

受阻胺光稳定剂对 PP 织物抗热老化性能的影响

戚志浩

(浙江七色鹿色母粒有限公司, 诸暨 311822)

**摘要** 研究受阻胺光稳定剂对聚丙烯(PP)织物抗热老化性能的影响。受阻胺光稳定剂不仅具有优异的光稳定作用, 还具有良好的热稳定作用, 对 PP 织物的长期抗热老化作用显著; 当酚类抗氧剂与受阻胺光稳定剂以 1 3 的比例组合使用时, 达到最佳的配合效果。

**关键词** 受阻胺 聚丙烯织物 抗热老化

聚丙烯(PP)材料在受光或热作用下极易老化, 降低了 PP 制品的使用寿命, 因而提高光、热稳定性, 延长使用寿命, 始终是 PP 功能化和工程化研究的热点课题。目前对 PP 抗老化研究大量集中于农用薄膜、土工织物等户外制品, 以抗光老化技术的研究较多, 除了抗氧剂的应用研究外, 受阻胺光稳定剂得到了较多的研究与应用。相对于土工织物等户外制品的抗老化研究, 对 PP 室内织物的抗老化技术研究相对较少。室内织物一般作为装饰或建筑材料使用, 如空调过滤网、窗纱等, 空调过滤网长期在热空气环境中使用, 而且纤维直径细小, 如何提高其热老化性能、延长使用寿命成为应用研究的重要课题。

一般通过复合主副抗氧剂来提高 PP 材料的抗热老化性能, 酚类抗氧剂是最常用的主抗氧剂, 亚磷酸酯和硫酯类抗氧剂是两种常用的副抗氧剂。亚磷酸酯在 PP 热加工过程中有稳定作用, 是纺制抗老化 PP 单丝时常用的热稳定剂。硫酯类抗氧剂与 PP 的相容性较差, 尤其用于细旦单丝拉丝困难, 丝的外观及强度等性能受影响, 因而使用效果较差。高分子量受阻胺光稳定剂由于能够有效捕捉自由基, 防止自由基的产生、阻止链式反应, 因而具有优良的光稳定作用, 高分子量受阻胺光稳定剂的这些性能在塑料地膜等制品中得到了验证与应用。笔者通过对高分子量受阻胺光稳定剂、酚类抗氧剂、亚磷酸酯抗氧剂与 PP 材料的复合熔融纺丝、制网和测试分析, 研究受阻胺光稳定剂对 PP 单丝及织物抗热老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PP 切片: H5300, 韩国现代公司;  
受阻胺光稳定剂: Chimassorb 944, 汽巴精化公司;  
酚类抗氧剂: Irganox 1010, 汽巴精化公司;

亚磷酸酯抗氧剂: Irgafos 168, 汽巴精化公司;  
硬脂酸锌: 江苏南通新邦化工有限公司。

1.2 仪器、设备

塑料混合机: SB50-200 型, 杭州恒力塑料机械有限公司;  
双螺杆挤出造粒机组: SHJ-35 型, 南京广达公司;  
拉丝机: SJ45×25 型, 连云港祥美机械有限公司;  
织机: K84 型, 杭州崇贤机械公司;  
热老化试验箱: CS101-2AB 型, 重庆银河实验仪器厂;  
电子织物强力机: YG(B)026E 型, 温州大荣纺织仪器有限公司。

1.3 试样制备

PP 单丝: 将酚类抗氧剂、受阻胺光稳定剂、亚磷酸酯抗氧剂、硬脂酸锌按不同比例与 PP 切片在高速混合机混合 3 min 后, 投入双螺杆挤出机中挤出、造粒, 挤出工艺条件见表 1。  
造粒后在拉丝机上熔融纺丝, 用水平定向拉伸法工艺, 以 260℃熔融挤出、30℃冷却浴、98℃拉伸浴、30 倍的予牵伸和机械拉伸比制成 11 tex 的 PP 单丝试样。

表 1 挤出造粒工艺条件

| 项目   | 机筒温度 /℃ |         |         | 主机转速 /<br>r·min <sup>-1</sup> | 喂料转速 /<br>r·min <sup>-1</sup> |
|------|---------|---------|---------|-------------------------------|-------------------------------|
| 工艺参数 | 一区 /65  | 二区 /165 | 三区 /190 | 33                            | 12                            |
|      | 四区 /200 | 五区 /210 | 六区 /210 |                               |                               |
|      | 七区 /210 | 八区 /210 | 九区 /210 |                               |                               |

PP 织物: 通过整经、织网, 在织机上制成经纬密度分别为 16 H/cm、16 H/cm 平纹结构的 PP 网状织物试样。本研究采用的 PP 织物试样配比见表 2。

表 2 PP 织物试样配比

| 配方编号        | A   | B    | C    | D    | E    | F    | G    |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| PP 切片 /%    | 100 | 99.7 | 99.5 | 99.5 | 99.3 | 99.1 | 98.9 |
| 酚类抗氧化剂 /%   |     | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 亚磷酸酯抗氧化剂 /% |     |      | 0.20 |      |      |      |      |
| 受阻胺光稳定剂 /%  |     |      |      | 0.20 | 0.40 | 0.60 | 0.80 |
| 硬脂酸锌 /%     |     | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |

1.4 试验依据及试验内容

试验依据:GB 7141 - 1992《塑料热空气曝露试验方法》;GB/T 3923. 1 - 1997《纺织品织物拉伸性能第 1 部分:断裂强力和断裂伸长率的测定条样法》;

试验内容:(1)用 A、B、C、D 4 个 PP 织物试样进行热老化试验,试验温度 150℃,观察 0、4、8、12、16、20、24、28、32、36 h 后试样的脆化情况,并进行拉伸性能测试;

(2)用 D、E、F、G 4 个 PP 织物试样进行热老化试验,试验温度 150℃,观察 0、12、24、36、48、60、72、84、96 h 后试样的脆化情况,并进行经向拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 不同组分对 PP 织物抗热老化性能的影响

试样 A、B、C、D 的抗热老化性能试验结果见表 3。

表 3 不同组分 PP 织物(试样 A、B、C、D)抗热老化性能

| 老化时间/h | 试样 A |        | 试样 B |        | 试样 C |        | 试样 D |        |
|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
|        | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N |
| 0      |      | 364    |      | 377    |      | 386    |      | 376    |
| 4      | 脆化   | 34     | 无异常  | 390    | 无异常  | 403    | 无异常  | 402    |
| 8      | 粉化   | 0      | 无异常  | 343    | 无异常  | 357    | 无异常  | 406    |
| 12     |      |        | 无异常  | 213    | 无异常  | 227    | 无异常  | 374    |
| 16     |      |        | 脆化   | 49     | 脆化   | 72     | 无异常  | 332    |
| 20     |      |        | 粉化   | 0      | 粉化   | 0      | 无异常  | 268    |
| 24     |      |        |      |        |      |        | 无异常  | 169    |
| 28     |      |        |      |        |      |        | 脆化   | 92     |
| 32     |      |        |      |        |      |        | 开始粉化 | 36     |
| 36     |      |        |      |        |      |        | 粉化   | 0      |

从表 3 可以看出,普通 PP 织物在 150℃条件下很快老化,酚类抗氧化剂可以明显改善 PP 织物的抗热老化性能,酚类抗氧化剂与受阻胺光稳定剂组合使用可以大大提高抗热老化效果,而亚磷酸酯抗氧化剂对 PP 织物的长期抗热老化作用不明显。

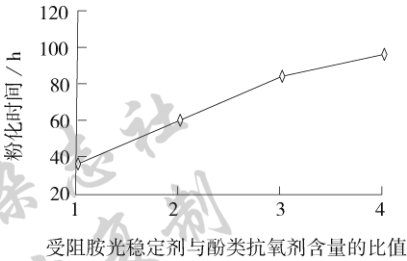
2.2 受阻胺光稳定剂含量对 PP 织物抗热老化性能的影响

表 4、图 1 示出受阻胺光稳定剂含量对 PP 织物抗

热老化性能的影响。

表 4 不同受阻胺含量对 PP 织物的抗热老化性能的影响

| 老化时间/h | 试样 D |        | 试样 E |        | 试样 F |        | 试样 G |        |
|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|
|        | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N | 脆化情况 | 断裂强力/N |
| 0      |      | 376    |      | 386    |      | 382    |      | 391    |
| 12     | 无异常  | 374    | 无异常  | 402    | 无异常  | 403    | 无异常  | 411    |
| 24     | 无异常  | 169    | 无异常  | 385    | 无异常  | 397    | 无异常  | 414    |
| 36     | 粉化   | 0      | 无异常  | 278    | 无异常  | 342    | 无异常  | 374    |
| 48     |      |        | 脆化   | 87     | 无异常  | 243    | 无异常  | 315    |
| 60     |      |        | 粉化   | 0      | 无异常  | 132    | 无异常  | 202    |
| 72     |      |        |      |        | 脆化   | 56     | 无异常  | 111    |
| 84     |      |        |      |        | 粉化   | 0      | 脆化   | 51     |
| 96     |      |        |      |        |      |        | 粉化   | 0      |



受阻胺光稳定剂与酚类抗氧化剂含量的比值

图 1 PP 织物的粉化时间随受阻胺光稳定剂含量变化的曲线

从表 4、图 1 可以看出,酚类抗氧化剂与受阻胺光稳定剂组合使用于 PP 织物时,PP 织物的抗热老化性能随受阻胺光稳定剂用量的增加而迅速增加。综合考虑,酚类抗氧化剂与受阻胺光稳定剂的比例以 1 : 3 时即可达到最佳的配合效果。

3 结论

(1)普通 PP 织物在 150℃条件下很快老化,酚类抗氧化剂可以明显改善 PP 织物的抗热老化性能,而亚磷酸酯抗氧化剂对 PP 织物的长期抗热老化作用不明显;通过酚类抗氧化剂、受阻胺光稳定剂与 PP 复合熔融纺丝制成的 PP 网状织物的抗热老化性能成倍提高。

(2)当酚类抗氧化剂与受阻胺光稳定剂的比例为 1 3 时,PP 织物达到最佳的抗热老化效果。

(3)高分子量受阻胺光稳定剂不仅具有优异的光稳定效果,对 PP 还具有明显的长期热稳定作用,对于改善 PP 的抗光及抗热老化性能、拓展其应用领域具有重要意义。

参考文献

[1] 周大纲,谢鸽成.塑料老化与防老化技术[M].北京:中国轻工业出版社,2000.

[2] 赵起超.新型聚丙烯稳定化体系的应用研究[J].中国塑料,2003(8):71-74.

[3] 陈宇,王朝晖,吴瑞征2 农用聚烯烃棚膜防老化体系的持久性验证[J]2 中国塑料,2003(3):59-63.

## EFFECT OF HALS ON ANTI-THERMAL AGEING OF POLYPROPYLENE FABRIC

Qi Zhihao

( Zhejiang Qiselu Masterbatch Co. Ltd., Zhuji 311822, China)

**ABSTRACT** The effect of HALS on anti-thermal ageing of polypropylene fabric was researched. The results showed that HALS had an effective function on light stability and thermal stability of PP fabric. It had a long-term antivthermal ageing effect on PP fabric. The optimal result could be obtained when HALS were mixed with phenolic antioxidants in the proportion of 3:1.

**KEYWORDS** HALS, polypropylene fabric, anti-thermal ageing

## 我国阻燃剂产业发展潜力大

随着高分子材料工业的发展,塑料、橡胶、纤维等合成材料越来越广泛地用于建筑、化工、军事及交通等领域。由于高分子材料的易燃性,因此阻燃技术受到全球性的关注。我国阻燃剂工业随着我国总体经济的持续快速发展及与世界经济的接轨,迎来了一个大发展的机遇,同时也要面临严峻的挑战。我国阻燃剂潜在市场巨大,目前全球阻燃剂总用量已达 120 万 t/a,今后几年仍将以年均 4%~5% 的速度持续增长,其发展趋势则是在提高阻燃性能的同时,更加注重环保与生态安全。

随着防火意识的增强,中国阻燃剂呈现良好的市场前景、巨大的发展潜力。随着日渐严格的防火安全标准和塑料产量的快速增长,近几年全球阻燃剂的市场需求呈增长趋势。工业发达国家通过制造商的自觉行为和国家专门立法,改善了材料的阻燃性能,从而也带动了阻燃剂的应用开发不断发展。溴系阻燃剂的市场规模及应用领域长期雄居各类阻燃剂之首,其优异的性价比是其它阻燃剂所无法匹敌的。

无卤、低烟、低毒阻燃剂一直是人们追求的目标,近年来人们对阻燃剂无卤化开发表现出很高热情,投入了很大的力量,并取得了可观的成果。美国通用电气塑料公司开始在国际市场上供应 3 种高性能符合生态要求的无卤阻燃塑料,即无卤阻燃 PC、无卤阻燃 PC/ABS 及无卤阻燃改性聚苯醚。采用这类新阻燃塑料制成的元器件不仅能达到日益严格的阻燃标准,而且也符合生态要求,在国际市场上具有很强的竞争力。美国近年还生产出适用于制造敏感电子元器件的无卤阻燃聚酰胺。此外,无卤硅系阻燃 PC 在电子、电气行业中更受青睐,日本 NEC 公司与陶氏公司联合开发的聚硅氧烷阻燃 PC 就是最新的无卤阻燃树脂之一,其性能可与传统溴系阻燃产品媲美,而且价格并不高,且其加工性能也较好,特别是冲击强度几乎与未阻燃 PC 相同。

近年我国阻燃剂的生产和消费持续发展,年均消费增长率超过 20%。从 2002 年开始,国内阻燃剂消费量急剧上升,增加的市场份额主要来源于两个方面:电子电器和汽车市场。世界各国对电子电器的阻燃性能日益重视,中国也不例外。特别是我国出口的电子电器产品要求更为严格。目前汽车塑料配件在汽车总质量份额中的比例已经达到 10% 左右,特别是汽车塑料内饰件,一般都要求阻燃。这两个领域占阻燃剂消耗量的 80% 以上。预计未来 5 年内,我国阻燃剂消费量年均增长率可达 15%。

目前我国阻燃剂无论在品种上还是用量上与发达国家存在较大差距,随着国家对阻燃技术要求力度的加强,我国阻燃剂的开发和发展将出现更好的广阔前景。我们应该提高开发创新能力,推动阻燃剂工业将朝着环保化、低毒化、高效化、多功能化的方向发展。

阻燃剂发展应与时俱进。目前在全世界范围内,有关阻燃剂的生产、使用和回收方面的安全问题已受到各国政府及企业的普遍重视。如今全球大型阻燃剂生产商都承诺对其产品在安全性方面负责,并提供详尽而可靠的相关信息及资料。一旦发现对人类健康和环境具有可疑危害的阻燃剂,即对其进行全面的毒性评估。届时还将对它们的生产、使用及回收严格控制。当确定其不宜使用时,立即停止生产和销售。

在这种背景下,一些传统的溴系阻燃剂已受到日益严格的环保和阻燃法规的压力,迫使用户寻找溴系阻燃剂的代用品,同时也将促进新阻燃材料的问世。这些新的阻燃材料将具有低放热率、低生烟性和低毒性,由于人们对使用溴系阻燃剂十分审慎,给其发展前景蒙上了一层阴影。但由于溴系阻燃剂在阻燃领域的历史地位,而且在很多应用领域还很难找到适合的代用品,所以溴系阻燃剂在欧洲等国仍然是无可替代的选择。但寻找溴系阻燃剂(特别是十溴二苯醚)的代用品,以逐步实现阻燃剂的无卤化和生态化,将是明显的发展趋势之一。今后全球溴系阻燃剂消费量增速缓慢,而代用品将会继续增多。

目前阻燃剂市场正逐步国际化,一个国家或地区的法规往往会对全球同行业产生影响。目前众多溴系阻燃剂生产商已走上国际化,在欧美主要表现为重组合并或建立新的生产基地,提高其市场份额;在亚洲则表现为扩大销售网络和增加地区合作伙伴,这主要是因为亚洲国家或地区的阻燃标准不断完善和日趋严格,导致阻燃剂的消费增长迅速,成为世界阻燃剂生产剂的主要目标市场。与此同时,国内外已经出台和即将出台的有关环保法规,在安全与环保方面对阻燃剂的使用做出了越来越严格的限制。由公安部制定的《公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标识》标准将于今年开始正式施行,将使所有阻燃剂的使用有章可循。只要遵守这些规定,并采取有效的防范措施,阻燃剂就不会对环境产生负面效应。同时,对新研发的阻燃剂进行安全性研究和评估工作正在全面开展,以保证其生产和使用的安全。

(中合网)