

化纤稳定剂 Z-UDT 的研制与表征

杨 向 新

(青岛大学)

【摘要】 本文给出了用苯基异氰酸酯与偏二甲胍合成化纤稳定剂 Z-UDT 的方法,并通过物理和化学方法对其结构、物理性质和应用性能进行了测试分析与表征。

关键词: 化学纤维 稳定剂 异氰酸酯 偏二甲胍 测试 谱图

中图分类号: TS 103.841

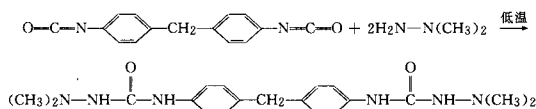
聚氨酯弹性纤维即氨纶,是一种具有细度细、弹力高、弹性模量大、比重小、染色性好和牢度好等优良性能的新型纤维。稳定剂 UDT 是氨纶必需的助剂之一。它能提高纤维的耐光稳定性和耐氧化氮色牢度,防止纤维泛黄,同时保证纤维的一定强度与良好的弹性等应用性能。该稳定剂主要从日本进口。国内也未见有关该助剂合成的报道。为了逐步实现氨纶助剂的国产化,我们对它的合成进行了研制,并通过物理和化学方法对其组成、结构、性质及应用性能进行了测试与表征,确认了该助剂的可靠性与可应用性。

一、化纤稳定剂的合成

1. 试剂

4,4'-甲撑二苯二异氰酸酯(MDI)纯度 $\geq 99.5\%$,色度单位(APHA) ≤ 50 ,烟台万华合成革集团生产。1,1-二甲基胍(UDMH)又称偏二甲胍,江西星火化工厂生产。甲苯,纯度 $\geq 99.5\%$ 。

2. 反应式及合成方法



将异氰酸酯用甲苯溶解,再将偏二甲胍用溶剂稀释,在连续搅拌条件下,两种化合物在低温条件下反应完毕后,再分别于室温和低温下各保持一定时间。将生成物经减压、过滤洗涤、抽干,最后干燥得 Z-UDT 产品。

二、Z-UDT 的测试与表征

1. 元素的定量分析

用定量燃烧法测定研制产品 Z-UDT 样品中的碳、氢和氮的含量。用热氧化铜做氧化剂,将化合物中的碳、氢和氮分别氧化成二氧化碳、水和氧化氮,用碱石灰吸收二氧化碳,用高氯酸镁做干燥剂吸收水,用铜将生成的氧化氮还原成分子氮,收集氮气。根据收集氮气的体积,计算氮的含量。用增量法计算出碳与氢的含量。元素分析结果见表 1。

表 1 Z-UDT 与 UDT 元素含量对照

元 素		C	H	N
计算值(%)		61.60	7.07	22.67
实测值 (%)	标准 UDT	61.45	6.65	22.58
	研制 Z-UDT	61.67	6.67	22.28

化合物的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2$,从分子式可得计算值,元素分析中与计算值偏差较大的为 0.4%,但与标准样品相差甚小,误差在允许范围内,可基本确认产品的元素组成符合其结构式。

2. 部分物理性质的测试

研制产品的外观与熔点的测试结果见表 2。

表 2 Z-UDT 与 UDT 的外观与熔点对照

性 质	UDT	Z-UDT
外 观	白色粉末	白色粉末
熔点 $^{\circ}\text{C}$	170~172	170~172

熔点测定是用齐列(Thiele)熔点管测定,

导热液为硫酸。结果表明：研制产品与标准样品的熔点与外观完全一致。

3. Z-UDT 的红外光谱分析与表征

用日立 270-50 型红外光谱仪绘制了研制产品与标准样品的红外光谱图。采用溴化钾压片法。其光谱图如图 1 和图 2。

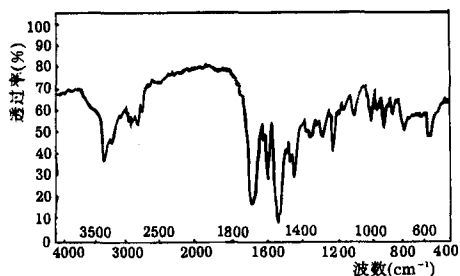


图 1 Z-UDT 的红外光谱图

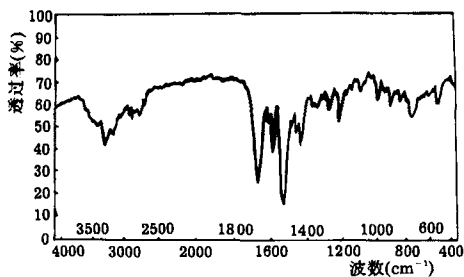


图 2 UDT 的红外光谱图

现将图 1 中的特征吸收峰与官能团的对应关系见表 3。

表 3 Z-UDT 的特征吸收峰对应的官能团

官能团	特征峰的振动频率波数 (cm ⁻¹)	备注
苯环碳骨架	1600, 1520	苯环碳架的伸缩振动
苯环中的 C-H 键	3010	苯环上 C-H 键的伸缩振动
有对位取代基的苯环	830	对位取代苯环上的 C-H 键的弯曲振动
亚胺基	3500, 3400	亚胺基中 N-H 键的伸缩振动
羰基	1720	羰基的伸缩振动
碳氮键	1200	C-N 键的伸缩振动
甲撑基	2890 700	C-H 键的伸缩振动 C-H 键的弯曲振动
甲基	3000 1450	-C-H 键的伸缩振动 -C-H 键的弯曲振动

从红外光谱图及谱图分析中可以看出 Z-

UDT 中具有该结构中的特征官能团和化学键。将研制产品与标准样品的红外光谱相比较,可以看出,它们的特征吸收峰和指纹区都极其相似,证明这两种化合物的结构相同。

4. Z-UDT 的 ¹H 核磁共振谱图分析与表征
用 AC-80 型核磁共振仪测试得 Z-UDT 的 ¹H 核磁共振谱图如图 3。吸收峰的归属见表 4。

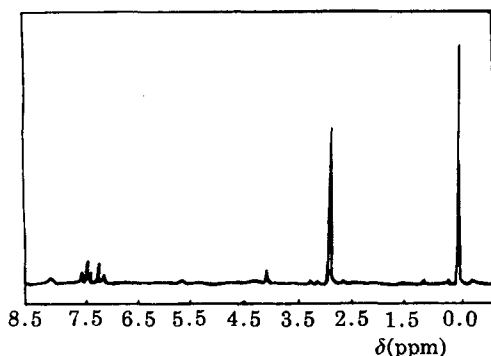


图 3 Z-UDT 的 ¹H 核磁共振谱图

表 4 Z-UDT 的 ¹H 核磁共振谱中吸收峰与对应的官能团

化学位移 δ (ppm)	对应质子的官能团
2.57	甲基
3.87	亚甲基
5.78	氮氢键
7.0~7.4	有对位取代基的苯环
8.07	与苯环连接的氮氢键

在 Z-UDT 中共有五种化学环境不同的氢质子,它们分别用谱图中五种化学位移值不同、吸收峰面积相对应的吸收峰来表征,从经典数据得知,谱图中质子的化学位移值与化合物中质子的化学环境是相符的。

综上所述,通过元素分析、主要物理特征测试、红外吸收光谱分析和核磁共振谱图分析的结果,可以认定所合成的化合物 Z-UDT 与 UDT 为同一种化合物。

5. Z-UDT 应用性能的测试

(1)耐晒牢度的测试:按氨纶生产的配方,在原料中分别加入 Z-UDT 和 UDT 制成薄膜,按 GB8427-87 纺织品耐光牢度试验方法进行测试,其结果见表 5。

(下转第 8 页)

(上接第5页)

表5 Z-UDT(薄膜)耐晒牢度的测试

日晒时间(小时)	UDT(级)	Z-UDT(级)
20	4	4~5
40	3	4

测试结果表明,加入 Z-UDT 的薄膜比加入 UDT 的薄膜日晒 20 小时高级,日晒 40 小时高出一级,耐晒牢度比标准样品好。

(2)氨纶丝耐光牢度和耐氧化氮色牢度的测试

将 Z-UDT 和 UDT 按配方分别与其他原料纺制成氨纶丝,按 GB8427-87 纺织品耐光牢度试验方法测试耐光牢度。按 GB11309-89 规定测定耐氧化氮色牢度,结果见表 6。

表6 耐晒牢度和耐氧化氮的测试

性能	标准丝(级)	研制产品(级)
耐光牢度(40小时)	6	6
耐氧化氮色牢度(常规)	4	4
耐氧化氮色牢度(加强)	4	3~4

以上测试表明:以 Z-UDT 为助剂纺制的氨纶丝的耐光牢度和耐氧化氮色牢度与标准样品为助剂纺制的氨纶丝相同,只是耐氧化氮色牢度(加强)比标准丝略低一些。

(3)氨纶丝的强度与弹性指标的测试

将 Z-UDT 为助剂纺制的氨纶丝分别按 ZBW60001 和 GB3916 测试方法进行强度和弹性的测定,并与标准丝比较,结果见表 7。

表7 氨纶丝的强度与弹性的测试

	断裂强度(cN)	断裂伸长(%)	300%伸长的弹性恢复率(%)
标准丝	79.0	511	91.7
Z-UDT 为助剂的氨纶丝	73.8	477	93.2
生产控制标准	≥73.5	405~455	≥95

结果表明:以 Z-UDT 为助剂的氨纶丝的断裂强度和断裂伸长指标均达到生产控制标准,300%伸长的弹性恢复率虽然强于标准丝,但尚未达到生产控制标准,这点,还需要与其他助剂的使用做综合性的探讨。

三、结 论

1. 研制的化纤稳定剂 Z-UDT 经元素定量分析、熔点测定及红外光谱与核磁共振谱的测定分析与表征,证实它的结构与标准样品 UDT 完全相同。

2. 加入 Z-UDT 制备的薄膜与纺制的氨纶丝的有关测试表明,该助剂的加入,提高了氨纶丝的耐光性和耐氧化氮的色牢度。强度和弹性指标也符合生产控制标准。

3. 国内计算机联网检索表明,在国内尚未见有合成同类化合物的报道。

参 考 资 料

- [1] 公开特许公报 59-204976。
- [2] 《精细有机化学品技术手册》(上),768(1991)。
- [3] 王家昭等:《氨纶弹力丝生产及其运用》,纺织工业出版社,1989 年第一版。