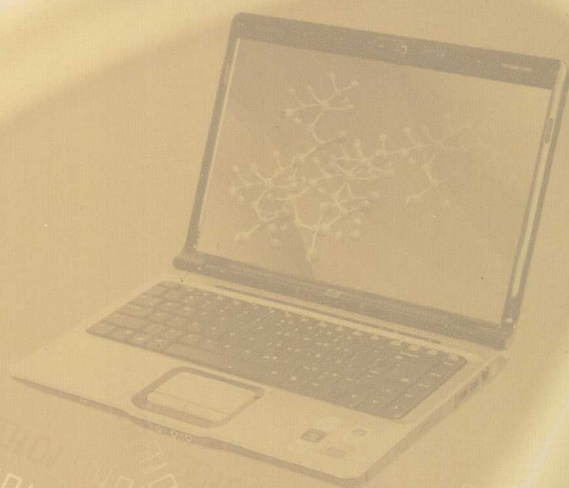


现代工程塑料改性 ——理论与实践

MODERN ENGINEERING
PLASTIC MODIFICATION

杨明山 李林楷 编著



中国轻工业出版社

现代工程塑料改性 ——理论与实践

MODERN ENGINEERING
PLASTIC MODIFICATION

上架建议：高分子材料加工

ISBN 978-7-5019-6894-7



9 787501 968947 >

定价：42.00元

现代工程塑料改性

——理论与实践

杨明山 李林楷 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代工程塑料改性：理论与实践/杨明山，李林楷
编著. —北京：中国轻工业出版社，2009.7
ISBN 978-7-5019-6894-7

I. 现… II. ①杨…②李… III. 工程塑料-改性
IV. TQ322.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 035663 号

责任编辑：赵红玉 郭雪娇

策划编辑：赵红玉

责任终审：滕炎福

封面设计：锋尚设计

版式设计：王超男

责任校对：李 靖

责任监印：张 可

出版发行：中国轻工业出版社（北京东长安街6号，邮编：100740）

印 刷：三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销：各地新华书店

版 次：2009年7月第1版第1次印刷

开 本：787×1092 1/16 印张：20.25

字 数：502千字

书 号：ISBN 978-7-5019-6894-7 定价：42.00元

邮购电话：010-65241695 传真：65128352

发行电话：010-85119835 85119793 传真：85113293

网 址：<http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换
60585K4X101ZBW

前 言

本书全面论述了工程塑料的改性原理、工艺和应用,采用循序渐进的方法让读者理解塑料改性的原理和工艺,利用大量的实际应用例子来加深读者对塑料改性的理解,并投入应用。本书首先从第1章“工程塑料改性原理”入手,讲述了我国及世界工程塑料改性的发展现状和前景,然后第2章对工程塑料改性的原理、设备、工艺和工厂设计进行了较为详细的论述,使读者在了解基本知识和原理后进入实用性很强的下列章节。第3章到第6章按工程塑料种类对目前在国民经济各行业大量应用的工程塑料进行了详细的改性论述,同时加入了大量的应用实例,使读者阅读后能立刻在实际中应用。本书的最大特点是系统性强和实用性强,总结了作者20多年的塑料改性经验,加入了作者在研发和产业化中投入实际应用的实用配方和工艺,特别是在家电、汽车、电子等领域的应用实例。本书主要针对塑料改性生产厂的工程技术人员以及管理人员而编写,也适用于家电、汽车、电子、通讯等行业的工程技术、设计人员参考,同时适用于高等学校高分子材料专业高年级学生及老师使用。

本书作者在20多年的实践中,积累了丰富的经验,许多工程塑料改性成果已经产业化,并在家电、汽车、电子、通讯等行业实际应用,收到了很好的经济和社会效益。

本书第2、3、4章由北京石油化工学院杨明山教授编写,第1、5、6章由广东榕泰实业股份有限公司李林楷高级工程师(教授级)编写,全书由杨明山教授审阅定稿。

在本书的编著过程中,作者的学生何杰、刘阳(硕士研究生)、郝迪、韩成鹏等给予了极大帮助,在此表示感谢。由于作者的局限性,书中可能有不妥之处,敬请同仁批评指正。

杨明山

2008年4月于北京

目 录

第 1 章 工程塑料改性原理	1
1.1 概述	1
1.2 塑料填充改性	1
1.2.1 填料的特征、分类与物理性质	2
1.2.2 常用填料	3
1.2.3 填料表面处理	7
1.2.4 表面处理剂	10
1.2.5 填充改性塑料的力学性能	15
1.3 塑料的共混改性	18
1.3.1 聚合物共混理论及改性技术的发展	19
1.3.2 聚合物-聚合物相容性	20
1.3.3 聚合物共混物的形态结构	23
1.3.4 共混改性塑料的界面层	24
1.3.5 塑料共混的增容	26
1.3.6 增韧理论	28
1.4 塑料的增强改性	33
1.4.1 热塑性增强材料的性能特点	33
1.4.2 增强材料	34
1.4.3 玻璃纤维的表面处理	38
1.4.4 聚合物-纤维材料的界面	40
1.5 塑料的阻燃改性	42
1.5.1 聚合物燃烧过程与燃烧反应	43
1.5.2 卤-锑系阻燃剂的阻燃机理	43
1.5.3 磷系、氮系阻燃剂的阻燃机理	44
1.5.4 膨胀阻燃及无卤阻燃的阻燃机理	45
1.5.5 塑料的抑烟技术	46
1.5.6 成炭及防熔滴技术	47
1.6 塑料的化学改性	48
1.6.1 接枝与嵌段共聚改性	48
1.6.2 互穿聚合物网络	49
1.6.3 等离子改性	50
1.6.4 表面化学改性	50
1.6.5 光接枝聚合改性	51
参考文献	53
第 2 章 工程塑料改性设备与工艺	54
2.1 混合与混炼的基本概念	54

2.1.1 分布混合与分散混合	54
2.1.2 混合三要素	54
2.2 塑料改性通用设备	55
2.2.1 初混设备	55
2.2.2 间歇式熔融混合设备	57
2.3 混炼型单螺杆挤出机	61
2.3.1 单螺杆挤出机的螺杆结构	61
2.3.2 分离型螺杆的结构与混合特点	62
2.3.3 屏障螺杆的结构与特点	62
2.3.4 销钉型螺杆	63
2.3.5 波状螺杆	63
2.3.6 组合型螺杆	64
2.4 双螺杆挤出机	65
2.4.1 结构	65
2.4.2 分类	65
2.4.3 啮合同向旋转双螺杆挤出机输送机理	66
2.4.4 双螺杆挤出机的主要技术参数	67
2.4.5 啮合同向旋转双螺杆挤出机的挤出过程	67
2.4.6 螺杆元件	68
2.4.7 啮合同向平行双螺杆配混料挤出机的料筒结构	72
2.5 往复式单螺杆混炼挤出机	73
2.5.1 工作原理	74
2.5.2 结构	75
2.5.3 工艺流程	77
2.5.4 性能特点	78
2.5.5 应用	79
2.6 行星式挤出机	79
2.7 FCM 混炼机	80
2.8 塑料改性工艺流程	81
2.8.1 常用工艺流程	81
2.8.2 切粒方法的选择	82
2.8.3 螺杆元件的组合	83
2.8.4 啮合同向双螺杆挤出机玻璃纤维增强塑料制备工艺流程	84
2.8.5 啮合同向双螺杆挤出机填充改性的工艺流程	88
2.8.6 双螺杆挤出机和单螺杆挤出机组成的双阶挤出机组	90
2.8.7 啮合同向双螺杆挤出机塑料共混工艺流程	91
2.9 塑料改性的工厂设计	94
2.10 反应挤出	97
2.10.1 反应挤出的原理和概念	97
2.10.2 反应挤出技术实施要点	98
2.10.3 塑料改性中反应挤出的类型	99
2.10.4 反应挤出就地增容	101
参考文献	102

第3章 通用塑料的高性能化、精细化和功能化	103
3.1 概述	103
3.2 聚丙烯的高性能化、精细化和功能化	103
3.2.1 聚丙烯的化学改性	104
3.2.2 聚丙烯的共混改性	108
3.2.3 聚丙烯的填充改性	115
3.2.4 聚丙烯的阻燃改性	118
3.2.5 聚丙烯的抗老化性改性	121
3.3 聚乙烯的高性能化、精细化和功能化	122
3.3.1 聚乙烯的化学改性	123
3.3.2 聚乙烯的填充与增强	129
3.3.3 聚乙烯的共混改性	132
3.3.4 聚乙烯的阻燃改性	136
3.4 聚氯乙烯的高性能化、精细化和功能化	140
3.4.1 聚氯乙烯的共聚改性	141
3.4.2 聚氯乙烯的共混改性	145
3.4.3 聚氯乙烯的填充改性	149
3.4.4 聚氯乙烯的阻燃改性	151
3.4.5 聚氯乙烯的增强改性	154
3.4.6 聚氯乙烯的发泡改性	154
3.5 通用塑料高性能化、精细化和功能化实例及应用	156
3.5.1 新型 UPVC 给水管材、管件	156
3.5.2 耐超低温无毒 SPVC 冰箱门封条	157
3.5.3 新型高刚超韧 UPVC 门窗异型材	159
3.5.4 在农业大棚膜中的应用	161
3.5.5 汽车用塑料燃油箱	165
3.5.6 在电力电缆上的应用	167
3.5.7 聚丙烯高性能化、精细化和功能化实例及应用	169
参考文献	174
第4章 尼龙的改性及应用	177
4.1 尼龙的种类及性能特点	177
4.1.1 尼龙 6	177
4.1.2 尼龙 66	178
4.1.3 尼龙 11	179
4.1.4 尼龙 12	180
4.1.5 尼龙 610	181
4.1.6 尼龙 612	182
4.1.7 尼龙 1010	182
4.1.8 尼龙 46	184
4.2 尼龙的化学改性	184
4.2.1 尼龙类热塑性弹性体	185

4.2.2 尼龙嵌段改性	186
4.2.3 尼龙接枝共聚改性	188
4.3 尼龙的共混改性	189
4.3.1 尼龙的增韧改性	189
4.3.2 尼龙合金	194
4.4 尼龙的填充、增强改性	203
4.4.1 纤维增强尼龙	203
4.4.2 填充增强尼龙	208
4.5 尼龙的阻燃	212
4.5.1 阻燃尼龙开发现状及发展方向	213
4.5.2 阻燃机理与途径	214
4.5.3 阻燃尼龙的配方设计	214
4.5.4 尼龙的阻燃添加剂	216
4.5.5 阻燃尼龙的特性及影响因素	219
4.6 实例及应用	221
4.6.1 阻燃 MC 尼龙	221
4.6.2 改性 MC 尼龙	222
4.6.3 尼龙 6 热塑性弹性体	223
4.6.4 玻璃纤维增强尼龙 610 及其辐照改性	223
4.6.5 尼龙 1212 汽车管材专用料	224
4.6.6 HDPE/PA6 共混料	225
参考文献	226
第 5 章 聚碳酸酯的改性与应用	227
5.1 概述	227
5.1.1 世界产能和需求	227
5.1.2 中国发展现状和展望	228
5.2 改性聚碳酸酯的发展	229
5.2.1 聚碳酸酯的性能特点	229
5.2.2 改性聚碳酸酯的目的和性能特点	229
5.2.3 改性聚碳酸酯的热门领域	230
5.3 聚碳酸酯的增强	230
5.3.1 增强聚碳酸酯的性能特点	230
5.3.2 增强聚碳酸酯的制备及控制因素	231
5.3.3 玻纤含量对增强聚碳酸酯的性能影响	232
5.3.4 玻纤增强聚碳酸酯的界面偶联	233
5.3.5 其它增强材料增强聚碳酸酯	234
5.3.6 热致液晶增强聚碳酸酯	235
5.4 聚碳酸酯的化学改性	237
5.4.1 光学性能的改进	237
5.4.2 加工性和物理力学性能的改进	239
5.4.3 二氧化碳共聚改性聚碳酸酯	240
5.5 聚碳酸酯的共混改性	241

5.5.1 聚碳酸酯与聚烯烃的共混改性	242
5.5.2 PC 与 ABS 的共混改性	249
5.5.3 聚碳酸酯与聚酯的共混改性	259
5.6 聚碳酸酯的阻燃改性	261
5.6.1 传统溴系阻燃聚碳酸酯	261
5.6.2 芳香族磺酸盐阻燃的聚碳酸酯	261
5.6.3 硼-锌化合物阻燃的聚碳酸酯	262
5.6.4 磷系反应型阻燃聚碳酸酯	262
5.6.5 聚碳酸酯的新型阻燃体系	264
5.6.6 阻燃 PC/ABS 合金	265
5.7 实例及应用	266
5.7.1 手机外壳、笔记本电脑外壳用 PC/ABS 合金的制备	266
5.7.2 手机充电器座用阻燃聚碳酸酯合金的制备	268
参考文献	269
第 6 章 聚甲醛的改性与应用	271
6.1 概述	271
6.2 聚甲醛的增强	271
6.2.1 增强聚甲醛的性能	272
6.2.2 增强聚甲醛的制备工艺条件	275
6.2.3 化学改性对增强聚甲醛性能的影响	276
6.3 聚甲醛的共混改性	277
6.3.1 聚甲醛与聚四氟乙烯的共混	277
6.3.2 聚甲醛与丁腈橡胶 (NBR) 的共混改性	279
6.3.3 聚甲醛与聚乙烯的共混改性	282
6.3.4 聚甲醛与热塑性聚氨酯的共混	285
6.3.5 聚甲醛与其它聚合物的共混改性	288
6.4 聚甲醛的填充改性	293
6.4.1 聚甲醛与石墨的填充改性	293
6.4.2 填料对聚甲醛的成核作用	293
6.4.3 聚甲醛与碳酸钙的填充改性	295
6.4.4 聚甲醛与其它填料的填充改性	296
6.5 聚甲醛的阻燃改性	298
6.5.1 聚甲醛阻燃原理	298
6.5.2 阻燃聚甲醛材料制备	299
6.6 改性聚甲醛的应用	301
6.6.1 改性聚甲醛市场及品种	301
6.6.2 改性聚甲醛在汽车上的应用	302
6.6.3 改性聚甲醛在电子设备上的应用	305
6.6.4 改性聚甲醛在家电及其它领域中的应用	307
参考文献	310

第 1 章 工程塑料改性原理

1.1 概述

当前我国的塑料工业正在迅速发展,塑料的应用范围也越来越广泛。但是随着我国现代化的高速发展,对塑料制品也提出了各种新的要求。为了满足不同用途的需要,除积极发展新的合成树脂品种外,还应该把现有树脂通过化学方法或物理方法进行改性,以达到预期的目的,这就是塑料改性。一般来说,塑料改性技术要比合成一种新树脂容易得多,尤其物理改性,在一般塑料成型加工工厂都能进行,且容易见效,因此塑料改性工作得到了人们的极大重视。

塑料改性一般可分为物理改性和化学改性。物理改性分为填充改性、增强改性、共混改性等;化学改性分为共聚改性、互穿聚合物网络、等离子改性、表面化学改性等。也有不按物理和化学分类方法,而分为发泡改性、交联改性、拉伸改性、复合改性、共混改性等。填充改性是指在塑料成型加工过程中加入无机或有机填料,不仅能使塑料制品价格大大降低,对塑料制品的推广应用有促进作用,而且更重要的是能显著改善塑料的力学性能、耐摩擦性能、热学性能、耐老化性能等。例如能克服塑料的低强度、不耐高温、低刚性、易碰损、易蠕变等缺点。共混改性是指通过各种混合方法(如开放式炼塑机、挤出机等)在一种塑料基体中再混入另外一种或几种塑料或弹性体,以此改变塑料性能,有时也称为塑料合金。化学改性主要有接枝共聚和嵌段共聚,接枝共聚是先将母体树脂溶解在所要接枝的塑料单体中,然后再使要接枝的单体聚合,这时形成的树脂便接枝到母体树脂上。嵌段共聚是指每一种单体单元以一定长度的顺序,在其末端相互联结形成一种新的线性分子。根据单体单元的种类,嵌段共聚物可分为二嵌段、三嵌段、多嵌段共聚物。所谓增强塑料,就是高分子树脂与增强材料相结合,从而大幅度提高材料的机械强度。一些通用塑料经过增强以后,也能作为工程塑料应用。对于某些工程塑料,通过增强,其性能跨进了金属强度范畴,因而大大扩展了热塑性塑料作为结构材料应用于工程领域的深度和广度。

虽然改性能提高塑料材料及制品的某些性能,但也会使塑料原有的一些性能遭到损失。例如加入某些填料会使塑料的绝缘性能、耐腐蚀性下降,失去塑料原有的一些光泽等。这些问题可以根据制品的不同用途,选择合适配方,采取相应措施来克服。

1.2 塑料填充改性

塑料填充改性就是填料与塑料、树脂的复合,一般填料的填充量较大,有时甚至可达几百份(以树脂 100 份计算),因此填料是塑料工业重要的、不可缺少的辅助材料。从总体上讲,世界范围内填料的消耗量要占塑料总量的 10% 左右,可见其消耗量是巨大的。塑料填充改性有如下几方面的优点:

- (1) 降低成本。一般填料比树脂便宜,因此添加填料可大幅度地降低塑料的成本,具有

明显的经济效益,这也是塑料填充改性广为应用的主要原因。

(2) 改善塑料的耐热性。一般塑料的耐热性较低,如 ABS,其长期使用温度只有 60℃ 左右,而大部分填料属于无机物质,耐热性较高,因此这些填料添加到塑料中后可以明显地提高塑料的耐热性。再如 PP,未填充时,其热变形温度在 110℃ 左右,而填充 30% 滑石粉后其热变形温度可提高到 130℃ 以上。

(3) 改善塑料的刚性。一般塑料的刚性较差,如纯 PP 的弯曲模量在 1000MPa 左右,远不能满足一些部件的使用要求,添加 30% 滑石粉后,其弯曲模量可达 2000MPa 以上,可见滑石粉对 PP 具有明显的增刚作用。

(4) 改善塑料的成型加工性。一些填料可改善塑料的加工性,如硫酸钡、玻璃微珠等,可以提高树脂的流动性,从而可以改善其加工性。

(5) 提高塑料制品及部件的尺寸稳定性。有些塑料结晶收缩大,导致其制品收缩率大,从模具出来后较易变形,尺寸不稳定;而添加填料后,可大大降低塑料的收缩率,从而提高塑料制品及部件的尺寸稳定性。

(6) 改善塑料表面硬度。一般塑料硬度较低,表面易划伤,影响外观,从而影响其表面效果和装饰性。无机填料的硬度均比塑料的硬度高,添加无机填料后,可大大提高塑料的表面硬度。

(7) 提高强度。通用塑料本身的拉伸强度不高,添加无机填料后,在填充量适量的范围内,可以提高塑料的拉伸强度和弯曲强度,从而提高塑料的工程使用性。

(8) 赋予塑料某些功能,提高塑料的附加值。有些填料可以赋予塑料一些功能,如 PP 添加滑石粉、碳酸钙后,可以改善 PP 的抗静电性能和印刷性能;中空玻璃微珠添加到塑料中后,可以提高塑料的保温性能;金属粒子添加到塑料中后可以提高塑料的导热性能和导电性能。

总之,塑料填充改性具有多方面的优点,得到了广泛的应用,但也要注意填充改性带来的问题,如:一般冲击强度要降低,密度要加大,表面光泽要下降,颜色饱和度要下降,填充量太大后强度要大大下降。这些缺点要在配方设计时充分考虑。不能一味地加大填充量来降低成本,要考虑到制品的使用性和性能长久保持性。

1.2.1 填料的特征、分类与物理性质

塑料改性用的填料具有以下特征:①具有一定几何形状的固态物质,可以是无机物,也可以是有有机物。②通常它不与所填充的基体树脂发生化学反应,即属于相对惰性的物质。③在填充塑料中的质量分数不低于 5%。

填料有别于塑料加工常用的添加剂,如颜料、热稳定剂、阻燃剂、润滑剂等固体粉末状物质,也有别于其它液态助剂和增塑剂。过去填料的主要作用是“增量”。但随着填充改性技术的发展和填料认识的加深,结合填充改性给塑料制品性能带来的变化,人们已从单纯追求成本的降低进展到通过填料、尤其是功能性填料来改善塑料制品某些方面的物理、力学性能,或赋予塑料制品全新的功能,填料已成为塑料改性不可缺少的重要原材料之一。

填料的分类方法有多种,一般按氧化物、盐、单质和有机物四大类划分,还可以按无机填料和有机填料分。按填料的作用又可分为普通填料和功能性填料,按填料的几何形状分为球形、块状、片状、纤维状等。由于目前使用的填料大多数由天然矿物加工而来,因此有时把填料称为非金属矿物填料。

颗粒是填料存在的形式, 填料颗粒的几何形状、粒径大小分布、物理性质、化学性质都将直接影响填充塑料的材料性能。颗粒的形状并不十分规则, 不同种填料的几何形状有着显著的差别, 对于片状填料, 往往采用径厚比的概念, 即片状颗粒的平均直径与厚度之比。对于纤维状填料, 往往采用长径比的概念, 即纤维状颗粒的长度与平均直径之比。对塑料改性使用的填料颗粒的粗细、大小的要求是根据情况而定的。一般来说填料的颗粒粒径越小, 如能均匀分散, 则填充材料的力学性能越好。但颗粒的粒径越小, 要实现其均匀分散就越困难, 需要更多的助剂和更好的加工设备, 而且颗粒越细所需要的加工费用就越高。因此要根据使用需要选择适当粒径的填料。通常填料的粒径可用它的实际尺寸 μm 来表示, 也可以用可通过多少目的筛子的目数来表示。目是英制单位, 目是指每平方英寸上圆孔的个数。

填料的物理性质有:

① 密度 有真密度和假密度(视密度)。由于填料的颗粒在堆砌时相互间有空隙, 不同形状的颗粒粒径大小及分布不同, 在质量相同时, 堆砌的体积不同, 视密度就不同, 有时差别还会很大。视密度主要影响填充改性塑料制备时填料的加入操作性。

② 吸油值 在很多场合填料与增塑剂并用, 如果增塑剂被填料所吸收, 就会大大降低对树脂的增塑效果, 因此填料本身在等量填充时因各自吸油值不同, 对体系的影响十分明显。

③ 硬度 填料的硬度越大, 对塑料加工设备的磨损就越大, 人们不希望使用填料带来的效益被加工设备的磨损抵消。但另一方面, 硬度高的填料可以提高其填充的塑料制品的耐磨性。莫氏硬度是材料之间刻痕能力相对比较的度量。人体手指甲的莫氏硬度为 2, 它可以在滑石上刻出刻痕, 但在方解石上就无能为力。常用填料的莫氏硬度为: 石墨 0.5 ~ 1, 滑石粉 2, 高岭土 2, 方解石 3, 重晶石 3.3, 硅灰石 5, 石英粉 7。此外, 相对研磨的两种材料的硬度之差也与磨损强度大小有关。通常塑料挤出机的螺杆材料为 38CrMoAl 合金钢, 经氮化处理, 其维氏硬度为 800~900, 粉煤灰、玻璃微珠或石英砂的硬度较高, 对氮化钢的磨损极为严重, 加工几十吨物料以后, 其螺杆的氮化层就不存在了(氮化层约 0.4mm 厚)。

④ 导电性 金属是电的良导体, 因此金属粉末作为填料使用可影响填充塑料的电性能, 但只要填充量不大, 树脂基团能包裹每一个金属填料的颗粒, 其电性能的变化就不会发生突变, 只有当填料用量增加至使金属填料的颗粒达到互相接触的程度时, 填充塑料的电性能将会发生突变, 体积电阻率显著下降。非金属矿物制成的填料都是电的绝缘体, 从理论上说它们不会对塑料基体的电性能带来影响。需要注意的是由于周围环境的影响, 填料的颗粒表面上会凝聚一层水分子, 依填料表面性质不同, 这层水分子与填料表面结合的形式和强度有所不同。这些填料分散到树脂基体中以后所表现出的电性能有可能与单独存在时所反映出来的电性能不相同。此外填料在粉碎和研磨过程中, 由于价键的断裂, 很有可能带上静电, 形成相互吸附的聚集体, 这在制作细度极高的微细填料时更容易发生。

1.2.2 常用填料

1.2.2.1 碳酸钙与滑石粉

碳酸钙是目前最常用的无机粉状填料, 可分为轻质碳酸钙、重质碳酸钙、胶质碳酸钙, 一般常用轻质碳酸钙。碳酸钙为无臭、无味的白色粉末, 在酸性溶液中或加热至 825℃ 分解为氧化钙和二氧化碳。碳酸钙资源丰富, 在一般填料中属于廉价填料。碳酸钙容易制成不同

的粒度, 碳酸钙填充的塑料耐冲击性能较好。轻质碳酸钙是用化学方法制造的碳酸钙, 学名叫沉淀碳酸钙。工业化生产有如下几种方法: 第一种是氯化钙和碳酸钠溶液反应; 第二种是氢氧化钙和碳酸钠溶液反应; 第三种是比较常用的碳化法, 即首先用高纯度致密质石灰石和煤按一定比例混配, 经高温煅烧产生二氧化碳气体和生石灰, 生石灰经过精制再添加水制成石灰乳, 然后再通入精制的二氧化碳气体, 即产生沉淀碳酸钙。

碳酸钙的粒度随反应条件不同而异。一般反应速度较慢、搅拌速度较小时可得到轻质碳酸钙, 反之得到的是胶质碳酸钙。轻质碳酸钙粒径在 $10\mu\text{m}$ 以下, 其中 $3\mu\text{m}$ 以下的约占 80%。粒子呈纺纱锭子状或柱状结晶。轻质碳酸钙是无味、无臭的白色粉末, 难溶于水和醇。轻质碳酸钙的部颁标准如下: CaCO_3 含量 $\geq 98.2\%$, 盐酸不溶物含量 $\leq 0.10\%$, Fe_2O_3 含量 $\leq 0.15\%$, 水分含量 $\leq 0.30\%$, 锰含量 $\leq 0.0045\%$, 游离碱 (以 CaO 计) 含量 $\leq 0.10\%$ 。

重质碳酸钙是石灰石经选矿、粉碎、分级、表面处理而成的碳酸钙, 也叫三飞粉, 是无味、无臭的白色粉末, 几乎不溶于水。工业化生产分干式和湿式两种粉碎方法。重质碳酸钙粒子呈不规则块状, 粒径也在 $10\mu\text{m}$ 以下, 其中 $3\mu\text{m}$ 以下的约占 50%, 因含有杂质呈浅黄色。

活性碳酸钙是经过表面处理的碳酸钙, 也称为活性钙或活化钙。碳酸钙经过表面活化处理后可减少碳酸钙颗粒的团聚作用, 降低颗粒的表面能, 增强与聚合物界面的结合能力。

碳酸钙是价格最低的填料之一。它无毒、无刺激性、无气味; 白度、折射率与许多增塑剂、树脂相近, 对填充塑料的着色干扰极小; 不含结晶水, 在宽广温度范围内稳定, 在 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 发生分解; 硬度较低, 大量填充对设备的磨损也较小; 可改善塑料制品的电镀性能、印刷性能。碳酸钙填充塑料 (如 PP) 时, 提高强度、弯曲模量和热变形温度的效果不如滑石粉、石棉, 但会使填充 PP 有较好的抗冲击性能。碳酸钙填料也有不足, 如受到酸的作用放出 CO_2 , 并形成可溶性盐类, 因而使填料的耐酸性受到影响。

滑石粉是纯白、银白、粉红或淡黄色的细粉, 不溶于水, 化学性质不活泼, 性柔软有滑腻感, 是典型的板状填料。其晶体属单斜晶系, 呈六方形或菱形, 常成片状、鳞片状或致密块状集合体。滑石粉化学成分为含水硅酸镁, 分子式为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。将天然滑石粉碎、研磨、分级即可制成滑石粉。滑石粉的性质随原料滑石的品位及粉碎、分级程度的不同而异。我国滑石粉化学成分如下: SiO_2 58%~62%, MgO 8%~31%, 烧失量 4.5%~6%, 其它杂质 CaO 1.5%, Fe_2O_3 0.04%, Al_2O_3 0.3% 左右。

滑石具有层状结构, 相邻的两层靠微弱的范德华力结合。在外力作用时, 相邻两层之间极易产生滑移或相互脱离。滑石粉的片状结构使得滑石粉填充塑料的某些性能得到较大的改善, 具有一定的增强效果。滑石粉可以提高工程塑料的刚度和在高温下抗蠕变的性能。当滑石粉颗粒沿加工物料流动方向排列时, 按最小阻力的原理, 其排列基本上都呈片状, 由小片连成大片, 因而在特定方向上塑料刚度得到显著的提高。同时, 滑石粉可以显著提高填充塑料的耐热性, 可以赋予填充塑料低的成型收缩率。

滑石粉的主要特征: 密度为 $1.7\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$; 莫氏硬度为 1, 是矿物填料中硬度最小的一种; 有柔软滑腻感; 有白色、灰色、黄色、苍蓝色、苍绿色、奶白色、浅灰色以及类银或珍珠色等; 在水中略呈碱性, pH 为 9.0~9.5; 对大多数化学试剂是惰性的, 与酸接触不发生分解; 在 $380\sim 500^\circ\text{C}$ 之间会失去缔合水 (1mol 滑石粉失去 1mol 水), 800°C 以上则失去结晶水。

1.2.2.2 高岭土

高岭土是黏土中的一种,是一种水合硅酸铝矿物质,分子式可表达为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。一般含有 40%~50% SiO_2 、30%~40% Al_2O_3 、1.0%~1.2% Fe_2O_3 ,烧失量为 11%~12%,此外还含有微量 Ti、Ca、Mg、K、Na 等金属元素的氧化物。

高岭土的单晶是一种双层水合硅酸铝,一层是二氧化硅,一层是水合氧化铝,通过化学键的结合而成;两个侧面的不同以及处于边沿处的断裂键的高活性,使得高岭土有强烈地结团倾向,且结团现象随颗粒变小而显著。但活性表面却容易与有机硅烷、各种金属盐(如乙烯稳定剂)、极性聚合物、润滑剂等物质起作用,即易于表面处理,使分散容易。天然水合高岭土的密度为 $1.58\text{g}/\text{cm}^3$,充分煅烧后的密度为 $1.63\text{g}/\text{cm}^3$ 。天然水合高岭土的莫氏硬度为 2,无腐蚀性,而充分煅烧后的莫氏硬度为 6~8,具有酸性范围的 pH,若不进行表面处理抑制其酸性活化点,作为环氧树脂和聚烯烃的填料使用时,会引发副反应。高岭土极易吸潮,使用前必须干燥。高岭土往往与石英、云母、碳、铁、氧化钛及其它黏土矿伴生,经煅烧白度可达 90%以上,最好的可达 95%以上。高岭土具有优良的电绝缘性能,用于塑料填充改性时,可提高塑料的绝缘强度,同时在不显著降低伸长率和冲击强度的情况下,可使热塑性塑料的拉伸强度和模量提高。高岭土对聚丙烯可起到成核剂的作用,有利于提高聚丙烯的刚性和强度。高岭土对红外线的阻隔作用显著,这一特性除用于军事目的外,在农用薄膜中也得到应用,可以增强塑料大棚的保温作用。在密度聚乙烯中添加 40%的高岭土,其拉伸强度为 21MPa,拉伸弹性模量为 1370MPa,伸长率为 60%,热变形温度为 96°C 。有时要用各种化合物对高岭土表面进行亲油性处理,以改善与塑料的亲性和性能。如用叠氮硅烷处理高岭土,可提高填充量,改善聚合物的性能。例如,在聚乙烯中,不处理的高岭土的掺入量为 6%~8%,经处理后可达到 20%~40%。在聚丙烯中,不处理的高岭土的掺入量为 6%~8%,经处理后则可达到 50%。其它性能也有很大提高,如在聚丙烯中掺入 40%的用叠氮硅烷处理过的高岭土,拉伸强度由原来的 22.9MPa 增加到 30.4MPa,弯曲强度由原来的 44.7MPa 增加到 58.1MPa,热变形温度由原来的 70°C 提高到 75°C 。高岭土的吸湿性较大,应注意在贮存时防止受潮结块,以免影响塑料制品质量。

1.2.2.3 二氧化硅与硅灰石

二氧化硅在地壳中分布最多,占地壳氧化物的 60%左右,大部分形成硅酸盐矿物岩石,少部分是以石英、硅石、硅砂堆积而成。将这些岩石粉碎、分级、精制或用化学反应合成的二氧化硅都可作为塑料填料。一般天然硅石价廉、粒径较大,而合成出来的二氧化硅价格较高、粒径小,是一种超微粒子填料。

合成二氧化硅可用三种方法。①沉淀法:稀硅酸钠和稀盐酸进行反应→漂洗→过滤→干燥→粉碎→包装→成品。②碳化法:硅砂和纯碱反应→熔融→溶解→碳化→漂洗→脱水→烘干→粉碎→包装→成品。③燃烧法:四氯化硅与氢气和空气的均匀混合物反应→压缩→净化→高温水解合成→凝聚→旋风分离→脱酸→包装→成品。这种合成出来的二氧化硅呈白色无定形微细粉状,质轻,其原始粒子粒径在 $0.3\mu\text{m}$ 以下,吸潮后聚集成细颗粒,有很高的绝缘性,不溶于水和酸,溶于苛性钠及氢氟酸。在高温下不分解,多孔,有吸水性,内表面积很大,具有类似炭黑的补强作用,所以也把这种合成出来的二氧化硅叫做白炭黑,能提高塑料制品的力学性能,其粒子为三级结构所组成,原始单个粒子为 $0.02\mu\text{m}$,聚集态粒子为 $5\mu\text{m}$,集合体粒子为 $30\mu\text{m}$,比表面积为 $20\sim 350\text{m}^2/\text{g}$,只有当它的比表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 时才有补强作用。它的补强作用仅次于炭黑,对提高塑料制品的电绝缘性也起一定的作用,并

能提高制品的刚度、硬度,但对设备有一定的磨损。白炭黑的整体结构为无定形态,表面羟基有亲水性,在塑料中有消光作用,在饱和聚酯、聚氯乙烯糊、环氧树脂中有增黏作用。白炭黑的企业标准是:SiO₂含量(干基)≥99.5%,游离水含量(110℃,2h)≤3%,灼烧失重(900℃,2h)≤5%,铬含量≤0.02%,铁含量≤0.01%,铵含量≤0.03%,pH4~6,体积质量0.03~0.05g/mL,吸油值1.6~1.8mg/g。白炭黑的另外一个显著特点是:由于粒径很小,比表面积大,表面含有大量的硅醇基(Si—OH),可进行各种表面改性。

天然硅灰石是一种钙质偏硅酸盐矿物,理论上含SiO₂51.7%,其余48.3%为CaO。硅灰石属三斜晶系晶体,常沿纵轴延伸成板状、杆状和针状,集合体为放射状、纤维状块体。较纯的硅灰石呈金色和乳白色,具有玻璃光泽。硅灰石具有完整的针状结构,其长径比可达20:1以上,在显微镜下观察,即使是最微细的晶体也依然保持着针状结构。但在开采、细化过程中,它的长径比很容易降低。目前我国云南昆明超微材料有限公司生产的硅灰石粉其长径比可达20:1以上,最高达28:1;白度可达85%~90%。硅灰石粉最大的应用领域是代替部分玻璃纤维制备增强塑料,因为二者的差价在6倍以上。值得注意的是硅灰石粉填充的塑料吸水性显著降低,这个特点可以改进吸水性较强的尼龙制品在潮湿环境下因吸水而导致强度和模量下降的缺点。

1.2.2.4 硫酸钡和玻璃微珠

硫酸钡可分为两种:一种是天然硫酸钡,即重晶石粉,白色或灰色粉末,粒子较粗,粒径一般为2~5μm,性脆,pH4.5,经粉碎分级而得,硫酸钡含量大于90%;另一种是合成硫酸钡,也叫沉淀硫酸钡,是无色斜方晶系结晶或无定形白色粉末,几乎不溶于水、乙醇及酸,溶于热浓硫酸中,干燥时易结块。一般合成硫酸钡有两种方法:第一种方法是芒硝-黑灰法,即重晶石(BaSO₄85%)与煤粉(固定炭70%)还原焙烧后,再与硫酸钠反应制得硫酸钡,第二种方法是盐卤综合用法,即钡黄卤(BaCl₂)与芒硝反应,再经酸煮、洗涤、干燥制得硫酸钡。合成的硫酸钡质量较纯,粒径较小,pH为6.6~8.0,比表面积为2.2~14m²/g。硫酸钡为球形粒子,作为塑料填料可使制品表面平滑,且光泽性好,可改善工程塑料的流动性。因硫酸钡密度高,又不影响X光显影,故常用于医疗卫生器械,可提高耐药品性,增加制品密度,减少制品的X光透过率。

玻璃微珠可以从粉煤灰中提取,根据密度大小不同,采用风选或水选进行提取。从粉煤灰中提取的玻璃微珠占灰重的20%~70%,其中又分为漂珠和沉珠。漂珠只占粉煤灰的1%~3%,密度为0.4~0.8g/cm³,壳壁较薄(约2μm),呈半透明或乳白色,耐火度1650℃,属于一种中空玻璃微珠。沉珠密度为0.8~1.4g/cm³,表面光滑晶莹,呈白色或灰白色。两种微珠的性质随着煤的化学成分及其工艺条件不同而有很大变化。玻璃微珠也可用人工方法制作,将微细的玻璃粉末鼓入到高温火焰中,浮游在上面熔融而得,由于其表面张力的缘故,可以制成为光滑的球状。若在玻璃原料中加入无机或有机发泡剂,在加热时发泡剂放出气体,膨胀软化,玻璃颗粒熔融,则形成中空玻璃球。

玻璃微珠的化学组成为SiO₂72%,Na₂O(或K₂O)14%,CaO8%,MgO4%,Al₂O₃1%,Fe₂O₃0.1%,其它0.9%。玻璃微珠作为塑料填料,由于其表面光滑,球状,中空,密度小,所以制备制品时原料的流动性能好,制得的制品残留应力分布均匀。因此玻璃微珠在尼龙、ABS、聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯醚、环氧树脂等塑料复合材料中获得应用,尤其适用于挤出成型。例如在聚对苯二甲酸丁二酯中添加质量为30%的玻璃微珠,热变形温度由55℃提高到85℃,弯曲强度由90MPa提高到105MPa。另外玻璃微珠

可提高聚异丁烯的玻璃化温度,空心微珠还可用于泡沫聚丙烯中,实心微珠可改善塑料的弹性模量。

用玻璃微珠做成的塑料复合材料可用于人工合成木材、海洋浮力材料、电气零件的封装材料、高频绝缘体等。在塑料鞋跟、鞋楦等材料中可添加5%~40%的玻璃微珠,在塑料板材中可添加20%~40%的玻璃微珠。若添加漂珠可降低制品密度,漂珠的粒度可选40~100目的;若添加沉珠,则可选120~200目粒度的。漂珠添加到树脂中后,在混合混炼中,应采用低速、低剪切力,否则漂珠易被碰碎压坏。沉珠添加到树脂中,一般采用普通填料的成型工艺条件即可。由于玻璃微珠呈球体,故在塑炼时流动性能比普通粉状填料的流动性能好些,因此在配方中可适当减少一些润滑剂的用量。

1.2.3 填料表面处理

无机填料无论是盐、氧化物,还是金属填料,都属于极性的物质,当它们分散于极性极小的有机高分子树脂中时,因极性的差别,造成两者相容性不好,从而对填充塑料的加工性能和制品的使用性能带来不良影响。因此对无机填料表面进行处理,通过化学反应或物理方法使其表面极性接近所填充的高分子树脂,改善其相容性是十分必要的。填料表面处理的作用机理基本上有两种类型。一是表面物理作用,包括表面涂覆(或称为包覆)和表面吸附;二是表面化学作用,包括表面取代、水解、聚合和接枝等。前一类填料表面与处理剂的结合是分子间作用力,后一类填料表面与处理剂通过化学反应相结合。一般来说,填料比表面积大,表面官能团反应活性高,密度大,而且选用的表面处理剂和填料表面官能团反应活性高,空间位阻小,表面处理温度适宜,则填料表面处理以化学反应为主,反之以物理作用为主。实际上绝大多数填料表面处理过程中两种机理都同时存在。对一指定的填料来说,若采用表面活性剂、长链有机酸盐、高沸点链烃等为表面处理剂,则处理主要是通过表面涂覆或表面吸附的物理作用进行。若采用偶联剂、长链有机酰氯或氧磷酰氯,金属有机烷氧化合物及环氧化合物等为表面处理剂,则处理主要通过表面化学作用来进行。

填料的表面处理(改性)与很多学科相关,完全可以说,填料表面改性是填料加工工程与表面科学及其它众多学科相关的边缘学科。粒径微细化、表面活性化、晶体结构精细化被认为是未来无机填料发展的三大方向。但是,现今这“三化”的处理工艺是独立设置的,今后将发展“复合”处理工艺,即将粒径微细化(即超细粉碎)、表面活性化(即表面改性)、晶体结构精细化组合进行,在同一工艺设备中达到几种目的。

根据所使用的处理设备和处理过程的不同,填料表面处理方法可分为干法、湿法、气相法、加工过程处理法及其它表面改性方法,这里只介绍干、湿法和其它表面改性方法。

1.2.3.1 填料表面的干法处理

① 干法处理的原理与过程 干法处理的原理是填料在干态下,在一定温度下,借助高速混合作用,使处理剂均匀地作用于填料颗粒表面,形成一个极薄的表面处理层。干法处理可用于物理作用的表面处理,也可用于化学作用的表面处理,尤其是粉碎或研磨等加工工艺同时进行的干法处理,无论是物理作用,还是化学作用,都能获得很好的表面处理效果。显然这种表面处理效果与处理过程中不断新生的高活性填料表面以及填料粒径变小有很大关系,已经成了十分引人注目的一个新的发展趋势。

② 表面涂覆处理 处理剂可以是液体、溶剂、乳液和低熔点固体,其一般处理步骤为:混合均匀后逐渐升温至一定温度,在此温度下高速搅拌3~5min即可出料。