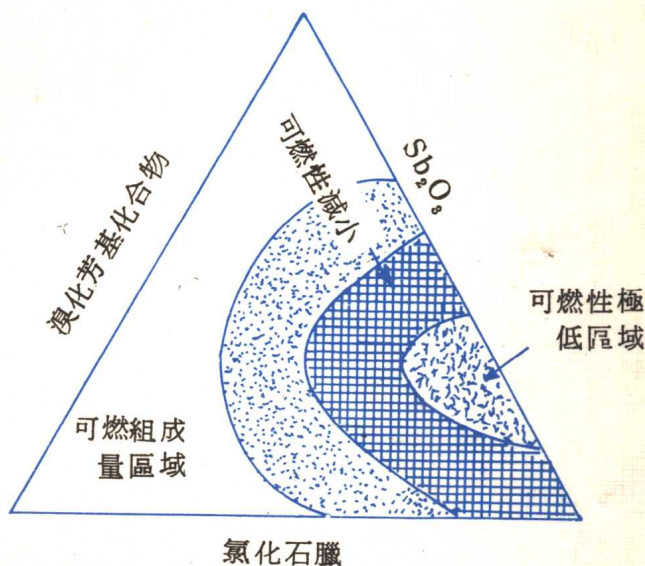


塑膠添加劑

蔡國珍 編譯



師友工業圖書公司 印行

翻
印
必
究



版
權
所
有

塑 膠 添 加 劑

中華民國六十八年四月初版

編 譯 者 蔡 國 珍

出 版 者 師友工業圖書股份有限公司

台北市重慶南路一段62號5樓

電 話：361-3832 • 314-7705

郵政劃撥100538 號師友工業圖書公司

本公司登記證字號：行政院新聞局版台業字第1231號

發 行 者 吳 仲 庚

台中市成功路344號2樓

特價 60 元

序

本書之編纂部份是由於作者在教授塑膠工程上所得到的結晶與經驗，部份是由於塑膠工業先進們努力的成果。通常學生最感到難以吸收的書是無法將工程上的實務和科學上的原理連結起來的書，尤其是關於「塑膠添加劑」方面的教科書。這種情形是可了解的：第一，在工程上有很多實務迄今尚無法以科學原理正確解釋（本書中有很多部份屬之）；其次，欲完全了解塑膠的特性必須要接受各個相關學科的訓練，方能克服此困難。一個工程師希望能夠藉著各學科間簡單的模式或機構以解決在工程上實際所遭遇到的問題。這就是本書的宗旨，即將科學上的原理應用在實際的工程問題中，引導其實際應用時的正確方向，並避免無謂的錯誤嘗試。雖然本書中一直強調在塑膠中加入添加劑有甚多的好處，但由此所引起的反作用在本書中亦有詳細的說明。

本書不是為這方面的專家而寫的，而是為那些希望能夠獲得關於「塑膠添加劑」的基本知識的工程師或學生而寫的。因此，避免引用過多的文獻，但仍保有專論的風格；內容亦盡量以敘述性的方式撰寫，以達到簡單明瞭而易於吸收為目的。

改良機械性質的原理比其他方面的原理更值得重視，因為這是化學家和工程師對於塑膠工藝一如同冶金工程一的研究改進所須負的責任。本書的內容處理和使用對象是以在工業上從事這方面的工程人員和在工業學校，學院及大學，以塑膠工程為其主要課程的學生為主。

最後，本書每章的編排方式是以讀者能夠對某一用途的特殊添加

劑得其概念與精髓編寫而成的，避免了交叉參考的缺陷。

本書承蒙塔漢博士（ Dr. M. Tahan ）和巴爾畢博士（ Dr. J. T. Barnby ）收集第三章到第六章的一些相關資料，卜羅可托先生（ Mr. J.E. Proctor ）和魯得羅先生（ Mr. S. Ludlow ）的校閱和評論，使得本書更臻於完善。於此，本人謹向他們致最真誠的謝意。

。

L.MASCIA

馬斯西亞

目 錄

第一章 概 論	1
1-1 添加劑的定義與分類	1
1-2 添加劑的技術要求	2
1-3 添加劑無可避免的反作用——介電性質的惡化	8
1-4 添加劑的調配方法	12
	16
第二章 改進加工性能的添加劑	16
2-1 加工安定劑——主安定劑，次安定劑以及螯合劑	16
2-2 外部潤滑劑	29
2-3 內部潤滑劑和加工輔助物（高溫可塑劑）	33
2-4 內部和外部潤滑劑的使用	36
2-5 潤滑劑和加工輔助物的功能測定與探求	37
2-6 觸變劑或抗陷劑	38
第三章 改良機械性質的添加劑	41
3-1 塑膠材料的形變現象	41
3-2 塑膠的斷裂性質	45

3-3	藉添加劑以改良塑膠機械性質的原理	49
3-4	外部塑化作用和可塑劑	52
3-5	反塑化現象	58
3-6	強化與複合	59
3-7	材料韌性的增強——加入硬質或橡膠質填充劑	86

第四章 表面性質改善良劑 99

4-1	增加表面粗糙度的添加劑	99
4-2	使塑膠表面產生邊界層的添加劑——固體潤滑劑以及抗靜電劑	100
4-3	改良表面極性的添加劑——黏著促進劑	102
4-4	表面性質改良劑的效用測定	104

第五章 光學性質改良劑 106

5-1	塑膠的透光性	106
5-2	塑膠的顏色	109
5-3	塑膠的光澤性	110
5-4	改良光透性的添加劑	110
5-5	使塑膠不透明或有顏色的添加劑	118
5-6	顏色的度量以及顏料和染料的效用測定	121

第六章 抗老化添加劑 125

6-1	大氣輻射對塑膠老化的影響	125
6-2	紫外線防護劑——紫外線吸收劑和激態冷却劑	127
6-3	商用紫外線安定劑	133

6-4	氧氣和輻射雙重效應.....	133
6-5	抗光——氧化作用的安定劑.....	133
6-6	溫度，氧氣和紫外線的三重效應.....	135
6-7	微生物和水解劣解.....	136

第七章 發泡劑和難燃劑.....139

7-1	發泡劑.....	139
7-2	難燃劑.....	150

第一章

概 論

自從最早期的高分子工業發展以來，即已知曉在聚合體中必須加入適當的添加劑，才能使之成為具有實用價值的產品。加入此添加劑的過程，即稱為調配（Compounding）。這個名詞最早出現在橡膠工業，是由固特異先生（Goodyear）於1839年發現在粗橡膠中加入硫黃可大大改進其性質時所引用。

大約三十年後，同樣的情形也發生在最早期的塑膠產品—硝酸纖維素（Cellulose Nitrate）—上，必須使用大量的溶劑才能使之易於加工成型，同時樟腦的加入也大大的改進了產品的強韌性。

1-1 添加劑的定義與分類

所謂「添加劑」即指摻加聚合體內，但幾乎不影響聚合體本身分子構造的物質。依此定義，使用於熱凝型塑膠系統的交聯劑（Cross-linking Agent），催化劑應不屬於添加劑的範疇。

塑膠添加劑的分類主要是依據其特殊功能而分的。先依其功能分成幾個組別，每個組別再依其特殊的功能細分成各個小組：

(i) 改進加工性能的添加劑

(a) 加工安定劑（Processing Stabilizers）

(b) 潤滑劑 $\begin{matrix} \nearrow \text{內部} \\ \searrow \text{外部} \end{matrix}$ （Lubricants）

2 塑膠添加劑

- (c) 加工輔助物 (Processing Aids) 和流動促進劑 (Flow Promoters)
- (d) 觸變劑 (Thixotropic Agents)
- (ii) 改進機械性質的添加劑
 - (a) 可塑劑 (Plasticizers)
 - (b) 強化填充劑 (Reinforcing Fills)
 - (c) 增韌劑 (Toughening Agents)
- (iii) 降低成本的添加劑
 - (a) 顆粒填充劑 (Particulate Fillers)
 - (b) 稀釋劑 (Diluents) 和擴展劑 (Extenders)
- (iv) 表面性質改良劑
 - (a) 抗靜電劑 (Antistatic Agents)
 - (b) 滑劑 (Slip Additives)
 - (c) 抗磨損劑 (Anti-wear Agents)
 - (d) 抗結塊劑 (Anti-block Additives)
 - (e) 黏著促進劑 (Adhesion Promoters)
- (v) 光學性質改良劑
 - (a) 顏料 (Pigments) 和染料 (Dyes)
 - (b) 增晶核劑 (Nucleating Agents)
- (vi) 抗老化添加劑
 - (a) 抗氧劑 (Anti-oxidants)
 - (b) 紫外線安定劑 (U.V. Stabilizers)
 - (c) 殺黴菌劑 (Fungicides)
- (vii) 其他
 - (a) 發泡劑 (Blowing Agent)
 - (b) 難燃劑 (Flame Retardants)

1-2 添加劑的技術要求

1. 添加劑的相容性 (Compatibility) 和移動性 (Mobility)

作為「塑膠添加劑」最重要的要求乃是在符合經濟條件之下，能有效的達到其功能。然而，其中某一性質的改良可能引起另一性質的惡化；因此添加劑的選擇乃決定於其對整體性能或性質的影響。更甚者，調配添加劑的效率和其加入塑膠原料的先後次序有相當大的關係。因此正確的調配程序是必需的，因為不同的調配程序所得的產品，添加劑分散在聚合體內的物理結構並不同，其功能之顯現自然地亦不相同。

假如加入添加劑的作用乃是要使聚合體系統內的每個分子相互作用在一起，則添加劑和聚合體間必須要能完全地具有相容性和移動性。假如加入添加劑的作用乃是使添加劑的物性顯現出來，則添加劑和聚合體間最好是完全不具有相容性和移動性。假如欲使添加劑和聚合體之間有強親和性，則部份相容性是需要；惟有如此，方能使添加物分子和聚合體分子間界面的物性能圓滑的改變。

由於缺乏科學上合理的原理解釋，因此對於不同的添加劑在不同的聚合體系統中的相容性和擴散性到目前為止（將來仍將繼續使用）仍停留在「嘗試錯誤」方法階段。因為大部份的理論主要是用來解釋溶劑／聚合體系統（即聚合體溶液系統）的，將這些理論應用在以聚合體為主要成分的添加劑／聚合體系統，則過於牽強。更何況可使用的添加劑的種類及其組合情況相當龐大，而它們的成分比例亦可隨時改變。雖然完整的理論到目前還沒有發展完全，但是溶液熱力學的基本原理却提供了一條可粗略地預測添加劑和聚合體間相互可溶性的明徑。於此，僅簡單的介紹說明如下。

混合熵 (Entropy of Mixing)

藉格子模型 (Lattice Model) 可說明混合熵。令聚合體和添加劑的分子皆具有同樣的形狀與大小，使得它們在格子中可互相變換位

置。由波茲曼方程式 (Boltzman Equation) 我們可得到以兩成分各別之體積分率換算而得之一近似「熵」的表示式，

$$\Delta S^M = k \ln \Omega \quad (1-1)$$

式中 k 表示波茲曼常數， Ω 表示聚合體和添加劑間所有可能的組型排列方式。

若令 n_0 = 分子總數

n_1 = 聚合體分子總數

n_2 = 添加劑分子總數

則

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} \quad (1-2)$$

所以

$$\Delta S^M = k \ln \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} = k (\ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2!) \quad (1-3)$$

利用史脫林近似式 (Sterling Approximation)， $\ln n! -$

$= n \ln n - n$ ，代入上式，得

$$\Delta S^M = k [n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1 - n_2 \ln n_2] \quad (1-4)$$

若以莫耳體積分率表示，令

$\varphi_1 = n_1/n_0$ 聚合體的莫耳體積分率

$\varphi_2 = n_2/n_0$ 添加劑的莫耳體積分率

則上式變為

$$\Delta S^M = k [n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_0 - n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln n_0 - n_2 \ln \varphi_2] \quad (1-4-1)$$

因為 $(n_0 - n_1 - n_2) \ln n_0 = 0$ ，所以

$$\Delta S^M = - k [n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2] \quad (1-5)$$

混合熱 (Heat of Mixing)

混合熱是以內能的改變量 (ΔE_{12}) 表示之，而所謂內能的改變量即為聚合體與添加劑混合後之內能和其各別在純態時的內能和的差值。

根據希德布朗 (Hildebrand) 和史考特 (Scott) 理論，內能的變化量可以下式表示之。

$$\Delta E_{12}^M = (n_1 v_1 + n_2 v_2) \left[\left(\frac{\Delta E_1^v}{v_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^v}{v_2} \right)^{1/2} \right]^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (1-6)$$

式中 v_1 表示一個聚合體分子的體積， v_2 表示一個添加劑分子的體積， $\Delta E^v/v$ 表示單位體積各別的汽化熱，而 $(\Delta E^v/v)^{1/2}$ 即稱為「溶解度參數」 (Solubility Parameter)，通常以 δ 表示之。

若以 V_1 表示聚合體所佔的體積， V_2 為添加劑所佔的體積；因為 $V_1 \gg V_2$ ，故式 (1-6) 可簡化為

$$\Delta E_{12}^M = \varphi_1 \varphi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1-7)$$

假若混合的過程前後，體積沒有變化，即 $\Delta V^M = 0$ ，則因 $\Delta H^M = \Delta E^M + P\Delta V^M$ ，所以式 (1-3) 亦可表示為混合熱，即 $\Delta H^M = \Delta E^M$

混合自由能 (Free Energy of Mixing)

此量可直接由計算混合熵和混合熱的方程式求得

$$\begin{aligned} \Delta F^M &= \Delta H^M - T\Delta S^M \\ &= \varphi_1 \varphi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 - kT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (1-8) \end{aligned}$$

根據熱力學第二定律，混合（如同其他自然發生的過程）欲發生，自由能必定降低，即 ΔF^M 必須為負值。

由於調配後的聚合體是固體狀態，同時添加劑的含量極少，因此熵祇是稍微增加而已，由式 (1-8) 知欲使 ΔF^M 為負值， ΔH 的值亦祇能是負極或極微小的正值，因此 δ_1 和 δ_2 的值必須愈接近愈好。有時

候若聚合體和添加劑之間可形成氫鍵時，則可允許兩者之 δ 值相差大一點，因為氫鍵的形成使得 ΔH 降低。

從以上的討論，可得以下的結論：由聚合體和添加劑間相對的混合熱及溶解度參數 δ_1 和 δ_2 ，吾人可預測添加劑和聚合體間的相容性。這些資料如各種聚合體和添加劑（尤其是可塑劑）的溶解度參數值 δ 皆可由文獻或手冊上查得，以作為選擇適當添加劑的依據。

2 添加劑的損耗和遷移性

在加工的過程中或在使用期間，是不容許添加劑蒸發或滲出聚合體的。此即表示欲作為添加劑，在高溫下必須具有低蒸氣壓，在使用期間不可產生集結（沉澱或結晶），或是遷移到表面上生成一層添加劑的薄膜，這種現象即稱為發白或漂白（Chalking）。在加工操作期間中，有時必須和溶劑接觸，作為添加劑應不可被這些溶劑萃取出；同時使用期間不可滲出聚合體外，此兩種現象即分別稱為滋生（Breeding）和起霜（Blooming）。這些現象不僅破壞產品的外觀，污染與其接觸的溶劑和物品，而且添加劑本身的損失更是減低了產品的品質與功能。

滋生和起霜這兩種現象是和添加劑擴散的速度有關的，主要的參數是聚合物和添加物間的相容性，添加劑的分子大小，聚合物和添加物間的物理化學作用，聚合物鏈的組態和分子間隙等。所以一般不溶性的無機添加劑如顏料，填充劑等皆不易產生滋生與起霜的現象；但是一般低分子量，可溶的可塑劑却極易在加工或使用時滲透出到表面上來，加速產品的老化，同時極可能因而成為其他可溶性添加劑（如加工安定劑）遷移的工具。

當添加劑和聚合體、其他添加劑或周遭環境的物品相互起作用後，是否仍具有其原有的功能是值得懷疑的，但吾人總希望其具有可自再生性（Auto-regeneratable），目前具有這種自再生性機構的系統是一些具有「協助作用」（Synergistic）的安定劑系統（見第二章）。

3 添加劑對人體健康的危害

添加劑不可危害到調配或加工人員身體的健康，同時亦不可危害消費者的健康，特別是用來包裝食品或做玩具的塑膠。法律對於那些有毒而又容易滲透出的添加物訂有極為嚴苛的條文以保護消費者。

(1) 若塑膠材料與食品接觸後，塑膠內之各成份並沒有被萃取出來，則此塑膠對人體是無害的。

(2) 若塑膠材料與食品接觸後，塑膠內某成分可被萃取出來，而這萃取物本身以生化的觀點來看是有毒的，則此塑膠對人體是有害的。

(3) 毒性的強弱實際上是很難有界限加以區分的，其危害的程度可藉著每次以小量萃取液反覆的萃取試驗塑膠片，其所累積下來的總毒性即可作估計其毒性的依據。

(4) 添加劑的毒性是依其本身對人體毒性危害期間的長短（長期毒性或短期毒性）和塑膠產品在使用期間被萃取出量的多少而定。

(5) 萃取試驗必須使用食品或其他具代表性的萃取液，在模擬實際使用的情況下為之。所得結果再結合表示長期毒性的「毒性因子」（Toxicity Factor）和表示危害程度的「毒性商數」（Toxicity Quotient）。

(6) 所有列入「I 級」的毒性物質不可作為包裝或直接和食品接觸的塑膠添加劑。

試驗的結果可用下式表示

$$Q = \frac{E \times 1000}{T}$$

其中(1) Q 表示毒性商數(2) T 表示被萃取物的毒性因子，是由聯盟參考可靠的資料後所建議使用的一種表示毒性的指標。每個指標大約等於一組動物在每天單位體重之最大食用量下（以 mg/kg 表示），食用 90 天，而沒有任何中毒的跡象。(3) E 表示每單位體積或單位表面積被萃取出來的重量（以克表示）。

被用來裝填或包裝食品的塑膠材料，其所有能被萃取出的成分的「毒性商數」總和不得大於 10。

萃取液通常使用的成分如下：

蒸餾水，5%碳酸鈉，5%醋酸，50%乙醇，橄欖油 + 2%油酸或石蠟油，5%檸檬酸。

萃取試驗可依下列三種情況進行：

- (a) 45°C 下萃取 24 小時——間歇性接觸
- (b) 60°C 下萃取 10 天 ——長期接觸
- (c) 80°C 下萃取 2 小時 ——和食物的間歇性接觸。

1-3 添加劑無可避免的反作用——介電性質的惡化

在工業上，通常在幾種基本的聚合體中，加入各種添加劑，即可製造出性質差異極大的不同「等級」的塑膠出來，以適合各種不同的用途。

但是加入添加劑的結果，由於其間的物理或化學作用，難免會帶來意想不到的副作用。這些作用有些留待下幾章討論。此外，有些聚合體的性質由於加入這些添加劑，因而發生加成作用（Additive Interaction），使得聚合體原先甚為優良的性質受到傷害；其中最值得注意的是介電性質，此可由介電損失（Dielectric Loss）和破壞電壓（Electric Break-down Voltage）說明之。

1-3-1 介電損失（Dielectric Losses）

當物質受到外界電場的作用時，引起表面電荷量的變化和物質內部電荷的擾動，吾人可以介電常數（Dielectric Constant）和極化（Polarization） P 表示其作用的程度。

所謂「極化」即當以某一物質為電容器的介質時，其表面上的電

荷密度變化量（和介質為真空時相比較）。以式表示為 $P = q_{(\text{vac})} - q_{(\text{diel})}$ ，其中下標 diel 表示介質為某一物質。在物質的內部，由於電荷可相互移動，相互中和，故極化祇存在於和電容器壁接觸的介質表面上。所謂「介電常數」就是當電荷密度保持一定時，電容器的電容（ C ）相對增加值或電壓梯度（ V ）相對減小值；以式表示為

$$\epsilon = \frac{C(\text{diel})}{C(\text{vac})} = \frac{V(\text{vac})}{V(\text{diel})} \quad (1-9)$$

上式顯示出以物質代替真空作為電容器的介質時，其電場強度和介電常數成反比，亦即 $E_{(\text{vac})} = E_{(\text{diel})} \cdot \epsilon$ 。總極化量 P 則為「界面極化」（Interfacial Polarization）或「空間電荷極化」（Space-charge Polarization） P_s ，「雙偶極化」（Dipole Polarization）或「方位極化」（Orientation Polarization） P_d ，「原子極化」（Atomic Polarization） P_a 和「電子極化」（Electronic Polarization） P_e 等的總和。

界面極化是由於物質內部離子的移動所引起的。方位極化則為永久電偶極的扭曲和轉動所引起的；若聚合體分子含有不對稱的側鏈時，此現象極為明顯。原子極化是由於分子中原子的移動所引起。電子極化則為電子的移動所引起。

由於物質內部構造間錯綜複雜，同時各原子或分子間排列的緊密使之相互的受到牽制，因此上述四種極化程序事實上是相互受到影響的，亦即為極化程序是時間的函數，可由式 $P = P_0(1 - e^{-t/\tau})$ 表示之， τ 是指對任一電荷的移動時的特性「鬆弛時間」（Relaxation Time）。對原子和電子極化而言，其鬆弛時間相當小，大約分別等於 10^{-13} 和 10^{-15} 秒⁴；但對雙偶極化和界面極化而言，則相當大，大約分別等於 10^{-8} 和 10^{-2} 秒⁵。在交流電場中，極化現象呈週期性變化，但由於內部電荷極快速的交互往復運動，使得能量損失掉，通常以熱的形式放出來。因為在真空中，電流和電壓間必形成 90° 的相角

，所以介電極化必隨相角的增加而成比例的減小，如圖 1-1 所示。由圖，有效電流 I 有一虛分量 I_i 和電壓同相，稱為損失電流（Loss Current）；有一實分量 I_c 和電壓間成 90° 的相角，此分量沒有電流損失。

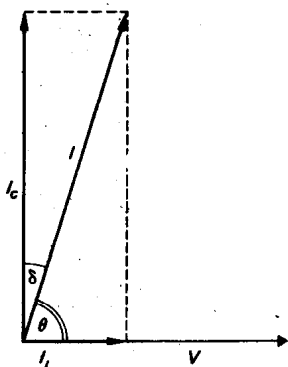


圖 1-1 表明相角 θ 和損失角 δ 的向量圖（ I_i 和 V 同相）

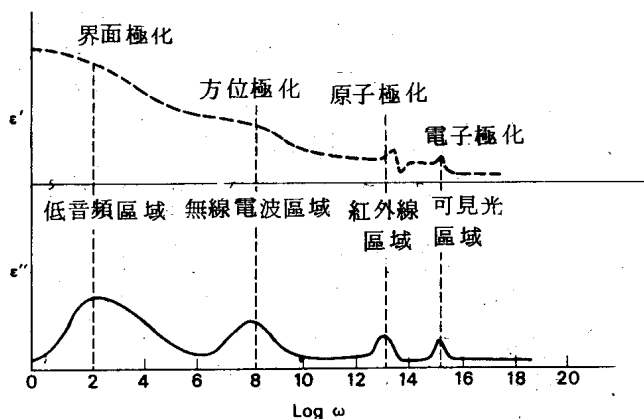


圖 1-2 各種極化現象的相對介電損失值°