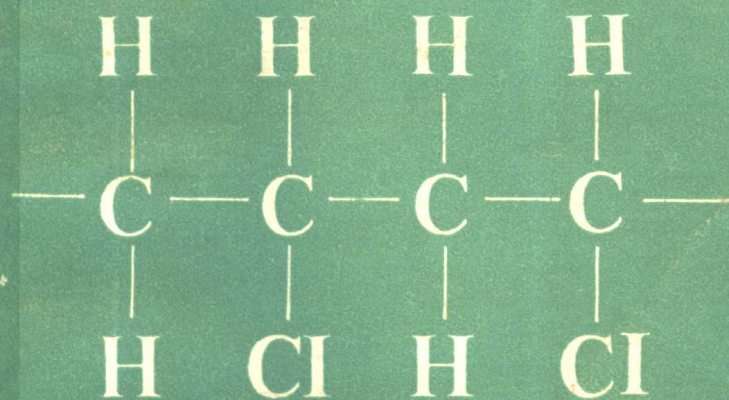


塑料改性

段予忠 编著



科学技术文献出版社

塑料改性

段子忠 编著

科学技术文献出版社

内 容 简 介

本书阐述了塑料的填充改性、纤维增强改性、共混改性以及化学改性的原理、效果、影响因素、成型加工技术、配方、生产和科研中存在的问题及处理方法等内容,并对塑料材料的设计及材料剖析等问题作了介绍。适于从事塑料制品生产和研究的工人、科技人员及大专院校有关专业的师生阅读。

塑 料 改 性

段予忠 编著

科学技术文献出版社出版

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营



787×1092毫米 32开本 印张: 6 字数: 134千字

1988年9月北京第一版 第一次印刷

印数1—4000册 定价: 2.10元

ISBN 7-5023-0590-4/G·1

前 言

塑料改性技术是最近几年才发展起来的。它对于塑料复合材料工业的发展起着很大的推动作用。随着我国四个现代化的迅速发展,改性塑料的应用越来越广泛,越来越深入。在塑料改性技术中,目前物理改性应用较广,其中有用各种无机、有机填料进行填充改性;用各种有机、无机纤维进行增强改性;也有用另外一种或两种高聚物进行共混改性的。这种物理改性(实质上也包括化学改性的内容)在一般塑料成型加工厂、科研单位、大中专院校容易试验和推广,效果来得快,经济效益较明显,质量提高也较显著。为适应目前这种塑料改性形势的发展,普及这方面的生产基础知识及基本原理,我们在塑料改性的研制及批量试生产的基础上编写了此书。

本书首先介绍了塑料材料的填充改性、增强改性、共混改性以及化学改性的原理、效果、影响因素、成型加工技术、配方、生产和科研中遇到的问题及处理方法等内容,然后叙述了塑料材料的设计及材料剖析。

本书的编写工作得到了郑州大学副教授王经武、北京化工学院副教授王清的大力支持,青岛塑料三厂冷宜盛厂长、马希祥科长提供了有关资料,在此一并表示衷心感谢。

由于水平有限,本书错误之处,敬请读者不吝指正。

编著者

1987年11月

目 录

第一章 概论.....	(1)
第二章 塑料填充改性.....	(4)
第一节 填料的种类.....	(4)
(一) 碳酸钙.....	(4)
(二) 滑石粉.....	(8)
(三) 云母.....	(11)
(四) 高岭土.....	(13)
(五) 二氧化硅.....	(15)
(六) 二氧化钛.....	(18)
(七) 赤泥.....	(20)
(八) 粉煤灰.....	(24)
(九) 硅藻土.....	(26)
(十) 硅灰石.....	(28)
(十一) 玻璃微珠.....	(29)
(十二) 氢氧化铝.....	(32)
(十三) 氢氧化镁.....	(33)
(十四) 硫酸钡.....	(33)
(十五) 硫酸钙.....	(35)
(十六) 滤泥和污泥.....	(35)
(十七) 玻璃纤维.....	(36)
(十八) 碳纤维.....	(37)
(十九) 超强无机纤维.....	(38)
(二十) 天然有机物.....	(38)
(二十一) 合成有机物.....	(40)
(二十二) 炭黑.....	(41)
(二十三) 其他.....	(42)

(二十四) 多组分填料.....	(14)
第二节 填料改性效果.....	(47)
(一) 机械力学性能.....	(47)
(二) 热学性能.....	(49)
(三) 成型加工性能.....	(53)
(四) 其他性能.....	(54)
第三节 影响填充改性的因素.....	(55)
(一) 填料的形状.....	(55)
(二) 填料的粒径.....	(58)
(三) 填料的表面.....	(58)
(四) 填料的特殊结构.....	(61)
第四节 填充改性的作用机理.....	(62)
(一) 填料的补强作用.....	(63)
(二) 填料的堆砌理论.....	(66)
(三) 填料对冲击强度的影响.....	(67)
第五节 成型加工技术.....	(67)
(一) 填料的处理技术.....	(67)
(二) 混合混炼技术.....	(74)
(三) 成型加工技术.....	(78)
第六节 填充塑料配方举例.....	(89)
第三章 塑料增强改性	(92)
第一节 概述.....	(92)
第二节 玻璃纤维增强塑料的制造方法.....	(93)
(一) 玻纤基本知识.....	(93)
(二) 玻纤增强热塑性塑料的制造方法.....	(94)
(三) 玻纤增强热固性塑料的制造方法.....	(95)
第三节 影响玻纤增强塑料性能的因素.....	(96)
(一) 玻纤因素.....	(96)
(二) 树脂因素.....	(101)
(三) 树脂与玻纤的粘结性.....	(103)

(四) 成型工艺及设备	(109)
第四节 其他增强塑料	(110)
(一) 增强材料	(110)
(二) 基体树脂	(111)
(三) 复合方法	(113)
(四) 片状填料的增强	(115)
第四章 塑料共混改性	(116)
第一节 概述	(116)
第二节 共混聚合物的结构形态	(117)
(一) 掺混聚合物	(117)
(二) 接枝嵌段共聚物	(118)
(三) 影响共混体系结构形态的因素	(119)
(四) 共混聚合物结构形态的测定方法	(120)
第三节 共混体系的相容性	(121)
(一) 基团间的相互作用	(121)
(二) 链结构的改变	(122)
(三) 相容剂的作用	(123)
(四) 形成互贯网络结构	(124)
(五) 温度和剪切力的影响	(124)
第四节 塑料-橡胶共混体系	(125)
(一) 橡胶增韧机理	(125)
(二) 影响增韧效果的因素	(125)
第五节 共混塑料配方举例	(127)
(一) 共混改性塑料品种	(127)
(二) 共混塑料配方举例	(131)
第五章 塑料化学改性	(134)
第一节 接枝嵌段共聚改性	(134)
第二节 其他化学改性	(135)
第六章 塑料材料设计	(137)
第一节 概述	(137)

第二节 塑料材料选择.....	(147)
(一) 塑料材料的种类.....	(147)
(二) 塑料材料的特性.....	(147)
(三) 塑料材料的选择.....	(148)
(四) 材料选择的注意事项.....	(150)
第三节 成型方法选择.....	(152)
(一) 注射成型法的特点.....	(152)
(二) 设计时的注意事项.....	(153)
(三) 复合挤出成型法.....	(160)
第四节 塑料配方设计.....	(162)
(一) 配方原料选择.....	(162)
(二) 影响材料性能的因素.....	(165)
(三) PVC配方设计要点.....	(172)
(四) 塑料配方设计举例.....	(174)
(五) 塑料配方实例.....	(177)
第七章 塑料材料剖析.....	(179)
第一节 一般剖析步骤.....	(179)
第二节 材料剖析举例.....	(180)
附录 常用树脂英文缩写	(183)

第一章 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、辐射交联改性等；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、大面积复合改性、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、低刚硬性、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就是这样，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。同一种填料在不同树脂中作用也不相同。

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2,764兆帕提高到9807兆帕，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。在聚氯乙烯中加入MBS（甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物），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0.54焦耳/厘米²提高到2.86焦耳/厘米²。

化学改性一般分接枝共聚和嵌段共聚。这几种方法，在一般塑料成型加工厂难于进行。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成核作用，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；有的使产品物理机械性能各向异性，复合牢度下降等。这些问题也都可以通过适当途径来解决。

第二章 塑料填充改性

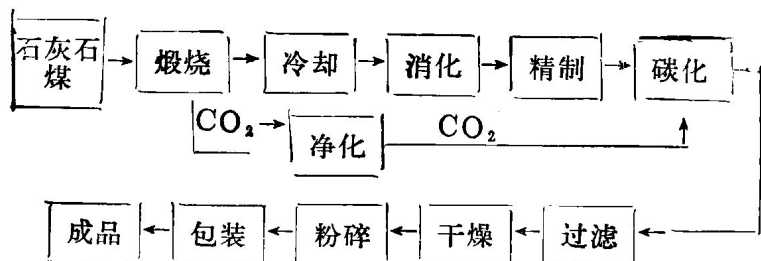
第一节 填料的种类

(一) 碳酸鈣

碳酸鈣是目前最常用的无机粉状填料。从填料角度碳酸鈣可分为轻质碳酸鈣、重质碳酸鈣、胶质碳酸鈣，一般常用轻质碳酸鈣。从天然矿物角度碳酸鈣又可分为方解石型、霏石型等结晶形态。碳酸鈣为无臭、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。碳酸鈣资源丰富，在一般填料中属于廉价填料。碳酸鈣无毒，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。碳酸鈣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。表面处理过的碳酸鈣可以改善流动性、耐磨性能。下面分述一下不同种类的碳酸鈣的制法及其性质。

1. 轻质碳酸鈣

这是用化学方法制造的碳酸鈣，学名叫沉降性碳酸鈣。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，即生成沉降性碳酸鈣。



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%。比重为2.4~2.7。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。

下面是轻质碳酸钙的扫描电子显微镜照片。

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

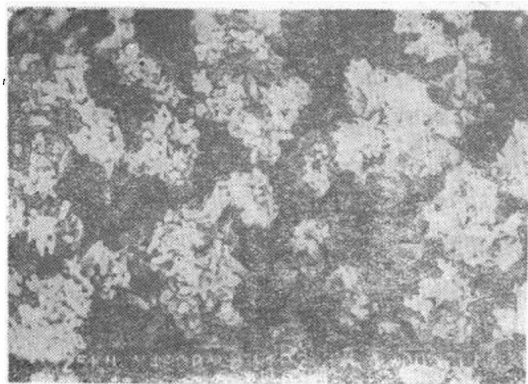


图1 轻质碳酸钙 25千伏 4300倍

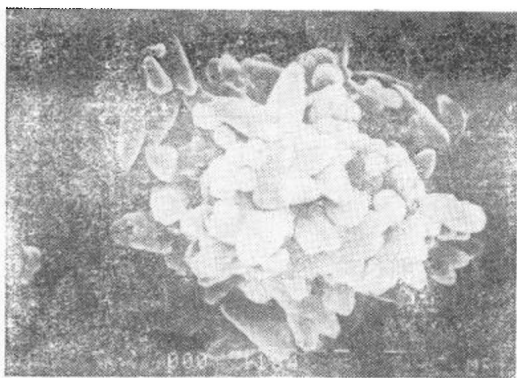


图2 轻质碳酸钙 25千伏 20000倍

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、方解石粉，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%，比重为2.7~2.95，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，水分在0.5%以下。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 $600\text{米}^2/\text{克}$ ，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、20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1升、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°C 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 $165\sim 170^{\circ}\text{C}$ 。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、1000吨、1500吨、2000吨等规格（QD-100、XY-2000）。根据制品产量不同，还可为单层式、双层、四层、七层、十层、十二层、十五层、二十层等不同层式。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-4Г-360，SY-4Г-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19、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、1000、4000、5000、10000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能变差，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。碳酸钙为无毒物质，可用于与食品接触的制品。

碳酸镁也可作为塑料填料，天然矿物叫白云石，其性质与碳酸钙相近。

（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。滑石粉比重为2.7~2.8，pH值7.5~9.5，白度65~92%，水分<0.5%。

滑石粉作为塑料填料，可提高制品的硬度、耐火性、抗酸碱性、电绝缘性、尺寸稳定性、耐蠕变性，并具有润滑性，可减少对机械及模具的磨损。但由于不同产地滑石的化学成分、结晶构造不同，则填充塑料的性能也不相同。如两种不同产地的滑石粉填充聚丙烯时（占40%重量）性能如下：

弯曲弹性模量分别为4400兆帕和4560兆帕，耐热老化时间分别为4天和35天，热变形温度分别为84℃和82℃。所以在选用滑石粉作填料时，必须注意当地滑石粉的品位。

由于滑石粉是板状填料，所以填充塑料时制品的刚性大，制品的各向异性小，可用于加工大型和平面制品材料。由滑石粉的热分解曲线看，由于在400℃时脱水仅减少0.2%的热量，600℃时减少1.1%的热量，800℃基本上也是减少1.1%的热量，到1000℃时才减少4.5%的热量，所以在塑炼成型温度时（一般在300℃以下）不分解、不变色，也就是说，滑石粉中的结合水在此温度时并不发生脱水反应，