

丙纶强力丝复合稳定体系母料的研制与应用

20-27

裴运同 杨军忠
(洛阳石化总厂研究所 471012)

TQ302.62

内容摘要 利用稳定剂复配技术,通过优化配方研制出丙纶强力丝复合稳定体系母料。应用实验表明:该母料防老化性能好,可完全满足丙纶强力丝多方面防老化应用需要。

关键词 丙纶强力丝 复合稳定体系 防老化 母料

聚丙烯纤维,强力丝,母料

1 前言

由聚丙烯熔融纺丝制得的丙纶强力丝,性能优异,使用性能良好,是继涤纶、锦纶强力丝之后的又一大新型产业丝品种。主要用在窄幅带类、绳缆、绳索、缝纫线类、工业过滤布、土工布、鱼网等方面。由于应用领域广泛,因而对丙纶强力丝提出了更高的质量要求,特别是强度,要求在户外使用时保持较长时期的稳定。而其产品及原料在制备、加工和应用中不可避免地受热、光、氧或机械剪切等作用而老化,导致制品降解、变色和物理力学性能下降,甚至丧失商品价值和实用价值。究其原因,丙纶强力丝的老化降解大致归于热老化、热氧老化和光氧老化三种,从抑制聚合物老化降解的角度出发,添加必要的稳定体系不失为提高产品性能和应用价值的积极举措。而最有效、最简便的方法是添加稳定体系的母料,即防老化母料。

国内常用的防老化母料用于编织袋和普通丙纶丝的生产能满足要求,但对于强度要求较高、户外使用较多的丙纶强力丝效果则不太理想。我们精选聚丙烯热光稳定剂,利用稳定剂复配技术,辅之以优良的分散剂、润滑剂等,研制出性能优良的丙纶强力丝防老化母料。该母料可以很好地满足丙纶强力丝耐热氧、耐光氧老化稳定性的要求。

2 实验部分

2.1 主要原材料

实验用主要原材料规格及来源见表1。

表1 主要原材料规格及来源

名称	规格	来源
聚丙烯	F401粉料	洛阳石化总厂聚丙烯厂
主抗氧剂	工业级	国产
辅助抗氧剂	工业级	国产
光稳定剂	工业级	进口
紫外线吸收剂	工业级	国产
加工助剂	工业级	国产

2.2 主要实验设备及仪器

实验用主要设备及仪器见表2。

表2 主要实验设备及仪器

名称	型号	生产厂家
高速混合机	GRH-10型	辽宁阜新红旗塑料机械厂
高速混合机	SHR-100A型	张家港轻工机械厂
双螺杆挤出机	SLF-35型	成都科强高分子工程公司
切粒机	SLQ100-60型	成都国光电子管总厂
塑料注塑机	SZ-60型	上海塑料机械厂
电子万能试验机	INSTRON-5566型	英国 INSTRON 公司
氙灯气候箱	XENOTEST BETALM	美国 ATLAS 公司
热空气老化箱	40I型	承德试验机厂
CSI熔体流动速率仪	MF12型	美国通用公司
哈克流变仪	HAAKE	德国 HAAKE 公司

2.3 主要测试方法

实验中的主要测试方法见表3。

表3 主要测试方法

名称	方法
塑料树脂取样方法	GB 2547-81
热塑性塑料熔体流动速率试验方法	GB 3682-88
塑料力学性能试验方法总则	GB 1039-92
塑料拉伸性能试验方法	GB 1040-92
塑料氙光源暴露试验方法	GB 9344-88
塑料热空气老化试验方法通则	GB 7141-86
塑料氧化诱导期试验方法	按 DSC 法测定
拉伸力学性能试验方法	GB/T 14343-14344

2.4 主要生产工艺流程

母料是采用共混复配技术和熔融混炼方法制备的,工艺流程见图1。

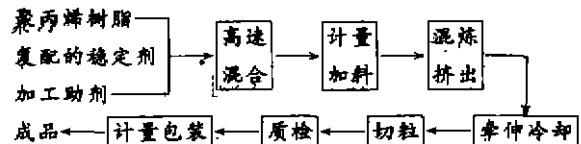


图1 母料制备的工艺流程

收稿日期:1997-08-11

3 结果与讨论

3.1 配方设计

根据我们以往开展防老化母料研究的经验,综合考察抗热氧能力及协同作用等,优选出几种主辅抗氧剂组成的热稳定体系。综合考察抗光氧能力及协同作用等,优选出几种受阻胺光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂组成光稳定体系。将上述两种稳定体系复配成复合稳定体系。经最优化后三种稳定体系制成的防老化母料组成见表4。

表4 防老化母料组成

编号	母料组成
1 [#]	聚丙烯树脂、复配热稳定剂、加工助剂
2 [#]	聚丙烯树脂、复配光稳定剂、加工助剂
3 [#]	聚丙烯树脂、复配热光稳定剂、加工助剂

3.2 母料对聚丙烯加工热稳定性的影响

将母料以2%的比例与聚丙烯共混进行多次挤出,以熔体流动速率变化的大小评价聚丙烯的加工热稳定性,变化大说明热降解严重,否则轻微,甚至基本没有降解。挤出次数对熔体流动速率的影响见表5。

表5 挤出次数对熔体流动速率的影响

母料	母料用量/%	熔体流动速率/g·(10 min) ⁻¹	
		重复挤出3次	重复挤出5次
1 [#]	2	2.8	3.4
2 [#]	2	3.2	4.8
3 [#]	2	2.7	3.2

注:所用聚丙烯的熔体流动速率为2.6g/10min。

聚丙烯加工受热易出现色泽加深现象,原因是抗氧剂捕获过氧自由基后,可能形成醌类着色物。以添加2%母料的聚丙烯多次挤出后色泽的变化来评价防老化母料对聚丙烯制品色泽的影响,结果见表6。

表6 挤出次数对颜色的影响

母料	母料用量/%	颜色	
		重复挤出3次	重复挤出5次
1 [#]	2	无变化	无明显变化
2 [#]	2	无明显变化	泛黄
3 [#]	2	无变化	无变化

由表5数据可以看出,添加仅含光稳定体系的母料,聚丙烯经多次挤出后熔体流动速率变化较大,而添加含热稳定体系和添加热光复合稳定体系的母料,多次挤出后熔体流动速率变化不大,且比较接近,这说明聚丙烯抗热氧能力的提高主要是稳定体系中的热稳定体系在起作用,是主抗氧剂和辅助抗

氧剂协同作用的结果。从表6数据可以看到,添加仅有光稳定体系的母料,聚丙烯经多次挤出后颜色泛黄,说明降解较严重,而添加热稳定体系和添加复配热光稳定体系母料的聚丙烯经多次挤出后颜色基本无变化,说明主辅抗氧剂复配能改善聚丙烯的色泽。这是因为主抗氧剂能捕获过氧自由基而生成较稳定的酚氧自由基,辅助抗氧剂能使氢过氧化物分解成非自由基,将酚氧自由基分解成稳定的醇、酮等产物。

从表5、表6数据还可以看出,含有热光复合稳定体系的母料效果最好,说明热稳定体系和光稳定体系在母料中起了协同效应。

3.3 母料对聚丙烯长期热氧稳定性能的影响

3.3.1 母料加入对制品热氧诱导期的影响

热氧诱导期指在一定条件下,聚合物与氧发生链式自动氧化的反应时间,表明一定温度(190℃)下聚丙烯与氧发生反应的难易。一旦聚丙烯中生成自由基,即迅速吸氧,发生链式自动氧化反应。母料对试样热氧诱导期的影响见表7。

表7 母料对试样热氧诱导期的影响

试样	热氧诱导期/min
未加稳定体系母料	5.13
添加2% 3 [#] 稳定体系母料	14.26

由表7可以看到,添加2% 3[#]稳定体系母料后,热氧诱导期由5.13 min变为14.26 min,说明这一稳定体系在高温下能有效地阻止自由基的形成。

3.3.2 热氧老化时间对聚丙烯稳定性能的影响

将母料以2%的比例与聚丙烯共混,用注射成型机制成标准试样,在加速老化箱中140℃下进行加速热老化。以耐热时间的长短来评价母料对聚丙烯制品耐热氧稳定性的影响,表8为热老化时间与拉伸强度保持率的关系,表9为聚丙烯薄片在热烘箱中的外观变化。

表8 热老化时间与拉伸强度保持率的关系

母料	母料用量/%	拉伸强度保持率/%				
		1 d	5 d	10 d	15 d	22 d
1 [#]	2	108.4	103.6	99.5	96.4	脆裂
2 [#]	2	99.4	98.4	89.5	82.4	脆裂
3 [#]	2	110.6	104.2	100.8	99.8	脆裂

表9 聚丙烯薄片在热烘箱老化过程中的外观变化

母料	母料用量/%	试样破坏时间/d	注:试样出现脆裂的时间为破坏时间。
1 [#]	2	21	
2 [#]	2	8	
3 [#]	2	22	

从表8可以看到,添加1[#]、3[#]母料的聚丙烯在热老化初期拉伸强度有一升高阶段,此现象可能是热老化初期,树脂分子同时发生交联和降解反应,而交联反应占优势所致。但继续增加热老化时间,降解反应逐渐强于交联反应,故强度保持率减小。从表8、表9还可以看到,添加1[#]和3[#]母料的聚丙烯性能相差无几,2[#]稍差一点,此现象也反映出母料对聚丙烯耐热老化的主要贡献是由稳定体系中的主抗氧剂和辅助抗氧剂协同作用的结果,与光稳定部分的关系较小。

3.4 母料对聚丙烯光老化性能的影响

丙纶强力丝光老化的原因主要是吸收了太阳光中紫外线部分(波长为300~400 nm)。仅从光能量角度考虑,可以对试验结果进行初步分析,但由于影响材料老化的因素很多,而本试验时间和条件有限,不可能进行更进一步的分析。表10、表11列出了空白聚丙烯试样和添加3[#]母料的聚丙烯试样在户外和氙灯老化箱中光老化时间与性能的关系。

表10 户外光照时间对拉伸强度的影响

母料	母料用量/%	拉伸强度保持率/%			
		3个月	6个月	9个月	12个月
	0	100.2	95.4	85.7	63.7
3 [#]	2	108.5	99.6	92.1	84.5

表11 氙灯气候对拉伸强度的影响

母料	母料用量/%	原始拉伸强度/MPa	拉伸强度保持率/%			
			250 h	500 h	750 h	1000 h
	0	36.700	95.6	7.5	粉化	粉化
3 [#]	2	36.696	103.4	100.6	90.3	85.4

注:紫外辐射功率为65 W/m²。

从表10、表11可以看出,空白试样随光照时间增多,强度下降很快,而添加复合稳定体系母料的试样呈现先升高,至光照到达某一时间后再下降的情形,这可能是在紫外光照射初期光稳定剂引起分子交联反应居主导地位所致。当老化一段时间后,光稳定剂作用减弱,分子降解反应占优势,强度降低。表11中所列,经过1000 h后,氙灯紫外辐射能量为234 MJ/m²,而洛阳地区全年太阳紫外辐射能量约为300 MJ/m²,故氙灯辐射1000 h约相当于10个月时间。

3.5 母料对聚丙烯流变性能(可纺性)的影响

用空白聚丙烯和添加2% 3[#]稳定体系母料的聚丙烯在哈克流变仪上作流变曲线图,两条曲线吻合得好坏可以说明添加母料对聚丙烯流变性能的影响程度。吻合得好,说明相容性好,对流变性能影响

小,纺丝容易,否则差。图2为添加母料前后聚丙烯流变图。

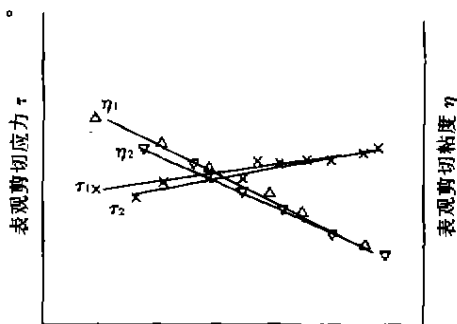


图2 添加稳定体系母料前后聚丙烯流变图
 表观剪切应力 τ
 表观剪切速率 $\dot{\gamma}$
 τ_1 —空白聚丙烯试样的表观剪切应力;
 τ_2 —添加母料后聚丙烯试样的表观剪切应力;
 η_1 —空白聚丙烯试样的表观剪切粘度;
 η_2 —添加母料后聚丙烯试样的表观剪切粘度

从图2可以看出,添加稳定体系母料前后两条流变曲线吻合得很好,说明复合稳定体系母料加入后不会影响纤维本身的流动性能,具有可纺性。

3.6 中纺试验情况

将研制的复合稳定体系母料按2%的比例加入到纤维级聚丙烯中,在北京中国纺织科学院中纺机上进行中纺试验,其试验结果见表12。

表12 复合稳定体系母料中纺试验结果

母料	母料用量/%	断裂强度/ cN · (dtex) ⁻¹	断裂强度 CV值/%	断裂伸长率/ %	伸长率 CV 值/%	纺丝过程 情况
	0	2.73	3.87	120	4.51	无毛丝 无断丝
3 [#]	2	3.23	4.41	94.7	8.38	无断丝

从表12可以看出,加入复合稳定体系母料后不但不影响原树脂可纺性,而且还提高了成品丝的力学性能。

3.7 工业应用情况

我们研制的复合稳定体系母料在洛阳石化总厂宏达公司丙纶丝厂进行了工业应用试验,其纺丝过程平稳,没出现毛丝、飘丝、断丝现象。成品丝经化工部广州合成材料老化所测试,耐老化性能明显优于空白丝,测试结果见表13。丙纶强力丝人工老化前后强度保持率与时间的关系见图3。瑞士汽巴—嘉

表13 丙纶强力丝人工老化前后强度保持率

母料	母料用量/%	原始拉伸强度 cN/tex	拉伸强度保持率/%			
			250 h	500 h	750 h	1000 h
	0	51.87	97.19	11.26	粉化	粉化
3 [#]	2	51.32	108.42	105.49	94.19	89.92
3 [#]	4	52.69	108.39	102.45	95.54	86.54

注:光老化条件为ATLAS氙灯老化箱,黑板温度63℃,相对湿度75%,降雨周期12 min/48 min,紫外辐射功率63 W/m²。

基公司高分子量受阻胺配合使用对聚丙烯纤维光稳定效果的影响见图 4。

对比图 3 和图 4 可知,添加我们研制的复合稳定体系母料的丙纶强力丝在加速老化箱中强度降到 50% 需要 4300 h,瑞士汽巴—嘉基公司 TINUVIN

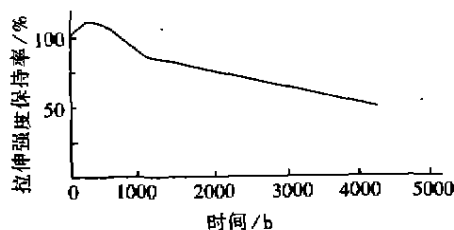
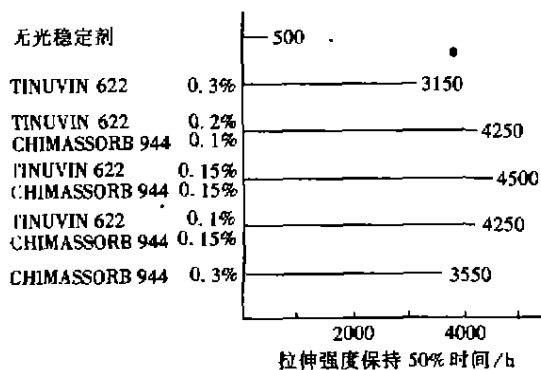


图 3 丙纶强力丝人工老化前后强度保持率与时间的关系



光老化条件:1200 老化箱,黑板温度 55℃。

相对湿度 60% 无露珠,终点为拉伸强度保持 50%

图 4 瑞士汽巴—嘉基(CiBa—Geigy)公司高分子量受阻胺配合使用对聚丙烯纤维光稳定效果的影响

622 和 CHIMASSORB 944 复配使用强度降到 50% 最长需要 4500 h,折和条件影响因素,我们的稳定体系母料和瑞士的上述样品效果基本相当。

由表 13 也可看到,添加 2% 和添加 4% 复合热光稳定体系母料拉出的丝,老化性能大致相同,从综合成本和使用性能两方面考虑,以添加 2% 为宜。

4 结论

(1) 使用复合热光稳定体系母料,可以显著提高丙纶强力丝的耐热氧及耐光氧稳定性,拓宽其应用领域。

(2) 中试和工业应用结果表明,该复合稳定体系母料对纺丝没有影响。

(3) 该稳定体系母料与瑞士汽巴—嘉基公司复配的 TINUVIN 622 和 CHIMASSORB 944 光稳定体系在光稳定性方面使用效果基本相同。

(4) 使用复合稳定体系母料以添加 2% 为宜。

参考文献

- 1 B 郎比. 聚合物光降解,光氧化和光稳定. 北京:科学出版社,1986.
- 2 R 盖希特. 塑料添加剂手册. 北京:中国石油化工出版社,1992.
- 3 揣成智等. 本体聚丙烯树脂复合稳定体系的研究. 塑料科技,1995(4):5
- 4 马文杰等. 国外塑料,1994(3):46
- 5 陈齐等. 国外塑料,1993(4):5
- 6 周大纲. 聚丙烯织物光稳定剂母料的研制与应用. 合成材料老化与应用,1994(1):8

THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF THE MASTER BATCH OF COMPOUND STABILIZING SYSTEM USED IN HIGH TENACITY PYLEN FILAMENT YARN

Pei Yuntong, Yang Junzhong

(Research Institute of Luoyang Petrochemical Complex 471012)

SYNOPSIS The master batch of compound stabilizing system used in high tenacity pylon filament yarn has been prepared by means of compounding certain stabilizers and optimizing formulas. The application test of the master batch indicates that it can provide good anti-ageing property and may entirely meet the various anti-ageing needs of high tenacity pylon filament yarn.

KEYWORDS high tenacity pylon filament yarn, compound stabilizing system, anti-ageing, master batch

(上接第 15 页)

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF FIRE-RETARDANT AND ANTISTATIC PA6 COLUMN BASE

Fu Hongsheng

(Beijing Second Light Industry School 100025)

SYNOPSIS Application of the engineering plastics under the well of coal mine was explored with column base as the study object. The properties of fire retardance and antistaticity for the column base materials developed conform to the standard MT 113-85. The column base made with the material has passed through the compression test, and part products have been tried out under the well of coal mine.

KEYWORDS fire resistance, antistaticity, PA6, column base, dip coating