

复合塑料的 材料设计

〔日〕 由井 浩 著

朱 熠 男 译
吴 铎 校



上海科学技术文献出版社

Q310.3

文献出版

复合塑料的材料设计

[日] 由井 浩 著

朱焰男 译

吴 铎 校

上海科学技术文献出版社

复合プラスチックの材料设计

由井 浩 著

(ゆい ひろし)

1982 年 7 月 10 日 初版发行

发行所 株式会社プラスチック・エージ

复合塑料的材料设计

[日] 由井 浩 著

朱焯男 译

吴 铎 校

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海市武康路 2 号)

发行所 上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 8.75 字数 211,000

1986 年 9 月第 1 版 1986 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1—5,000

书号: 15192·427 定价: 1.80 元

《科技新书目》110—236

序 言

自然界的植物和动物是由它们的构成成分以精巧的复合状态形成的。例如树木的特征在于由纤维素等几个成分以纤维形态作为基本单位，来构成立体复合结构。又如骨头是由钙类无机物为主体的致密质部分包围着有机成分为主体的海绵质部分而构成复合结构。由此可以看出复合材料的一种理想的境界，这就是，“通过两种或两种以上不同构成成分的巧妙的组合，就能实现各成分在单独状态下无论如何也不能发挥的高度性能”。

人类从几千年前起就已经根据复合材料的思想来制造有用的材料。本世纪以来，发明了各种塑料后就又赶快研究塑料和其它材料的复合，开发了各种各样的复合塑料。

热固性塑料的复合材料早已实用化了，加上最近在很多方面进行开发的热塑性塑料的复合材料，于是复合塑料的开发达到了更入佳境的地步。从用户方面的评价看，复合塑料也被视为具有高度功能和多种价值的材料。它从包装材料到宇宙航空材料，在广泛的使用领域里提供了新的话题。

本书的编写目的是从所谓材料设计的观点来掌握开发中的复合塑料的剖面。本书是作者在《塑料时代》(《プラスチック・エージ》)杂志的1979年8月号~1980年5月号和1981年2月号~4月号上连载十三次的《热塑性复合塑料的材料设计 and 应用》一文的基础上补充汇集而成的。

本书如能使读者对发展中的复合塑料抱有广泛的关心，作者将会感到荣幸。

本书涉及的范围广泛，远远超越了作者的专业领域，因此如

若没有多方面的协力和援助，本书是不能完成的。东京大学生产技术研究所的高桥浩教授曾以填料表面化学为中心长时期地给于作者以专业指导；雪印乳业公司、味の素公司和丸尾カルシウム公司曾为本书提供宝贵照片和资料；此外还有共同进行研究的三菱油化公司树脂开发研究所的各位同事，作者对他们以及其他给于支援的诸位再一次表示谢意。再者，在撰写上述论文的前后三年时间里，《塑料时代》的浅山编辑长和清田健之曾对作者给予亲切鼓励和严格要求，在这里也对他们两位致谢。

由井 浩

目 录

第一章 复合塑料的发展

- 一、复合塑料的发展历史和所处地位 (1)
 - 1. 各种复合材料的历史 (1)
 - 2. 复合塑料的现状 (6)
 - (1) 复合塑料的分类 (6)
 - (2) 实况推断 (7)
 - (3) 影响发展的各种因素的探讨 (8)
 - (4) 复合塑料的市场需求的进展 (12)
- 二、复合塑料的材料实例 (15)
 - 1. 热固性复合塑料 (15)
 - 2. 热塑性复合塑料 (16)
 - (1) 工程树脂 (16)
 - (2) 苯乙烯类树脂 (23)
 - (3) 聚烯烃 (26)
 - (4) 其它塑料 (29)
 - (5) 功能性复合塑料 (30)
- 三、复合塑料的用途实例 (30)
 - 1. 包装材料 (31)
 - 2. 汽车 (32)
 - 3. 家用电器 (34)
 - 4. 铁路车辆 (35)
 - 5. 船舶 (36)
 - 6. 宇宙、航空 (36)

第二章 填料在复合塑料中的作用

一、填料的分类和主要作用 (40)

1. 增量 (40)

2. 补强 (40)

3. 赋予功能 (41)

二、主要填料的制法和性质 (43)

1. 无机填料 (43)

(1) 碳酸钙 (43)

(2) 滑石粉 (51)

(3) 玻璃纤维 (55)

(4) 氢氧化铝 (62)

(5) 氢氧化镁 (64)

(6) 粘土 (66)

(7) 硅藻土 (68)

(8) 二氧化硅 (70)

(9) 硅灰石粉 (72)

(10) PMF加工矿物纤维 (74)

(11) 玻璃微珠 (74)

(12) 玻璃中空球 (76)

(13) 碳素中空球 (76)

(14) 云母 (76)

(15) 碱式碳酸钠铝 (77)

(16) 硫酸钡 (79)

(17) 二氧化钛 (80)

(18) 炭黑 (82)

(19) 石墨 (84)

(20) 氮化硼 (86)

(21) 金属粉末、金属纤维 (87)

(22) 二硫化铝 (89)

(23) 三氧化二锡 (89)

(24) 铁氧体 (90)

2. 有机填料	(90)
(1) 木粉	(92)
(2) 纸浆	(92)
(3) 壳纤维	(92)
(4) 淀粉	(92)
(5) 棉布、人造纤维、赛璐玢等的碎料	(93)
3. 超高强度纤维	(93)
(1) 碳纤维	(94)
(2) 硼纤维	(96)
(3) 碳化硅纤维	(96)
(4) 氧化铝纤维	(97)
(5) 芳香族聚酰胺纤维	(98)

第三章 复合塑料的复合效果

一、复合塑料的质量控制因素	(104)
二、复合方法和复合塑料的质量	(105)
三、力学性能	(113)
1. 刚性	(113)
2. 拉伸强度	(118)
3. 伸长率	(124)
4. 冲击强度	(127)
5. 撕裂强度	(129)
6. 压缩强度	(129)
7. 蠕变特性	(130)
8. 疲劳特性	(131)
9. 硬度	(131)
10. 耐摩擦和耐磨损性	(131)
11. 受伤性	(132)
四、热性能	(133)

1. 热基础物性	(134)
(1) 热膨胀系数	(134)
(2) 导热系数	(137)
(3) 比热	(139)
2. 耐热性	(140)
(1) 热变形温度	(140)
(2) 软化温度	(143)
(3) 各种性质的温度特性	(144)
(4) 最高温度指数	(148)
五、燃烧特性	(151)
1. 采用添加型难燃剂以实现难燃化	(151)
(1) 三氧化二锑	(151)
(2) 红磷	(152)
(3) 钼化物	(153)
2. 采用氢氧化物以实现难燃化	(155)
3. 高浓度地填充填料以实现滞燃化	(156)
六、成型性	(158)
1. 与熔融特性的对应关系	(158)
2. 与热性能的对应关系	(169)
3. 其它因素	(170)
七、特殊功能	(172)
1. 导电性	(172)
2. 电磁波屏蔽性	(182)
3. 磁性	(185)
4. 隔音性	(187)
5. 压电性	(189)
6. 其它功能	(191)
八、其它效果	(192)

第四章 复合塑料的高功能化与填料设计

一、填料的形状	(198)
1. 矿物结晶系填料的形状	(198)
2. 合成填料的形状	(202)
3. 各种形状的实例	(203)
(1) 纤维状	(203)
(2) 片状	(205)
(3) 棒状	(206)
(4) 球状	(207)
(5) 粒状	(208)
(6) 中空球	(209)
4. 细节结构	(209)
5. 形状的变化	(212)
二、填料的粒径	(213)
三、填料的表面	(217)
1. 表面结构	(217)
(1) 物理结构	(217)
(2) 化学结构	(223)
2. 表面改性	(230)
(1) 物理结构的改性	(230)
(2) 化学结构的改性	(230)
(3) 表面改性的评定方法	(238)
(4) 表面改性的效果	(240)
四、填料特殊结构的利用	(254)
1. 石墨层间化合物	(255)
2. 粘土、有机复合体	(258)
3. 其它层状无机-有机复合体	(262)
4. 胶囊式无机填料	(263)
结语	(268)

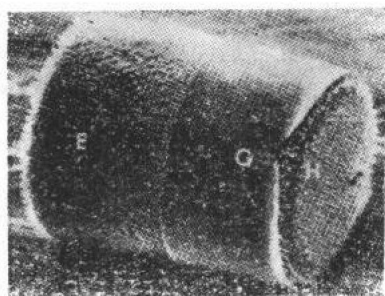
第一章 复合塑料的发展

一、复合塑料的发展历史和所处地位

1. 各种复合材料的历史

追溯复合材料的历史，要跨越大约 200 万年前人类诞生时期，而探索到几亿年前的原始生物时代。

如以与本书多少有关的一些物质为例，则贝壳就是碳酸钙和某种蛋白质的复合材料。其中碳酸钙可严格地区分为方解石型（牡蛎壳等）和文石型（文蛤壳等）两种结晶结构不同的物质^[1]。另外，其遗骸成为硅藻土而有时用作填料的一种称为硅藻的生物，其细胞壁是由硅酸质无机物蓄积在多糖类基质上的复合材料所构成的^[2]（照片 1-1 为某种硅藻[Merosira varians]的外观）。



E, 上壳 H, 下壳 Q, 环带

照片 1-1 某种硅藻(Merosira varians)的扫描电子显微镜照片

历史记载了距今 4000 年前的古代埃及人在晒制砖头用的粘土中放入切碎的稻草^[3]，这可以说是人类制造复合材料的开端。

后来胶合板、水泥和轮胎等重要发明都是根据复合材料的思想创造出来的，对提高人类生活水平作出了很大贡献。

用作工业材料的一种复合材料的起源，可追溯到 1839 年美国人 C. Goodyear 发现的橡胶硫化方法^[4]，从此橡胶就发展成为有价值的工业材料。硫化橡胶就是在原料橡胶中添加硫化剂、填料、加工助剂和防老剂等橡胶助剂而制得的一种复合材料。二十世纪初期由于发现了补强性填料——炭黑，从而加速了橡胶的发展。从 1931 年美国 Du Pont 公司实现氯丁橡胶工业化^[5]及 1933 年德国开发丁苯橡胶^[6]时开始，合成橡胶得到了蓬勃发展。硫化橡胶的历史也就是橡胶复合材料的历史。橡胶历史悠久，同时还积累了以补强理论为中心的学术上的研究成果，它已是一种成熟的材料。

合成塑料的历史是从比利时出生的 L. H. Baekeland 于 1909 年在美国搞成的酚醛树脂的工业化开始的^[6]。在酚醛树脂之后，如表 1-1 所示的各种热固性塑料相继实现工业化。

所有热固性塑料都很少单独使用，大多与一些填料复合后使用。例如酚醛树脂复合适当的填料，如木粉、石棉、云母、纸片和布片等。不饱和聚酯大多是用玻璃纤维等增强，用作所谓 FRP (纤维增强) (Fiber Reinforced Plastics)。因此热固性塑料的历史也就是热固性复合塑料的历史。其中 FRP 用途广泛，发展迅速，同时在学术上也推动了强度理论等的积极研究。

另一方面，热塑性塑料的历史是从本世纪二十年代到三十年代初由醋酸纤维素、聚醋酸乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯等工业化开始的。后来英国 ICI 公司的 E. W. Fawcett 等人

表 1-1 各种热固性塑料的工业化状况^[7]

树 脂 名 称	工 业 化 开 始 年 份	
	世 界	日 本
酚醛树脂	1909(美)	1914
醇酸树脂	1911(美)	1934
脲醛树脂	1918(德)	1929
三聚氰胺树脂	1935(德、瑞士)	1943
聚氨酯	1939(德)	1955
不饱和聚酯	1942(美)	1953
环氧树脂	1943(美、瑞士)	1962
聚酰亚胺	1961(美)	—

的高压聚乙烯(1938年)、美国 Du Pont 公司的 W.H. Carothers 等人的尼龙 66 (1938年) 以及根据 K. Ziegler 和 G. Natta 的研究成果由意大利 Montecatini 公司制造的低压聚乙烯(1953年)和聚丙烯(1958年)相继开发并实现了工业化^[8], 从五十年代后半期起石油工业飞跃发展, 热塑性塑料的发展也很快。表 1-2 汇集了主要热塑性塑料的发展状况。

最早上市的热塑性复合塑料就是以碳酸钙等廉价填料填充的聚氯乙烯。聚氯乙烯大多是大量添加填料和增塑剂等加以使用的, 这与橡胶很相似, 是热塑性塑料中的一个特殊情况。

聚氯乙烯以外的热塑性复合塑料的历史是从美国人 R. Bradt 在 1951 年发明玻璃纤维增强聚苯乙烯^[10]开始的。这种增强聚苯乙烯是用电线包覆方法的原理, 将连续无捻玻璃粗纱与聚苯乙烯一同挤出后切粒而得, 已由 Fiberfil 公司加以工业化。Fiberfil 公司以同样的方法成功地实现了玻璃纤维增强尼龙 66 的工业化^[10]。

六十年代初, 英国 ICI 公司、联邦德国 Bayer 公司和美国 LNP 公司采用新的制造方法开发了玻璃纤维增强尼龙^[10]。这

表 1-2 各种热塑性塑料的发展历史^[9]

年代	主要研究成果	主要塑料的工业化开始年份			
		世 界		日 本	
二十	高分子化学的基础 (H. Staudinger) (W. H. Carothers)	1924	醋酸纤维素	美	
		1928	聚醋酸乙烯	美、德	
三十	乙烯的高压聚合 (E. W. Fawcett) 缩聚 (W. H. Carothers)	1930	聚甲基丙烯酸甲酯	德	
		1930	聚苯乙烯	德	
		1931	聚氯乙烯	德	
		1937	聚偏二氯乙烯		1936 聚醋酸乙烯
		1938	低密度聚乙烯	英	1938 聚甲基丙烯酸甲酯
		1938	尼龙	美	
四十					1941 聚苯乙烯
					1941 聚氯乙烯
		1942	氟树脂	美	1943 尼龙
		1948	ABS 树脂		
五十	乙烯的低压聚合 (K. Ziegler) 丙烯的立体规整性聚合 (G. Natta)				1950 醋酸纤维素
		1953	聚甲醛	美	
		1953	高密度聚乙烯	意大利	1954 氟树脂
		1957	聚碳酸酯	德	
		1958	聚丙烯	意、美、德	1958 低密度聚乙烯
六十	高分子合成化学的隆盛发展	1961	聚酰亚胺	美	1960 高密度聚乙烯
					1961 聚碳酸酯
					1961 ABS 树脂
					1962 聚丙烯
七十		1964	聚苯撑氧	美	
		1966	聚砒	美	1968 聚甲醛
		1970	聚对苯二甲酸丁二醇酯	美	
		1970	聚苯硫醚	美	
					1974 聚对苯二甲酸丁二醇酯

是一种与玻璃单纤维组合的最早材料。同玻璃纤维进行复合后,尼龙的耐热性和刚性等明显提高,更可作为工业材料使用。用这种方法在尼龙方面取得实际成效后,很快就普及到其它热塑性塑料,几乎所有热塑性塑料都出现了增强材料。为区别于FRP,这种材料总称为FRTP (Fiber Reinforced Thermoplastics)。

人们还在研究采用石棉和板状填料滑石粉来代替玻璃纤维的增强材料,尤其是在聚丙烯方面研究特别积极,已实际应用于要求一定程度的耐热性和刚性的领域里。

这样,热塑性复合塑料从五十年代初期起已在某些领域得到稳健发展。然而,如上所述,从五十年代起始的廿年间无论在欧美或在日本,都是热塑性塑料本身飞跃发展时期,可是热塑性塑料与橡胶和热固性塑料不同,不与填料复合而单独使用的用途领域占绝大多数,因此热塑性复合塑料尚不太引人注目。

进入七十年代后,热塑性塑料本身的开发势头骤然放慢了,除了特殊功能性塑料或超耐热性塑料外,没有出现新的大型塑料,这时,人们对于与其它材料进行复合而具有多种性能的热塑性复合塑料才开始重视起来。

用于复合的材料除了玻璃纤维、滑石粉和碳酸钙等无机填料外,还有木粉等有机填料。此外,与橡胶复合而制得热塑性弹性体以及在热塑性聚合物之间进行聚合物共混,都在开始积极研究之中。除了分散型复合材料外,诸如尼龙和聚乙烯贴合薄膜那样的多层复合体的研究课题最近也引起人们的重视。

集中的技术开发使得热塑性复合塑料的技术水平得到迅速提高,结果,用户对热塑性复合材料的评价逐渐提高了。在塑料世界中也揭开了复合材料时代的序幕。

本书以这样逐渐开始大发展的复合塑料中的填料系复合塑

料为对象,对它的材料设计作概括性论述。

2. 复合塑料的现状

(1) 复合塑料的分类

填料系复合塑料习惯上是根据塑料和填料的种类进行分类,如图1-1所示。由于塑料的种类有热塑性和热固性两大类,因此复合塑料的制法有很大的不同。热塑性复合塑料的制法如图1-2所示,通常将树脂和填料混合后熔融混炼成粒状,再经过成型加工阶段。热固性复合塑料制造方法的代表性实例如图1-3所示,一般是将树脂原料含浸在填料中或与填料混合,使树脂原料固化成为复合塑料。因为热固性塑料的复合过程通常又是成

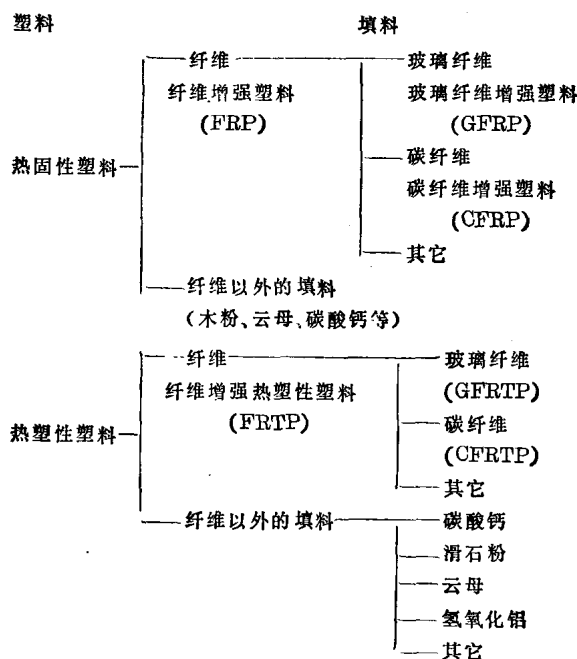


图 1-1 填料系复合塑料的分类

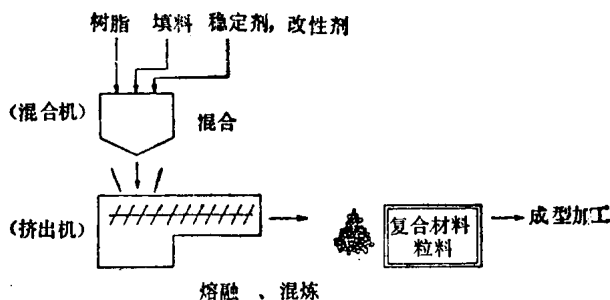


图 1-2 热塑性复合塑料的制造方法实例

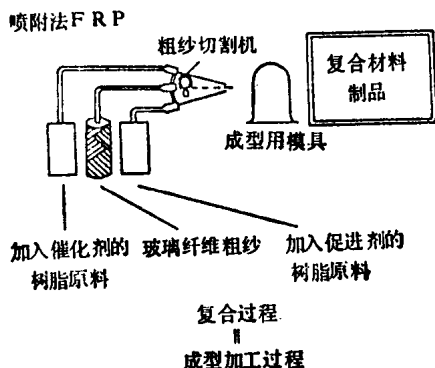


图 1-3 热固性复合塑料的制造方法实例

型加工过程,所以在热固性塑料的场合,要把复合塑料评定为成型“材料”,是困难的;对做成的“制品”要进行各种研讨。

(2) 实况推断

因为没有复合塑料的综合性实况统计资料,因此只能根据少数公开发表的资料来了解其概略。

Owens-Corning Fiberglas Europe 公司的 F·Mandy 收集的欧洲经济共同体 (EEC) 的 FRTP 和 FRP 的消费量^[11]如图