

# 高分子受阻胺对聚丙烯纤维的抗老化效能

梁文志 齐菊英

(中国科学院化学研究所, 北京)

粘均分子量为28万的聚丙烯与0.10%硬脂酸和不同结构的高分子受阻胺共混, 在230°C造粒, 得粘均分子量为16万的粒样, 将此粒样或与含受阻酚、氢氧自由基的粒样共混, 在260°C纺丝, 以纤维强度、伸长的保持率来监测其抗大气老化的效能。由保持率与照射能量关系表明受阻胺的抗老化顺序为: Tinuvin 622 < Chimassorb 944 < PDS=PAO-1-7m (根据功能团), Tinuvin 622 < Chimassorb 944 = PDS=PAO-1-7m (根据受阻胺基团)。

聚丙烯的叔碳上的氢易氧化, 其纤维具有高的表体比, 故抗老化尤为需要。低分子受阻胺虽有较好的抗老化效能, 但在高分子材料的加工温度下易挥发, 在使用中易流失, 因此需要用高分子受阻胺。4-甲基丙烯酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶酯 (TMPM) 与苯乙烯 (St) 的共聚物 (PDS、PAO-1-7m) 与粘均分子量为20万 ( $M_n=20 \times 10^4$ ) 的聚丙烯粉料及少量受阻酚 1010, 264 共混造粒, 其纺丝性能及抗大气老化性能, 均比国内生产的含紫外吸收剂的树脂好<sup>[1]</sup>。本文用在乙醇和石油醚中合成的共聚物以及国际上在使

用和进行老化研究的 Tinuvin 622, Chimassorb 944<sup>[2, 3]</sup>, 分别与  $M_n=28 \times 10^4$  的聚丙烯 (PP) 粉料共混造粒、纺丝, 考察纤维抗大气老化性能。

## 实 验

### (一) 原料

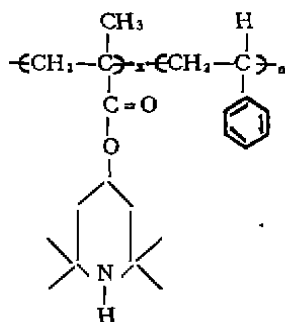
PP 为辽阳石油化纤公司化工三厂生产。PDS、PAO-1-7m 为实验室合成; Tinuvin 622 和 Chimassorb 944 为 Ciba-Geigy 公司生产。结构如下:

PDS、PAO-1-7m

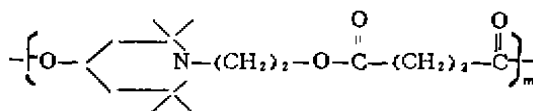
(PDS 在石油醚中制备;

PAO-1-7m 在乙醇中制备,

其  $x/n=1$ )



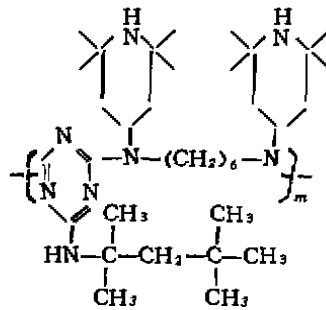
Tinuvin 622



本文于1989年6月22日收到。

本文为国家自然科学基金资助项目。

Chimassorb 944

**(二) 粒样制备**

将受阻胺与  $M_n=28$  万的 PP 粉料逐步混匀, 将研磨好的氮氧自由基、受阻酚分别与  $M_n=20$  万的 PP 粉料逐步混匀, 用直径为 30mm、长径比为 30/1 的螺杆挤出机于 230℃ 挤出粒样。

**(三) 纤维制备与抗大气老化试验**

将粒样或含抗热氧老化剂的粒样在 260℃ 纺丝。卷绕速度为 500m/min, 拉伸 5 倍, 纺得 55.6tex/12f 的复丝。将复丝于广州天河曝晒场进行大气老化试验。

**结果与讨论****(一) 粒样**

不含稳定剂和含有稳定剂的 PP 粉样, 分别于 230℃ 造粒, 粒样的熔融指数(MI) 和  $M_n$  列于表 1。由表 1 可知, 含有 PDS 或 PAO-1-7m 而没含热稳定剂的 PP 粒样的 MI 为  $17.0 \pm 1.0$ ,  $M_n=16$  万。造粒在大气中进行, 空气中的氧使 PP 降解, 而不是受阻胺促进 PP 降解<sup>[4]</sup>。在此过程中, 受阻胺部分

表1

粒样的 MI 和  $M_n$ 

粉 样 号	稳定剂浓度** (meq/kg PP)									粒 料	
	TMPM-St		622	944	UV327	HTMPO	PAO	264	1010	MI (g/10min)	$M_n$ ( $\times 10^4$ )
	TMPM/St	浓度									
0										17.5	16.3
1	1.0/1.0	7.53								16.2	16.5
2	1.0/1.5	5.03								16.8	
3	1.0/1.0	2.52								17.7	
4			7.06							18.8	
5				10.02						13.8	
6					8.38				4.5	3.40	12.8
7	1.0/4.5	5.76									
8	1.0/1.0	7.15				0.174					
9	1.0/1.0	7.15							0.088	0.050	
10	1.0/1.0	7.48							0.047		

\* 熔融指数仅为长春非金属材料试验厂产 XYZ-100 型, 测试温度为 230℃。

\*\* HTMPO、264、1010、PAO、UV327、622、944 的毫克当量功能团 (meq) 分别为 172、220、294.5、413.4、358、283.3、299.4mg。TMPM-St 共轭物的为 329.5 (TMPM/St 为 1.0/1.0)、381.5 (TMPM/St 为 1.0/1.5) 等等。

PAO 为 PAO-1-7m 的氮氧自由基, 粉样中硬脂酸钙含量为 0.10%; 8 号样的 PP 的  $M_n=20$  万,  $MI=12.1$ , 其余各样的 PP 的  $M_n=28$  万,  $MI=3.0$ 。

氧化为氮氧自由基,使粒样具有一定抗热氧化性。如文献报道,Chimassorb 944 具有比 Tinuvin 622 高得多的抗热氧化性<sup>[5]</sup>。

### (二) 粒样纺丝温度及纤维物性

国内生产用纤维级 ( $MI=12.1$ ) PP 粒样,在 312℃ 时才能纺丝,本文将塑料级 PP ( $MI=3.0$ ) 热氧降解后所得粒样,在约 260℃ 时即能纺丝。在此温度纺得的无油丝分子量稳定,纤维物性好,稳定剂不易分解等,有利于考察其抗大气老化效能(表2)。

表2 粒样纺丝温度及纤维物性

粒样号	纺丝温度(°C)				无油丝分子量 $M_n \times 10^{-4}$	纤维强度 (cN/tex)	纤维伸长率 (%)
	1区	2区	3区	箱体			
0	180	280	280	266	10.6	52.0	20.9
1	184	274	260	262	10.7	52.5	17.0
2	184	264	270	260	11.0	59.1	19.9
3	190	270	267	264		63.3	19.2
4	188	252	260	262		67.2	22.9
5	184	272	267	264		53.2	18.7
6	200	309	310	312	11.7	66.0	18.7
7	190	268	270	264		53.3	22.1
8	196	274	274	262	11.9	63.0	22.2
9	200	270	269	262		54.6	23.6
10	202	269	267	261		55.6	22.2

### (三) 纤维的大气老化性能

以强度和伸长保持率来监测纤维的大气老化性能,保持率与照射能关系示于图1—4。

### (四) 不同组成的 TPM-St 共聚物的抗老化效能

示于图1中所用受阻胺从石油醚中合成,其组成较均匀<sup>[6]</sup>。当PP含有受阻胺浓度相近时,防大气老化的能力也几无差别,与组成无关,即与功能团之间的距离无关。与文献报道的低分子情况不一致<sup>[7]</sup>。这可能是高分子受阻胺的抗老化效能主要与它和PP的相容性有关。相容性不好时,受阻胺聚集成一相,功能团的效率不能充分发挥,

相容性好时,功能团在PP中有较好分布,其效率才能较好发挥。由图1知,TPM/St的组成不必低于1.0/1.5。这与甲基丙烯酸甲酯和St的共聚物的光降解情况一致<sup>[8]</sup>。

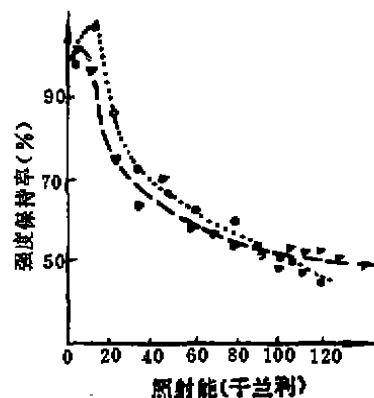


图1 含不同组成的 TPM-St 共聚物的聚丙烯纤维的抗老化效能

▼—TPM/St=1.0/4.5, 5.76meq/kg PP,  
●—TPM/St=1.0/1.5, 5.03meq/kg PP

### (五) 不同浓度的 TPM-St 共聚物的抗老化效能

PP膜含不同浓度的紫外吸收剂时,其吸氧诱导期与浓度成正比<sup>[9]</sup>。以前工作中发现,当有少量受阻胺存在时,PP纤维中的受阻胺由2.16meq/kg PP增加到4.32meq/kg PP,其强度保持率为30%时的照射能也几乎增加了一倍。本文考察当不存在受阻胺时,受阻胺的浓度再增大时的情况,结果示于图2。由图2知,PP纤维强度保持率为50%前,受阻胺浓度由2.52meq/kg PP增加到5.03meq/kg PP时的抗照射能的增值,大于浓度由5.03meq/kg PP增加到7.53meq/kg PP的增值。这可能是受阻胺沿纤维径向有一个分布,表层的分布密<sup>[10]</sup>。而当受阻胺在PP纤维中的浓度增加到一定时再增加用量浓度,这时表层浓度虽也有所增加,但大部分受阻胺处于内层。在大气中,PP链的氧化、断裂主要在纤维表层进行,消耗处于表面的受阻胺和氮氧自由基。这过程进一步发展,才进入纤维的内部,处于内部的受阻

胺和自由基才能发挥抗老化功能,因此只有当强度保持率较低时,浓度与照射能的正比关系才能显示出来。

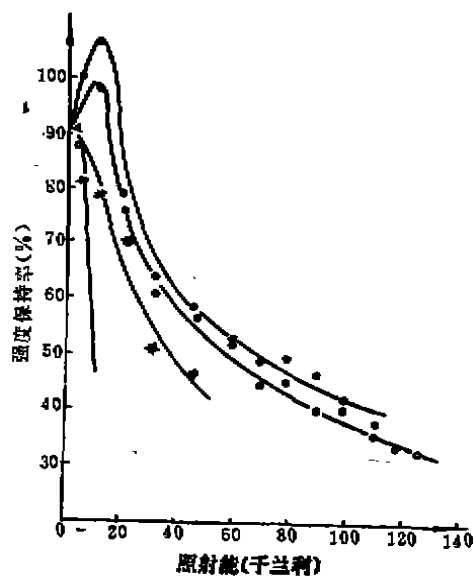


图2 含不同浓度的 TPM-St 共聚物的 PP 纤维的抗老化效能

▼—对照样; ●—2.52meq/kg PP;  
○—5.03meq/kg PP; ▲—7.53meq/kg PP

#### (六) 不同结构的受阻胺的抗老化效能

紫外吸收剂 UV 327 和不同结构的受阻胺的抗老化结果示于图 3。从图 3 看出,光稳定剂抗老化效率顺序为:UV327<Tinuvlin 622<Chimassorb 944<PDS≡PAO-1-7m;若只从受阻胺功能团考虑,则顺序为: Tinuvlin 622<Chimassorb 944≡PDS≡PAO-1-7m。UV327 在纺丝温度下挥发一部分,以及在大气试验中的流失是造成其效率低的原因。Tinuvlin 622 抗老化效率较低,可能与其氮上连的大分子链节造成的空间障碍有关。由哌啶合成 N-亚硝基哌啶的速度比从 N-甲基哌啶的要快  $10^4$  倍<sup>[11]</sup>。可以推测 Tinuvlin 622 的哌啶环上的氮转化氮氧化物的速度,比 Chimassorb 944 和 PAO-1-7m 氧化为氮氧自由基的速度慢;而当氮氧化物转化为氮氧自由基时,将脱掉氮上的烃基从

而使 Tinuvlin 622 失去大分子稳定剂的优势<sup>[12]</sup>。Chimassorb 944 哌啶环上的氮没有取代基,易氧化为氮氧自由基,还有能吸收紫外线的三嗪单元,它与受阻胺可能起协同作用<sup>[2,13]</sup>,故抗老化效能大于 Tinuvlin 622。PDS、PAO-1-7m 是 TPM 与 St 的共聚物,聚苯乙烯的溶解度参数 (8.5—9.3) 较聚甲

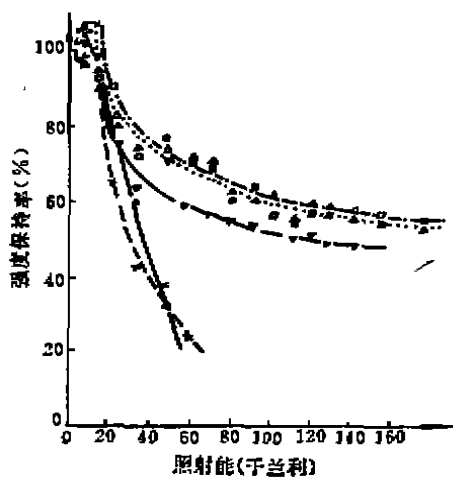
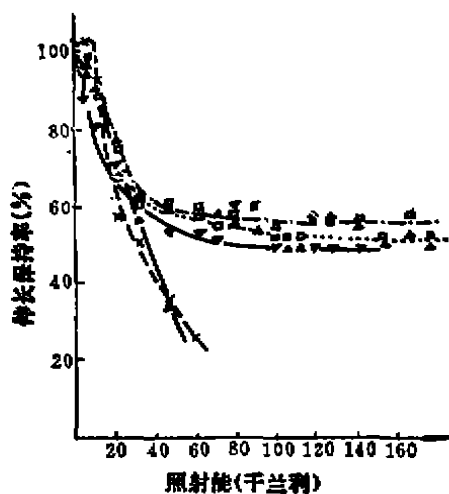


图3 含不同结构的受阻胺的聚丙烯纤维的抗老化效能

×—UV327, 8.38meq/kg PP; ▲—Tinuvlin 622, 7.06meq/kg PP; △—Chimassorb 944, 10.02meq/kg PP; 6.68meq/kg PP, (只计算哌啶基团); □—PAO-1-7m, 17.53meq/kg PP, (7.48meq 哌啶基团+0.047meq 氮氧自由基)/kg PP; ▼—PDS, 5.76meq/kg PP

基丙烯酸酯(8.9—12.8)更接近PP的溶解度参数(8.2—9.2)<sup>[14]</sup>,因此共聚后,改善了受阻胺结构与PP的相容性,另外也提高了受阻胺的热分解温度<sup>[1]</sup>和抗光老化降解效能<sup>[8]</sup>。

### (七) 在抗氧剂存在下, TPM-St 共聚物的抗老化效能

结果示于图4。由图4知,在纺丝时,掺合含有少量受阻酚的粒样,没有出现反协同作用。这可能是受阻酚在纤维中的浓度低,与受阻胺相遇而起作用的几率低,两者主要是处于孤立状态,而总效能是加和的。加入含PAO的母粒纺得纤维的抗老化效能比没有加PAO母粒的要高,这可能是因PAO是抗热氧剂,在抗热氧剂存在下,减少了在加工中形成的过氧化物和羰基<sup>[4]</sup>,提高了耐老化能力。HTMPO虽也是抗热氧剂,但它溶于水,在大气中易流失,故不如PAO。

### (八) 粒样的储存稳定性

将粒样在室温下放置一年,测得的MI结果列于表3。由表3知,没含稳定剂和含

有Tinuvin 622, Chimassorb 944的粒样,MI没改变,而含有PDS, PAO-1-7m的粒样,MI有所下降,这可能是PDS中的受阻胺易转化为氮氧自由基,而后者是高效抗氧剂,故在测试中,防止了MI的上升。

表3 粒样的储存稳定性

粒样号	0	1	2	3	4	5	
MI	原值	17.5	16.2	16.8	17.7	18.8	13.0
	放置一年后值	17.8	14.5	14.6	16.6	19.1	14.2

## 结 论

(1) 粘均分子量为28万的聚丙烯粉料,与高分子受阻胺共混后,在有空气存在下,于230℃造粒,得粘均分子量为16万的粒样。

(2) 所得粒料,或其与含受阻胺或氮氧自由基的粒样共混后,均能在260℃左右纺丝,所得纤维性能良好。

(2) 纤维的抗大气老化效能,与其所含在饱和烷烃中制备的受阻胺共聚物组成无关,而与所含共聚物的浓度有关。在共聚物浓度低时,抗老化效能几与浓度成正比。

(4) 含有PAO-1-7m及其少量氮氧自由基的纤维,与含不同化学结构的高分子受阻胺的纤维的抗大气老化效能顺序为: Tinuvin 622 < Chimassorb 944 < PAO-1-7m (根据功能团); Tinuvin 622 < Chimassorb 944 = PAO-1-7m (根据受阻胺基团)。

(5) 含有高分子受阻胺的粒料,在室温下放置一年,其熔融指数未见增加。

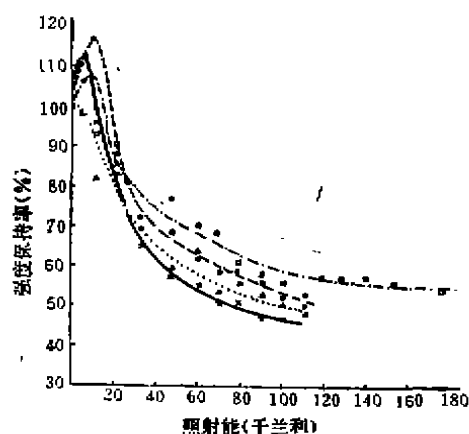


图4 含TPM-St共聚物和抗氧剂的聚丙烯纤维的抗老化效能

×—7.15(受阻胺)meq+0.174(HTMPO)meq/kg PP;  
 ▲—7.15(受阻胺)meq+0.118(受阻酚)meq/kg PP;  
 ●—7.53 meq/kg PP;  
 □—7.48(受阻胺)meq+0.047(PAO)meq/kg PP

## 参 考 文 献

- [1] 梁文忠等,《合成纤维》,1987,〔6〕,5
- [2] Tucker R. J. et al., *Polymer Stabilization and Degradation*, Klemchu P, P. Ed.,

