

用苯乙烯和 4-(甲基丙烯酸) 2,2,6,6- 四甲基哌啶醇酯共聚物共混改性 聚丙烯纤维的研究*

吕起镐 郑国琇 梁文忠 冯汉保 孙若讷
后晓淮 周祥风 苏炳录 赵瑞年 沈德康**

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用苯乙烯和 4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物与聚丙烯共混,进行纺丝,得到了一种洁白的消光纤维,纺丝温度显著降低,纤维的抗大气老化性能好,并可用偶氮型分散染料染色,改进了聚丙烯纤维的一些缺点。

聚丙烯纤维具有强度高、耐磨、质轻、保暖性好等优点。但由于它的抗光氧化和热氧老化的性能差,不易染色等缺点,大大限制了它的使用范围,特别是妨碍了它在衣着纤维方面的普遍应用。

近年来国内外在改进抗光氧化性能方面采用了有机镍络合物的抗光氧化体系^[1],和四甲基哌啶系的防光老化剂^[2]。同时又发展了镍助染的金属络合染料的染色体系^[3]来改进聚丙烯纤维的染色性能。最近几年文献报导用一类带有胺基的高分子与聚丙烯共混,纺丝后得一种染色性能和聚酰胺相似,酸性染料可染的改性聚丙烯纤维^[4]。我们用苯乙烯和 4-(甲基丙烯酸) 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯的共聚物和聚丙烯进行共混,用这种共混树脂纺丝,得到了具有耐大气老化性能,分散染料可染的聚丙烯纤维。且纺丝温度也显著降低。

实 验 方 法

1. 4-(甲基丙烯酸) 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯的合成及其和苯乙烯的共聚合

关于 4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯的合成, T. Kurosaki 等曾有报导^[5],我们采用 2,2,6,6-四甲基哌啶醇和甲基丙烯酸甲酯在甲醇镁催化下的酯交换方法,使产率提高到 80%,产品的分离提纯也比较容易。

在一个装有填料分馏柱的圆底烧瓶内,放入 1.5 克镁屑和 30 毫升甲醇,在少量碘的引发下制得甲醇镁。加入 100 克 2,2,6,6-四甲基哌啶醇和 336 克甲基丙烯酸甲酯。用

* 1978 年 11 月 15 号收到。

** 李汝宜、樊宇祥同志参加了部份工作。

油浴加热至沸腾,在柱顶分馏取出甲醇馏分。柱顶温度逐渐升至 100℃,在该温度下保持 15 分钟,反应即完成。加入 100 毫升水以分解甲醇镁。滤去氢氧化镁,用水洗涤,并以无水硫酸钠干燥过夜。用水泵减压蒸去过量的甲基丙烯酸甲酯。继续减压蒸馏,收集 94—96℃/3—4 毫米汞柱馏分为产物。冷却后凝成无色针状结晶,重 144 克,熔点 56℃—58℃ (文献值^[9]57℃—58℃)产率 80%。

红外光谱 1630 (C = C) 1705 (C = O) 3400 (>NH) 厘米⁻¹。

元素分析 $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$

计算值 C 69.29 H 10.29 N 6.22

实测值 C 69.00 H 10.13 N 6.38

68.59 10.19 6.23

4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯和苯乙烯的共聚合。用偶氮二异丁腈 (AIBN) 和偶氮二异庚腈 (ABVN) 的混合引发体系使上述哌啶醇酯与苯乙烯进行共聚, 得到较好的结果。如表 1

表 1 苯乙烯 (I) 和 4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇酯 (II) 的共聚合

实验编号	单体配比 (I/II)	溶剂	引发剂	聚合条件			产品外观	共聚物组成** (I/II)
				温度(℃)	反应时间 (小时)	收率(%)		
PDS-03	4/1	苯	AIBN ABVN	60	29	46	白色粉末	90/10
PDS-06	2/1	石油醚	AIBN ABVN	60	50	66	白色粉末*	80/20

* 用气相渗透仪法测得 $\bar{M}_n = 3 \times 10^4$ 。

** 用分析聚合物中含氮量测得。

2. 改性聚丙烯纤维的制备

直接将粉状苯乙烯 4-(甲基丙烯酸)-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶共聚物(简称 PDS) 或它在适当溶剂(如丙酮)中的溶液与聚丙烯树脂共混均匀,造粒(如采用溶剂造粒前需干燥),得到的乳白粒料再经熔融纺丝即得改性聚丙烯纤维。

实验结果及讨论

1. 改性聚丙烯纤维的配方和纺丝

考虑到 PDS 共聚物能同时改进聚丙烯纤维的抗光、热氧老化性能,我们简化了聚丙烯纤维的配方。去除了一般的受阻酚类抗热氧老化助剂,以及紫外吸收剂或者有机镍络合物的抗光氧老化助剂。进行了表 2 中所示的各种配方试验。两个对比的配方如表 3。

PDS 改性的聚丙烯粒料,在上海第卅一棉纺厂小纺丝机上纺丝。螺杆挤压机螺杆直径为 37 毫米。纺丝条件如表 4 所示。配方中 DPS 的含量为 1.5% 时,就可以在 280℃ 左右顺利纺丝。其纺丝温度和聚丙烯加入流动改进剂纺丝时基本相似。聚丙烯树脂如不加流动改进剂则需在 300℃ 以上,甚至 330℃ 才能纺丝。

表 2 用苯乙烯和 4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物共混聚丙烯纤维的配方

编号	PP	PDS	TOP	CaSt.
77-S-3	95	5	0.3	0.3
77-S-6	97.5	2.5	0.15	0.3
77-S-7	98.3	1.7	0.1	0.3
77-S-8	95	5	—	0.3
78-S-2	95	5	0.3	0.3
78-S-4	98.5	1.5	0.3	0.3
78-S-7	98.5	1.5	—	0.3

全部重量为百分含量；PP 为聚丙烯；TOP 为亚磷酸三异辛酯；CaSt. 为硬脂酸钙。

表 3 未改性聚丙烯纤维对比配方

编号	PP	DM	1010	DLTP	UV327	CaSt.
77-S-1	100	0.06	0.3	0.3	—	0.3
77-S-2	100	—	0.3	0.3	0.5	0.3

全部为重量百分组成，DM 降低纺丝温度流动改进剂

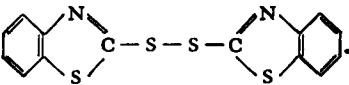


表 4 PDS 改性聚丙烯粒料纺丝工艺条件

编 号	螺 杆 挤 压 机 各 区 温 度 (°C)						
	一	二	三	四	五	六	箱体
77-S-3	180	230	275	280	288	275	280
77-S-6	182	242	282	288	295	289	285
77-S-7	182	242	285	287	295	285	285
77-S-8	182	242	282	288	295	289	285
78-S-2	175	228	275	278	275	280	285
78-S-4	175	230	270	278	280	275	285
78-S-7	175	220	270	278	285	275	285
77-S-1 (参考)	180	220	285	280	290	280	290
77-S-2 (参考)	205	255	332	320	305	295	295

经过熔纺，牵伸后得到的改性聚丙烯纤维是一种色泽洁白，类似于消光纤维的长丝。它的物理性能见表 5。

2. PDS 改性聚丙烯纤维的抗老化性能

用苯乙烯和 4-(甲基丙烯酸)-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物改性的聚丙烯纤维具有很好的抗光、热氧老化的性质。从七月份开始经过十四到十五个月的大气曝晒试验结果，如表 6 和表 7 所示。曝晒十五个月后，纤维断裂强度仍保留 40—50%，断裂伸长保持 40% 左右。

这种改性聚丙烯纤维进行了模拟的染整处理，程序如下：退浆、煮练、氧漂、丝光、保险粉/烧碱处理。结果如表 8。从表 8 看出 PDS 改性聚丙烯纤维经过染整处理时，仍然

表 5 PDS 改性聚丙烯纤维的物理性能

编 号	断裂强度(克/紧)	断裂伸长(%)
77-S-3*	3.7	29.5
77-S-6*	3.7	29.7
77-S-7*	3.9	22.7
77-S-8*	3.8	23.1
78-S-2**	4.0	25
78-S-4**	4.7	22.8
78-S-7**	4.6	17.4
77-S-2*	4.2	20.7

* 长丝 18N×80 支纱 ** 18N×150 支纱

表 6 改性聚丙烯纤维大气曝晒结果——断裂强度保持率

编 号	原始强度(克/紧)	强 度 保 持 率 (%)							
		原始	1.5 月	2	4	7	12	14	15
77-S-1	3.44	100	18.9						
77-S-2	3.99	100	78.7	42.4					
77-S-3	3.77	100	94.2	76.1	70.6	66.0	72.9		
77-S-6	4.34	100	83.2	80.9	62.2	51.2	59.4		54.8
77-S-7	3.94	100	78.7	68.0	61.4	50.8	54.1	39.7	40.1
77-S-8	3.36	100	80.7	74.4	65.8	61.0	55.7	55.7	49.7

投试日期 1977 年 6 月 30 日 地点: 广州老化所曝晒场

表 7 改性聚丙烯纤维大气曝晒结果——断裂伸长保持率

编号	原始断裂伸长率(%)	伸 长 保 持 率 (%)						
		原始	1.5 月	2	4	7	12	14
77-S-2	22.4	100	67.9	32.1				
77-S-3	34.4	100	53.5	44.2	35.2	35.2	30.2	
77-S-6	26.5	100	58.8	52.8	41.1	41.9	44.9	
77-S-7	21.5	100	57.7	50.2	47.0	46.5	43.3	41.9
77-S-8	22.9	100	58.1	53.2	38.9	41.9	40.6	42.8

投试日期 1977 年 6 月 30 日 地点: 广州老化所曝晒场

具有较好的耐大气老化性能。

3. PDS 改性聚丙烯纤维的染色性能

PDS 改性聚丙烯纤维可以用分散染料进行染色。其方法和一般聚酯纤维相似。可在 130℃ 进行压染或在 150℃ 时进行热熔染色。但是, 它和聚酯纤维的结构不同, 分散染料的结构对染色亲和力有显著的影响。凡是偶氮型结构的分散染料都能够顺利的上色, 着色较深。结果如表 9。个别的染料还能够在煮沸浸染的条件下染色。例如, 分散黄 RGFL

表 8 染整处理对改性聚丙烯纤维老化性能的影响

编号	原始值		保持率 (%)									
			原始	1.5 月	2	3	4	5	7	9	11	14
77-S-6	断裂强度(克/紧)	4.13	100	80.1	80.1	69.7	60.7	65.6	66.5	57.9	55.9	44.6
	断裂伸长(%)	25.3	100	70.1	68.4	44.2	55.3	59.2	57.7	58.4	44.3	38.3
77-S-7	断裂强度(克/紧)	3.90	100	68.9	57.9		43.9	34.6	35.8	34.1		
	断裂伸长(%)	21.1	100	60.1	48.3		47.3	33.1	40.7	38.7		
77-S-8	断裂强度(克/紧)	3.34	100	74.5	66.8		42.8	51.7	55.3	43.4	47.9	
	断裂伸长(%)	21.6	100	57.8	46.2		41.6	45.3	46.2	39.3	45.4	

表 9 用各种分散染料对改性聚丙烯纤维染色

染料名称	染料结构	染色结果	染色方法
柏力吞黄 G		深 黄	热熔
分散黄 RGFL		深 黄	压染、热熔
分散大红 HBGL		深 红	压染、热熔
分散黄棕 2-RGFL		深黄棕	热熔
分散橙 GG		深橙色	压染、热熔
分散红玉 S-2GFL		深红玉	热熔
分散藏青 S-2GL		深 蓝	压染、热熔
分散黄 RGFL		橙 黄	浸染、煮沸
分散荧光黄 II		绿 黄	浸染、煮沸
分散红 FB		浅 红	压染、热熔

和分散荧光黄 II. 但具有蒽醌型结构的分散染料则难上色, 如分散红 3B 仅能把改性聚丙烯纤维染成浅红色。

用分散染料染 PDS 改性聚丙烯纤维也能得到一定的色牢度和进行拼色, 例如用分散黄 RGFL 在煮沸浸染的条件下染改性聚丙烯纤维结果如表 10。

表 10 用分散黄 RGFL 染改性聚丙烯纤维的色牢度

日晒牢度	皂洗牢度	汗渍牢度
5	3—4	3—4

染色条件: 浴比 1:50; 色度 4%; 升温半小时; 沸腾 1 小时; 皂煮 10 分钟。

关于 PDS 改性聚丙烯纤维的纺丝温度较低, 抗大气老化性能好, 能用分散染料染色等方面的机理问题, 有待继续进行研究。

致谢: 改性纤维的大气老化试验是在广州老化所协助下完成的。上海卅一棉纺织厂协助进行了纺丝试验, 北京化工所、山西省化工所提供了四甲基吡啶醇和吡啶酮原料, 上海染涂所协助进行了浸染试验和色牢度的测定, 北京纺织所协助进行了分散染料的压染试验。本工作得到了王葆仁教授的指导和帮助, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Heller, H. J., Blattman H. B., *Pure. & Appl. Chem.*, **76**, 1—2, 141 (1971).
- [2] 村山圭介, 有机合成化学协会志, **31**, 198 (1973).
- [3] Stimpson, J. W., *Reports on the Progress of Applied Chemistry*, **53**, 588 (1968); *ibid.*, **57**, 77—81 (1972).
- [4] Anon, *Text. Ind.*, **139**, 74—75 (1975) May.
- [5] Kurosaki, T., Lee, K. W., Okawara, M., *J. Polym. Sci.*, A-1, **10**, 3295 (1972).

STUDIES ON MODIFIED POLYPROPYLENE FIBERS, PROPERTIES OF FIBER SPUN FROM A POLYBLEND OF POLYPROPYLENE AND A COPOLYMER OF STYRENE AND 2, 2, 6, 6-TETRAMETHYL-4-PIPERIDINYLMETHACRYLATE

Lu Qi-hao, Zheng Guo-xiu, Liang Wen-zhong, Feng Han-bao,
Sun Ruo-na, Hou Xiao-huai, Zhou Xiang-feng, Su Bing-lu,
Zhao Rui-nian and Shen De-kang
(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

2, 2, 6, 6-Tetramethyl-4-piperidinylmethacrylate was prepared by ester-exchange reaction between 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidinol and methylmethacrylate. The resulting ester was copolymerized with styrene, and the copolymer was blended with polypropylene in quantities of 1.5—5%. The polyblends thus obtained were spun into fibers with a tenacity of about 4g/d. The modified fibers have a good resistance to weathering, and good dyeing ability with azo-type dispersive dyes. At the same time the spinning temperature of the polyblends was lowered to around 280°C.