

化學叢書

# 塑膠添加劑

The role of additives in PLASTICS

L. MASCIA

Lecturer in plastics technology,  
University of Aston in Birmingham

梁定澎譯著



TQ 047.1

化學叢書

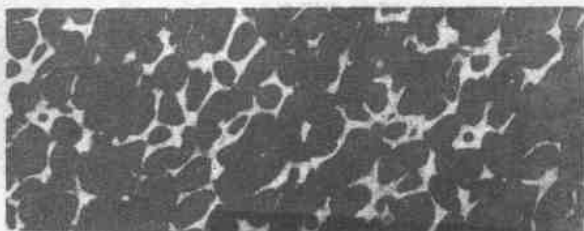
# 塑膠添加劑

## The role of additives in PLASTICS

L. MASCIA

Lecturer in plastics technology  
University of Aston in Birmingham

梁定澎譯著



復漢出版社印

T0047.1 1



C497713

FBI/08

# 前 言

塑膠是這個世紀的寵兒，自從它被開發以來，各方面的用途日益廣泛，爲了適應各種用途的需要，也因此開發出許多變性的方法，以便得到較佳的強度或較低的成本，各種方法中最常被使用的，一種是使兩種或以上的高分子形成共聚合，另外一種方法則是使用各種特殊的添加劑。

塑膠的加工在本省早已生產多年，各種大大小小的工廠不可勝數，各種添加劑使用的數量也是種類繁多，但市面上却缺乏對添加劑有系統地加以介紹的書籍，因此筆者將不避淺陋地依CLIFFORD所著之“*The Role of Additives in plastics*”一書爲主體，兼取1968至1973年*modern plastics*雜誌中有關添加劑部份的內容，加以編譯以供各有關的塑膠從業人員及有興趣的化工科系學生參考，書中希望以實用爲主，但也兼顧基本的原理。

編譯時雖然竭盡全力，但限於個人能力，漏誤之處在所難免，尙望專家先進不吝指教。

# 塑膠添加劑／目次

<b>第1章 塑膠中的添加劑 (General Aspects of Additives for Plastics)</b> .....	1
<b>緒 論</b> .....	1
1.1 塑膠的性質.....	1
1.1.1 一般物理性質.....	2
1.1.2 塑膠的機械強度.....	2
1.1.3 塑膠的熱性質.....	3
1.1.4 塑膠的電性質.....	4
1.1.5 塑膠的抗力性質.....	4
1.2 添加劑的定義及分類.....	5
1.3 添加劑技術上的要求.....	7
1.3.1 添加劑的相容性及 移動性.....	12 7
1.3.2 添加劑的遷移和消 耗.....	13 12
1.3.3 添加劑對健康的危 害.....	13
1.4 添加劑的副作用——介電性質的劣化.....	15
1.4.1 介電損失.....	15
1.4.2 介電強度.....	18
1.4.3 添加劑的反效果.....	18
1.5 把添加劑加入聚合物中的方法.....	19
1.6 結論.....	22
<b>第2章 幫助加工的添加劑 (Additives Which Assist Processing)</b> .....	23
<b>緒 論</b> .....	23
2.1 加工安定劑.....	23
2.1.1 安定的機構.....	24
2.1.2 一級安定劑：抗氧	

化劑.....	30	：綜合安定劑系統	
2.1.3 二級安定劑：過氧		.....	40
化物分解劑.....	37	2.1.6 聚氯乙烯的安定法	
2.1.4 螯合劑：金屬滅活		.....	43
性劑.....	40	2.1.7 加工安定劑的評	
2.1.5 安定劑的相乘效果		價.....	52
2.2 潤滑劑.....			53
2.2.1 外部潤滑劑.....	53	).....	57
2.2.2 用來幫助加工的塑		2.2.4 潤滑劑選用通則...	58
膠外部潤滑劑.....	54	2.2.5 加工助劑及潤滑劑	
2.2.3 內部潤滑劑及加工		的評價.....	60
助劑（高溫可塑劑			
2.3 靜凝劑或抗垂滴添加劑.....			60
2.3.1 粘度與粘度學.....	61	2.3.4 流變學的要求.....	66
2.3.2 非牛頓尼安流變學		2.3.5 流變學變性劑.....	68
.....	62	2.3.6 變性劑的種類.....	73
2.3.3 膠體和靜凝性.....	64		
2.4 結論.....			73

**第3章 改變機械性質的添加劑**  
**(Additives Which modify the Mechanical Properties)**..... 75

**緒 論**..... 75

3.1 塑膠的變形行爲.....	75
3.2 塑膠的破壞行爲.....	81
3.3 用添加劑改良機械性質的原理.....	88
3.4 外部塑化作用及可塑劑.....	91
3.4.1 塑化作用的原理.....	92
3.4.2 塑化作用.....	93
3.4.3 可塑劑對塑膠性質	
的影響.....	93
3.4.4 可塑劑依照其相容	
性及塑化效率的分	
類.....	96
3.4.5 依照溶合力及移行	

性加以分類.....	99	3.4.8 選擇可塑劑應考慮	
3.4.6 依照化學成分加以		因素.....	104
分類.....	100	3.4.9 可塑劑的異常及抗	
3.4.7 商用可塑劑的型式		塑化作用.....	106
.....	101		
3.5 結論.....			107
<b>第4章 強化填充材料 ( Reinforced Fillers )</b> .....			<b>108</b>
<b>緒 論</b> .....			<b>108</b>
4.1 填充材料對性質的影響.....			108
4.2 聚合物使用的填充料.....			115
4.2.1 玻璃類.....	117	4.2.7 發烟矽膠.....	124
4.2.2 碳和纖維質填充料.....	120	4.2.8 高嶺土.....	125
4.2.3 碳酸鈣.....	121	4.2.9 霞石正長岩.....	125
4.2.4 金屬類.....	121	4.2.10 矽灰石.....	125
4.2.5 聚合物類.....	122	4.2.11 硫酸鋇與碳酸鈣.....	126
4.2.6 矽土產品.....	123		
4.3 聚合物的纖維強化材料.....			127
4.3.1 石棉纖維.....	128	4.3.5 金屬纖維與合成纖	
4.3.2 碳纖維.....	132	維.....	139
4.3.3 纖維素纖維.....	135	4.3.6 毛絨.....	140
4.3.4 玻璃纖維.....	135		
4.4 結論.....			147
<b>第5章 表面性質改良劑</b>			
<b>( Surface Properties Modifiers )</b> .....			<b>146</b>
5.1 表面粗糙度添加劑.....			146
5.2 在塑膠表面形成邊界層的添加劑.....			147
5.2.1 固態潤滑劑.....	147	5.2.2 抗靜電劑.....	148
5.3 表面極性改質劑.....			152
5.3.1 接着助劑.....	152		

5.4	表面改質劑的評價	154
5.5	表面膠殼	155
5.5.1	膠殼配方	155
5.5.2	加工性質	158
5.5.3	膠殼的施用	159
5.6	結論	160

## 第6章 光學性質改良劑

(Optical Properties Modifiers) 161

### 緒論 161

6.1	塑膠的色彩	161
6.2	塑膠的光澤度	161
6.3	改變光透度性的添加劑	162
6.4	不透明顏色	168
6.5	染料及顏料色度的測定與計算	170
6.6	塑膠着色	172
6.6.1	熱塑型塑膠着色	172
6.6.2	熱固型塑膠着色	173
6.7	塑膠色料的要求與特殊考慮點	173
6.7.1	熱固型塑膠	173
6.7.2	熱塑型塑膠	175

## 第7章 抗老化添加劑 (Anti-Ageing Additives) 180

### 緒論 180

7.1	自然輻射對塑膠老化的影響	180
7.2	抗紫外線劑	183
7.2.1	紫外光吸收劑的種類	183
7.2.2	活化狀態抑制劑	189
7.2.3	吸收劑的選擇	191
7.2.4	各類樹脂的常用吸收劑示例	192
7.3	紫外線安定劑商品	193
7.4	氧和輻射線的混合效應	193

7.5	抗光氧化劑	194
7.6	溫度、氧和紫外光的混合效應	194
7.6.1	對塑膠耐候性的評語	195
7.7	微生物和水解劣化	195
<b>第8章 其他添加劑 ( Other Additives )</b> ..... 198		
<b>緒 論</b> ..... 198		
8.1	發泡劑	198
8.1.1	物理發泡劑	198
8.1.2	化學發泡程序	201
8.1.3	化學發泡劑	201
8.1.4	發泡程序	211
8.2	難燃劑	212
8.2.1	揮發物燃燒的化學	212
8.2.2	塑膠難燃性改進	212
8.2.3	防燃添加劑的評價	213
8.3	矽烷偶合劑	219
8.3.1	偶合的機構	222
8.3.2	矽烷偶合劑的應用	223
8.4	有機過氧化合物	227
8.4.1	過氧化物的選擇	227
8.4.2	促進劑和抑制劑	228
8.4.3	常用過氧化物	229
8.5	結論	231



# 第 1 章 塑膠中的添加劑

## (General Aspects of Additives for Plastics)

### 緒論 ( Introduction )

現代可以說是一個塑膠的時代，各種塑膠產品充斥於我們的日常生活中，成爲與人類關係最密切的一種材料，同時這種情況更因爲各種塑膠製造及加工技術的日益進步，更呈有增無已的趨勢。塑膠的材料目前雖然也不斷的有新產品被開發出來，但是因爲用途的廣泛，其本來性質必然不足以應付難以數計的不同用途，因此我們要有種方法來使塑膠性質作適當的修正，以適應各別的特殊目的。這種方法就是我們將在這本書中介紹的——使用添加劑。我們在各種原材料中加入各種不同成分，不同比例的添加劑，便可以將塑膠的固有性質作相當的變化，而得到我們希望的產品。

其實早在聚合物工業 ( the polymer industry ) 發展的早期，人們就已經知道把一些添加劑加到聚合物結構 ( polymer matrix ) 中，以得到某些有用的產品，最初把這種過程叫做“摻和” ( Compounding )，Goodyear 公司在 1839 年使用於橡膠工業，當時是把硫加到原料橡膠塊中以改良其性質。

大約 30 年後，類似的狀況被應用到第一種塑膠產品——硝酸纖維素 ( cellulose nitrate ) 上，當時發現要定形原料必須使用大量的溶劑，而如果加入一些樟腦 ( camphor ) 將可以改良最後產品的韌性 ( toughness )。

### 1.1. 塑膠的性質 ( Basic properties of plastics )

在開始介紹添加劑之前，我們首先介紹一下在談到塑膠產品時所經常要注意的一些性質，這些性質概略的可以分爲下列數項：

- (1) 物理性質
- (2) 機械性質

- (3) 熱性質
- (4) 電性質
- (5) 抗力性質
- (6) 其他

每種塑膠材料都有不同的各種性質，而且當它們加入添加劑之後更會使某些性質產生極大的變化。在這裏我們只非常簡單的說明各種性質的意義，至於各種不同材料的性質及各種性質的測定方法讀者可以參閱其他的有關書籍，各種添加劑對性質所可能造成的影響，我們將會在以後各章節分別的說明。

### 1.1.1 一般物理性質

常用的物理性質有三種：

#### (1) 比重與密度 ( Specific Gravity and Density )

密度是單位體積的材料重量，而比重則是該物體和4°C 的水的密度的比值。通常比重和塑膠的價格有體，而且它和結晶度之間有相當關係，可以作為預測結晶度使用。這兩項的值通常均相等，其根本意義雖有不同，却常常代表著相近的意思。

#### (2) 熔融溫度 ( Melting Temperature )

即是使塑膠熔融成為易加工的液態所需要的溫度，它和加工有非常密切的關係。

#### (3) 硬度 ( Hardness )

是指塑膠能抵抗尖硬物體刺戳的能力，它並不代表強度，也不代表抗摩擦力。

### 1.1.2 塑膠的機械強度

#### (1) 抗張強度 ( Tensile Strength ) :

指試樣在試驗時所能抵抗的最大拉張應力，其表示法為psi，主要在說明兩項事實：

- ① 該物質能抵抗的最大拉張應力 ( tensile stress ) 。
- ② 該物質被拉斷時的應力程度。

與此有關的尚有抗張係數 ( Tensile modulus ) 以及伸長率 ( Elongation ) 。

## (2) 抗彎強度 (Flexural Strength) :

指材料對於彎曲應力 (bending stress) 的抵抗力。我們把試樣的兩邊加以支撐，然後在中間施一個力，則該材料所能承受而不產生永久變形或破裂的最大應力，就是該材料的抗彎強度。其抗彎係數 (Flexural Modulus) 則是在該彈性界限內應變和應力間的比率。

通常一件試樣其受力的情形，我們用下圖簡單的表示出來。



圖 1.1 試樣受力的情形

## (3) 抗壓性質 (Compressive Properties) :

材料抵抗壓力 (crushing stress) 的能力，稱為抗壓強度 (compressive strength)，即它所能抵抗而不產生永久變形的最大壓力，通常是用它所能承受的應力除以其橫斷面積。另外，其應力和應變間的比例就是抗壓係數 (Compressive Modulus)。

## (4) 受壓下的變形 (Deformation under load) :

即材料受一定壓力 24 小時所造成的變形有多少。

## (5) 剪力強度 (Shear Strength) :

它有兩種意義：①材料抵抗剪應力 (Shear stress) 的能力。②材料受剪力而失效 (fails in shear) 時的剪力。剪力係數 (Shear modulus)，則是材料在界限內剪應力與剪應變的比值，即  $G = \tau / r$ 。

## (6) 耐衝擊強度 (Impact Strength) :

塑膠材料能夠抵抗落球，擺錘或者其他物體衝擊的能力。

## 1.1.3 塑膠的熱性質

## (1) 熱膨脹係數 (Coefficient of Thermal Expansion) :

塑膠材料受熱後其體積膨脹的速率。

## (2) 熱變形溫度 (Heat Distortion Temperature) :

塑膠材料在一定的負荷下，隨溫度的增加而漸漸變形，當試樣彎曲 0.01 吋時的溫度我們稱為熱變形溫度。它可用來比較各不同塑膠的可使用溫度。

## (3) 軟化點 (Softening point) :

塑膠材料柔軟到可以任意加工時的溫度。測定材料軟化點的方法有許多，因此其值也就因測定方法而異。

## 1.1.4 塑膠的電性質

## (1) 介電強度 (Dielectric Strength) :

介電強度是指塑膠絕緣物質在不漏電的情況下，所能夠承受的最高電壓，常用來作為塑膠材料絕緣能力的指標，單位常用 volts/mil。

## (2) 介電常數 (Dielectric Constant) :

它是指在兩電極板中間放有某種塑膠材料時的電容量，和該兩電極板中間是真空時的電容量的比率。一般介電常數低的塑膠，表示其絕緣性質較好。

## (3) 耗損係數 (Dissipation Factor) :

指介電材料內電能的損失對通過該介電材料的總電能之比率，通常它和介電常數都和電場的頻率有關。耗損係數是代表電場在塑膠中能量的損失，數值愈大，損失也愈大，所損失的能量大多轉變成爲熱能。通常用於高頻率絕緣的塑膠其耗損係數要小，另外介電常數和耗損係數的乘積稱作損失係數 (Loss factor)。

## (4) 電阻 (Electric Resistance) :

代表塑膠對電流的絕緣性質，其單位爲歐姆 (ohm)。

## (5) 弧電阻 (Arc Resistance) :

用標準電弧接近材料表面而在材料中造成通路，產生導電所需要的時間 (用秒計算) 叫做弧電阻。它代表塑膠材料對高電壓低電流的抵抗力。

## 1.1.5 塑膠的抗力性質

## (1) 吸水率 (Water Absorption) :

試樣在特定狀況下它所吸收的水分的重量和原來乾材料的重量比稱爲吸水率。因爲塑膠吸水後性質會變差，因此吸水率是塑膠的重要性質之一。

## (2) 燃燒性 (Flammability) :

塑膠是否容易被引燃稱爲其燃燒性，它有一套固定的測試方法，以

決定它是不燃，自熄或易燃，對於易燃的材料我們另外用每分鐘所燃燒的長度來表示其燃燒率。塑膠通常都是易燃物，要使它具有難燃性必須添加難燃劑才行。

(3) 對化學品的抗力 (Chemical Resistance) :

指塑膠材料能抵抗酸、鹼、溶劑或其他各種化學藥品侵蝕的能力。一般來說，塑膠的抗化學品能力都不錯。

(4) 耐候性 (Weather Resistance) :

塑膠材料長時間使用，它在大氣中對自然環境的抵抗能力，也就是它的耐用持久性。通常因為試驗要費時甚久，均使用耐候性試驗機來加速測驗。

## 1.2 添加劑的定義及分類

( Definition and classification of Additives )

在本書中我們所講的“添加劑”主要是指那些分散在聚合物分子構造中而不會嚴重地影響到聚合物分子結構的一些物質。但是一些經常使用在熱固塑膠系統中的交連劑 (crosslinking agent)，催化劑 (catalyst) 等則不包括在內。

一般我們在分類塑膠材料的添加劑時，都是依照它們獨特的功能加以區分，而不是依照它們的化學分類。在這裏我們把它們先很簡單的區分成幾類之後，再進一步按照各自精確的功能分別歸類，其情形如下：

- |  |   |  |
|--|---|--|
| 1. 幫助加工的添加劑<br>(Additives which assist processing) | } | (1) 加工安定劑<br>(processing stabilizers)            |
|  |   | (2) 潤滑劑<br>(Lubricants)                          |
|  |   | (3) 加工及流動助劑 (processing aids and flow promoters) |
|  |   | (4) 靜凝劑 (Thixotropic agents)                     |
|  |   | (1) 可塑劑或易撓劑 (plasticizers or flexibilizers)      |

- |   |   |                                      |
|---|---|--------------------------------------|
| 2 改變機械性質的添加劑<br>(Additives which modify the bulk mechanical properties) | } | (2) 強化填充材料<br>(Reinforcing fillers)  |
|   |   | (3) 增韌劑<br>(Toughening agents)       |
| 3 降低配方成本的添加劑<br>(Additives used to reduce formulation costs)            | } | (1) 特殊填充材料 (Speculate fillers)       |
|   |   | (2) 稀釋劑和補充劑 (Diluents and extenders) |
| 4 表面性質的變性劑<br>(Surface properties modifiers)                            | } | (1) 抗靜電劑 (Antistatic agents)         |
|   |   | (2) 表面光滑劑<br>(Slip additives)        |
|   |   | (3) 抗磨損添加劑 (Anti-wear additives)     |
|   |   | (4) 抗結塊添加劑 (Anti-block additives)    |
|   |   | (5) 接着助劑 (Adhesion promoters)        |
| 5 光學性質的變性劑<br>(Optical properties modifiers)                            | } | (1) 顏料和染料 (Pigments and dyes)        |
|   |   | (2) 增核劑 (Nucleating agents)          |
| 6 抗老化添加劑<br>(Anti-ageing additives)                                     | } | (1) 抗氧化劑 (Anti-oxidations)           |
|   |   | (2) 紫外線安定劑<br>(U.V. Stabilizers)     |
|   |   | (3) 殺菌劑 (Fungicides)                 |
| 7 其他<br>(Others)  | } | (1) 發泡劑<br>(Blowing agents)          |
|   |   | (2) 防火劑<br>(Flame retardants)        |

### 1.3 添加劑技術上的要求

#### ( Technological requirements of additives )

在這一小節中我們將會介紹添加劑加入塑膠中一些基本的技術要項，包括有相容性( compatibility )，移動性( mobility )遷移及消耗( migration and consumption )，以及使用安全的一些考慮因素，除了一部份牽涉到一些簡單的理論外，大部份仍以簡明的敘述為主。

#### 1.3.1 添加劑的相容性及移動性

##### ( Compatibility and mobility of additives )

不論使用什麼添加劑，最重要的一項要求都是要有效地達到所要求的目的，換句話說，就是要在某一定的經濟水準下達到原來設計的使用目的。而且，加入添加劑以改良某一種性質，往往同時會導致其他性質的變壞，這時我們就必需由添加劑在配方中的總效用來決定取捨。

混合添加劑( Compounding additives )的效果也有賴於它加入聚合物分子結構中的方法是否正確，至於添加劑在聚合物分子結構中的適當實體形式則要由它發揮功效的機構( mechanism )來決定。

如果添加劑的行動是要與系統中所有的分子均彼此互相關互作用，則添加劑分子在聚合物構造中必須要有完全的相容性( 即是在分子階層上完全互溶 )及移動或擴散性。

當添加劑是在一個超分子階層( a supermolecular level )上發揮功用的話，我們便需要添加劑分子完全不相容並且不可移動( total incompatibility and immobility )，也就是說，添加劑的行動必須完全是由它在整體或巨體( macroscopic )上的物理性質所引導。

若我們需要在添加劑和聚合物之間的界面上具有強大的親和力( affinity )的話，我們就需要具有部份相容性( partial compatibility )的材料。而且即使只有少數幾層分子層，我們也最好便在界面處的物理性質能平緩的由聚合物的性質轉變成為添加劑的性質。

添加劑在聚合物成分中的相容性和擴散性，通常我們都是利用“試驗法”( " trial and error " method )來加以評估，而且在未

來這種方法仍將會延用相當時間，主要是因為我們缺乏健全完整的科學方法來作這種估算。目前初步發展的一些用於溶劑／聚合物系統的理論仍然不能有效的運用到一些以聚合物為主要成分的添加劑／聚合物混合系統中。

除此之外，所使用的添加劑種類和它在聚合系統中可能的結合狀況都非常多，而且其組成更是不斷變化，這也是理論上預測不易建立的原因之一。不過在這裏我們仍然準備介紹一些溶液熱力學 (Solution thermodynamics) 的基本原理，以作為評估添加劑和聚合物相對互容性的粗略指導。在這裏我們所作的介紹只是業已非常簡化的綱要。

混合時的熵 (Entropy of mixing)

我們首先建立一個格子模型 (a lattice model)，模型中包括相同大小和形狀的添加劑和聚合物分子，而且它們在格子中的位置可以互換。由波茲曼方程式 (Boltzman equation) 我們可以利用兩個成分的相對體積分率來表示出它的熵 (entropy)

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

其中， $k$ ：波茲曼常數 (Boltzman constant)

$\Omega$ ：添加劑和聚合物分子可能排列的所有數量

如果我們作下面作各項假設：

$n_0$  = 分子的全部數目

$n_1$  = 聚合物分子的全部數目

$n_2$  = 添加劑分子的全部數目

則

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

將 (1-2) 代入 (1-1) 便可以得到

$$\begin{aligned} \Delta S^* &= k \ln \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} \\ &= k(\ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2!) \end{aligned} \quad (1-3)$$



使用史特林近似法 ( Sterling approximation )， $\ln n! = n \ln n - n$ ，再代入 ( 1 - 3 ) 式而得到

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

利用莫耳體積分率 ( molar volumetric fractions )，我們設

$\varphi_1 = n_1 / n_0$ ，為聚合物的莫耳體積分率

$\varphi_2 = n_2 / n_0$ ，為添加劑的莫耳體積分率

上而的方程式又可以轉變成：

$$\Delta S^M = k [ n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_0 - n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln n_0 - n_2 \ln \varphi_2 ]$$

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 )

混合熱可以利用內能的改變 ( $\Delta E_{1,2}$ ) 而求得。這種改變就是添加劑和聚合物混合在一起後，其內能和在純態時內能的變化。

這種內能的變化我們可以用下面的公式來表示：

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

其中  $v_1$ ：聚合物分子的體積

$v_2$ ：一個添加劑分子的體積

$\frac{\Delta E^v}{v}$ ：每單位體積的相對蒸發能量

$\left( \frac{\Delta E}{v} \right)^{1/2}$ ：通常我們稱為“溶解度參數” ( Solubility parameter )，用  $\delta$  來表示。