂的研究很少。

笔者曾对聚丙烯(PP)/硫磺共混体系进行了研究^[6],发现硫磺可以提高共混体系的加工流动性,但是因无机物硫磺与 PP 化学结构相差较大,相容性不好,容易从 PP 中迁移到表面,且硫磺在 PP 中分散不均匀。为此,利用含硫聚合物的制备原理,将硫磺与 PE-HD 反应得到硫化聚乙烯(PE),并将其作

为增容剂添加到 PP/硫磺共混体系中,研究了其增容作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

PP: 拉丝级,中国石化齐鲁股份有限公司;

PE-HD: 5000S, 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司;

沉降硫: 化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

二苯胍: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

哈普密炼机: RM-200C 型,哈尔滨哈普电气技术有限公司;

平板硫化机: XQLB 型, 350 mm × 350 mm, 上

联系人: 孙义明,教授,主要研究方向为高分子材料与工程

收稿日期: 2014-09-29

海奇才液压机械有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: NEXUS 智能型, 美国尼高力仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: HCT-2 型, 北京恒久科学仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM6390LV 型, 日本 JEOL 公司;

万能电子拉力试验机: CMT4204 型, 深圳市世纪天源仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PE-HD、沉降硫和二苯胍按质量比 40 / 3 / 0.045 于 190℃ 下在密炼机中密炼 3 h, 得到的密炼产物记为 PE1; 将 PE-HD、沉降硫按质量比 40 / 3 于 220℃ 下密炼 3 h, 得到的密炼产物记为 PE2; 将 PE-HD、沉降硫和二苯胍按质量比 40 / 3 / 0.045 于 220℃ 下密炼 3 h, 得到的密炼产物记为 PE3。

将反应得到的硫化 PE、沉降硫及 PP 按一定配比在哈普密炼机中于 180℃ 下密炼 5 ~ 10 min 得到 PP / 硫磺 / 硫化 PE 共混物, 然后在平板硫化机上于 180℃, 10 MPa 下热压成型并裁切为标准试样。采用相同工艺制备 PP / 硫磺共混物试样。

1.4 分析测试

FTIR 分析: 波数范围 400 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率 0.09 cm^{-1} , 扫描 16 次;

TG 分析: 升温范围 0 ~ 500℃, 升温速率 10℃ / min, 氮气保护;

溶解度测试: 取一定量的纯 PE-HD 和产物 PE2 及 PE3 分别在 90℃ 的二甲苯中搅拌, 观察并记录其完全溶解的时间;

SEM 分析: 将共混物试样在液氮中脆断, 喷金后用 SEM 观察并拍照;

共混物拉伸强度和断裂伸长率按 GB / T 1040.1-2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 是纯 PE-HD 和密炼产物 PE1, PE2 及 PE3 的 FTIR 谱图。

由图 1 可知, 在低频区域, 产物 PE2 和 PE3 的 FTIR 曲线都比纯 PE-HD 多出 679 cm^{-1} 处的峰, 相关文献资料表明^[7], 此峰值对应的是 C—S 键; 而 PE1 的 FTIR 曲线中并没有出现 679 cm^{-1} 处的峰。这表明即使添加了催化剂二苯胍, 在 190℃ 的温度下, PE-HD 也无法与硫磺发生反应, 而在 220℃ 的高

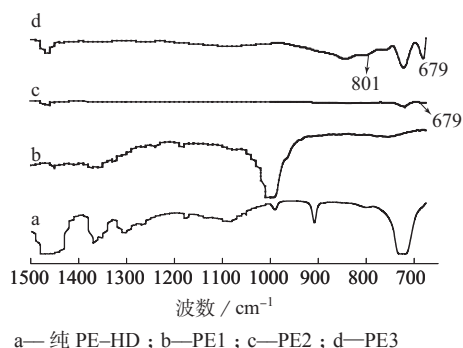


图 1 纯 PE-HD 和 PE1, PE2, PE3 的 FTIR 谱图

温下, 即使不添加催化剂, PE-HD 也能与硫磺发生一定的反应。由上述现象可得出以下结论, 即 PE-HD 只有在 220℃ 的高温下才能与硫磺发生硫化反应形成 C—S 键从而生产硫化 PE。

另外, 可以发现, 相对于 PE2 的 FTIR 曲线, PE3 的 FTIR 曲线上的 C—S 键对应的峰强度较高, 这表明二苯胍可促进硫化反应的进行, 提高 PE-HD 的硫化程度。另外, PE3 的曲线在 801 cm^{-1} 处出现了一个弱峰, 这是环状化合物生成的标志^[7], 说明在催化剂二苯胍的作用下, 硫磺与 PE-HD 反应程度更高, 生成了比较复杂的环状化合物。

2.2 TG 分析

为了进一步验证硫磺与 PE-HD 只有在 220℃ 的高温下才能发生反应的结论, 图 2 给出了纯 PE-HD 及 PE1 和 PE3 的 TG 曲线。

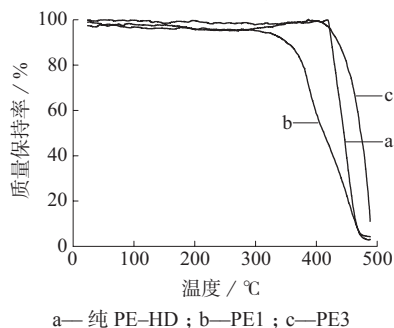


图 2 纯 PE-HD 和 PE1, PE3 的 TG 曲线

由图 2 可知, PE3 的热分解温度较纯 PE-HD 高, 这说明 PE-HD 与硫磺在 220℃ 下发生了反应生产了硫化 PE, 其含有难分解的物质, 热稳定性较纯 PE-HD 变好。PE1 的热分解温度最低, 在接近 300℃ 首先开始质量损失。这表明即使添加二苯胍, 在 190℃ 的温度下硫磺也未能和 PE-HD 反应, 其主要以单质的形式存在, 单质硫在此温度下容易升华, 导致 PE1 的热稳定性较纯 PE-HD 变差。

2.3 溶解性

为了进一步证明 PE-HD 和硫磺在二苯胍的

作用下反应程度更高,进行了纯 PE-HD 与 PE2 和 PE3 在二甲苯中的溶解实验,结果如表 1 所示。

表 1 纯 PE-HD 和 PE2 及 PE3 在二甲苯中的溶解时间

试样	质量 / g	温度 / °C	溶解时间 / min
纯 PE-HD	0.02	90	5.7
PE2	0.02	90	8.8
PE3	0.02	90	12.4

由表 1 可以看出,纯 PE-HD 在二甲苯中的溶解时间最短,溶解性最好;PE2 的溶解时间其次,而 PE3 的溶解时间最长,溶解性最差。溶解性实验结果也从旁验证了二苯胍可以催化促进硫化反应,提高硫磺与 PE-HD 的反应程度,生成更加稳定难溶的环状聚合物。

2.4 硫化 PE 对 PP/ 硫磺共混体系微观形貌的影响

图 3 分别为未添加硫化 PE 的 PP/ 硫磺共混试样(两者的质量比为 70/30,下同)和添加了 5 份硫化 PE (PE3) 的 PP/ 硫磺共混试样的断面 SEM 照片。

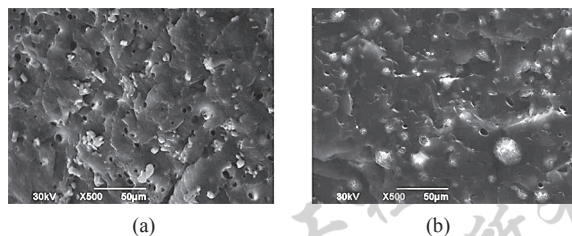


图 3 PP/ 硫磺共混试样断面 SEM 照片
a—未加硫化 PE; b—添加硫化 PE

由图 3a 可知,未添加硫化 PE 的试样断面凹凸不平,有许多空洞,表明 PP 和硫磺的界面相容性很差,而由图 3b 可知,添加了硫化 PE 后,硫磺与 PP 紧密地融合在一起,试样断面粗糙程度降低,表面空洞数量减少,表明 PP 和硫磺的界面相容性得到明显改善。

2.5 硫化 PE 对 PP/ 硫磺共混体系拉伸性能的影响

表 2 给出了纯 PP 与 PP/ 硫磺共混体系的拉伸性能实验结果。

表 2 纯 PP 与 PP/ 硫磺共混体系的拉伸性能

试样	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
纯 PP	30	28
PP/ 硫磺	26	37
PP/ 硫磺/ 硫化 PE	28	45

由表 2 看出,向 PP 中添加质量分数为 30% 的硫磺,会使 PP 的拉伸强度降低。这是由于硫磺与 PP 相容性差,界面粘结性不好所致。而加入硫化 PE (PE3) 后,拉伸强度下降的趋势减小,比未加硫化 PE 的共混体系提高了约 7.69%,说明硫化 PE (含二苯胍) 可以起到增容的作用,改善了硫磺与 PP 之间

的界面相容性。另外,还可以看出,硫磺的加入可提高共混体系的断裂伸长率,说明硫磺对 PP 具有一定的增韧作用。加入硫化 PE (PE3) 后断裂伸长率得到进一步提高,相比未加硫化 PE 的共混体系提高了 21.62%,表明硫化 PE 可进一步提高 PP/ 硫磺共混体系的韧性。

3 结论

(1) 硫磺与 PE-HD 只有在 220℃ 的高温下才能发生反应生成硫化 PE,且催化剂二苯胍可提高两者的反应程度,使制备的硫化 PE 更难溶于二甲苯。

(2) 在二苯胍催化下合成的硫化 PE 可以改善 PP 与硫磺的相容性,当其用量为 5 份时,可使 PP/ 硫磺共混体系的拉伸强度提高 7.69%,断裂伸长率提高 21.62%。

参考文献

- [1] Trofimov B A, Skotheim T A, Andriyankova L V, et al. Sulfurization of polymers 1: The reaction of polydialkylsiloxanes with elemental sulfur and electrochemical behavior of the products[J]. Russian Chem Bull, 1999, 48(3):459-462.
- [2] 蒲启君,顾明育,张建国,等. 硫磺给予体 PAS-80 的结构特征与加工性能[J]. 橡胶科技市场, 2006(17):23-24.
Pu Qijun, Gu Mingyu, Zhang Jianguo, et al. Structural characteristics and processing properties of sulfur donor PAS-80[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2006(17):23-24.
- [3] 赵志正. 元素硫磺与作为硫化剂使用的聚乙烯相互作用后的高含硫产物[J]. 世界橡胶工业, 2010, 37(9):10-12.
Zhao Zhizheng. High sulfur-containing products from element sulfur and PE which used as curing agent[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(9):10-12.
- [4] 李金丽,李云庆,李雅彬,等. 含硫聚合物硫化天然橡胶的研究[J]. 中国橡胶, 2011, 27(6):38-40.
Li Jinli, Li Yunqing, Li Yabin, et al. Studies on natural rubber cured by sulfur-containing polymers[J]. China Rubber, 2011, 27(6):38-40.
- [5] Trofimov B A, Vasil'tsov A M, Petrova O V, et al. Sulfurization of polymers 6. * Poly(vinylene polysulfide), poly(thienothisophene), and related structures from polyacetylene and elemental sulfur[J]. Russian Chemical Bulletin, 2002, 51(9): 1 709-1 714.
- [6] 孙义名,程燕,李娇,等. 硫磺对聚丙烯纤维料的共混改性研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(7):39-42.
Sun Yiming, Cheng Yan, Li Jiao, et al. Study on blending modification of polypropylene fiber material by sulfur[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(7):39-42.
- [7] 喻献国. 导电含硫聚合物的结构与性能及储能机理研究[D]. 北京: 中国科学院, 2005.
Yu Xianguo. Structure, performance and lithium storage mechanism of conductive sulfur-containing polymers[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2005.