

# Additives

ส่วนหนึ่งของรายวิชา Engineering Materials 2109101

โดย

อ.ดร. อนงค์นาฏ สมหวังชนโรจน์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

ตึก 4 ชั้น 9

# สารเติมแต่ง (Additives)

วัสดุที่ถูกเติมลงไปในเรซินด้วยปริมาณที่น้อยกว่าเพื่อปรับเปลี่ยนสมบัติให้เหมาะสม โดยปกติสารเติมแต่งนี้จะเข้าไปกระจายอยู่ในเนื้อของพลาสติก โดยทางกายภาพ และไม่เปลี่ยนแปลงโครงสร้างสำคัญ ๆ ของพอลิเมอร์

## 1. สารช่วยปรับเปลี่ยนสมบัติเชิงกล (mechanical properties modifiers):

1. สารเสริมแรง (reinforcing agents)
2. Interfacing agents : ทำให้สารเติมแต่งและพลาสติกเข้ารวมกันได้ดี
3. Toughening agents
4. Plasticizers
5. Blowing agents
6. Particulate fillers

2. สารช่วยในกระบวนการผลิตหรือในการแปรรูป (processing aids):
  1. สารหล่อลื่น (lubricants): internal lubricant & external lubricant
  2. Processing stabilizers
  3. Melt flow promoters
3. สารช่วยปรับเปลี่ยนสมบัติของผิวหน้า (surface properties modifiers)
  1. Slip additives
  2. Adhesion promoters
  3. Antiblock additives
  4. Antistatic agents

4. สารช่วยปรับเปลี่ยนสมบัติทางกายภาพ (physical properties modifiers):
  1. Blowing agents
  2. สารหน่วงไฟ (flame retardants)
  3. Particulate fillers
5. สารช่วยปรับเปลี่ยนสมบัติทางแสง (optical properties modifiers)
  1. สีย้อม (dyes)
  2. ผงสี (pigments)
6. สารช่วยป้องกันการเสื่อมสภาพ (antiaging additives)
  1. สารฆ่าเชื้อรา (fungicides)
  2. Antioxidants
  3. UV stabilizers

## แบ่งตามหน้าที่

1. สารตัวเติม (fillers)
2. พลาสติไซเซอร์ (plasticizers) และ softeners
3. สารหล่อลื่น (lubricants) และสารช่วยในการไหล (flow promoters)
4. สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (antiaging additives)
5. สารหน่วงการติดไฟ (flame retardants)
6. สารทำให้เกิดสี (colorants)
7. สารทำให้เกิดฟอง (blowing agents)
8. สารทำให้เกิดการเชื่อมโยง (crosslinking agents)
9. สารช่วยให้เกิดการสลายตัวด้วยรังสีอุลตราไวโอเล็ต (UV degradable)

## โดยทั่วไป สารเติมแต่งควรมีสสมบัติดังนี้

1. ทำหน้าที่ได้อย่างมีประสิทธิภาพ
2. ต้องเสถียร (stable) ภายใต้สภาวะของกระบวนการผลิตต่าง ๆ
3. ต้องเสถียรภายใต้สภาวะของการใช้งาน
4. ต้องไม่เกิดการตกสี (bleeding) และ blooming
5. ต้องไม่เป็นพิษ (non-toxic) และไม่ทำให้เกิดคราบหรือกลิ่น
6. ต้องมีราคาถูก
7. ต้องไม่ทำให้สมบัติของพอลิเมอร์เสียไป

## Bleeding

- สารเติมเต่งนั้นสามารถละลายได้ทั้งในพอลิเมอร์และในวัสดุที่อยู่ข้างเคียง อาจเป็นของแข็งหรือของเหลวก็ได้
- bleeding ทำให้วัสดุนั้นเกิดสีหรือเกิดรอยเปื้อน (contaminate) หรืออาจเรียกว่า migration
- อัตราการเกิด bleeding จะเป็นไปตามกฎของการแพร่ (laws of diffusion) การแพร่จะขึ้นกับ
  - ขนาดของช่องว่าง (hole) ในพอลิเมอร์
  - ขนาดโมเลกุลของสารเติมเต่งที่จะแพร่ออกมา
  - ความเข้มข้นของสารเติมเต่งที่อยู่ในพอลิเมอร์
- การ bleed จากพอลิเมอร์ จะเกิดได้มากที่อุณหภูมิเหนือ  $T_g$  ของพอลิเมอร์ (และอุณหภูมิหลอมเหลวในกรณีที่เป็นผลึก)

## Blooming

- ปรากฏการณ์ของการแยกตัว (separate phenomena) เกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลาย (solubility)
- เกิดเมื่อสารเติมแต่งสามารถละลายได้หมดในพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิของการผลิต แต่ละลายได้บางส่วนที่อุณหภูมิปกติ ทำให้สารเติมแต่งบางส่วนที่ไม่สามารถละลายในพอลิเมอร์ถูกคายออกมาจากสารละลายเมื่อเย็นลง และไปสะสมอยู่ที่ผิวของพลาสติก

# 1. สารตัวเติม (fillers)

## 1.1 สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นผงหรือเป็นเม็ด (particulate filler)

a) **Inert filler** ใส่เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติบางอย่าง

b) **Reinforcing filler**

## 1.2 สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นยาง (rubbery filler)

## 1.3 สารตัวเติมที่เป็นเรซินสังเคราะห์ (synthetic resin)

## 1.4 สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous filler)

a) **Inert filler** ใส่เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติบางอย่าง

ลด die swell เมื่อผ่านกระบวนการ extrusion (สำหรับ PVC)

เพิ่มโมดูลัส เพิ่มความแข็ง

ทำให้พื้นมีสีขาว เพื่อการใส่สีต่อไป

ปรับปรุงสมบัติการเป็นฉนวนไฟฟ้า

ลดการเชื่อมเหนียวติดกัน (tackiness)

ลดต้นทุนการผลิต

ตัวอย่าง แคลเซียมคาร์บอเนต, ไชนาเคลย์, ทัลค์ (talc), barium sulphate

สารตัวเติมมีหลายเกรดเนื่องจาก

1. ขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ย และการกระจายขนาดของอนุภาค  
ขนาดเล็กมาก ๆ จะช่วยเสริมแรง (reinforcement)

2. รูปร่างของอนุภาค และความพรุน (porosity)

China clay (Kaolin) : platelike

ผลึกภัณฑ์มีสมบัติเป็น anisotropic

3. ธรรมชาติทางเคมีของผิวหน้า

Mineral filler มักมีหมู่ที่มีขั้วอยู่บนผิวหน้า เช่น หมู่ hydroxyl ทำให้เปียกน้ำได้ง่าย แต่  
ไม่เกาะกับพอลิเมอร์ ต้องปรับสภาพผิวด้วย stearic acid

4. สารปนเปื้อน

กรวดทรายขนาดใหญ่ : เป็นจุดอ่อนทำให้พลาสติกแตกหักภายใต้ความเค้นได้ง่าย

เศษทองแดง มังกานีส และเหล็ก : เกิด oxidation ได้ง่าย

ตะกั่ว : ทำปฏิกิริยากับซัลเฟอร์ ทำให้ผลึกภัณฑ์เกิดสีได้

## b) Reinforcing filler

ใช้ได้ผลมากกับพวก elastomer หรือ plasticized PVC

tensile strength

vulcanized SBR (styrene butadiene rubber) 3 MPa

vulcanized SBR + carbon black 50 phr (part per hundred) > 20 MPa

ตย. Silica, aluminium hydroxide

### 1.2 สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นยาง (rubbery filler)

HIPS (high impact polystyrene) ใส่ SBR or polybutadiene ใน PS

ใส่ยาง ethylene-propylene ใน PP

### 1.3 สารตัวเติมที่เป็นเรซินสังเคราะห์ (synthetic resin)

### 1.4 สารตัวเติมที่มีลักษณะเป็นเส้นใย (fibrous filler)

## 2. Plasticizers and Softeners

**Plasticization** : กระบวนการเพิ่มความยืดหยุ่นให้กับพอลิเมอร์

**Plasticizer** ใส่เพื่อให้เข้าไปแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้ใช้พลังงานในการหมุนรอบพันธะของโมเลกุลน้อยลง

- เพิ่มความสามารถในการไหล (ลดความหนืด และลด  $T_g$ )
- เพิ่มความอ่อนตัว (softness)
- เพิ่มความสามารถในการดึงให้ยืดออก (extensibility)
- ลดจุดอ่อนตัว (softening point)
- ลด cold flex temperature (อุณหภูมิซึ่งพอลิเมอร์จะสูญเสียความยืดหยุ่นไปหมดเมื่อ  $T < T_{\text{cold flex}}$ )
- ลดความทนแรงดึง และแรงอัด
- เพิ่มความสามารถในการรับแรงกระแทก

## 2.1 external plasticizer

จะถูกผสมหรือละลายอยู่ในพอลิเมอร์

สารที่นำมาใช้ควรมีสมบัติ

1. น้ำหนักโมเลกุลอย่างน้อย 300 เพื่อให้มีจุดเดือดสูง ไม่ระเหยง่าย
2. ค่า solubility parameter ใกล้เคียงกับของพอลิเมอร์ เพื่อให้ละลายเข้ากับพอลิเมอร์ได้ดี
3. ถ้าพอลิเมอร์มีแนวโน้มเกิดผลึกได้ plasticizer ควรมีแรงดึงดูดพิเศษกับพอลิเมอร์นั้น
4. Plasticizer ไม่ควรเป็นของแข็งที่เป็นผลึก ณ อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ควรมีแรงดึงดูดพิเศษกับพอลิเมอร์

## 2.2 internal plasticizer

copolymerization : นำ monomer ที่ homopolymer มี  $T_g$  สูงมา copolymerize กับ monomer ซึ่ง homopolymer ของมันมี  $T_g$  ต่ำกว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีส่วนที่ “แข็ง” และ “อ่อน” อยู่รวมกัน ไม่สามารถแยกจากกันได้โดยการสกัดออก (extraction)

**Softener** นำมันไฮโดรคาร์บอนผสมเข้าไปในยาง เพื่อให้ยางนิ่มลง และแปรรูปได้ง่ายขึ้น<sup>14</sup>

### 3. สารหล่อลื่น และสารที่เกี่ยวข้อง (lubricants and related additives)

Lubricant หรือ lubricating agent

**3.1 สารหล่อลื่นภายใน (internal lubricant)** ช่วยการไหลและลดความหนืดของพอลิเมอร์ที่หลอมเหลว โดยไม่มีผลต่อสมบัติการหลอมเหลวของสารประกอบ

ต่างจาก plasticizer ตรงที่สารหล่อลื่นมีอิทธิพลต่อสมบัติของพอลิเมอร์เมื่อเป็นของแข็งน้อยมาก

**3.2 สารหล่อลื่นภายนอก (external lubricant)** เมื่อใส่เข้าไปในพอลิเมอร์จะไม่ละลายหรือเข้าเป็นเนื้อเดียวกันกับพอลิเมอร์ และในระหว่างกระบวนการแปรรูป จะซึมออกจากสารประกอบพอลิเมอร์มาอยู่ระหว่างผิวของพอลิเมอร์กับผิวของแม่พิมพ์ เพื่อกันไม่ให้พอลิเมอร์เกาะติดกับแม่พิมพ์

สารที่ทำให้ผิวของผลิตภัณฑ์มีความลื่น เมื่อต้องถูกใช้ดูไปบนวัสดุอื่น สารเหล่านี้  
เช่น graphite, molybdenum disulphide

สารถอดแบบ (mold release agent) สารที่ใช้กันมากคือ silicone และ น้ำมัน  
พาราฟิน (paraffin oil)

**Anti-blocking agent** फिल्म LDPE มักเกาะติดกันแน่น (high cohesion) หรือเรียกว่า  
blocking ทำให้ลำบากในการผลิตและการใช้งาน วิธีแก้คือ ใส่สาร anti-  
blocking เช่นผงซิลิกาละเอียด ๆ และยังสามารถเติม slip agent เพื่อลดแรง  
เสียดทานระหว่างชั้นของฟิล์มบาง ๆ เป็นสารประเภท fatty acid amide

## 4. สารป้องกันการเสื่อมสภาพ (antiaging additives)

โครงสร้างของโมเลกุลเปลี่ยนไปโดย

1. โมเลกุลขาดออก (chain scission)
2. โมเลกุลเกิดการเชื่อมโยง (crosslinking)
3. เกิดหมู่ที่ทำให้มีสี (chromophoric group)
4. เกิดหมู่ที่มีขั้ว (polar group) เช่น carbonyl group ใน polyolefin

### 4.1 Antioxidants

4.2 Antiozonants ยางจะถูกโอโซนเข้าทำลายพันธะคู่ที่อยู่บนสายโซ่หลักของพอลิเมอร์

### 4.3 Ultraviolet light absorbers

4.4 Stabilizers ใช้มากกับพอลิเมอร์ที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ เช่น PVC 17

## 5. สารหน่วงไฟ (flame retarders)

แอนติโมนีไตรออกไซด์ ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) ไม่มีสมบัติช่วยดับไฟ แต่ถ้าสารนี้เปลี่ยนเป็นแอนติโมนีออกซีคลอไรด์ ( $\text{SbOCl}$ ) จะมีสมบัติช่วยในการหน่วงการติดไฟได้ดี จึงต้องมีการเติมสารฮาโลเจน (เช่น Cl) เป็นองค์ประกอบด้วย

## 6. สารทำให้เกิดสี (colorants)

6.1 สารอินทรีย์ เช่น สารพวก azo ให้สีเหลืองหรือแดง

6.2 สารอนินทรีย์ เช่น ออกไซด์ของโลหะ  $\text{TiO}_2$  (Titanium dioxide) ให้สีขาว  
สารประกอบแคดเมียมให้สีตั้งแต่เหลืองถึงสีแดงเลือดนก

### 1. สีละลาย (soluble colorants) หรือสีย้อม (dye)

- สีสามารถละลายเข้าไปในเนื้อพลาสติกได้ดี
- สีนี้ให้ความโปร่งใส
- ความเข้มของสีสูงมาก
- ให้สีสดสวย
- ใช้กับพลาสติก เช่น PS (ทำไฟท้ายรถยนต์), PMMA, ABS
- ไม่เหมาะกับ LDPE, HDPE, PP เพราะไม่ละลายในพลาสติกนี้

## 2. สีไม่ละลาย (insoluble colorants) หรือผงสี (pigment)

- สีที่ไม่ละลายง่าย ๆ ในตัวทำละลายทั้งหลาย
- ไม่สวยสดเท่าสีละลาย
- มีความทึบแสง
- การเกิดสีในพลาสติกเกิดจากผงสีเข้าไปแทรกผสมอยู่ในเนื้อพลาสติกโดยไม่ละลาย
- เหมาะกับเนื้อพลาสติกชนิด LDPE, HDPE, PP

## 7. สารเกิดฟอง (blowing agent)

การผลิต cellular polymer ทำได้โดย

7.1 chemical blowing agent

7.2 ของเหลวที่มีจุดเดือดต่ำ ๆ ซึ่งจะระเหยระหว่างกระบวนการผลิตเช่นกัน

7.3 การแพร่ (diffusion) ก๊าซเข้าไปในพอลิเมอร์ภายใต้ความดันสูง

7.4 พง  $\text{CO}_2$  (แข็ง)

7.5 ปฏิกิริยาเคมี ซึ่งเกิดระหว่างการพอลิเมอไรเซชันและ/หรือ เกิดการเชื่อมโยง โมเลกุล จะให้ก๊าซออกมาด้วย

7.6 ใส้เรซินหรือแก้วที่กลวงหรือฟอง (hollow expandable sphere of resin or of glass (microballoons))

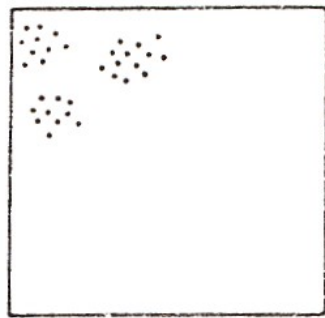
7.7 การล้างเอาสารตัวเติมที่ละลายได้ออกไป

## 8. สารทำให้เกิดการเชื่อมโยง (crosslinking agents)

Thermoset

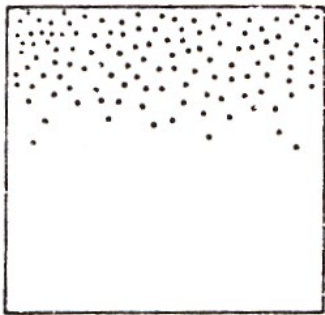
Vulcanization of rubber

ต้องมีตำแหน่งที่ว่องไวสำหรับเกิดการเชื่อมโยง



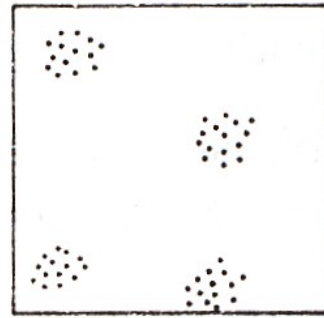
Original filler  
Poorly dispersed  
Poorly distributed

$\downarrow 2 \eta^*$



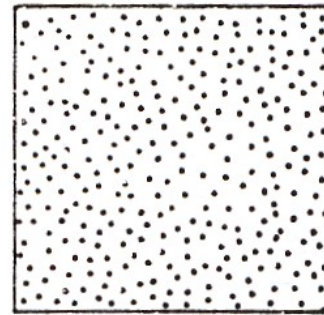
Well dispersed  
Poorly distributed

$\xrightarrow[1]{\eta^*}$



Well distributed  
Poorly dispersed

$\downarrow 1$



Well distributed  
Well dispersed

$\xrightarrow[2]{}$