

白色填充劑的回顧與展望

Robert Mushack, Rainer Leuttich, Wilhelm Bachmann 著

曾明德 譯

I. 填充劑定義

聚合物用填充劑係由特定物質的顆粒組成，不溶於聚合物也不揮發；而在加工溫度範圍內，不與聚合物發生化學反應。它具有許多功能，譬如說增量、提高機械性質、或改變光學性質以及降低成本。基本上，某種填充劑能否視為顏料，要看它的折射率（Refractive Index）而定。因為多數聚合物的折射率為 1.5，故折射率低於 1.7 的礦物質，就沒有顯著的隱蔽力（Covering Power）使得膠料不透明。因此折射率超過 1.7 的可視為一種顏料（Pigment）；而低於 1.7 者，則通稱填充劑（Fillers）。〔表 1〕

II. 填充劑分類

通常填充劑分類並無定則，大多視用途來界定。橡膠用方面，以無機填充劑居多。如〔圖 1〕所示，再使用“來源”和“活性”來分類；並可進一步依據粒徑、酸鹼值和相對白度做為區分的準則。

II-1 活性分類

填充劑可分為活性（Active）、半活性（Semi-active）和非活性（Inactive）。一般以填充劑對膠料的粘度和機械性質的影響大小而定，但界限並非很清楚。通常活性度取決於聚合物和填充劑間的相互作用力，而用“氮氣吸附法”來測定，並以 BET 表面積 m^2/g 做為計算單位（BET 是 Brunauer、Emmet 和 Teller 三個人名的縮寫）。因為填充劑顆粒並非全然的球狀，且表面通常粗糙不平，所以吸附法測定值比所謂顆粒大小的粒徑（ μm ），更能表示出實際大小或其表面積。以下用 BET 表面積來區分白色填充劑：

BET	<	10	m^2/g	非活性
BET	10 ~	60	m^2/g	半活性
BET	>	60	m^2/g	活性
BET	>	100	m^2/g	高活性

通常活性填充劑比非活性者，對膠料的影響較大。大部份，膠料中活性填充劑，達到適當添加量，才能顯現最佳物性；但非活性填充劑而言，則膠料物性隨其添加量比例遞減變化〔圖 2 / 表 2〕。對於不同聚合物的配料，僅僅使用 BET 表面積來表示填充劑的活性，確實有點困擾。這時候，填充劑的化學成

研究報告用紙

DATE

份、酸鹼值以及聚合物種類等因素，愈格外顯得重要。總之，BET表面積僅能作為學理上的參考，實際填充劑的活性還得用適當的配方來作判定。更何況顆粒相同的填充劑，若經過表面處理（Surface Treatment），則會提高活性呢。

II-2 來源分類

II-2-1 天然填充劑

天然填充劑主要有矽酸鹽類（Silicates）、碳酸鹽類（Carbonates）和氧化物（Oxides）。它們的原礦以岩塊或顆粒的形狀，沈積於大地。顆粒狀者，則可用旋渦分離器（Hydrocyclone）之物理方式篩選之。天然填充劑的表面積在1和50 m²/g之間，為非活性到半活性。通常它們的顆粒構造可以分為球狀（Spherical）、片狀（Laminar）和柱狀（Cylindrical）三大類〔圖3〕。

高嶺土（KAOLINITE）是最主要的矽酸鹽類填充劑，化學式為Al₂(OH)₃[Si₂O₅]₂或Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O。片狀構造，平均粒徑在1和5微米之間。可用旋渦分離器篩選，或進而以旋風分離。又業界所謂硬土（Hard Clay）和軟土（Soft Clay），並非指粘土的硬度，而是以其對膠料的補強性大小來說。硬土的表面積為30 m²/g，屬於半活性填充劑；而軟土表面積低於10 m²/g，則為非活性〔圖4〕。

煨燒粘土（Calcined Clay）是電纜業的重要填充劑。它係經過1000℃以上高溫煨燒而成，以致失去其結晶水而改變了它的分子構造。煨燒粘土為低補強性，但具有優良的電氣性質和加工性。

滑石粉（Talc，又稱皂石Soapstone）是另一種天然矽酸鹽。成份為片狀的矽酸鎂Mg₃(OH)₄[Si₂O₅]₂或3MgO·4SiO₂·H₂O。可用雷蒙磨機（Raymond Mill）磨製或經過微粉化製程以製得超微粉末顆粒。然而後者的成本頗高，因為軟質的滑石微粉化，比堅硬物質更需消耗較多的能源。市售滑石粉的粒徑在2到15微米。屬於非活性到半活性。它具有良好的加工性，並可作為膠料防粘劑，也廣泛使用於塑膠料，如聚丙烯PP。

石英粉（Quartzpowders）係純矽石，含SiO₂約99%。通常以球磨機製造，表面積低於5 m²/g，非活性〔圖5〕。

諾伊堡矽土（NEUBURG SILICA）以SILITIN和AKTISIL商品名聞名於世，並在矽土填充劑中佔有特殊地位。它是球狀石英和片狀高嶺土的天然混合物，以旋渦分離器篩選。由於自然風化的緣故，諾伊堡矽土最突出的特性就是所含的石英，其天然粒徑僅僅1到5微米〔圖6〕。又經年陳化的關係，顆粒形成球狀的天然構造而沒有一般研磨石英粉顆粒的尖銳，故耐

研究報告用紙

DATE

磨性較佳。由於石英和高嶺土的結合，使得矽麗粉 Silitin 具有較大的表面積，它的顆粒屬於非活性到半活性。在史前時代，兩者沈積在一起形成海棉結構，非一般物理方式可以分離；反之，把石英和高嶺土以一般物理方法混合，也不可能得到諾伊堡矽土的特性——因為兩種不同的構造是很容易被分離的。進一步說，兩者分散性不同，主要是高嶺土分散困難，所以物理方式的混合物，在膠料中是無法結合在一起的。

矽灰石 (WOLLASTONITE) 是另一種令人感興趣的矽酸鹽。它的成份為矽酸鈣 CaSiO_3 ，具有針狀構造，是氟素橡膠 FPM 的填充劑。粉末的扁平率 (Aspect Ratio) 為 1 : 3 到 1 : 5 (譯者註：扁平率係指顆粒的粒徑和長度的比率)。若經特殊技術可製得扁平率 1 : 15 的顆粒，這種粉末可應用於塑膠方面 [圖 7]。

碳酸鈣 CaCO_3 ，通稱石粉或白堊 Chalk，係橡膠界使用最多的白色填充劑。粗粉的重質碳酸鈣是以乾式粉碎研磨或濕式浮選方法製造的。球狀顆粒、低表面積，屬於非活性。因其加工容易，除不適於耐酸製品外，可說是最便宜的惰性填充劑了。又天然的石粉以外，目前還有合成的所謂輕質碳酸鈣，歸屬於半活性。

白雲石 (DOLOMITE) 是一種天然的碳酸鎂鈣之複合鹽。成份 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 。橡膠方面有部份用途，非活性，其加工方式和石粉一樣。

II-2-2 合成填充劑

碳黑 (Carbom Black) 可算是橡膠最重要的合成填充劑了。主要以天然氣或油的熱分解製造而成，其中以爐法碳黑 (FURNACE BLACK) 最重要，然而在德國，燈法碳黑 (LAMP BLACK) 卻扮演着重要的角色。熱解碳黑 (THERMAL BLACK) 和燈法碳黑屬於非活性或半活性；而爐法碳黑是活性或高活性的填充劑。碳黑的“粒徑”和“結構”是決定碳黑特性的兩大因素，而所謂結構 (STRUCTURE) 一詞和顆粒的形狀有關。一般而言、顆粒形狀愈圓，則其結構愈低；反之亦然 [圖 8]。

在橡膠界，二氧化矽 (白煙) 也是另一種主要的合成填充劑，依製法可分下列兩種：

無水白煙 (Pyrogenic Silica) 係在高溫條件下，依下列反應式熱解製得，超微細顆粒，高活性。因價格頗高，常限用於矽橡膠。



沈澱性白煙和矽酸鹽 (PRECIPITATE SILICA AND SILICATES) 由鹼性矽酸鹽溶液中製得。通常用偏矽酸鈉水玻璃，添加酸類或金屬鹽類

。若添加酸類后，則白煙沈澱下來，表面積在 100 到 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之間，可算無水白煙以外，最活性的白色填充劑；若添加金屬鹽類，則矽酸鹽沈澱下來，但其表面積低於 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，顯然活性較白煙為低〔表 3〕。

II-3 其他填充劑

——氫氧化鋁 Aluminium Hydroxide、氫氧化鎂 Magnesium Hydroxide、碳酸鎂 Magnesium Carbonate 和鹼性硼酸鹽 Alkali Borate 等廣泛用於耐燃方面。某些時候，當氫氧化鋁和氫氧化鎂高量填充時，需要表面處理以提高親和力（譬如使用 UCE 的 FR 501/FR 502 當作結合助劑 Adhesion Promotor）。

——硫酸鋇 Barium Sulfate 能增加比重。

——氧化鋅 Zinc Oxide 活化硫化反應。

——氧化鎂 Magnesium Oxide 用於耐酸製品。

——氧化鈣 Calcium Oxide 可以除去膠料的水份除濕消泡。

III. 填充劑的表面處理—MICROCOATING（微膜處理）

III-1

有些填充劑在儲存時會結塊或吸濕。同樣，抗氧化劑、硫化劑或促進劑這些重要配合藥品也遭到相同的問題而影響品質。所以配料師遭遇到的困擾就是需要增加多餘的添加量，否則降低品質。理想的解決方法，就是填充劑的微膜表面處理。而特殊的表面處理可以賦予填充劑的表面，產生疏水性 Hydrophobic 或親水性 Hydrophilic 或抗結塊。像矽灰石粉末在儲存時，很容易形成堅硬如石的結塊。若將它作表面處理就可以抗結塊了。根據西德赫夫曼礦業公司 Hoffmann Mineral 的試驗，顯示表面處理過的矽灰石，雖然堆積或棧板堆放，都能夠儲存一年，仍然保持自由流動 FREE FLOWING 的粉體而其他所有物性沒有變化。

III-2 填充劑—膠體的結合

通常填充劑的表面和聚合物膠體間的相容性（親和力）太低時，若是高填充則影響機械性質。最好改善方法就是產生填充劑—膠體的結合。雙官能基的耦合劑（Coupling Agent）就可形成這種方式的結合，因其一端和填充劑表面反應而另一端跟聚合物膠體作用〔圖 9〕。

業界通常在密閉式混合機內，做填充劑添加耦合劑的表面處理。混合時產生的高溫，足以引起填充劑和耦合劑的反應；而硫化過程的高溫，也使得耦合劑再和聚合物作用。然而這種反應機構發生率低，主要是膠料中的其他藥品可

研究報告用紙

DATE _____

能部份佔據填充劑表面而干擾其耦合作用。因此，這種狀況填充劑只能算部份活化而已，而且填充劑—膠體的結合也不一致，造成製品莫大的問題。所以常使用超量的耦合劑來彌補，因此材料成本也增加了；尚且，有時候耦合劑和填充劑之間，反應而釋出的副生成物——如〔圖9〕所示為乙醇——也會造成困擾。

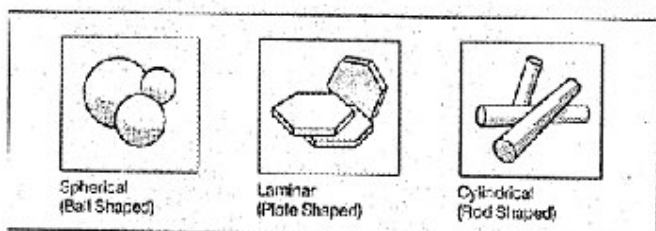
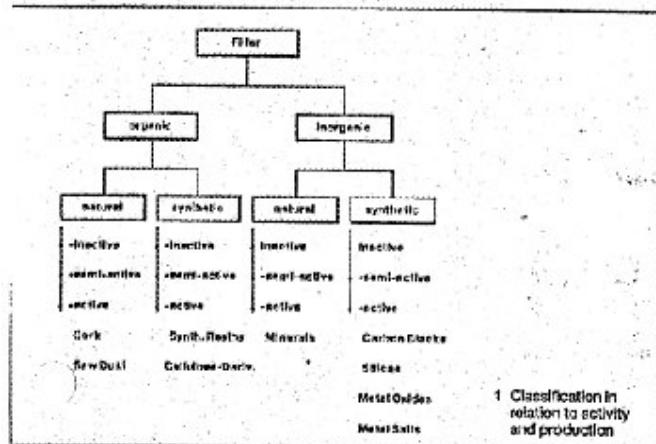
所以使用微膜表面處理，以改善填充劑的表面親和力，將是最佳的選擇。它使得耦合劑在控制的條件下，均勻地披覆在填充劑，並且和它的表面產生反應。然後去除耦合時的副生成物，使其不致殘留於混煉的膠料中。表面處理過的填充劑，用法和無處理品相同，但分散性較佳，混合容易。總之，由上述方法可形成安定的填充劑—膠體之結合，所以產品的品質較佳〔圖10〕。而且以特殊的填充劑—耦合劑配方，表面處理還可以解決某些困難的技術問題。

IV 橡膠料中白色填充劑的比較

請看〔表4〕CR膠料配方，試片硫化溫度為180℃，而以流變儀圖中的 $t_{90+10\%}$ 做為硫化時間。〔圖4〕表示各種白色填充劑之100℃×24小時的抗壓縮歪值。圖中黑色條片係添加二乙二醇 DEG 配方之測定值；而其中 AKTISIL PF-216 和 AKTISIL MM 為矽烷 Silane 處理的諾伊堡矽土。

Table 1 表 1

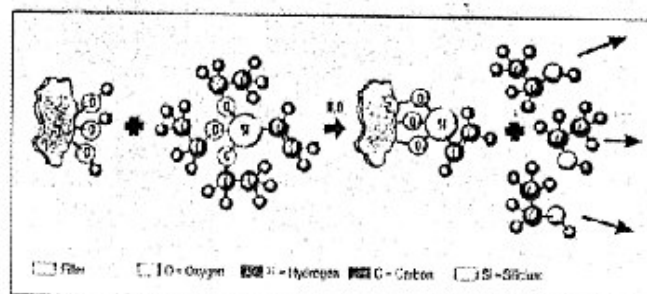
material	refractive index	material	refractive index
Vacuum	1.00	ZnO	2.06
water	1.33	ZrO ₂	2.17
chloro	1.35	ZnS	2.37
polymers	~1.5	Diamond	2.42
Refractive Silicon	1.55	TiO ₂ anatase	2.55
BaSO ₄	1.64	TiO ₂ rutile	2.75



3: Basic Types 图 3

Table 2 表 2: 活性白垩/硫酸盐

physical data		precipitated silica	high active	active	silica gel	active
specific surface (BET)	m ² /g	160	100	50		
Moisture (2h, 100 °C)	%	8	6	6		
Loss on Ignition (2h, 1000 °C)	%	4	4	7		
Density	g/cm ³	2.0	2.0	2.2		
Bulk Density	kg/m ³	~250	~250	~250		
Chemical Analysis						
Silica	SiO ₂ %	99	98	91		
Aluminium	Al ₂ O ₃ %	0.2	0.5	—		
Magnesium	MgO %	—	—	—		
Sodium Sulphate	Na ₂ SO ₄ %	1.5	1.5	—		
Sodium	Na ₂ O %	—	—	—		
Sulphate	SO ₄ %	—	—	1		



Picture 9: Reaction of a vinyltriethoxysilane with the surface of the filler

图 9

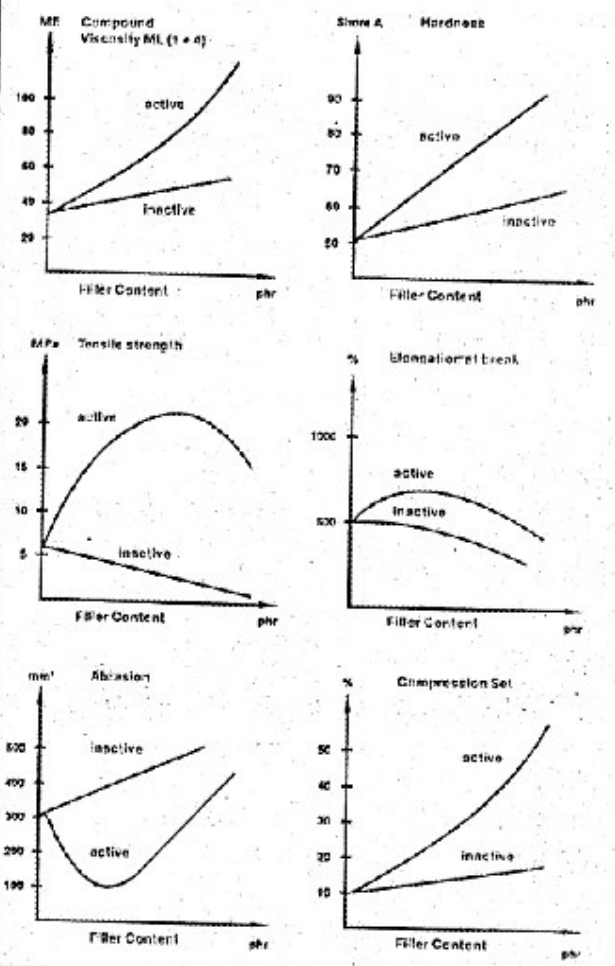
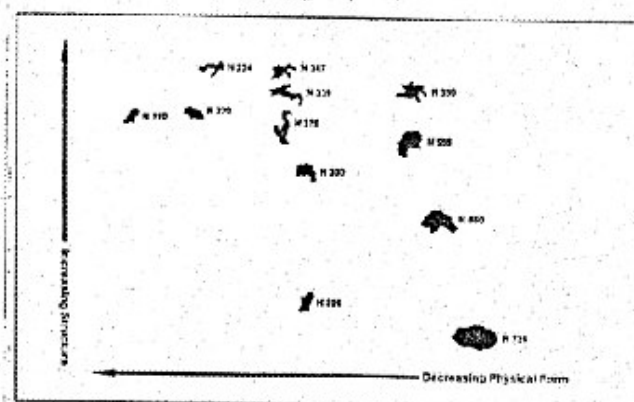


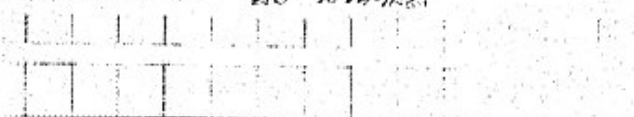
Figure 2: Variation of Properties in Relation to the Filling Ratio

图 2



8 Overview Filler types

图 8 活性白垩



Picture 4: Koglinite

图4: 高岭土



Picture 5: Quarzpowder

图5: 石英粉



Picture: 6 SILLITIN (Noburn Silica)

圖6:砂礫物(諾伊堡砂土)



Picture 7: Wollastonite

图7: 砂灰石

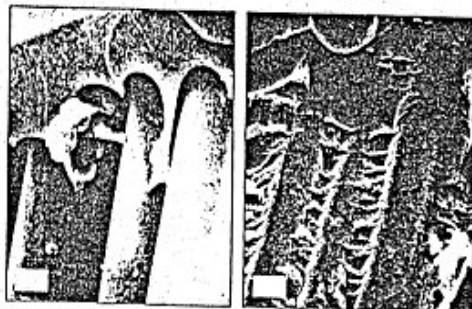
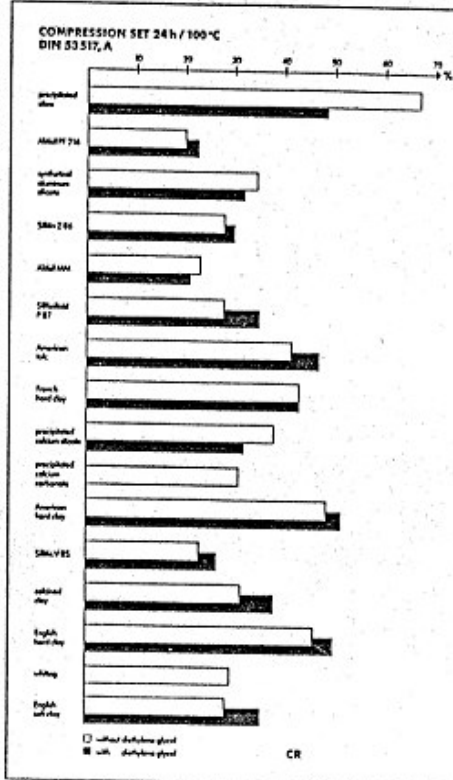
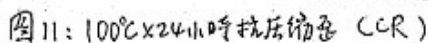


Figure 10:
 (left) inadequate (felt)
 (right) Optimal (right)
 winding of Glassfibres
 in Polymermatrix.

110: 玻璃纖維-膠漆結合不足(左)/結合佳(右)

Table 4 表 4

Baypren 220	100
ZnO	5
Stearic acid	1
Filler	100 (50)
Diethylene glycol	— (2)
Mediaplast PM	5
MgO	4
ETU	0.7
Mixing temperature:	50°C
Mixing time:	25 min.
Vulcanisation:	180°C



Picture 11:
Results of Compression
Set, 24 h 100 °C

玫瑰性白雲
 三石粉 磨粉 PF-22
 含砂的亞細亞
 砂磨粉 Z-6
 三石粉 磨粉 MM
 磨粉 磨粉 PF
 美國三石粉
 法國硬土
 玫瑰性三石粉
 玫瑰性三石粉
 美國硬土
 砂磨粉 VB5
 磨粉 磨粉
 英國硬土
 天然石粉
 英國軟土

□ 不含 DEG

聯合DEG