

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.07.024

不同抗氧剂体系在聚碳酸酯中的应用对比

袁冬梅, 薛鉴鹏, 李志, 张璐, 钱富娟

(浙江石油化工有限公司, 浙江舟山 316000)

摘要: 聚碳酸酯(PC)在加工和使用过程中会发生老化现象从而影响其使用性能,通常加入抗氧剂可以抑制或延缓其老化。为了选择适用于PC的抗氧剂体系,选用三种主抗氧剂分别与辅助抗氧剂168复配使用于PC中,并采用多次挤出老化和热氧老化对其进行老化处理,分析了抗氧剂对PC性能的影响,研究了在加工老化和热氧老化过程中抗氧剂体系对PC老化的抑制效果和抗氧剂体系与色粉的配伍性,从而筛选出适用于PC的抗氧剂体系。结果表明,1790抗氧剂体系使PC初始颜色黄化,严重影响了产品的外观色泽;245抗氧剂体系对PC的初始颜色、光学性能和力学性能影响较小,但在加工老化和热氧老化过程中黄化速度较快,这会对产品的外观颜色产生不利影响;1076抗氧剂体系对PC的初始颜色、光学性能和力学性能影响较小,并且在加工老化和热氧老化过程中对PC有较好的保护作用;辅助抗氧剂168对PC初始性能影响较小,但过多的用量在加工老化和热氧老化过程中会使熔体流动速率升高,拉伸性能下降,应严格控制其用量;245抗氧剂体系和1076抗氧剂体系与色剂复配均具有较好的协同效应。抗氧剂1076体系较适用于PC。

关键词: 聚碳酸酯;抗氧剂;加工老化;热氧老化;黄色指数

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)07-0167-06

Comparison of application of different antioxidants in polycarbonate

YUAN Dongmei, XUE Jianpeng, LI Zhi, ZHANG Lu, QIAN Fujuan

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

Abstract : Polycarbonate (PC) undergoes aging during processing and use, which affects its performance. Generally, adding antioxidants can inhibit or delay its aging. In order to select an antioxidant system suitable for PC, three main antioxidants were mixed with auxiliary antioxidant 168 and tested in PC. Multiple extrusion aging and thermal oxidative aging were used to age the PC, and the effect of antioxidants on its performance was analyzed. The inhibitory effect of antioxidant system on PC aging during processing aging and thermal oxidative aging, as well as the compatibility between antioxidant system and color powder were studied to screen the antioxidant system suitable for PC. The results show that the 1790 antioxidant system causes the initial yellowing of PC, which seriously affects the appearance and color of the product. The 245 antioxidant system has little effect on the initial color, optical properties, and mechanical properties of PC, but the yellowing rate is fast during processing aging and thermal oxygen aging, which is not conducive to the appearance color of the product. The 1076 antioxidant system has little effect on the initial color, optical properties, and mechanical properties of PC, and has a good protective effect on PC during processing aging and thermal oxygen aging processes. The effect of auxiliary antioxidant 168 on the initial performance of PC is relatively small, but excessive dosage can increase the melt index and decrease the tensile performance during processing aging and thermal oxygen aging. Therefore, its dosage should be strictly controlled. The 245 antioxidant system and the 1076 antioxidant system have good synergistic effects when combined with colorants. The antioxidant 1076 system is more suitable for PC.

Keywords : polycarbonate ; antioxidant ; processing aging ; thermal oxygen aging ; yellow index

聚碳酸酯(PC)是一种玻璃状非晶聚合物,具有良好的力学性能、耐热性、透明性、韧性和延展性,被广泛应用于室内和室外^[1],主要用于建筑业板材、飞机汽车零部件、电子电器和光学等领域。然而,

通信作者: 钱富娟,高级工程师,主要从事专用树脂开发及研究工作

收稿日期: 2024-05-16

引用格式: 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.

PC分子中含有大量的酯键,这些化学键的存在使得PC对温度、水分以及剪切力特别敏感,因此PC在高温挤出造粒过程中容易热氧降解,导致PC制品黄变以及力学性能下降^[2]。PC在加工、贮运和使用过程中会发生老化反应,同时伴随着各种性能的变化,从而影响产品的使用性能,缩短制品的使用寿命^[3],在生产过程中加入合适的抗氧化剂可以解决上述问题。适用于PC的抗氧化剂必须具备高温加工有良好的保护性、使用时的耐高温性和长期有效性,因此抗氧化剂配方的研究是很有必要的。

PC中通常是主抗氧化剂与辅助抗氧化剂复配使用,发挥协同效应。受阻酚类抗氧化剂属于主抗氧化剂,其中受阻酚类抗氧化剂1076是当下PC塑料抗氧化剂的主导产品,但在高温加工时自身有可能产生醌基显色基团,导致产品轻微变色。半受阻酚类抗氧化剂(245和1790)则不会形成显色基团^[4]。亚磷酸酯类抗氧化剂(168)属于辅助抗氧化剂,广泛与受阻酚类抗氧化剂复配使用,且应杰等^[5]和毕静利等^[6]研究表明,抗氧化剂168更适用于湿热环境中。因此笔者结合浙江石油化工有限公司所处的地理环境和水上运输的限制,采用了辅助抗氧化剂168分别与抗氧化剂1076、245和1790复配使用,通过老化试验研究不同抗氧化剂以及加入量对PC性能的影响,从而得到合适的抗氧化剂配方,以期对PC的生产提供参考。

1 试验部分

1.1 主要原材料

PC:G1010 F,黄色指数为11.5,浙江石油化工有限公司;

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

抗氧化剂1790:1,3,5-三(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)-三酮,半受阻酚类抗氧化剂,德国巴斯夫股份公司;

抗氧化剂245:二缩三乙二醇双[β -(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯],半受阻酚类抗氧化剂,巴斯夫股份公司;

抗氧化剂168:三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯,亚磷酸酯类抗氧化剂,天津利安隆新材料股份有限公司;

蓝色色剂(蓝剂):Solvaperm Blue 2B,克莱恩涂料(上海)有限公司;

蓝紫色色剂(紫剂):Solvaperm Violet RSB,克莱恩涂料(上海)有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤压机:ZSE27CC-40D,德国莱斯特瑞兹集团莱斯特瑞兹(太仓)机械有限公司;

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

黄色指数仪:LabScan XE,美国Hunterlab颜色管理公司;

熔体流动速率(MFR)仪:MF50,美国英斯特朗公司;

注塑机:Systec100/420-310,日本住友注集团;

万能材料试验机:68SC-05,美国Instron公司;

万能试验机:5KN Proline,德国Zwick/Roell集团。

1.3 试样制备

多次挤出试样制备:将PC与一定量的抗氧化剂充分混合形成共混物,然后将共混物放入双螺杆挤出机挤出切粒,螺杆转速为67 r/min,经过9个区熔融,熔融温度分别为260,280,280,280,280,280,280,280,260 °C,模头温度为260 °C,不经停留直接挤出切粒,切粒机转速为64 r/min,得到一次挤出粒料。重复上述三次得到三次挤出粒料。

热氧老化试样制备:将一次挤出粒料放入恒温120 °C的烘箱中,分别在72,144,216 h取样。

1.4 测试与表征

色度测试:将大小均匀的PC颗粒填入干净的量杯中,敲击量杯使样品装实,放入分光光度计测量区并采用光源C及2°视角开始测量,测量 L , a , b (亨特颜色值)值,取5次的平均值;

黄色指数测试:按HG/T3862-2006方法测定;

透光率和雾度测试:按GB/T 2410-2008方法测定;

拉伸性能测试:按GB/T 1040.1-2006方法测定,拉伸速率为50 mm/min;

弯曲性能测试:按GB/T 9341-2008方法测定;

MFR测试:按GB/T 3682.1-2018方法测定。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化剂体系对PC颜色的影响

色度是控制PC产品质量的重要指标之一,选用的助剂首先不能对产品颜色产生负面影响。通常主抗氧化剂和辅助抗氧化剂复配使用并且辅助抗氧

剂的使用比例高于主抗氧化剂,发挥协同效应,可以解决PC的加工色变问题^[4],因此设计了抗氧化剂配方并测得黄色指数YI,其结果见表1,抗氧化剂1790与168的配比无论怎样调整,黄色指数都高于空白,可能是由于抗氧化剂1790本身颜色或在高温加工过程中发生了色变,使得PC黄色指数较高,产品颜色恶化。由此可见抗氧化剂1790不适用于PC;抗氧化剂1076体系和245体系的黄色指数均好于空白,因此下面的试验选用抗氧化剂245体系和1076体系。

表1 配方与黄色指数

Tab. 1 Formula and yellow index

Sample	Main antioxidant/%	168/%	YI
Blank			15.4
1790-1	0.075	0.3	18.2
1790-2	0.15	0.3	19.7
1790-3	0.3	0.3	21.4
1790-4	0.3	0.9	20.3
1790-5	0.3	0.6	20.3
1076-1	0.3	1.2	14.5
1076-2	0.4	1.2	12.2
1076-3	0.6	1.2	13.3
1076-4	0.4	0.4	14.3
1076-5	0.4	1.6	13.9
245-1	0.3	1.2	12.7
245-2	0.4	1.2	13.3
245-3	0.6	1.2	13.9
245-4	0.3	0.6	13.6
245-5	0.3	1.8	14.9

2.2 多次加工老化过程中抗氧化剂体系对PC性能的影响

PC由原料变为成品需要经过多个加工过程,这些加工过程都存在高温、剪切,会导致PC分子链断裂、MFR变大、物理性能下降、制品外观颜色发黄等老化现象^[7-8],合适的抗氧化剂可以抑制老化程度^[9-10]。

为了研究抗氧化剂种类和用量在多次加工老化过程中对PC性能的影响,采用PC为基料,按表2配方加入抗氧化剂,充分混合后进行三次挤出、造粒。

表2 抗氧化剂配方

Tab. 2 Antioxidant formula

Sample	1076	245	168	%
1076-6	1		1	
1076-7	1		3	
245-6		1	1	
245-7		1	3	

2.2.1 不同抗氧化剂体系对PC颜色的影响

PC在加工过程中易发生老化降解,分子主链上端基和侧基发生断裂,断裂后的异丙基与主链的羰

基在断裂处结合,发生Fries重排现象,形成小分子酯,从而引起PC黄变。多次挤出黄色指数YI如图1所示,从一次挤出数据看,只有试样245-6与空白相当,其他试样均优于空白,再次证明抗氧化剂1076体系和245体系使PC初始颜色好转;从三次挤出数据看,试样1076-6和1076-7黄色指数好于空白,并且1076-6和1076-7相差不大,而试样245-6和245-7差于空白,说明抗氧化剂1076体系能有效地抑制PC加工黄变,但过多的抗氧化剂168对抑制PC黄变效果不明显;由此可见,抗氧化剂245体系不能有效抑制PC的加工黄变,而且还增加了PC黄变速率。

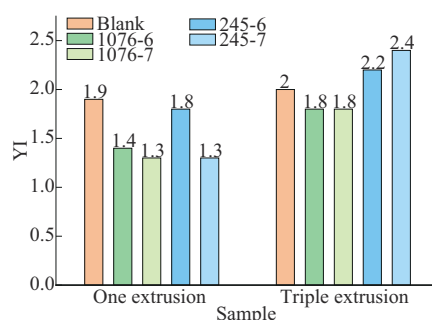


图1 多次挤出YI变化

Fig. 1 Triple extrusion YI

2.2.2 抗氧化剂体系对PC加工流动性的影响

试样多次挤出的MFR变化见图2。由图2可见,一次挤出的MFR变化不大,三次挤出1076-7和245-7的MFR明显增加。辅助抗氧化剂168作用机理是通过自身分子中磷原子化合价的变化,把PC中氢过氧化物分解成低活性分子,经过多次高温挤出使PC的MFR升高。因此,抗氧化剂168用量不宜过多。

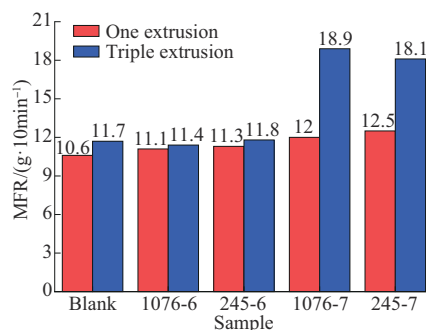


图2 试样多次挤出后的MFR变化

Fig. 2 MFR change of the sample after multiple extrusions

2.2.3 抗氧化剂体系对PC光学性能的影响

PC经过多次高温加工会发生降解引起端基和侧基从主链断裂脱落,形成多种小分子物质,造成材料内部缺陷,从而导致透光率下降、雾度增加。

抗氧化剂分子结构中的极性基团可能对光产生吸收及反射,导致透光率和雾度变化,因此抗氧化剂的种类、浓度以及与聚合物的相容性等因素也会影响PC的光学性能。测得试样的光学性能见表3,由表3可知,一次挤出和三次挤出的透光率变化不大,雾度明显好转,说明在加工老化过程中两种抗氧化剂体系对PC的光学性能有一定的保护作用,效果相当。

表3 三次挤出光学性能变化

Tab. 3 Changes in optical properties of three extrusions

Sample	One extrusion		Triple extrusion	
	Mistiness/%	Translucency/%	Mistiness/%	Translucency/%
Blank	0.2	89.8	0.4	89.8
1076-6	0.2	90	0.1	89.9
1076-7	0.1	90.1	0.1	90
245-6	0.1	89.8	0.1	89.8
245-7	0.1	90	0.1	89.9

2.2.4 抗氧化剂对PC力学性能的影响

抗氧化剂可以降低PC在高温加工过程中的氧化分解速率,提高其耐热性,从而间接改善力学性能,而抗氧化剂结构、分子量、粒度和分散性等差异也可能导致材料力学性能的下降,因此需综合考虑抗氧化剂对PC力学性能的影响。试样的力学测试如图3所示,由图3a可知,一次挤出试样的弯曲模量变化略有升高,三次挤出试样1076-7和245-7的弯曲模量明显增加,这与MFR的测试一致,可能是过量的抗氧化剂168把PC中氢过氧化物分解的低活性分子再次发生交联,从而增加了产品的刚性。

由图3b的断裂标称应变数据可知,一次挤出试样的断裂标称应变与空白样相比变化不大,略有增加;三次挤出245-7的断裂标称应变明显下降。由此可见,在加工过程中抗氧化剂1076体系使PC的力学性能较稳定。

2.3 抗氧化剂体系对PC热氧老化行为的影响

大多数PC在室温下使用,但用于汽车大灯、电脑等领域时使用温度可达60~120℃^[11],在该温度下使用会发生缓慢的热氧老化反应,使其透明度、力学性能和产品颜色等性能发生变化,影响其外观和使用^[12-13],并且非晶聚合物PC在玻璃化转变温度附近或以下,可以在短时间内完成老化现象^[15]。因此采用试样放入恒温120℃的烘箱里进行热氧老化的方式,分析在热氧老化过程中不同抗氧化剂体系对材料性能的影响。

2.3.1 抗氧化剂体系对PC颜色的影响

图4为试样黄色指数,由图4可看出,试样245-

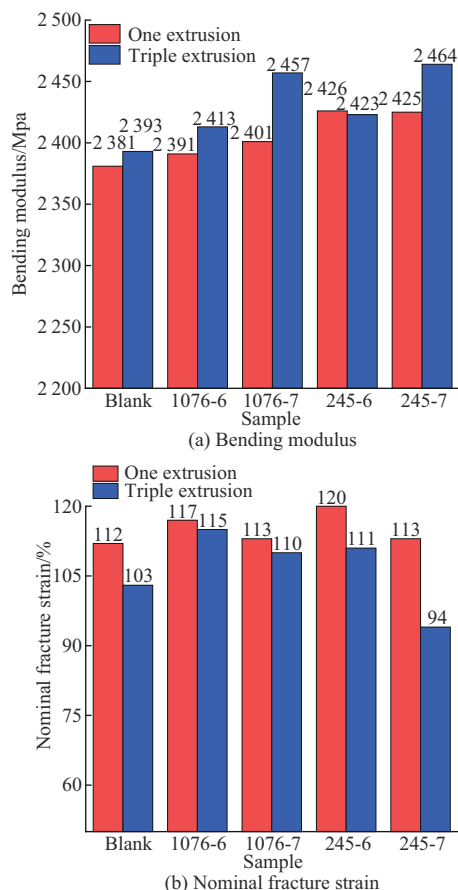


图3 多次挤出力学性能变化

Fig. 3 Changes in mechanical properties of multiple extrusions

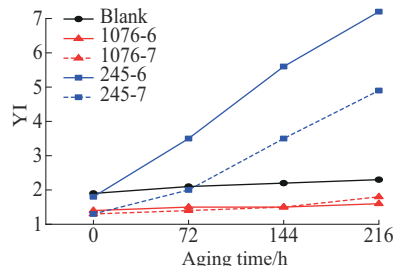


图4 热氧老化YI变化

Fig. 4 Changes in YI during thermal oxygen aging

6和245-7的黄色指数随着老化时间的延长明显升高,并且在老化时间72h之后明显高于空白样,说明抗氧化剂245体系在热氧条件下容易使PC材料黄化;而试样1076-6和1076-7的黄色指数随着老化时间的延长变化不大,并且低于空白,说明抗氧化剂1076体系在热氧老化过程中对PC的颜色有很好的保护作用。

2.3.2 抗氧化剂体系对PC加工流动性的影响

图5为试样的MFR测试结果。由图5可看出,试样的MFR随着老化时间的延长而增加,这是由于PC在热老化过程中有链断裂,链断裂后会生成自由

基团和部分挥发性物质(CO , CO_2 和 H_2O),导致试样的MFR升高^[13,16];试样1076-6和245-6的MFR低于空白,说明两种抗氧剂对PC热氧老化有一定的保护作用;而试样1076-7和245-7在144 h后的MFR高于空白,这与试样在加工老化表现一致,说明过多的抗氧剂168对PC材料有一定的破坏作用。因此,在使用时要严格控制其用量。

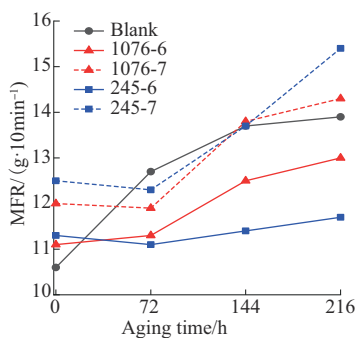


图5 热氧老化MFR变化

Fig. 5 Changes in yellow index during thermal oxygen aging

2.3.3 抗氧剂体系对PC光学性能的影响

表4为试样在热氧老化过程中的光学性能变化。由表4可看出,不同试样的透光率变化不大,抗氧剂1076体系对雾度的影响略好于245。

表4 热氧老化光学性能的变化

Tab. 4 Changes in optical properties during thermal oxyg

Aging time/h	Translucency/%				Mistiness/%			
	0	72	144	216	0	72	144	216
Blank	89.8	89.8	89.8	89.9	0.4	0.3	0.3	0.4
1076-6	90.0	90.0	90.0	90.0	0.2	0.2	0.2	0.2
1076-7	90.1	90.1	90	89.9	0.1	0.1	0.2	0.3
245-6	89.8	89.6	89.5	89.5	0.1	0.2	0.2	0.3
245-7	90	90	89.9	89.8	0.1	0.1	0.2	0.2

2.3.4 不同抗氧剂体系对PC的力学性能的影响

图6为热氧老化过程中PC力学性能变化曲线。由图6a可看出,试样的弯曲模量随着老化时间的延长而升高,两种抗氧剂体系的试样其弯曲模量均高于空白,并且随着抗氧剂168用量的增加,弯曲模量随之升高,这与加工老化一样,是由于辅助抗氧剂168使PC交联增加从而提高材料的刚性。由图6b可看出,试样的断裂标称应变随着老化时间的延长而降低,使材料变脆。试样245-6和245-7的断裂标称应变低于空白,试样1076-6和1076-7与空白样相当,因此说明在热氧老化过程中抗氧剂1076体系对PC力学性能的影响较小。

2.4 不同抗氧剂体系与色剂配伍性

有些抗氧剂自身或高温分解产物与色剂发生

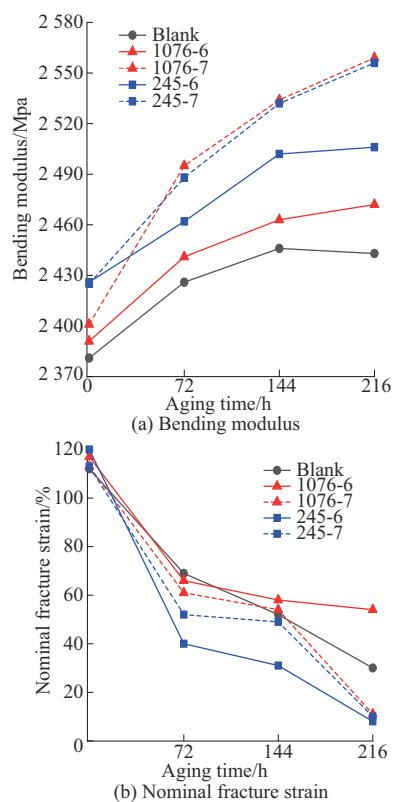


图6 热氧老化力学性能变化

Fig. 6 Changes in mechanical properties during thermal oxidative aging

反应,影响色剂的发色基团,进而影响到PC的颜色。PC为基料,按表1中1076-2和245-1配方加入抗氧剂,分别加入一定量的色剂将基料调色至相似颜色,一次挤出切粒后得到试样1076-8和245-8,在120℃烘箱中的热氧老化的色度变化见表5,可以看出,经过216 h的老化试样颜色变化幅度相差不大,说明抗氧剂体系与色剂配伍性良好。

表5 热氧老化色度变化

Tab. 5 Colorimetric changes during thermal oxygen aging

Sample	Aging time/h	L	a	b
Blank	0	70.9	-1.9	6.4
	72	71.2	-2	6.5
	216	71.0	-2	6.7
1076-8	0	68.3	-0.7	0.1
	72	68.7	-0.8	0.2
	216	68.4	-0.8	0.3
245-8	0	68.9	-0.7	0.1
	72	68.7	-0.8	0.2
	216	68.2	-0.9	0.3

3 结论

(1)抗氧剂1790与168复配用于PC中会使材料颜色恶化,严重影响PC产品外观。

(2)在加工老化和热氧老化过程中抗氧剂245体系增加了PC黄变速率,会影响PC的使用性能。

(3)在加工老化和热氧老化过程中抗氧剂 1076 体系在抑制 PC 黄变和保持 PC 的光学性能和力学性能上优于抗氧剂 245 体系;抗氧剂 1076 体系与色剂配伍性良好。

(4)辅助抗氧剂 168 的用量过多会使 PC 的 MFR 升高、韧性降低。

参考文献

- [1] SONYA R, SAID A, NOURREDINE H A . The effect of the thermal aging on polycarbonate[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 47(11):3 073–3 076.
- [2] REDJALA S, FERHOUM R, HOCINE A N, et al. Degradation of polycarbonate properties under thermal aging[J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2019, 19(2):536–542.
- [3] WANG W, HE D, YANG K, et al. Research of the thermal aging mechanism of polycarbonate and polyester film[J]. *e-Polymers*, 2017, 17(1):45–56.
- [4] 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.
- [5] 应杰, 邱琪浩, 顾亥楠, 等. 不同复配抗氧剂体系对聚碳酸酯性能的影响[J]. *塑料工业*, 2019, 47(11):26–29, 48.
YING Jie, QIU Qihao, GU Hainan, et al. The effect of different composite antioxidant systems on the properties of polycarbonate [J]. *China Plastic Industry*, 2019, 47(11):26–29, 48.
- [6] 毕静利, 张超. 亚磷酸酯类抗氧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. The effect of phosphite antioxidants on the wet heat aging of polycarbonate[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2020, 28(8):44–46.
- [7] 佩曼·谢里菲. 稳定的具有长寿命的颜色聚碳酸酯: CN106574106B[P]. 2019-09-03.
SHERIFF P. Polycarbonate with long lifespan and color stability: CN106574106B[P]. 2019-09-03.
- [8] 高伟斌, 张枝苗. 聚碳酸酯老化行为研究进展[J]. *国外塑料*, 2009, 27(10):32–37.
GAO Weibin, ZHANG Zhimiao. Research progress on the aging behavior of polycarbonate[J]. *Foreign Plastics*, 2009, 27(10):32–37.
- [9] 毕静利, 张超, 张艳君, 等. 聚碳酸酯反复注塑加工稳定性研究[J]. *塑料工业*, 2020, 48(8):87–90.
BI Jingli, ZHANG Chao, ZHANG Yanjun, et al. Study on the stability of polycarbonate repeated injection molding process[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(8):87–90.
- [10] 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 Tech.*, 2009, 210(5): 727–733.
- [11] 聂德林, 徐布衣, 程庆, 等. 不同抗氧体系对 PC 加工热稳定性的影响[J]. *环境技术*, 2006(6):26–27, 30.
NIE Delin, XU Buyi, CHENG Qing, et al. The effect of different antioxidant systems on the thermal stability of PC processing[J]. *Environmental Technology*, 2006(6):26–27, 30.
- [12] JIANG L, ZHOU M, DING Y, et al. Aging induced ductile-brittle-ductile transition in bisphenol A polycarbonate[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25(2):39.
- [13] REDJALA S, FERHOUM R, AZEM S. Degradation of polycarbonate properties under thermal aging[J]. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 2019, 19(2):536–542.
- [14] DIAWARA B, FATYEYEVA K, CHAPPEY C, et al. Evolution of mechanical and barrier properties of thermally aged polycarbonate films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 607. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117630.
- [15] HO C, VU-KHANH T . Effects of time and temperature on physical aging of polycarbonate[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2003, 39(2):107–116.
- [16] 刘松, 陆健生, 季献余. 聚碳酸酯的热氧老化特性与断口形貌表征[J]. *失效分析与预防*, 2017, 12(5):283–289.
LIU Song, LU Jiansheng, JI Xianyu. Thermal oxygen aging characteristics and fracture morphology characterization of polycarbonate[J]. *Failure Analysis and Prevention*, 2017, 12(5):283–289.