

邢玉清 编

热塑性塑料 及其 复合材料

哈尔滨工业大学出版社

热塑性塑料及其复合材料

邢玉清 编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书讲述了热塑性塑料的基本概念、特性和应用。重点介绍了16个系列常用的、具有代表性的工程塑料以及塑料用助剂，并对复合材料用的增强材料和热塑性复合材料的性能及特种复合材料作了叙述。

本书可作为高等工科学校高分子材料专业本科生专业课教材，或材料类专业教学参考书，也可供从事塑料、复合材料制品生产和研究的有关科技人员和技术工人使用。

热塑性塑料及其复合材料

邢玉清 编

*

哈尔滨工业大学出版社出版

新华书店首都发行所发行

黑龙江省绥化县印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张 8.625 字数181 000

1990年12月第1版 1990年12月第1次印刷

印数1—2 000

ISBN 7-5603-0274-2/TQ·4 定价1.85元

绪 论

塑料工业是一门新兴的工业。自19世纪中叶以后，以樟脑和硝酸纤维素混合制得的可塑性物质，为塑料工业的诞生开辟了道路。20世纪以来，人们用化学合成的办法，制成了一系列合成树脂，塑料工业在此基础上迅速发展起来。塑料不仅是人们日常生活的必需品，而且在国民经济各部门、军事工业和尖端科学技术中也被广泛采用，它可以代替传统的材料如玻璃、陶瓷、木材、金属以及天然纤维等。

目前，塑料工业已是世界上发展最迅速的工业之一，1950年，全世界塑料产量为150万吨，1960年发展到690万吨，1970年达到3000万吨，1979年达到6344万吨，1985年塑料总产量达7000万吨，到2000年，世界塑料产量将超过3.5亿吨。不久的将来全世界所生产的塑料不仅在体积上将超过钢铁，而且重量上也将赶上钢铁。在四大工业材料中，塑料的增长速度超过钢铁、木材、水泥而居首位。真可谓一个“塑料时代”就要到来了。

解放前，旧中国塑料总产量只有200吨，建国以后，我国塑料工业得到了大力发展，1985年就达到235万吨。我国的塑料工业发展速度，已远远超过了发达工业国家的发展速度，年增长率都在30%以上，虽然在产量、加工技术和消费水平上还是落后的，但世界上的主要塑料品种，我国目前都有。随着生产发展的需要，全国各地还设置了不少研究机构，学校中也建立了一些相关的专业，不但进行了制品与设备的生产，还培养了一大批人材，有了若干创造和发明，在

四化建设中发挥了愈来愈大的作用。

制造塑料的原料来源很丰富，有煤、石油、天然气和农副产品，其他还有食盐、石灰石等。最主要最有前途的当然还是石油。由许多低分子化合物通过聚合反应或缩聚反应合成高分子聚合物——树脂，树脂是塑料的主体成分。有了合成树脂，再加上各种助剂，通过各种成型方法，如挤出、注射、压延等，就可以得到塑料制品。

塑料制品的生产由成型、机械加工、修饰和装配四个过程组成，其中成型过程是最主要的，后面三个过程相对来说来是次要的，不一定全需要。

塑料制品被应用在国民经济的各个领域，如农业、包装、交通运输、电气、电子、化学工业、建筑、仪表、国防尖端工业、家具、体育用具、生活用品等方面，而且起着重要的作用。

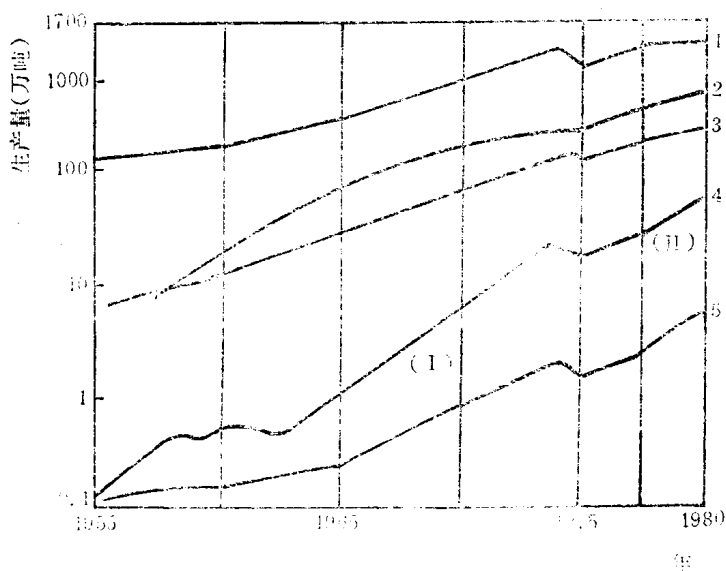
宇航、航空、机电、轻化工工业的发展，对重量轻、强度高、刚度大的结构材料，提出了更加迫切的要求，单一组分的塑料，已不能满足这些要求，必须对树脂本身改性，并在此基础上添加增强材料，而获得一种新的复合材料。例如，玻璃纤维增强的塑料，过去人们称之为玻璃钢。现在又有了以碳纤维和其他高性能纤维增强的现代复合材料。

自60年代以来，国内外已成功地采用热塑性高分子树脂制成了玻璃钢。已采用的基体树脂有聚酰胺、聚碳酸酯、聚苯醚、氯化聚醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚氯乙烯树脂、聚苯乙烯树脂等。总之，热塑性复合材料的成型方法与塑料相同，加工方便，成本不高，它可以一次制成形状十分复杂而尺寸十分精密的制品，并可在数分钟内完成，生产效率远远超过热固性塑料为基体的复合材料。

通常将热固性增强塑料简称为FRP(Fiber Reinforced Plastics)；而将热塑性增强塑料简称为 F RTP (Fiber Reinforced Thermo Plastics)。

由于F RTP物理机械性能优异，使一些通用塑料经过增强以后，可以当做工程塑料使用。对于原来的工程塑料，通过增强，可使其强度接近金属材料，因而它们的应用范围也愈来愈广泛和深入。

F RTP主要用于汽车、电机、电器、机械、建筑等工业部门，所以最近若干年以来，在美国、西欧、日本发展十分迅速，图0-1即是美国和日本复合材料生产发展概况。



曲线1-美国塑料增长率(13.7%)； 曲线4-日本FRP I 增长率(41.3%)；
 曲线2-美国FRTP增长率(27.3%)； II 增长率(34.3%)；
 曲线3-美国FRP增长率(17.3%)； 曲线5-日本FRTP增长率(28.8%)。

图0-1 美国和日本复合材料生产发展概况

目 录

论 绪	I
-----------	---

第一篇 塑料

第一章 概述

第一节 树脂与塑料的基本概念	1
第二节 塑料的特点	2
第三节 塑料的性能测试	4
第四节 塑料在工业中的应用	9
第五节 塑料的选用	11
第六节 塑料的简易鉴别法	19

第二章 热塑性塑料

第一节 聚乙烯 (PE)	23
第二节 聚丙烯 (PP)	37
第三节 聚氯乙烯 (PVC)	45
第四节 聚苯乙烯 (PS)	53
第五节 ABS树脂	61
第六节 聚酰胺 (PA)	67
第七节 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	82
第八节 聚碳酸酯 (PC)	90
第九节 饱和聚酯	102
第十节 聚甲醛 (POM)	107
第十一节 聚苯醚 (PPO)	115
第十二节 氯化聚酯 (CPE)	121

第十三节	聚砜 (PSF)	127
第十四节	聚苯硫醚 (PPS)	139
第十五节	氟塑料 (F)	144
第十六节	其它新型树脂	152

第三章 塑料用助剂

第一节	增塑剂	158
第二节	聚氯乙烯树脂用稳定剂	163
第三节	抗氧化剂	168
第四节	紫外线吸收剂	173
第五节	阻燃剂	178
第六节	着色剂	183
第七节	填料	185
第八节	防静电剂	189
第九节	发泡剂	192
第十节	润滑剂	196

第二篇 热塑性复合材料

第四章 增强材料

第一节	概述	200
第二节	有机纤维增强材料	201
第三节	无机纤维增强材料	207
第四节	粒子增强材料	232
第五节	增强材料的表面处理	234

第五章 热塑性复合材料性能

第一节	增强材料填加量及其强度对复合材料的 影响	243
第二节	复合材料的物理、机械性能	245

第三节	复合材料的成型加工	251
第六章	特种复合材料	
第一节	导电复合材料	254
第二节	固体自润滑复合材料及耐磨复合材料 ...	256
第三节	光学功能复合材料	257
第四节	阻燃及自熄性复合材料	259
	常用塑料、复合材料缩写代号	262
主要参考文献		264

第一篇 塑 料

第一章 概 述

第一节 树脂与塑料的基本概念

自然界存在一些来自植物或动物分泌而得到的无定形有机物，如松香、虫胶、琥珀等等。它们的特点是没有显著的熔点，受热后可以逐渐软化，可溶于有机溶剂，如醇、醚等，但不溶于水。这类物质统称为树脂，也称为天然树脂。简单的低分子有机化合物，经过化学合成，包括缩聚反应或聚合反应等，得到与天然树脂性能相似的产物，称为合成树脂，简称树脂。它是高分子量或低分子量的各种聚合物，高分子量的通常在一万以上、几十万、甚至上百万。由于聚合物分子链的结构不同，分子量的差异，在常温下可表现为粘稠液体，脆性或韧性固体，可以用来制造塑料、胶粘剂、涂料、合成橡胶以及合成纤维，这些统称高分子化合物或高聚物。

塑料是以合成树脂为主要成分，在一定条件下(如温度、压力等)，可以产生粘性流动，进而塑制成一定形状且在常温下保持形状不变、具有一定机械强度的材料。例如聚乙烯树脂，经过挤出或吹塑成型可制成各种规格的管材、瓶类及塑料薄膜等。另外，分子量100—300左右的酚醛树脂或脲

醛树脂，在适当硬化剂存在或者加热情况下，最终得到高分子量的高分子化合物，成为塑料制品。

从塑料组成来看，单一组分的塑料，主体成分是树脂，其中仅含有少量助剂（如染料、润滑剂等）。象聚乙烯、有机玻璃等就属于这类塑料。绝大部分塑料（例如，环氧塑料、酚醛塑料、软聚氯乙烯塑料等）除含主体树脂外，还含有多种助剂，如增塑剂、热稳定剂、紫外线吸收剂、固化剂、防静电剂以及填料等等。

根据塑料受热后性能表现不同，可分为热塑性塑料与热固性塑料。

热塑性塑料的特点是可以随着温度的升高而变软，被塑制成型，冷却后变得坚硬，这个过程可以反复进行多次。例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯及其共聚物——ABS、聚酰胺、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚砒，还有氟塑料、聚酰亚胺、聚苯并咪唑等。

热固性塑料的特点是用某些较低聚合度的预聚体树脂，在一定温度下，或加入固化剂，固化成不能溶化或熔融的质地坚硬的最终制品。温度再升高，只能分解，不能再软化。例如酚醛、环氧、氨基、不饱和聚酯、呋喃、聚硅醚树脂，还有聚邻苯二甲酸二丙烯树脂。

根据塑料的状态又可分为模塑塑料、层压塑料、泡沫塑料、人造革、塑料薄膜等。

第二节 塑料的特点

塑料的品种很多，其性能各具特色，如有的塑料具有金属的特点，有一定的强度和硬度，有的比金属轻而透明，

有的耐腐蚀，耐磨损，有的象海绵那样多孔。总之，各具特性，下面分述其各种特点。

一、质轻

塑料的比重一般为1—2，略重于水，为铝的1/2，钢的1/4，是一种和木材相似的轻质材料，如聚乙烯、聚丙烯在正常情况下浮在水面上。泡沫塑料的比重仅为0.03—0.2。

二、耐化学药品性好

塑料对酸、碱化学药品都具有良好的抗腐蚀能力。其中聚四氟乙烯对酸、碱最稳定，甚至与“王水”也不起作用。极性烯烃类塑料，除氟塑料外，因具有极性，故对酮、酯、芳香族类的溶剂具有亲和力。极性强的塑料如聚酰胺等吸水性强。聚乙烯、聚丙烯耐化学药品性较好。聚酯能溶于芳香族溶剂。热固性树脂一般耐化学药品性较好。

三、电绝缘性能好

塑料具有优异的电绝缘性能，它们的电阻很大，体积电阻在 10^{11} — $10^{13}\Omega$ 范围内，击穿电压值低于云母和玻璃，耐电弧性良好。高频下绝缘性能较好的塑料有聚苯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯等，在电子工业上应用很多。

四、耐磨性能好

大部分塑料，其摩擦系数都比较低，磨耗值较小，可以作轴承、齿轮、密封圈等，在少油或无油润滑条件下，也能有效地工作。

五、消声减振作用

塑料是一种粘弹性材料，可以减少振动，减少噪音，因而，可以提高机器运转速度，增加设备使用寿命，硬质和软质泡沫塑料可以用作隔音、隔热或者保温材料。

六、透光性好

某些塑料具有良好的透光性，如聚甲基丙烯酸甲酯（俗称有机玻璃）、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚乙烯的均聚物以及共聚物等。

七、生产工艺简单，加工成型方便

塑料的加工成型温度一般在 300°C 以下，生产效率高，与金属制造业相比，耗能少，省工，省时，生产周期短。设备利用率和材料利用率均高于金属加工工业。

塑料的缺点是耐热性低，一般塑料长期使用温度为 100°C 左右，在 200°C 以上使用的塑料品种不多。某些机械强度还不如金属，尤其温度升高以后，强度很快下降。有一些热塑性塑料在载荷作用下，即使在室温下也会变形。此外，在日光、大气、长期机械应力或某些介质作用下，会发生老化现象，如变色、开裂、变脆、变粘等等。但这些缺点会在高分子物理化学研究不断深入的情况下，得到克服和改善。

第三节 塑料的性能测试

要确定一个塑料品种的性质，必须从多方面测试，才能从各种性能的数据中，表示出其内在的质量情况。

塑料试验目的有如下几点：①掌握材料的基本物性；②为了适应使用目的而选择材料；③确定制品的生产工艺和质量管埋；④得到作为结构材料和零部件使用时的设计资料。

所以，塑料的性能测试方法相当多，而且塑料性能受外界条件和测试方法影响较大。所以，必须按照统一规定的试验方法进行测试，才能得到可比的正确结论。

现在国际上试验方法很多，例如日本JIS，美国ASTM标准，英国BS，联邦德国DIN，国际标准化组织ISO等。

我国目前有国家标准、部颁标准和企业标准。下面就一些主要试验方法原理作简单介绍。

一、物理性能

1. 比重

比重是合成树脂或塑料与其等体积的水在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 时的重量之比。

2. 熔融指数

熔融指数是衡量热塑性树脂，熔体流动特性的指标。所谓熔融指数 (MI)，是把聚合物熔体保持在指定温度 ($190 - 230^\circ\text{C}$)，在规定的负荷下将熔体从规定直径和长度的小孔中挤出，取10分钟内挤出的熔体重量，以克计，即为熔融指数。熔融指数用来区别同一种塑料的不同分子量的品种，控制产品质量和指导加工工艺。

3. 吸水性

吸水性是把经过干燥处理后的塑料试样浸在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水中，24小时后测定其增重。最后可用单位面积吸水量 (mg/cm^2)、吸水率 (%) 或者吸水重量 (增重毫克数) 表示。

二、机械性能

加负荷的速度、温度对塑料的力学性能影响很大。一般是加负荷速度快，测的应力值趋大，伸长率变小。测试温度低时，材料发硬、脆，温度高时发粘。因此测定时要求严格控制试样的预处理和环境条件。具体试样尺寸和试验方法见相应的国标。

1. 抗拉强度

又称抗张强度或拉伸强度，是对试样施加静态拉伸载荷，直到试样断裂时为止。断裂时载荷被断面积除就是抗拉

强度，即

$$\text{抗拉强度} = \text{载荷} \div \text{断面积}$$

2. 伸长率

抗拉试验的同时，试样被拉断时标线间距离，减去试验前原始标线间距离，这个增值与原始标线距离之比称为伸长率，用百分数表示。此值大小表示是韧性材料还是脆性材料。

$$\text{伸长率} = (\text{最终长度} - \text{原始长度}) \div \text{原始长度} \times 100\%$$

3. 拉伸弹性模量

实验测得的抗拉强度和断裂伸长率，用两者作图（有的拉伸机可自行画出）得到一条曲线，初始直线部分的斜率就是该材料的弹性模量。

$$\text{拉伸弹性模量} = \text{拉伸强度}(\Delta\sigma) \div \text{形变}(\Delta\varepsilon)$$

4. 抗压强度

对标准试样（ $\phi 10\text{mm}$ 高20mm或正方形边长10mm高20mm）施加静态压力，直至试样破裂为止。对韧性材料读取计量表针第一次出现停顿时的载荷。

$$\text{抗压强度} = \text{压力载荷} \div \text{断面积}$$

5. 抗弯强度

试样横放于试验机两支点上（跨度 L ），中心用上压头施压，直到试样断裂，读取载荷 P 。韧性材料读取最大载荷数值 P 。

$$\text{抗弯强度} = 1.5PL/bd^2$$

b ——试样宽度；

d ——试样厚度。

6. 冲击强度

经常采用简支梁式冲击试验机，摆锤从 30° 角度自由落

下，冲击试样中心，断裂以后，摆锤继续向高处续摆一定高度，记下所消耗的功。对于强度很高或增强塑料，采用中心有缺口的试样。

三、热性能

1. 马丁耐热

马丁耐热是把试样（120mm×15mm×10mm）按水平方向夹住一端，另一端加上5MPa静弯曲力矩，此后慢慢升温，测定达到一定弯曲变形时的温度，以表示其耐热性，用来指出塑料可以使用的最高温度。

2. 热变形温度

热变形温度是另一种测定塑料耐热性方法，试样（127mm×12.7mm×3.2mm）横支在双支座上，中心加负荷 $1.86\pm 0.05\text{MPa}$ 或 $0.46\pm 0.01\text{MPa}$ 时，下降2.54mm时的温度。

3. 维卡耐热

装置和热变形温度相似，在试样中心受50kg重的载荷，载荷通过一个 1mm^2 圆形或方形针头穿入深度为1mm时的温度即为维卡耐热温度。

4. 成型收缩率

成型收缩率是塑料制品在模具中冷却到室温，收缩以后与模具之间形成间隙的百分率。

四、电性能

1. 介电常数

介电常数又称介电系数，是指用塑料介质代替真空介质时，电容器的电容所增加的倍数。一般采用工频高压电桥来测量。

介电常数 = 塑料试样为介质的电容 ÷ 真空为介质的电容

2. 介电损耗

介电损耗又称介质损耗或介电损失，利用工频高压电桥可以测定，是塑料为绝缘体做成的电容器在交流电场下损失的能量。直接从仪器上读出来，称为损耗角正切值。因为没有损失时，电流与电压间相位角为直角，有损失的时候，这个角小于 90° ，称为损耗角。

3. 体积电阻和表面电阻

对塑料试样施加直流电压，测定通过试样内部泄漏的电流而计算出体积电阻，或是测定试样表面泄漏的电流而计算出表面电阻。可用高阻计测量其电阻，也可用检流计测定其电流，得到分流比，计算出 1cm^3 的体积电阻和表面电阻。

$$\text{体积电阻系数 } \rho_v = R_v \frac{S}{d} (\Omega \cdot \text{cm})$$

式中 R_v —介质的总体积电阻值 = 电压 ÷ 泄漏电流；

S —电极面积；

d —介质厚度。

$$\text{表面电阻系数 } \rho_s = R_s \frac{b}{L} (\Omega)$$

式中

R_s —表面电阻；

b —电极间距离；

L —电极长度。

4. 击穿电压

击穿电压也称击穿强度。连续而均匀地升高电压，施以交流电压，直致击穿为止。读取击穿时电压值，除以介质的厚度。

$$\text{击穿电压} = \text{击穿时电压值} \div \text{介质厚度}$$