

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、氮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 ($M_v=20 \times 10^4$) 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^[1]。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^[2, 3], 分别与 $M_v=28 \times 10^4$ 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

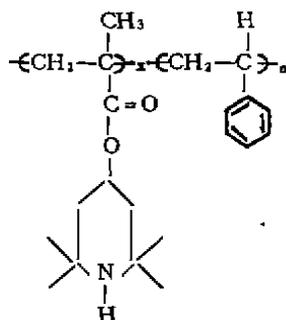
PP 为辽阳石油化纤公司化工三厂生产。PDS、PAO-1-7m 为实验室合成; Tinuvin 622 和 Chimassorb 944 为 Ciba-Geigy 公司生产。结构如下:

PDS、PAO-1-7m

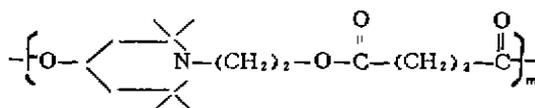
(PDS 在石油醚中制备;

PAO-1-7m 在乙醇中制备,

其 $x/n=1$)



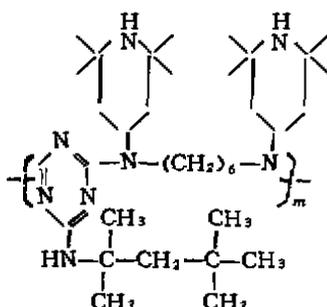
Tinuvin 622



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 ± 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^[4]。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 | | | | | | | 0.068 | 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^[5]。

(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 TMPM-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^[6]。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^[7]。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,TMPM/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^[8]。

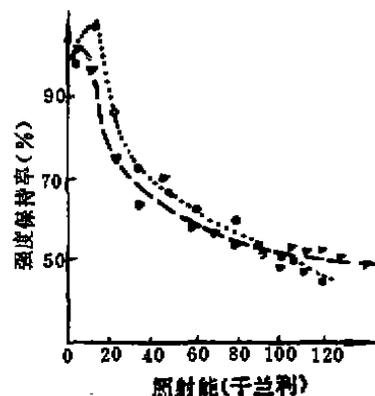


图1 含不同组成的 TMPM-St 共聚物的聚丙烯纤维的抗老化效能

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

(五) 不同浓度的 TMPM-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^[9]。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^[10]。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。

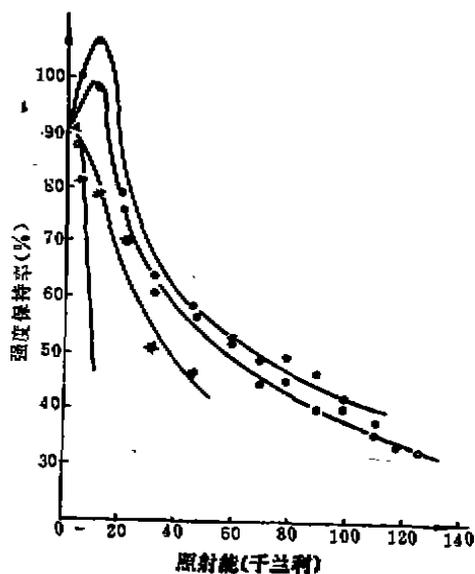


图2 含不同浓度的 TPM-St 共聚物的 PP 纤维的抗老化效能

▼—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^[11]。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^[12]。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^[2,13],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

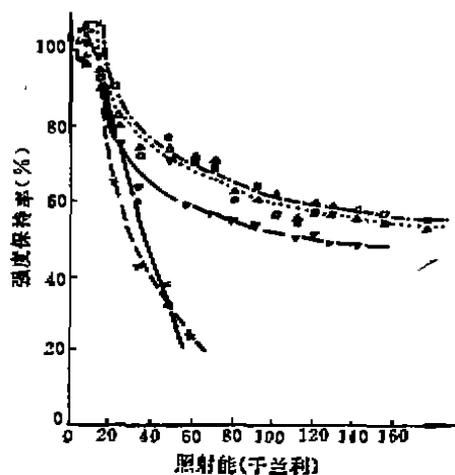
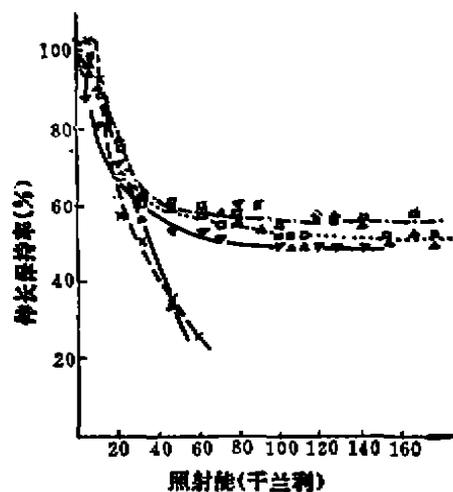


图3 含不同结构的受阻胺的聚丙烯纤维的抗老化效能

×—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)^[14],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^[1]和抗光老化降解效能^[8]。

(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^[4],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。

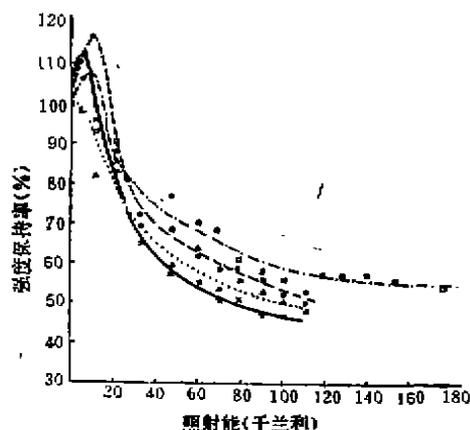


图4 含TPM-St共聚物和抗氧剂的聚丙烯纤维的抗老化效能

×—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.,

- American Chemical Society, Washington, 1985, 137
- [3] Chmiela S. et al., *Poly. Deg. Stab.*, 1985, 11, 233
- [4] Chakraborty K. B. et al., *Chem. Ind.*, 1978, 237
- [5] Allen N. S. et al., *Poly. Deg. Stab.*, 1985, 11, 181
- [6] 梁文忠等, 《高分子通讯》, 1985, (2), 87
- [7] Штисуро А. Б. Високоток. Соер., 1973, A15, 2673
- [8] Torikai A. et al., *Poly. Deg. Stab.*, 1986, 16, 13
- [9] Vink P., *J. Polym. Sci., Part C*, 1973, 40, 169
- [10] Sibilica J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2911
- [11] Russell J. A. et al., *Cancer Res.*, 1974, 34(5), 1079
- [12] 胡兴洲等, 《高分子通讯》, 1982, (5), 384
- [13] Kuromado T. et al., *Poly. Deg. Stab.*, 1987, 19, 263
- [14] Olabisi O. et al., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, Inc., 1979, 54

STABILISING EFFECT OF POLYMERIC HINDERED AMINES ON PP FIBERS

Liang Wenzhong and Qi Juying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

At first, blending the PP ($M_n=28 \times 10^4$) with 0.10% of calcium stearate and polymeric hindered amine, extruding and pelletizing at 230°C, the pellets ($M_n=16 \times 10^4$) were obtained; then spinning the pellets obtained or the blends of the pellets obtained with hindered phenol and nitrixyl radical into fibers at about 280°C, through the observation and monitoring the rate of retention of tenacity and elongation of yarn, it is found that the stabilising efficiency, namely the relationship between rate of retention and radiation capacity, increased in the order: Tinuvin 622 < Chimassorb 944 < PDS~PAO 1-7m (according to functional groups); Tinuvin 622 < Chimassorb 944~PDS~PAO-1-7m (according to hindered amine groups).

XX

· 国内简讯 ·

PBT/PET 复合纺丝的研究通过技术鉴定

【本刊讯】1990年1月13日在岳阳石油化工总厂召开了PBT/PET复合纺丝的研究技术鉴定会。会议由中国石油化工总公司发展部主持。参加会议的有成都科技大学、上海石化总厂、辽阳石油化纤公司、中国科学院化学所、纺织部纺科院、岳阳石化总厂、湖北蒲圻纺织总厂等11个单位的专家和代表。

PBT/PET复合纺丝研究是中国石化总公司“七五”期间重大科技攻关项目之一。1988年9月岳阳石化总厂研究院接受总公司的委托,开展对该项目的研究,于11月在KV461 4型复合长丝纺丝

机上成功试纺了113.2dtex并列型PBT/PET复合纤维,并用于织造加工。1989年5月、10月完成了批量生产,纺制了83—180dtex不同规格复合长丝,加工成复古罗、树皮皱、牛肚布、四平布、仿毛西装面料、泡泡纱等织物并制成运动服、健美衣裤、西装、妇女裙装。

织造单位一致认为PBT/PET复合丝织造顺畅,染整过程中吸色性好,工艺简单,织物弹性好,手感舒适,有着类似氨纶的特殊风格;具有广阔的消费市场。

与会代表经过讨论,一致通过了技术鉴定,并建议项目单位尽快扩大批量生产,增加纤维的规格,以满足市场的需求。