复 合 材 料 学 报　　第21 卷　第5 期　10 月　2004 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol. 21　No. 5　October　2004

文章编号: 1000-3851(2004) 05-0052-05

辉绿岩增强PVC 复合材料

熊传溪*, 罗杨云, 周　伟, 董丽杰, 汪庆刚
(武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉430070)

摘　要:　通过密炼、压制成型制备了辉绿岩短纤维增强聚氯乙烯复合材料, 研究了辉绿岩纤维增强聚氯乙烯复合材料中辉绿岩纤维的表面处理及加入量对力学性能的影响, 并用SEM 对复合材料的界面及其对复合材料力学性能的影响进行了表征。结果表明: 细质辉绿岩的增强效果较好, 填充20 wt % 的细质辉绿岩使拉伸强度提高了35 %, 填充10 wt % 的细质辉绿岩使冲击强度提高了75 %。

关键词:　聚氯乙烯; 复合材料; 辉绿岩
中图分类号:　TB 332　　**文献标识码:** A

DIABASE/PVC COMPOSITES

XIONG Chuanxi*, LUO Yangyun, ZHOU Wei, DONG Lijie, WANG Qinggang
(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract:　The reinforced effects of two kinds of diabase were compared. The dosage of the fiber and the types of coupling agents were studied which influence the mechanical properties. SEM was used to analyze and test the structure of the diabase/PVC composites. Conclusions are as follows: the reinforced effect of No. 1 diabase is preferable. With the addition of diabase, the strength of the composite first increases and then decreases. The results show that the mixed coupling agent is the best choice.

Keywords:　PVC; composites; diabase

聚氯乙烯(PVC) 具有优良的耐腐蚀性, 价格低廉, 应用十分广泛。但它的刚性低、尺寸稳定性差、使用温度不高、抗冲击性能差等缺点又使之难以进入工程塑料的行列[1~2]。对PVC 树脂进行改性, 以前一般只限于改善其某一方面的性能, 且还会损害到其它方面, 因而不能全面提高其综合性能。树脂通过纤维增强构成复合材料是大幅度提高其综合性能的重要途径[3~6]。新型的纤维/PVC 复合材料既具有高的刚性, 又有较高的使用温度、良好的尺寸稳定性及缺口抗冲击性能。采用玻璃纤维增强PVC 的研究已有不少, 加入30 wt % ~40 wt % (质量百分比) 玻璃纤维后, 能有效增强复合材料的力学性能, 但在大规模生产的加工过程中, 由于体系粘度过大, 加工温度较高, 容易引起PVC 的分解, 不易加工成产品, 目前还没有真正的玻璃纤维增强PVC 结构制品。

考虑到玻璃纤维增强PVC 的加工问题, 本实验中选用了一种低成本、高强度、高刚性、耐酸碱性强的辉绿岩纤维, 在纤维填充量不高, 保证较低加工粘度的情况下, 从纤维的表面处理和加入量对复合材料的性能影响着手, 寻求最佳纤维填充量和偶联剂体系。辉绿岩系基性岩, 呈浅绿色, 化学成份不同, 地域略有差异, 世界平均值如表1[7]。

表1　辉绿岩化学成份世界平均值/%

Table 1　The average globe chemical ingredient value of diabase/%

辉绿岩成份	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_3	H_2O	MK
百分含量	50.12	15.58	8.80	5.89	4.55	6.73	2.25	1.38	1.41	0.37	1.93	4.48

收稿日期: 2003-09-24; 收修改稿日期: 2004-02-24
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划) 资助项目(编号: 2002AA333110)
通讯作者: 熊传溪, 博士, 教授, 研究方向: 聚合物基复合材料　E-mail: xchuanxi@public.wh.hb.cn

辉绿岩的熔融比重2.95～3.05，硬度7～8，膨胀系数小于钢铁，耐酸度极强，除了氢氟酸以外，对其他无机酸几乎接近百分之百。辉绿岩经熔融制作成铸石后，耐磨强度比钢铁要大15倍～20倍，是一种成本低、用途广、效果好的非金属材料，尤其是在石油、化工工业设备上被广泛应用。目前，采用辉绿岩作为PVC增强材料的文献还未见报道。

1 实验部分

1.1 实验原料

PVC树脂S-1000型：齐鲁石化；

辉绿岩纤维1#（质地细腻，长径比60～80），辉绿岩纤维2#（质地粗糙，长径比20～60）：内蒙古蒙西集团；

KH570：武汉大学化工厂；

大分子偶联剂：实验室自制。

1.2 试样制备及测试

将辉绿岩纤维放入100℃的烘箱内干燥处理1 h后取出，用不同偶联剂的丙酮溶液充分浸泡，干燥8 h；将PVC树脂、稳定剂等其他助剂与辉绿岩纤维混合均匀，陈化24 h；把混合好的物料投入XSS-300型转距流变仪的密炼腔在165℃～180℃密炼8 min～10 min，然后把密炼后的物料用QLB 350×350×2型压机在180℃压片10 min，再骤冷制成试样。

拉伸强度按国标GB/T1043-92测试，冲击强度按国标GB/T1043-93测试，SEM在X-750型扫描电镜上测试。

2 结果与讨论

2.1 不同偶联剂对PVC复合材料力学性能的影响

大量研究表明：经偶联剂处理的无机纤维如玻璃纤维的加入能显著提高复合材料的力学性能，而不经过处理的纤维则起不到增强效果。基于纤维加入量过低对复合材料性能的改善甚微，而含量过高则给制造工艺带来较大困难，我们分别制备了辉绿岩含量为10 wt%～50 wt%的辉绿岩/PVC试样。

图1是两种辉绿岩填充PVC的拉伸强度与辉绿岩含量的关系曲线，4条曲线分别代表了未处理的辉绿岩以及3种偶联剂处理的复合材料拉伸强度曲线。由图1可以看出：不加偶联剂处理的辉绿岩/PVC复合材料强度随纤维含量的增加迅速降低，在30 wt%后拉伸强度下降到20 MPa，说明不加偶联剂处理的复合材料没有实用价值。而用混合偶联剂（KH570与大分子偶联剂质量比为1∶1）处理辉绿岩纤维的效果最好；大分子偶联剂次之；KH570最差。1#辉绿岩/PVC的拉伸强度最大值在20 wt%附近；2#辉绿岩/PVC的拉伸强度最大值在10 wt%附近。

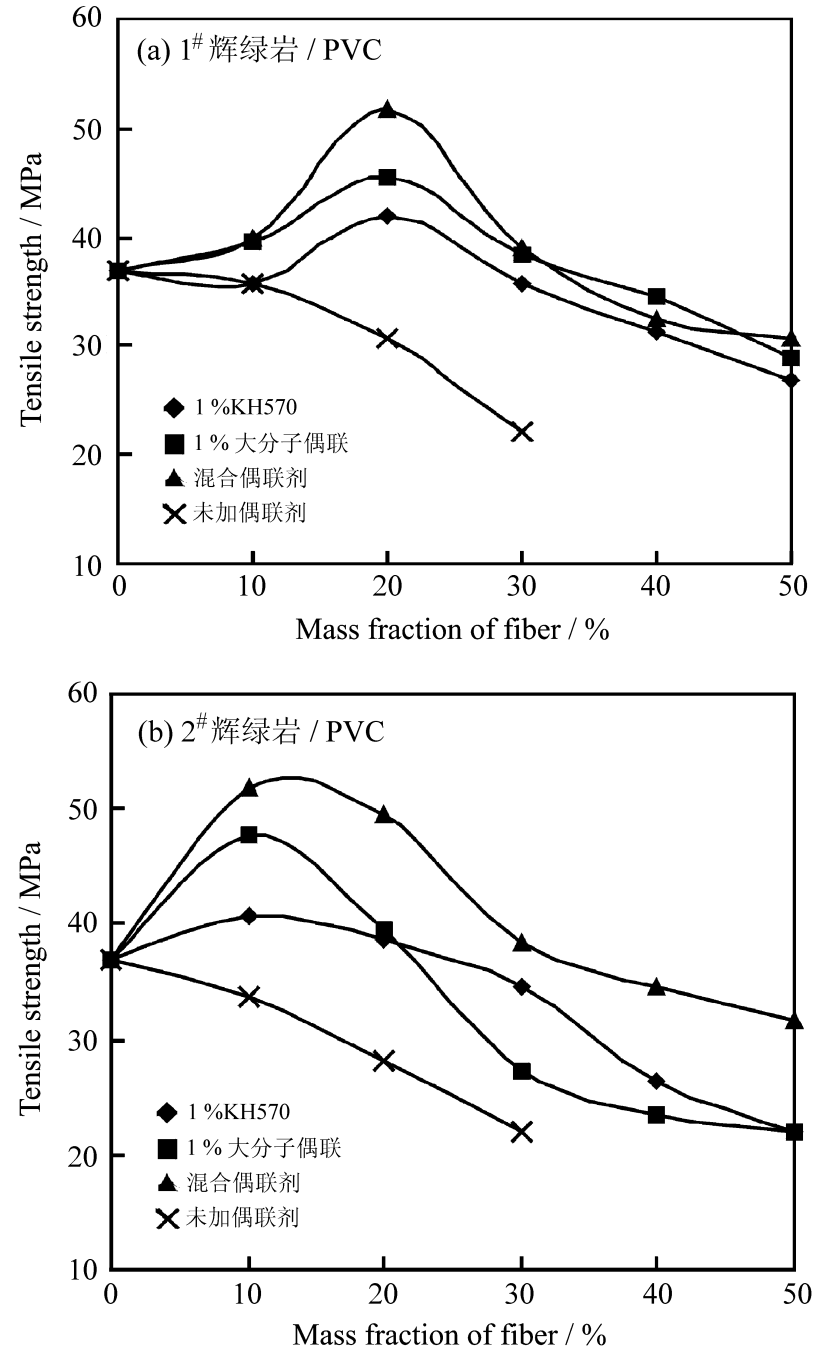


图1 不同偶联剂处理的辉绿岩/PVC复合材料拉伸强度

◆1 %KH570；■1 %大分子偶联；▲混合偶联剂；×未加偶联剂

Fig. 1 The tensile strength of diabase/PVC with different coupling agent coating diabase

◆1 %KH570；■1 % macromolecule coupling agent；▲mix coupling agent；×no coupling agent

图2是两种辉绿岩填充PVC的冲击强度曲线，3条曲线分别代表了3种偶联剂处理的复合材料冲击强度曲线。由图2可以看出：用大分子偶联剂处理辉绿岩纤维的效果最好；混合偶联剂次之；KH570最差。辉绿岩/PVC复合材料的冲击强度最大值均在10 wt%附近。

用KH570改性，由于KH570与PVC的反应

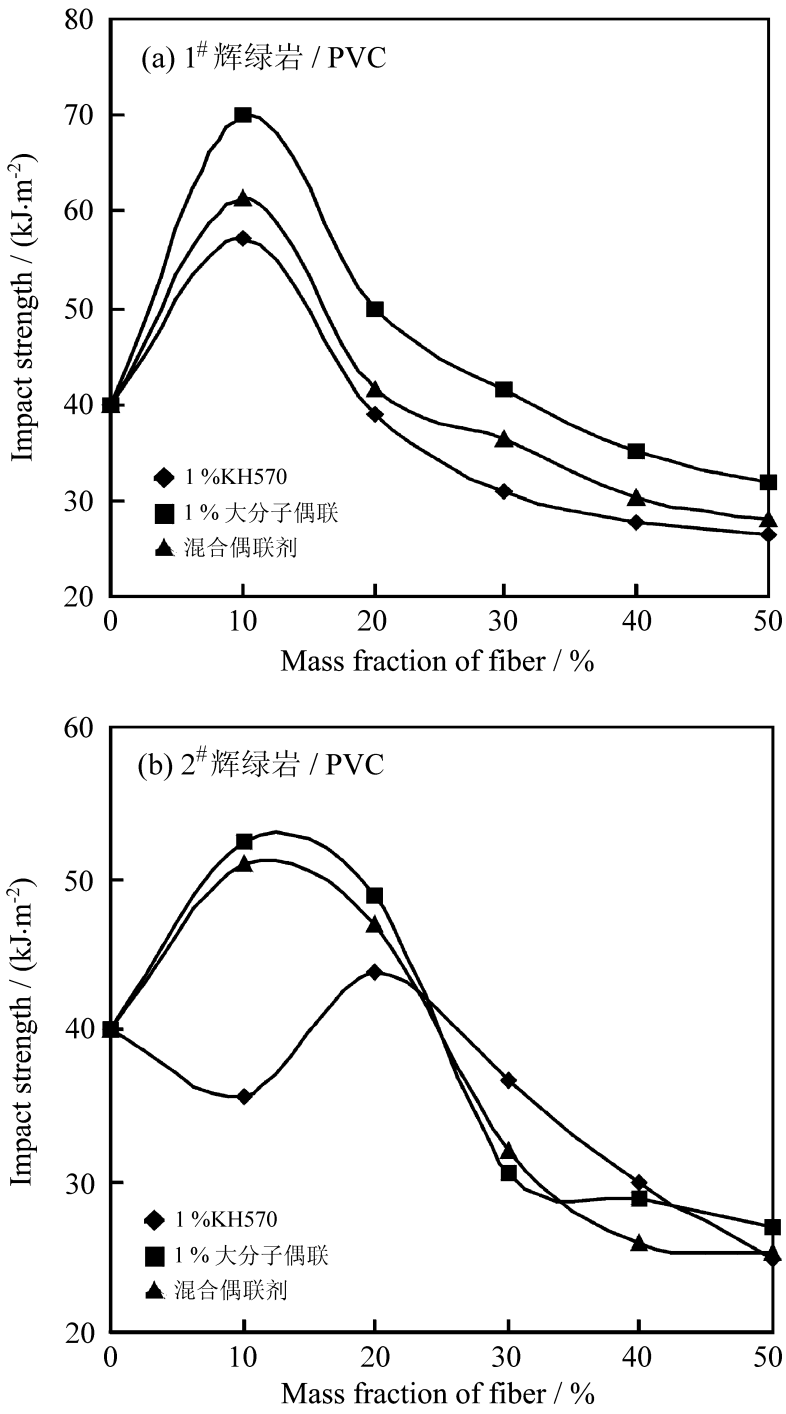


图2　不同偶联剂处理的辉绿岩/PVC 复合材料冲击强度

◆1 %KH570；■1 %大分子偶联；▲混合偶联剂

Fig. 2　The impact strength of diabase/PVC with different coupling agent coating diabase

◆1 %KH570；■1 % macromolecule coupling agent；▲mix coupling agent

性差，只是简单的物理吸附，拉伸强度没有明显增加。使用大分子偶联剂和混合偶联剂改性，材料的拉伸强度较高，主要是大分子偶联剂中含有的C　O、C—O 和—COOH 等结构与辉绿岩分子中的—OH 等结合成键，形成了一个柔性界面层区。当纤维少量加入时，它主要起补强作用；随着纤维用量加大，复合材料内部的柔性界面层体积分率上升，柔性界面层在外力作用下会先于基材层发生屈服，导致材料的力学性能下降。

2.2　不同填料/PVC 复合材料的力学性能对比

图3 中2 条曲线分别代表1# 辉绿岩、2# 辉绿岩填充PVC 的冲击强度和拉伸强度曲线。由图3(a) 可知，10 wt %的2# 辉绿岩能使复合材料的冲击强度较纯PVC 提高25 %～30 %，而10 wt %的1# 辉绿岩能使复合材料的冲击强度提高70 %～80 %，说明1# 辉绿岩增韧PVC 的效果较好。由图3(b) 可知，20 wt %1# 辉绿岩与10 wt %2# 辉绿岩均能使复合材料的拉伸强度提高35 %左右。综合考虑纤维含量过多引起的粘度增加造成加工困难，而纤维含量过少又不能显著提高材料的力学性能和降低成本等问题，故选择1# 辉绿岩来增强PVC。

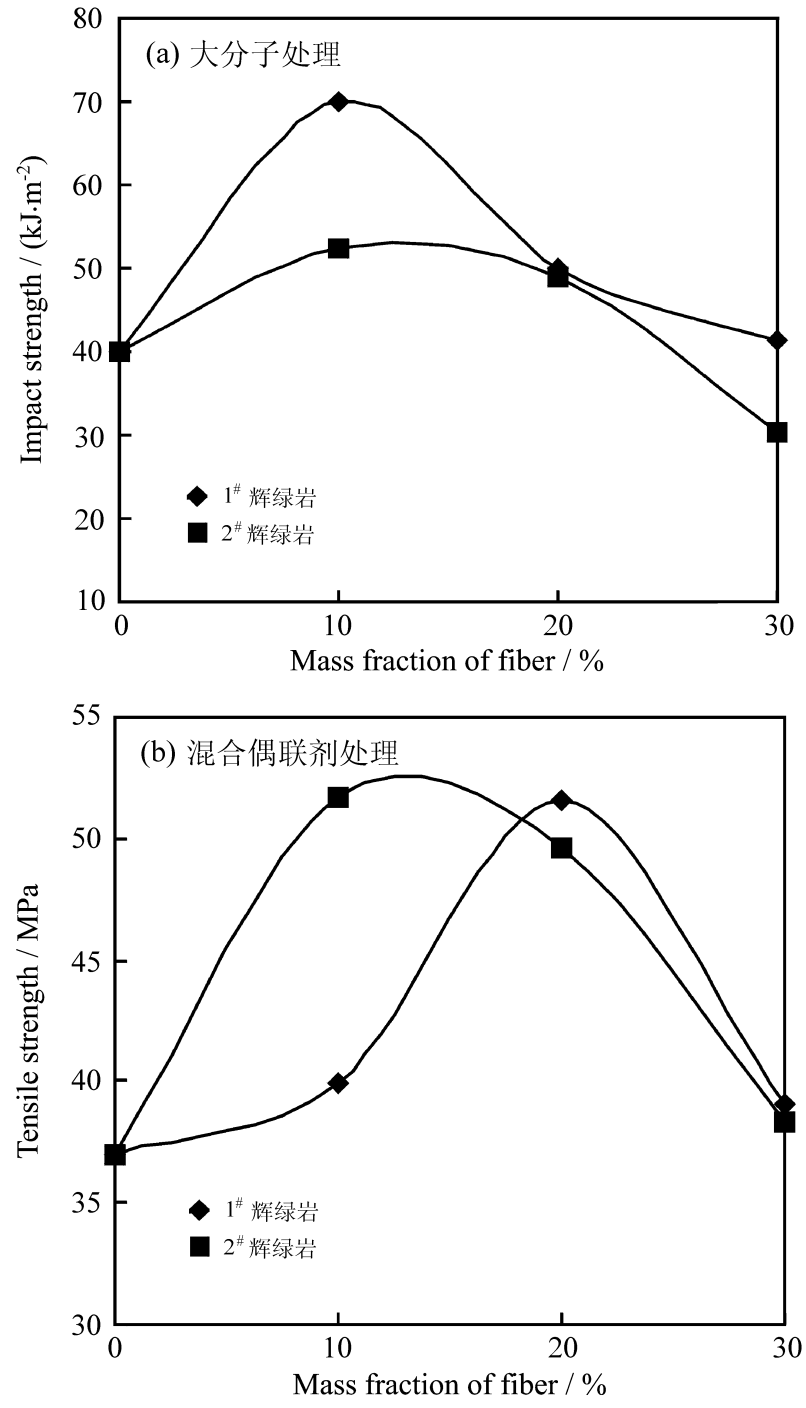


图3　辉绿岩/PVC 力学性能对比曲线　◆1# 辉绿岩；■2# 辉绿岩

Fig. 3　The contrast curve of the mechanical properties of diabase/PVC　◆1# diabase；■2# diabase

2.3　偶联剂含量的影响

偶联剂分子中常含有几类性能和作用不同的基团，分别与填料和聚合物分子作用，改善填料与聚合物之间的相容性，提高界面粘结强度。偶联剂处在相界面上，只有适宜地加入才能达到改善性能、降低成本的目的。

由图4 可见，随着混合偶联剂含量的增加，拉伸强度有一个峰值，然后下降。综合考虑偶联剂的

用量为1%时，拉伸强度最高，达到了较好的界面偶联作用效果，再增加其用量已没有必要。当偶联剂用量逐渐增加时，偶联剂包覆纤维面积逐渐增大，使纤维与树脂的界面状况改善。因此，PVC/辉绿岩体系拉伸强度随之提高，当偶联剂为1%左右时，偶联剂已基本包覆了所有纤维表面，因此材料性能达到最佳。随着偶联剂含量进一步增加，多余偶联剂在界面上已不起作用，反而成为杂质起副作用，使材料拉伸强度下降。

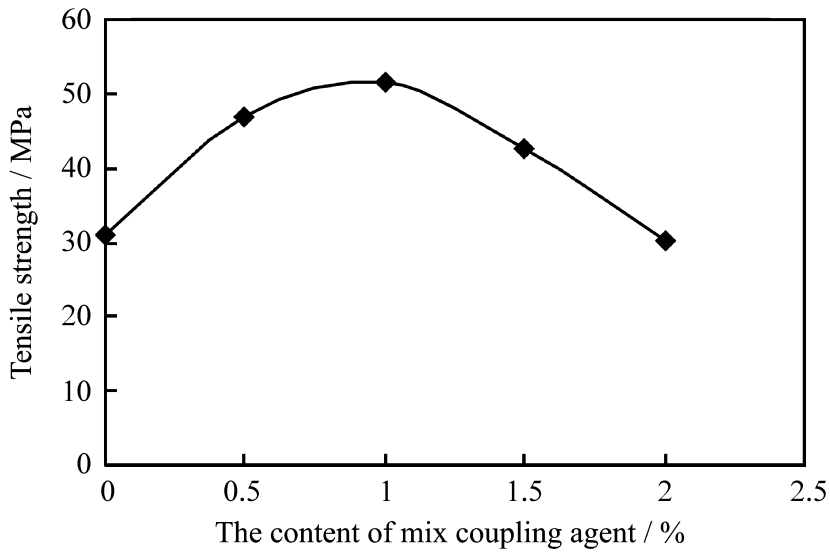


图4 混合偶联剂含量对20 wt %1# 辉绿岩填充PVC体系力学性能的影响

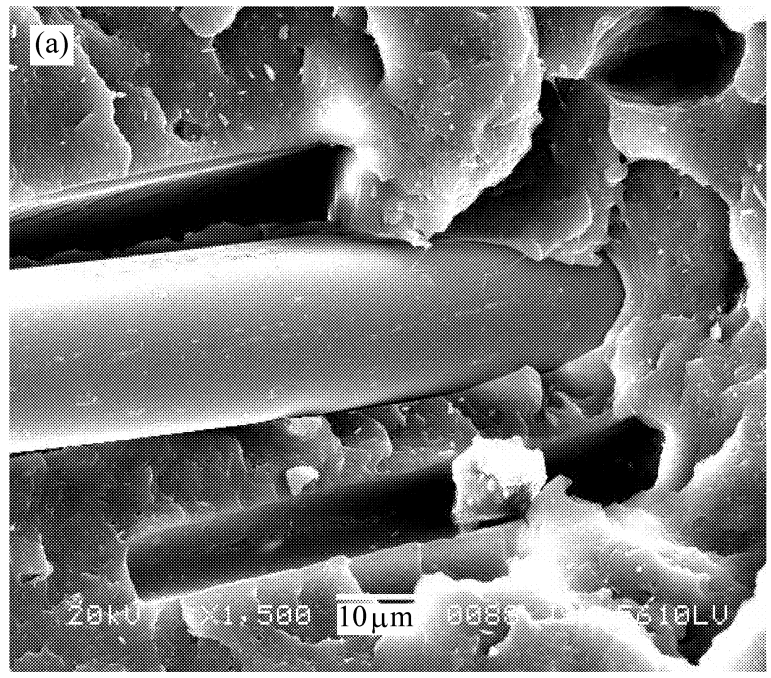
Fig. 4 The tensile strength of different dosage of coupling agent coating 20 wt % diabase/ PVC

2.4 偶联剂处理纤维的机理

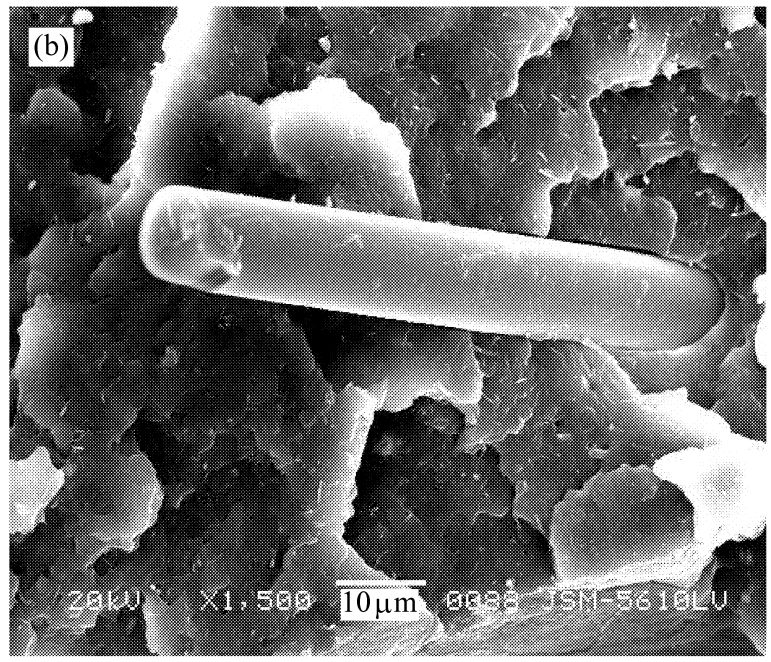
不同偶联剂对辉绿岩/PVC复合材料的作用机理不同。KH570水解生成硅醇，辉绿岩含有大量的—OH基[7]，辉绿岩中的羟基能与硅醇反应生成稳定的Si—O—Si键结构[8~11]，使纤维和KH570很好地粘接，但KH570与PVC只能简单地物理吸附，KH570与PVC的界面粘接不好。大分子偶联剂与PVC有很好的相容，大分子偶联剂与PVC的界面粘接好，大分子偶联剂含有—COOH，虽然它能与纤维表面的—OH产生化学反应，但反应活性不高，大分子偶联剂与纤维的界面粘接较弱。将KH570与大分子偶联剂混合，除KH570与纤维有较强的化学结合、大分子偶联剂与PVC具有很好的相容性外，含酯键结构的KH570与含—COOH结构的大分子偶联剂还产生较强的化学结合，形成“纤维-KH570-大分子偶联剂-PVC”界面结构，这种界面结构能够显著提高材料的力学性能。

2.5 复合材料断面扫描电镜

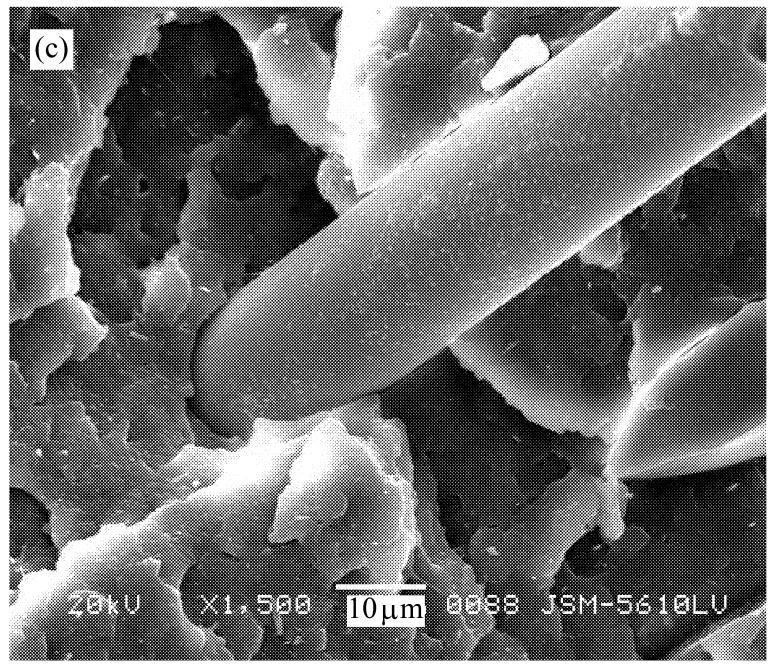
图5(a)、图5(b)、图5(c)分别是KH570、大分子偶联剂、混合偶联剂处理的辉绿岩/PVC复合材料断面形貌。从图5(a)可以看出KH570处理的纤维表面只附着了少量树脂基体，这是因为小分子硅烷偶联剂虽然能与纤维表面发生反应，但与树脂相容性差的缘故。从图5(b)可以看出用大分子偶联剂处理的纤维表面附着了较多的树脂基体，但不



(a) KH570处理



(b) 大分子处理



(c) 混合偶联剂处理

图5 不同偶联剂处理的辉绿岩/PVC复合材料断面SEM

Fig. 5 SEM of fracture surface of diabase/ PVC composites treat by different coupling agent

是很均匀，这是因为大分子偶联剂与PVC 相容性很好，又能与纤维发生一定化学结合的缘故。从图5(c) 可以看出混合偶联剂处理的纤维表面则附着了大量均匀分布的树脂基体，这是因为KH570 与大分子偶联剂之间的协同作用的结果。这也是混合偶联剂处理的辉绿岩/ PVC 复合材料力学性能最好的原因。

3　结　论

(1)　辉绿岩纤维的强度大，成本低，少量加入就能大大提高材料的力学性能，而且对加工过程中体系的粘度影响不大，是一种很好的纤维增强材料。

(2)　混合偶联剂改善界面粘接效果最好，大大提高了复合材料的拉伸强度。而大分子偶联剂的处理则大大提高复合材料的冲击强度。

(3)　两种辉绿岩中，细质辉绿岩的增强效果要好，填入20 wt % 时能提高拉伸强度35 % 左右，填入10 wt % 时能提高冲击强度75 % 左右。

参考文献:

[1]　ass L I. Encyclopedia of PVC [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1976. 223-251.

[2]　Madera-Santana T J, Campos T A, Marquez L A. Extrusion and mechanical characterization of PVC-leather fiber composites [J]. Polymer Composites, 1998, 19(4): 431-439.

[3]　崔丽梅，殷耀华. 我国硬质聚氯乙烯增韧改性的进展[J]. 聚氯乙烯, 2003(1): 7-12.

[4]　李玉林，何培新. 高分子合金增韧机理的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 26-30.

[5]　杨巧珍，李　峰，段　雪. 镁铝碳酸根型LDH 与聚氯乙烯的复合性能研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 82-87.

[6]　赵　磊，梁国正，秦华宇，等. 我国聚氯乙烯增韧改性研究的最新进展[J]. 中国塑料, 2000, 14(1): 8-17.

[7]　范世琦. 辉绿岩棉的性能特点与生产[J]. 山东建材, 1998(5): 45-46.

[8]　Park Soo Jin, Jin Joong Seong. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/ unsaturated polyester composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242(1): 174-179.

[9]　Kachlakev D I, Lundy J R. Performance of hollow glass fiber-reinforced polymer rebars [J]. Journal of Composites for Construction, 1999, 3(2): 87-91.

[10]　杜仕国. 复合材料用硅烷偶联剂的研究进展[J]. 玻璃钢复合材料, 1996(4): 32-36.

[11]　胡廷永，李文晓，林冀松. 玻璃纤维增强聚氯乙烯复合材料的研究[J]. 复合材料学报, 1996, 13(2): 22-27.