

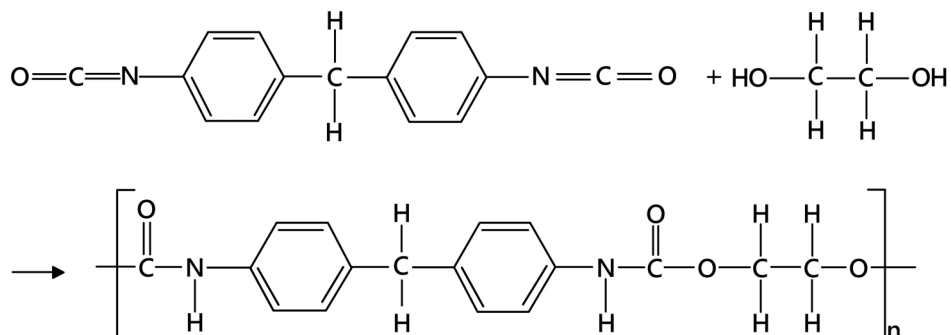
永續化學與生活—

# 塑膠製品的添加劑

劉廣定

**聚**合物 (polymer) 是指分子量很大，由許多個相同或不同的結構單元 (structural unit) 以共價鍵結合而成之化合物，又稱為高分子 (macromolecule)。由幾個 (10 個以內) 或幾十個 (100 個以下) 結構單元組成者，特稱為寡聚物或低聚物 (oligomer) [註一]。聚合物可分兩類：一是只含相同結構單元 (稱為「單體」) 聚合物，稱為同元聚合物 (homopolymer)；另一是含二或多種結構單元的聚合物，稱為共聚物 (copolymer)，例如聚胺甲酸酯 (PU，圖一)。

有些聚合物或高分子若結構單元總數或排列方式的差異不多時，其性質變化不大，如天然橡膠及人工合成的聚乙烯等；但另一些則是性質隨結構單元總數或排列方式不同而有顯著差異，如蛋白質及核酸等。今只簡介由前一類聚合物製成塑膠中所含的添加劑。

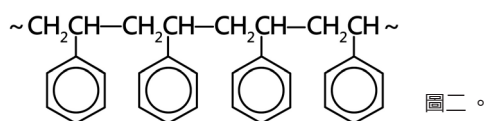


圖一。

## 塑膠

塑膠是指以人工合成的有機高分子聚合物，加入適量塑化劑、安定劑、阻燃劑等配料，經受熱後冷卻時可以加工塑造成型的材料，又稱為塑料。依其熱性能和加工性能，可分為兩個類型：

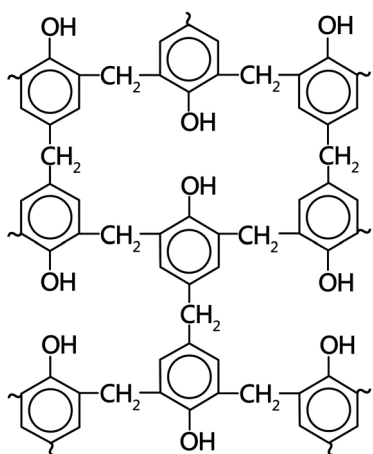
一、受熱後固化又可再軟化並可反覆加熱成型的「熱塑性塑膠 (thermoplastics)」，一般而言，聚合物為可以含分枝的鏈狀結構，如聚苯乙烯 (圖二) 等。



圖二。

二、受熱固化定型後不能再加熱軟化或熔融成型的「熱固性塑膠 (thermosets 或 thermosetting plastics)」，一般而言，聚合物為網狀結構，如酚醛樹脂 (圖三)。

為了生產具有某些特殊性能以合乎需求的塑膠製品，須用一些配料即是所謂的「添加劑 (additive)」，故大多數塑膠都混用添加劑。添加劑的平均含量是聚合物重量的 20%，某些電子應用之塑膠甚至超過 50%。添加劑約有 30 種，限於篇幅，以下只簡介一



圖三。

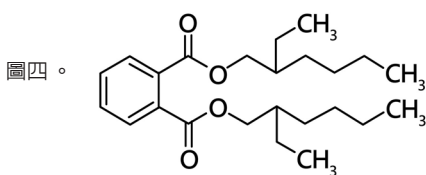
些重要的〔註二〕。

## 改善功能的添加劑

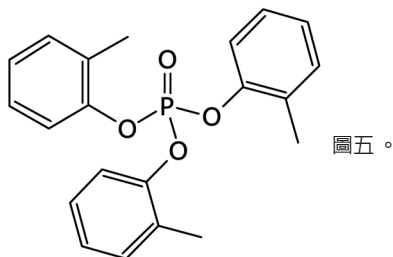
添加劑大致可分改善功能與防止劣質化兩類。改善功能的主要有以下各種：

### 一、塑化劑 (Plasticizer)

塑化劑乃用以改良塑膠的流動性，使其易於加工塑造，並可減低成品之脆性。例如聚氯乙烯 (PVC) 塑膠的性質隨塑化劑含量的多寡變化很大。1860 年代發明的「賽璐珞 (celluloid)」即是在硝化纖維素中加入樟腦為塑化劑所製成的第一種人造塑膠。常用的塑化劑有鄰苯二甲酸酯 (如鄰苯二甲酸二異辛酯 DOP, 圖四) 及磷酸的酚酯 (如磷酸三甲苯酚酯 TCP, 圖五)。(請參考本刊 42 卷第 7 期〈撥雲見月一起雲劑和塑化劑〉一文)



圖四。



圖五。

### 二、填充劑 (Filler)

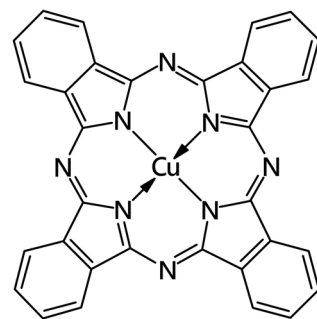
使用填充劑之主要目的為降低塑膠成本及改良塑膠性質。木屑被用做酚樹脂 (phenolic resin) 及其他熱固性樹脂的填充劑以降低成本。雲母與石棉可加入熱固性樹脂中以增加塑膠的耐熱性。有時亦能改善塑膠的機械性質，如可用長玻璃纖維加強環氧樹脂機械性質，故亦有補強劑 (reinforcing agent) 之作用。

### 三、生色劑 (Colorant)

在塑膠中加入染料或顏料，可使無色之塑膠變為有色與不透明，以符合特殊用途，或增加美觀。例如酞青藍 (phthalocyanine Blue, 圖六) 為藍色顏料，二氧化鈦為白色顏料，碳黑 (carbon black) 為黑色顏料。碳黑又能吸收紫外線，故也具有安定劑 (見下文) 的功能。

### 四、潤滑劑 (Lubricant)

有些分子量較低的化合物難溶於聚合物，但有降低聚合物的黏性 (viscosity) 的功能，又會在加工過程中滲出表面，使其表面潤滑並能降低塑膠成品的附著力而使其易於脫離模具。蠟質、硬脂酸 ( $C_{17}H_{35}CO_2H$ ) 的鹽、酯或醯胺為常用的潤滑劑。

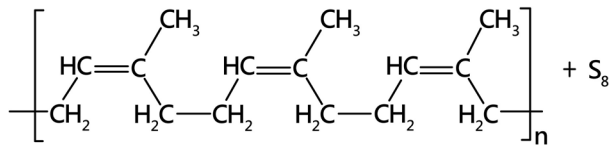


圖六。

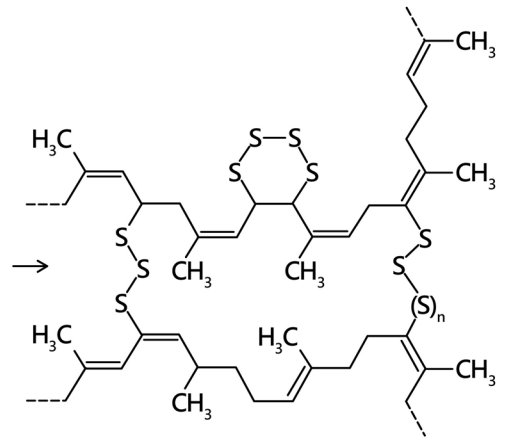
### 五、硬化劑 (Curing agent)

加入某些化學品能使原來為鏈型聚合物變為交聯的熱固性塑膠。1839 年固特異 (Goodyear) 發現硫黃使天然橡膠 (聚異戊二烯) 交聯而硬化 (圖七) 是開創人工塑膠製品勝過天然之首例。其他含硫化合物也有此作用，如 2- 氫硫苯并噻唑 (圖八)。

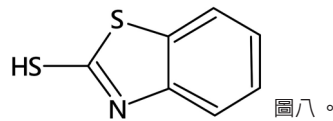
又如苯乙烯可溶解於不飽和聚酯中，藉  $C=C$  加成可用來交聯低分子量不飽和聚酯，



圖七。



使其交聯。

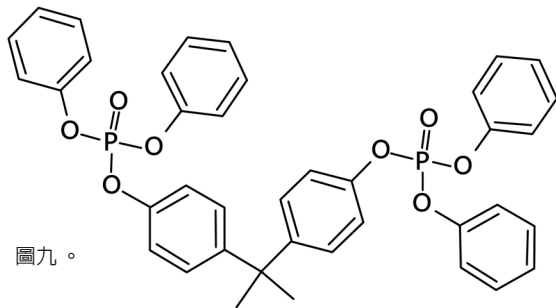


圖八。

### 六、阻燃劑 (Fire retardant)

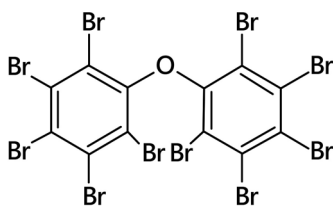
建材，家俱用塑膠必含阻燃劑以降低萬一火災發生時的損失。阻燃劑為本身不易燃燒，或遇火分解為吸熱反應的物質，且燃燒產物不助燃。大致可分為含氯、溴的有機鹵素類，含磷類，及無機化合物類如氫氧化鎂、氫氧化鋁與銻之氧化物  $Sb_4O_6$  等。

含磷類阻燃劑有聚磷酸銨酯及有機磷酸酯如 bisphenol A diphenyl phosphate (BADP, 圖九) 和上文所介紹的 TCP 等。



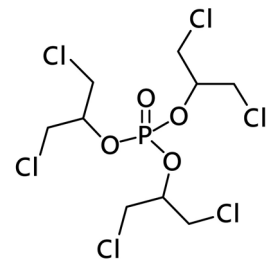
圖九。

鹵素類阻燃劑常用的是含溴之四溴雙酚-A (tetrabromobisphenol A, TBBPA) 與十溴聯苯醚 (decabromodiphenylether, decaBDE, 圖十) 等，也有些常用的阻燃劑是兼含鹵素與磷的，如三 (1,3- 二氯 -2- 丙基)



圖十。

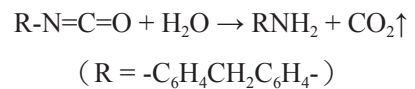
磷酸酯 (圖十一)，簡稱 chlorinated tris。



圖十一。

### 七、發泡劑 (Blowing agent)

製造泡膠 (foamed plastic) 時須用受熱時可藉化學反應或氣化而產生氣體的發泡劑。例如，製造聚胺甲酸酯 (圖一) 所含過剩異氰酸酯 (isocyanate) 與水反應產生二氧化碳。



由此可製成 PU 泡棉，即俗稱之軟泡膠。

聚苯乙烯泡膠的製法一般是將揮發性烴類如庚烷 (heptane) 溶於聚合物中，先製成聚苯乙烯小珠，再將小珠放在模具中受熱，液態烴類氣化。使小珠膨脹而互相擠壓形成泡膠，常用以製造飲料杯及包裝用襯墊物。

### 八、靜電防止劑 (Antistatic agent)

一般塑膠是不易導電的絕緣體，電阻係數甚大，故易吸附電荷而帶電，附著大氣中

之灰塵危害成品、甚至可能使電子零件發生斷路。可加入離子性界面活性劑（參閱本刊 2013 年 4 月號頁 315）為靜電防止劑，以防止食品包裝膜，家電產品外殼、容器、玩具、餐具等，產生靜電而吸附灰塵。也可達到改善作業效率、如提高印刷速度等目的。

## 防止劣質化的添加劑

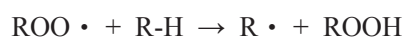
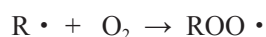
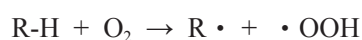
為防止聚合物因氧化，受熱及光反應而發生劣質化（degradation），須摻入某些安定劑（stabilizer）。安定劑約可分為下列幾類。

### 一、熱安定劑（Heat stabilizer）

塑膠受熱多會分解，例如 PVC 的熱分解產物 HCl 能催化 PVC 繼續分解。鉛鹽、或有機錫化合物等能與 HCl 反應而阻止其催化作用，故可作為 PVC 的安定劑。

### 二、抗氧化劑（antioxidant）

防止聚合物氧化的安定劑稱為抗氧化劑。氧分子是一雙自由基（biradical），氧化反應乃經自由中間體進行，如：

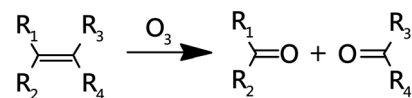


R· 可以分解，再結合，或繼續進行上述連鎖反應使塑膠變質。能優先與此等自由基作用，以中斷連鎖反應的即是抗氧化劑。常用的有機抗氧化劑有芳香胺與高阻礙性酚類化合物如

2,6-二第三丁基-4-苯甲酚（圖十二）。無機物如碳黑，因含自由基，也有抗氧化劑的作用。

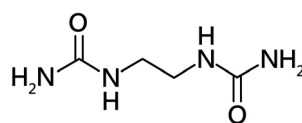
### 三、抗臭氧劑（Antiozonant）

由於地球表面之紫外線含量日增，空氣中氧分子與紫外線作用產生臭氧（O<sub>3</sub>）之量也增多，目前



圖十三。

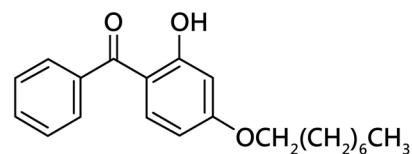
平均約 0.6 ppm。臭氧易將 C=C 打斷（圖十三），因此，含 C=C 的塑膠中宜加入能優先與臭氧反應之抗臭氧劑，如對-二苯胺（phenylenediamine）及其衍生物，或伸乙二脲（ethylene diurea，圖十四）等以防止塑膠劣質化。



圖十四。

### 四、紫外線安定劑（UV-stabilizer）

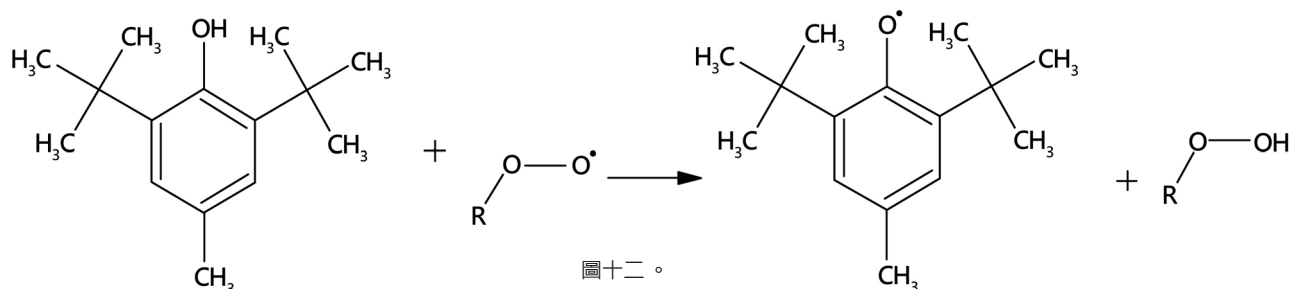
使用於戶外的各種塑膠（聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等）須摻入能吸收 280~400 nm 紫外線的光安定劑，如阻礙性胺類或 2-羥基-4-辛氧基二苯酮（圖十五）以避免長期曝露在陽光下所引起的劣質化作用。安定劑吸收約相當於



圖十五。

70~100 kcal/mole 能量的紫外線升高能階後可將此能量以熱或較長波之光能釋出。

## 添加劑之製造與永續化學

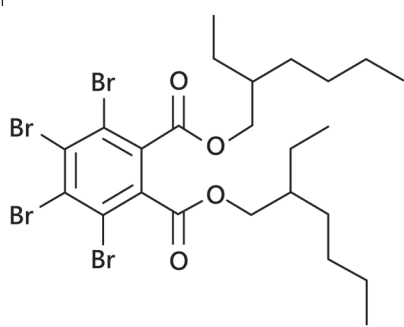


圖十二。

上述各類添加劑皆由化學方法製成，依據永續化學合成之準則，無論是發展新產品，或改進舊製程，都朝向「減少」或「降低」成本（cost）、能源（energy）、環境汙染（environmental impact）、毒害（hazard）、非再生性（non-renewable）、冒險（risk）和廢棄物（waste）等為目標。節省製程時間、人力和縮減設備所佔空間也都是設計時應思考之因素。另一發展趨勢乃從可再生性資源尋找可用為添加劑的化合物。近年來不斷有新的進展與發明。

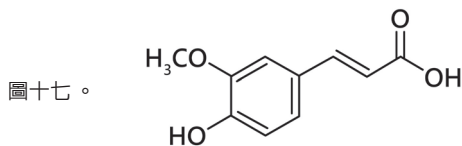
例如道氏化學公司將二氧化碳廢氣純化後用為製造聚苯乙烯泡膠的發泡劑，獲得美國環保署 1996 年第一屆「永續化學挑戰獎」

的「反應條件獎」。又如多種常用的含鹵素阻燃劑本身有毒性或具致癌性，燃燒後產物也有毒性或致癌性。近來，漸多使用無毒或毒性低的阻燃劑如 3,4,5,6- 四溴鄰苯二甲酸



圖十六。

二異辛酯（TBPH）（圖十六）〔註三〕。又，近年來發現許多植物的種子和細胞壁含「阿魏酸」（ferulic acid，圖十七）能吸收 280~320 nm 紫外線，有紫外線安定劑的效能。



圖十七。

## 添加劑造成的汙染

一般的添加劑與聚合物分子之間沒有發生化學結合，因此隨著時間，添加劑分子會慢慢洩逸而出。一般而言，溫度愈高洩逸的愈快，與其他物質接觸時也可能因溶解或吸附作

用而洩逸的愈多。換言之，塑膠製的器材都可能因添加劑洩逸而汙染所接觸的物質。隨塑膠製品之愈普遍，檢驗分析儀器之愈靈敏，人們應密切關注塑膠添加劑造成的汙染。

就食品而言，塑膠容器內盛裝的及保鮮膜覆蓋的食材、佐料、食品、飲料等均有為洩逸的添加劑所汙染之可能。接觸時間愈長或溫度愈高，則遭汙染之機率愈大。實際上，塑膠容器內可能含有微量之聚合物單體或低聚物，也有洩逸出的可能。故塑膠容器及保鮮膜皆不宜在高溫下使用，室溫也不宜長久使用。

藥物，特別是內服、注射及眼用藥在塑膠容器及藥包內也有可能受洩逸的添加劑汙染。幾年前已發現醫藥用和實驗用塑膠器材會有微量汙染物，對於製藥工業和奈米科技發展皆相當重要〔註四〕。

添加劑汙染之藥品，食品有礙人體健康，必須銷毀。這都是浪費資源，也是永續發展世界所應避免的。

註一：尚無一致的定義，但採用前者的較多。

註二：（1）*Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 8, Chapter 14, 2012, Elsevier. （2）*Carraher's Polymer Chemistry*, 8th ed., Chapter 15, 2011, CRC Press.

註三：*Chemical and Engineering News*, Oct. 29, 2012, pp.27-41

註四：*Chemical and Engineering News*, Aug. 31, 2009, pp.11-15

劉廣定

台灣大學化學系名譽教授