

①60-64

纤维生产

聚丙烯纤维紫外线稳定性的研究

Eng, JM 鄂仕平

TQ342.62

J. M. Eng, S. - B. Samuels Cytec Industries 有限公司(美国)

I. Vulic Cytecs Industries 公司(荷兰)

摘要:聚丙烯纤维的稳定性会受到其制造过程中基团抗氧化屏蔽、紫外稳定剂浓度、紫外稳定剂类型、纤维线密度、染料种类及后处理(热和纺丝油剂)的影响。本次研究主要就是围绕着不同染料对聚丙烯纤维的紫外线稳定性的影响来进行的。

关键词:聚丙烯纤维, 紫外线, 性能

稳定性

些优良性质的丧失。

1 聚丙烯纤维市场正不断发展

自从 Giulio Natta 教授于 1952 年第一次以丙烯聚合反应制成高分子量的聚丙烯以来,有关聚丙烯树脂应用的商业蓬勃发展。1998 年,聚丙烯的全球消耗量达到了 2 350 万 t。1997 年,西欧总产量约为 610 万 t,其中约 27% 用于纤维和纤维制品。

由于聚丙烯具有优良的物理性质:疏水性、抗酸碱能力、轻质并防霉,所以其被广泛应用于工农业及汽车制造业。现今,聚丙烯也用于制造软边提包、家用纺织品、坐垫、地毯纤维和基布、人工草皮、网线和绳索、防护服以及工业用的编织袋等。

许多聚丙烯纤维在其应用中都会暴露于紫外线的照射之下。除非能确保其对紫外线稳定,否则,聚丙烯在日光的照射下将会逐步降解,从而导致颜色渐变或是一

2 与聚丙烯在紫外线照射下稳定性相关的关键因素

有许多因素都会影响聚丙烯纤维对紫外线的稳定性,由于聚丙烯的聚合结构中第三个氢键结合较弱易被切断,所以通常聚丙烯纤维对紫外线是不稳定的。聚丙烯纤维的稳定性会受到其制造过程中基团抗氧化屏蔽、紫外稳定剂浓度、紫外稳定剂类型、纤维线密度、染料种类及后处理(热和纺丝油剂)的影响。本次研究主要就是围绕着不同染料对聚丙烯纤维的紫外线稳定性的影响来进行的。

3 实验

3.1 纤维准备

在单螺杆挤出机上将聚丙烯单体(ProFax PH613, Montell 聚烯烃公司提供)与单色分散性颜料相混合。以 Ultrinox 626 (0.06 wt-%, GE Specialty Chemicals)和硬脂酸钙

在全过程中起保护作用。纤维(18 dpf)以 6:1 的拉伸比拉伸,并被编织成样品。一部分纤维在 120℃ 下加热 20 min 进行模拟拉伸。纤维在加速和自然条件下被暴露于紫外线下。

制备染色纤维需要应用一系列不同类型的颜料:绿颜料 7 和蓝颜料 15:1 都是酞花菁制品。白颜料 6 内含有 Ti-Pure R960(二氧化钛 Du. Pont de Nemours Co.),紫颜料 19 是一种喹吡酮,而黄颜料 95 则是一偶氮凝结颜料。所有颜料都以 0.25 wt-% 的比例加入纤维配方中。

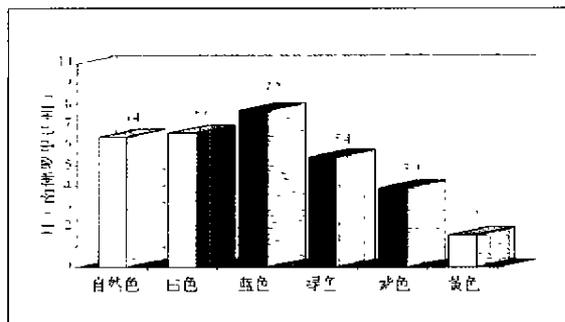
3.2 特性

聚丙烯纤维样品经 ASTM G26 条件(无喷水循环)后,被置于一个氙化物弧光耐气候牢度试验仪老化。自然老化则在佛罗里达州南部进行,样品悬挂于玻璃下,向南方倾斜 45° 定时检测暴露于日光下的纤维样品,以确定其达到 50% 原有断裂强度的时间。通过 Series IX 型强力仪测定纤维抗断强度的数值。暴露于氮的氧化物(NOX 模拟气体褪色)后纤维的保留程度则通过 AATCC 23 方法测定。由 MacBeth Color-Eye 3100 来得出颜色衰退量。

4 结果和讨论

4.1 颜料对聚丙烯纤维紫外线稳定性的影响

颜料类型对聚丙烯纤维的紫外稳定性有影响。过去的研究已经阐明特定的颜料起着预降解物的作用(固有的热不稳定性、光不稳定性及由于预降解产生自由基),并有显著地降低有色纤维及织品的紫外稳定性。另一方面,特定的颜料也能加强紫外稳定性(通过光吸收、光反射和光散射),进而延长产品的寿命。在本文所涉及的实验中,含有颜料利用稳定剂处理过的纤维在无紫外线稳定剂的情况下,在佛罗里达接受光照试验(图1),蓝色纤维保留50%强度的持续时间长于不含颜料的显自然颜色的纤维。白色纤维和自然色的纤维寿命相仿,而绿色、紫色和黄色纤维的寿命均短于不含颜料的纤维。这些结果显示颜料类型可以影响聚丙烯纤维对紫外线稳定性,并且表明要想使聚丙烯纤维具有较长的寿命,它必须通过紫外线稳定剂的处理。



(0.25% 颜料, 18dpf, 不含光稳定剂的纤维在佛罗里达光照后达 50% 原始断裂强度的月数)

图1 颜料对聚丙烯纤维紫外线光稳定性的影响

4.2 聚丙烯纤维的紫外线稳定剂

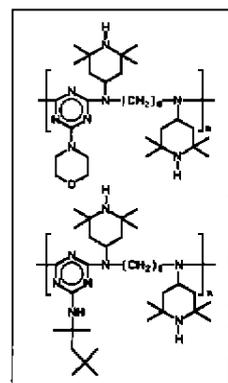
由于聚丙烯纤维表面积大, 高温下从喷孔内挤出且不易挥发, 实际应用可选择高分子量的阻胺光稳定剂(HALS)。研究中, 对两种 HALS 产品进行检测(图2)。Cyasorb UV-3346 光稳定剂(Cytec Industries)是一个低聚、三氮杂苯类的高效 HALS, 广泛应用于聚烯烃和聚酰胺纤维的制造。Chimassorb 944 (Giba Specialty Chemicals 产品)也是一个高分子量的三氮杂苯类的 HALS。这两种光稳定剂的每一个重复单位都具有两个四甲基哌啶基团。它们的区别则在于它们的衍生作用、分子量以及分子量的分布上。

在研究中, HALS 都以 0.15 wt-% 的比例加入到纤维组中。

4.3 HALS 对聚丙烯纤维紫外线稳定性的影响

无论是不含颜料的纤维还是加了颜料的纤维, 以 0.15 wt-% 比例加入 HALS 都能显著延长其达到 50% 原有断裂强度(即定义的断点)的时间。如图3所示, 不加 HALS, 在佛罗里达所做的实验中, 天然颜色的纤维的断点时间为 6.6 个月, 而成分中添加了 0.15 wt-% 的 Cyasorb UV-3346 光稳定剂的纤维在添加了 Chimassorb 944 的纤维达到断点时间后一年

还保持着 70% 以上的原有断裂强度。不含紫外线稳定剂的白色纤维在佛罗里达试验中仅能坚持 6 个月多一点(图4), 而加入了 HALS 稳定剂的白色纤维则在实验 12 个月后依然保持有 80% 的原有断裂强度。



上: Cyasorb UV-3346
光稳定剂, FDA
认可
下: Chimassorb 944,
FDA 认可

图2 聚丙烯纤维所用的
紫外线稳定剂

如图5所示, 佛罗里达试验中不含紫外线稳定剂的蓝色纤维的断点时间为 8 个月左右, 含有 Chimassorb 944 的纤维则长达 11 个月, 而含有 Cyasorb UV-3346 光稳定剂的纤维在 12 个月后依旧保持着 55% 的原有断裂强度。

黄色、紫色和绿色纤维的持续时间都未超过一年(图6), 但在试验中 Cyasorb UV-3346 和 Chimassorb 944 光稳定剂都具有显著的效果。

这些数据明显表明着色剂对聚丙烯纤维的紫外稳定性有着很强的影响, 在设计一个新的聚丙烯纤维组成配方前, 先测一下其对紫外线的稳定性以确定该纤维能否满足所需的服务时间是很重要的。甚至普通的纤维也会有很长的自然曝光时间。尽管人工老化的数据有时并不能精确地反应自然情况, 但现在仍常用人工老化的方法

纤维生产

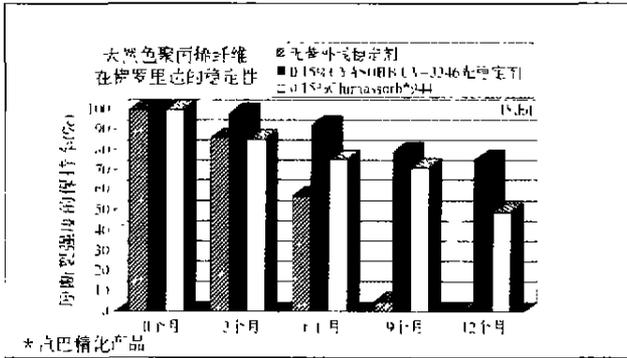


图3 HALS对天然色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

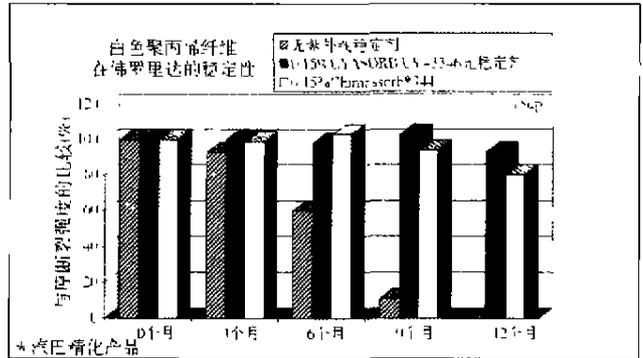


图4 HALS对白色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

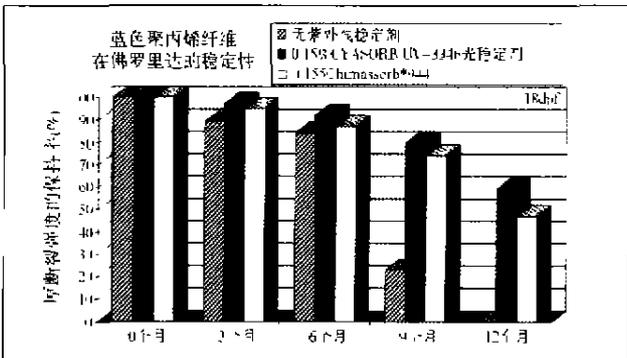


图5 HALS对蓝色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

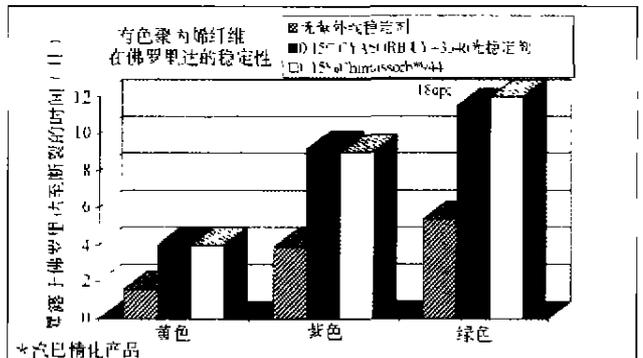
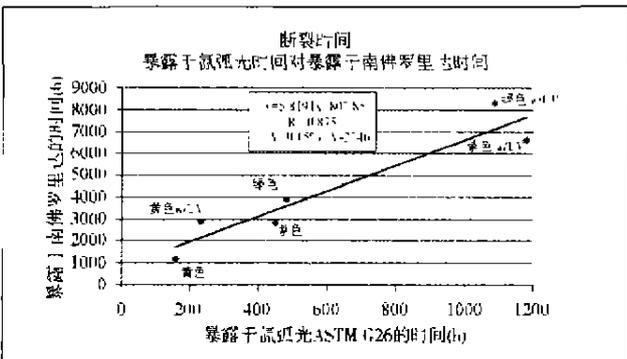
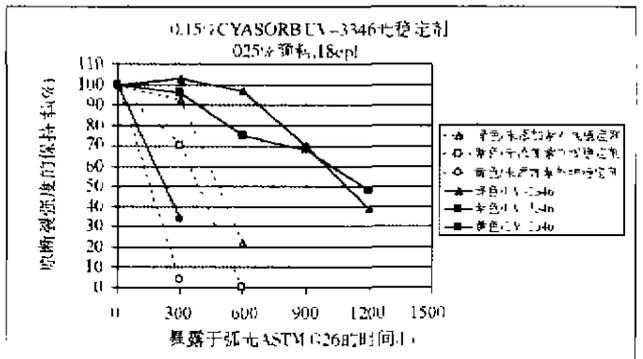


图6 HALS对有色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响



(断点时间, 氙弧光 vs. 南佛罗里达)
图7 加速老化与自然老化的关系



(0.15% Cyasorb UV-3346 光稳定剂, 0.25% 颜料, 18d pf)
图8 氙弧光照射下聚丙烯纤维的断裂曲线

来缩短研究时间。

4.4 加速老化与室外老化的关连

黄色、绿色和紫色纤维与在加速老化的环境中试验。由于在自然条件和加速条件下,两者都达到50%的原有断裂强度,因此,它们

的实验数据可用于对比以研究自然老化和加速老化的关系。图7所示的这几组在氙弧光下和自然光条件断点时间的对比数据表明:对于 18d pf 的纤维,佛罗里达地区的自然曝光相当于 1 275 小时氙化

物弧光耐气候牢度试验仪的弧光老化,约合 42 天的加速曝光老化。

图8和图9为一组曝光时间与纤维断裂强度的对比图。在氙弧光照射下,黄色纤维的断裂强度下降很快。即使添加 HALS,效果

纤维生产

也不明显。对绿色和紫色纤维而言则不然,HALS 的添加有效地减缓了其物理性质丧失的速度。

从图上看,在佛罗里达自然条件下的断点曲线与加速曝光曲线非常相似,表明两者致断的机理是一致的。

这些数据确证了加速测试可以准确地预测细特聚丙烯纤维的性质。

4.5 拉伸对有色聚丙烯纤维紫外稳定性的作用

纺丝后热定型或拉伸也会影响聚丙烯纤维的紫外稳定性,对于不含紫外稳定剂但含颜料的纤维配方,模拟于 120℃ 拉伸 20 min,结果蓝色、绿色、黄色和紫色纤维的

紫外稳定性明显下降(图 10);而白色纤维或不含颜料的纤维则不受影响。这些数据表明,酞花青颜料与唑吡酮和二重氮缩合物一样,可能是紫外线照射下的预降解体。幸运的是,当高分子量的高效 HALS 如 Cyasorb UV-3346 等稳定剂加入以后,即使是拉伸的聚丙烯纤维也能表现出良好的物理性质。如图 11 所示,对于拉伸以后的天然的聚丙烯纤维, Cyasorb UV-3346 光稳定剂的效果好于 Chimassorb 944,而在拉伸的蓝色纤维中,两者的效用相当(图 12)。

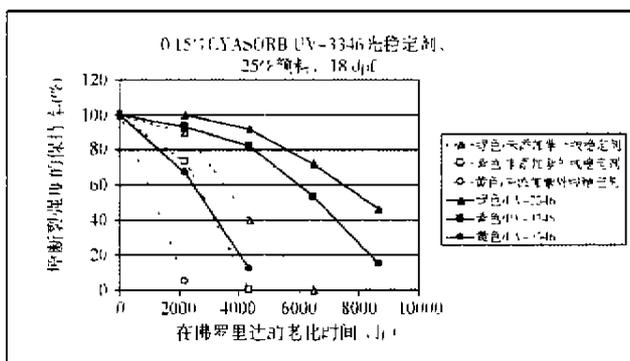
4.6 阻胺光稳定剂:第二代 HALS 与第三代 HALS 的比较

类似 Cyasorb UV-3346 光稳定

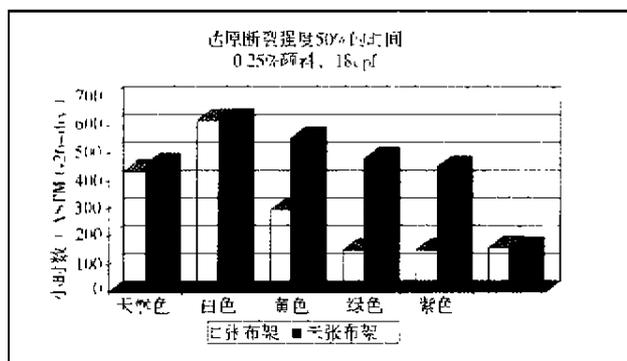
的高分子量高效 HALS 能大大提高天然和有色的聚丙烯纤维的光稳定性。

然而,有时候二级胺 HALS 的碱性和亲核性会导致颜料凝聚一类的副反应。这类反应会引起纤维色度变浅,必须在配方中增加颜料比例才能得到原来的色度。通过烷基化吡啶环上的氮原子,可以减小此类反应,同时也能降低 HALS 碱性。Cytec 的 Cyasorb UV-3529 光稳定剂就是基于以上原理所研制出的既能有效地提高纤维光稳定性又不会产生副反应的新的稳定剂(图 13)。

这种光稳定剂是一个三级阻胺,显弱碱性,且加强了抗酸性。



0.15% Cyasorb UV-3346 光稳定剂, 0.25% 颜料, 18 dpf
图 9 佛罗里达光照条件下聚丙烯纤维的断裂曲线



(50% 原始断裂强度的小时数, 0.25% 颜料, 18 dpf)
图 10 拉伸对有色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

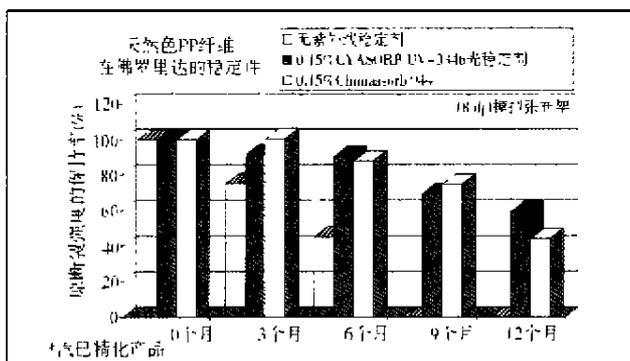


图 11 HALS 对天然聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

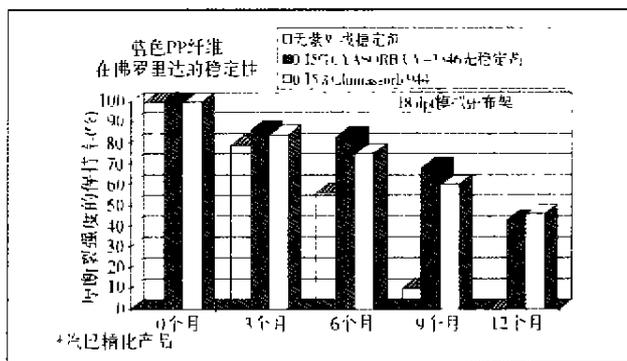


图 12 HALS 对蓝色聚丙烯纤维紫外光稳定性的影响

纤维生产

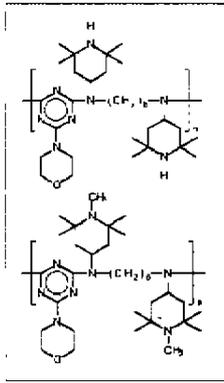


图 13 阻胺光稳定剂(第二代与第三代 HALS)上: Cysorb UV-3346 光稳定剂, 二级胺, FDA 认可, $pK_a = 9.0$ 下: Cysorb UV-3529 光稳定剂, 三级胺(烷基化), FDA 认可, $pK_a = 8.4$

在大部分天然纤维(图 14)或有色纤维中 Cysorb UV-3529 光稳定剂的稳定效率与 Cysorb UV-3346 相同,文献报导中对于二级胺及它们的烷基化同系物的效率的评价也基本一致。例如,在蓝色纤维系统中,残余的酸基会干扰 HALS 的效率,这时,弱碱性的 UV-3529 光稳定剂就显得更好一些。

若其在使用时会暴露于紫外线下,那么它的配方中就需要加入光稳定剂。Cysorb UV-3346 光稳定剂是一个低聚、高效的三氮杂苯类 HALS。它能很好地保护聚丙烯纤维不在紫外线下降解。

使用氙弧光耐气候牢度试验仪进行加速老化可以准确、快速地推测出有色聚丙烯纤维在紫外线

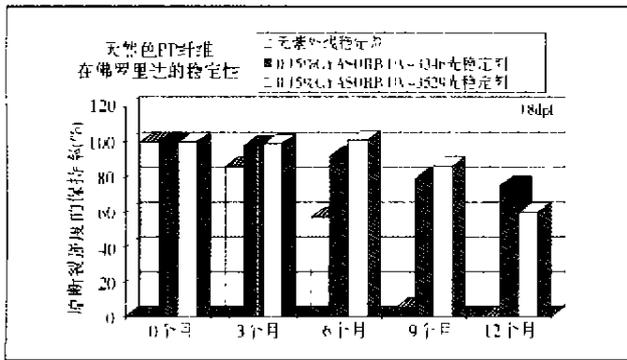


图 14 N 末端替换对天然聚丙烯纤维紫外稳定性的影响

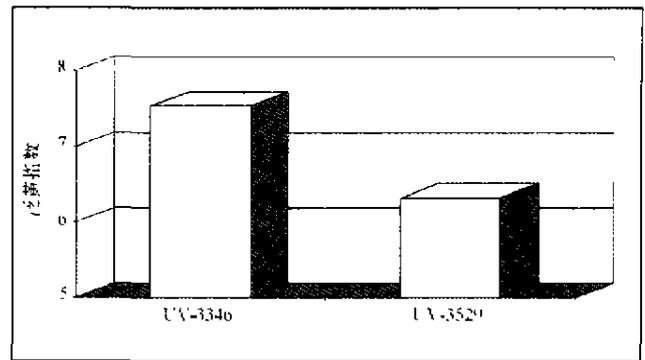


图 15 N-烷基 HALS 对天然聚丙烯纤维废气抗性的影响 (天然纤维, 18 dpf, 0.15% HALS, AATCC 23.7 个循环)

而其弱碱性也有助于当一些对碱敏感的抗氧化剂如 Irganox 1010 和 1076 (Ciba, Specialty Chemicals) 暴露于废气 (NO_x) 中时控制脱色比率。

在 Cysorb UV-3529 光稳定剂中由于哌啶环氮原子的位阻增大, 减弱了其与颜料分子的相互作用。当这一 HALS 被加入到纤维配方中后, 颜料凝聚现象减少并且色度和着色率都较稳定。

在暴露于 NO_x 气体中 168 个小时以后(如图 15), 含这种光稳定剂的聚丙烯纤维与含 Cysorb UV-3346 光稳定剂的纤维相比, 作为颜色漂变量度的 Δ (泛黄指数) 相对较小(图 15)。

5 结论

颜料类型影响到聚丙烯纤维的紫外稳定性, 即使是有色纤维,

照射下的寿命。对于 18pdf 的纤维, 大约 1 275 h 的氙弧光耐气候牢度试验仪光照即相当于一年南佛罗里达州的日光照射。

FDA 认可的 Cysorb UV-3529 光稳定剂是一个低聚、弱碱性高效的三氮杂苯类三级胺 HALS。它能大大提高聚丙烯纤维对废气的抗性, 色度保持能力以及抗紫外降解能力。

郭仕平 译 郭英华 校

Developments in UV Stabilization of PP Fibers

J. M. Eng, S.-B. Samuels, Cytec Industries Inc., Stamford (CT)/USA

I. Vulic, Cytec Industries B.V., Botlek-Rotterdam/Netherlands

Abstract: The stability of PP fibers can be affected by the fabrication process (base antioxidant package), UV stabilizer concentration, UV stabilizer type, fiber denier, colorant types and post fabrication treatments (heat and spin finishes). In this study, the effects of various colorants on the UV stability of PP fibers were investigated.

Keywords: polypropylene fibre, ultraviolet, property