

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.020

亚磷酸酯类抗氧化剂在聚碳酸酯中的应用评价

蔡裕杰, 钱富娟, 王玉彬, 车杰, 宋力, 李志

(浙江石油化工有限公司, 浙江舟山 316000)

摘要: 为提升聚碳酸酯(PC)的抗老化性能并筛选出适于工业化应用的高效抗氧体系,将受阻酚类抗氧剂 1076 分别与亚磷酸酯类抗氧剂 168、PEPQ 按不同比例复配,采用双螺杆挤出熔融共混工艺制备 PC 粒料试样,并开展了加工老化(三次挤出)、湿热老化及光氧老化试验。通过对比老化前后试样色度 b^* 值及熔体流动速率(MFR)等关键性能指标的变化,分析了不同老化条件下 PC 性能演变规律,明确了各抗氧体系的影响差异。结果表明,在抑黄方面,1076/168 复配体系(1[#]试样)显著优于 1076/PEPQ 复配体系(4[#]试样),经加工老化、湿热老化和光氧老化后,1[#]试样 b^* 值的变化量分别为 6.0、0.8、6.6,均低于 4[#]试样的对应值 7.9、1.8、7.7;而在抵抗热降解方面,4[#]试样则更具优势,在经三次挤出及湿热老化后的 MFR 变化量分别为 1.362、0.850 g/10 min,均低于 1[#]试样的 2.340 和 0.956 g/10 min。综合判断,1076/168 的复配体系在多种老化环境下对 PC 耐黄变保护效果更优,而 1076/PEPQ 复配体系更利于抑制热降解;1076/168/PEPQ 三元复配体系未表现出明显的抗老化协同增效作用。

关键词: 聚碳酸酯;抗氧剂 168;抗氧剂 PEPQ;加工老化;湿热老化;光氧老化

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0181-06

Comparison of application of phosphite antioxidants in polycarbonate

CAI Yujie, QIAN Fujuan, WANG Yubing, CHE Jie, SONG Li, LI Zhi

(Zhejiang Petrochemical Co., Ltd., Zhoushan 316000, China)

Abstract: To screen out an efficient antioxidant system suitable for industrial application for improving the anti-aging performance of polycarbonate (PC), the hindered phenolic antioxidant 1076 was separately compounded with phosphite antioxidants 168 and PEPQ at different ratios, and PC pellet samples were prepared via twin-screw extrusion melt blending. Processing aging (three-cycle extrusion), hydrothermal aging, and photo-oxidative aging tests were conducted. By comparing the variations of key performance indicators including the chromaticity b^* value and melt flow rate (MFR) of samples before and after aging, the performance evolutions of PC under different aging conditions were analyzed, and the performance differences among various antioxidant systems were clarified. The results show that the 1076/168 composite system (Sample 1[#]) exhibits a significantly better yellowing inhibition effect than the 1076/PEPQ composite system (Sample 4[#]). After processing aging, hydrothermal aging, and photo-oxidative aging, the b^* value variations of Sample 1[#] are 6.0, 0.8, and 6.6, respectively, which are all lower than the corresponding values of 7.9, 1.8, and 7.7 for Sample 4[#]. In terms of thermal degradation resistance, Sample 4[#] presents prominent advantages, with MFR variations of 1.362 g/10 min and 0.850 g/10 min after three-cycle extrusion and hydrothermal aging, respectively, which are both lower than the values of 2.340 g/10 min and 0.956 g/10 min of Sample 1[#]. Overall, the 1076/168 composite system delivers superior anti-yellowing protection for PC in various aging environments, whereas the 1076/PEPQ composite system is more effective in inhibiting thermal degradation. The 1076/168/PEPQ ternary composite system shows no obvious synergistic anti-aging effect.

Keywords: polycarbonate; antioxidant 168; antioxidant PEPQ; processing aging; hydrothermal aging; photo-oxidative aging

通信作者: 李志, 硕士, 工程师, 主要从事生产管理与产品质量管控工作

收稿日期: 2026-07-02

引用格式: 蔡裕杰, 钱富娟, 王玉彬, 等. 亚磷酸酯类抗氧化剂在聚碳酸酯中的应用评价[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(9): 181-186.

CAI Yujie, QIAN Fujuan, WANG Yubing, et al. Comparison of application of phosphite antioxidants in polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 181-186.

聚碳酸酯(PC)凭借其优异的光学透明性、抗冲击韧性与热稳定性,已跻身五大通用工程塑料之列,广泛应用于航空航天、轨道交通、电子电器、医疗器械及光学透镜等关键领域。然而,PC制品在注塑加工、仓储运输及长期服役过程中,不可避免地受热、氧、紫外光、水汽等多环境因子的耦合作用发生老化降解,进而引发力学性能劣化、透明度下降、黄变加剧等问题,最终导致材料使用寿命大幅缩减^[1]。当前工业生产中,向PC基体中添加抗氧剂是提升其耐老化性能、延长服役周期最经济高效的技术手段^[1-2]。

抗氧剂体系可分为主抗氧剂与辅助抗氧剂两大类,在PC材料中复配使用性能显著优于单一抗氧剂添加方案^[3-4]。目前PC专用抗氧剂的研发与应用仍以受阻酚为主抗氧剂、亚磷酸酯为辅助抗氧剂的经典组合为主:其中抗氧剂1076作为典型的受阻酚类主抗氧剂,可高效捕获PC热氧化链式反应中生成的烷氧自由基与羟基自由基,直接终止降解链的传递过程,已在PC加工领域得到广泛应用^[5-6];抗氧剂168与四(2,4-二叔丁基苯基-4,4'联苯基)双亚磷酸酯(PEPQ)均为常用亚磷酸酯类辅助抗氧剂,通过还原分解老化过程中生成的氢过氧化物中间体,从源头阻断新自由基的生成。二者性能差异显著:168为单亚磷酸酯结构,热稳定性相对偏低,在PC高温加工过程中易挥发流失;而PEPQ具有双磷大分子骨架,挥发性更低、有效磷元素含量更高,可在长期热氧老化过程中持续发挥氢过氧化物分解作用,对PC的黄变抑制与分子量保留效果更持久。抗氧剂168与PEPQ各具优势^[7-8],现有研究中关于二者复配使用的报道仍较为少见。基于此,本文以受阻酚主抗氧剂1076为基础,将两种亚磷酸酯辅助抗氧剂PEPQ与168进行二元复配,对比研究其对PC材料抗老化性能的影响规律,以期PC专用高效复配抗氧剂的配方筛选与工业化应用提供试验数据支撑与理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: G1010,熔体流动速率(MFR)为8.6 g/10 min,浙江石油化工有限公司;

抗氧剂1076: β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇,德国巴斯夫股份公司;

抗氧剂168: 三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,

天津利安隆新材料股份有限公司;

PEPQ: 瑞士克莱恩公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤压机: ZSE27CC-40D, 德国莱斯特瑞兹有限公司;

分光测色仪: Ultrascan Pro, 美国 Hunterlab 颜色管理公司;

台式分光雾度计: Vista, 美国 Hunterlab 颜色管理公司;

MFR仪: MF50, 美国 Instron 公司;

注塑机: Systec100/420-310, 日本 SUMITOMO 集团;

万能材料试验机(冲击性能): 68SC-05, 美国 Instron 公司;

万能试验机(拉伸性能): 5 kN Proline, 德国 Zwick/Roell 集团;

热重(TG)分析仪: TGA209 F3A 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

氙灯老化箱: Q-SUN Xe-3, 美国 Q-LAB 公司;

湿热老化箱: CTC256, 德国美墨尔特公司;

鼓风干燥箱: DHG-9140A, 上海蓝豹实验仪器有限公司。

1.3 试样制备与老化试验

将PC置于120℃鼓风干燥箱中干燥4h,按表1配方加入抗氧剂混合均匀,经双螺杆挤出机熔融挤出切粒。螺杆转速75 r/min,熔融段温度260~280℃,模头温度260℃,切粒机转速80 r/min,得到原始混配粒料。

表1 抗氧剂配方
Tab. 1 Antioxidant formula

Samples	phr		
	1076	168	PEPQ
1 [#]	0.05	0.05	0
2 [#]	0.05	0.04	0.01
3 [#]	0.05	0.02	0.03
4 [#]	0.05	0	0.05

加工老化样品:按上述方法重复挤出三次,得到加工老化样品。

湿热老化样品:将试样置于湿热老化箱中,95℃、95%相对湿度(RH)条件下湿热老化42 d。

光氧老化样品:将试样放入氙灯老化箱,根据GB/T 16422.2-2022(循环序号6)进行氙灯老化14 d。

1.4 测试方法

透光率测试:根据 GB/T 2410-2008,样片为 50 mm×50 mm×2 mm 的方片,在 23 °C、50% RH 下状态调节 24 h,采用台式分光雾度计测定。

MFR 测试:根据 GB/T 3682.2-2018,将试样放入烘箱中,120 °C 恒温 4 h 后采用 MFR 仪测定。

悬臂梁缺口冲击强度测试:根据 GB/T 1843-2008 采用万能材料试验机测试,试样为 A 型缺口,在 23 °C 和 50%RH 下状态调节 24 h。

断裂伸长率测试:按照 GB/T1040.1-2018 采用万能试验机测定。试验在 23 °C 和 50% RH 下状态调节 24 h,拉伸速率为 50 mm/min,。

色度(L^* , a^* , b^*)测试:采用分光测色仪测试 PC 颗粒,光源 C 及 2°视角测量亨特颜色值,取 5 次的平均值。其中 L^* 值测量亮度从完全的白色 100 至黑色 0; a^* 值正值时测量红色,负值时测量绿色; b^* 值正值时测量黄色,负值时测量蓝色。

TG 分析:采用 TG 分析仪测试。抗氧剂样品于 N_2 气氛,流速 50 mL/min 下,以 10 °C/min 从 200 °C 升温至 600 °C; PC 材料,为消除水分干扰,采用特定程序于 N_2 气氛下,由 40 °C 以 10 °C/min 升至 120 °C 并恒温 60 min,再以 10 °C/min 升至 320 °C 恒温 60 min,记录热失重行为。

2 结果与分析

2.1 辅助抗氧剂热稳定性评价

聚碳酸酯的加工温度可达 260~320 °C,要求所

用抗氧剂具备良好的热稳定性,以保证长效抗氧化效果^[3,5]。两种辅助抗氧剂 TGA 曲线见图 1。在加工温度范围内,PEPQ 热失重率明显低于 168,320 °C 下,PEPQ 热残留率为 85.28%,而 168 仅为 69.02%,表明 PEPQ 具有更优的热稳定性,可在 PC 高温加工过程中更有效地保留有效成分,从而维持更持久的抗氧化活性^[9]。

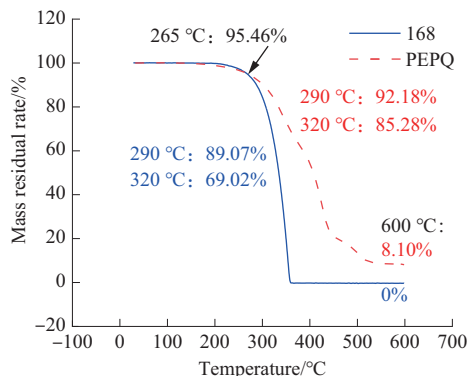


图1 抗氧剂TG分析图

Fig. 1 TG analysis of antioxidants

2.2 PC 初始性能评价

理想的抗氧剂体系应不劣化 PC 基本性能^[10]。试样基本性能见表 2, 2[#]试样 b^* 值较高、断裂伸长率偏低,表明少量 PEPQ 与 168 未产生协同增效作用,反而导致色泽劣化、力学性能下降; MFR 随着 PEPQ 比例增加由 10.4 g/10 min 降至 9.6 g/10 min,表明抗氧剂 PEPQ 在抑制分子链断裂、维持熔体稳定性能力优于 168。表 2 数据为后续老化性能变化提供基础参照。

表 2 PC 试样基本性能

Tab. 2 Basic Properties of PC Samples

Samples	L^*	a^*	b^*	Transmittance/%	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	Impact strength/(kJ·m ⁻²)	Elongation at break/%
1 [#]	70.4	-1.2	3.4	89.8	10.446	66	122
2 [#]	70.3	-1.2	3.7	89.8	10.499	67	99
3 [#]	70.6	-1.2	3.3	89.8	10.274	67	116
4 [#]	70.3	-1.2	3.3	89.8	9.563	68	114

Notes: L^* is brightness; a^* is green and red; b^* value measures blue and yellow.

进一步考察 PEPQ 与 168 对 PC 热稳定性的影响,结果如图 2 所示。320 °C 恒温 1 h 后,1[#]试样的热残留率 99.14%,高于 4[#]试样的 98.67%,表明 PEPQ 复配体系能赋予 PC 更优异的热稳定性能。

2.3 抗老化性能评价

2.3.1 抗加工老化性能评价

为评估试样在加工剪切条件下的热氧稳定性,开展了三次挤出实验。三次挤出后 PC 试样色度 b^*

值变化量(Δb)如图 3a 所示,所有试样的色度 b^* 值均大幅上升,且随着 PEPQ 比例的增加而增加,表明 PC 材料在多次挤出过程中发生了明显黄变。168 体系抑制黄变的效果优于 PEPQ 体系,这可能与两种抗氧剂的作用机制差异有关^[11]。

MFR 变化量(Δ MFR)测试结果如图 3b 所示,三次挤出后所有试样的 MFR 均升高,其中 2[#]、3[#]试样增幅较低,1[#]、4[#]试样较高,表明 PC 材料在加工过程

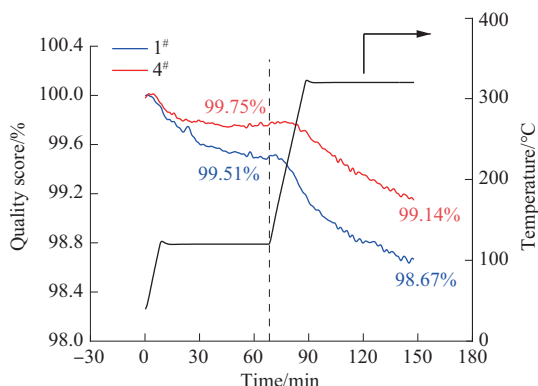


图2 PC热重分析图

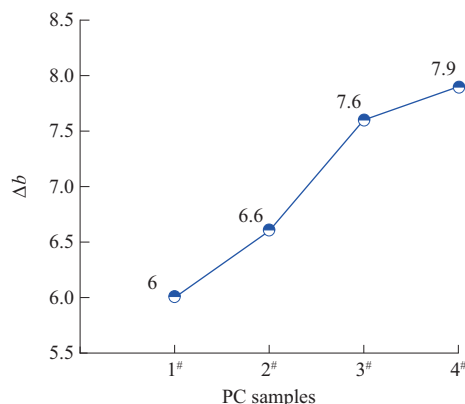
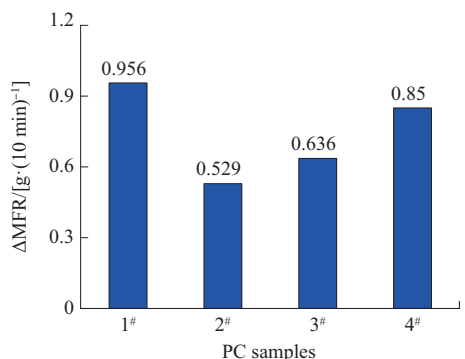
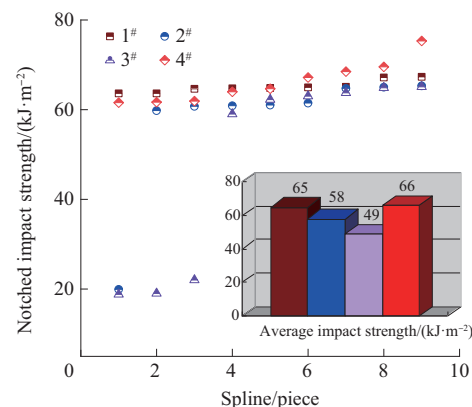
Fig. 2 Thermogravimetric Analysis of PC

中发生了热降解,导致MFR上升^[12]。就抑制降解效果而言,2#和3#复配体系表现最佳,单一PEPQ体系略优于168体系。这可能是由于PEPQ分子结构中含P—C键且磷含量更高,具有更高的抗氧化反应活性^[9],而2#和3#三元复配体系中,168与PEPQ分别作用于热氧降解链的不同环节,形成多层次协同防护机制,因而防护效果优于二元体系。

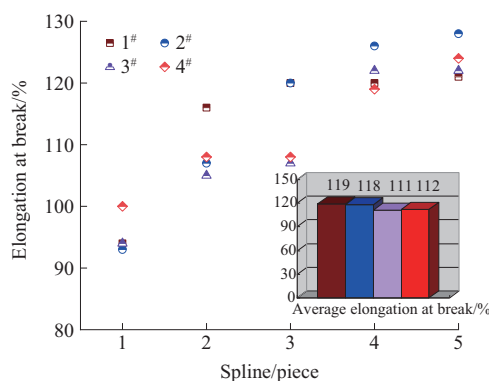
冲击强度测试结果如图3c所示。1#与4#试样冲击强度相对较高,2#、3#试样冲击强度偏低,且呈脆性断裂特征。断裂伸长率测试结果如图3d所示。各试样间差异不大。结合MFR测试结果,2#、3#试样MFR保持率较好,但冲击强度却偏低,表明冲击强度的差异并非由热降解程度决定。推测其原因可能在于,2#、3#三元复配抗氧化剂组分间相容性欠佳,在PC基体中形成局部应力集中点,外力作用下诱发微裂纹,从而导致冲击强度劣化。

2.3.2 抗湿热老化性能评价

为评估不同复配抗氧化剂体系对PC在湿热环境下的适用性,在95℃、95%RH条件下进行湿热老化试验。老化后各配方体系性能变化见表3。结果显示,所有试样的MFR均出现大幅度上升,色度 b^* 值显著升高,这表明,在高温高湿环境下PC发生了显著降解,同时PC断链生成的自由基被氧化生成了酮类和苯醌类有色物质使PC黄变^[13]。从增幅程度看,1#试样 Δ MFR最小,4#次之,2#和3#变化最大;同时1#试样色度 Δb 增幅也最小(0.8),且随着PEPQ复配比例升高,黄变程度显著增加。由此可见,单独使用辅助抗氧化剂168抑制PC湿热老化效果优于其它配方,主要归因于168分子中三个2,4-二叔丁基苯基提供的空间位阻效应更显著,有效阻碍了水分子对P—O键的亲核进攻,因而抗水解性更优^[14]。

(a) Change in chromaticity b^* value (Δb)(b) Change in MFR (Δ MFR)

(c) Notched impact strength



(d) Elongation at break

图3 三次挤出后性能变化

Fig. 3 Performance changes after three extrusions

表3 湿热老化后性能变化

Tab. 3 Performance changes after wet heat aging

Samples	MFR	Chroma			Δ MFR	Δb
		L^*	a^*	b^*		
1 [#]	25.677	70.4	-1.5	4.2	15.231	0.8
2 [#]	33.716	70.5	-1.5	5.0	23.317	1.3
3 [#]	30.170	70.2	-1.5	4.7	19.896	1.4
4 [#]	27.055	70.4	-1.4	5.1	17.492	1.8

Notes: MFR is melt flow rate; Δ MFR is the change in MFR; Δb is the change in b^* .

2.3.4 抗光氧老化性能评价

为评估不同复配抗氧化体系对PC长期户外使用性能的影响,开展了为期14 d的氙灯加速老化试验。老化后各配方体系性能变化如图4所示。所有试样的色度 b^* 值和透光率 T 均呈现上升趋势^[15]。表明在氙灯辐照作用下,PC分子链发生断裂与交联,所产生的自由基进一步氧化,生成酮、苯醌等发色基团,导致材料黄变^[16];同时,PC内部结构均一性遭到破坏,光线散射加剧,致使透光率下降。从变化幅度来看,1[#]试样的 Δb 和 ΔT 均较低,表明168体系对黄变及透光率保护效果优于PQPE体系(4[#]试样);168与PEPQ二元复配体系亦未表现出明显的协同效应。

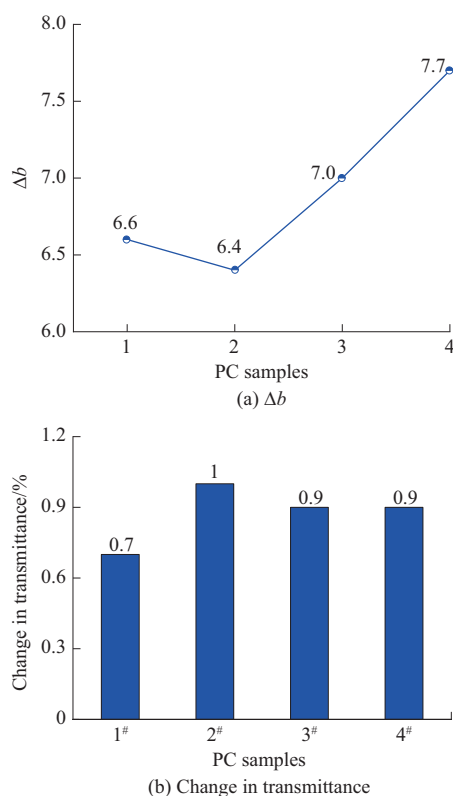


图4 氙灯老化后PC性能变化

Fig. 4 Changes in PC performance after xenon lamp aging

3 结论

(1)1076/168二元复配体系综合性能最优。该体系兼容性与适配性优异,可完整保留PC材料的初始基础性能;同时适配多类复杂工况,在高温热氧加工、湿热老化、光氧老化环境下,均能显著抑制材料黄变问题,稳定控制PC熔体流动速率与透光率,综合防护效果均衡,适配绝大多数PC加工与使用场景。

(2)1076/PEPQ二元复配体系性能分化明显,工况适配性单一。PEPQ具备优异的热稳定性能,远优于168,可有效抑制PC高温加工过程中的分子链断裂,大幅提升熔体加工稳定性;但该体系短板突出,热氧、光氧老化后的抗黄变性能较差,耐湿热性能薄弱,仅适用于颜色要求低、干燥无湿热干扰的使用场景,适用范围受限。

(3)1076/168/PEPQ三元复配体系无工程应用优势。该体系理论上可实现不同抗氧剂的功能互补,但实际应用中未产生协同增效作用,反而存在基体适配性差、各项性能相互冲突的问题,无法有效提升PC综合防护性能,不具备实际工程应用价值。

文献参考

- [1] REDJALA S, AZEM S, AIT HOCINE N. The effect of the thermal aging on polycarbonate[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47: 3 073-3 076.
- [2] 李瑞端,潘宵,王金利,等.不同种类抗氧剂的应用与发展[J].化学工程与装备,2020(12):251-252.
LI Ruiduan, PAN Xiao, WANG Jinli, et al. Application and development of different kinds of antioxidants[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2020(12):251-252.
- [3] 陆园,战力英,宫青海,等.抗氧剂的分类、作用机理及研究进展[J].塑料助剂,2016(2):43-50.
LU Yuan, ZHAN Liying, GONG Qinghai, et al. Classification, mechanism and research progress of antioxidants[J]. Plastics Additives, 2016(2):43-50.
- [4] 严谨,苏莉莉,张明,等.聚碳酸酯的高温剪切降解及其稳定化研究[J].高分子学报,2018,49(4):499-506.
YAN Jin, SU Lili, ZHANG Ming, et al. Degradation and stabilization of polycarbonate during high temperature shearing[J]. Acta Polymerica Sinica, 2018, 49(4):499-506.
- [5] 郑凯,王晓雪.2020中国聚碳酸酯行业发展蓝皮书[M].2版.北京:中国合成树脂协会聚碳酸酯分会,2020:149-151.
Zheng Kai, Wang Xiaoxue. 2020 Blue Book on the Development of China's Polycarbonate Industry[M]. 2nd edition Beijing: Polycarbonate Branch of China Synthetic Resin Association, 2020: 149-151.
- [6] 袁冬梅,薛鉴鹏,李志,等.不同抗氧剂体系在聚碳酸酯中的应用

- 对比[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(7):167-172.
- YUAN Dongmei, XUE Jianpeng, LI Zhi, et al. Comparison of application of different antioxidants in polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7):167-172.
- [7] 谢文杰. 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基双亚磷酸酯的合成[D]. 大庆:大庆石油学院, 2006:10-11.
- XIE Wenjie Synthesis of tetrakis (2, 4-di-tert-butylphenyl) -4, 4'-biphenylbisphosphate[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2006:10-11.
- [8] 毕静利, 张超. 亚磷酸酯类抗氧化剂对聚碳酸酯湿热老化影响[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(8):44-46.
- BI Jingli, ZHANG Chao. Phosphite antioxidant influence on damp-heat aging of polycarbonate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2020, 28(8):44-46.
- [9] 邵豪锋, 焦隆杰, 公维光, 等. 亚磷酸酯P-EPQ与受阻酚在聚丙烯中的协同抗氧化作用研究[J]. 中国塑料, 2024, 38(8):20-25.
- SHAO Haofeng, JIAO Longjie, GONG Weiguang, et al. Synergistic antioxidant effect of phosphonite P-EPQ and hindered phenol in polypropylene[J]. China Plastics, 2024, 38(8):20-25.
- [10] 张玉龙. 塑料、橡胶助剂速查手册[M]. 北京:中国纺织出版社, 2012.
- ZHANG Yulong. Manual for quick check of plastics and rubber additives[M]. Beijing: China Textile Press, 2012.
- [11] 高炜斌, 韩世民, 杨明娇, 等. 光氧化对聚碳酸酯结构和性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(10):67-70, 74.
- GAO Weibin, HAN Shimin, YANG Mingjiao, et al. Effect of photo-oxidation aging on structure and property of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24(10):67-70, 74.
- [12] PÉREZ J M, VILAS J L, LAZA J M, et al. Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(5):727-733.
- [13] KONARZEWSKI M, DUREJKO T, ŁAZIŃSKA M, et al. Thermo-oxidative aging of the polyoxymethylene (POM), acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and polycarbonate (PC) polymers-a comparative study[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(6):236. DOI:10.1007/s10965-022-03065-8.
- [14] 付建英. 亚磷酸酯类抗氧化剂水解稳定性影响因素及提高水解稳定性的方法[J]. 塑料助剂, 2017(5):12-17.
- FU Jianying. Factors which effect on hydrolysis stability of phosphite antioxidant agent and methods for raising it[J]. Plastic Additives, 2017(5):12-17.
- [15] 孙琦伟, 王韬, 陈宇宏, 等. 紫外加速老化对聚碳酸酯力学和光学性能的影响[J]. 材料工程, 2021, 49(11):83-89.
- SUN Qiwei, WANG Tao, CHEN Yuhong, et al. Effect of ultraviolet accelerated aging on mechanical and optical properties of polycarbonate[J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(11):83-89.
- [16] REDJALA S, AÏT HOCINE N, FERHOUM R, et al. UV aging effects on polycarbonate properties[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2020, 20(6):1 907-1 916.