

PVC 用環保型 鈣鋅安定劑介紹

南亞研發中心 特用化學品二組

前言

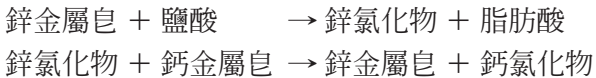
聚氯化乙烯樹脂 PVC 被加熱到約 190°C 高溫時即起分解而變黑，若預加少量的金屬有機鹽類，則可改善此現象，這種可增加塑膠對熱安定的添加劑稱為熱安定劑。安定劑種類繁多，本文僅就金屬皂之鈣鋅安定劑部份加以介紹。鈣鋅系安定劑之耐熱性雖較其他類型的安定劑差，但是對人體及環境的安全性非常高。在環境保護需求下，環保型鈣鋅系安定劑必須不能含有丙二酚、酚、壬基苯酚及 Cd、Ba、Pb 等金屬鹽類化合物，可運用在會接觸人體的製品，如乳膠手套、桌墊、文具用品、兒童玩具、嬰兒車等，還有食品包裝材料或加工設施，以及醫療有關產品，如血袋、點滴管件等市場，成長潛力很大。

1. 金屬皂安定劑的熱安定機構

為達到 PVC 樹脂熱安定性效果，金屬皂安定劑配方內通常必須合併兩種金屬皂。因為 PVC 樹脂於 100°C 以上長時間加熱即有少量鹽酸游離出而開始分解，第一種金屬皂必需能立即將鹽酸或游離氯予以吸收、反應轉變成金屬氯化物，不再具有催化 PVC 樹脂繼續分解的能力。然而某些金

屬氯化物在 PVC 樹脂內累積到一定的濃度後，仍舊會繼續誘使 PVC 樹脂的分解，此時需要第二種金屬皂與第一種金屬皂吸收鹽酸所形成的有害金屬氯化物反應並予以消耗掉，轉變成另一種無害的金屬氯化物，達到全程保護 PVC 樹脂的效果。在加工上第一階段是立即有效的吸收鹽酸，顯現出優異的初期著色性。第二階段是把吸收鹽酸之後所形成的酸性金屬氯化物轉變成無害的金屬氯化物，此提供理想的後期著色性。

一般常用之鈣鋅安定劑中之鋅金屬皂在 PVC 樹脂加熱成型過程中與鹽酸反應所產生的氯化鋅本身酸性還是很強，倘若累積了太多的氯化鋅時，會加速 PVC 樹脂的分解，此種初期樹脂變黑的現象被稱為“鋅燒”。而鈣的氯化物因為不具有酸性，所以即使濃度長時累積也不會誘使 PVC 樹脂發生劣化。金屬皂鈣鋅安定劑反應機構可以簡略表示如下：



2. 金屬皂單品的物理性質

金屬皂為有機酸的金屬鹽類，其熔點高低是能否當做液體安定劑的重要參考，金屬含量則攸關耐熱性的好壞。此外相容性、滑性、透明性、耐候性、黏度安定性和機面析出等加工物性，則是取決於非金屬部份的有機酸根的碳數多寡。鈣、鋅金屬皂單品的基本性質如下表：

(a)鈣鋅金屬皂的物理性質：

中文名稱	化學式	熔點	金屬含量
硬脂酸鈣	$\text{Ca}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	150°C	6.6%
硬脂酸鋅	$\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2$	125°C	10.3%
辛酸鈣	$\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	液態	12.3%
辛酸鋅	$\text{Zn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$	液態	18.5%
癸酸鈣	$\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO})_2$	液態	10.5%

(b)有機酸根碳鏈的影響：

碳數小於 10	碳數大於 10
例如：辛酸、癸酸	例如：棕櫚酸、硬脂酸、油酸
金屬皂多為液體	金屬皂多為固體
耐熱性較好	滑性較好

3. 鈣鋅安定劑組成

液態鈣鋅安定劑的製造，一般都先使用不同比率的有機酸與金屬鹼合成，並添加介面劑、溶劑等各種助劑製成鈣、鋅液態中間體。由於涉及液體金屬皂、固體金屬皂與介面劑、溶劑間之溶解性，除了必須注意各不同酸間的比率，甚至選取二種以上的介面劑做調整，避免經時沉澱產生。在實用上鈣、鋅液態中間體必需與介面劑、溶劑、抗氧化劑等調配成液體綜合安定劑以適合不同加工製程的需求。

市面上的環保型鈣鋅系安定劑以液體為多，其熱安定功能是合併了各種添加劑的整體表現。液體綜合安定劑之中各金屬皂的真正含量多半都在 20% 以下，金屬含量約 5% 左右。其他成份則是環氧系熱安定劑、亞磷酸酯系的抗氧化

劑、有機熱安定助劑、滑劑、溶劑和介面活性劑。另固體綜合安定劑之中金屬皂的含量通常超過 60%，金屬的有效含量可達 20% 左右，再依需要輔以滑劑和抗氧化劑，如：I-1010、I-1076、Dibenzoylmethane、Stearoyl Benzoyl Methane 等有機安定助劑。

環保型液態鈣鋅安定劑組成，除了必須是有關當局認可的原料外，仍要考慮 PVC 加工時是否會產生不安全物質。例如 Tris (nonylphenyl) Phosphite 是一種非常好用的抗氧化劑，但與鹽酸作用後會有產生 nonylphenol (壬基苯酚)，其具有強烈的親脂性，在環境中不易分解，且其化學結構與動物及人類的雌性激素相似，一旦進入動物及人體體內會干擾內分泌的正常生理作用。1999 年的研究發現，壬基苯酚會降低人體攝護腺對男性賀爾蒙的代謝，對男性的生殖能力及健康狀況的確造成嚴重威脅。聯合國環境計畫 (UNEP) 已將其列入「持久性毒物清單」，正式納入國際間毒物列管。國內衛生署已於 2007 年公告清潔劑中壬基苯酚含量 0.1% 以下才可銷售。

以下針對液體綜合安定劑中環氧系及亞磷酸酯系之添加助劑加以說明。

3-1. 環氧系熱安定劑

環氧系熱安定劑最常使用是環氧大豆油。環氧大豆油併用亞磷酸酯系抗氧化劑會有相乘效果，可增加鈣鋅系安定劑之耐熱性和滑性、透明性。環氧大豆油的品質主要取決於環氧值與碘價，市面上產品其環氧值都在 6 到 7 之間，環氧值越高，熱安定也越好，其熱安定作用有二：

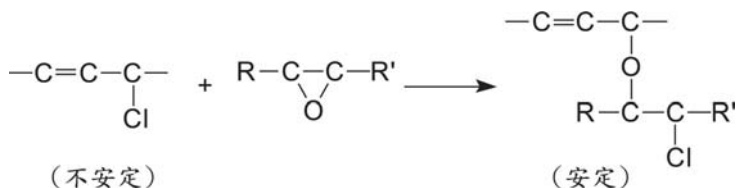
* 第一是環氧大豆油把鹽酸吸收並轉變成無害的氯化物。

環氧大豆油吸收 HCl 的過程



* 第二是環氧大豆油和 PVC 樹脂上異常的部位發生化學反應，將 PVC 樹脂上雙鍵位置旁容易引起劣化的氯原子予以隔離。

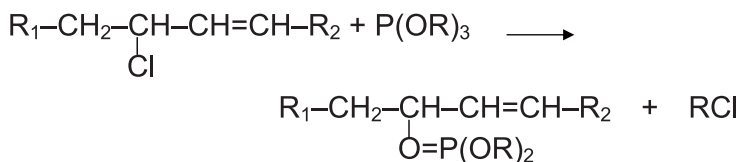
環氧大豆油與 PVC 樹脂上異常結構作用



3-2. 亞磷酸酯系抗氧化劑

亞磷酸酯系抗氧化劑可防止 PVC 中的可塑劑氧化，單獨使用時不具有充分安定化作用，與金屬皂安定劑併用時，有良好的相乘效果。亞磷酸酯能改善製品的初期著色性，製品外觀可呈現好的光澤。液體安定劑之中大多摻配 1~2 種亞磷酸酯系抗氧化劑，含量介於 20~30% 之間，其熱安定的作用有三：

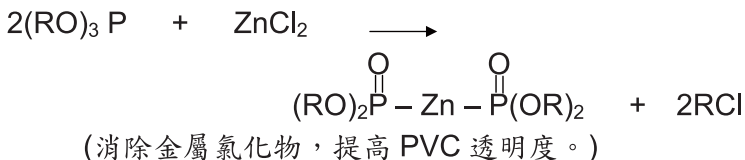
a. 不穩定 Cl 原子之置換反應：



b. HCl 之捕捉：



c. ZnCl_2 金屬氯化物捕捉：



4. 鈣鋅安定劑的應用

由於金屬皂安定劑與 PVC 樹脂相容性問題，大部份都不適用於硬質製品，較適用於軟質或半硬質製品。軟質或半硬質 PVC 製品內因為含有相當比例的可塑劑，因而使 PVC 樹脂之溶解度參數範圍變廣，金屬皂安定劑發揮的空間隨之增加。

4-1. PVC 潔美膠膜加工

液態鈣鋅安定劑使用在食品包裝用膠膜，其主要著眼在人體安全性，必須考慮使用時組成物不會與食品發生化學反應，且接觸後亦不會產生不安全的化合物，因此添加劑的篩

選相當嚴格。另為使膠膜對接觸物體表面具有黏著性，一般都會讓可塑劑稍微析出表面，除了選用有關當局認可的加工原料外，還必須控制膠膜經正庚烷萃出量在 150 ppm 以下才能符合各衛生單位的檢測標準，因此配方組成須精密計算。

南亞潔美膠膜加工方式是 T-die 押出淋膜，除塑化劑使用己二酸二異壬酯 (DINA)，符合美國食品藥物管理局 (FDA) 21-178-3740 法規外，亦開發出適合 T-die 加工用液體鈣鋅安定劑 LCX-066M，其不含丙二酚、酚、壬基苯酚。除加工配方組成取得日本 PVC 食品衛生協會 (JHP) 認證外，膠膜品質亦符合國內行政院衛生署規範。

4-2. PVC 乳膠手套加工

液態鈣鋅安定劑使用在 PVC 乳膠手套加工，特別要求安定劑與 PVC 乳化粉、可塑劑等在攪拌成糊劑時能相容不沉澱。因乳膠手套加工是利用手模浸入糊劑中沾料後，再進入烘箱中高溫烘烤成型，製程時間僅數分鐘，若糊劑成份分散不均將造成手套成型異常。品質要求為高溫耐熱性、脫模容易及膠膜中不能有針孔形成。特別是針孔品質 (百雙手套中多少支手套有針孔) 狀況，來區分為一般級或醫療級，售價差異很大。

以往多數的 PVC 乳膠手套業者塑化劑係使用鄰苯二甲酸二異壬酯 DINP，對安定劑的安全要求亦較不嚴苛。隨著環保需求，南亞塑膠公司已發展出非鄰苯二甲酸酯的可塑劑系統，因此液態鈣鋅安定劑也配合開發出環保型規格，如液體鈣鋅安定劑 LCX-40P (不含有丙二酚、壬基苯酚) 及液體鈣鋅安定劑 LCX-40K (不含有丙二酚、壬基苯酚、酚)。

4-3. PVC 軟質膠布

PVC 軟質膠布加工是利用萬馬力機混煉後再經軋輪機壓延成型，對安定劑的要求是：初、中期之著色、透明度，以及後期耐熱性要優良。該膠布可再加工製成文具、兒童玩具、桌墊…等接觸人體的商品。與手套發展趨勢類似，依環保需求，南亞塑膠公司亦已發展出非鄰苯二甲酸酯的可塑劑系統，液態鈣鋅安定劑亦配合開發出不同環保型規格，如液體鈣鋅安定劑 LCX-12C (不含有丙二酚、壬基苯酚) 及液體鈣鋅安定劑 LCX-12K (不含有丙二酚、壬基苯酚、酚)。

5. 結語

在環保法規的限制下，鉛系、鎘鋇鋅、鋇鋅等安定劑的需求量已呈現負成長，而複合類如 Ca/Zn 安定劑，及有機錫安定劑的需求量則逐漸增高。2009 年有機錫系熱安定劑占 38% 為最大，其次為混合金屬皂熱安定劑 32%、鉛系熱安定劑 27%、有機熱安定劑 3%。隨著環保需求日益擴大，環保型無毒鈣鋅系安定劑的產品除可以取代非鈣鋅系金屬皂安定劑外，且因有機錫系安定劑在產品含量及加工過程，陸續將有使用限制，所以對有機錫系安定劑的商品市場亦能逐漸擴展。

有機錫系安定劑使用限制，在產品含量方面，依據歐盟委員會 2009.05.28 公佈，自 2012.1 月起市售產品中，有機錫安定劑之二丁基 DBT (Di-Butyltin)、二辛基 DOT (Di-Octyltin) 含量皆不得超過 0.1 wt%。另外日本 Sony 及 Panasonic 二家公司更進一步規範自 2011.7 月起全部禁用

DBT 與 DOT。加工過程方面，在膠布機加工時使用甲基錫系安定劑會產生三甲基氯化物，其易揮發且具強毒性，會造成人員及環境危害，需管制三甲基氯含量必須在 0.1 wt% 以下；建議應用在押出、射出等密閉製程較為安全。

另外配合環保需求 (國內環保署 2011/07/20 公告：DEHP、DBP、BBP、DINP、DIDP 及 DNOP 等 6 種鄰苯二甲酸酯類可塑劑禁止使用於製造 14 歲以下兒童玩具及兒童用品)，軟質 PVC 加工可選用非酸系可塑劑，如南亞 DHEH、南亞 DHIN 以取代一般使用的 DEHP、DINP 等有環境荷爾蒙疑慮的可塑劑。其中南亞 DHIN 與德國 BASF 公司商品 DINCH 類似，但因製程不同，南亞 DHIN 無殘留微量鄰苯二甲酸酯化物的問題 (DINCH 規格：鄰苯二甲酸酯殘存 200 PPM 以下)。南亞塑膠公司開發出的可塑劑 DHIN、DHEH 搭配上上述不同類型的鈣鋅系安定劑，將可滿足客戶對不同產品的需求。