

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.06.022

硅烷偶联剂改性人造岗石废渣对PVC电缆料性能的影响

张振宇¹, 韩绪鹏¹, 李家丞², 金万鑫³

(1.广西电力职业技术学院, 南宁 530299; 2.广西科学院高性能材料研究所, 南宁 530007;

3.国能广投柳州发电有限公司, 广西柳州 545699)

摘要: 针对人造岗石废渣(AMWs)因表面包覆不饱和聚酯残留物导致其高含量组分碳酸钙的资源化利用难题, 首先采用偶联剂对AMWs进行表面改性, 然后通过熔融挤出法制备聚氯乙烯(PVC)/AMWs电缆料, 系统分析偶联剂种类及添加量对材料力学性能、微观结构及热稳定性的影响。结果表明, 采用乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(VTES)改性可显著提升AMWs与PVC的界面相容性。当VTES添加量为AMWs质量的0.7%时, PVC/AMWs电缆料具有较优的综合力学性能, 拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲模量分别达到30.10, 575.60, 38.79, 1 963.70 MPa, 较未改性体系分别提升17.49%, 11.11%, 19.80%和47.50%; 热重分析表明, 该材料具有3个热分解阶段, 其在895 °C下质量残留率达33.47%, 较添加未改性CaCO₃的对照组提升53.89%, 且第3阶段热分解峰值温度由对照组的672.37 °C升高至743.89 °C; 扫描电子显微镜证实AMWs在PVC基体中均匀分散且两者界面结合紧密。添加量为AMWs质量0.7%的VTES改性AMWs与PVC所制备的电缆料兼具优异力学性能与高温热稳定性, 其综合性能接近CaCO₃填充PVC体系, 部分性能有所提高(如弯曲强度提升了5.75%), 为AMWs的高值化利用及低成本PVC电缆料开发提供了参考。

关键词: 硅烷偶联剂; 人造岗石废渣; 聚氯乙烯电缆料; 力学性能; 热稳定性

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)06-0153-08

Effect of silane coupling agent modified artificial marble waste on properties of PVC cable materials

ZHANG Zhenyu¹, HAN Xupeng¹, LI Jiacheng², JIN Wanxin³

(1. Guangxi Electric Power Vocational Technology College, Nanning 530299, China;

2. High Performance Materials Institute, Guangxi Academy of Sciences, Nanning 530007, China;

3. Guoneng Guangtong Liuzhou Power Generation Co., Ltd., Liuzhou 545699, China)

Abstract : Aiming at the problem of resource utilization of high content component calcium carbonate of artificial marble waste (AMWs) due to its surface coating with unsaturated polyester residue, firstly, the surface modification of AMWs was done by coupling agents, then the polyvinyl chloride (PVC)/AMWs cable materials were developed through melt extrusion. The effects of different types and addition amounts of coupling agents on the mechanical properties, microstructure, and thermal stability of the cable materials were systematically analyzed. The findings reveal that modifying the cable materials with vinyl triethoxysilane (VTES) significantly improves the interfacial compatibility between AMWs and PVC. When the VTES addition amount is 0.7% of AMWs mass, the PVC/AMWs cable materials have better comprehensive mechanical properties, the tensile strength, tensile modulus, bending strength and bending modulus reach 30.10, 575.60, 38.79, 1 963.70 MPa, which increase by 17.49%, 11.11%, 19.80%, 47.50% respectively compared to the unmodified system. Thermogravimetric analysis shows the cable material has three thermal decomposition stages, and the mass residual rate is 33.47% at 895 °C, which is 53.89% higher than that of the control group added with unmodified calcium carbonate, along with a higher thermal decomposition peak temperature of 743.89 °C in the third stage (672.37 °C for the control group). Scanning electron microscopy characterization confirms the uniform dispersion of AMWs in the PVC matrix and strong interfacial adhesion between AMWs and PVC. Overall, when the VTES addition amount is 0.7% of

基金项目: 广西科学院基本科研业务费(2024WYF2118)

通信作者: 金万鑫, 研究方向为发电设备维护及其配套复合材料

收稿日期: 2025-03-14

引用格式: 张振宇, 韩绪鹏, 李家丞, 等. 硅烷偶联剂改性人造岗石废渣对PVC电缆料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(6): 153-160.

ZHANG Zhenyu, HAN Xupeng, LI Jiacheng, et al. Effect of silane coupling agent modified artificial marble waste on properties of PVC cable materials[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(6): 153-160.

AMWs mass, the VTES-modified PVC/AMWs cable material demonstrates excellent mechanical properties and high temperature thermal stability, its comprehensive properties are close to that of CaCO_3 filled PVC system, and some properties are improved (e.g. the bending strength is increased by 5.75%), providing reference for the high-value utilization of AMWs and the development of cost-effective PVC cable materials.

Keywords : silane coupling agent ; artificial marble wastes ; polyvinyl chloride cable material ; mechanical property ; thermal stability

人造岗石废渣(AMWs)作为人造石行业加工过程中的主要副产品,是一种兼具碳酸钙(CaCO_3)无机特性和树脂有机特性的复合废弃物。这类废料蕴含着约质量分数93%的 CaCO_3 ,同时其表面包覆了约质量分数7%的不饱和聚酯残留物^[1-3]。传统上,这类废料往往被视为难以处理的固体废弃物,一般情况下多采用填埋和焚烧的方式处理,对生态环境造成了很大压力^[4]。因此,将AMWs转化为有价值的资源仍然是一项重大而紧迫的挑战。由于AMWs具有尺寸小和模量高的特点,具备用作复合材料增强填料的潜力^[5],随着复合材料制备技术的不断进步,研究人员将AMWs添加到各类聚合物中制备复合材料。李洋舟等^[6]将AMWs添加到聚乳酸(PLA)中,不仅能显著缩短PLA半结晶时间,还能大幅提升复合材料的弯曲强度和冲击强度。冯天良等^[7]在聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/AMWs复合材料的制备中,将AMWs作为异相成核剂,有效提高了复合材料的热变形温度和冲击强度,同时优化了结晶速率。冼学权等^[8]指出与重钙粉(HC)相比,AMWs填充高密度聚乙烯(PE-HD)复合材料的界面相容性更优,力学性能更高(尤其AMWs质量分数为30%时),且流变性能显示黏度及模量更低、加工流动性更好,证实AMWs可替代HC作为PE-HD的高效填料。聚氯乙烯(PVC)作为五大热塑性树脂中应用最广、用量最大的材料之一,因具有价格低廉、阻燃、耐化学腐蚀、耐磨强度高、电绝缘性好等特性,在电线电缆领域内应用广泛^[9-10]。无机填料的添加不仅能提高PVC电缆料的力学和热学性能,还能大幅降低成本,PVC电缆料中常用填料是 CaCO_3 ^[11]。直接添加的 CaCO_3 与PVC基体间存在界面亲和性不足的问题,这往往会劣化PVC电缆料的力学性能,如降低材料拉伸强度和弯曲强度等^[12],而AMWs表面含极性基团^[2],有利于与PVC分子形成更强的相互作用,从而显著改善两相界面相容性。

综上可知,大多数研究聚焦于AMWs在聚烯烃及生物基塑料中的应用,而针对AMWs在PVC电缆

料中的应用研究相对较少。笔者系统探讨AMWs替代 CaCO_3 对PVC电缆料拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、晶体结构和热稳定性等的影响,并通过偶联剂改性优化AMWs与PVC界面相容性,探索采用AMWs制备高性价比PVC基电缆料的可能性。

1 实验部分

1.1 主要原料

AMWs:工业品,中值粒径(D_{50})为11.68 μm ,桂林市华美石材有限公司;

PVC电缆料(颗粒料):P2010,东莞市金世祥塑胶原料有限公司;

CaCO_3 :工业品,纯度大于92.86%, MgO 质量分数小于1.3%,白度大于85, D_{50} 为11.42 μm ,广西中缅越泰新材料科技有限公司;

硬脂酸(ST):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

钛酸酯偶联剂:GR101,化学纯,南京和润偶联剂有限公司;

铝酸酯偶联剂:DL411,化学纯,东莞市山一塑化有限公司;

乙烯基三乙氧基硅烷偶联剂(VTES):质量分数97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

冰乙酸:分析纯,西陇科学股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温鼓风干燥箱:DGX9073B,上海福玛实验设备有限公司;

变频行星式球磨机:XQM-2L,南京科析实验仪器研究所;

高速混合机:SHR-10A,张家港伟诺塑料科技有限公司;

同向双螺杆挤出机:CJWH-35-44D,常州金纬智能化工装备有限公司;

伺服节能注塑机:MA1600III/SE,海天塑机集团有限公司;

电子万能力学试验机:C44,美特斯工业系统(中国)有限公司;

摆锤式冲击试验机:ZBC8400-A,美特斯工业系统(中国)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS-380,美国热电公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-3400N,HITACHI日立(中国)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Ultima IV,日本Rigaku公司;

热重(TG)分析仪:Q5000,美国TA仪器公司。

1.3 AMWs表面活化改性处理

将干燥AMWs分别与ST、钛酸酯偶联剂GR101、铝酸酯偶联剂DL411置于行星式球磨机中以300 r/min球磨改性2 h后,球料分离置于105 °C电热恒温鼓风干燥箱干燥24 h,得到上述3种偶联剂改性AMWs。其中,探讨不同VTES添加量对PVC电缆料影响时所用改性AMWs粉体制备流程如下所示:①分别称取添加量为AMWs质量的0%,0.3%,0.5%,0.7%,1.0%和2.0%的VTES至烧杯中,在室温和500 r/min的搅拌条件下加入一定量60%的乙醇溶液,以3%的乙酸溶液将体系的pH值调至4~5,继续搅拌水解2 h,得到水解液,密封常温放置;②分别称量100 g AMWs放入上述VTES水解液中并超声分散25 min,将分散后的悬浊液倒入球磨罐中,加入500 g直径为10 mm的氧化铝珠,置于行星式球磨机中以300 r/min球磨改性2 h后,球料分离置于105 °C电热恒温鼓风干燥箱干燥24 h,即得到系列改性AMWs,记为AMWs[x],x为VTES占AMWs质量的百分数。

1.4 PVC电缆料母粒及测试样条制备

按100份PVC和60份AMWs[x]或100份PVC和60份未改性CaCO₃(对照组)进行称量,并通过高速混合机以100 °C和1 000 r/min的条件进行热预混5 min,将得到的热混料转移至温度区间为160~180 °C,螺杆转速为60 r/min的同向双螺杆挤出机进行熔融挤出,得到电缆料母粒(记为PVC/AMWs[x]),然后置于105 °C电热恒温鼓风干燥箱干燥2 h,得到含水率低于0.3%的电缆料母粒备用。将上述电缆料母粒在温度区间为190~200 °C的伺服节能注塑机进行注射成型得到拉伸、弯曲和冲击测试用标准样条。

1.5 性能测试与结构表征

SEM表征:利用SEM观察样品冲击断面的形貌,样品测试前需先喷金处理,测试电压为15 kV,电流为70 mA。

拉伸性能测试:根据GB/T 1040.2-2006,通过电子万能力学试验机对电缆料标准样条的拉伸性能进行测试。试件为170 mm×20 mm×4 mm的哑铃形试件,窄部宽度10 mm,优选厚度为4 mm。标距50 mm,测试速度为50 mm/min,取5次平均值作为测试结果。

弯曲性能测试:根据GB/T 9341-2008,通过电子万能力学试验机对电缆料标准样条的弯曲性能进行测试。试件尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,跨距为64 mm,测试速度为2 mm/min,取5次平均值作为测试结果。

冲击性能测试:根据GB/T 1843-2008,通过摆锤式冲击试验机对电缆料标准样条的冲击性能进行测试。采用缺口冲击模式,试件尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,冲击能量5.5 J,冲击速度2.9 m/s,取5次平均值作为测试结果。

FTIR测试:扫描范围为600~3 500 cm⁻¹。

XRD测试:采用XRD仪测定样品的晶体结构,管压为40 kV,管流为40 mA,扫描速度为5°/min,在2 θ =20°~55°范围内进行叠扫。

TG测试:称取约10 mg样品进行测试,N₂气氛,升温速率15 °C/min,气流速度40 mL/min,加热范围40~900 °C,记录TG曲线和热重微分(DTG)曲线。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂种类对AMWs填充PVC电缆料力学性能的影响

为了更有效地将AMWs应用于PVC电缆料中,采用偶联剂对AMWs进行表面改性处理,但偶联剂的种类及其添加量对AMWs填充PVC电缆料的力学性能具有显著的影响。基于此,首先选取了4类典型偶联剂(ST,GR101,DL411,VTES)进行初筛实验,偶联剂添加量参考同类研究中改性助剂常用范围(被改性填料质量的1%~3%)^[2,9],设定为AMWs质量的2%。此设计旨在通过较高含量快速评估不同偶联剂对AMWs进行表面活化改性的潜力。

不同偶联剂改性AMWs填充PVC电缆料的力学性能见表1。由表1看出,VTES改性AMWs填充PVC的拉伸强度(25.08 MPa)、拉伸弹性模量

(505.13 MPa)、弯曲强度(35.76 MPa)和弯曲模量(1 786.04 MPa)显著优于其他偶联剂改性的材料,且拉伸强度和拉伸弹性模量与未改性体系(25.65 MPa和518.03 MPa)接近,而弯曲强度和弯曲模量明显高于未改性体系。这一结果初步验证了 VTES 在 AMWs 填充 PVC 电缆料中的适用性。结合文献可推测这一结果与 VTES 的分子结构特性密切相关: VTES 水解后形成的硅醇(Si—OH)可与 AMWs 表面羟基反应形成化学键,其乙烯基官能团又可与 PVC 链段形成物理缠绕或在高温熔融共混过程中与 PVC 产生化学反应,在改善无机填料与聚合物界面结合方面具有显著优势^[13-15]。因此,VTES 被确定为 AMWs 表面活化的最优改性剂。

表 1 不同偶联剂改性 AMWs 填充 PVC 电缆料的力学性能

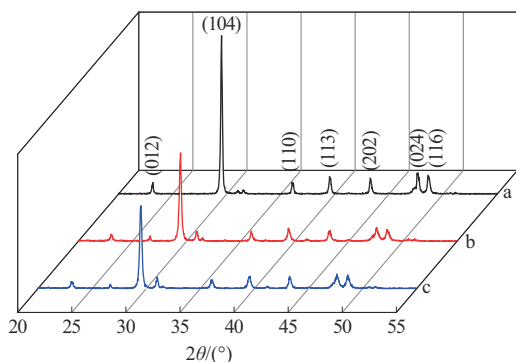
Tab. 1 Mechanical properties of PVC cable materials filled with AMWs modified by different coupling agents

Coupling agent	Tensile properties		Bending properties	
	Strength/MPa	Modulus/MPa	Strength/MPa	Modulus/MPa
None	25.65	518.03	32.38	1 331.34
ST	22.82	381.32	30.87	1 226.32
GR101	22.29	355.72	27.32	1 098.05
DL411	21.68	344.71	32.96	1 372.89
VTES	25.08	505.13	35.76	1 786.04
GR101+ST	22.55	375.19	30.88	1 306.43
DL411+ST	21.99	348.74	33.91	1 457.24
VTES+ST	22.56	370.51	34.16	1 531.43

2.2 AMWs 的表征与分析

2.2.1 XRD 分析

图 1 为未改性 CaCO_3 和改性前后的 AMWs 的 XRD 谱图。由图 1 看出,改性前后 AMWs 均在 2θ 为 23.1° , 29.5° , 36.1° , 39.5° , 43.2° , 47.7° , 48.6° 处出现衍射峰,分别对应于方解石结构 CaCO_3 的 (012),



a—Unmodified CaCO_3 ; b—Unmodified AMWs; c—Modified AMWs

图 1 未改性 CaCO_3 和改性前后 AMWs 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of unmodified CaCO_3 and AMWs before and after modification

(104), (110), (113), (202), (024) 和 (116) 晶面^[16], 与 CaCO_3 的 XRD 谱图一致,表明用 VTES 对 AMWs 进行表面改性并不会改变 AMWs 自身的晶型结构。但 AMWs 表面包覆了不饱和聚酯残留物,导致 CaCO_3 晶体的缺陷增多,使衍射峰强度变低,但是衍射峰的位置不变。

2.2.2 SEM 分析

通过 SEM 对未改性 CaCO_3 和改性前后的 AMWs 进行了表征,观察了它们的微观形貌,如图 2 所示。 CaCO_3 粉末的粒径主要分布在 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$,块状的 CaCO_3 周围团聚了小粒径粉体(图 2a)。未改性的 AMWs 粉体与 CaCO_3 的区别是小颗粒粉体之间团聚(图 2b)且团聚现象较 CaCO_3 的严重,经过 VTES 改性后,AMWs 团聚现象减弱,粉体分散性更加均匀(图 2c),这有望改善 AMWs 粉体在 PVC 树脂中的分散性并增强 AMWs 与树脂间的界面相互作用。

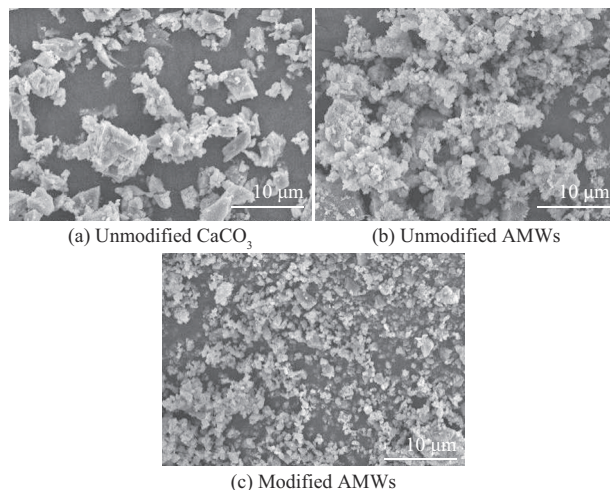


图 2 未改性 CaCO_3 和改性前后 AMWs 的微观形貌

Fig. 2 Microscopic morphology of unmodified CaCO_3 and AMWs before and after modification

2.3 不同电缆料的表征与分析

2.3.1 SEM 分析

为了深入了解 CaCO_3 和 AMWs 填充的 PVC 电缆料的微观结构、界面相互作用以及填料分布等特性,对各电缆料的冲击断面进行了 SEM 分析,如图 3 所示。从图 3 可以看出,在 PVC/ CaCO_3 样品中, CaCO_3 粒子在 PVC 基体中虽有一定的团聚现象,但是 CaCO_3 粒子与 PVC 基体之间的界面结合紧密,未发现明显的空隙或裂纹,整体展现出连续的结构特征。对于 PVC/AMWs 系列电缆料而言,VTES 添加量的变化对其微观结构产生了显著影响。具体而言,当 VTES 的添加量低于或高于 AMWs 质量的

0.7%时,SEM照片清晰地显示出AMWs粒子在PVC基体中发生了较为严重的团聚,并伴随着明显的孔隙、空隙或裂缝的存在。然而,当VTES的添加量精确控制在AMWs质量的0.7%时,PVC/AMWs[0.7]样品的SEM照片则呈现出截然不同的形貌:AMWs粒子在PVC基体中实现了均匀的分散,未发现明显的团聚现象;同时,AMWs粒子与PVC基体之间的界面结合紧密,未发现明显的空隙或裂纹。整体而言,PVC/AMWs[0.7]样品的AMWs粒子犹如镶嵌在一张由PVC形成的紧密相连的网络中。

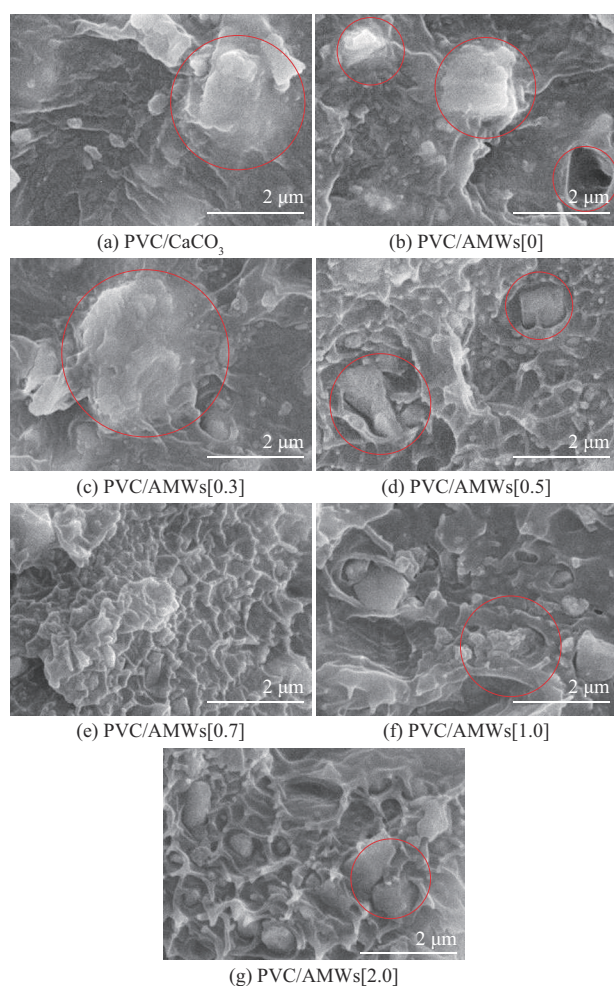


图3 不同电缆料的冲击断面SEM照片

Fig. 3 SEM photos of impact sections of different cable materials

2.3.2 力学性能分析

拉伸性能是衡量材料抵抗拉伸破坏能力的重要指标,图4示出PVC/CaCO₃电缆料和不同VTES添加量的PVC/AMWs电缆料力学性能。由图4a可以看出,相同条件下,当未改性的AMWs取代CaCO₃后,PVC电缆料的拉伸强度从30.02 MPa下

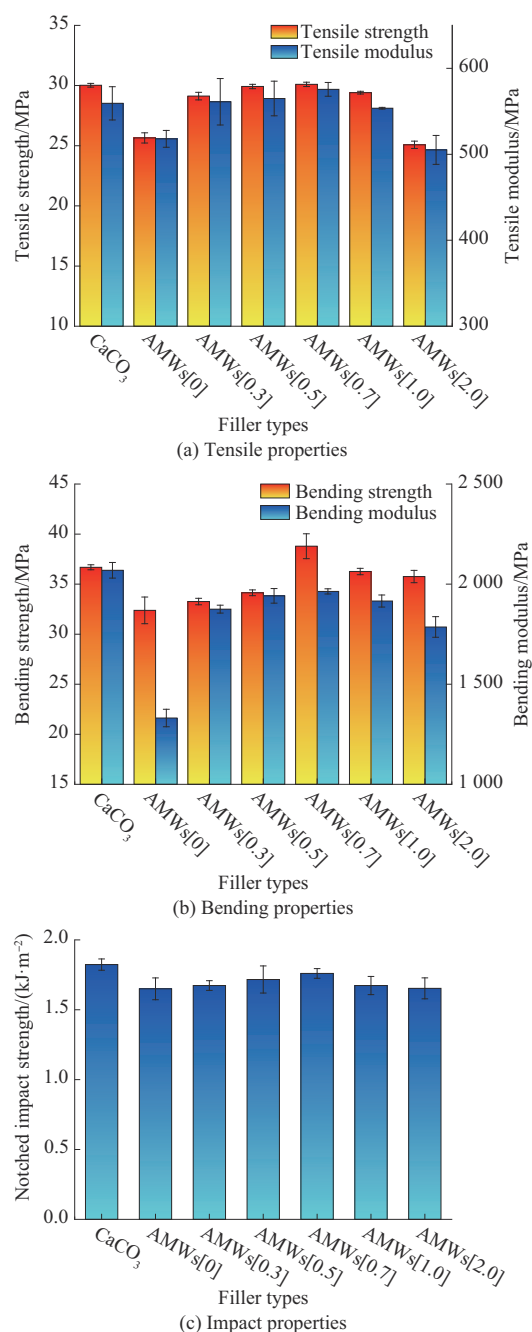


图4 PVC/CaCO₃电缆料和不同VTES添加量的PVC/AMWs电缆料的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of PVC/CaCO₃ cable material and PVC/AMWs cable materials with different VTES contents

降至25.62 MPa,下降幅度约14.66%,拉伸弹性模量则从559.32 MPa下降至518.03 MPa,下降幅度约7.38%。弯曲强度和弯曲模量分别反映了材料抵抗弯曲变形的能力和刚度。图4b显示,当未改性的AMWs取代CaCO₃后,PVC电缆料的弯曲强度和弯曲模量均降低,下降幅度分别约为11.72%和35.66%。缺口冲击强度是衡量材料抵抗冲击破坏

能力的重要指标,图4c显示出与拉伸和弯曲性能类似的变化规律,当未改性的AMWs取代 CaCO_3 后,PVC电缆料的缺口冲击强度从 1.82 kJ/m^2 降低至 1.65 kJ/m^2 ,降低了约9.34%。上述结果表明,相比较PVC/ CaCO_3 电缆料而言,未改性PVC/AMWs电缆料抵抗拉伸破坏的能力、抵抗弯曲变形的能力、刚度和缺口冲击强度均表现出明显的下降。这一结果主要归因于未改性的AMWs的团聚现象相较于 CaCO_3 更为严重。这种严重的团聚现象导致AMWs在PVC基体中更容易形成应力集中点和孔洞(如图3b所示),进而使得PVC/AMWs电缆料的力学性能出现显著降低。

VTES的添加量对AMWs表面的改性效果起着决定性的作用。图4a清晰展示,随着VTES添加量的增加,改性AMWs所制备的PVC/AMWs电缆料的拉伸强度和拉伸弹性模量均呈现先上升后下降的趋势。具体而言,当VTES添加量为AMWs质量的0.7%时,电缆料的拉伸强度和拉伸弹性模量均达到了峰值,分别为 30.10 MPa 和 575.60 MPa 。与未经改性的PVC/AMWs[0]样品相比,PVC/AMWs[0.7]的拉伸强度提升了17.49%,拉伸弹性模量则提高了11.11%。同时,与PVC/ CaCO_3 对照组相比,PVC/AMWs[0.7]的拉伸强度略增0.27%,拉伸弹性模量则上升了2.91%。类似地,在图4b所展示的弯曲强度和弯曲模量测试结果中,也观察到了相同的规律。随着VTES添加量的增加,PVC/AMWs电缆料的弯曲强度和弯曲模量均显著增强。PVC/AMWs[0.7]样品的弯曲强度从PVC/AMWs[0]的 32.38 MPa 提升至 38.79 MPa ,增幅为19.80%,弯曲模量则从 1331.34 MPa 大幅跃升至 1963.70 MPa ,增长了47.50%;弯曲强度相较于PVC/ CaCO_3 有5.75%的提升,但弯曲模量降低了5.10%。进一步地,图4c揭示了在冲击性能测试中,PVC/AMWs电缆料同样遵循了拉伸和弯曲测试中的类似规律。具体而言,PVC/AMWs[0.7]的缺口冲击强度达到最高值 1.76 kJ/m^2 ,然而,与PVC/ CaCO_3 相比,仍降低了3.30%,主要原因可能是,AMWs粒子犹如镶嵌在一张由PVC形成的紧密相连的网络中(如图3e所示),这可能会限制PVC分子链的移动,从而使PVC/AMWs[0.7]对冲击能量的吸收和传递效率要低于PVC/ CaCO_3 对照组。这一系列结果表明,低添加量的VTES对AMWs的表面疏水化改性效果有限,导

致AMWs与PVC的相容性未能得到显著改善。因此,在熔融混合过程中,AMWs与PVC容易发生团聚现象(如图3c至图3d所示),从而使PVC/AMWs[0.3]和PVC/AMWs[0.5]样品的力学性能未能超越PVC/AMWs[0.7]。VTES的作用机制在于其能在AMWs表面形成一层单分子沉积层,以实现表面疏水化改性,但是当VTES添加过量时,容易在PVC/AMWs电缆料界面中引入过多的VTES,这些过多的VTES反而导致电缆料的力学性能出现下降。

2.3.3 FTIR 分析

图5展示了PVC/ CaCO_3 、PVC/AMWs[0]及PVC/AMWs[0.7]电缆料的FTIR谱图。在PVC/ CaCO_3 样品的谱图中,可以清晰地观察到以下特征吸收峰: $2961.56, 2917.66 \text{ cm}^{-1}$ 及 2861.24 cm^{-1} 处的峰分别对应于亚甲基($-\text{CH}_2-$)和次甲基($-\text{CH}-$)的对称及不对称伸缩振动; 1417.40 cm^{-1} 处的吸收峰则归因于亚甲基($-\text{CH}_2-$)的弯曲振动; 1330.52 cm^{-1} 和 1268.23 cm^{-1} 处的峰对应于次甲基($-\text{CH}-$)的弯曲振动; 1018.43 cm^{-1} 和 102.59 cm^{-1} 处的吸收峰与 $-\text{C}-\text{C}-$ 的振动吸收相关; 964.24 cm^{-1} 处为顺反结构特征的振动吸收峰; 695.62 cm^{-1} 和 712.16 cm^{-1} 则归属于 $\text{C}-\text{Cl}$ 的振动吸收峰;这些均为PVC的典型特征吸收峰^[17-18]。此外, $1715.68, 1417.40, 873.87 \text{ cm}^{-1}$ 及 731.41 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于碳酸钙的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动、 $\text{C}-\text{O}$ 的反对称伸缩振动、 CO_3^{2-} 面外变形振动以及 $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 面内变形振动^[19]。对比改性前后的PVC/AMWs电缆料与PVC/ CaCO_3 样品的FTIR谱图,可以发现两者在相同位置呈现出相似的吸收峰。然而,值得注意的是,在 $2961.56, 2917.66, 2861.24, 1715.68, 1417.40 \text{ cm}^{-1}$ 处,改性前后的PVC/AMWs电缆料的峰强度略高于PVC/ CaCO_3 对照组。这一现象主要归因于AMWs中残留的不饱和聚酯物质。FTIR分析结果

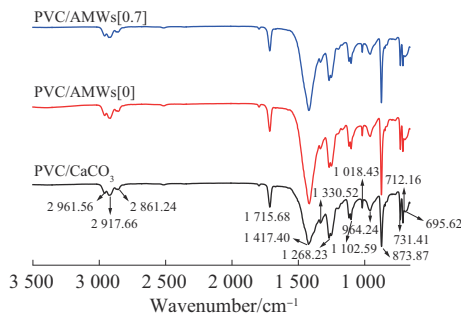


图5 不同电缆料的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of different cable materials

表明,无论是改性前还是改性后的AMWs取代 CaCO_3 ,均不会对所制备的PVC电缆料的基本化学结构产生显著影响。

2.3.4 XRD 分析

图6展示了PVC/ CaCO_3 、PVC/AMWs[0]及PVC/AMWs[0.7]3种电缆料的XRD谱图。鉴于PVC树脂的本质为非结晶型高分子聚合物,这3个样品的XRD谱图中并未显现出PVC的衍射峰,而是展现出了与图1相类似的粉体特征衍射峰。这些衍射峰分别对应于方解石型 CaCO_3 的(104)、(110)、(113)、(202)、(024)以及(116)晶面^[16],但值得注意的是,它们的峰强度均有所减弱,主要是AMWs的表面有不饱和聚酯残留,这让其中的 CaCO_3 晶体有了更多缺陷,从而引起衍射峰强度下降。这一现象揭示了无论AMWs是否经过改性,当其替代 CaCO_3 用于制备PVC电缆料时,均不会对材料晶体结构产生显著的影响。

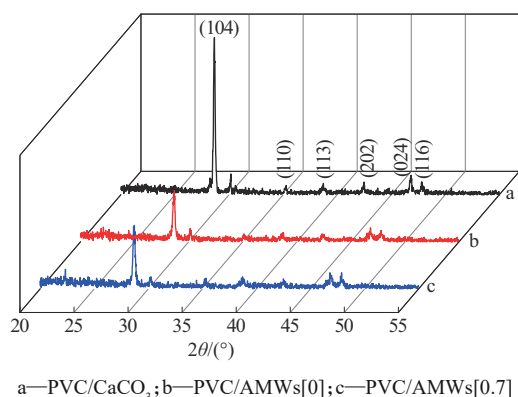


图6 不同电缆料的XRD谱图

2.3.5 热稳定性分析

图7展示了PVC/ CaCO_3 、PVC/AMWs[0]及PVC/AMWs[0.7]3种电缆料的TG和DTG曲线,相关热分解特征参数列于表2。从图7可以清晰地观察到,PVC/ CaCO_3 电缆料经历了3个明显的热分解阶段。前两个阶段主要归因于PVC树脂的热解过程,而第3阶段则对应于 CaCO_3 的热分解^[14,20]。具体而言,在大约300℃时,PVC的C—Cl键发生断裂,导致HCl气体的生成并迅速释放,这一过程持续到PVC在约470℃时完全分解。随后,在600~700℃的温度范围内,观察到了 CaCO_3 的热分解。值得注意的是,图7还揭示了PVC/AMWs[0]和PVC/AMWs[0.7]样品在330℃之后的热分解速率均低于PVC/ CaCO_3 对照组。此外,这两个样品在第3阶段

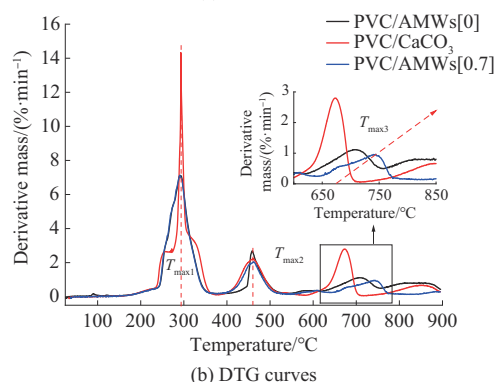
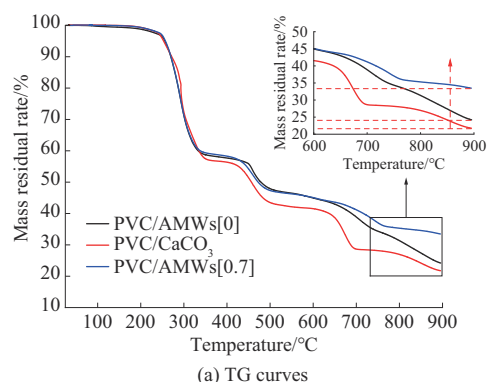


图7 不同电缆料的TG和DTG曲线

Fig. 7 TG and DTG curves of different cable materials

表2 不同电缆料的热分解特征参数

Tab. 2 Thermal decomposition characteristic parameters of different cable materials

Cable materials	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 3}/^{\circ}\text{C}$	MRR/%
PVC/ CaCO_3	293.05	458.83	672.37	21.75
PVC/AMWs[0]	292.01	459.14	706.66	24.20
PVC/AMWs[0.7]	290.37	463.09	743.89	33.47

Notes: $T_{\max 1}$, $T_{\max 2}$ and $T_{\max 3}$ are the peak temperatures corresponding to 1–3 thermal decomposition stages, respectively; MRR is mass residual rate at 895 °C.

的热分解峰值温度 $T_{\max 3}$ 相较于PVC/ CaCO_3 对照组有所升高,从表2看出,PVC/AMWs[0.7]的 $T_{\max 3}$ 升高至743.89℃。这一现象表明,改性前后的AMWs在替代 CaCO_3 后,显著增强了PVC电缆料的高温热稳定性。这可能是由于AMWs本身具有较高的热稳定性,并且能够有效地抑制HCl的生成。同时,与PVC/ CaCO_3 对照组相比,PVC/AMWs[0]样品在895℃下的质量残留率提高了约11.26%。PVC/AMWs[0.7]样品的质量残留率最高,达到33.47%,较添加未改性 CaCO_3 的对照组提升53.89%。

3 结论

(1)选用4种常规偶联剂改性AMWs应用在PVC电缆料中,研究发现VTES改性效果最佳。当VTES添加量为AMWs的0.7%时,PVC/AMWs[0.7]的拉

伸强度(30.10 MPa)、拉伸弹性模量(575.60 MPa)、弯曲强度(38.79 MPa)和弯曲模量(1 963.70 MPa)较未改性体系分别提升 17.49%, 11.11%, 19.80% 和 47.50%, 综合力学性能接近 CaCO_3 填充 PVC 电缆料, 且弯曲强度提升了 5.75%, 验证了 AMWs 替代传统填料的可行性。

(2) 对比 VTES 改性前后 PVC/AMWs 及 PVC/ CaCO_3 电缆料, 发现 AMWs 替代 CaCO_3 未改变 PVC 基体的化学结构与晶体结构, 验证了改性工艺对材料本征特性的兼容性。

(3) 当 VTES 添加量为 AMWs 的 0.7% 时, VTES 改性 AMWs 的引入使电缆料在 895 $^{\circ}\text{C}$ 下质量残留率提升至 33.47%, 第 3 阶段热分解峰值温度升高至 743.89 $^{\circ}\text{C}$, 表明 VTES 改性 AMWs 可有效抑制 PVC 在高温下的热降解。

参考文献

- [1] FENG Tianliang, LI Yangzhou, FANG Liang, et al. The impact of artificial marble wastes on heat deflection temperature, crystallization, and impact properties of polybutylene terephthalate[J]. *Polymers*, 2021, 13(23). DOI:10.3390/polym13234242.
- [2] ZHU Yan, WANG Zhongmin, CHEN Zhenmin, et al. High value-added utilization of artificial marble wastes and potential applications in biodegradable sustainable packaging[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 229. DOI:10.1016/j.compscitech.2022.109682.
- [3] 冯天良, 王天凤, 方亮, 等. PTT/人造岗石废渣复合材料的制备与性能[J]. *塑料*, 2022, 51(6):54–60.
FENG Tianliang, WANG Tianfeng, FANG Liang, et al. Preparation and performance of PTT/artificial marble wastes composite[J]. *Plastics*, 2022, 51(6):54–60.
- [4] 冯天良, 方亮, 陈珍明. 熔融共混法制备 PBS/人造岗石废渣复合材料及性能研究[J]. *塑料科技*, 2021, 49(12):1–4.
FENG Tianliang, FANG Liang, CHEN Zhenming. Preparation and investigation on properties of PBS/artificial marble wastes composites by melt blending[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(12):1–4.
- [5] LU Honglang, CHEN Keyu, YANG Xin, et al. Use of titanate to improve interfacial interaction and mechanical properties of polyethylene/artificial marble wastes composites[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2021, 27(1):137–146.
- [6] 李洋舟, 陈珍明, 方亮, 等. PLA/人造岗石废渣复合材料的制备及其性能[J]. *塑料工业*, 2022, 50(2):122–126.
LI Yangzhou, CHEN Zhenmin, FANG Liang, et al. Preparation and properties of PLA/AMWs composites[J]. *China Plastics Industry*, 2022, 50(2):122–126.
- [7] 冯天良, 李佳丽, 方亮, 等. PET/人造岗石废渣复合材料的制备及性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(1):264–268.
FENG Tianliang, LI Jiali, FANG Liang, et al. Study on preparation and performance of PET/artificial marble wastes composites[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(1):264–268.
- [8] 洗学权, 杜芳黎, 黄华林, 等. HDPE/AGR 复合材料与 HDPE/HC 复合材料的性能对比[J]. *塑料科技*, 2021, 49(8):20–24.
XIAN Xuequan, DU Fangli, HUANG Hualin, et al. Comparison of properties between HDPE/AGR and HDPE/HC composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2021, 49(8):20–24.
- [9] 宋建强, 彭鹤松, 甘昆秀, 等. 超细活性碳酸钙在 PVC 电线电缆料中应用的研究[J]. *塑料科技*, 2018, 46(3):66–69.
SONG Jianqiang, PENG Hesong, GAN Kunxiu, et al. Study on application of ultrafine activated calcium carbonate in PVC wire and cable[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(3):66–69.
- [10] 马健, 苗伟, 孙锋, 等. 聚氯乙烯/碳酸钙复合材料抗冲改性研究[J]. *塑料科技*, 2023, 51(5):47–50.
MA Jian, MIAO Wei, SUN Feng, et al. Study on impact modification of polyvinyl chloride/calcium carbonate composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51(5):47–50.
- [11] 李娜, 梁晓波. 碳酸钙和滑石粉对硬质 PVC 性能的影响[J]. *聚氯乙烯*, 2023, 51(7):11–13.
LI Na, LUAN Xiaobo. The effect of calcium carbonate and talcum powder on the properties of hard PVC[J]. *Polyvinyl Chloride*, 2023, 51(7):11–13.
- [12] 吴成宝, 盖国胜, 陈峥华, 等. 不同碳酸钙填充聚氯乙烯复合材料力学性能研究[J]. *塑料科技*, 2016, 44(5):37–41.
WU Chenbao, GAI Guosheng, CHEN Zhenghua, et al. Study on mechanical properties of PVC composites filled with different types of calcium carbonate[J]. *Plastics Science and Technology*, 2016, 44(5):37–41.
- [13] 刘忠林, 刘婉玉, 洗学权, 等. HDPE/硅烷偶联剂改性木质素复合材料的性能研究[J]. *塑料科技*, 2022, 50(6):1–5.
LIU Zhonglin, LIU Wanyu, XIAN Xuequan, et al. Properties of HDPE/silane coupling agent modified lignin composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(6):1–5.
- [14] 陈韩江, 田生慧, 何慧. 电石渣增强改性聚氯乙烯塑料[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(12):98–103.
CHEN Hanjiang, TIAN Shenghui, HE Hui. Properties of polyvinyl chloride based on carbide slag[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 31(12):98–103.
- [15] 李先铭, 张宁. KH550 改性稀土类水滑石的制备及对 PVC 性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(11):149–154.
LI Xianming, ZHANG Ning. Preparation of KH550 modified rare earth hydrotalcite and its effect on PVC properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(11):149–154.
- [16] 洗学权, 杜芳黎, 刘忠林, 等. 利用 PEG/ Na_2CO_3 双水相乳液法制备碳酸钙微球及其形成机理[J]. *化工进展*, 2024, 43(6):3 221–3 231.
XIAN Xuequan, DU Fangli, LIU Zhonglin, et al. Preparation and formation mechanism of vaterite calcium carbonate microspheres by PEG/ Na_2CO_3 aqueous two-phase emulsion method[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(6):3 221–3 231.

(下转第 190 页)