

29-32

丙纶改性树脂—PDS的合成 TS180.2

王建俊

(苏州化工控股(集团)有限公司 苏州 215004)

TQ612.2

摘 要

对苯乙烯—4—(甲基丙烯酸)2,2,6,6—四甲基哌啶醇酯共聚物(PDS)的合成进行了研究,确定了合成条件,并对影响合成的各种因素进行了探讨。

关键词:丙纶,改性,树脂,合成

中图法分类号:TQ619.2, TQ612.2

丙纶是合成纤维的一大品种,在丙纶生产过程中,存在纺丝温度高、染色性能差的问题,但通过用苯乙烯—4—(甲基丙烯酸)2,2,6,6—四甲基哌啶醇酯共聚物(PDS)共混改性,能够促进聚丙烯降解,改善熔体流变性能,降低丙纶纺丝温度^[1],增强抗老化能力,并且能够改善丙纶的染色性能^[2]。我们在中科院化学研究所沈德康老师的指导下,进行了PDS的合成研究,本文着重研究用2,2,6,6—四甲基哌啶醇和甲基丙烯酸甲酯制得4—(甲基丙烯酸)2,2,6,6—四甲基哌啶醇酯(MTMP),再和苯乙烯(*St*)共聚制得丙纶改性树脂—PDS的过程。

1 实验部分

1.1 原料

甲基丙烯酸甲酯,化学纯,上海化学试剂总厂产品;2,2,6,6—四甲基哌啶醇,自制,经二次重结晶,熔点为128~131℃;无水甲醇,化学纯,上海化学试剂总厂产品;镁屑,碘,保证试剂,北京化工厂产品;苯乙烯,化学纯,上海化学试剂总厂产品;偶氮二异丁腈,化学纯,上海化学试剂总厂产品;石油醚,化学纯,上海化学试剂总厂产品。苯乙烯—4—(甲基丙烯酸)2,2,6,6—四甲基哌啶醇酯共聚物的氮氧自由基(PTPO)^[3],自制。

1.2 合成方法

1.2.1 MTMP的制备

在一个装有高效分馏柱和电磁搅拌的圆底烧瓶内放入0.5g镁屑和10ml无水甲醇,在少量碘的引发下,制得甲醇镁,再加入30g2,2,6,6—四甲基哌啶醇和100g甲基丙烯酸甲酯及0.06gPTPO,用油浴加热至反应物沸腾。在柱顶不断蒸出甲醇,当柱顶温度逐渐升至100℃

• 本文于1998年2月15日收到
王建俊,男,1958年出生,工程师

时,在该温度下保持 15 分钟,反应即完成,反应时间约 4 小时左右。减压蒸馏除去过量(或未反应)的甲基丙烯酸甲酯后,继续减压蒸馏,收集 94 ~ 96°C/3 - 4mmHg 的馏分,即为 *MTMP*,冷却后凝成白色针状结晶,熔点为 56 ~ 58°C。

1.2.2 *PDS* 的合成

在三口烧瓶上,装有密封搅拌,回流冷凝管、温度计和加料漏斗。先用氮气置换瓶中的空气,加入 15g *MTMP*、30g *St* 和 0.017g 偶氮二异丁腈(*AIBN*),再加入 30g 石油醚,开启搅拌,水浴加温至 80°C,停止通氮气,改用氮气球保护,并计算聚合时间,聚合共 10 小时,中间每隔 2.5 小时(共三次)补加 0.017g *AIBN*,反应结束后,静置 2 小时,反应液分为二层,倾出上层液料,下层反应物用石油醚洗涤,并浸泡 1 小时以上,分离出的聚合物(*PDS*)用真空干燥器干燥。

经测定 *PDS* 的含氮量为 3.0 ~ 3.3%,分子量为 5000 左右,热分解温度为 236°C 开始失重,297°C 失重 5%,340°C 失重 50%。

2 实验条件考查

2.1 制备 *MTMP* 的条件

2,2,6,6-四甲基哌啶醇和甲基丙烯酸甲酯在催化剂甲醇镁的作用下进行酯交换生成 4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(*MTMP*)。甲基丙烯酸甲酯在高温下极易聚合,因此反应中必须添加阻聚剂。我们对催化剂、阻聚剂及反应物配比进行了研究。

表 1 催化剂的用量与收率

甲醇镁用量(%) 按 2,2,6,6-四甲基哌啶醇的克分子计	收率 %
10	89
5	90
2.5	50

实验条件:哌啶醇:甲基丙烯酸甲酯 = 1:5(克分子比)

根据实验表明,催化剂用量为 5 ~ 10% 时,其收率较高。

2.1.1 阻聚剂的种类、用量

表 2 阻聚剂种类、用量与收率

阻聚剂名称	用量 % (按甲基丙烯酸甲酯的重量计)	收率 %
对苯二胺	0.5	70
对苯二酚	0.3	60
<i>PTPO</i>	0.06	94

反应条件:哌啶醇:甲基丙烯酸甲酯 = 1:5(克分子比)

甲醇镁:哌啶醇 = 0.1:1(克分子比)

在使用对苯二胺作阻聚剂时,由于减压蒸馏夹带对苯二胺,产品放置一段时间后变棕色;对苯二酚作阻聚剂时,反应时间延长甚久,对反应不利;使用 *PTPO* 作阻聚剂,反应物粘度较低,收率可达 90% 以上。

2.1.2 反应物的配比

表 3 反应物的配比(克分子比)与收率

哌啶醇	甲基丙烯酸甲酯	PTPO%*	收率%
1	7	0.06	95
1	5	0.06	94
1	3	0.06	87
1	3	/	44

* ,PTPO 的量以甲基丙烯酸甲酯的重量计

关于反应物的配比我们采用哌啶醇与甲基丙烯酸甲酯的克分子比为 1:5, 如果提高比例, 收率增加不大; 降低比例, 收率影响较大。

2.2 PDS 合成的条件

4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯和苯乙烯在石油醚溶剂存在下, 通过偶氮二异丁腈引发下生成苯乙烯—4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物(PDS), 我们探讨了引发剂的浓度及聚合温度。

2.2.1 引发剂浓度的影响

表 4 引发剂的用量与转化率

AIBN 的浓度(%) (单体重量的百分数)	0.2	0.5	1	2
转化率%	30	45	54	63

反应条件, St, MTMP = 2:1(wt), 单体, 溶剂(石油醚) = 1:2(wt)

温度 80℃, 反应时间 10 小时

引发剂用量增加, 聚合速度加快, 但考虑到聚合物分子量大小等因素通常采用引发剂为 1.5%。

2.2.2 温度的影响

表 5 温度的影响

温度 ℃	60	70	80	90
转化率%	41	55	60	61

反应条件, St, MTMP = 2:1(wt) 单体, 溶剂 = 1:2(wt)

引发剂为单体的 1.6% 反应时间 10 小时

可以看出温度升高, 聚合速度加快, 但当超过 80℃ 变化就不大, 而且可能带来分子量大小和产物变黄等缺点。

3 结论

制备 MTMP 合适的条件为: 催化剂甲醇镁的用量为哌啶醇的 5~10%(克分子); 阻聚剂采用 PTPO, 用量为甲基丙烯酸甲酯的 0.06%(重量); 反应物配比为哌啶醇: 甲基丙烯酸甲酯 = 1:5(克分子)。

合成 PDS 合适的条件为: 温度 80℃, AIBN 用量为单体重量的 1.5%。St 和 MTMP 配比可

以调节聚合物的含氮量,视需而定。

PDS 的合成工艺,方法比较简单,对设备无特殊要求,原料易得,易实现工业化。

参考文献

- 1 高分子通讯,1980,(1),22
- 2 高分子通讯,1979,(5),285
- 3 高分子通讯,1982,(5),388

SYNTHESIS *PDS*—MODIFIED RESIN FOR PP FIBRE

Wang Jianjun

(Suzhou Chemical Industry (Holdings) Corp. Ltd)

Abstract

It is a study for the synthetic process of *PDS* (Styrene—2,2,6,6—tetra Methyl—Piperidol 4—Methyl Methacrylate copolymer), selecting the preferable conditions and discussing the various effects of this process.

Key Words, PP, modify, resin, synthesis