

用四甲基哌啶醇氮氧自由基化合物降低 丙纶纺丝温度的研究

后晓淮 樊宇祥 沈德康

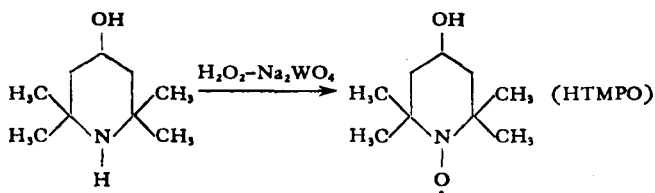
(中国科学院化学研究所)

摘 要

聚丙烯树脂中加入万分之几的2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧自由基,可改善流动性能,使纺丝温度自330°降低至280°,得断裂强度为5克/紧的聚丙烯长丝。

丙纶是继尼龙、涤纶、腈纶之后,合成纤维的又一大品种^[1]。目前在我国丙纶生产过程中,纺丝温度过高仍然是一个问题。降低丙纶纺丝温度,有不同的途径。Z. K. Walczak^[2]和G. P. Andrianova^[3]提出,在聚丙烯树脂中加入少量另一种不相容的高聚物,如聚乙氧基苯甲酸酯和聚乙烯硅氧烷树脂,共混后产生熔体的超分子结构,以致改变熔体的流动性能,降低熔体粘度。也有人^[4,5,6]在聚丙烯树脂中加入降解促进剂,使聚丙烯树脂在纺丝过程中迅速降解,并使分子量分布变窄,减小熔体弹性,以利于纺丝。

我们在研究用苯乙烯-4-(甲基丙烯酸)2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯共聚物(PDS)共混改性丙纶的过程中发现PDS能降低丙纶纺丝温度^[7]。这一方面由于在聚丙烯中共混了另一高聚物——PDS,形成熔体的超分子结构,改进了流变性能。另一方面,可能在纺丝过程中,PDS中的受阻胺结构本身被氧化成氮氧自由基,攻击聚丙烯的碳链;促使聚丙烯降解。为证实后一假设,我们按文献[8]方法合成了2,2,6,6-四甲基哌啶醇氮氧稳定自由基:



使其与聚丙烯树脂混合造粒,并对它们的流变性能和纺丝性能进行了初步研究。结果表明,在聚丙烯树脂中加入万分之几的稳定自由基化合物,同加入降解促进剂一样,促进了聚丙烯降解,改善了熔体流变性能,降低了丙纶纺丝温度。

实 验 部 分

2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基(简称 HTMPO) 的合成

按文献[8]方法合成。所得产物 m. p. 67—68°, 文献值 [8] 69—70°。元素分析:

计算值: C 62.79 H 10.46 N 8.14

实测值: C 62.93, 63.31 H 10.38, 10.35 N 8.18, 8.08

含有 HTMPO 的聚丙烯的配制及造粒

10 克 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基溶于 100 毫升乙醇, 与 990 克聚丙烯树脂混合, 干燥后得含 1% HTMPO 的聚丙烯。再与纯聚丙烯及其他助剂混合, 配制成有各种含量的 HTMPO 的聚丙烯, 在螺杆挤压机中进行造粒。

造粒条件: 螺杆直径 20 毫米, 长径比 20, 螺杆转速 34 转/分, 泵供量 20 克/分。

流变性能的测试

流变性质用日本岛津 IS-5000 型电子材料试验机的毛细管流变仪测定。仪器装置和操作见文献[9]。

粘均分子量用乌氏粘度计测。溶剂: 十氢萘, 温度 $135.0 \pm 0.1^\circ$ 。

熔体指数用 XRZ-400 型熔融指数测试仪测得。温度 230° , 砝码重 2.16 公斤, 预热时间: 5 分钟。-

纺丝

用含有 HTMPO 的粒料, 在上海第卅一棉纺织厂的小纺丝机上纺成长丝。螺杆挤压机的螺杆直径 37 毫米。泵供量 14 克/分, 绕丝速度 400 米/分, 牵伸倍数 5.7 倍。

各样品的 ESR 谱用 X 波段波谱测得。

结 果 和 讨 论

在纺丝过程中, 稳定自由基化合物 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基 (HTMPO) 降低了聚丙烯的分子量, 改进了流动性能

添加 HTMPO 的聚丙烯树脂造粒及纺丝前后的分子量变化如表 1。

S 701 树脂和塑料级聚丙烯均为北京向阳化工厂出品。

表 1 聚丙烯树脂的分子量变化

样 品	粘 均 分 子 量 (万)			
	粒 料			丝 样
	空白	0.01% HTMPO	0.1% HTMPO	0.01% HTMPO
S701 树脂	21.1	18.6	17.1	10.8
塑料级聚丙烯	38	24		14.3

从聚丙烯树脂的分子量变化, 看到稳定自由基化合物在造粒和纺丝过程中促进了聚丙烯的降解。如表 1 所示, 粘均分子量为 38 万的塑料级聚丙烯和粘均分子量为 21.1 万的纤维级聚丙烯, 因加入了少量的 HTMPO, 在成丝后其粘均分子量分别降解到十多万。

流动性能的改进,也能从毛细管流变仪上的实验看出,实验温度 230° , 毛细管直径 1 毫米,长径比 40,入口角 180° . 选用空白 S 701 树脂,含 0.1% HTMPO 及 0.01% HTMPO 的 S 701 树脂粒料试验。各样品以不同体积流速于流变仪中挤出,得到不同切变速率下的熔体粘度数据,如表 2 所列。由于选用毛细管长径比为 40,故入口效应可以忽略。

表 2 毛细管粘度计的实验结果

切变速率 $\dot{\gamma}$ 秒 $^{-1}$		13.3	66.5	133	266	399	665	1330	2660	3990	6650
切应力 $\sigma \times 10^{-4}$ (达因/厘米 ^{2})	空白	10.53	25.3	35.1	46.9	56.5	71.7	87.7	110.8	126.3	145.8
	0.1% HTMPO	7.90	17.2	24.2	33.5	39.7	50.0	66.3	85.8	99.1	119.0
	0.01% HTMPO	6.00	15.7	22.7	33.1	38.2	41.9	64.7	83.4	94.3	115
切粘度 $\eta \times 10^{-3}$ (泊)	空白	7.92	3.79	2.64	1.76	1.41	1.07	0.659	0.415	0.316	0.219
	0.1% HTMPO	5.90	2.60	1.82	1.25	0.990	0.750	0.498	0.321	0.248	0.178
	0.01% HTMPO	4.40	2.30	1.71	1.24	0.960	0.703	0.486	0.312	0.286	0.172

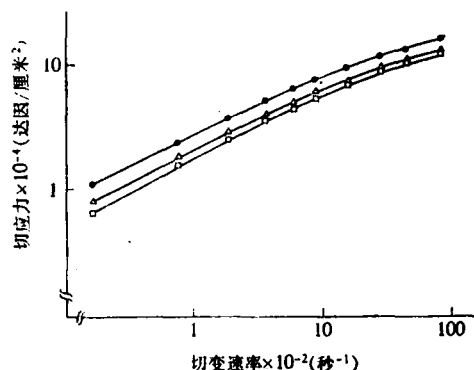


图 1 切变速率和切应力关系

○ 空白样品; Δ 0.01% HTMPO;
□ 0.1% HTMPO

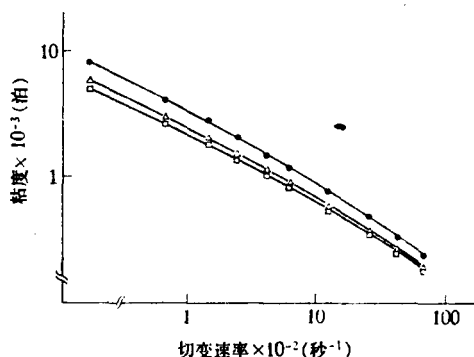


图 2 熔体粘度和切变速率关系

○ 空白样品; Δ 0.01% HTMPO;
□ 0.1% HTMPO

由表 1 作图 1、2。从图 1、2 可见,相同的切变速率下,空白样品的切应力和熔体粘度都较加 HTMPO 的样品大,这表明 HTMPO 的加入改善了聚丙烯的流动性能。

测定了各样品的熔体指数,见下表。表 3 表明,HTMPO 的加入使聚丙烯树脂的熔体指数增加。

表 3 各样品的熔体指数

样 品	熔体指数 (克/10 分钟)			
	空白	0.5% HTMPO	0.1% HTMPO	0.01% HTMPO
S 701	9	20	22	21
塑料级聚丙烯	0.9			2—2.5

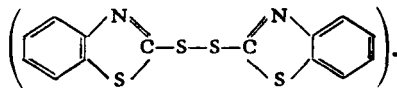
稳定自由基化合物对聚丙烯纺丝过程的影响

我们进行了如表 4 所示的各种配方的纺丝实验。

表 4 加入 HTMPO 的聚丙烯配方和参考配方表

样 品 号	PP	HTMPO	京六	DM	1010	DLTP	UV327	CaSt
P ₁	100	0.01						0.2
P ₂	100	0.01	0.3					0.2
P ₃	100	0.01	0.3					0.2
77-S-1 ^[7]	100			0.06	0.3	0.3		0.3
77-S-2 ^[7]	100				0.3	0.3	0.5	0.3

全部配方为百分含量,所用的树脂为 S 701 树脂。P₃ 配方用“塑料级”聚丙烯。京六: 癸二酸-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇二酯。DM: 流动改进剂



77-S-1 和 77-S-2 均为参考配方, 77-S-1 中加入流动改进剂 DM, 77-S-2 中未加。各配方纺丝条件见表 5。

表 5 各种配方的纺丝工艺条件

样 品 号	螺杆挤压机各区温度(°C)						
	一	二	三	四	五	弯管	箱体
77-S-1(参考) ^[7]	180	220	285	280	290	280	290
77-S-2(参考) ^[7]	205	255	332	320	305	295	295
P ₁	175	225	280	275	270	270	285
P ₂	175	225	280	275	275	265	280
P ₃	190	250	310	310	295	285	295

从表 4, 5 可见, 在聚丙烯树脂中加入 0.01% HTMPO 和加入 0.06% DM 对降低丙纶纺丝温度的效果是相似的。可使熔融区的最高温度从 330° 降至 270—280° 左右。加入 0.01% HTMPO 还可使“塑料级”聚丙烯树脂纺出丝来, 但纺丝温度稍高一些。在纺丝过程中, 当用 DM 时, 气味较大, 而使用 HTMPO 时没有气味。加入 HTMPO 的丙纶, 后加工也较易进行。

表 6 各种配方丙纶长丝的物理性能

样 品 号	断裂强度(克/策)	断裂伸长(%)
P ₁	5.2	18
P ₂	5.4	19.5
P ₃	5.6	17.6
77-S-2	4.2	20.7

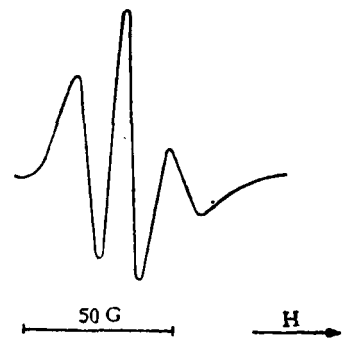


图 3 含有 HTMPO 的聚丙烯粒料的 ESRS

经卷绕、牵伸得丙纶长丝, P_1, P_2, P_3 为 $18N \times 128$ 支, 77-S-2 为 $18N \times 80$ 支, 其物理性能见表 6。

由表 6 可见, 加入 HTMPO 的丙纶, 其强力和延伸达到普通丙纶的指标。京六的加入对其纺丝性能和纤维强力亦无影响, 故 HTMPO 能与受阻胺类的防光老化剂如京六等配合使用。

测试了 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇氮氧自由基及含有 0.1%, 0.05%, 0.01% HTMPO 的聚丙烯粒料、样品号为 P_1, P_2, P_3 的丙纶纤维的 ESR, 其中 HTMPO 和含有 HTMPO 的聚丙烯粒料都有明显的稳定自由基三线特征峰。如图 3 所示。而 P_1, P_2, P_3 丙纶纤维均未发现有信号。对于 HTMPO 降低丙纶纺丝温度的机理问题, 需继续研究, 此文不再讨论。

致谢: 上海卅一棉纺厂协助进行纺丝试验, 北京化工所提供了京六, 北京化纤所协助测试纤维物理性能, 本所侯贵同志协助测试 ESRs, 王叔仁同志协助造粒, 王葆仁教授对本工作给予了指导和帮助。特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Magat, E. E., Morrison R. E., *Chemtech.* 6 702 (1976).
- [2] Walczak, Z. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 169 (1973).
- [3] Asdrianova, G. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 13 95 (1975).
- [4] *U. S. Pat.*, 3,143,584.
- [5] 日特公昭 89-1516; 44-27465, 48-22181.
- [6] 中国科学院化学研究所 705 组、北京房山棉织厂, 未发表工作。
- [7] 吕起镐等, 高分子通讯, 1979 (5), 285.
- [8] Sosnovsky G., Konieczny M., *Z. Naturforsch* 31 B, 1376 (1976).
- [9] 中国科学院化学研究所 705 组, 北京塑料研究所测试室, 未发表工作。

STUDIES ON THE LOWERING OF THE SPINNING TEMPERATURE OF POLYPROPYLENE BY ADDING OF 4-HYDROXY TETRAMETHYL- PIPERIDINE-1-OXYL

Hou Xiaohuai, Fan Yuxiang and Shen Dekang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

When polypropylene is compounded with 0.01%—0.1% 4-hydroxy 2, 2, 6, 6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl, the rheological properties of the melt of polypropylene are modified, so that the temperature of spinning can be lowered from 330°C to 280°C and the fiber obtained has a tenacity of 5 g/d.