

料 配 膠 塑

李 繼 強 著



料 配 膠 塑

李 繼 強 著

序

塑膠之主要組成爲各種高分子有機物質。此等物質，稱之爲聚合物 (Polymers) 或樹脂 (Resins)。塑者塑性，指物質負荷時，即加工製造過程中，有繼續變形之性質。膠者膠質，爲基本樹脂。目前基本樹脂約僅三十類，少數可以直接成型，大多數需配料成型。此類配料，種類繁多，且對樹脂之和合性，各有不同。故樹脂中必須選和適當配料，才有滿意而理想之塑膠製品。本書所述塑膠配料，內容包括增塑劑，安定劑，紫外光吸收劑，阻燃劑，發泡劑，着色劑，膠殼，抗靜電劑，抗氧化劑，填充料與強化劑，及甲矽烷耦合劑等十一類，闡述其型別，和合性，特殊用途及其加工方法。本書可供專科以上學校化工科系塑膠加工組及高分子化學工程組之教材；而對塑膠工業界及加工業者，當亦有益助。

塑膠工業進步，日新月異，編者才疏學淺，又倉促付梓，遺誤難免。惟本拋磚引玉之意，尚祈先進，不吝指正。

李 繼 強 謹識

民國六十三年七月

塑 膠 配 料

目 次

第一章 增塑劑

1-1	沿 革	1
1-2	作用原理	2
1-3	增塑劑之基本要求	3
1-4	塑 化	8
1-5	增塑劑分類	9
1-6	增塑劑之式別	12
1-7	品質管制	14
1-8	加工製作	15

第二章 安定劑

2-1	聚氯乙烯之變性	17
2-2	硬質 PVC 之安定法	19
2-3	塑化 PVC 之安定法	20
2-4	配方成分	20

第三章 紫外光吸收劑

3-1	吸收劑之選擇	25
3-2	特種用途	25

2 塑 膠 配 料

3-3 紫外光吸收劑市場	27
--------------	----

第四章 阻燃劑

4-1 建築材料	29
4-2 其他材料	29
4-3 阻燃劑類別	30
4-4 磷酸酯	30
4-5 氧化錫	31
4-6 反應阻燃劑	32
4-7 其他外加物	32
4-8 樹脂與阻燃	32

第五章 發泡劑

5-1 物理發泡劑	35
5-2 化學發泡劑	37

第六章 着色劑

6-1 基本着色劑	41
6-2 着色劑之選擇	42
6-3 熱塑性塑膠着色法	43
6-4 粉狀熱固性塑膠着色法	43
6-5 液態熱固性塑膠着色法	43
6-6 熱固性樹脂與着色劑	44
6-7 熱塑性樹脂與着色劑	49

第七章 抗靜電劑

7-1 電荷性質	59
----------	----

7-2	電阻與電荷	60
7-3	反靜電	61
7-4	抗靜電處理後膠件之應用	61

第八章 抗氧化劑

8-1	抗氧化劑之機能	63
8-2	組合抗氧化劑	64
8-3	聚合物與抗氧化作用	65

第九章 膠 殼

9-1	膠殼配合料	69
9-2	製造性質	71
9-3	膠殼施工法	72

第十章 填充料與強化劑

10-1	塑膠配料中之填充料	73
10-2	木 粉	76
10-3	殼 粉	77
10-4	棉 屑	77
10-5	α -纖維素	78
10-6	西沙爾纖維	78
10-7	碎 紙	78
10-8	機織物	78
10-9	黃 麻	79
10-10	角質產物	79
10-11	木質素	79

4 塑 膠 配 料

10-12 豆 粉	79
10-13 合成纖維	79
10-14 碳及碳纖維	80
10-15 石 棉	81
10-16 矽 石	86
10-17 矽藻土	86
10-18 石 英	86
10-19 玻璃片	86
10-20 纖維玻璃	87
10-21 雲 母	91
10-22 白陶土	92
10-23 含氟塑膠	92
10-24 金屬填充料	92
10-25 金屬氧化物及毛絨	93
10-26 碳酸鈣	97
10-27 矽酸鈣	99
10-28 硫酸鋇	99
10-29 陶土纖維	99
10-30 硼纖維	101

第十一章 甲矽烷耦合劑

11-1 耦合機理	106
11-2 熱固性樹脂	107
11-3 熱塑性樹脂	108

附 表

一	熱固性樹脂之機械性質.....	109
二	熱塑性樹脂之機械性質.....	111
三	熱固性樹脂之物理性質.....	114
四	熱塑性樹脂之物理性質.....	116
五	熱固性樹脂之化學性質.....	119
六	熱塑性樹脂之化學性質.....	122

第一章 增 塑 劑

增塑劑 (Plasticizers) 爲塑膠配合料之主要改進劑，尤以乙烯基塑膠 (Vinyl plastics) 爲然，用之以改進製造特性而使產品有所需之性質。

依據 IUPAC 所採用之定義：增塑劑爲一種混合在材料（塑膠或橡膠）中之物質，增進其柔軟性 (flexibility)，加工性 (workability) 或膨脹性 (distensibility)。增塑劑可減低塑膠產品之熔化粘度，轉換溫度，或彈性係數。

通常增塑劑爲有機物質，液體或固體均有之；有時，甚或是另一種塑膠或橡膠。

1-1 沿 革

約在 1868 年 Hyatt 兄弟將樟腦混合在硝酸纖維素中，是爲增塑劑使用之肇始。1920 年苯二甲酸酯 (phthalates) 已經採用，僅限於纖維素樹脂及塗料上之需，惟用量不大。

約在 1930 年 Walde L. Semon 發現硬質不溶 PVC 可溶於一類高沸點溶劑及酯中，受熱至 150°C 時，形成稠粘溶液，冷卻後成爲均質類似橡膠之膠狀物。因此，開始應用塑性 PVC，直至目前約有百分之六十五增塑劑用在此一方面。二次世界大戰前後，乙烯基樹脂發展迅速，增塑劑之應用，也推廣至潤滑劑，液體以及汽油外加物等方面。

1-2 作用原理

增塑劑在塑膠方面應用，有兩個理由：(1)幫助加工製造，(2)使成品有所需之特有性質。有時，降低塑膠加工溫度至實用高度，則增塑劑為必需配合料。其作為加工助劑時，增塑劑有助於降低塑膠之熔化粘度，藉以減少擠出及研壓機等設備之動力消耗，而同時節省操作時間。

含增塑劑之塑膠配合料，具特有性質，如伸延率，常溫及低溫柔軟程度之變化，耐火焰性，恢復力，熱與光之安定性，及降低二次轉換點溫度等。因此，增塑劑不僅是解決塑膠加工製造問題，乃多方面改進聚合物與樹脂之缺陷。

增塑劑之作用原理為減低聚合物分子間引力；即所謂 Van der Waal 引力，此乃聚合物形成硬質結構之原委。聚合物鏈間之引力、強度、與數量視樹脂不同而異。樹脂之具極性原子團強者，如醋酸纖維或尼龍，其間之引力結合強度則大；另一類如聚乙烯，鏈間之引力小，加工製造無需外加物。某些增塑劑在常溫時只使樹脂腫脹，不能分離聚合物間之堅強引力；此種情形下，必須加熱幫助其減低引力，使增塑劑與樹脂互相結合。

增塑劑含極性或溶合原子團 (Solvating Groups) 者，中和 Van der Waal 引力方法約有二點：(1)使聚合物分子物理分離，因而減弱各個鏈之引力強度，(2)以聚合物與增塑劑之鏈取代聚合物與聚合物之鏈，因而減少分子間引力之有效鍵數。此等溶合原子團決定增塑劑之和合性 (Compatibilty)，必須對樹脂有足夠引力，勿使其物系被排擠。增塑劑中重要溶合原子團有酯、磷酸酯、醚、環氧、鹵化物、氫氧基（羥基）及苯環等。其中以酯類最為重要。

表 1-1 製造增塑劑之主要酸與醇

磷苯二甲酐 Phthalic anhydride)	2-乙己醇 (2-Ethylhexyl alcohol)
氯化磷醯 (Phosphorus Oxychloride)	異辛醇 (Iso-octyl alcohol)
己二酸 (Adipic acid)	異癸醇 (Iso-decyl alcohol)
癸二酸 (Sebacic acid)	正丁醇 (n-Butyl alcohol)
壬二酸 (Azelaic acid)	異丁醇 (Iso-butyl alcohol)
油酸 (Oleic acid)	正辛醇、正癸醇 (n-Octyl alcohol, n-decyl alcohol)
硬脂酸 (Stearic acid)	甲酚類 (Creosols)
三苯六甲酸酐 (Trimellitic acid)	三癸醇 (Tridecyl alcohol)
檸檬酸 (Citric acid)	乙醇 (Ethyl alcohol)
苯甲酸 (Benzoic acid)	1-辛醇 (Capryl alcohol)

此為製造增塑劑之最主要酸與醇。

1-3 增塑劑之基本要求

增塑劑物系之選擇，影響聚合物之物性與化性至深，不僅是加工製造，亦影響及於產品之實際應用。其基本要求：

(1)和合性：增塑劑加至聚合物之最大量，不致有相之分離而決定其和合程度。增塑劑之和合性除其對聚合物外，尚關係於配方中其他

成分（如安定劑，潤滑劑，填充料等）及塑膠配合料使用時之溫度。其增塑劑與樹脂之愛力，可由腫脹試驗（Swelling Test）及溶解度變數（ δ ）決定可和合與否。

表 1-2 及 1-3 示聚合物溶解度變數（ δ_p ）值及有機液體溶解度變數（ δ_s ）值：

表 1-2 聚合物溶解度變數 δ_p

聚合物	δ_p
聚四氟乙烯 (Teflon)	6.2
聚乙烯 (Polyethylene)	7.9
聚異丁烯 (Polyisobutylene)	8.1
聚異戊二烯 (Polyisoprene)	8.3
聚丁二烯 (Polybutadiene)	8.6
聚苯乙烯 (Polystyrene)	9.1
聚乙酸乙烯酯 (Polyvinyl acetate)	9.4
聚甲基丙烯酸酯 (Polymethyl methacrylate)	9.5
聚氯乙烯 (Polyvinyl chloride)	9.7
聚乙炔乙二醇對苯二甲酸酯 (Polyethylene glycolterephthalate)	10.7
硝酸纖維 (Cellulose nitrate)	11.5
聚氯亞乙烯 (Polyvinylidene chloride)	12.2
尼龍 6,6 (Nylon 6/6)	13.6
聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile)	15.4

表 1-3 普通溶劑之溶解度變數 δ_s

溶 劑	δ_s
乙醚 (Ethyl ether)	7.4
四氯化碳 (Carbon tetrachloride)	8.6
二甲苯 (Xylene)	8.8
甲苯 (Toluene)	8.9

乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	9.1
苯 (Benzene)	9.2
丁酮 (Methyl ethyl ketone)	9.3
環己酮 (Cyclohexanone)	9.9
丙酮 (Acetone)	10.0
丁醇-[2] (Sec-Butyl alcohol)	10.8
丁醇-[1] (n-Butyl alcohol)	11.4
環己醇 (Cyclohexanol)	11.4
丙醇-[1] (n-propyl alcohol)	11.9
乙醇 (Ethyl alcohol)	12.7
硝基甲烷 (Nitromethane)	12.7
乙二醇 (Ethylene glycol)	14.2
甲醇 (Methanol)	14.5
甘油 (Glycerol)	16.5
水 (Water)	23.4

液體之 δ 值可按下式關係計算之：

$$\delta = [(\Delta H - RT)/(M/d)]$$

式中 ΔH = 蒸發潛熱

T = 絕對溫度

R = 氣體常數

M = 分子量

d = 密度

若 ΔH 為未知時，可按 Hildebrand's 公式計算之：

$$\Delta H = 2.3T_{bp} + 0.020T_{bp}^2 - 2950$$

式中 T_{bp} 為沸點 $^{\circ}K$

因此，聚合物適當溶劑之選擇，應使 $\delta_s - \delta_p = 0$ ，即儘可能選擇溶劑之溶解度變數接近於聚合物之溶解度變數。

聚合物無揮發性，故不能按上述公式計算其 δ 值。此問題有兩種

辦法解決。其一是實驗測定交叉連結之聚合物試樣在溶劑中發生之最大腫脹，而後以溶劑之溶解度變數表示聚合物之 δ 值。其次是由聚合物之結構式及密度藉 Small 氏莫耳引力常數 (Molar Attraction Constants) 表計算之。

表 1-4 莫耳引力常數

原子或原子團	G	原子或原子團	G
$-\text{CH}_3$	214	$-\text{O}-$	70
$-\text{CH}_2-$	133	CO	275
$-\text{CH}<$	28	COO	310
$>\text{C}<$	-93	CN	410
$\text{CH}_2=$	190	Cl	270
$-\text{CH}=$	111	Br	340
$>\text{C}=$	19	I	425
$\text{CH}\equiv\text{C}-$	255	CF_2	150
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	222	S	225
$-\text{C}_6\text{H}_5$	735	SH	315
$-\text{C}_6\text{H}_4-$	658	ONO_2	440
		Si	-38

由此數常數之總和計算 δ 之關係如下：

$$\delta = d \Sigma G / M$$

式中 d 為密度， ΣG 為聚合物每單元中原子及原子團之總和， M 為分子量。例如，計算 PVC 之 δ 如下：

$$d = 1.4$$

$$M = 62.5$$

$\begin{array}{c} \quad -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{rcl} 1 \text{ CH}_2 & = & 133 \\ 1 \text{ CH} & = & 28 \\ 1 \text{ Cl} & = & 270 \\ \hline \Sigma G & = & 431 \end{array}$
--	---

$$\delta = \frac{1.4 \times 431}{62.5} = 9.66$$

此值與實驗數值 9.7 甚為接近。

增塑劑之不和合性，可藉其製成膠布曝露於空氣、日光、某類液體或低溫而發生滲出作用表示之。此增塑劑之滲出作用係相之分離表示，配合料表面呈現潤溼，油性或皮膜粘性等現象。

又不和合性之其他信號為不能研壓成連續性均勻塑膠布膜，即製成膠布經摺疊後產生雲狀花紋，容易撕破。

(2) 效率 增塑劑之效率乃一定量增塑劑加至聚合物中而使其某一性質（柔軟性，硬度，張力係數，低溫脆點，二次轉換溫度等）受改變之程度。增塑劑之效率並無絕對數值，不同增塑劑之相對效率，視所用測定效率之聚合物性質而定。

測定效率方法有二：一為硬度計（Shore Durometer）硬度測定。一為 100%之張力係數測定（如 1,500 psi 張力，100%伸長率為標準張力係數，而比較之）。

無論常溫或不在常溫時，增塑劑應有良好效率。

(3) 耐久性 耐久性乃塑膠於常溫或較高溫下在空氣、真空或液媒中老化時保持增塑劑之測定。塑膠在使用時期性質應保持不變，故增塑劑在配合料中之保持，甚為重要。

影響增塑劑之耐久性因素甚多，其最重要者為揮發性，棲移（migration），老化，及化學鈍性。

(a) 揮發性乃指增塑劑抵抗自樹脂中揮發之能力。揮發性與沸騰點及蒸氣壓力有關，惟非絕對如此。增塑劑與配合料之相互溶合作用，亦為不揮發因素。例如，磷苯二甲酸二丁酯（Dibutyl phthalate）在聚乙酸乙烯酯（Polyvinyl acetate）中揮發性低，然而在聚氯乙烯（Polyvinyl Chloride）則揮發性太大。蓋極性較大之聚

8 塑 膠 配 料

乙酸乙烯酯容納極性較大磷苯二甲酸二丁酯優於極性較小之聚氯乙烯。增塑劑之分子量增大，通常是揮發性減小。

(b) 棲移者乃指增塑劑抵抗自塑膠配合料轉移至與其接觸物質（如塗料表面）之能力。

(c) 塑化物質經久使用，則耐老化性質非常重要。

(d) 增塑劑對於其接觸物質以及塑膠配方中任何成分應具鈍性。又塑化物質常與液體材料，如水、油、肥皂水或溶劑等接觸，故其耐萃取性亦屬重要。

(4) 經濟因素 增塑劑之價格與採用價值均為擇選條件。

(5) 熱與光之安定性佳 增塑劑應在加工製造溫度時及實際使用情形下具良好熱之安定性。塑膠製品常作戶外使用，故增塑劑之良好熱安定性及耐天氣性均亦重要。

(6) 容易混合，容易製作 增塑劑之選用，宜以容易混合，具優良製造效率者為要。如是者可增加生產，降低製造成本。

(7) 生理上鈍性 增塑劑混合配合料中應不失其原有化性，即在物系中有其生理上性質。增塑劑之選擇，應具(a)能保持原色不變，(b)無氣味，(c)無毒性，(d)對皮膚無刺激性。

(8) 特種性質 增塑劑在應用上所需特種性質(a)抗焰(b)低溫性佳(c)電性佳(d)抗細菌(e)耐污。

以上所列要求，不可能任何一種增塑劑均兼具之。大多數配方係由各種增塑劑組合而得，以達成產品最優性質。

1-4 塑 化

增塑劑塑化可分為二類：(1)內塑化 (Internal Plasticization) (2) 外塑化 (External plasticization)。

內塑化是以適當空間原子團介入聚合物鏈上而改進聚合物構造，且成爲聚合物之一部份。如第二單體 (monomer) 藉共聚而介入聚合物結構中，或藉接枝技術 (Grafting technique) 而介入聚合物支鏈上。其結果使聚合物結構較不規則，鏈之密接更形困難。如是者聚合物軟化而降低二次 (或玻璃質) 轉換溫度。乙烯—乙酸乙烯酯共聚物 (Ethylene-Vinyl acetate copolymer) 即爲內塑化之一例。

外塑化是增塑劑加至聚合物中，成爲均勻混合物。增塑劑可能是液體，固體，或另一種聚合物。藉溶劑之萃取可證明二者僅係物理之混合。

1-5 增塑劑分類

增塑劑分類法有三：(A) 一次增塑劑及二次增塑劑，(B) 特殊作用之增塑劑，(C) 依化學成分分類。

(A) 增塑劑與樹脂之和合程度變化範圍甚廣。其在塑化成分中經彎曲，久置或加速老化試驗而不致滲出者，謂之一次增塑劑 (Primary plasticizers)。其在同樣情況具有限和合性者，謂之二次增塑劑 (Secondary plasticizers)。

一次增塑劑亦可稱之爲樹脂之活性溶劑。一般溶劑溶解樹脂，而增塑劑則溶合樹脂，尤以在較高溫時爲然。因此，一旦藉熱壓或先溶於揮發性溶劑中而後將溶劑除去使樹脂分散在增塑劑中；所謂增塑劑爲活性溶劑，即使樹脂保持在混合溶液中成爲永久均質之分散故也。

二次增塑劑比較不溶於樹脂，和合性有限。其與樹脂配合超過某一濃度時，滲出多，表面呈粘性。二次增塑劑與一次增塑劑可共同使用，或作爲一次增塑劑之部分代替物，使成品有所需效果而不致影響其機械性太甚。如此滲和目的爲改進低溫性質，電性，或降低成本。