

⑦ 29-32

聚丙烯纤维用稳定剂的研究

王 彪 王华平 张玉梅

(东华大学, 上海, 200051)

TQ342.62

综述了聚丙烯纤维用稳定剂的现状和发展方向。开发和研究聚丙烯纤维的耐久抗老化性能,对调整化纤企业的产品结构,提高产品的附加值和企业效益有重要的意义。

关键词: 聚丙烯纤维 抗老化 稳定剂

1 前言

自 50 年代菲利浦公司的研究人员首次制成聚丙烯产品开始,聚丙烯就以其原料来源丰富、制造简单、价格低廉和优良的特性而得到迅速发展。回顾聚丙烯纤维的发展历史,由于其分子结构中 α -H 的不稳定性,曾一度限制了它的进一步发展,直到 70、80 年代开发出高性能的稳定剂后,聚丙烯纤维的生产和应用才得到了飞速的发展。到 1998 年,聚丙烯的全球消耗量达到了 23 500 kt,其中 30% 左右用于纤维和纤维制品^[1],但是,聚丙烯用的稳定剂与 20 年前相比无明显的突破^[2-4]。近年来,产业用领域、食品包装业、装饰业等对聚丙烯纤维原料的要求也越来越高,如:耐久抗老化性、纤维内添加剂的低迁移等性能,然而目前被广泛使用的聚丙烯用稳定剂存在着分子量低、耐抽提性差、易挥发、不能耐久、耐热等缺点,不能满足当代聚丙烯纤维在建筑用土工布等行业的耐久性要求和国际卫生组织(如:FDA 即: Food Drug Administration)的卫生、保健要求^[3,5]。

开发和应用多功能、高分子量、耐抽提的耐久抗老化聚丙烯纤维用稳定剂已成为聚丙烯纤维生产和应用行业面临的重大课题,近年来,国外各大

化学助剂公司都加强了开发的力度,如:大湖化学公司、汽巴—嘉吉公司、Dover 公司等,不断有新产品推出,而我国在聚丙烯纤维用稳定剂方面的开发和研究已明显落后于日本和西方国家,国内聚丙烯纤维用稳定剂产品市场大都被国外产品所占领。为了赶上世界先进水平,加快以国代步伐、降低国内产品的成本、增强企业的竞争力,研制新型的聚丙烯纤维用稳定剂已刻不容缓。在此结合国内外聚丙烯纤维用稳定剂的开发现状和发展趋势作一简单的综述。

2 发展现状

耐久抗老化聚丙烯纤维主要是通过聚丙烯纺丝过程中添加高效抗老化剂得到,其中涉及的问题主要有稳定剂与聚丙烯的相容性、稳定剂的活性和抗老化性、稳定剂在纤维中的稳定性以及添加后对纤维性能的影响等问题。目前,聚丙烯纤维常用稳定剂主要是 80 年代的产品,普遍是低分子量稳定剂,虽然相容性和稳定剂的活性问题解决了,但在稳定剂的低迁移性、耐久性和在纤维中的稳定性等方面存在较大的缺陷,概括起来主要

有以下几点:

1) 由于稳定剂的分子量低、易挥发,在加工过程中稳定剂的损耗很大,稳定效果较差,不能保证纤维的耐久抗老化性。

2) 由于稳定剂的易迁移和抽提性,使保健、食品包装用聚丙烯纤维易刺激皮肤、污染食品并影响纤维的其他性能。

3) 添加低分子量的酚类、磷类、胺类稳定剂易使纤维泛黄和生产设备腐蚀。

4) 添加包括热氧化和光氧化抗老化剂在内的多种稳定剂不仅成本高,而且对纤维的可纺性及产品的性能都有影响。

我国在稳定剂方面的开发起步于 50 年代,70 年代研制成功稳定剂 BHT,到 90 年代末已生产的品种不到 50 种。有的高性能抗氧化剂如 3114、626 等还未进行工业化生产。由此可见,我国在稳定剂方面的研制、生产和开发已远远落后于发达国家,不仅产品少,而且产品的质量也无法与国外同类产品相比,很难满足用户的要求,所以国内稳定剂市场大多被国外产品所占领。造成这种状况的原因是多方面的:科研经费投入少,对投资大、风险大、市场小的新品种开发不重视;国外产品冲击,使新产品开发和应用受到限制;国内尚未成立集科研、生产一体化的专业助剂公司,造成科研和生产脱离;对纤维行业的专用稳定剂开发力度明显不够;国内用以生产各种助剂的原料,设备工艺都比较落后,从而制约了稳定剂的发展。

3 发展方向

聚丙烯纤维在产业用领域正发挥着重大作用,同时对其要求也不断提高,而目前使用的聚丙烯纤维用稳定剂与 20 年前相比改进不大,不能满足现在的耐久性、热稳定性、光稳定性、低抽提性、低毒甚至无毒性等要求。国外聚丙烯纤维用稳定剂研究向高效、高分子量、多功能、高耐久性、无毒性方向发展,具体表现在以下几个方面。

3.1 高分子量化

低分子量抗氧化剂和光稳定剂易挥发、易抽提,不能保持持久的效果,同时也不能满足卫生许可的标准,因此聚丙烯纤维用的抗氧化剂和光稳定

剂(主要是抗紫外线氧化稳定剂)的高分子量化的研究和开发已成为一种基本趋势,倍受各个大助剂公司关注。稳定剂的高分子量化使助剂在聚丙烯纤维加工过程中不易挥发,在使用过程中不易抽提,从而保证了聚丙烯纤维在使用中的耐久性。比如在土工布用的聚丙烯纤维中加入高分子量的抗氧化剂和光稳定剂,使土工布的使用寿命大大延长,对使用土工布的建筑行业、水利建设行业都有重要价值。在抗氧化剂方面,Zeneca 公司、Great Lake 化学公司分别开发了 Toanol CASF 和 Lowinox22 无溶剂型 HMW 受阻酚抗氧化剂。在光稳定剂方面,Ciba-Geigy 公司生产的 Tinuvin622LD、Chimassorb944 和美国氰胺公司生产的 Cyasorb UV3346 等稳定剂。

3.2 多功能化

多功能化的目的是减少加工中助剂的用量和品种,从而减少对聚丙烯纤维性能的影响。一剂多能是未来助剂开发的一大趋势。如在含有受阻胺官能团的分子内键合具有其它功能的基团,由于分子内的协同作用,赋予聚丙烯纤维多功能。Ciba-Geigy 和日本三共公司的 Tinuvin144 和 Sanol LS-2626 等。美国的 Great Lake 化学公司正在研究生产高分子接枝液态 HMW 多功能稳定剂系列,它是将受阻酚或其它官能团接枝到硅珩的骨架上,如其中商品名 UVSIL299 的稳定剂,是在硅珩上接枝了受阻胺官能团的稳定剂。此类稳定剂既具有多功能性,又高分子量化,所以迁移性很低,挥发少,耐久性好。

3.3 高相容性和掺混稳定性

高相容性主要是指主抗氧化剂受阻酚类和助抗氧化剂混用,这也是抗氧化剂的一个发展方向。Wito 公司开发出硫酯与酚共混的 Mark5004,并正在开发酚与硬酯酸锌共混物用于聚丙烯生产。高掺混稳定性主要是指 HALS 系在受阻胺的分子结构内引入反应型基团,使之在聚丙烯的制备和加工中键合或接枝到聚合物主链上,形成永久性的光稳定性能。这种掺混克服了以往添加 HALS 由于物理迁移或挥发而造成稳定剂的损失,改善了光稳定剂在聚合物中的分散性能和光稳定效果,耐久性也得以提高。近年来此类 HALS 的开发研究进展很快。目前已形成产品的有:ADK STAB

维生产中不可缺少的稳定化助剂。随着聚丙烯纤维在产业用布中应用比重的日益增长,对光稳定剂的需求量也不断增长。HALS(受阻胺类光稳定剂)是继光屏蔽剂、紫外线吸收剂、淬灭剂之后的一种新型、高效光稳定剂,并与抗氧剂有良好的协

同效应,不使产品着色,低毒或无毒能满足聚丙烯纤维产品的要求,目前 HALS 光稳定剂已被广泛地使用,近年来 HALS 是助剂领域开发的热点和发展方向。图 4 是 HALS 抗光氧化机理的流程图。

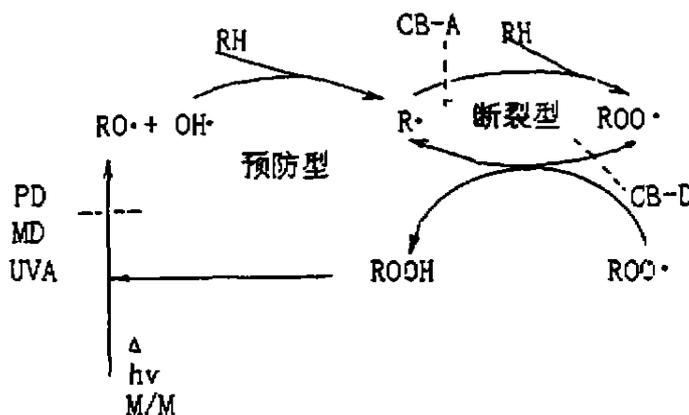


图 3 抗氧剂在聚丙烯纤维中作用机理

PD——过氧化物分解剂;MD——金属钝化剂;UVA——紫外光吸收剂;
CB-D——断裂型氢给予剂;CB-A——自由基捕捉剂。

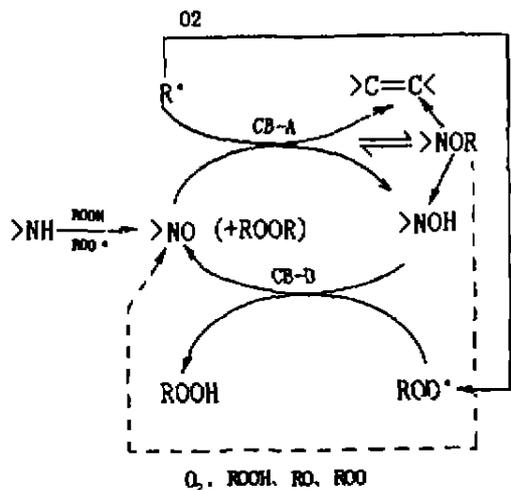


图 4 HALS 光稳定剂的抗老化机理

CB-D——断裂型氢给予剂;CB-A——自由基捕捉剂。

5 结语

改革开放 20 年,我国在人才资源,物力等方面有了很大的提高,与国外的交流也日益增多,这

对于我们跟踪发达国家的发展趋势,集中力量提高产品档次,加大科研的投入,又是一次难得的良机。对高分子量、低迁移性、耐久抗老化性聚丙烯纤维用稳定剂的开发不仅对聚丙烯纤维的改性、调整化纤企业的产品结构,提高产品的附加值和企业的效益有重要的意义,而且对以聚丙烯纤维为原料的其他行业改善产品质量,提高产品的使用寿命等都具有较大的现实意义。

参考文献

- 1 J. M. Eng, S. B. Samuels, I Vulic. 聚丙烯纤维紫外线稳定性研究. 国际纺织导报, 1999, (2)
- 2 L. G. Rotert, Carlo Neri. New UV Stabilizing System For Polypropylene. Annual Technology Conference-Society of Plactical Engineering, 1996, 54(3), 53~64
- 3 A. Richard Horrocks. Polypropylene in Geotextiles-Strengths and Weaknesses. Nonwoven Report International, Jan/Feb, 1997, 310
- 4 F. Gratani, P. Blasioli, R. L. Gray. Uv stabilization of polypropylene in the Artomative field. Annual Technology Conference-Society of Plactical Engineering, 1996, 54 (3): 2719~2723
- 5 郑茂坤. 受阻酚抗氧剂进展与发展的趋势. 塑料加工应用, 1997, 19(4)