光安定劑應用在PET板材之探討

Application of Light Stabilizer for Polyethylene Terephthalate Sheet

朱孝培 Paul Chu、簡智嫻 C. H. Chein、傅志中 C. C. Fu、
顏盟晃 M. H. Yen、陳正聲 Johnson Chen、黃耀興 Y. S. Hwang
台灣永光化學工業(股)公司 特化事業處-技術處

聚對苯二甲酸乙二酯(PET)具有高透光性，故常作為光學膜/材使用。而為了增加產品的附加價值，會添加光安定劑來降低紫外光穿透率和提昇耐候特性。本實驗添加不同的紫外光吸收劑，探討紫外光吸收劑對PET起始顏色和紫外光穿透的影響。人工加速老化實驗結果顯示，紫外光吸收劑可有效地提昇PET的耐候特性。本研究也添加HALS在PET，探討HALS在PET裡的耐候效果。

PET is usually used as a material in optical film and sheet due to its high transmittance to light. To increase the value of film products, light stabilizers can be added to reduce the penetration of UV light and to increase the weatherability. In this study, various UV absorbers were studied in PET films by measuring their initial color and UV cut-off capability. The accelerated aging test showed that the adding of UV absorber in a PET film can effectively improve its weatherability. The performance effect of various light stabilizers (HALS) in PET film was also studied.

關鍵詞/Key Words
聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene Terephthalate; PET)、耐候性能(Weathering Performance)、紫外光吸收劑(Ultraviolet Absorber)、光安定劑(Light Stabilizer)、耐黃變性能(Anti-yellowing Property)、紫外光透過率(Ultraviolet Cut-off Performance)

簡　介

聚對苯二甲酸乙二酯(Polyethylene Terephthalate; PET)是生活中常見的一種高分子，具有優良的韌性、耐磨性、電絕緣性、高透光性等優點。可利用押出(Extrusion)、射出(Injection)等方式製作出不同的產品，如容器、纖維、薄膜、電器零組件等應用。其中高透光、高流動性和高熔融強度等特性使PET可製作成各種光學薄膜，如包裝薄膜、太陽能背板、保護膜、增亮膜、隔熱膜等應用[1,2]。

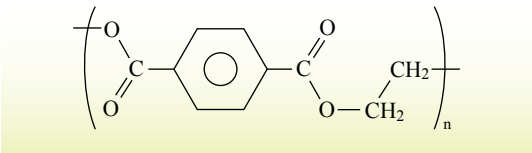
PET是屬於聚酯高分子，由對苯二甲酸與乙二醇經由縮合反應而成，其分子結構如圖一所示。其苯環使PET具有良好的剛性、耐熱性、尺寸安定性等特性，酯基使PET具有好的柔軟性和延伸性等特性。

PET照射到紫外光之後，所產生的光劣化機制，很多學者提出不同的反應途徑。其中G. J. M Fechine[2]等人利用紅外光、紫

外/可見光光譜儀和螢光光譜儀等設備，分析PET在耐候過程中的圖譜變化，進而推導出PET的光降解機制，如圖二所示。

由圖二得知，PET受到自由基攻擊之後，酯基部份會裂解產生自由基，此自由基與空氣中氧分子作用，形成過氧自由基，過氧自由基會與高分子發生氫抽取反應，在主鏈上產生羧酸基，羧酸基會吸收光/熱，造成酯基部份斷鍵，產生羧酸等衍生物。

為了降低紫外光對於PET的破壞，且需維持透明材的特性，一般會使用光安定劑來改善耐候問題，而光安定劑包括紫外光吸收劑(UV Absorber; UVA)和受阻胺光安定劑(Hindered-Amine Light Stabilizers; HALS)，紫外光吸收劑可吸收紫外光轉換成熱能散發掉。受阻胺光安定劑主要為捕獲自由基，中止劣化的連鎖反應發生，但鹼性的HALS對酸性高分子可能產生失效[4]，而HALS對於PET的相關文獻資料並不多，故本研究初步添加不同類型的HALS在PET中，探討其實驗的結果。

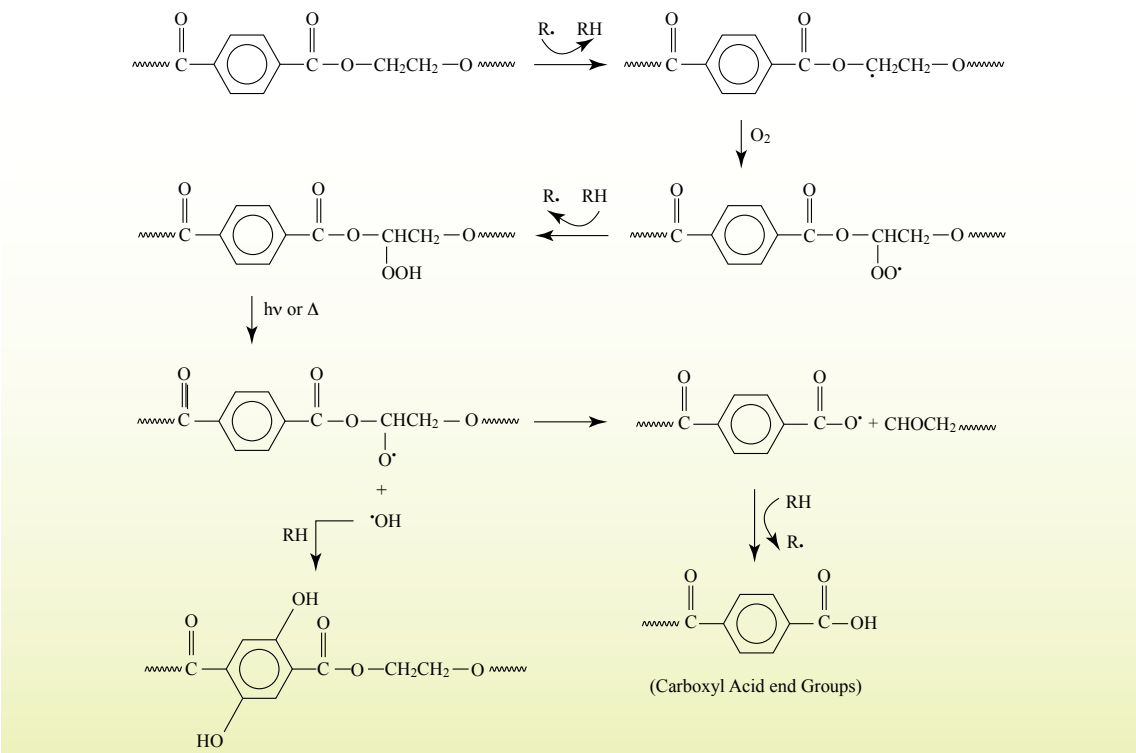


▲圖一　PET分子結構[2]

材料與方法

1. 實驗原料

聚對苯二甲酸乙二酯採用新光股份有限公司（型號5564）；光安定劑則選用如表一所示。



▲圖二　PET光降解機制[3]

▼表一　光安定劑名稱與種類

光安定劑名稱	種類
Eversorb® UVA1	苯並三唑類光安定劑
Eversorb® UVA2	特殊類型光安定劑
Eversorb® UVA3	三嗪類光安定劑
Eversorb® HALS1	受阻胺光安定劑
Eversorb® HALS2	受阻胺光安定劑

原料來源：光安定劑由永光化學（股）公司提供

2. 製作方法

將PET放入烘箱，經由真空泵抽真空，並設定120˚C放置4小時去除水分，再添加不同含量的光穩定劑在PET中，經由震雄機械的50T射出成型機製作出所需的試片，其PET板材尺寸（長×寬×厚）為50 × 50 × 0.81 mm。

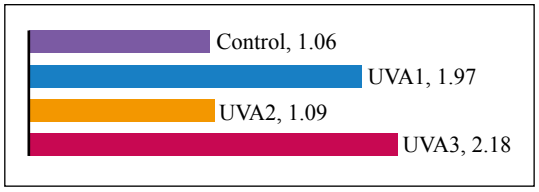
3. 耐候測試及量測規範

採用Shimadzu（型號UV-2600）的UV-Visible光譜儀，分別量測試片在波長300和800 nm之間的穿透率圖譜後，利用美國Q-LAB UV測試機（型號QUV/se），按照340 nm燈管和照射能量0.89 W/m^2/nm全照光方式進行加速老化實驗，依不同照射時間的樣品，利用Minolta色差儀（型號CM-3500d）依照CIE 15:2004規範進行顏色測定，量測黃色指數（Yellowness Index; YI值）。

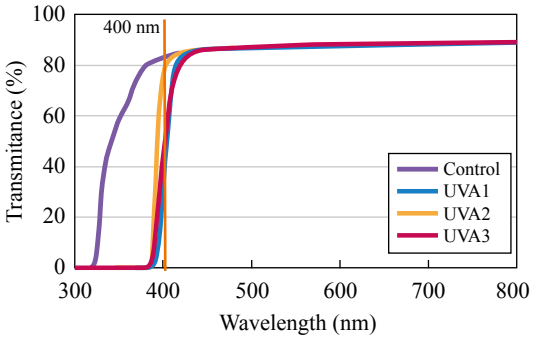
結果與分析

1. 起始顏色影響與紫外光阻隔率

PET膜材添加紫外光吸收劑，常造成PET膜材偏黃，此為紫外光吸收劑達到一定濃度下會吸收到微量的藍光區(400~450 nm)，使PET膜顏色偏黃，進而使顯示器產生色差現象。本實驗為了制定更嚴苛的條件，製作0.81 mm厚的PET板材，添加0.6%的光安定劑量測起始顏色（YI值），其結果如圖三所示。空白組(Control)的YI值約為1.06，UVA1組的YI值約為1.97，增加了約85.8%，UVA3組的YI值約2.18，增加了約105%，而UVA2組的YI值則只有1.09，增加僅約2.8%，對PET板材的起始顏色影響低。



▲圖三　光安定劑添加在PET板材的起始顏色（YI值）



▲圖四　光安定劑添加在PET板材的穿透率

▼表二　PET添加光安定劑的平均穿透率

Item	平均穿透率(%)	
	300~400 nm	400~800 nm
Control	47.79	87.90
UVA1	1.12	86.62
UVA2	6.45	87.89
UVA3	2.92	87.34

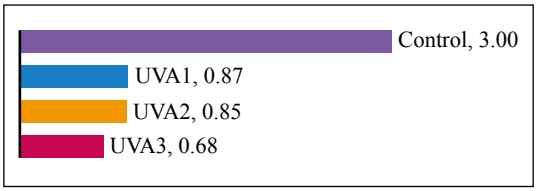
利用UV-Visible光譜儀量測PET板材的穿透率圖譜，如圖四所示。並將其轉換成紫外光平均穿透率(300~400 nm)和可見光平均穿透率(400~800 nm)，如表二所示。添加UVA1、UVA2以及UVA3能降低紫外光穿透率分別至1.12%、6.45%和2.92%，分別

有效提昇紫外光阻隔率約97.6%、86.5%和93.8%的效能。在可見光平均穿透率分別為86.62%、87.89和87.34%，其影響程度分別為1.45%、0.01%和0.63%。

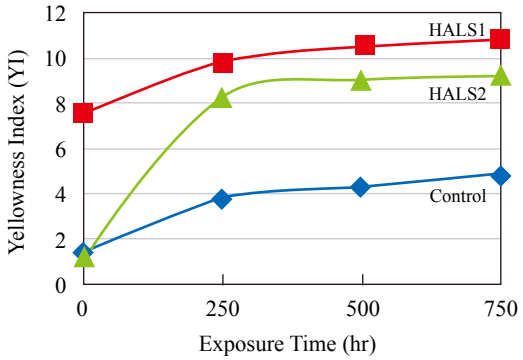
2. QUV耐候測試

將上述試片經由QUV耐候測試750小時，其黃變值變化（ΔYI值），如圖五所示。空白組的ΔYI值高達至3.00，而添加紫外光吸收劑UVA1、UVA2和UVA3的ΔYI值分別為0.87、0.85和0.68，能提昇PET的耐候特性分別為71%、71.66%和77.33%，能有效降低PET材質的黃變問題。

添加1.0%的HALS在PET板材，經由耐候測試750小時，其結果如圖六所示。耐候測試前，空白組的YI值約1.35，而HALS1和HALS2組分別為7.53和1.23。N-H型HALS1添加在PET板材，會使PET板的YI值增加



▲圖五　PET板添加UVA經QUV耐候750小時後的ΔYI值變化



▲圖六　PET板添加HALS經QUV耐候750小時後的YI值變化

了4.5倍，而N-R型HALS2則對起始YI值影響不大，其可能是HALS1的pKa為5.4，偏鹼性HALS，故易與PET裂解的酸性物質產生酸鹼中和，進而影響PET板的YI值。而HALS2的pKa值為7.5為偏中性的HALS，不易和PET產生負效應。在耐候測試，HALS1和HALS2組的YI值皆呈現上升且遠高於Control組。

結　果

PET板材添加紫外光吸收劑有效增加紫外光阻隔率，以UVA1為例，紫外光穿透率從47.79%最高降低至1.12%。但卻會影響到可見光穿透率從87.90下降至86.62，約影響1.45%穿透率。如需不影響可見光穿透率，則可使用UVA2，只影響約0.01%的穿透率。

經耐候測試後，三嗪類光安定劑UVA3能有效地降低PET黃變，其色差值(ΔYI)由3.00降低至0.68，能有效提昇PET耐候特性約77.33%。

PET板材添加HALS在耐候行為表現上，本研究發現偏鹼性的HALS1在製作成試片時，就已影響試片的YI值，而偏中性的HALS2則無此現象，可能與PET的酸性物質有關，可列入未來探討方向之一。

未來PET在高階的應用上，對耐候的需求將會愈來愈嚴格，功能性也愈來愈多，兼具長效性與多功能性的配方產品也是未來值得探討的重點。

參考文獻

1. 劉正英，工程塑料改性技術(M)，化學工業出版社，2007。
2. 金國珍，工程塑料(M)，化學出業出版社，2001。
3. G.J.M Fechine, Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. Polymer, 2004, 45, 2303-2308
4. 隋昭德，光穩定劑及其應用技術(M)，中國輕工業出版社，2010。