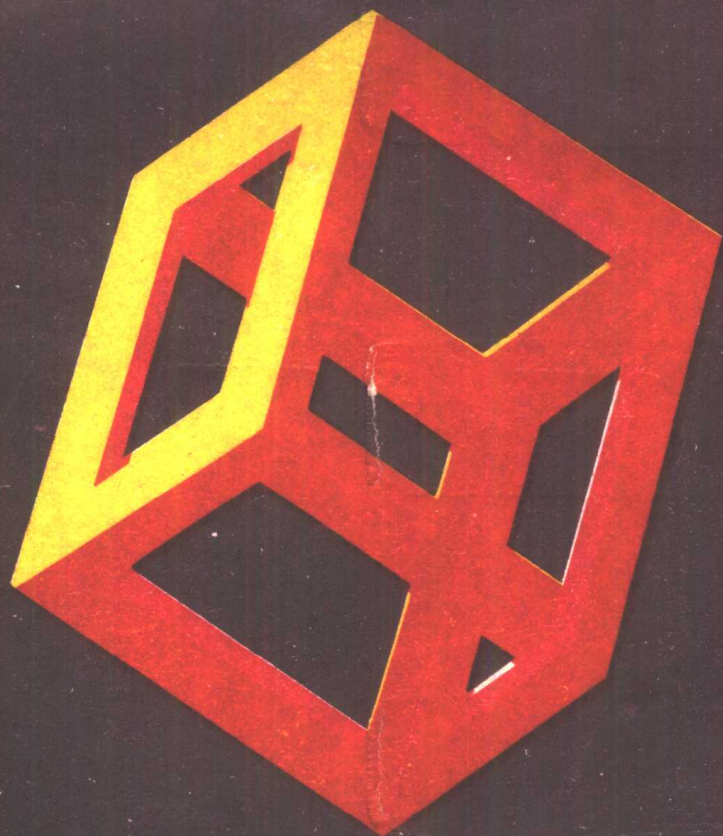

热塑性复合材料

江苏镇江塑料研究所

徐长庚 编著

四川科学技术出版社



热塑性复合材料

江苏省镇江塑料研究所

徐长庚 编 著

四川科学技术出版社

1987.11.成都

/

责任编辑：李世勋
封面设计：韩健勇
技术设计：康永光

热塑性复合材料

徐长庚 编著

四川科学技术出版社出版发行
(成都盐道街三号)

成都市铁二小校办工厂印刷

统一书号：ISBN7—5364—0632—O/TB·7

1988年9月第一版 开本787×1092 1/32

1988年9月第一次印刷 字数226千

印数：1—11331册 印张10.75 插页2

定 价：2.70元

前 言

70年代以后，塑料工业的发展进入了所谓“热塑性复合材料新时代”。国内塑料工业界工程技术人员及有关专家也不失时机地大力开发各种热塑性复合材料。各种新型的热塑性复合材料品种不断涌现出来。各种新工艺、新技术、新设备、新材料的采用，进一步提高了热塑性复合材料的性能，热塑性复合材料制品得到广泛的应用。

作者多年从事热塑性复合材料的研制、开发，并致力于复合材料的推广和应用；致力于科研和生产相结合、科研成果面向生产企业；进一步为生产企业服务，尤其是中小型企业及乡镇企业服务，并使之提高生产企业经济效益和生产技术水平。

本书根据国内外热塑性复合材料的发展现状，结合作者的实践综合而成。在编写中力求理论联系实际，力求通俗易懂。书中尽可能避免复杂的理论推导和计算。使本书的适用面尽可能大一些。既适合本行业人员使用，也适合其它专业工程技术人员作参考；既能满足具有一定专业基础的技术人员应用，也适合广大中小企业，特别是乡镇企业的管理人员、技术人员、生产人员作参考。

全书共分十一章。其中第二章聚合物基础，第三章填料堆砌与复合效果等章节涉及部分基础理论。第七章增量复合材料，第九章复合型导电塑料等章节实践性较强，有些章节内容正被广泛采用，获得显著效益。为了满足广大中小企业及

乡镇工业塑料行业工作人员的需要，书中附录了经常使用的技术资料数据和树脂品种性能牌号，以备查阅。

由于著者理论水平不高，实践经验有限，书中一定有许多不足，甚至有谬误之处。在此恳请专家学者和广大读者提出批评指正。

编 著 者

1987年9月 于江苏镇江

目 录

| | |
|----------------------------|----|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 一、热塑性复合材料发展简史 | 1 |
| 二、复合材料的定义和分类 | 3 |
| 三、热塑性复合材料的发展前景 | 6 |
| 第二章 聚合物基础 | 9 |
| 一、概述 | 9 |
| 二、结构与性能 | 10 |
| 三、流变与加工 | 26 |
| 第三章 填料堆砌与复合效果 | 34 |
| 一、填料堆砌理论 | 34 |
| 二、复合效果 | 44 |
| 三、影响复合效果的主要因素 | 62 |
| 四、复合材料的流变与加工 | 68 |
| 第四章 常用基体树脂 | 72 |
| 一、聚氯乙烯树脂(PVC) | 72 |
| 二、聚烯烃类(PO) | 74 |
| 三、苯乙烯类 | 82 |

| | |
|------------------------|------------|
| 四、聚酰胺 (PA)..... | 87 |
| 五、其它基体树脂..... | 91 |
| 第五章 常用复合填料..... | 96 |
| 一、概述..... | 96 |
| 二、碳酸盐和硅酸盐类..... | 100 |
| 三、碳系填料及增强纤维..... | 105 |
| 四、氧化物填料..... | 108 |
| 五、工业废渣和有机填料..... | 109 |
| 六、常用功能填料..... | 112 |
| 第六章 填料表面处理..... | 118 |
| 一、填料的表面结构..... | 118 |
| 二、偶联剂..... | 121 |
| 三、其它表面处理剂..... | 138 |
| 第七章 增量复合材料..... | 142 |
| 一、概述..... | 142 |
| 二、填充剂..... | 143 |
| 三、活性填料..... | 153 |
| 四、增量复合材料..... | 161 |
| 第八章 增强复合材料..... | 167 |
| 一、破坏理论和增强作用..... | 167 |
| 二、填料增强复合材料..... | 171 |
| 三、纤维增强复合材料..... | 176 |
| 四、改性增强复合材料..... | 189 |

| | |
|---------------------------|-----|
| 第九章 复合型导电塑料 | 191 |
| 一、概述 | 191 |
| 二、复合导电机理及复合技术 | 192 |
| 三、低温湿法预混法 | 201 |
| 四、成型与应用 | 205 |
| 第十章 其它功能复合材料 | 210 |
| 一、阻燃复合材料 | 211 |
| 二、磁性复合材料 | 224 |
| 三、其它功能复合材料 | 229 |
| 第十一章 混炼复合设备 | 231 |
| 一、混合机理 | 231 |
| 二、捏合机 | 234 |
| 三、开炼机 | 239 |
| 四、密炼机 | 244 |
| 五、其它混炼设备 | 254 |
| 附录 | 267 |

第一章 绪 论

一、热塑性复合材料发展简史

追溯复合材料的历史，大约在数亿年以前，地球上的生物经过漫长岁月的演变进化，从极简单的单细胞逐渐进化发展为原始生物时代。从那时开始，大自然提供了各种各样的复合材料。有着各种优美花纹图案的贝壳就是大自然提供的最典型的复合材料——碳酸钙和有机蛋白质的复合材料。在不同的贝壳中，碳酸钙以不同的结晶构造存在。在牡蛎壳中，碳酸钙以方解石型存在；在文蛤壳中以霏石型存在。硅藻是大自然提供的又一个典型的复合材料。它的细胞壁是硅酸质无机物蓄积多糖类物质的复合材料。其尸体变成硅藻土，是一种很有用的填料。

根据史料记载，4千年前，古埃及人就已经用粘土加入切碎的稻草制成土坯晒干作为建筑材料。这就是人类最先问世的人工复合材料。

工业用复合材料起源于1839年。美国 C. Goodyear 发明了硫化橡胶法。硫化橡胶是在橡胶原料中加入硫化剂、填充材料、加工助剂，防老化剂及补强剂等制成的一种工业复合材料。19世纪初期利用碳黑作增强填料使得硫化橡胶获得了进一步的发展。1931年美国 DU PONT 公司实现氯丁橡胶

工业化生产，1933年德国研制成功丁苯橡胶，使合成橡胶工业进入了繁荣昌盛时代。硫化橡胶的发展历史，也就是复合材料的发展史。以橡胶补强理论为中心的科学研究推出了许多成果，使复合材料得到了迅速的发展。

热固性树脂从它诞生的第一天起就与复合材料结下了不解之缘。无论哪种热固性树脂都很少单独使用。大多数热固性树脂都要与某种无机材料复合后才具有使用价值。酚醛树脂中加入木粉、石棉、云母、碎纸片、碎布片等填料经复合，形成具有使用价值的各种酚醛塑料制品。饱和和聚酯用玻璃纤维增强制成所谓的FRP材料（Fiber Reinforced Plastics），即玻璃纤维增强塑料。热固性树脂的发展史也就是热固性复合材料的发展史。

热塑性复合材料的发展与热塑性树脂的发展是不完全同步的。

本世纪20~30年代，醋酸纤维、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等热塑性塑料相继实现工业化生产。揭开了热塑性塑料发展史的序幕。1938年，英国ICI公司开发成功高压法聚乙烯，美国DU PONT公司开发成功尼龙66。1953年，意大利Montecatini公司开发成功低压法聚乙烯，1958年开发成功聚丙烯。热塑性塑料的发展进入了黄金时代。

最早工业化的热塑性复合材料是在聚氯乙烯树脂中加入碳酸钙填料和增塑剂，以降低生产成本。

其他热塑性复合材料是从1951年开始，美国人R. Bradt发明玻璃纤维增强聚苯乙烯，至今已有30余年的历史。玻璃纤维增强聚苯乙烯采用电线包复方法，将连续的玻璃纤维与

聚苯乙烯共挤出包覆后切粒。首先由Fiberfil公司工业化生产。采用同样的方法，该公司成功地实现了玻璃纤维增强尼龙-66的工业化生产。

60年代初，英国ICI公司、法国 Bayer 公司以及美国 LNP公司采用新的工艺技术研制成功玻璃纤维增强尼龙，取得了非常理想的效果，尼龙的耐热性、刚性等均显著提高。很快在其它热塑性塑料中普遍推开，几乎所有的热塑性塑料都有了增强复合材料。为区别热固性复合材料FRP，将这类材料统称为FRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics)，即玻璃纤维增强热塑性塑料。

70年代开始，单纯的热塑性塑料的发展急剧地衰弱下来。从此以后，进入了热塑性复合材料的黄金时代。各种聚合物与聚合物的混合，各种不同填料，改性剂、增强剂的使用，新型复合材料如雨后春笋般地涌现出来。与此同时，反映时代气氛的集中地技术研究工作促进了复合理论的发展，促进了复合技术的提高，反过来又进一步促进了热塑性复合材料的更迅猛发展。使我们进入了“热塑性复合材料时代”。

二、复合材料的定义和分类

复合材料，顾名思义，就是2种或2种以上的材料结合在一起。这是一个非常广的概念。沙子、石头、水泥加上水形成了混凝土，这也是一种复合材料。

塑料复合材料，则是指“聚合物与非聚合物结合在一起”。聚合物可以是热固性树脂，也可以是热塑性树脂。非聚合物可以是无机材料，也可以是有有机材料；可以是粉末，

也可以是连续纤维。

塑料工业中常涉及到共混改性材料，则是指“聚合物与聚合物的混合并用”。

塑料复合材料有以下几种分类方法：

1. 按复合状态分类

(1) **宏观复合材料**：这类复合材料中的聚合物和非聚合物处于宏观状态，通过粘接、层压等工艺形成复合物。如三聚腈氨贴面板，纸塑复合薄膜，铝塑复合薄膜，导电涂层薄膜，塑料电镀制品，塑料电线等。

(2) **微观复合材料**：这类复合材料中的聚合物和非聚合物处于微观分散状态。如：高填充钙塑材料，APP填充母料、色母料、复合型导电塑料等。

(3) **高分子合金材料**：这类复合材料中的聚合物和非聚合物处于更小的微粒分散状态。即人们常说的高分子合金材料、共混改性的各种聚合物材料。

2. 按基体树脂分类

(1) **热固性复合材料**：这类复合材料以热固性聚合物为基体树脂。如玻璃钢、电木等。

(2) **热塑性复合材料**：这类复合材料以热塑性聚合物为基体树脂。如聚烯烃复合材料、聚氯乙烯复合材料及聚四氟乙烯、尼龙、ABS等工程塑料复合材料。这类复合材料用途广泛，发展迅速，品种繁多、前途无量。可谓我们正处

于“热塑性复合材料新时代”。热塑性微观复合材料是本书讨论的重点，将在以后各章中详细讨论。

(3) **弹性体复合材料**：这类复合材料以聚合物弹性体为基材。其典型代表为：汽车橡胶轮胎、聚氨酯弹性体复合材料等。

3. 按作用分类

(1) **增量复合材料**：这类复合材料主要目的是降低产品成本。即在价格较昂贵的聚合物中加入价格低廉的各种填充材料以降低成本。大量的填充材料的加入将降低制品的机械力学性能。填充材料的加入量以能够满足产品使用要求为原则。如无规聚丙烯填充母料、低分子蜡填充母料、树脂高填充母料等。

(2) **增强复合材料**：这类复合材料主要目的是对聚合物的某些不足之处进行增强改性。如云母增强聚丙烯、玻纤增强尼龙等。

(3) **功能复合材料**：这类复合材料主要目的是使聚合物具有某种特殊的功能。如导电塑料、阻燃材料、磁性塑料、隔音材料、压电塑料、放射性遮蔽塑料、医用高分子材料等。

4. 按填料性质分类

(1) **无机复合材料**：这类复合材料中的非聚合物成分为无机材料。如碳酸钙、粉煤灰、滑石粉、云母粉、硅灰石

等填充复合的各种复合材料。

(2) **有机复合材料**：这类复合材料中的非聚合物成分为有机材料。如木材浸渍增强材料、稻壳填充材料、纸塑复合材料、纤维层压贴面板材等。

(3) **混合复合材料**：这类复合材料中的非聚合物成分为无机材料与有机材料的混合物。这类复合材料常常涉及到许多专利技术。

(4) **泡沫塑料**：泡沫塑料也可以看作是一种特殊的复合材料。其非聚合物成分是空气。泡沫塑料常分为开孔型和闭孔型两大类。

三、热塑性复合材料的发展前景

50年代，以FRTP为代表的热塑性复合材料已经开始得到发展。可是，50~60年代是热塑性塑料发展的黄金时代。人们的注意力热衷于研制、开发，使用新型的热塑性塑料。早期开发成功的热塑性塑料在这20年中得到迅速的普及和推广。新的热塑性塑料品种不断研制开发成功。这些塑料品种与橡胶和热固性塑料不一样，无需填充复合即可单独应用。热塑性复合材料没有得到足够的重视和应有的发展。

70年代以后，热塑性塑料的发展形势急剧变化。70年代以前，热塑性塑料新品种开发速度快，新品种不断出现。70年代以后，热塑性塑料新品种研制、开发越来越困难，除线性低密度聚乙烯(LLDPE)等少数新品种外，几乎没有取得什么重大的突破。因此人们不得不将注意力转移到复合材料方面。

近10年来, 欧美各国热塑性复合材料发展速度很快。以FRTP为例, 美国1965年消耗量仅为5千吨。1972年已达到5.9万吨。欧洲经济共同体各国1968年消耗量亦为5千吨, 1972年也已达到5.06万吨。尽管如此, 目前世界各国填料与增强剂用量仍然不足树脂总量的10%。根据目前技术水平来看, 玻纤增强注射制品中, 玻纤含量可达到40%。不久的将来, 每100份树脂中含75份填料的优质模塑制品将是很普遍的。可见填料用量还可大大增加, 复合材料发展前景是非常乐观的。

预测热塑性复合材料在未来几十年中将会有有一个迅猛的发展。其主要原因如下:

1) 石油危机、能源紧张, 导致树脂价格迅速上涨, 而无机填料不象树脂那样严重依赖于能源和石油。填料价格上涨速度较树脂价格上涨速度慢得多。1973~1976年间, 国际市场聚乙烯、聚酯等树脂的价格几乎翻了一番。而填料增强剂价格仅增长25~50%。今后价格差距将会越来越大。

2) 市场对塑料制品的使用性能不断提出新的要求。例如, 阻燃、导电、抗静电、磁屏蔽、食品卫生、医用、耐高温、高强度、放射性遮蔽等, 现有的树脂品种远远不能适应新形势的新要求。开发新的树脂品种极其不易。采用复合改性技术, 可以取其它材料之长, 补塑料之短, 可以迅速研制开发各种性能的复合材料满足市场的需求。

3) 我国塑料工业起步晚、差距大、人口多, 市场需求量更大。例如1984年, 我国塑料制品人均消费量仅为约2kg/年·人。而联邦德国为107.0kg/年·人。美国为83.9kg/年·人。日本为67.5kg/年·人。为了满足国内对塑料制品的需求, 仅靠

现有树脂生产和进口树脂是远远不能满足国内市场需求。
唯一的出路在于大力开发热塑性复合材料。

表1—1列出了有关国家塑料消费水平。

表1—1 1984年有关国家塑料消费水平

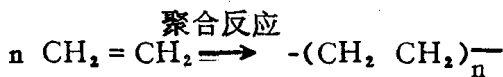
| 国 名 | 国内消费量(万吨) | 人均消费量(kg/年·人) |
|-------|-----------|---------------|
| 芬 兰 | 53.4 | 109.0 |
| 联邦德国 | 653.9 | 107.0 |
| 瑞 典 | 74.1 | 92.0 |
| 美 国 | 1984.6 | 83.9 |
| 奥 利 地 | 59.8 | 79.2 |
| 丹 麦 | 37.3 | 73.0 |
| 加 拿 大 | 166.9 | 66.5 |
| 日 本 | 789.3 | 65.7 |
| 法 国 | 274.4 | 49.4 |
| 挪 威 | 23.6 | 49.3 |
| 英 国 | 241.2 | 42.8 |
| 荷 兰 | 49.7 | 34.3 |
| 西 班 牙 | 119.6 | 31.0 |
| 南 非 | 38.6 | 16.0 |

第二章 聚合物基础

一、概 述

基体树脂，即各种聚合物树脂，是各种复合材料的基础和重要组成。聚合物树脂的性能决定着复合材料的最终性能。

聚合物树脂是一种高分子聚合物。高分子聚合物通常具有几万、几十万甚至几百万的分子量。它是由千百万个原子彼此以共价键，(少数聚合物以离子键)连接而组成的。虽然，其分子量很大，原子数很多，但却是由一种或几种简单的低分子化合物经过聚合反应形成的。其结构组成是很规律的。这种低分子化合物即为单体。聚合物中的重复结构单位称作链节，一个高分子中的链节数称作聚合度。例如，最常见的聚乙烯是由乙烯单体聚合而成的。



式中， $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 为链节 n 为聚合度

若聚合度 $n=1000$ 时，则聚乙烯的分子量=链节分子量 \times 聚合度 $=28\times 1000=28000$

高分子聚合物与普通化合物的根本区别在于高分子聚合物的分子量比普通化合物的分子量高出几个数量级。量变引