

改性 SiO₂/pp 复合材料的制备及其性能影响综合实验设计与实践

赵调彬^{1,2*}, 周雨涵¹, 马晓亮¹, 孙印龙¹, 安成龙¹

¹宁夏师范大学化学化工学院 宁夏固原

²宁夏回族自治区绿色催化材料与技术重点实验室 宁夏固原

【摘要】本实验采用乳胶共混法在硅烷偶联剂改性二氧化硅的制备中通过乳化分散二氧化硅，并与硅烷偶联剂溶液共混反应，通过化学键合的方式与二氧化硅表面形成稳定的连接，成功将硅烷偶联剂接枝到二氧化硅表面，实现了二氧化硅的改性。通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析，证实了硅烷偶联剂成功接枝到二氧化硅表面，并且改性后的二氧化硅在乳胶体系中展现了良好的分散性，阻止了基团团聚的倾向。APTS 的引入显著增强了改性二氧化硅与聚丙烯 (PP) 的相容性和界面结合力，增强了 PP 工程塑料的力学性能。

【关键词】硅烷偶联剂；PP 工程塑料；乳胶共混法

【基金项目】宁夏回族自治区大学生创新创业训练计划项目 (S202310753010)；微纳米碳酸钙制备及其改性对聚乳酸性能的影响研究 (HGZD22-25)

【收稿日期】2024 年 10 月 23 日

【出刊日期】2024 年 12 月 13 日

【DOI】10.12208/j.sdr.20240009

Synthesis experiment design and practice of modified silica /pp composites and their effects on properties

Tiaobin Zhao^{1,2*}, Yuhan Zhou¹, Xiaoliang Ma¹, Yinlong Sun¹, Chenglong An¹

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia

²Ningxia Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia Normal University, Guyuan, Ningxia

【Abstract】In the preparation of silane coupling agent modified nano silicon dioxide, the emulsion blending method adopted in this study disperses nano silicon dioxide by emulsification, and blends with silane coupling agent solution to form a stable connection with the surface of nano silicon dioxide by chemical bonding, and successfully grafts silane coupling agent to the surface of nano silicon dioxide, thus achieving the modification of nano silicon dioxide. By Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, it was confirmed that the silane coupling agent was successfully grafted to the surface of nano silica, and the modified nano silica showed good dispersion in the latex system, preventing the tendency of group agglomeration. The introduction of APTS significantly enhanced the compatibility and interfacial binding force of modified nano-silica and polypropylene (PP), and enhanced the mechanical properties of PP engineering plastics.

【Keywords】Silane coupling agent; PP engineering plastics; Latex blending method

为了满足新时代下我国对新工科人才的需求，各高校积极推进新工科教学体系改革，旨在培养具备跨学科知识和创新能力的高素质人才。这一改革不仅关注专业知识的传授，还强调实践能力的培养和团队合作精神的锻炼。通过引入现代信息技术、加强产学研结合、更新课程设置以及推动多元化的教学方法，各高校力求为学生提供更全面和灵活的学习体验，以适应快速变化的科技和产业需求。

通过开放性实验和大学生创新创业项目，使学生在探索和试验中获取新知识和验证假设。这种实验方式强调灵活性和创新性，允许研究者在实验过程中根据观察结果进行调整和修改。通过文献调研、设计实验、优化实验，提升学生独立思考、动手实践能力，融入课程思政元素，培养具有创新思维、实践能力、家国情怀的复合型人才。

二氧化硅，作为一种在材料科学领域具有显著

*通讯作者：赵调彬，宁夏师范大学。

重要性的无机材料, 因其独特的物理化学性质, 如高比表面积、优异的热稳定性和化学稳定性, 而备受关注。这些特性使得二氧化硅在复合材料^[1]、涂料、橡胶、陶瓷和塑料等众多工业领域展现出广阔的应用前景^[2-4]。

1 实验原理及教学设计

二氧化硅的广泛应用^[5]面临着—项关键挑战: 由于其高表面能, 纳米粒子之间容易发生团聚, 从而限制了其在各种材料中的分散性和相容性。为了克服这一难题, 研究者们不断探索各种表面改性方法, 以改善二氧化硅的分散性和相容性, 进而提高其在实际应用中的性能。在众多改性方法中, 硅烷偶联剂改性是一种常用的有效手段。硅烷偶联剂能够与二氧化硅表面的羟基发生化学反应, 形成稳定的化学键合, 从而降低其表面能, 增强其在各种介质中的分散性和相容性^[6]。此外, 硅烷偶联剂改性^[7]还可以引入特定的官能团, 进一步改善二氧化硅与其他材料的界面结合性能, 为其在复合材料等领域的应用提供新的可能性。通过硅烷偶联剂的改性, 不仅可以提高纳米材料的分散性和稳定性, 还可以赋予其新的功能, 如增强其与其他材料的界面结合力、改善其耐候性和耐腐蚀性等。

PP(聚丙烯)工程塑料以其优良的机械性能、化学稳定性、加工性能和较低的成本, 在汽车、电子、建筑等多个领域得到了广泛的应用。然而, PP 工程塑料也存在一些性能上的不足, 如表面能较高、与无机填料相容性差、耐热性有待提高等, 这些问题限制了其在某些高端应用领域的进一步发展。为了解决 PP 工程塑料的这些性能问题, 研究者们致力于通过改性技术来优化其性能。在众多改性方法中, 纳米材料改性因其独特的优势而备受关注。将改性的二氧化硅作为改性剂添加到 PP 工程塑料中, 可以有效改善其性能。硅烷偶联剂作为一种有效的表面改性剂, 能够与二氧化硅表面的羟基发生化学反应, 形成稳定的化学键合, 降低其表面能, 提高其在 PP 工程塑料中的分散性和相容性^[8]。通过硅烷偶联剂改性二氧化硅, 不仅可以解决二氧化硅在 PP 工程塑料中的团聚问题, 还可以进一步改善 PP 工程塑料的耐热性、机械性能和界面结合力等。

因此, 本实验设计, 学生通过文献调研, 设计实验方案。旨在探索硅烷偶联剂改性二氧化硅的制备方法, 并优化制备工艺, 以获得性能优异的改性二氧化

硅材料。通过对改性后的二氧化硅进行表征和分析进一步揭示其改性机理和性能变化^[9-12]。利用多种表征手段对改性后的二氧化硅进行详细的性能分析, 包括改性二氧化硅材料的抗冲击碰撞性能测试和拉伸性能测试等。最后, 将探讨改性二氧化硅在复合材料中的应用性能, 包括改性后 PP 工程塑料的红外光谱测试、抗冲击碰撞性能等, 以验证改性二氧化硅的实际应用价值。

2 实验仪器与药品

2.1 实验仪器

250ml 烧杯、250ml 容量瓶、玻璃棒、滴管、移液枪、磁力搅拌器、电热恒温干燥箱、高速离心机、数控超声波清洗机、傅里叶变换红外光谱仪、电子分析天平、双螺杆微型挤出机、微型注塑机、缺口制样机、电子万能试验机、悬筒组合摆锤冲击试验机。

2.2 实验药品

无水乙醇、氨水、正硅酸乙酯、纳米二氧化钛、溴化十六烷基三甲胺、冰醋酸、硅烷偶联剂、无水四氢呋喃、丙酮、聚丙烯、溴化钾、液体石蜡、超纯水。

3 实验过程

3.1 二氧化硅的制备

量取 35.6mL 的乙醇倒入烧杯中, 再加入 4.6mL 的水放在磁力搅拌器里以转速 400rpm 搅拌 10 分钟。再向上述溶液中加入 3.31mL 氨水持续搅拌三十分钟后, 加入 4.48mL TEOS 搅拌溶液由透明变成乳白色时停止搅拌, 此时溶胶变为凝胶。按照 1: 2 比例称量纳米 SiO₂ 添加到二氧化硅凝胶物质中, 在 50°C 电热恒温干燥箱中真空干燥 24h。

3.2 硅烷偶联剂(APTS)改性二氧化硅

称量 3.5g 制备的二氧化硅和量取 175mL 的无水乙醇放入烧杯中, 在数控超声波清洗机中超声分散。量取 157mL 无水乙醇、17 mL 去离子水和 105uL 冰醋酸放入两口烧瓶中, 调至 pH 为 5, 搅拌。向上述溶液中逐滴加入 7mL APTS 搅拌, 使其充分水解。将步骤一所制备的二氧化硅悬浊液逐滴加入到烧杯中, 同时持续搅拌 24h。反应完成后, 将所得产物经无水乙醇、无水 THF 和丙酮清洗离心, 再用去离子水分散后冷冻干燥得到产物(记为 A-SiO₂)。

3.3 A-SiO₂ 改性聚丙烯(pp)后的性能测试

分别称取 30g 定量的 PP 以及 0.12g、0.18g、0.24g、0.3g、0.45g、0.6g 的二氧化硅, 使 PP 与二氧

化硅的比例为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.5%、2.0%。将分别称量的 PP 和二氧化硅放入烧杯中, 加入 3 至 5 滴石蜡混合均匀, 将其倒入双螺杆微型挤出机的入料口。启动双螺杆微型挤出机, 再使用微型注塑机使其塑性后, 检查其塑性成果, 重复上面操作 6 次, 得到六组样条。后使用缺口制样机将所得六组样条制造 V 形缺口, 确保制造的缺口保持在样条中间部位。在使用悬筒组合摆锤冲击试验机前输入所测量的样条的厚度和宽度, 先进行能损减耗, 避免实验结果出现误差。将样条放在悬筒组合摆锤冲击试验机中进行碰撞实验性能的检测, 重复 6 次, 得到六组数据。使用电子万能试验机进行拉伸实验性能检测, 在实验之前先检测仪器是否能正常工作后, 启动仪器进行拉伸检测后得到数据以及拉伸数据图。重复上述操作 3 次, 得到三组数据和数据图, 记录下来。在此过程中, 使用未添入任何物质的 PP 作对照试验, 以便能更加直接的观察到实验结果。

3.4 改性聚丙烯的碰撞及其拉伸性能测试

分别称取 30g 定量的 PP 以及 0.12g、0.18g、0.24g、0.3g、0.45g、0.6g 的二氧化硅, 使 PP 与二氧化硅的比例为 0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.5%、2.0%。将分别称量的 PP 和二氧化硅放入烧杯中, 加入 3 至 5 滴石蜡混合均匀, 将其倒入双螺杆微型挤出机的

入料口。启动双螺杆微型挤出机, 再使用微型注塑机使其塑性后, 检查其塑性成果, 样条大小以及形状一致后装入袋子中贴上标签, 重复上面操作 6 次, 得到六组样条。后使用缺口制样机将所得六组样条制造 V 形缺口, 确保制造的缺口保持在样条中间部位。将样条放在悬筒组合摆锤冲击试验机中进行碰撞实验性能的检测, 重复 6 次, 得到六组数据。重复上述操作 3 次, 得到三组数据和数据图, 记录下来。在此过程中, 使用未添入任何物质的 PP 作对照试验, 以便能更加直接的观察到实验结果。

4 结果分析与结论

4.1 红外图谱分析(FT-IR)

FTIR 测试样品经过抽提去除了物理吸附的硅烷偶联剂与二氧化硅, 如图 1 所示, 在 FT-IR 的红外图谱中, 1100cm⁻¹ 和 1200cm⁻¹-1250cm⁻¹ 处、1600-1650cm⁻¹ 处、(-OH)处为 Si-O 振动吸收峰, 800-1000cm⁻¹ 范围内有强度较弱的峰, 还存在硅氧键的弯曲振动。3000-3600cm⁻¹ 处是-OH 基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰。970.27cm⁻¹ 处是 Si-O-Si 的反对称伸缩振动峰。798.69cm⁻¹ 处和 470.11cm⁻¹ 处是二氧化硅特征峰, 这说明硅烷偶联剂已通过化学键成功接枝到二氧化硅颗粒表面, 提高了其分散性和界面相容性。

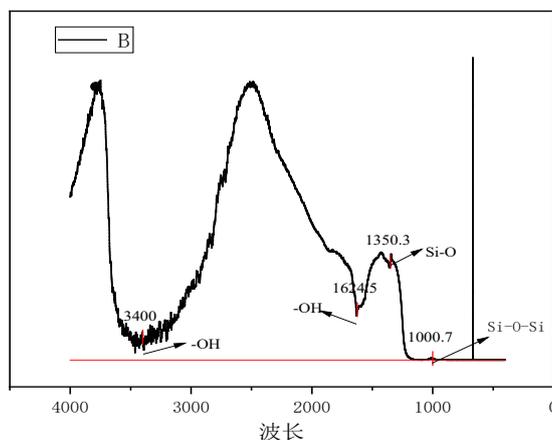


图 1 APTS 改性的二氧化硅红外谱图

4.2 抗冲击性能测试

将用 APTS 改性的二氧化硅与 PP 混合后的制成的样条放入悬筒组合摆锤冲击试验机中测试碰撞性能, 所得数据如表 1 所示, 通过实验数据对比, 可知道用 APTS 改性的二氧化硅添加到 PP 中的碰撞性能最高为

24.762KJ/m³ 比未添加任何物质的 PP 高 0.018KJ/m³。因此, 可以得出用 APTS 改性的二氧化硅应用到塑料中的碰撞性能最佳, 一方面, SiO₂ 颗粒与 PP 基体之间的良好界面结合有助于提高复合材料的整体力学性能; 另一方面, SiO₂ 颗粒作为应力集中点, 可以在受到冲

击时吸收和分散冲击能量,从而减轻基体材料的损伤。

其中,当添加量为 0.45g 时,复合材料的抗冲击碰撞性能达到最佳。这一结果表明,适量添加 APTS 改性纳米 SiO₂可以有效提高 PP 工程塑料的抗冲击碰撞性能,同时使得 PP 更加具有韧性和耐用性。

4.3 改性的 SiO₂/pp 拉伸性能测试

表 1 用 APTS 改性的二氧化硅的碰撞性能测试

组别	宽度(mm)	厚度(mm)	升角(50 °)	冲击能量(J)	冲击强度(KJ/m ²)
2	10.000	4.000	2.408	0.990	23.045
3	10.000	4.000	2.408	0.990	24.367
4	10.000	4.000	2.408	0.990	24.759
5	10.000	4.000	2.408	0.990	24.758
6	10.000	4.000	2.408	0.990	24.762
7	10.000	4.000	2.408	0.990	24.758

注: 图表 1 中第一组为未添加任何物质的 PP 的碰撞性能测试数据, 第二组以后分别为用 APTS 改性的二氧化硅添加 0.12g、0.18g、0.24g、0.3g、0.45g、0.6g 到 PP 中的碰撞性能测试数据。

表 2 未添加任何物质的 PP 拉伸性能数据

	偏执屈服应力(MPa)	最大力(N)	断裂伸长率(%)	拉伸断裂应力(MPa)	拉伸强度(MPa)
PP	6.56	315.51	113.56	13.33	15.78

表 3 用改性二氧化硅材料对 PP 改性后拉伸性能数据

	偏执屈服应力(MPa)	最大力(N)	断裂伸长率(%)	拉伸断裂应力(MPa)	拉伸强度(MPa)
1	8.66	311.43	337.84	15.2	15.57
2	8.14	328.34	283.41	15.21	16.42
3	9.22	328.9	359.03	16.36	16.45
4	8.06	327.48	250.78	15.33	16.37
5	6.96	311.39	362.4	15.55	15.57
6	7.08	395.6	456.29	19.78	15.78

注: 图表 3 中第一组为未添加任何物质的 PP 的碰撞性能测试数据, 第二组以后分别为用 APTS 改性的二氧化硅添加 0.12g、0.18g、0.24g、0.3g、0.45g、0.6g 到 PP 中的拉伸性能测试数据。

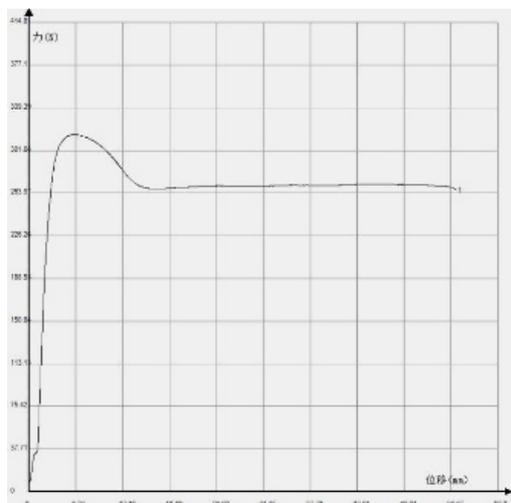


图 2 未添加任何物质的 PP 拉伸性能数据图

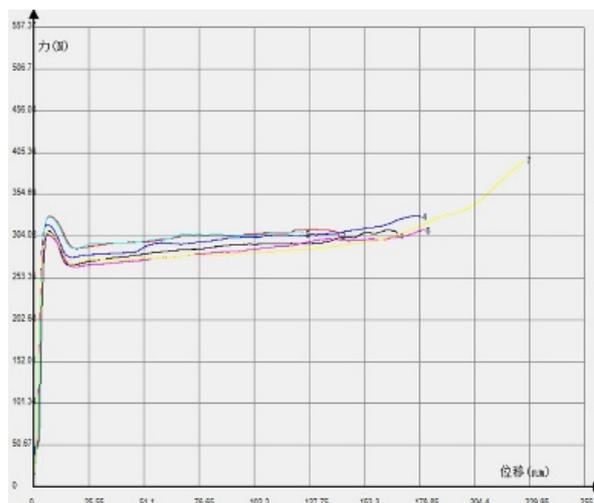


图 3 用 APTS 改性的二氧化硅的 PP 拉伸性能数据图

通过对比表 2 和表 3 可得第六组的综合性能最好。与表 2 相比, 表 3 中的偏置屈应力数值较高, 表明改性后的 PP 工程塑料在较大的应力下才开始进入塑性变形阶段, 具有更好的弹性性能。表 3 中的最大力数值显著高于表 2, 说明该材料在拉伸过程中能够承受更大的外力, 具有更高的承载能力。表 3 的断裂伸长率数值明显高于表 2, 表明该材料在拉伸过程中具有更好的延展性和韧性, 能够在较大的变形下仍保持完整性。表 2 的拉伸断裂应力数值较高, 意味着该材料在较大的应力下才会发生断裂, 具有更高的强度和韧性。表 3 的拉伸强度数值显著高于表 2, 反映了该材料在拉伸过程中具有更高的单位面积承载能力, 是更为优秀的结构材料。由于二氧化硅上接枝了 Si-O-Si 键和 Si-OH 键, 为 PP 改性提供了结构基础, 用 APTS 改性的二氧化硅对 PP 进行改性, 可以有效降低基团团聚的倾向, 同时增加了其在有机相中的分散性。通过对比图 2 和图 3 可得图 3 的起始斜率与图 2 相比更为陡峭, 这表明该材料在初始加载阶段具有较高的刚度。高刚度意味着材料在受到外力时能够更有效地抵抗变形, 从而保持其形状和尺寸的稳定性。且图 3 的峰值强度明显高于图 2, 这表示该材料在拉伸过程中能够承受更大的应力而不发生断裂。较高的峰值强度使得该材料在需要高强度支撑或承受重载的场合具有更好的应用潜力。图 3 的断裂延伸率也显著高于图 2, 这表明该材料在拉伸过程中具有更好的延展性。较高的断裂延伸率意味着材料在受到拉伸时能够发生更大的形变而不立即断裂, 从而提高了材料的韧性和可靠性。如果图 3 中存在屈服点, 那么与图 2 相比, 其塑性变形范围可能更大。这意味着材料在达到屈服点后仍能继续承受较大的变形而不立即断裂, 从而提高了材料的可塑性和加工性能。

5 结论

以正硅酸乙酯 (TEOS) 为原料, 浓氨水为催化剂, 采用乳胶共混法成功制备二氧化硅溶胶, 再用 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷偶联剂对其进行改性, 得到 APTS 改性的二氧化硅。通过一系列测试, 发现相比于未改性二氧化硅, 改性后的产物在性能方面有了很大的提升。

实验结果表明在改性的过程中, 在添加量为 0.12g 至 0.6g 的改性二氧化硅范围内, 添加 0.45g 用 APTS 改性后的二氧化硅到 PP 工程塑料中的拉伸性能效果

较好, 具有较高的初始刚度、峰值强度、断裂延伸率、在屈服点后具有更大的塑性变形范围, 提高了材料的可塑性和加工性能。这一研究为改善 PP 工程塑料的抗冲击碰撞性能提供了新的思路和方法, 具有重要的学术价值和应用前景。

本实验以开放性实验和大学生创新创业实验形式开设, 通过不断总结教学经验, 优化实验过程, 分析实验现象及数据, 得到了学生的广泛好评。通过开放性实验, 学生可以了解科研前沿, 体验科学探索的乐趣, 对提升学生动手实践能力、分析问题解决问题的能力、创新能力、科研和政治素养均具有积极的推动作用, 为一流工科人才的培养作出了有益的探索。

参考文献

- [1] 陈玉娟, 张定军, 白雪, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球的研究[J]. 应用化工, 2018, 47(06): 1123-1126.
- [2] 马勇, 陈宏书, 张五龙, 等. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅微球[J]. 化学通报, 2013, 76(04): 364-368.
- [3] 王亚红, 洪勇波, 赵梦婷, 等. KH-570 原位改性二氧化硅的制备与表征[J]. 胶体与聚合物, 2019, 37(01): 26-28.
- [4] 王晓龙. KH-792 改性二氧化硅在三次采油中动态界面张力的研究[D]. 北京交通大学, 2010.
- [5] 朱杰. TiO₂-聚苯胺复合纳米材料的制备及其在电化学和光电化学生物传感器中的应用[D]. 河南大学, 2016.
- [6] 徐睿, 王海英, 孙睿, 等. 改性二氧化硅制备及 FTIR 分析初探[J]. 广东化工, 2012, 39(16): 3-4.
- [7] 樊晔, 王俏瑶, 方云. 高亲水性二氧化硅颗粒稳定范德华乳液[J]. 精细化工, 2021, 38(08): 1570-1575.
- [8] 王彪, 陈鼎智, 马安宁, 等. 聚苯胺纳米线复合材料的制备与储能性分析[J]. 中国表面工程, 2023, 36(03): 121-131.
- [9] 何小芳, 周会鸽, 刘源, 等. 二氧化硅改性聚丙烯复合材料研究进展[J]. 中国塑料, 2012, 26(09): 11-16.
- [10] 黄志雄, 余龙颖, 朱超, 等. 溶胶凝胶法制备二氧化硅/酚醛树脂复合材料的性能[J]. 热固性树脂, 2016, 31(01): 27-29+49.
- [11] 刘媛媛, 王冀, 骆小金. 溶胶凝胶法制备二氧化硅微球影响因素综述[J]. 内蒙古石油化工, 2015, 41(16): 43-45.
- [12] 任小明. 溶胶凝胶法制备二氧化硅的研究[J]. 胶体与聚合物, 2017, 35(02): 74-76.

版权声明: ©2024 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS