

高耐久性聚碳酸酯板材使用之紫外光吸收劑

UV Absorber for High Durable Polycarbonate Sheet

朱孝培 Paul Chu、王敏莉 M. L. Wang、簡智嫻 C. H. Chein、顏盟晃 M. H. Yan、
陳正聲 Johnson Chen、黃耀興 Y. S. Hwang

台灣永光化學工業(股)公司 Everlight Chemical Industrial Corporation 特化事業處-技術處

聚碳酸酯是少數可取代玻璃的工程塑料，具透明度佳、高韌性和易加工等特點，故應用領域廣。但聚碳酸酯易受紫外光的破壞，導致產品產生黃變現象和物性下降等問題。本研究針對不同世代的聚碳酸酯板材在耐候特性與製程上提出不同的解決方案，盼藉此幫助讀者選擇適當的紫外光吸收劑，以有效地改善產品的耐黃變、物性衰退和製程穩定性。

Polycarbonate (PC) is an engineering plastic applied in many fields with good properties, such as great transparency, high toughness and easy to process. However, PC is easily damaged by ultraviolet light resulting in yellowish and decline of physical properties. In this study, for the different generations of polycarbonate sheets provide different solutions on weathering characteristics. We discussed how to choose the suitable Eversorb® light stabilizer in order to achieve high durability and enhancing value-added products.

關鍵詞 /Key Words

聚碳酸酯(Polycarbonate; PC)、耐候性能(Weathering Performance)、紫外光吸收劑(Ultraviolet Absorber; UVA)、光安定劑(Light Stabilizer)、耐黃變性能(Anti-yellowing Property)

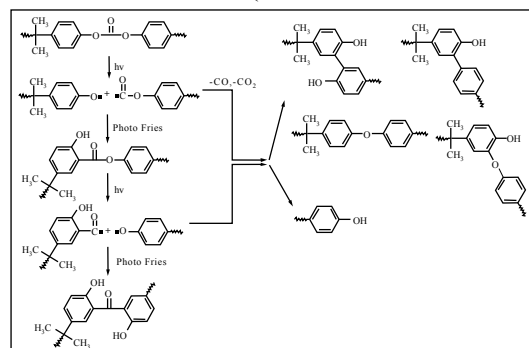
前言

聚碳酸酯(Polycarbonate; PC)是一種無色透明的高分子材料，具有高透明性、高耐衝擊強度、耐酸、耐油等特性，故在過去20年，全球聚碳酸酯的平均年增率達到約9%，成為工程塑膠領域發展最快的塑膠產品。可應用在許多領域中，如汽車產業的車頭燈及天窗、建築產業的遮陽板，或太陽眼鏡等。按照應用領域的不同，而有不同的需求。

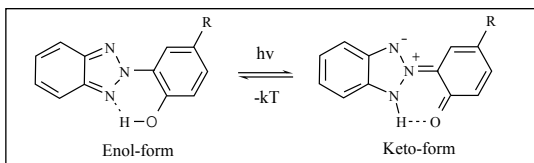
但聚碳酸酯在長時間陽光照射之下，會吸收紫外光(UV)而造成光裂化(Photo-degradation)現象。Rivaton等人利用FTIR和UV探討聚碳酸酯經過光老化測試後，聚碳

酸酯的裂化機制，如圖一所示。而Andrady等人研究顯示，聚碳酸酯照射紫外光會產生Photo-Fries重排現象導致黃色物質產生，因此影響PC產品的外觀，故業界常添加紫外光吸收劑來提昇產品的耐候特性。

紫外光吸收劑(Ultraviolet Absorber;



▲ 圖一 聚碳酸酯的光降解機制



▲ 圖二 苯並三唑類的作用機制

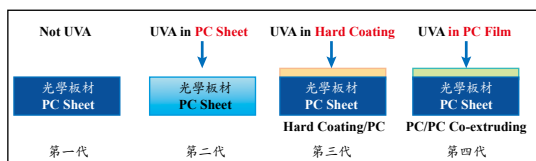
UVA)是吸收紫外光後，利用分子間進行互變異構(Tautomerism)的可逆反應，再透過分子間的震動釋放，將有害的光能轉換成無害的熱能慢慢釋放掉。對PC而言，常使用苯並三唑類(Benzotriazole)UVA來提昇產品的耐候性，圖二為苯並三唑類的作用機制。

目前PC按照添加UVA的方式可分為四個世代，如圖三所示。第一代為無添加UVA在PC板材，主要應用為一般生活用的容器；第二代為添加UVA在PC板材，應用在室外用品、安全鏡片上；第三代則在PC板材上塗佈一層硬化層(Hard Coating; HC)，而UVA則添加在塗料中，主要應用在汽車頭燈；第四代則利用共押出製程，將約0.05 mm左右高濃度UVA的PC膜貼合在PC板材，藉此提供產品的耐候性。

因應不同世代的PC板材要求，本研究探討適用於不同世代PC板材的光安定劑。

第二代PC板材用 紫外光吸收劑

PC是由雙酚A(Bisphenol A; BPA)和光氣(Carbonyl Chloride)或碳酸二苯酯(Diphenyl Carbonate; DPC)聚合之後進行造粒，目前UVA添加的方式可分為：①前端合成進行添加；②後端造粒時添加，兩者考慮的



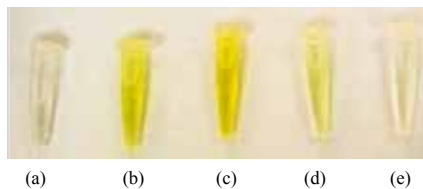
▲ 圖三 不同世代的PC板材結構

重點不同。

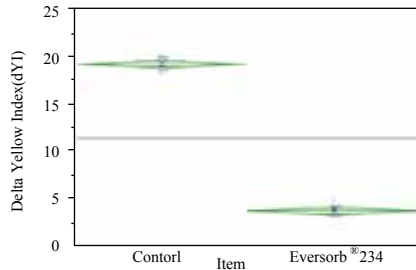
前端合成添加方面，在酯交換法或縮聚反應常添加催化劑來加快反應時間和降低反應溫度，但催化劑對於有些UVA會產生反應性，如Benzotriazole(BTA)、Benzophenon(BP)，因此造成催化劑或UVA失效。本實驗將不同類型的UVA和醋酸鎳(Ni-acetate)在THF混合溶劑下混合，觀察其顏色變化，如圖四所示。一般常見的BTA型和BP型的UVA，在醋酸鎳溶液下明顯變黃，而屬於Benzylidene-bis-malonate型的Eversorb® 56則無變黃的情況，故Eversorb® 56適用於前端合成使用。

後端造粒方面，由於PC會經過水洗和純化製程，殘留的催化劑十分微量，故可添加常見的BTA型UVA，此階段除考量UVA耐熱性外，客戶端亦要求具有耐候特性，即PC板材經耐候測試後，其黃變指數變化小且需維持物理特性。本實驗添加0.5% Eversorb® 234製作成約2.0 mm的PC板，利用QUV(ASTM G154-1)照射1,000小時，量測各10片空白組(Control)和添加Eversorb® 234的PC板材的黃變指數，進行統計變異數分析(ANOVA)，其結果如圖五、表一所示。空白組經過耐候測試之後，其△YI值平均約19.274，而添加Eversorb® 234的PC板材經過耐候測試之後，其△YI值平均約3.805，下降約80%。

實際耐候1,000小時的樣品如圖六所示，可明顯看出空白組照光區呈黃化現



▲ 圖四 不同的UVA在Ni-acetate混合溶液中，(a)空白組(無UVA)；(b)BTA型UVA-1；(c)BTA型UVA-2；(d)BP型UVA；(e) Eversorb® 56



▲ 圖五 第二代PC板添加UVA的分析圖

Control	Eversorb® 234	Remark
		未照光區
		照光區

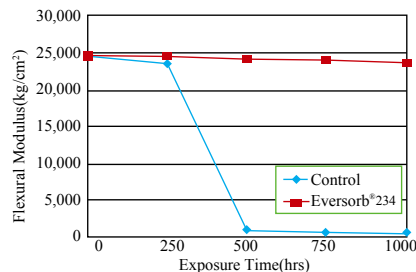
▲ 圖六 耐候測試1,000小時的PC板材

▼ 表一 變異數分析表

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob>F
Item	1	1,196.45	1,196.45	3,319.89	<0.001*
Error	18	6.4871	0.36	-	-
C. Total	19	1,202.94	-	-	-

象，而添加Eversorb® 234的樣品黃化並不明顯。

耐候後的物理特性探討，本實驗添加0.5%的Eversorb® 234製作成3.2 mm的彎曲試片，依據耐候測試(QUV 340 nm全光照)，按照不同的時間點進行彎曲測試(ASTM D790)。如圖七所示，Control組照射500小時，其彎曲模數由原先的24,403.5 kg/cm²下降至860.44 kg/cm²，照射1,000小時彎曲模數只剩下450.23 kg/cm²。而添加Eversorb® 234照射1,000小時，其彎曲模數變化從24,502.23 kg/cm²仍可保持在23,634.87 kg/cm²左右，顯示添加Eversorb® 234能有效降



▲ 圖七 不同耐候時間的彎曲模數

低PC板黃變、減緩物性衰退等。

第三代PC板材用 紫外光吸收劑

在PC板上塗一層含有UVA的硬化層，其硬化層常使用丙烯酸樹脂，以增加PC板材的耐磨耗性和耐候特性，適用於不同曲面的PC產品，主要產品為汽車頭燈。本實驗設計如表二所示，HC層主要由10g丙烯酸樹脂(A-7121)、2.5g硬化劑(DESMODUR N3390)、7g稀釋劑及選擇性添加1% Eversorb® AQ1組成。在2.0mm PC板上塗布50 μm HC層，固化條件為60°C烘烤30分鐘。

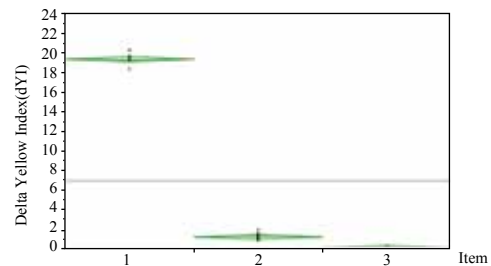
上述樣品經過耐候測試(ASTM G154-1)照射1,000小時後，量測各組的黃變指數，進行統計變異數分析，結果如圖八、表三所示。第一組空白組△YI值平均約19.27；第二組在HC層添加Eversorb® AQ1，其△YI值平均約1.154；第三組除了在HC層添加Eversorb® AQ1之外，在PC板還添加0.5% Eversorb® 234，其△YI值平均約0.051。實

▼ 表二 實驗設計表







Item	PC 板	Hard Coating
1	無添加 UVA	無 HC
2	無添加 UVA	Eversorb® AQ1
3	Eversorb® 234	Eversorb® AQ1

▼ 表三 變異數分析表

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob>F
Item	2	2,330.25	1,165.12	6,596.469	<0.001*
Error	27	4.690	0.18	-	-
C. Total	29	2,335.01	-	-	-



▲ 圖八 第三代PC板實驗的分析圖

1	2	3	Remark
			未照光區
			照光區

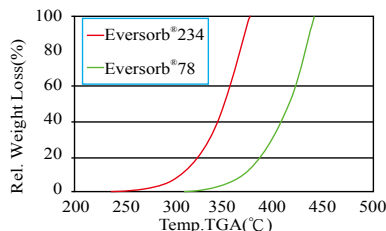
▲ 圖九 耐候測試1,000小時的第三代PC板材
驗結果顯示：HC層添加Eversorb® AQ1，能有效保護PC產品不受紫外光破壞，同時在PC板添加Eversorb® 234則能得到雙重的保護性，更有效降低產品黃化現象。

實際耐候測試1,000小時的樣品如圖九所示，第一組(PC板材)黃變現象十分明顯，第二組與第三組的外觀則無太大差異。

第四代PC板材用 紫外光吸收劑

第四代PC板材是利用單一T型模頭裡多流道或數顆單一流道T型模頭的共押出技術來實現雙層或三層PC膜/板材工藝，目的為取代玻璃在戶外建築採光、光學板材和公共交通等應用。該技術解決第三代PC板與塗層在長時間使用下，因熱脹冷縮或附著性等問題而產生的脫落現象。

由於該工藝的PC膜通常含3%~7%的高濃度UVA，UVA的揮發性高，易造成PC膜和PC板貼合時產生包氣現象，並污染後段設備，故使用上需選用高耐熱性和低揮發性的UVA。本實驗利用TGA熱重分析儀分析UVA在不同溫度下的重量損失，如圖十所示，PC押出溫度約300°C左右，Eversorb® 234損失約8.77%，而Eversorb® 78只損失



▲ 圖十 紫外光吸收劑的TGA圖

0.49%，故在第四代光學板材建議選用Eversorb® 78，能減少製程上的相關問題。

結語

本研究針對不同世代PC板材提出不同Eversorb®系列的解決方案。

第二世代的PC板材：①前端合成時，建議使用Eversorb® 56，能避免與催化劑反應而產生失效問題；②後端造粒建議用Eversorb® 234，可使△YI值由19.274降至3.805(下降80%)，有效降低PC板材在耐候過程的黃變現象；且耐候測試後之彎曲模數仍能保持23,634.8 kg/cm²，有效保護PC板長時間的使用。

第三代PC板材建議在塗層添加Eversorb® AQ1，與單純的PC板相比，△YI值由19.27下降至1.154(降低94%)，有效降低PC板的黃變現象；另外，建議PC板同時添加Eversorb® 234，則△YI值可再降至0.051(降低99.7%)，達到雙重的保護效果。

第四代PC板材建議使用Eversorb® 78，在TGA測試下顯示300°C時，重量損失只有0.49%，具有良好的耐熱特性，能降低製程中的包氣現象與污染性，提供優異的穩定性。☑

參考文獻

- 徐振發，聚碳酸酯的技術與市場現狀及發展趨勢，合成樹脂及塑膠，2011，28(2)，76。
- Rivatton, Recent advances in bisphenol A polycarbonate photodegradation, Polymer Degradation and Stability, 1995, 49, 163-179.
- A.L. Andrad, N.D. Searle, L.F.E. Crewdson, Wavelength sensitivity of unstabilized and UV stabilized polycarbonate to solar simulated radiation, Polymer Degradation and Stability, 1992, 35, 235-247.
- 中藍晨光化工研究設計院有限公司，2011-2012年世界塑膠工業進展，塑膠工業，2013年，41(3)，1。