

新型光安定劑在尼龍應用之探討

The Study of Novel Light Stabilizer for Polyamide (PA)

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

本研究旨在對尼龍添加光安定劑後的起始顏色、耐候性和耐熱性進行探討，以提供尼龍所需不同特性的解決方案。本研究成功開發出光安定劑Eversorb® PA3，不影響尼龍的起始顏色，並提供在耐候過程中尼龍表面不易出現龜裂現象，同時維持高水準的光澤度。此外，該解決方案在高溫環境下也能不影響尼龍的黃變值。本研究還開發出一種新型光安定劑NLS-1，可有效降低尼龍因受紫外線照射而產生黃變的現象。另外，為了滿足當前對UV-C殺菌燈的需求，本研究針對不同光安定劑進行探討，成功開發出NLS-2，以提高尼龍在UV-C殺菌燈環境下的使用性能。

This study aimed to research the effects of adding light stabilizers on the initial color, weather resistance, and heat stability of nylon, and to provide solutions for different characteristics. Eversorb® PA3 was developed to reduce the initial color and maintain high glossiness, while preventing surface cracking during weathering tests and ensuring color stability under high-temperature conditions. Additionally, the study developed a new light stabilizer (NLS series). NLS-1 was developed to effectively reduce yellowing caused by UV exposure in nylon, and NLS-2 was also developed to enhance the performance of nylon under UV-C germicidal lamp environments.

關鍵字/Keywords

聚醯胺(Polyamide; PA)、尼龍(Nylon)、耐候性(Weatherability)、光安定劑(Light Stabilizer)、紫外光吸收劑(UV Absorber)、黃變(Yellowish)、耐熱性(Thermal Stability)、裂解(Degradation)



簡介

尼龍(Polyamide; PA)又稱為聚醯胺，為五大工程塑料中產量最大且品項繁多、用途十分廣泛的樹脂。尼龍家族可分為PA66、PA6、PA11、PA12等，其中PA66和PA6占約尼龍產量的90%以上。尼龍主要用於汽車工業、電器工業、紡織產業等，其中用於汽車工業約占尼龍用量的1/3⁽¹⁾。尼龍分子中含有發色團CONH，易吸收陽光中的紫外線，從而引發聚合物的降解和變色，其光裂解機制如圖一所示⁽²⁾。

改善高分子在戶外的耐候性質，能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)。

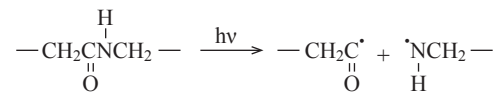
紫外光吸收劑可分為二苯基甲酮類(Benzophenone)、苯並三唑類(Benzotriazole)、三嗪類(Triazine)和草醯胺類(Oxalanilide)等，紫外線吸收劑的穩定機理是能夠吸收紫外光能量轉變為熱能散發掉。分子結構中的苯環上均有鄰位羥基，能通過氫鍵的作用以及發生分子重排的可逆變化將激發能消耗掉，從而保護聚合物分子，其作用機制如圖二所示。受阻胺光安定劑作用機制最著名的是Denisov迴圈理論，HALS分解過氧化物或和氧結合成氮氧自由基，進而去捕捉高分子自由基，中斷高子裂解的連續反應⁽⁴⁻⁵⁾。

本研究針對本色尼龍進行一系列耐候研究，並探討光安定劑對尼龍耐熱的影響，以提出最適合尼龍的光安定解決方案。

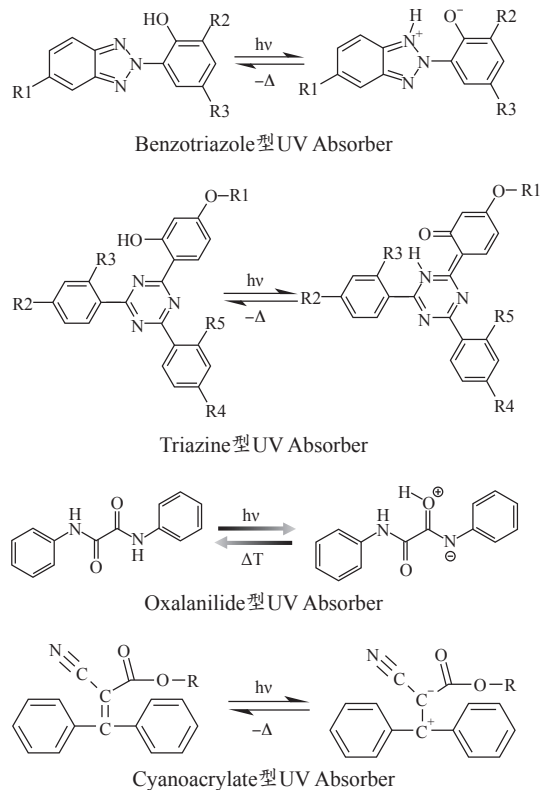
實驗

1. 主要原料與實驗流程

本研究將尼龍6,6添加市場上常見的紫外光吸收劑和配方產品，如表一所示。經由震雄射出機射出成型，製作出3.2 mm的PA試片。試片分別利用加速老化試驗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)，以及使用高鐵科技UV-C殺菌燈箱(型



▲圖一 尼龍光裂解機制⁽²⁾



▲圖二 紫外光吸收劑作用機制⁽⁶⁻⁷⁾

▼表一 本研究所測試的光安定劑和其特性

| 產品 | 產品描述 | Cas No. |
|---------------|------------------------------|--------------------------|
| UV-234 | 苯並三唑(Benzotriazole)系紫外光吸收劑 | 70321-86-7 |
| UV-1577 | 三嗪(Triazine)系紫外光吸收劑 | 147315-50-2 |
| UV-3035 | 氰基丙烯酸酯(Cyanoacrylate)系紫外光吸收劑 | 5232-99-5 |
| UV-3030 | | 178671-58-4 |
| UV-312 | 草醯苯胺(Oxalimide)系UV吸收劑 | 23949-66-8 |
| HALS-1 | N-H型受阻胺光安定劑 | 42774-15-2 |
| AO-B1171 | AO-1098:AO-168 = 1:1 | 23128-74-7 31570-04-4 |
| Eversorb® PA3 | 永光化學新型光安定劑 | 配方 |
| NLS-1 | 永光化學新型光安定劑-1 | 配方 |
| NLS-2 | 永光化學新型光安定劑-2 | 配方 |

號：GT-7035) 進行相關的耐候測試。耐候測試後，利用色差儀(KONICA MINOLTA CM-5)量測色差值(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紫外線吸收劑的黃變現象以及添加紫外線吸收劑的黃變現象是否有所差異。

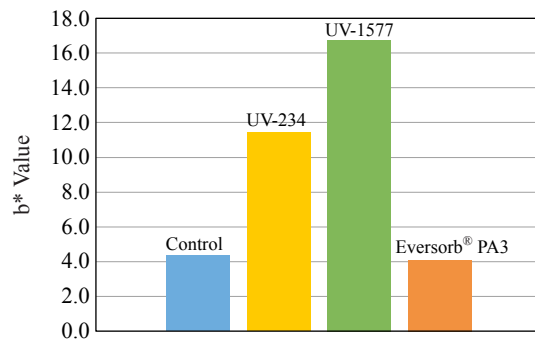
$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

2. 實驗結果

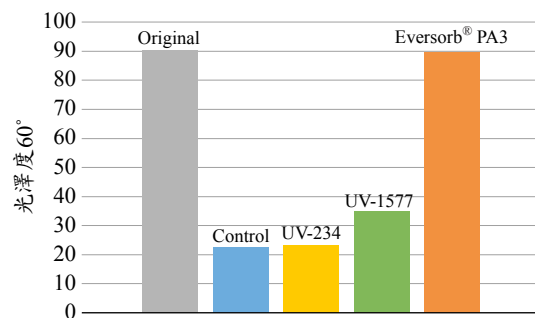
本研究使用尼龍6,6添加不同類型的光安定劑，探討對起始顏色和耐候之後的色差值以及光澤度的影響。

(1) 光安定劑對本色尼龍起始顏色的影響

一般紫外光吸收劑吸收紫外光時，因



▲圖三 本色尼龍6,6添加0.5%光安定劑的b*值



▲圖四 本色尼龍6,6添加0.5%光安定劑經過耐候測試1,000小時的光澤度值(Gloss, 60°)

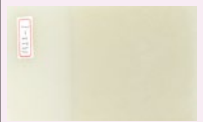


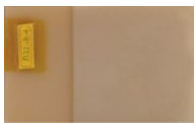
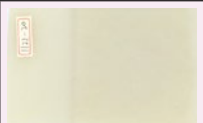
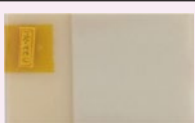
濃度和試片厚度關係，會吸收到少量的藍光部份，故使產品會呈現偏黃現象。本研究分別添加0.5%光安定劑在尼龍6,6，利用射出機製作成3.2mm的試片，並以色差儀量測其b*值，b*值愈大表示試片愈偏向黃色。如圖三所示，本色的尼龍其b*值約4.34，而添加UV-234和UV-1577後，其b*值分別為11.43和16.76，試片明顯呈現偏黃現象。而本研究開發的Eversorb® PA3對尼龍6,6則不會造成色差問題。

(2) 光安定劑對尼龍耐候性的效應—光澤度

本研究亦對耐候後的試片進行表面光澤度的測量，按照ASTM G154-16 (Cycle 1) 標準進行加速老化試驗，測試結果如圖四



▼表二 30%GF尼龍添加不同光安定劑在180°C烘箱測試之實際試片照片(彩圖請見材料世界網)

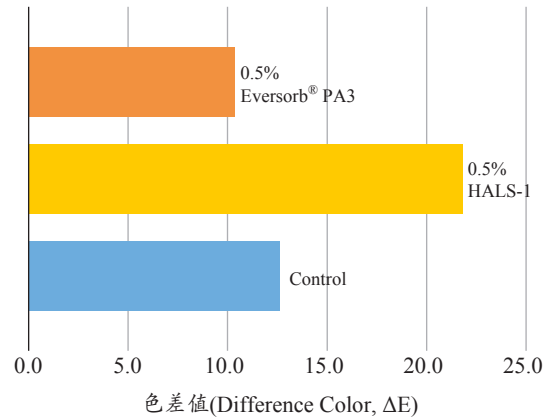
| | 測試前 | 測試後 (180°C, 4小時) |
|-----------------------------|---|---|
| PA空白組 Control |  |  |
| PA+0.5% HALS-1 |  |  |
| PA+0.5% Eversorb® PA3 |  |  |

所示。空白對照組(Control)的表面光澤度由原本的90.5降至22.5，並出現表面龜裂現象。添加紫外線吸收劑UV-234和UV-1577則對表面光澤度的保護效果有限。相較之下，尼龍添加Eversorb® PA3則能有效維持其表面光澤度，且經1,000小時照射後，其光澤度仍維持在89.5。這顯示Eversorb® PA3對尼龍的耐候保護效果優異。

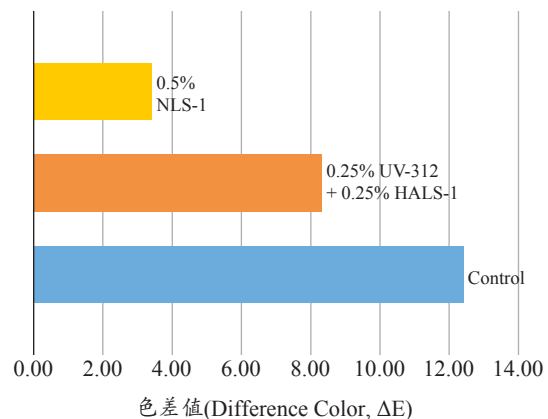
(3) 光安定劑在30%玻纖尼龍耐熱測試

尼龍因具有高熔點，故能適用在高溫環境下，而本研究使用30%玻纖尼龍添加不同光安定劑，利用高溫烘箱測試180°C/4小時，了解光安定劑對尼龍高溫耐熱的影響。其結果如圖五所示，添加HALS-1光安定劑經4小時後，其試片的色差值已達到21.8，顏色變化比空白組(Control)還來得嚴重。而本研究開發的Eversorb® PA3在相同條件下，其對尼龍的耐熱性沒有明顯的影響，如表二照片所示。

(4) 光安定劑對尼龍耐候性的效應—色差值

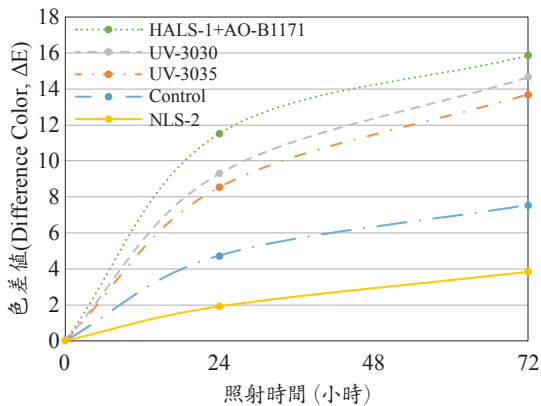


▲圖五 30%GF尼龍添加不同光安定劑在180°C烘箱測試的色差值變化



▲圖六 本色尼龍6,6添加0.5%光安定劑，經耐候測試1,300小時之色差變化

本研究運用加速老化耐候機，按照ASTM G154-16 (Cycle 1)標準進行加速老化試驗。經過1,300小時的耐候測試，其研究結果如圖六所示，空白組的色差值已達12.43；若使用0.25%UV-312 + 0.25% HALS-1組，其色差值為8.33，仍未能有效改善尼龍的黃變問題。然而，本研究開發的NLS-1組，經過1,300小時的耐候測試，其色差值僅有3.41，可有效降低尼龍在



▲圖七 尼龍添加不同光安定劑在UV-C殺菌燈照射72小時的色差值變化(彩圖請見材料世界網)

加速老化過程中的黃變問題。

(5) 尼龍UV-C殺菌燈測試

因COVID-19疫情的關係，近年來對於塑膠在UV-C波段下的耐候需求逐漸增加，因UV-C波段的紫外光在殺菌過程中扮演著重要的角色。一般UV-C殺菌燈所使用的波長為250 nm，其短波長會對高分子材料造成嚴重的破壞。大多數文獻探討尼龍在UV-A和UV-B波段的耐候性，但是對於UV-C波段的研究卻相對缺乏。本研究以本色尼龍6,6為基材，添加不同光安定劑，評估其在UV-C殺菌燈下的耐候效果，經過UV-C殺菌燈照射72小時，其研究結果如圖七所示，明顯可見空白組(Control)的色差值已達到7.6，如添加UV-3035和UV-3030則呈現負效應，其色差值達到13.7和14.6。同樣地，業界常使用HALS-1搭配AO-B1171作為安定劑的組合，其色差值為15.9。這些結果顯示，目前市場上常用的光安定劑在UV-C殺菌燈照射下，是有可能造成色差值增加的疑慮。而本研究開發的NLS-2在同樣條件

下，對於尼龍6,6則提供優異的保護效果，其色差值只有3.8，且不會造成負效應。

結 論

本研究針對尼龍開發出不影響尼龍起始顏色的光安定劑Eversorb® PA3和NLS-1，且經過1,000小時耐候測試，證實其對於尼龍光澤度和色差值有很好的保護。Eversorb® PA3能提供尼龍表面無龜裂現象和解決光澤度下降等問題。NLS-1則能有效降低72.5%黃變值，提供尼龍很好的保護性。

本研究發現市場上常用的光安定劑添加在尼龍裡，於高溫(180°C/4小時)下尼龍便已產生變色現象，色差值增加73%；而本研究開發的Eversorb® PA3則對尼龍的耐熱性沒有太大的影響，其色差值下降約17.5%。在UV-C殺菌燈測試，Cyanoacrylate型UVA(UV-3035和UV-3030)會影響尼龍在UV-C殺菌燈的顏色變化，其色差值分別增加82%和93.8%；而本研究開發出的NLS-2則能保護尼龍在UV-C殺菌燈的長期測試，其色差值有效下降49.7%，提供尼龍能長時間在UV-C殺菌燈環境下使用。☑

參考文獻

1. 金國編，工程塑料，化學工業出版社，2001年，P.16~P.17。
2. 鍾世雲編，聚合物降解與穩定化，化學工業出版社，2004年，P.107。
3. 楊華軍，桑傑，嚴星桓，耐候ABS材料研究[J]，環境技術，2011年3期。
4. 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。
5. 馬久河，受阻胺光穩定劑的發展[J]，河南化工，2002年，第4期。
6. Zweifel Hans, Plastics Additives Handbook, 2001, P.141~143.
7. Wypych G. Handbook of material weathering. Toronto: ChemTec Publishing; 2008.