

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.024

UV-944 对聚酰胺 6 抗紫外光老化和热氧稳定性的影响^{*}

付伟强,王锐,张辉,朱志国

(北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:在己内酰胺开环水解过程中,加入一定量的聚{[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]]-1,3,5-三嗪-2,4-[(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二撑[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]}(UV-944),合成改性聚酰胺 6。研究了 UV-944 对聚酰胺 6 光稳定性、热氧稳定性和末端氨基含量的影响。结果表明,UV-944 的加入能明显提高聚酰胺 6 的耐紫外光老化及热氧稳定性,在空气氛围下的起始分解温度提高 28℃ 左右;在 185℃ 老化 0.5 h 后,改性聚酰胺 6 的相对黏度下降极低(UV-944 质量分数为 0.05% 时,相对黏度仅下降了 3.1%),热氧稳定性明显得到改善。同时,聚酰胺 6 的末端氨基含量增加,加入 UV-944 质量分数分别为 0.05%,0.2% 时,聚酰胺 6 的末端氨基含量比纯聚酰胺 6 提高 5.1,18.7 mmol/kg,对染色性能明显有所改善。而 UV-944 对聚酰胺 6 的热稳定性、熔融温度与结晶温度影响不大。

关键词:{[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]]-1,3,5-三嗪-2,4-[(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二撑[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]}(UV-944);抗紫外光老化;热氧稳定性;端氨基含量

中图分类号:TQ323.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)11-0112-05

Influence of UV-944 on Anti-UV Ageing and Thermal Oxidation Stability of Polyamide 6

Fu Weiqiang, Wang Rui, Zhang Hui, Zhu Zhiguo

(Material Science and Engineering College, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A certain amount of poly{[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]]-1,3,5-triazine-2,4-diyl}[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-1,6-hexanediyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]}(UV-944) was added in the ring-opening hydrolyzing process of caprolactam for the synthesis of modified polyamide 6. The effects of UV-944 on the light stability, thermal oxidation stability and terminal amino group content of polyamide 6 was researched. The results show that the addition of UV-944 can significantly improve the UV aging resistance and thermal oxidation stability of polyamide 6 and enhance initial decomposition temperature under air atmosphere about 25℃. The aging time under air atmosphere at 185℃ is 0.5 h, the relative viscosity decreases percentage of modified polyamide 6 is very small (UV-944 content of 0.05%, the relative viscosity decreases by only 3.1%) and thermal oxidation stability is improved significantly. Meanwhile, the terminal amino group content of polyamide 6 is increased. When the mass fraction of UV-944 is 0.05%,0.20%, the content of the terminal amino group improves 5.1,18.7 mmol/kg respectively and dyeing property is significant improved. The melting temperature and crystallization temperature of polyamide 6 are basically not affected by UV-944.

Keywords: poly{[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]]-1,3,5-triazine-2,4-diyl}[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]-1,6-hexanediyl[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino]}(UV-944); UV aging resistance; thermal oxidation stability; terminal amino group content

聚酰胺具有耐腐蚀性高、回弹性好、冲击强度高优点,其应用广泛。但聚酰胺 6 的光稳定性、热氧稳定性较差。在己内酰胺(CPL)的开环水解过程中添加一定量的改性剂,可以提高聚酰胺 6 的光稳定性与热氧稳定性。舒颖等^[1]将光稳定剂双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(UV-770)与紫外线吸收剂 2-(2'-羟基-3',5'双(a,a-二甲基苄基)苯基)苯并三唑(UV-234)与聚酰胺共混,能抑制聚

酰胺 6 的光氧化。但 UV-770 与 UV-234 均为低分子量稳定剂,对聚酰胺 6 的热氧稳定性作用不大。聚{[6-[(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基]]-1,3,5-三

^{*}北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划项目(RCQJ02140201)

联系人:王锐,教授,博士生导师,主要从事高分子材料的合成与改性,超细纤维制备及结构、性能研究

收稿日期:2014-08-20

噻-2,4-[(2,2,6,6-四甲基-哌啶基)亚氨基]-1,6-己二撑[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基]}(UV-944)是高分子量稳定剂,且分子中只含有大量的次甲基,热氧处理时稳定,笔者通过在CPL开环水解过程中加入一定量的UV-944,改性聚酰胺6,并探讨了UV-944对聚酰胺6光稳定性、热氧稳定性、端氨基含量的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CPL:工业级,中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司;

蒸馏水:自制;

冰乙酸:分析纯,北京化工厂;

UV-944:分析纯,汽巴精化(中国)有限公司。

1.2 主要仪器与设备

不锈钢聚合釜:1 L,自制;

紫外老化箱:功率为500 W,波长为365 nm,北京华特光电器材厂;

鼓风干燥箱:101-1AB型,天津市泰斯特仪器有限公司;

乌式黏度计:直径为0.90 mm,上海前明玻璃仪器厂;

全自动色差计:SC-100型,北京康光光学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:6200型,日本Seiko公司;

热失重(TG)分析仪:TG209F1型,德国耐驰公司。

1.3 试样制备

在聚合釜中加入300 g CPL,9.55 g蒸馏水和0.39 g冰乙酸以及UV-944(其质量分数分别为0,0.05%,0.10%,0.20%),从室温升温至175~185℃,恒温0.5 h,己内酰胺开环结束,再升温至255℃,恒温4 h;将温度恒定在250℃,抽真空,使釜内压低于100 Pa,体系扭矩到达50 N·m后,停止搅拌,充氮气挤压出料条。

用切粒机切粒,粒料用蒸馏水萃取8 h,置于90℃真空烘箱中烘干9 h,备用。

采用溶液成膜法制备试样。取2 g聚酰胺6溶解于8 g甲酸中,4 h后倒入表面皿中,室温下蒸发成圆形薄片,直径为8 cm,厚度为2 mm。

1.4 性能测试

(1) 黄色指数测定。

将聚酰胺6圆形薄片放入紫外老化箱中进行紫外光加速老化实验。老化时间为48,96,144,192 h。按GB/T 2409-1989测试黄色指数。

(2) 热氧老化性能测试。

DSC分析:温度范围为室温~300℃、升降温速率为10℃/min, N₂环境,流速为50 mL/min。

TG分析:分别在N₂和空气环境下进行分析,温度为30~800℃,升温速率为10℃/min。

相对黏度测试:取少量试样于紫外老化箱中进行热氧化实验,时间为0.5 h,温度为185℃。从紫外老化箱中取出后在空气中冷却至25℃^[2]。取0.25 g试样溶于25 mL浓硫酸中,测试温度为25℃,用溶液的流经时间与溶剂的流经时间之比,得到试样的相对黏度。

(3) 端氨基含量的测定。

取少量试样于紫外老化箱中进行热氧化实验,时间为2.0 h,温度为185℃,采用端基滴定法测定端氨基含量:取0.25 g试样溶于25 mL质量比为7:3的苯酚-甲醇混合溶液中,于30℃下溶解8 h。用浓度为0.01 mol/L的HCl标准溶液滴定^[3],以麝香草酚蓝为指示剂。端氨基含量按下式计算:

$$C=(V-V_0)\times 0.01\times 1000/m$$

式中: C——末端氨基含量, mmol/kg;

V——滴定聚酰胺6溶液所消耗的HCl标准溶液, mL;

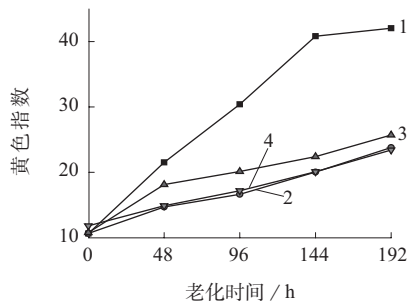
V₀——滴定苯酚-甲醇纯溶剂所消耗的HCl标准溶液, mL;

m——试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 UV-944对聚酰胺6光稳定性的影响

聚酰胺6在紫外光老化下,颜色会变黄。图1是老化时间对不同UV-944含量的聚酰胺6黄色指数的影响。



UV-944 质量分数: 1—0%; 2—0.05%; 3—0.10%; 4—0.20%

图1 老化时间对不同UV-944含量的聚酰胺6黄色指数的影响

由图1可知,随着紫外光老化时间的延长,不同UV-944含量的聚酰胺6的黄色指数明显增加。其中,纯聚酰胺6的黄色指数值增幅明显最大,老化192 h后,其黄色指数从10.64上升到42.05,表明其耐紫外光黄变性能最差。聚酰胺6在紫外光照射下,容易发生碳碳链断裂,生成烷基活性自由基与氢过氧化物,引发连锁反应,导致分子链降解。

加入UV-944后,聚酰胺6的抗紫外光老化性能明显得到提高。从图1可以看出,加入质量分数为0.05%的UV-944时效果最佳,老化192 h后,黄色指数仅从10.65上升到23.79,其光稳定性显著增强。这是由于氧分子与聚酰胺6反应所需的能量大于UV-944中的受阻胺官能团,故在紫外光和氧的共同作用下,UV-944可以快速生成相应的氮氧自由基,如图2所示。

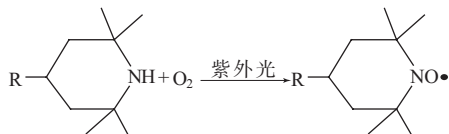


图2 氮氧自由基反应式

这些氮氧自由基不仅可以捕获聚酰胺6分子链在光降解中所产生的烷基活性自由基,并且具有氮氧自由基的再生、循环功能^[4],抑制了聚酰胺6分子链的连锁反应,从而提高了聚酰胺6的抗紫外光老化能力。故加入UV-944后,聚酰胺6的黄色指数上升值明显减小。

2.2 DSC分析

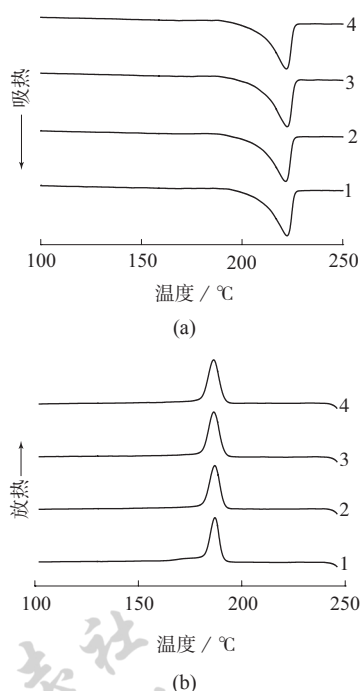
图3为不同UV-944含量的聚酰胺6的DSC曲线,表1为DSC分析结果。

由图3和表1可以看出,加入UV-944后,聚酰胺6的熔融温度与结晶温度基本保持不变。一般 α 晶型聚酰胺6的熔点为221℃, γ 晶型熔点为219℃, γ^* 晶型的熔点小于217℃^[5]。纯聚酰胺6的熔融温度222.3℃,主要为 α 晶型。加入UV-944后,熔融温度均在222℃左右,没有发生晶型的转变,说明UV-944的加入并没有使聚酰胺6的分子结构发生变化,并且可以判断UV-944没有与聚酰胺6分子发生化学反应。

2.3 TG分析

表2、表3分别为不同UV-944含量的聚酰胺6在 N_2 及空气气氛下的TG分析结果。

由表2可知,在 N_2 环境下,聚酰胺6的起始分解温度、峰顶分解温度及终止分解温度均变化不明



UV-944 质量分数: 1—0%; 2—0.05%; 3—0.10%; 4—0.20%

a—熔融曲线; b—结晶曲线

图3 不同UV-944含量的聚酰胺6的DSC曲线

表1 不同UV-944含量的聚酰胺6的DSC分析结果

项目	UV-944 质量分数/%			
	0	0.05	0.10	0.20
熔融温度/℃	222.3	221.7	222.4	222.0
结晶温度/℃	187.0	186.9	186.4	186.4

表2 不同UV-944含量的聚酰胺6的TG分析结果(N_2 气氛)

项目	UV-944 质量分数/%			
	0	0.05	0.10	0.20
起始分解温度/℃	418.4	416.1	418.6	420.5
峰顶分解温度/℃	446.2	443.9	448.0	444.0
终止分解温度/℃	458.1	468.4	464.3	456.1

表3 不同UV-944含量的聚酰胺6的TG分析结果(空气气氛)

项目	UV-944 质量分数/%			
	0	0.05	0.10	0.20
起始分解温度/℃	393.3	421.7	420.9	420.0
峰顶分解温度/℃	436.0	454.2	450.8	448.5
终止分解温度/℃	472.1	468.1	466.7	465.4

显,表明添加UV-944对其热稳定性影响不大。

由表2、表3可知,在空气氛围中,由于氧气的存在,会加速聚酰胺6分子链的降解,故纯聚酰胺6的起始分解温度会比 N_2 氛围的小。而加入UV-944后,聚酰胺6在空气氛围中的起始分解温度比在 N_2 氛围中总体略微升高,表明UV-944可以提高聚酰胺6的热氧稳定性。同时,与纯聚酰胺6相比,加入质量分数分别为0.05%、0.10%、0.20%的UV-944后,聚酰胺6的起始分解温度从393.3℃分别上升到421.7、420.9、420.0℃,均提高28℃左右。

峰顶分解温度是物质分解速率最大时的温度。与纯聚酰胺 6 相比,加入 UV-944 后,聚酰胺 6 的峰顶分解温度明显提高,说明聚酰胺 6 的热氧稳定性显著增强。其原因如下:在空气氛围下, O_2 易与聚酰胺 6 分子链生成自由基,发生链式反应,UV-944 中的受阻胺官能团具有捕获自由基和分解氢过氧化物的能力^[4],且 UV-944 中含有大量的次甲基,自身热稳定性也较高。因此,UV-944 加入到聚酰胺 6 后,会使聚酰胺 6 的热氧稳定性提高。从表 3 还可看出,加入质量分数为 0.05% 的 UV-944 效果最优。

2.4 相对黏度分析

将聚酰胺 6 置于鼓风干燥箱中高温老化 0.5 h 后,测试相对黏度,结果如表 4 所示。

表 4 聚酰胺 6 的相对黏度

项目	UV-944 质量分数 / %			
	0	0.05	0.10	0.20
起始相对黏度	2.64	2.55	2.46	2.40
相对黏度降 (185℃, 0.5 h)	0.37	0.08	0.12	0.08
相对黏度下降率 / %	14.0	3.1	4.9	3.3

由表 4 可知,经过 0.5 h 高温氧化之后,纯聚酰胺 6 的相对黏度明显下降。热氧化会使聚酰胺 6 大分子发生部分降解断链,分子间作用力下降,颜色变黄,故其相对黏度相应下降^[6]。从表 4 可以看出,纯聚酰胺 6 热氧化前后的相对黏度下降 14.0%,而加入 UV-944 后,其相对黏度的下降幅度明显减小,添加 UV-944 的质量分数为 0.05% 时,其相对黏度仅下降 3.1%,说明其热氧稳定性明显提高。由于 UV-944 中的受阻胺基能缠绕在聚酰胺 6 链上,减少了在热氧老化过程中由于抽提、迁移、挥发等的损失,从而增强了其抗热氧老化效果。而相对黏度的变化反应着分子量的变化,故加入 UV-944 可以使聚酰胺 6 分子链更加稳定,不易发生链段降解断裂。相对黏度测试的结果正好与 TG 分析结果相呼应,由相对黏度降可看出,加入质量分数为 0.05% 的 UV-944 效果最好。

2.5 端氨基含量测定

酸性染料与分散染料对聚酰胺 6 的匀染效果最好,其中酸性染料是通过强的静电引力或离子键作用与聚酰胺 6 的末端氨基结合而获得具有优良色牢度的鲜艳色泽,从而成为聚酰胺 6 纤维染色的首选染料^[7]。但纯聚酰胺 6 的末端氨基含量不高,因此,提高聚酰胺 6 的末端氨基含量对改善其染色性能具有重要的作用。

UV-944 含量对聚酰胺 6 老化前后末端氨基含

量的影响如图 4 所示。

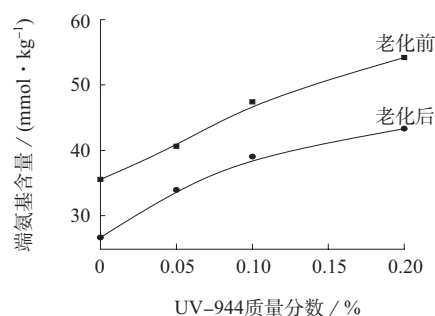


图 4 聚酰胺 6 的末端氨基含量趋势图

含有氨基的五元或六元杂环化合物对提高聚酰胺 6 纤维的染色性具有特别重要的作用^[8]。而 UV-944 中的受阻胺官能团是含有氨基的六元环,能提高聚酰胺 6 的染色性。

由图 4 可知,老化前,加入 UV-944 后,聚酰胺 6 的末端氨基含量上升,添加 UV-944 质量分数为 0.05% 时,聚酰胺 6 的末端氨基含量比纯聚酰胺 6 增加 5.1 mmol/kg,添加 UV-944 质量分数为 0.20% 时,其端氨基含量增加 18.7 mmol/kg。UV-944 加入量越大,聚酰胺 6 的端氨基含量增加越多。由于 UV-944 分子本身具有氨基,且不会参与聚酰胺 6 链增长过程,故 UV-944 的加入量越大,聚酰胺 6 的端氨基含量越高。

由图 4 可知,加入 UV-944、高温氧化 2 h 后,聚酰胺 6 的末端氨基含量下降总体有所减小。高温氧化 2 h 后,纯聚酰胺 6 的末端氨基含量下降 25%;加入 UV-944 质量分数为 0.05% 时,聚酰胺 6 的端氨基含量下降为 16.5%。UV-944 受阻胺基团(见图 2)可快速与氧气反应生成氮氧自由基,且具有再生功能,从而抑制了聚酰胺 6 分子链中的端氨基被氧化。故添加 UV-944 后,聚酰胺 6 端氨基的含量与热氧稳定性均得到提高。

3 结论

(1) 加入 UV-944,聚酰胺 6 的黄色指数增加趋势明显减缓。添加质量分数为 0.05% 时,老化 192 h 后,聚酰胺 6 的黄色指数仅从 10.65 上升到 23.79,抗紫外光老化性能明显增强。

(2) 加入 UV-944,没有改变聚酰胺 6 的熔融温度与结晶温度,提高了聚酰胺 6 的起始分解温度(提高 28℃左右),相对黏度的下降幅度明显减小,热氧稳定性增强。

(3) 加入 UV-944 质量分数分别为 0.05%, 0.20% 时,聚酰胺 6 的末端氨基含量比纯聚酰胺 6

提高了 5.1, 18.7 mmol/kg。

(4) 综合考虑, 添加 UV-944 质量分数 0.05% 时, 聚酰胺 6 的综合性能最佳。

参考文献

- [1] 舒颖, 叶林, 杨涛. 聚酰胺的长期紫外光氧化行为 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 98-101.
Shu Ying, Ye Lin, Yang Tao. The long-term ultraviolet oxidative aging behavior of polyamide [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(7): 98-101.
- [2] Weinerth K, Mell K, Manhies P, et al. Inherently light and heat stabilized polyamides: US, 6423817B1 [P]. 2002-07-23.
- [3] 蒋莹. 滴定分析在聚酰胺合成中的应用 [J]. 上海涂料, 2012, 50(10): 48-50.
Jiang Ying. The application of titration analysis in synthesis of polyamide [J]. Shanghai Coatings, 2012, 50(10): 48-50.
- [4] 龙俊元, 李光吉, 李超, 等. PA6 在紫外光老化中的变色与结构变化 [J]. 塑料工业, 2010, 38(12): 47-50.
Long Junyuan, Li Guangji, Li Chao, et al. Changes in the discoloration and structures of PA6 during the course of ultraviolet aging [J]. China Plastics Industry, 2010, 38(12): 47-50.
- [5] 赵万金, 蒋汉熊, 陶静, 等. 受阻胺抗氧剂对 PA6 工业丝热氧老化性能的影响 [J]. 合成纤维工业, 2011, 34(1): 1-4.
Zhao Wanjin, Jiang Hanxiong, Tao Jing, et al. Influence of hindered amine antioxidant on thermal-oxidative aging properties of PA6 industrial yarn [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2011, 34(1): 1-4.
- [6] 蔡琤, 易国斌, 陈旭东. 尼龙老化机理研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(4): 42-47.
Cai Cheng, Yi Guobin, Chen Xudong. The development of study on nylon ageing mechanism [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2013, 42(4): 42-47.
- [7] 郭熙桃, 赵耀明, 宁平, 等. 复合胺改性尼龙 6 纤维染色性能的研究 I. 染色工艺及其染色机理 [J]. 合成纤维, 2006, 35(9): 6-10.
Guo Xitao, Zhao Yaoming, Ning Ping, et al. Research on the dyeability of PA 6 fiber modified by compound amine I. Dyeing conditions and dyeing mechanism [J]. Synthetic Fiber in China, 2006, 35(9): 6-10.
- [8] Kaul B L, Benken B, Vougioukas A E, et al. Dyeability of mass coloration of synthetic polyamide: US, 5 932 640 [P]. 1999-03-08.

格雷斯海姆落成首个中国研发中心

医疗模塑巨头格雷斯海姆集团宣布, 在东莞建成了一座医疗塑胶系统研发中心。这家新设的中国技术中心将独立承担大型项目的运行与维护。

这是格雷斯海姆集团在全球的第三座研发中心, 另外两座分别设在位于德国瓦克斯多尔夫市和美国皮奇特里市的生产基地。这三座中心负责开发医疗塑胶产品, 如: 胰岛素笔针、(哮喘病人用) 吸入器、(针对糖尿病患者的) 放血针等。

中心汇总了产品批量投产之前须经各部门协同完成的职能。本地开展或与其它生产基地合作开展的项目将涵盖批量生产前的产品与生产设备设计、工艺研发、项目管理、质量规划、工具制造、自动化技术、启动生产以及批量预生产等项目步骤。

格雷斯海姆集团塑料和设备事业部董事表示, 新设的中国研发中心能更好满足亚洲不断增长的市场需求, 加强与当地客户的合作以开展研发, 这是继实现本地化生产以后的又一重大举措。 (工程塑料网)

联合利华利用发泡技术减轻包装质量

联合利华集团的一名塑料包装专家表示, 发泡材料是薄壁材料很好的替代品, 可用来减轻消费品包装中的塑料用量。

联合利华硬质塑料全球包装能力 Frederic Dreux 主管说, 洗发水和洗涤剂这类产品的包装对消费者的感官影响最强烈。他在美国吹塑会议上发表演讲说, 如果通过传统的薄壁包装方式减重, 包装太薄太软, 可能会使消费者感到产品质量欠佳。所以设法在减少厚度的同时不影响包装的硬度。

联合利华与发泡技术公司 Mu Cell Extrusion 公司以及

Alpla 公司展开了合作, 后者是一家大型挤吹塑瓶生产商, 供应给各大消费品生产商。

Dreux 在美国塑料工程师协会吹塑分会上说, 发泡材料既可以减重, 又能保持产品的“消费者属性”。

Dreux 介绍了发泡材料在挤吹塑工艺中的应用。其型坯由三层高密度聚乙烯 (PE-HD) 组成, 采用再研磨料。关键在于在挤出型坯后必须保持其发泡结构, 在同一个周期中吹塑多个型坯时也是如此。

Mu Cell Extrusion 公司的工艺需要使用一种特殊的机筒和螺丝。通过给料装置把气体注入机筒中的熔体中。

Dreux 说, 与其它公司的新产品开发合作项目也进展良好。通过发泡瓶减少塑料用量是联合利华可持续发展生活计划的一部分, 力争到 2020 年把联合利华的废弃物足迹减少 50%。该公司采用再生塑料和生物树脂。

今年早些时候, 联合利华宣布将为 Dove 洗浴液生产发泡瓶, 把塑料用量减少至少 15%。 (工程塑料网)

塞拉尼斯收购 Cool Polymers 公司

近日, 全球领先的化工技术和特种材料公司塞拉尼斯宣布收购 Cool Polymers 公司。依托 Cool Polymers 强大产品和技术能力, 塞拉尼斯将加快在传导性聚合物市场的增长速度, 丰富其工程材料产品组合。

Cool Polymers 是一家传导性聚合物混配厂商, 拥有先进的技术、聚合物配方和较强的混配能力, 拥有满足全球所需的创新传导性聚合物材料产品组合, 在发光二极管市场具有技术和竞争能力。同时, 该公司在热管理和电传导聚合物应用领域的配方、原型制作、成型和测试等方面的能力, 将补充塞拉尼斯在分子化学、混配操作和部件设计方面的专业技术, 促进塞拉尼斯工程材料业务的增长。 (工程塑料网)