

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.023

聚碳酸酯加工的抗黄变性能研究

钱晶^{1,2}, 吴超^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 为了研究聚碳酸酯(PC)加工的抗黄变方法,通过挤出熔融共混工艺制备了添加不同牌号抗氧剂和钛白粉的 PC 试样,研究了热老化前后 PC 试样的黄变指数(YI)、蓝光白度(R_{457})的变化情况;考察了微量群青对 PC 试样加工热老化后的遮黄作用。通过热失重分析了不同抗氧剂对 PC 试样热稳定性的影响;通过傅立叶变换红外光谱分析了 PC 试样热老化前后的结构变化。结果表明,添加抗氧剂、钛白粉能很好地提高 PC 试样的 R_{457} ,其中抗氧剂 627A 与钛白粉 R-TC30 配合使用有较好的协同作用;添加微量群青能够降低 PC 试样的 YI;添加抗氧剂 627A 的 PC 试样的热稳定性好于添加抗氧剂 1076 的 PC 试样的热稳定性;PC 的黄变现象是由于 PC 热老化降解,导致端基、侧基的断裂,并发生 Fries 重排现象,导致黄色物质产生引起的。

关键词: 聚碳酸酯;抗氧剂;热老化;黄变指数;蓝光白度

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0115-04

Study on Anti-Yellowing Property of Polycarbonate Processing

Qian Jing^{1,2}, Wu Chao^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: In order to study the anti-yellowing methods of polycarbonate(PC) processing, the PC specimens with different trademark antioxidants and titanium dioxide were prepared by extrusion melt blending. The changes in yellowness index (YI) and blu-ray brightness(R_{457}) of PC specimens before and after thermal aging were studied. The role of adding ultramarine to cover yellow on the PC specimens was investigated. The effects of different trademark antioxidants on the thermal stabilities of PC specimens thermal stabilities were analyzed by thermal gravimetric analysis and the structural change before and after thermal aging was analyzed by means of FTIR. The results show that the addition of antioxidants and titanium dioxide can well improve the whiteness of PC specimens, wherein the antioxidant 627A in conjunction with the titanium dioxide R-TC30 have a better heat aging synergies. PC specimens adding a small amount of ultramarine can reduce the YI of PC specimens. The thermal stability of PC specimen by adding the antioxidant 627A is better than that of PC specimens by adding the antioxidant 1076. FTIR analysis shows that PC specimens yellowing phenomenon is caused by PC thermal aging decomposition which occurs in the end group and side group fracture, and the occurrence of Fries rearrangement phenomena leads to yellow substances.

Keywords: polycarbonate; antioxidant; thermal aging; yellowness index; blu-ray brightness

聚碳酸酯(PC)是上世纪 60 年代初发展起来的一种综合性能优良的热塑性工程塑料,不但具有突出的力学性能,还具有优良的耐高低温、抗紫外线及耐老化等耐候性和较好的阻燃性和电绝缘性^[1]。因此被广泛应用于汽车部件、电子电器、数据载体、建筑材料、机械零件等各个方面,而且正迅速地扩展到航空、航天等高新技术领域。

PC 在应用于电器、汽车等产品的外壳部件时,对其白度要求非常严格。但由于其自身分子结构中存在对水和热都比较敏感的碳酸酯键的原因,在加工、储存和使用时很容易发生老化降解,从而产生黄

变和力学性能的部分或全部消失^[2]。因此,近年来对 PC 热稳定性、热降解机理和黄变原理的研究备受关注。G. F. Tjandraatmadja 等^[3]研究发现,PC 热氧化黄变是一个自加速过程,光致重排和光致氧化存在竞争关系。并研究了不同湿度对双酚 A 型 PC 光致黄变的影响,认为较低的湿度对材料的破坏更大,氧化的程度更深。D. Marjolein 等^[4]的研究证实,氧的存在使光致重排在 PC 光降解过程中的作用减

联系人: 钱晶, 硕士, 从事材料科学与工程聚合物加工与改性方向的研究

收稿日期: 2015-07-09

弱。然而,有关其发生黄变的详细机理和具体产物还不太清楚。

笔者研究了 PC 加工的抗黄变性能,分析了不同钛白粉和抗氧剂及添加群青对 PC 变色行为的影响,表征了 PC 的热稳定性及老化前后的结构变化,讨论了 PC 加工黄变的原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: L-1250Y, 嘉兴帝人聚碳酸酯有限公司;

抗氧剂: 1076, 北京极易化工有限公司;

抗氧剂: 627A, 台湾双键化工股份有限公司;

钛白粉: R104, 美国杜邦公司;

钛白粉: R-TC30, 美国亨斯迈公司;

群青: EP-64, 纽碧莱颜料国际贸易(上海)有限公司。

1.2 主要仪器与设备

热空气老化箱: CTS-1 型, 重庆哈丁科技有限公司;

高速搅拌机: SHR-10A 型, 张家港市宏基机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 长径比 34:1, 南京诚盟机械有限公司;

注塑机: SA900-260 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

全自动分光光度计: CM-3600A 型, 柯尼卡美能达控股公司;

热失重(TG)分析仪: HCT-1 型, 北京恒久科学仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: TENSOR II 型, 德国布鲁克分析仪器公司。

1.3 试样制备

按照表 1 配方称取干燥好的 PC、钛白粉、抗氧剂和群青, 在高速搅拌机内混合均匀, 使用双螺杆挤出机挤出造粒, 最后用注塑机制备测试试样。原材料和粒料的干燥条件为 100℃, 4 h; 挤出机的一区、二区、三区、四区、机头温度分别为 260, 275, 280, 280, 275℃; 注塑机一区、二区、三区的温度分别为 260, 275, 275℃, 喷头温度为 250℃。

1.4 性能测试

(1) PC 试样黄变指数(YI)和蓝光白度(R_{457})的测试。

按照 ASTM D1925-1988 测试 YI, 计算公式为:

$$YI=100(1.28X-1.06Z)/Y$$

表 1 试样配方

试样 编号	抗氧剂		钛白粉		份
	牌号	用量	牌号	用量	
A ₁			R104	4	
A ₂	1076	0.2	R104	4	
A ₃	627A	0.2	R104	4	
A ₄			R-TC30	4	
A ₅	1076	0.2	R-TC30	4	
A ₆	627A	0.2	R-TC30	4	
A ₇	627A	0.2	R-TC30	8	
A ₈	627A	0.2	R-TC30	10	
B ₁	627A	0.2	R-TC30	4	0.004
B ₂	627A	0.2	R-TC30	8	0.004

注: PC 用量为 100 份。

式中, X, Y, Z 为 CIE1931-1976 标准色度学系统的三刺激值。YI 为负值表示试样偏蓝色^[5], 为正值且越大, 表示试样颜色越黄。

根据 GB/T 17749-2008 测试 R_{457} , 它表征物体白的程度, 其值越大, 则白的程度越大, 即试样的反射因数越大。完全反射漫射体的白度等于 100。

通过测试 PC 试样的 YI 和 R_{457} , 分析抗氧剂、钛白粉、群青对 PC 试样变色行为的影响。

(2) PC 试样的 TG 和 FTIR 分析。

在设定温度为 120℃、老化时间为 24 h 的条件下, 将测试试样放在恒温热氧老化箱中进行热加速老化, 老化后取出试样进行 TG 和 FTIR 分析。

TG 分析: 温度范围为 30~700℃, 升温速率为 10℃/min, 空气气氛。

FTIR 分析: 测试老化前后 PC 试样的 FTIR 谱图, 表征 PC 试样老化前后的分子结构变化。

2 结果与讨论

2.1 抗氧剂对 PC 试样变色行为的影响

选用两种常用的 PC 加工抗氧剂——受阻酚类抗氧剂 1076 和耐高温抗氧剂 627A。比较它们对 PC 加工变色行为的影响, 实验结果见表 2。

表 2 抗氧剂对 PC 试样 YI 的影响

项目	试样编号					
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
老化前	16.62	16.15	15.86	16.41	16.02	15.67
老化后	18.36	17.42	17.25	18.22	17.58	17.02

由表 2 可见, 所有 PC 试样的 YI 在热老化后都明显升高; 添加抗氧剂后, PC 老化前后的 YI 均明显下降, 说明抗氧剂对 PC 的加工热老化降解有很好的抑制作用。此外, 热老化前后添加抗氧剂 627A 的试样(A₃, A₆)的 YI 比添加抗氧剂 1076 的试样(A₂, A₅)的 YI 低, 表明在 PC 加工中, 抗氧剂 627A 的作用较抗氧剂 1076 好。这是因为抗氧剂 627A 是一种高性能有机亚磷酸酯抗氧剂, 它含微量三异

丙醇胺及无机中和剂,在 PC 加工过程中能有效减少 PC 的热老化降解和黄变且抗氧化效率高。

2.2 钛白粉对 PC 试样变色行为的影响

表 3 为钛白粉对 PC 试样 R_{457} 的影响。

表 3 钛白粉对 PC 试样 R_{457} 的影响

项目	试样编号					
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
老化前	71.08	71.52	72.85	71.35	71.54	73.62
老化后	68.55	70.38	70.82	69.28	70.41	71.68

由表 3 可知,在没有抗氧剂的情况下,无论是老化前还是老化后,添加钛白粉 R-TC30 的试样 (A₄) 的 R_{457} 比添加钛白粉 R104 的试样 (A₁) 的高,说明钛白粉 R-TC30 的增白效果高于钛白粉 R104;在添加抗氧剂 1076 后,添加钛白粉 R104 的试样 (A₂) 的 R_{457} 与添加钛白粉 R-TC30 的试样 (A₅) 的 R_{457} 基本相同,说明两种钛白粉的增白效果相近;在添加抗氧剂 627A 后,添加钛白粉 R-TC30 的试样 (A₆) 的 R_{457} 明显高于添加钛白粉 R104 试样 (A₃) 的 R_{457} ,说明钛白粉 R-TC30 的增白效果明显高于钛白粉 R104,同时说明抗氧剂 627A 与钛白粉 R-TC30 协同作用对 PC 的增白效果较好。

添加 0.2 份抗氧剂 627A,研究钛白粉 R-TC30 含量对 PC 试样 R_{457} 的影响,结果如图 1 所示。

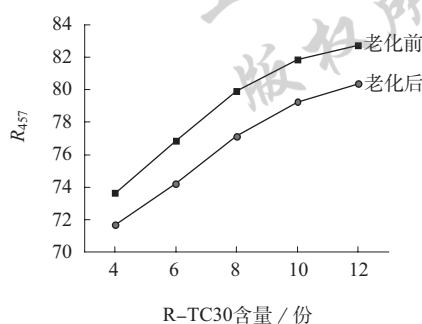


图 1 钛白粉含量对 PC 试样 R_{457} 的影响

从图 1 可以看出,无论是老化前还是老化后,PC 试样的 R_{457} 均随着钛白粉 R-TC30 含量的增加逐渐增大。

添加 0.2 份抗氧剂 627A,研究钛白粉 R-TC30 含量对 PC 试样 YI 的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,无论是老化前还是老化后,随着钛白粉 R-TC30 含量的增加,PC 试样的 YI 呈现先减小后增大的趋势,说明钛白粉 R-TC30 含量达到一定值时对 PC 试样的耐黄变作用最大,再增加其含量会加重 PC 试样的黄变。综合考虑 PC 试样的白度和耐黄变效果,需要通过其它方式来降低 PC 的 YI。

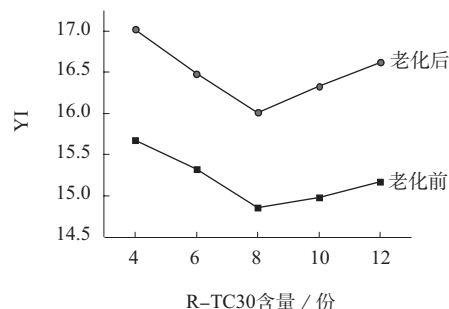


图 2 钛白粉含量对 PC 试样 YI 的影响

2.3 群青对 PC 试样变色行为的影响

根据色光加色法原理,黄色和蓝色为相反色,其按等比例混合即为白色,因此本研究选用填加蓝色的群青,以起到在 PC 加工过程中的遮黄作用。表 4 为群青对 PC 试样变色行为的影响。

表 4 群青对 PC 试样变色行为的影响

项目		试样编号			
		A ₆	B ₁	A ₇	B ₂
YI	老化前	15.67	14.21	14.85	13.97
	老化后	17.02	16.02	16.01	15.63
R_{457}	老化前	73.62	71.06	79.92	79.87
	老化后	71.68	68.59	77.13	77.07

由表 4 可知,无论是老化前还是老化后,添加群青后的 PC 试样 (B₁, B₂) 的 YI 明显减小;当钛白粉 R-TC30 含量为 4 份时,老化前后加入群青后 PC 试样 (B₁) 的 R_{457} 明显减小。这可能是由于钛白粉 R-TC30 含量少,少量群青即可大大降低其对 PC 试样的增白作用。当钛白粉 R-TC30 含量达到 8 份时,群青的加入不但减小了 PC 试样 (B₂) 的 YI,即起到遮黄作用,同时对 PC 试样 (B₂) 的 R_{457} 影响也不大。

2.4 抗氧剂对 PC 热稳定性的影响

在选用钛白粉 R-TC30 的基础上,测试了添加不同抗氧剂的 PC 试样在空气中的 TG 数据,结果见表 5。

表 5 不同抗氧剂的 PC 试样 TG 数据

项目	试样编号		
	A ₄	A ₅	A ₆
初始分解温度 / °C	320.25	345.16	350.69
最大分解温度 / °C	452.02	468.59	473.01

由表 5 可知,3 种 PC 试样的初始分解温度和最大分解温度大小顺序均为 A₆ > A₅ > A₄,说明添加抗氧剂能有效抑制 PC 加工过程中的热降解,添加抗氧剂 627A 的 PC 试样 (A₆) 的起始分解温度和最大分解温度最高,且明显高于添加抗氧剂 1076 的 PC 试样 (A₅)。说明添加抗氧剂 627A 的 PC 试样 (A₆) 的热稳定性好于添加抗氧剂 1076 的 PC 试样 (A₅) 的热稳定性。

2.5 PC 试样的 FTIR 分析

PC 在高温加工过程中发生老化主要受到热和氧的作用,在微观上表现为 PC 分子结构发生变化,宏观上表现为 PC 力学性能的下降和外观颜色的黄变。图 3 为 PC 试样老化前后的 FTIR 谱图。

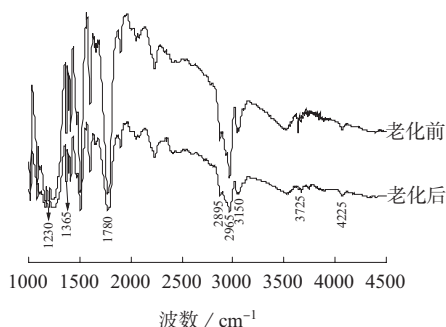


图 3 PC 试样的 FTIR 谱图

从图 3 可以看出 PC 在老化前后的主要吸收峰,具体为:在 1230 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 左右有酯基吸收峰, 1365 cm^{-1} 左右有异丙基吸收峰, 2965 cm^{-1} 和 2895 cm^{-1} 处有醚键,即 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。同时还可以看到,在 $3000\sim 3150\text{ cm}^{-1}$ 处是羟基化合物的吸收峰, 3725 cm^{-1} 处是酚基吸收峰, $4025\sim 4225\text{ cm}^{-1}$ 处为羰基化合物的吸收峰^[6]。对比老化前后的谱图可知,老化后 1230 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 左右的酯基吸收峰及 1365 cm^{-1} 左右的异丙基吸收峰较老化前都明显减小,醚键、羟基峰、酚基峰和羰基峰则在老化前后变化不明显。说明 PC 受热老化后,分子主链上端基和侧基发生断裂,使 PC 的碳酸酯基和异丙基含量减少,其它基团变化不大。另外,断裂后的异丙基与主链的羰基在断裂处结合,发生了分子内 Fries 重排现象,形成小分子酯,从而引起黄变^[7]。

3 结论

(1) 添加抗氧剂后 PC 试样的 YI 明显减小,抗氧剂 627A 的效果优于抗氧剂 1076。

(2) 钛白粉 R-TC30 与抗氧剂 627A 的协同作用对 PC 试样有较好的增白效果。随着钛白粉 R-TC30 含量的增加,PC 试样的 R_{457} 逐渐增大,而

YI 则是先减小后增大。

(3) 添加具有遮黄作用的群青后,PC 试样的 YI 明显减小,且当钛白粉含量达到 8 份时,群青对 PC 试样的 R_{457} 的影响可忽略。

(4) TG 分析表明,添加抗氧剂 627A 的 PC 试样的热稳定性好于添加抗氧剂 1076 的 PC 试样的热稳定性。

(5) PC 的加工黄变现象是由于 PC 热氧化导致端基、侧基断裂,并发生分子内重排,形成小分子酯,导致黄色物质产生引起的。

参考文献

- [1] 李玉芳,伍小明.聚碳酸酯生产技术进展及市场分析[J].合成技术及应用,2012,27(4):33-37.
Li Yufang, Wu Xiaoming. Production technology progress and market analysis of polycarbonate[J]. Synthetic Technology and Application, 2012, 27(4): 33-37.
- [2] 张新兰,张琴,傅强,等.聚碳酸酯热降解与稳定性的研究进展[J].塑料工业,2008,36(9):1-4.
Zhang Xinlan, Zhang Qin, Fu Qiang, et al. Advance in study on thermodegradation and stability of polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(9): 1-4.
- [3] Tjandraatmadja G F, Burn L S, Jollands M C. Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation—the role of humidity in photo degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2002, 78(3): 435-448.
- [4] Marjolein D, Pieter G. Photo-oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(7): 1383-1388.
- [5] 刘浩学. CIE 均匀颜色空间与色差公式的应用[J].北京印刷学院学报,2003,11(3):3-9.
Liu Haoxue. The Application of CIE uniform color space and its color difference formula[J]. Journal of Beijing Institute of Graphic Communication, 2003, 11(3): 3-9.
- [6] Berndsen S, Brack P. Polycarbonate with reduced color:US, 7645851[P]. 2010-01-12.
- [7] 高伟斌,徐亮成,淡宜.热氧化对聚碳酸酯结构和性能的影响[J].塑料,2010,39(2):61-66.
Gao Weibin, Xu Liangcheng, Dan Yi. Thermo-oxidative aging on properties of polycarbonate[J]. Plastics, 2010, 39(2): 61-66.

日科学家研发用于储存啤酒的特殊塑料瓶

我们平时可能很难找到塑料瓶或塑料袋包装的啤酒。因为塑料瓶包装的啤酒容易跑气,也会影响啤酒的口感及保质期。同时塑料包装的化学成分可能会与啤酒发生作用,产生对人体不好的物质。

日前,日本三菱树脂株式会社宣布与麒麟啤酒有限公司合作开发专门用来装啤酒的 1 L 容量的塑料瓶。

这些瓶子的内壁上有一涂层,防止塑料包装的化学成分与啤酒发生作用。如果两家公司实验成功,这种塑料瓶将能防止啤酒跑气,啤酒的味道也会和玻璃包装的无异。塑料瓶内壁的涂层也加强了其密封性能。

三菱树脂称从 2010 年开始就用这种类型的塑料瓶来储存日本米酒和葡萄酒,但还是首次尝试用来储存啤酒。

(工程塑料网)