

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.019

激光直接成型聚碳酸酯的耐紫外光老化性能

于志省,李应成,王洪学,白瑜,李铮

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院合成材料研究所,上海 201208)

摘要:采用双螺杆熔融加工方法制备了不同功能助剂(氧化锡锑)含量的激光直接成型(LDS)用聚碳酸酯(PC)功能材料(LDS-PC),研究了 LDS-PC 功能材料的热稳定性能,考察了紫外光老化时间对 LDS-PC 功能材料力学性能的影响规律,并通过分析 LDS-PC 功能材料在紫外光老化前后的碳酸酯基、异丙基等红外特征吸收峰变化,探究了 LDS-PC 功能材料的耐紫外光老化机理。结果表明,功能性助剂及 LDS-PC 功能材料均具有优异的热稳定性能,能够满足 LDS 材料的使用要求;随着功能助剂含量的增加, LDS-PC 功能材料的冲击强度、弯曲弹性模量降低;在紫外光作用下,随着老化时间的增加, LDS-PC 材料发生黄变, PC 分子链断裂,材料韧性下降,弯曲弹性模量增加,刚性增大;材料的光氧化降解过程主要发生在异丙基处,同时在碳酸酯基处发生少量分解反应。

关键词:激光直接成型;聚碳酸酯;力学性能;紫外光老化机理

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0103-05

Anti-UV Aging Performance of Polycarbonate for Laser Direct Structuring

Yu Zhixing, Li Yingcheng, Wang Hongxue, Bai Yu, Li Zheng

(R & D Division for Synthetic Polymers, Sinopec Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

Abstract : The polycarbonate (PC) functional materials applied for laser direct structuring (LDS) (LDS-PC) with different content of functional additive (tin-antimony oxide) were prepared by twin-screw melting process method. The thermal stability of LDS-PC functional materials were studied. The effects of ultraviolet (UV) light aging time on the mechanical properties of LDS-PC functional materials were investigated. The UV aging mechanism of the LDS-PC functional materials was also explored by analyzing the changes of characteristic infrared absorbance bands of carbonate and isopropyl groups on LDS-PC functional materials before and after UV aging tests. The results reveal that both functional additive and LDS-PC functional materials show excellent thermal stability, meeting the application requirements of LDS materials. With increasing the functional additive, both the impact strength and the flexural elastic modulus of LDS-PC decrease. Under the exposure of UV light, it is found that the surface of LDS-PC materials becomes yellow, the macromolecular chains of PC fractures and the toughness decreases, while the flexural elastic modulus and rigidity increase with the aging time increasing. The photo-oxidation degradation reactions mainly occurs on the isopropyl groups of PC macromolecules, and the carbonate groups has minor decomposition reactions.

Keywords : laser direct structuring ; polycarbonate ; mechanical property ; ultraviolet light aging mechanism

激光直接成型(LDS)功能材料是一种内含金属化合物或络合物的功能性改性塑料,经激光辐射活化与化学镀工艺,可在塑胶注塑件表面构建金属导电线路,形成三维电路载体,即所谓的三维模塑互连器件(3D-MID)^[1-2]。制作过程包括:(1)功能材料配方设计及制备;(2)注射成型;(3)激光辐射活化;

(4)选择性金属化;(5)喷涂与组装^[3-7]。目前, LDS 功能材料已在 4G 通讯手机天线、智能感应/响应领域、医疗器件、智能家居、无人机等方面得到广泛应用,实现智能终端结构部件功能化、智能化、轻量化和小型化。

目前,已开发的用于 LDS 功能材料的工程树

基金项目:中国石油化工股份有限公司项目(218024-9)

通信作者:王洪学,博士,主要从事绿色高分子材料改性及应用研究

收稿日期:2021-10-14

引用格式:于志省,李应成,王洪学,等.激光直接成型聚碳酸酯的耐紫外光老化性能[J].工程塑料应用,2021,49(12):103-107.

Yu Zhixing, Li Yingcheng, Wang Hongxue, et al. Anti-UV aging performance of polycarbonate for laser direct structuring[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 103-107.

脂基材包括:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、脂肪族或耐高温尼龙(PA)、聚苯硫醚(PPS)、液晶聚合物(LCP)以及它们的纤维或矿物增强材料等^[8-9]。常用的 LDS 功能助剂主要有金属有机化合物和无机物等,如碱式磷酸铜、氧化亚铜、氧化铈等^[10-12]。主要的国内外 LDS 功能材料制造商为:巴斯夫、朗盛、三菱工程塑料、沙伯基础创新树脂、中国石化、中塑新材、中蓝晨光院、华力兴等。

随着 5G 通讯技术的快速发展,其传输时延、高可靠、低功耗的特点必将推动万物互联、无人驾驶、智慧城市等概念成为现实,并进一步更广泛地应用于工业、医疗、安全、航天等高端领域。5G 通讯技术也对 LDS 功能材料提出更高的性能要求,如低介电、低损耗、高击穿电压、导热散热、更高的刚性和流动性、更好的耐环境性能,以及适应更多的新技术和新工艺等^[13]。

LDS 功能材料的物理力学性能随其使用历程而发生变化,其中,抗紫外光老化性能是决定其长期使用性能、耐环境性能的关键指标。有关 PC 材料的老化研究有较多报道^[14-15],而鲜有有关 LDS 功能材料的光老化性能研究。笔者研究了 LDS 用 PC 材料的力学性能随老化时间的变化规律,并采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析了不同 LDS 用 PC 功能材料老化前后的微观结构变化,探究了 LDS 功能材料的光老化机理,为进一步深化 LDS 功能材料应用开发提供技术支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 7022IR, 日本三菱化学公司;
氧化锡铈: Iriotec 8825, 德国默克公司;
白油: 46#, 中国医药集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

注塑机: M55 型, 德国 BOY 公司;
恒温恒湿箱: BPS-100CB 型, 上海 Bluepard 公司;
场发射扫描电子显微镜(FESEM): Merlin 型, 德国 ZEISS 公司;
热失重(TG)分析仪: Discovery TGA 型, 美国 TA 公司;
紫外光耐候气候试验箱: B-UV-I 型, 上海一恒科学仪器有限公司;
FTIR 仪: Frontier FT-IR 型, 美国 Perkin Elmer

公司;

摆锤冲击仪: RESIL6957 型, 意大利 CEAST 公司;

材料试验机: 3344 型, 美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

将 PC 在 100℃ 条件下干燥 4 h 后, 与功能助剂氧化锡铈、白油混合均匀, 导入双螺杆挤出机中进行熔融挤出、造粒, 挤出机机筒各段温度依次为 220, 250, 270, 280, 280, 280, 280, 280, 270℃, 螺杆转速为 250 r/min, 得到 LDS 用 PC 功能材料(简称 LDS-PC-a, LDS-PC-b, LDS-PC-c)。功能助剂质量分数分别为 2%, 4%, 6%, 白油质量分数恒定为 0.5%。

将 LDS-PC 功能材料在 85℃ 条件下干燥 6 h, 之后在注塑机上加工成型标准测试试样(80 mm × 10 mm × 4 mm)。三段注塑加工温度和喷嘴温度依次为 275, 280, 280, 290℃, 注射速率为注塑机最大注射速率的 90%, 注塑压力为最大注塑压力的 90%, 保压时间为 2 s, 冷却时间为 5 s, 模具温度为 60℃。然后将标准试样置于恒温恒湿箱(温度为 23℃, 相对湿度为 50%)中放置 48 h 后, 测试其性能。

1.4 性能测试

微观结构形貌分析: 对粉末样品表面喷金处理后, 采用 FESEM 观察, 加速电压为 3.0 kV。

热稳定性分析: 采用 TG 分析仪于空气气氛下测定, 测试温度为 40~700℃, 升温速率为 10℃/min。

抗紫外光老化测试: 将试样置于紫外光耐候气候试验箱中, 在紫外光照射下进行紫外光加速老化试验, 老化温度为 60℃, 辐照波长为 340 nm, 辐照强度为 0.68 W/m², 辐照时间为 28 d, 试样与光源距离 5 cm。

FTIR 测试: 采用 FTIR 仪, ATR 模式, 测定标准试样在紫外光老化前后的 FTIR 光谱, 扫描范围为 500~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描 4 次。

简支梁无缺口冲击强度测试: 采用摆锤冲击仪, 按 ISO 179:2010 测定。

弯曲弹性模量测试: 采用材料试验机, 按 ISO 178:2010 测定, 跨度为 64 mm, 加载速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性评价

在 LDS 功能材料制备过程中, 功能助剂的热稳

定性和适用性至关重要。采用的 LDS 功能助剂氧化锡锑为微米级尺寸、纳米级厚度、形状不规则的片层状结构,表面附着大量的微细颗粒碎末(见图 1)。在注塑加工时最高加工温度为 290℃,只有当功能助剂的分解温度高于加工温度时,才能保证 LDS 功能材料的使用性能。图 2 为功能助剂氧化锡锑及其改性系列 LDS-PC 功能材料在空气气氛中的 TG 曲线和微商热重(DTG)曲线,相应的热分解特征参数列于表 1。可以看出,氧化锡锑在整个测试温度范围内几乎无质量损失(< 1.0%),表明其未发生热分解反应,显示出优异的热稳定性能,能够满足 LDS 功能材料的加工稳定性和使用要求,从而实现其 LDS 功能。

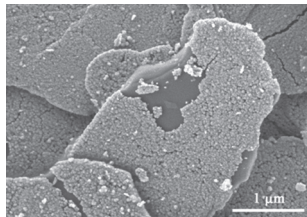
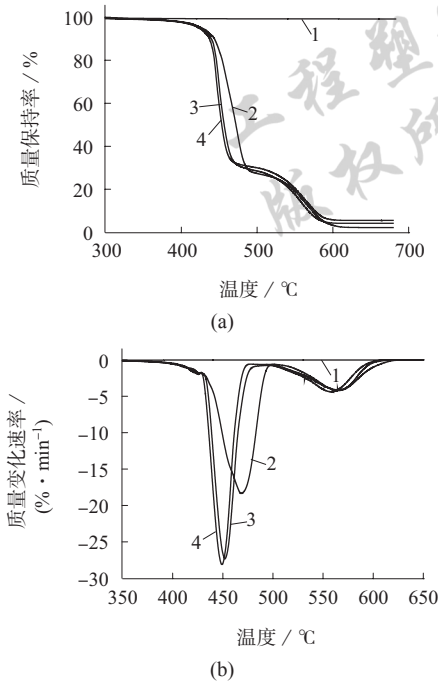


图 1 功能助剂氧化锡锑的 SEM 照片



1—氧化锡锑; 2—LDS-PC-a; 3—LDS-PC-b; 4—LDS-PC-c
a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 2 功能助剂氧化锡锑和 LDS-PC 材料的 TG 曲线和 DTG 曲线

另外,三种 LDS-PC 功能材料的热分解过程均分为两个热分解区域:主分解区域为 350~500℃,次分解区域为 500~650℃。当功能助剂含量增高时,LDS 功能材料的 $T_{d5\%}$, $T_{d50\%}$, T_{max1} 均呈下降趋势, R_{max1} 的绝对值显著增大,说明功能助剂对 PC 基材

表 1 功能助剂和 LDS-PC 材料的热分解参数

项目	氧化锡锑	LDS-PC-a	LDS-PC-b	LDS-PC-c
$T_{d5\%}/^{\circ}\text{C}$		427	426	423
$T_{d50\%}/^{\circ}\text{C}$		472	457	453
$T_{max1}/^{\circ}\text{C}$		468	452	449
$R_{max1}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$		-18.3	-27.3	-28.0
$T_{max2}/^{\circ}\text{C}$		566	560	565
$R_{max2}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$		-4.2	-4.4	-4.1
$A_{680^{\circ}\text{C}}/\%$	99.2	2.2	4.5	6.0

注: $T_{d5\%}$ 为热失重 5% 时的温度, $T_{d50\%}$ 为热失重 50% 时的温度, T_{max} 为最大热失重速率时的温度, R_{max} 为最大热失重速率, $A_{680^{\circ}\text{C}}$ 为 680℃ 时的灰分含量。

有一定的诱导降解作用;在热分解后期, T_{max2} , R_{max2} 的绝对值无明显差异。680℃ 时 LDS-PC 功能材料的灰分主要是功能助剂,其含量与试验配方设计中功能助剂用量基本一致。

2.2 紫外光老化对材料性能的影响

图 3 给出了不同老化时间下 3 种 LDS-PC 功能材料的力学性能。

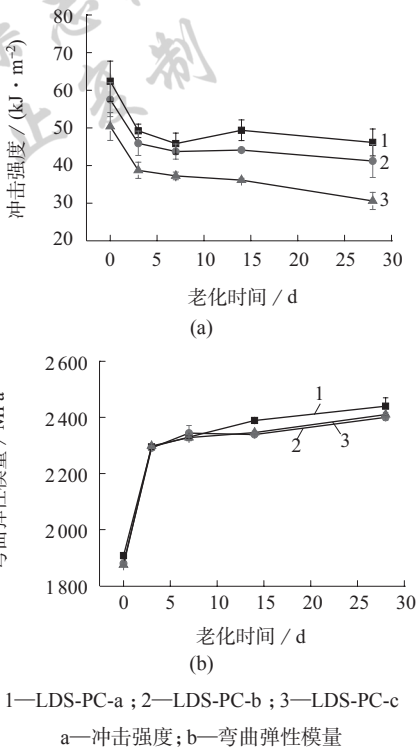


图 3 不同老化时间下 3 种 LDS-PC 材料的力学性能

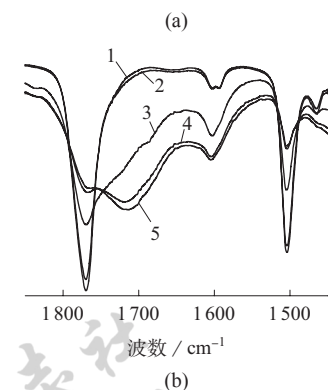
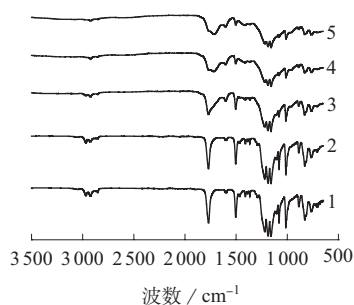
从图 3 可以看出, LDS-PC-a 的冲击强度和弯曲弹性模量分别为 62.4 kJ/m² 和 1907 MPa,均明显高于 LDS-PC-b 的 57.5 kJ/m² 和 1879 MPa,以及 LDS-PC-c 的 50.3 kJ/m² 和 1874 MPa。在紫外光老化作用下,老化 3 d 后 LDS-PC-a 的冲击强度便迅速下降,之后随着老化时间的延长降低趋势逐渐变缓,老化 3 d 和 28 d 时的冲击强度分别为 49.1 kJ/m² 和 46.0 kJ/m²,相对于老化前分别降低

了21%和26%;而弯曲弹性模量随着老化时间的延长呈现先快速上升后缓慢增长的趋势,老化3 d和28 d时的弯曲弹性模量分别为2295 MPa和2440 MPa,相对于老化前分别增加了20%和28%。说明PC在紫外光辐照作用下发生分子链断裂的同时发生了交联反应,材料变脆,刚性增大。LDS-PC-b和LDS-PC-c的冲击强度和弯曲弹性模量随着老化时间的变化趋势与LDS-PC-a相似,只是LDS-PC-c相比LDS-PC-b更脆,而弯曲弹性模量无明显差异。另外,试验表明,在老化7 d后试样外观基本无变化,14 d后试样表面开始呈现白化现象,28 d后则呈明显发黄现象。说明PC在紫外光辐照一段时间后,易发生光-弗里斯重排反应和光氧化反应,引发PC分子链断裂,产生了端基含酚、芳酮或酸类等产物^[16]。这也是LDS-PC功能材料冲击性能下降的主要原因。

2.3 紫外光老化机理探究

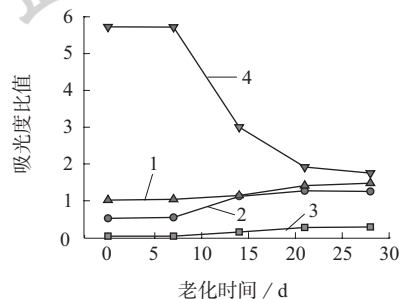
为进一步探究LDS-PC功能材料的紫外光老化机理,以LDS-PC-b为例,对老化前后的试样进行FTIR测试,结果如图4所示,分析其在光老化过程中发生的微观结构变化。整体来看,老化0~7 d时FTIR谱图无明显变化,只是特征峰强度略有降低;老化14 d时,在FTIR谱图中 1769 cm^{-1} 处碳酸酯基的特征峰区域发生明显变化,吸收峰强度降低,峰型变宽,说明PC材料发生了明显的结构变化;当老化21~28 d时,则在 $1650\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现明显的新吸收峰,同时,碳酸酯基的吸收峰强度显著降低。

选取 1769 cm^{-1} (碳酸酯基)、 1602 cm^{-1} (苯环)、 1365 cm^{-1} (异丙基)、 1188 cm^{-1} (C—O—C)处的4个特征吸收峰进行吸光度(峰高度)及其比值分析,结果如图5所示。可以看出,在7 d内,苯环/C—O—C、苯环/异丙基、苯环/碳酸酯基、碳酸酯基/异丙基的吸光度比值均未发生变化;随着老化时间继续延长,前三者的吸光度比值均呈缓慢增长趋势,而后的吸光度比值则快速降低,异丙基特征峰的吸光度变化远大于碳酸酯基特征峰。说明在光老化过程中,PC的光氧化降解机理(图6)为:其分子链主要在异丙基处发生了断链,裂解成端基为芳酮或芳基酸的分子链段,对应于FTIR谱图中 1715 cm^{-1} 附近出现的宽特征吸收峰;此外,还在碳酸酯基处发生少量分解反应,生成端基为芳酚或苯基的分子链段,同时释放出二氧化碳小分子。



1—0 d; 2—7 d; 3—14 d; 4—21 d; 5—28 d
a— $500\sim 3500\text{ cm}^{-1}$; b— $1450\sim 1850\text{ cm}^{-1}$

图4 不同老化时间下LDS-PC-b的FTIR谱图



1—苯环/C—O—C; 2—苯环/异丙基;
3—苯环/碳酸酯基; 4—碳酸酯基/异丙基

图5 不同老化时间下LDS-PC-b试样的吸光度比值

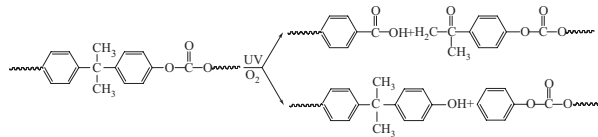


图6 PC的光氧化降解机理

3 结论

(1) 氧化锡铈为微米级尺寸、纳米级厚度、形状不规则的片层状结构,具有优异的热稳定性。以氧化锡铈为功能改性助剂,以PC为基础材料,通过双螺杆熔融加工改性方法,制备的LDS-PC功能材料具有优异的热稳定性能,初始热分解温度高达 420°C 以上,能够满足LDS材料的使用要求。随着功能助剂含量的增加,LDS-PC的初始热分解温度、主分解区域最大热失重时的温度下降,最大热失重

速率增大。

(2) 随着功能助剂含量的增加, LDS-PC 功能材料的冲击强度、弯曲弹性模量降低;在紫外光老化作用下,功能材料表面先白化后发生明显黄变,发生了光-弗里斯重排反应和光氧化反应,引发 PC 分子链断裂,从而导致材料的冲击强度下降,弯曲弹性模量增加,刚性增强。

(3) 采用 FTIR 特征吸收峰吸光度比值的变化规律可以推测 LDS-PC 功能材料的光氧化降解机理,在紫外光老化与氧气共同作用下,降解机理以 PC 分子链上亚异丙基处的断裂为主,同时在碳酸酯基处还发生少量的热分解反应。

参考文献

- [1] Islam A, Hansen H N, Tang P T, et al. Process chains for the manufacturing of molded interconnect devices[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2009, 42:831-841.
- [2] Franke J. Three-dimensional molded interconnect devices (3D-MID): Materials, manufacturing, assembly, and applications for injection molded circuit carriers[M]. Munich: Hanser Publishers, 2014.
- [3] Yang J, Cho J H, Yoo M J. Selective metallization on copper aluminate composite via laser direct structuring technology[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 110:361-367.
- [4] Kim K, Oh H, Kwon D, et al. Polyphenylene sulfide/liquid crystal polymer blend system for laser direct structuring and electroless plating applications[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 166:742-748.
- [5] Balzereit S, Proes F, Altstadt V, et al. Properties of copper modified polyamide 12-powders and their potential for the use as laser direct structurable electronic circuit carriers[J]. Additive Manufacturing, 2018, 23:347-354.
- [6] 杨剑萍, 华丽霞. 激光直接成型化学镀工艺在手机天线制造中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2018, 37(19):890-894.
Yang Jianping, Hua Lixia. Application of laser direct structuring plus electroless plating process to manufacturing of mobile phone antenna[J]. Electroplating & Finishing, 2018, 37(19):890-894.
- [7] 向思思, 张涛, 于雪莹, 等. 激光直接成型化学镀铜加速剂优选及性能研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(2):1-5, 17.
Xiang Sisi, Zhang Tao, Yu Xueying, et al. Optimization and performance of accelerators in electroless copper plating for laser direct structuring[J]. Plating & Finishing, 2016, 38(2):1-5, 17.
- [8] Ratautas K, Gedvilas M, Stankeviciene I, et al. Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall carbon nanotubes[J]. Applied Surface Science, 2017, 412:319-326.
- [9] 梁惠强, 李皓, 钟毅文, 等. 激光打标参数对黑色无卤阻燃尼龙打标效果的影响[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(6):76-80.
Liang Huiqiang, Li Hao, Zhong Yiwen, et al. Impacts of laser marking parameters on black halogen-free flame-retardant nylon marking effects[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6):76-80.
- [10] Rozman R, Kmetec B, Podobnik B, et al. Optimisation of direct laser structuring of printed circuit boards[J]. Applied Surface Science, 2008, 254:5524-5529.
- [11] Yu Zhixing, Wang J H, Li Yingcheng, et al. Glass fiber reinforced polycarbonate composites for laser direct structuring and electroless copper plating[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60(4):860-871.
- [12] 曾祥斌, 杨汇鑫, 龙杰明, 等. 碱式硫酸铜的合成及其 LDS 功能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(2):34-38.
Zeng Xiangbin, Yang Huixin, Long Jieming, et al. Study on synthesis of copper hydroxyphosphate and its properties of laser direct structuring[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(2):34-38.
- [13] 曹艳霞, 赖华林, 叶远锋. 激光直接成型功能塑料的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):139-149.
Cao Yanxia, Lai Hualin, Ye Yuanfeng. Review of laser-direct-structuring functional plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):139-149.
- [14] 白文斌. 自然老化对 PC 和 PET 结构与性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
Bai Wenbin. Study on the structure and properties of PC and PET with natural aging[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2020.
- [15] 刘秋堂, 余晓容, 李倩. 紫外光辐照对注射成型聚碳酸酯制品光学性能和拉伸性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(4):621-625.
Liu Qiutang, Yu Xiaorong, Li Qian. Effect of ultraviolet irradiation on optical and tensile properties of injection molding polycarbonate products[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2018, 36(4):621-625.
- [16] 张跃文. 透明 PC 基复合材料的制备及其紫外光老化性能研究[D]. 南京: 南京信息工程大学, 2019.
Zhang Yuewen. Preparation and ultraviolet resistance aging properties of transparent PC composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Information Science and Technology, 2019.