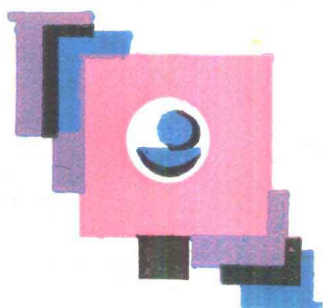


759305

段予忠 编著



SULIAO
TIAN
JIAO GAIXING

塑料填料与改性

河南科学技术出版社

塑料填料与改性

段予忠 编著

河南科技出版社

内 容 提 要

本书首先介绍了二十四种填料的性质、制法、工艺条件、用途，然后叙述了塑料的填充改性、纤维增强改性、共混改性，并以大量的实验数据阐明了改性效果，最后详细介绍了改性塑料的成型加工技术。适于从事塑料制品和新型高分子复合材料生产的工人、技术人员阅读，并可供科研人员及大专院校有关专业的师生参考。

塑 料 填 料 与 改 性

段予忠 编著

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版

河南西平印刷厂印刷

河南省新华书店发行

787×1092毫米 1/32开 325印张 60千字

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数：1—8,000册

统一书号15245.51 定价0.55元

前 言

塑料改性工作是近些年才开始进行的，它对于塑料复合材料工业的发展起着很大的推动作用。在我国随着四个现代化的迅速发展，改性塑料的应用越来越广泛。在塑料改性中，目前物理改性应用较广，其中用各种有机、无机填料进行填充改性，在一般塑料制品厂及科研单位、学校容易试验和推广，效果来得快，经济效益也较明显。为适应目前塑料改性工作迅速发展的形势，普及这方面的生产基础知识，我们在进行一些填料改性材料的研制及批量试生产的基础上，并参照了日本由井浩、本吉正信的有关连载文章，编写了此书。

本书介绍了二十多种塑料填料的性质、制法、用途等，然后叙述了填充改性、纤维增强改性、共混改性，其中用大量的实验数据阐明了塑料改性效果，最后又详细叙述了填料的表面处理技术及改性塑料的成型加工技术、实际生产及科研中遇到的一些问题和处理方法等。

本书的编写工作是在河南化学学会理事长、河南塑料工程学会副理事长、原河南化学研究所所长刘敬琨研究员直接指导下完成的。在编写过程中得到了河南省科学院院长杨惠昌副研究员、河南化学研究所余龙、河南化学学会王培兰等

同志的大力支持，在此表示衷心感谢。

由于水平有限，本书错误之处，敬请读者不吝指正！

编著者

1984年4月

目 录

一、概论.....	(1)
二、填料的种类.....	(5)
(一) 碳酸钙.....	(5)
(二) 滑石粉.....	(9)
(三) 云母.....	(11)
(四) 高岭土.....	(13)
(五) 二氧化硅.....	(15)
(六) 二氧化钛.....	(17)
(七) 赤泥.....	(19)
(八) 粉煤灰.....	(23)
(九) 硅藻土.....	(25)
(十) 硅灰石.....	(26)
(十一) 玻璃微珠.....	(26)
(十二) 氢氧化铝.....	(29)
(十三) 氢氧化镁.....	(30)
(十四) 硫酸钡.....	(31)
(十五) 硫酸钙.....	(32)
(十六) 滤泥和污泥.....	(33)

(十七) 玻璃纤维·····	(33)
(十八) 碳纤维·····	(36)
(十九) 超强无机纤维·····	(37)
(二十) 天然有机物·····	(37)
(二十一) 合成有机物·····	(38)
(二十二) 碳黑·····	(39)
(二十三) 其他·····	(40)
(二十四) 多组分填料·····	(42)
三、填料改性效果·····	(45)
(一) 机械力学性能·····	(45)
(二) 热学性能·····	(48)
(三) 成型加工性能·····	(51)
(四) 其他性能·····	(52)
四、填充改性·····	(54)
(一) 填料的形状·····	(54)
(二) 填料的粒径·····	(56)
(三) 填料的表面·····	(57)
(四) 填料的特殊结构·····	(60)
五、纤维增强改性·····	(62)
六、共混改性·····	(64)
(一) 概况·····	(64)
(二) 聚氯乙烯共混体系·····	(65)
(三) 聚碳酸酯共混体系·····	(67)
(四) 其他共混体系·····	(67)

七、成型加工技术.....	(69)
(一) 填料的处理技术.....	(69)
(二) 混合混炼技术.....	(76)
(三) 成型加工技术.....	(81)
附录 常用树脂英文缩写.....	(94)

一、概 论

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。但是随着我国四个现代化的高速发展，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，还应该在把现有树脂加工成塑料制品的过程中，利用化学方法或物理方法改变塑料制品的一些性能，以达到预期的目的，这就是塑料改性。一般来说，塑料改性工作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厂都能进行，且容易见效，因此塑料改性工作逐渐得到了人们的重视。

塑料改性一般可分为化学改性和物理改性。化学改性又分为接枝共聚改性、嵌段共聚改性等；物理改性分为填充改性(也可再分出增强改性来)、共混改性等。也有不按化学和物理分类方法，而分为发泡改性、交联改性、拉伸改性、填充改性、共混改性的。本书则重点讲述物理改性技术。

填充改性是指在塑料成型加工过程中加入无机或有机填充剂，不仅能使塑料制品价格大大降低，对塑料制品的推广应用起促进作用，而且更重要的是能显著改善塑料的机械性能、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、不耐低温、低刚性、易膨胀性、易蠕变等缺点。所以填料既有增量作用，又有改性效果。当然并非所有填料都能起这种作用，有些填料具有活性，起补强作用，可显著提高塑料强度，如木粉添加到酚醛树脂中，在相当大的用量范围内能起到补强作用。而有些填料则不然，添加后起到稀释作用，降低了机械强度，如普通轻质碳酸钙添加到聚氯乙烯树脂中即是这样，这种填料则称为惰性填料。但是所谓惰性填料与活性填料之间并没有一条明显的界限，随树脂品种、填料的表面处理与否、成型加工条件等不同而发生变化。

另外在填充改性中，有些填料对塑料的机械强度影响很大。如玻璃纤维填充聚酯，弯曲弹性模量可由原来的282公斤/毫米²提高到1,000公斤/毫米²，增强效果极为明显，于是就把这种填料改性的塑料称为增强塑料，这种填充改性方法称作增强改性。除玻璃纤维外，碳纤维、硼纤维、云母等填料都可提高塑料的机械强度。

共混改性是指在原来塑料基体中，再通过各种混合方法（如开放式炼塑机、挤出机等）混进另外一种或几种塑料或弹性体，以此改变塑料性能。共混塑料也有称之为塑料合金的。例如ABS（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物），就是综合了丙烯腈、丁二烯、苯乙烯三者的特性，其微观形态结构类似于合金。把ABS加入到热塑性聚氨酯中，能提高耐冲击性，且价格低廉，可用在汽车仪表盘和防护屏上。在聚氯乙烯中混进MBS（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共

案物)，可改善聚氯乙烯的耐冲击性能及其透明度，如缺口冲击强度由原来的5.4公斤 厘米/厘米²提高到28.6公斤·厘米/厘米²。

化学改性一般分接枝共聚和嵌段共聚。这两种方法，在一般塑料成型加工厂难于进行，故本书只简略介绍。接枝共聚是先将母体树脂溶解在所接枝的塑料单体中，然后使要接枝的单体聚合，这时形成的树脂便接枝到母体树脂中去。这种聚合反应一般要进行搅拌，促使相的转化及相分散更为均匀。例如要提高聚苯乙烯的韧性，可将苯乙烯在聚丁二烯橡胶中进行本体聚合制备接枝聚合物。把重量为5~10%的橡胶组分溶解在苯乙烯单体中，然后充分搅拌混合，直到本体聚合物的粘度相当高，即转化率达到50%左右为止。

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。一般采用“活性聚合物”阴离子聚合法，使其单体单元同时发生核作用，所有的分子链都具有均匀增长率，而且没有终止反应。例如聚氨酯塑料是由“软”链段和“硬”链段交替组成，通过改变链段的长度，能调整产品所需要的性能。

虽然改性能提高塑料制品的某些性能，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、耐腐蚀度下降，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。另外有些填料的加入，使塑料在成型加工时流动性

能下降，造成加工困难，或是增加了机器的磨损等，这些问题也都可以适当途径来解决。

二、填料的种类

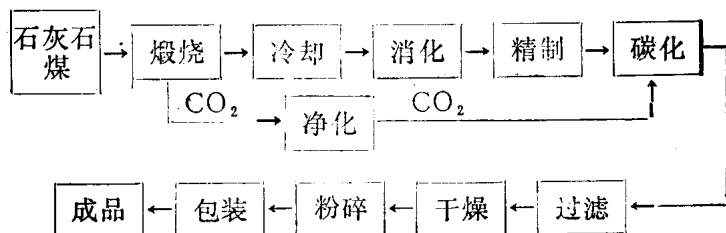
(一) 碳酸钙

碳酸钙是目前最常用的无机粉状填料。从填料角度碳酸钙可分为轻质碳酸钙、重质碳酸钙、胶质碳酸钙，一般常用轻质碳酸钙。从天然矿物角度碳酸钙又可分为方解石型、霏石型等结晶形态。碳酸钙为无臭、无味的白色粉末，在酸性溶液中或加热至 825°C 就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。碳酸钙无毒，白度大，无活性，所以在塑料混炼成型时，高温不能使之发生热分解及变色。碳酸钙容易制成不同的粒度，填充的塑料复合材料耐冲击性能较好。下面分述一下不同种类的碳酸钙的制法及其性质。

1. 轻质碳酸钙 这是用化学方法制造的碳酸钙，学名叫沉降性碳酸钙。工业化生产有如下几种方法：一是氯化钙和碳酸钠溶液反应，另一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，即生成沉降性碳酸钙。



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微米以下，其中3微米以下的约占80%。粒子呈纺纱锭子状或柱状结晶。轻质碳酸钙是无味、无嗅的白色粉末，难溶于水和醇。轻质碳酸钙的部颁标准如下： $\text{CaCO}_3 \geq 98.2\%$ ，盐酸不溶物 $\leq 0.10\%$ ； $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.15\%$ ，水分 $\leq 0.30\%$ ；锰 $\leq 0.0045\%$ ，游离碱（以 CaO 计） $\leq 0.10\%$ ；120目筛余物为零。

2. 重质碳酸钙 所谓重质碳酸钙是指由石灰石经选矿、粉碎、分级、表面处理而成的碳酸钙。它不象轻质碳酸钙那样，经过化学反应制得。重质碳酸钙也叫三飞粉，是无味、无嗅的白色粉末，几乎不溶于水。工业化生产分干式和湿式两种粉碎方法，即将含 CaCO_3 在90%以上的白石经粉碎、分级、旋风分离而制得。重质碳酸钙粒子呈不规则块状，粒径也在10微米以下，其中3微米以下的约占50%，因含有杂质呈浅黄色。重质碳酸钙的性能和原料石灰石的品位、粉碎分级程度、表面处理等有密切关系。可用高级脂肪酸或其金

属盐类对重质碳酸钙表面进行处理，以此提高重质碳酸钙填充塑料时的分散性能。重质碳酸钙的企业标准如下： CaCO_3 含量 $\geq 95\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0.1\%$ ；盐酸不溶物 $\leq 0.5\%$ ，细度325目通过99.9%。

3. 胶质碳酸钙 胶质碳酸钙是一种白色细腻、软质粉末，与轻质碳酸钙不同之处，是其粒子表面吸附一层脂肪酸皂，使碳酸钙具有胶体活化性能，比重小于轻质碳酸钙，为1.99~2.01。其生产工艺路线与轻质碳酸钙相同，只是加一道用硬脂酸钠进行表面处理的工序。胶质碳酸钙的企业标准如下： $\text{CaCO}_3 \geq 97\%$ ，盐酸不溶物 $\leq 0.3\%$ ；含脂量 $\leq 0.5\%$ ，水分 $\leq 0.3\%$ ；视比容 ≥ 2 毫升/克，细度120目全通过。

胶质碳酸钙作为塑料填料时，可使制品具有一定的强度及光滑的外观。

最近研制出一种新的无定形碳酸钙，形状有薄片状、柱状六方晶系等。比表面积特别大，约为600平方米/克，比普通碳酸钙的比表面积大20倍左右，溶解度也高30倍左右，10%的悬浊液pH值为6~8。

当碳酸钙粒径在0.1微米以下时，表面经处理后，可以作为补强填料使用。作为塑料中的填料，碳酸钙最早用于聚氯乙烯，以后又推广到热塑性、热固性塑料中去，其用量也超过其他填料。如在软质聚氯乙烯电线、鞋底中，碳酸钙重量可占10~30%；在硬质聚氯乙烯管材、板材、异型材中，碳酸钙重量可占1~40%；在聚氯乙烯瓦、地板砖中，碳酸钙占40~80%；在聚乙烯、聚丙烯包装材料、汽车零部件、

天花板中，碳酸钙占20~60%。

碳酸钙填充塑料时的成型工艺基本上与普通塑料差不多，即经过各原料称量、混合、塑炼，然后用压制、挤出、注射、压延等方法加工成所需要的制品。常用捏和机主要有低速Z形搅拌捏和机、合面机、高速捏和机，规格有10升、50升、100升、200升、500升等（GRH—200、NH—500）。低速捏和机一般捏和时间较长，约需30~60分钟，而高速捏和机混合时间较短，一般为10~20分钟。当混合料中有块状回收料时，则上述两种捏和机就无能为力了。这时采用密炼机较好（SHM—50）。密炼机规格有30升、50升、75升等几种。密炼机捏和时间基本上和高速捏和机捏和时间差不多。捏和后的料温度一般在100℃左右。

料混合后一般要经过塑炼，可用两辊塑炼机（或称两辊机、开放式炼塑机）进行混炼成片。其辊筒直径有160毫米、360毫米、400毫米、550毫米（SK—160、SK—400、XK—560）等。塑炼温度一般比所用树脂温度略高些，如碳酸钙填充聚氯乙烯时，两辊温度为165~170℃。将两辊机下来的片材经过压制，即得板材。热压机有45吨、100吨、1,000吨、1,500吨、2,000吨等规格（QD—100、XY—2000）。根据制品产量不同，还可分为单层式、七层、十层、十二层、十五层等不同层式。若制压延制品，可将两辊机下来的片材，经压延机而成为具有一定厚度和宽度的薄制品，如钙塑纸等。压延机规格有三辊压延机和四辊压延机等（SY—4Γ—360, SY—4Γ—610）。若制管材或其他塑料制品，则可

用挤出机、注射机进行成型加工。挤出机规格有单螺杆和双螺杆之分，大小用螺杆直径表示，有30、45、65、90、120、150毫米等规格（SJ—30、SJ—120）。注射机规格是以注射聚苯乙烯时的最大重量来划分的，一般分30、60、125、200、500、1,000、4,000、5,000克等种类（XS—ZY—125、XS—ZY—1000）。由于碳酸钙的加入，一般使树脂的流动性变差，且粒料又较容易吸收水分，因此在选用挤出机时尽量选择长径比和压缩比大的，选择注射机时应考虑注射成型温度及压力都要稍高些才好。

（二）滑石粉

滑石粉是纯白、银白、粉红或淡黄的细粉，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，片状解理极完全。滑石粉化学成分为含水硅酸镁，分子式为 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。滑石粉是由基本单位组成的集合体，再形成上下层，层间靠微弱的范德华力结合着，所以施加外力易在层间剥离、滑脱。将天然滑石粉碎、研磨、分级即可得滑石粉。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 28~31%，烧失量4.5~6%，其他杂质 CaO 1.5%， Fe_2O_3 0.04%， Al_2O_3 0.3%左右。