



低反應性光安定劑應用在聚丙烯之探討

The Study of Novel Low-reactivity Light Stabilizers for Polypropylene (PP)

朱孝培 S. P. Chu¹、顏盟晃 M. H. Yen²、邱建勇 J. Y. Chiou³、
黃耀興 Y. H. Huang⁴

永光化學工業股份有限公司(Everlight Chemicals Ind. Corp.)
特用化學事業處¹技術副理、²經理、³工程師、⁴處長

摘要/Abstract

本研究旨在對聚丙烯進行一系統耐候研究，探討純聚丙烯和添加碳黑著色之後，其耐候的保護效果。並且針對黑色聚丙烯添加不同類型的光安定劑，探討其最適化的組合，其測試結果顯示，本研究開發的Eversorb[®] 991能比一般型光安定劑提供更長效的耐候保護。本研究也探討一般型光安定劑會和硬酯酸鋅產生反應，進而產生沉澱物造成模垢問題，而Eversorb[®] 991具有低反應性，不易和硬酯酸鋅產生反應，能提供優異的耐候保護。

The study conducts a systematic investigation on the weather resistance of polypropylene, exploring the protective effects of weathering on both pure polypropylene and carbon black-colored polypropylene. Additionally, the study explores the optimal combination of different types of light stabilizers for black polypropylene. The test results indicate that Eversorb[®] 991 can provide excellent weathering protection compared to general grade light stabilizers. The study also shows that general grade light stabilizers react with zinc stearate, leading to the formation of deposit and causing mold deposits issues. In contrast, Eversorb[®] 991 exhibits low reactivity, does not react with zinc stearate, and can provide excellent weathering protection.

關鍵字/Keywords

聚丙烯(Polypropylene; PP)、耐候性(Weatherability)、光安定劑(Light Stabilizer)、紫外光吸收劑(UV Absorber)、黃變(Yellowish)、模垢(Mold Deposits)、裂解(Degradation)、龜裂(Cracking)、粉化(Chalking)



簡介

聚丙烯(Polypropylene; PP)為一種半結晶的熱塑性塑膠，為聚烯烴樹脂的一種。聚丙烯是目前產量及用量僅次於聚乙烯的第二大塑料，具有優異的機械性能和加工性，是其能快速發展的原因之一，並能大幅應用在汽車、家電、建材等領域。由於聚丙烯在工業上的重要性，故聚丙烯的降解得到廣泛的研究和討論。

在討論聚丙烯的降解之前，先瞭解到聚烯烴類樹脂的降解。在有氧存在時，聚烯烴會發生自動氧化，而在高溫和紫外光照射下，氧化會加速產生，發生熱氧降解和光氧降解。自動氧化與聚合物結構有關，市場上三種主要的聚烯烴的氧化穩定性順序為高密度（線性）聚乙烯、低密度（支化）聚乙烯、聚丙烯⁽¹⁾。故得知聚丙烯因聚合物結構的關係，相較於聚乙烯穩定性較低。在聚丙烯降解機制最重要的兩種光氧化物質為羰基化合物和氫過氧化物。聚丙烯因含有叔氫，使氫過氧化物的生產更加容易，氫過氧化物的產生則表示聚丙烯產生降解現象，如圖一所示，此裂解會造成產品出現龜裂和粉化問題⁽²⁾。

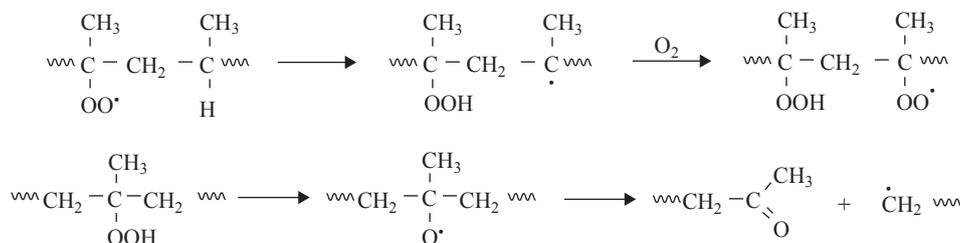
聚丙烯的降解會產生許多產品不良的

問題，比如褪色、龜裂、粉化現象。而聚丙烯所製的產品常在戶外使用，如車用零組件、建築材料等。為了改善高分子在戶外的耐候性質，以延長塑膠的生命週期，故發展出了光安定劑這類的產品。而光安定劑目前主要分為兩大類⁽³⁾：

- ① 紫外光吸收劑(UV Absorber; UVA)、
- ② 受阻胺光安定劑(Hindered Amine Light Stabilizers; HALS)。

聚丙烯常使用的紫外光吸收劑為苯並三唑類(Benzotriazole)紫外線吸收劑，其穩定機理能夠將吸收的紫外光能量轉變為熱能散發掉。分子結構中的苯環上均有鄰位羥基，能通過氫鍵的作用以及發生分子重排的可逆變化將激發能消耗掉，從而保護聚合物分子，其作用機制如圖二所示。受阻胺光安定劑作用機制最著名的是Denisov迴圈理論，如圖三所示，HALS能分解過氧化物或和氧結合成氮氧自由基，進而去捕捉高分子自由基，中斷高子裂解的連續反應⁽³⁻⁴⁾。但傳統的HALS結構偏鹼性，故在酸性環境或酸性配方下，容易產生四級胺鹽類進而失效，或可能產生沉澱物。

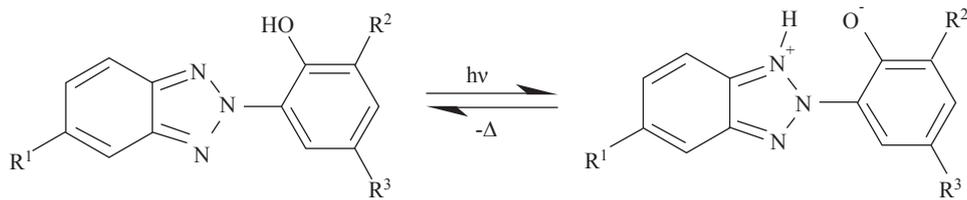
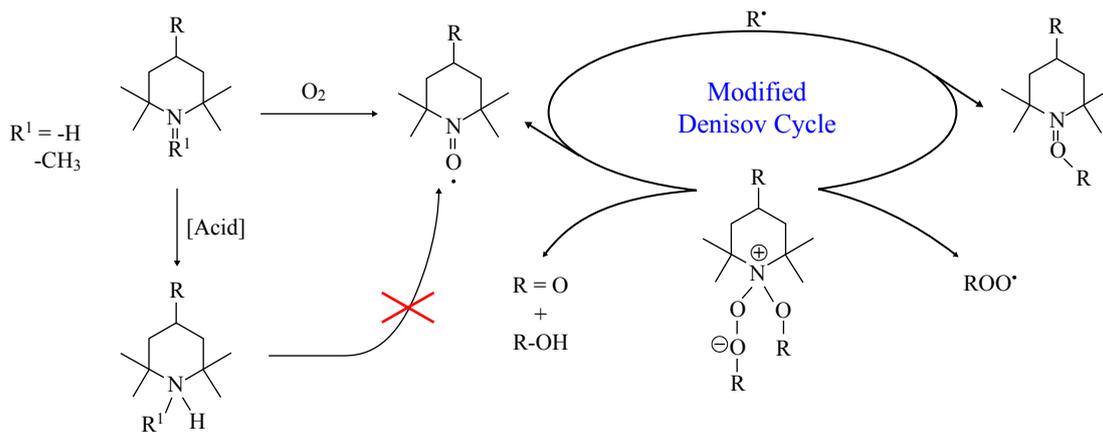
本研究分別針對聚丙烯進行一系列的耐候研究，以及探討光安定劑對聚丙烯的影響，並測試不同光安定劑對酸性物質的



▲圖一 聚丙烯光裂解機制⁽²⁾

▼表一 本研究測試的光安定劑和其特性說明

產品	產品描述	CAS No.
UV-326	苯並三唑類紫外線吸收劑	3896-11-5
LS-770	低分子量受阻胺類光安定劑	52829-07-9
LS-944	高分子量受阻胺類光安定劑	70624-18-9
LS-2020	高分子量受阻胺類光安定劑	192268-64-7
Eversorb® 991	永光化學新型配方產品	配方型光安定劑


▲圖二 苯並三唑類紫外光吸收劑作用機制⁽⁵⁻⁶⁾

▲圖三 受阻胺光安定劑作用機制⁽³⁻⁴⁾

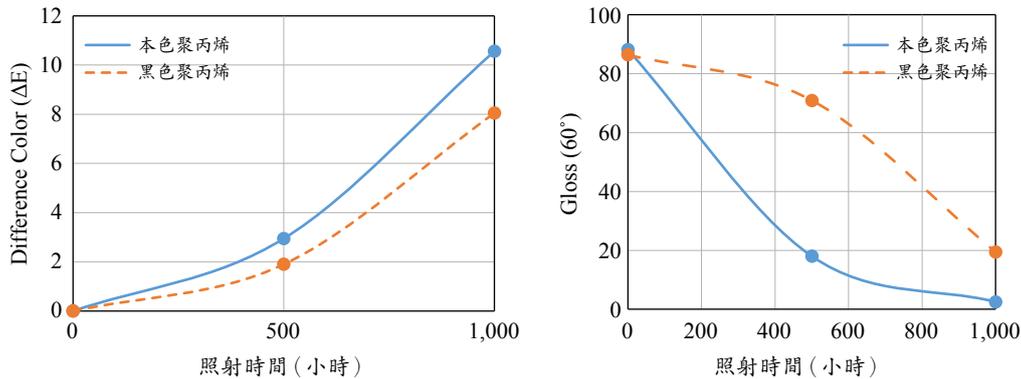
反應性，藉此提出最適化聚丙烯的光安定解決方案。

實驗

1. 主要原料與實驗流程

本研究將聚丙烯添加市場上常見的

紫外光吸收劑和光安定劑以及配方產品，如表一所示。經由震雄射出機射出成型，製作出3.2 mm的聚丙烯試片。試片分別利用於加速老化試驗QUV、Q-Panel，依照ASTM G154-16 Cycle 1加速老化測試進行耐候實驗(340 nm, 0.89 W/m²/nm)，利用色差儀(KONICA MINOLTA CM-5)量測色差值



▲圖四 本色和黑色聚丙烯經由ASTM G154 (Cycle 1,340 nm)照射1,000小時後，其色差值和光澤度的變化

(Difference Color, ΔE)，其計算式如式(1)所示，色差值愈大表示試片顏色變化愈大，利用色差值可觀察未添加光安定劑的變色現象以及添加光安定劑的變色現象是否有所差異。本研究也將耐候後的試片，量測其光澤度(Gloss, 60°)，並利用顯微鏡觀測表面是否有龜裂(Cracking)或粉化(Chalking)現象。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

實驗結果

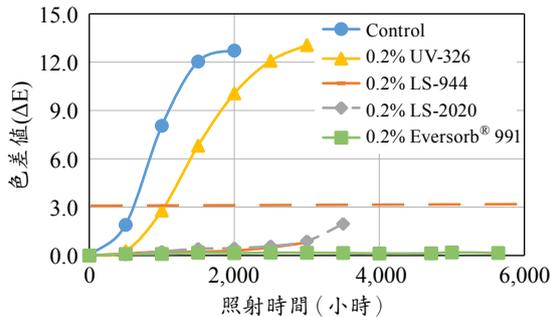
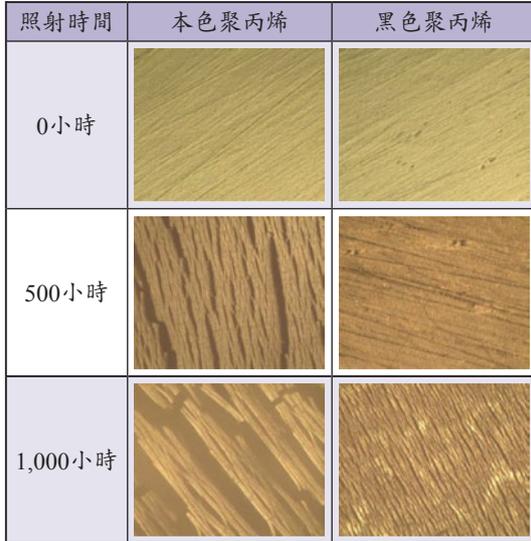
1. 碳黑對聚丙烯耐候保護

碳黑經常利用在塑料染色，具有優異光遮蔽性，對於耐候可有些許的提升。故本研究測試本色的聚丙烯和添加5.5%碳黑製作成黑色聚丙烯，利用ASTM G154-16加速老化測試機(Cycle 1, 340 nm)，照射1,000小時後，分別量測色差值(Difference Color; ΔE)和光澤度(Gloss, 60°)，其研究結果如圖四所示。經過1,000小時照射，其本

色聚丙烯色差值為10.56，黑色聚丙烯色差值為8.04，略為下降。但其色差值皆已超過3以上，一般色差值超過3為人眼能辨識其差異性。而光澤度部分，添加碳黑的黑色聚丙烯會略好於本色聚丙烯，在照射500小時，其本色聚丙烯光澤度已由86下降至18，已有明顯的表面龜裂現象，而黑色聚丙烯照射至1,000小時，光澤度才由86下降至19.4，表面有龜裂現象。

本研究將上述試片再利用光學顯微鏡(放大倍率10倍)觀測表面是否有龜裂現象，其研究結果如表二所示。其本色聚丙烯在500小時表面有明顯的龜裂現象，而黑色聚丙烯則在照射500小時後表面有類似吐霜(Blooming)的現象，由光澤度也可觀測到已自86下降至70，其為高分子裂解初期的現象，而照射1,000小時表面則有明顯的龜裂現象。本研究綜合以上結果，聚丙烯添加所使用的碳黑只能略微增加些許的耐候性，故本研究後續針對黑色聚丙烯添加不同的光安定劑來探討其耐候效果。

▼表二 本色和黑色聚丙烯經由加速老化測試後，利用顯微鏡觀測其表面龜裂現象



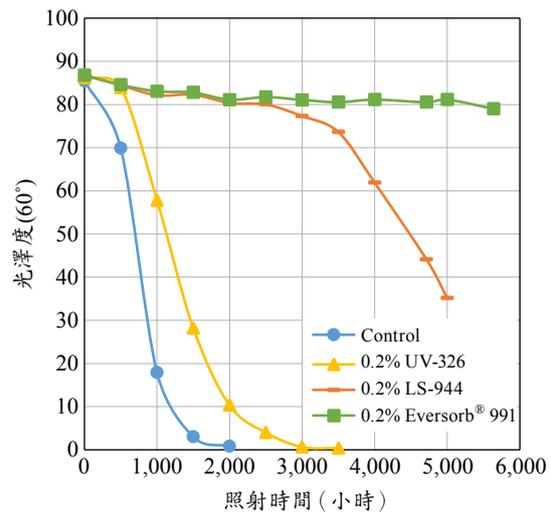
▲圖五 黑色聚丙烯添加不同光安定劑，經過 QUV加速老化測試量測色差值

2. 光安定劑對黑色聚丙烯耐候保護

本研究針對黑色聚丙烯添加不同類型的光安定劑進行一系列的研究，藉此找到最適合的解決方案，研究結果如圖五、圖六和表三以及表四所示。黑色聚丙烯(空白組, Control)在加速老化測試2,000小時，其色差值會明顯的上升至12，其色差值的變化主要是試片表面已產生明顯的龜裂和

▼表三 黑色聚丙烯經過QUV加速老化測試其試片龜裂時間(Cracking Time)

樣品名稱	龜裂時間 (小時)
空白組(Control)	<500 h (Blooming)
UV-326	<1,000 h
LS-944	<3,000 h
LS-2020	<3,000 h
Eversorb® 991	>5,600 h



▲圖六 黑色聚丙烯添加不同光安定劑，經過 QUV加速老化測試量測光澤度

粉化現象，如使用紫外線吸收劑UV-326，其耐候效果會略為提升，但在1,000小時內試片同樣會產生龜裂現象。本研究同時測試受阻胺光安定劑LS-944和LS-2020，探討利用自由基捕捉的方式對聚丙烯的耐候效益。測試結果顯示，在黑色聚丙烯使用LS-944或LS-2020的耐候效果比UV-326提升更多，試片龜裂時間可由1,000小時提升至3,000小時，其現象和光澤度值趨勢一致。此研究結果說明針對聚丙烯的光裂解保護，利用LS-944或LS-2020捕捉自由基的



▼表四 黑色聚丙烯添加不同光安定劑，經由ASTM G154 (Cycle 1,340 nm)加速老化測試後，利用顯微鏡觀測其表面龜裂現象（放大倍率10倍）

照射時間	0小時	500小時	1,000小時	3,000小時	5,600小時
空白組					無法觀測
UV-326					無法觀測
LS-2020					無法觀測
Eversorb® 991					

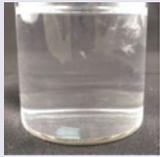
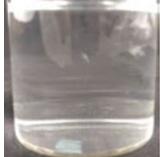
方式比UV-326吸收紫外線更適合用於保護黑色聚丙烯。但在全球化的經濟環境下，產業對耐候性材料的需求呈現持續增長的趨勢，故本研究研發出長效性光安定劑—Eversorb® 991，在相同耐候條件下照射5,600小時，其測試結果色差值能保持在1以下，藉由顯微鏡測試其表面也無龜裂和粉化的現象，能保持高光澤度，並大幅改善黑色聚丙烯耐候特性。

3. 光安定劑對酸性物質的反應性

聚丙烯複合材料在進行改質時，常添加不同類型的添加劑，來增加不同的物理或化學性質，但有些添加劑結構帶有酸源或在加工過程中產生酸性物質，而傳統的受阻胺光安定劑屬於鹼性物質，故會造成酸鹼中和產生失效問題。而酸鹼中和產生

的鹽類物質可能造成在押出或射出製程產生模垢問題。本研究利用正己烷模擬在聚丙烯樹脂的環境，分別添加硬酯酸鋅和不同的光安定劑，進行添加劑間反應性測試，如表五所示。本研究顯示，單純添加在正己烷的硬酯酸鋅和常見的光安定劑LS-770、LS-944、LS-2020，其溶液呈現透明無色，能均勻地分散。如將以上三支光安定劑分別添加在含有硬酯酸鋅的正己烷裡，則可明顯發現白色的沉積物產生，顯示本研究選用的光安定劑會和硬酯酸鋅交互作用產生沉澱物，此沉澱物也可能造成產品在成型時，產生模垢進而造成產品表面的缺陷。而本研究開發出的Eversorb® 991同樣添加在硬酯酸鋅溶液裡，研究顯示其溶液為澄清透明，說明Eversorb® 991不會和硬酯酸鋅產生交互作用，使其不影響到製程的連續性。

▼表五 光安定劑和硬酯酸鋅溶解在正己烷裡，探討其交互作用

	溶解於 正己烷溶液	光安定劑 +硬酯酸鋅 (正己烷溶液)
硬酯酸鋅		—
LS-770		
LS-944		
LS-2020		
Eversorb® 991		

結 論

本團隊針對聚丙烯進行一系列的研發發現，將聚丙烯添加碳黑進行著色，測試本色和黑色聚丙烯的耐候效果，其結果顯示本色聚丙烯在約500小時以內就產生龜裂，而黑色聚丙烯則在約500小時內表面會開始有吐霜現象，在約1,000小時以內產生龜裂，其結果和光澤度呈現的趨勢相同，說明聚丙烯添加碳黑能增加聚丙烯的

耐候性。

但為了因應產業的進步，耐候效果往往無法滿足產業需求，故本研究針對不同的光安定劑進行測試，其測試結果顯示，聚丙烯常使用的紫外光吸收劑UV-326約1,000小時表面就已產生龜裂，其耐候效果不如預期；LS-944和LS-2020光安定劑則能增加至約3,000小時表面才有龜裂現象；而本研究開發出的Eversorb® 991則能提升至5,600小時以上，表面都不會有龜裂現象，說明Eversorb® 991能提供聚丙烯高效的耐候特性。

本研究同時發現，聚丙烯添加如LS-770、LS-944、LS-2020等一般型光安定劑和酸型添加劑會產生沉澱物，該沉澱物在加工過程容易產生模垢，造成產品缺陷。本研究使用正己烷添加硬酯酸鋅，再添加不同的光安定劑，其結果顯示，LS-770、LS-944以及LS-2020會明顯產生沉澱物，說明此類光安定劑和硬酯酸鋅會產生反應，而使用Eversorb® 991則沒有沉澱物產生，說明Eversorb® 991具有低反應性的特性，且能提供更優異的耐候保護。☒

參考文獻

1. 鍾世雲等人，聚合物降解與穩定化，化學工業出版社，2004年，P.59-P.90。
2. Wypych G. Handbook of UV degradation and stabilization. Toronto: ChemTec Publishing; 2022.
3. 張懷柱、張麗麗、杜明亮、潘日霞，光穩定劑的工業應用技術進展[J]，煉油與化工，2012年第1期。
4. 馬久河，受阻胺光穩定劑的發展[J]，河南化工，2002年第4期。
5. Zweifel Hans, Plastics Additives Handbook, 2001, P.141-143.
6. Wypych G. Handbook of material weathering. Toronto: ChemTec Publishing; 2008.