

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划

项 目 结 题 报 告 书

项目名称: 纳米 SiO₂/ACR 复合粒子的制备及对聚丙烯的改性研究

项目编号: _____

学生姓名: 胡伟波、彭小慧、熊布木吉、颜文海、聂环

所在学校和院系: 湖南工学院材料与化学工程学院

项目实施时间: 2018.5-2019.4

指导教师: 罗建新

联系电话: 15096045469

填表日期: 2019.4.14

湖 南 省 教 育 厅
2019 年 制

一、基本情况

项目名称		纳米 SiO ₂ /ACR 复合粒子的制备及对聚丙烯的改性研究				
立项时间		2018.5		完成时间	2019.4	
项目主要研究 人员	序号	姓 名	学号	专业班级	所在院 (系)	项目中的 分 工
	1	胡伟波	15060340 117	高材 1501	材化学院	团队组织与方 案设计
	2	彭小慧	15060340 107	高材 1501	材化学院	PP 复合材料的 制备
	3	熊布木吉	15060140 108	化工 1501	材化学院	乳液聚合及乳 胶粒制备
	4	颜文海	16060340 130	高材 1601	材化学院	结构表征与性 能测试
	5	聂环	15060340 105	高材 1501	材化学院	微球及复合材 料性能测试

二、研究成果简介

项目研究的目的、意义；研究成果的主要内容、重要观点或对策建议；成果的创新特色、实践意义和社会影响；研究成果和研究方法的特色。限定在 2000 字以内。

1. 研究目的及其意义

聚丙烯 (PP) 是目前很受欢迎的热塑性塑料, 由于其良好的加工性能, 被广泛应用于家电、汽车和家具等行业。但是由于聚丙烯在常温和低温脆性大、易开裂, 限制了它进一步的发展与应用。目前, 常采用橡胶、弹性体或无机填料对聚丙烯进行共混增韧改性, 使聚丙烯的低温脆性得到较大程度的改善。但是, 采用橡胶或弹性体增韧后, 存在成本高、模量和强度下降幅度较大等诸多不足; 而无机填料与聚合物相容性较差, 在聚丙烯基体中难以均匀分散, 导致力学性能不稳定。因此, 将橡胶或弹性体增韧技术与无机填料增韧技术相结合, 有望解决上述问题, 并能通过协同增韧技术在更大程度上改善聚丙烯复合材料的力学性能。

研究目的:

(1) 制备纳米 SiO₂/ACR 核壳结构复合粒子, 调控制备工艺条件和各层的化学结构, 探讨复合粒子结构形态、粒径及其分布、力学性能等的影响因素及规律;

(2) 将纳米 SiO₂/ACR 复合粒子应用于增韧改性 PP, 探讨复合粒子微观结构性能对 PP 增韧改性效果的影响规律, 阐明增韧改性机理。

2. 研究成果的主要内容

本项目的实施，不但有利于掌握硅溶胶的制备、表面改性及表征技能；而且能提高对高分子基复合材料结构性能的本质认识，培养了在新型高分子基复合材料开发和应用方面的创新性研究能力。另外，还培养了文献检索查阅能力、实验操作技能，数据处理能力、发现问题分析问题和解决问题的能力。发表了研究论文 4 篇（均为 CSCD），授权发明专利 1 项，获得奖励 7 项（其中省级政府类奖励 2 项）；完成了本科毕业论文 12 篇（其中优秀论文 2 篇）。

3. 成果的重要观点或对策建议

本工作可控制备了纳米 SiO_2/ACR 复合粒子，以 SiO_2 和改性 SiO_2 作为填料，与聚丙烯（PP）共混制备 PP 复合材料。KH570- SiO_2 对 PP 的填充改性效果相对较好；当 KH570- SiO_2 的用量为 4% 时，PP 复合材料的综合性能最佳；相比于纯 PP，其拉伸强度保持不变，而弹性模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别提高了 46%、15%、23% 和 14%，热分解温度和结晶温度均有所提高。

4. 成果的创新点和特色

采用简单、绿色环保的乳液聚合方法可控制备了纳米 SiO_2/ACR 复合粒子；并用其作为 PP 的增韧粒子，改善了 PP 的力学性能，特别是改善了 PP 的冲击性能。

5. 成果的实践意义和社会影响

本工作制备的纳米 SiO_2/ACR 复合粒子，可用于高分子材料的共混改性，提高高分子复合材料的综合性能；同时，也可以应用于乳胶涂料等领域，增强涂膜的韧性和硬度。纳米 SiO_2/ACR 复合粒子填充改性 PP 的配方及性能研究，为其实际应用提高了理论参考，在塑料改性和复合材料研制方面具有实践意义和社会价值。

6. 研究成果和研究方法的特色

采用一步乳液聚合的方法，制备过程简单，制备的纳米 SiO_2/ACR 复合粒子粒径和结构可控；以水为介质，避免了有机溶剂的使用，降低了原料成本和后处理回收成本；避免使用价格昂贵且毒性较大的催化剂。用纳米 SiO_2/ACR 复合粒子填充改性 PP，并与 SiO_2 和改性 SiO_2 进行对比，改性效果更加明显。

三、项目研究总结报告

预定计划执行情况，项目研究和实践情况，研究工作中取得的主要成绩和收获，研究工作有哪些不足，有哪些问题尚需深入研究，研究工作中的困难、问题和建议。（字数不限，可加页面）

1. 预定计划执行情况

起止时间		主要工作内容	完成情况
2018-05	2018-08	纳米 SiO ₂ /ACR 复合粒子微观结构与纳米 SiO ₂ /ACR 复合胶膜性能的影响因素及影响规律研究。	按计划圆满完成： 采用原位自由基乳液聚合，制备了 SiO ₂ /ACR 复合粒子，测得其红外光谱、粒径及其电位；制备了 SiO ₂ /ACR 复合胶膜，并测试了胶膜的耐水性、吸水率、透明性和力学性能。研究了原料配比、加料工艺、反应温度和时间等因素对乳胶粒及膜性能的影响。撰写并发表研究论文 1 篇（在校级大创项目的支持下，前期已发表相关研究论文 3 篇）。
2018-09	2018-12	纳米 SiO ₂ /ACR/PP 复合材料的制备与结构性能测试；整理研究结果，撰写并发表研究论文。	按计划圆满完成： 制备了纳米 SiO ₂ /ACR/PP 复合材料，并测试了 DSC、TGA 和力学性能。 在上述乳胶粒的制备基础上，制备了多孔聚苯乙烯微球，经磺化制备得到固体酸催化剂，用于催化油酸酯化制备生物柴油，催化活性接近于硫酸。撰写并发表研究论文 1 篇。
2019-01	2019-04	纳米 SiO ₂ /ACR 复合粒子微观结构与纳米 SiO ₂ /ACR 复合胶膜性能对 PP 复合材料性能的影响规律，阐明协同增韧机理。撰写结题报告，完成项目的结题工作。	按计划圆满完成： 阐明了纳米 SiO ₂ /ACR 复合粒子的用量和性能对纳米 SiO ₂ /ACR/PP 复合材料性能的影响规律。同时完成了 TiO ₂ 溶胶的制备、表面改性及应用等相关工作；在上述研究基础上，采用无皂乳液聚合制备了含稀土配合物的共聚物微球，并研究其对水溶液中铁离子的荧光传感检测，发表研究论文 2 篇。

2. 项目研究和实践情况

(1) SiO_2 和 TiO_2 溶胶的制备及表面改性

分别以正硅酸四乙酯和钛酸四丁酯为原料，以氨水作为催化剂，采取溶胶凝胶法制备 SiO_2 和 TiO_2 溶胶，并用硅烷偶联剂 CG570 和油酸对它们进行表面改性，红外光谱表征如图 1 所示。

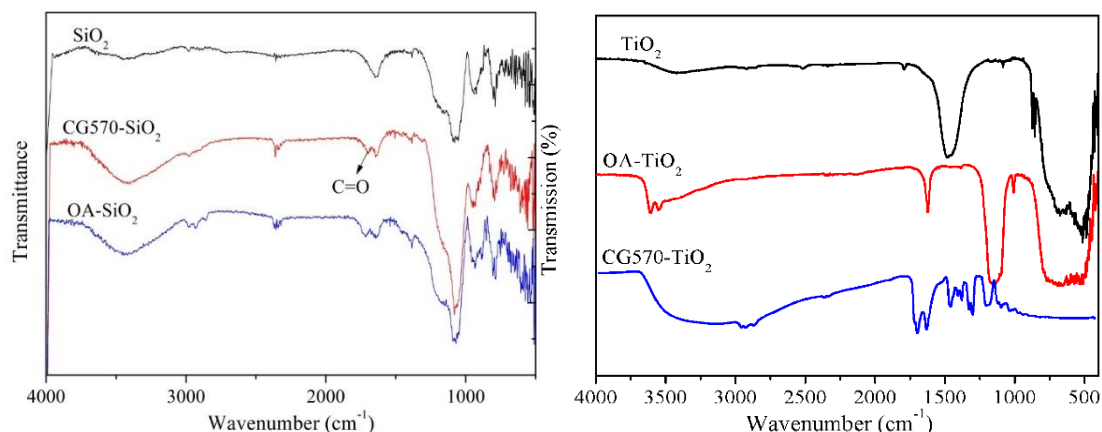


图 1 SiO_2 (左) 和 TiO_2 (右) 溶胶及其表面改性产物的红外光谱图

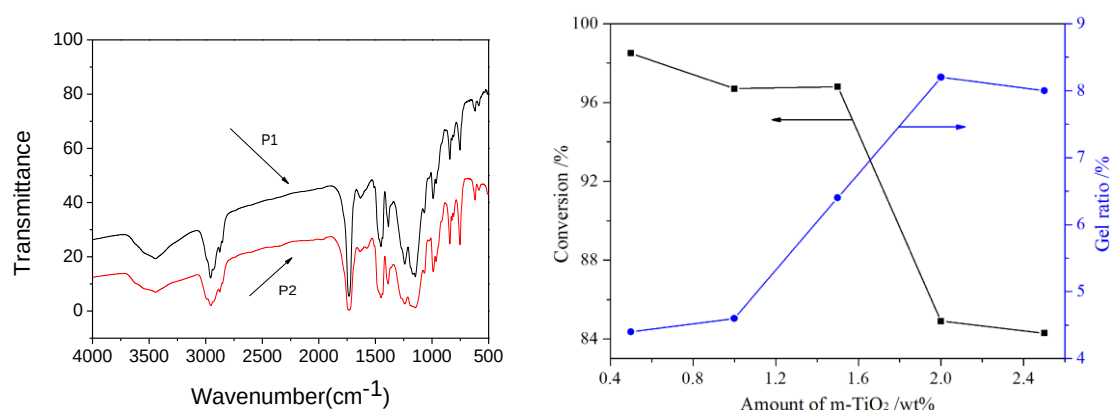


图 2 SiO_2/ACR 和 TiO_2/ACR 复合粒子的红外光谱 (左) 和 $m\text{-TiO}_2$ 用量对乳液转化率和凝胶率的影响 (右)

(2) SiO_2/ACR 和 TiO_2/ACR 复合粒子的制备与结构性能研究

将上述 (1) 所制备的改性 SiO_2 和 TiO_2 溶胶为核，加入丙烯酸酯类单体，通过原位乳液聚合制备得到 SiO_2/ACR 和 TiO_2/ACR 复合粒子。用红外光谱 (FT-IR) 表征其结构，研究了改性 SiO_2 和 TiO_2 溶胶用量对乳液稳定性的影响，如图 2 所示；并测试其 DSC 曲线热重曲线，如图 3 所示。

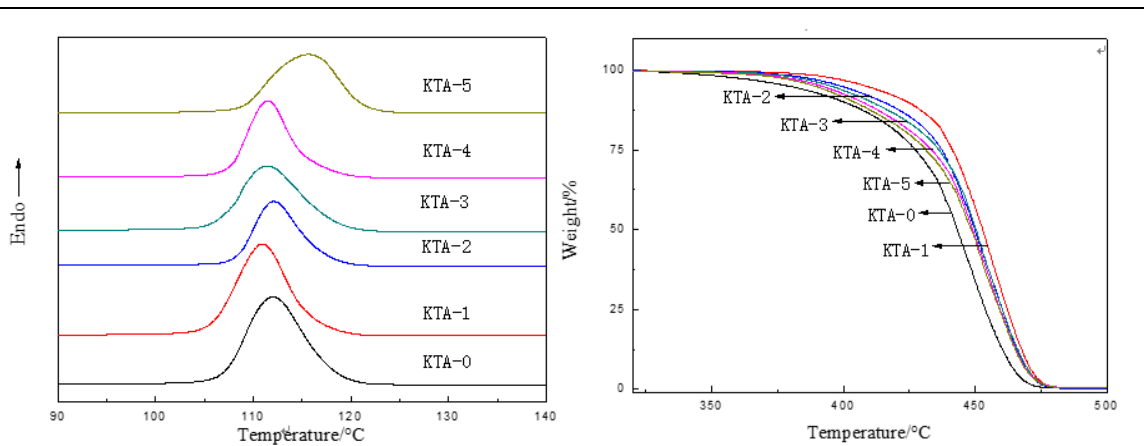


图 3 SiO₂/ACR 和 TiO₂/ACR 复合粒子的 DSC 曲线（左）和热重曲线（右）

（3）改性 SiO₂/聚丙烯复合材料的制备与性能研究

以 SiO₂ 和改性 SiO₂ 作为填料，与聚丙烯（PP）共混制备 PP 复合材料。研究改性剂类型对 PP 复合材料力学性能（表 1）、耐热性（图 4）的影响。重点研究了 KH570-SiO₂ 用量对 PP 复合材料拉伸性能（图 5）、弯曲性能（图 6）、冲击性能（图 7）、耐热性（图 8）和结晶性（图 9）的影响。研究表明，KH570-SiO₂ 对 PP 的填充改性效果相对较好；当 KH570-SiO₂ 的用量为 4% 时，PP 复合材料的综合性能最佳；相比于纯 PP，其拉伸强度保持不变，而弹性模量、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度分别提高了 46%、15%、23% 和 14%，热分解温度和结晶温度均有所提高。

表 1 含不同改性二氧化硅的 PP 复合材料的力学性能

PP 复合材料	拉伸强度 (MPa)	弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (MPa)	韧性 (KJ/m ²)
PP	2.99	115.61	30.13	1095.83	3.878
SiO ₂ /PP	2.97	116.90	31.17	1061.04	3.947
OA-SiO ₂ /PP	2.97	122.83	29.88	1056.24	3.915
KH570-SiO ₂ /PP	2.98	138.10	29.27	1064.64	4.021

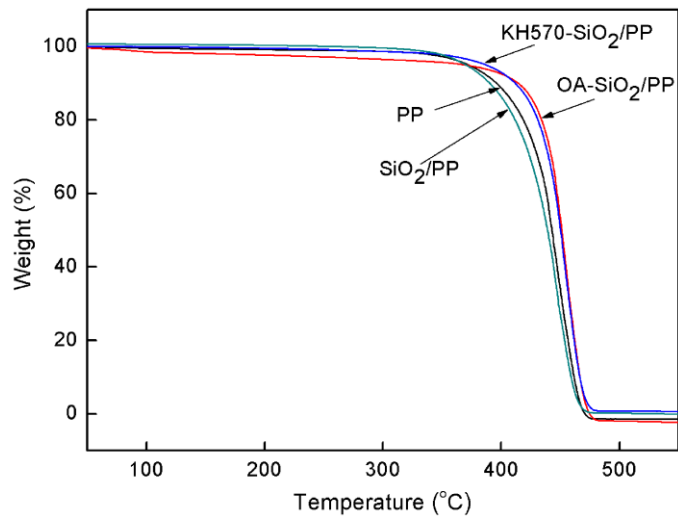


图 4 PP 复合材料的 TGA 曲线

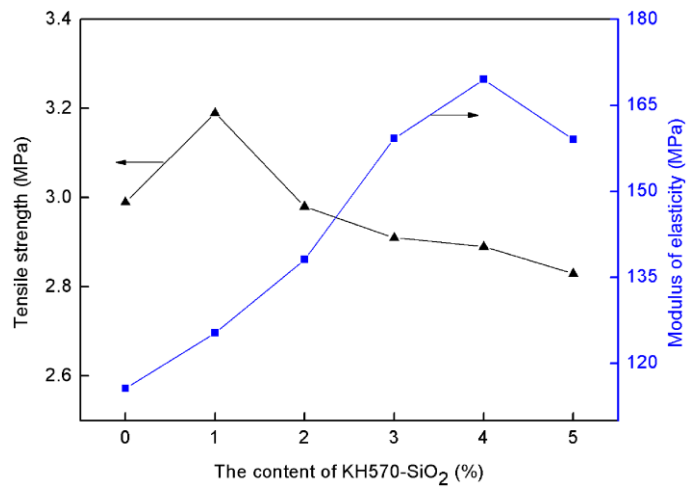


图 5 KH570-SiO₂ 用量对 PP 复合材料拉伸强度和弹性模量的影响

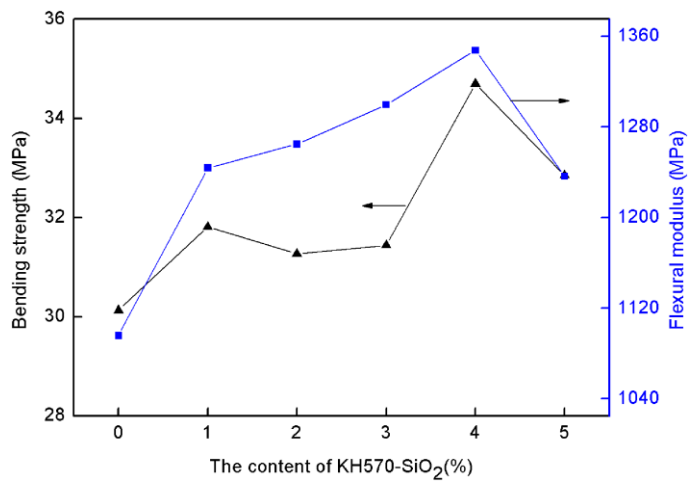


图 6 KH570-SiO₂ 用量对 PP 复合材料弯曲强度和弯曲模量的影响

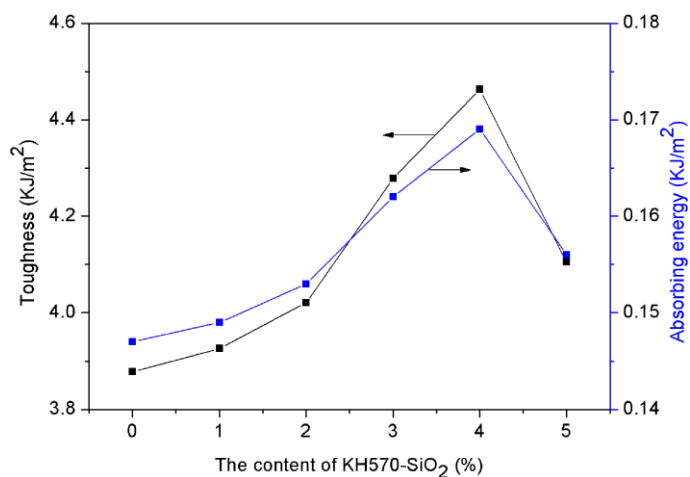


图 7 KH570-SiO₂ 用量对 PP 复合材料冲击性能的影响

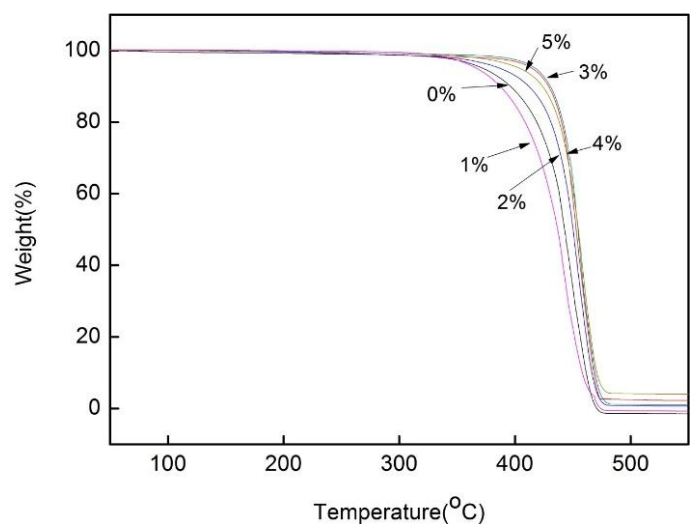


图 8 含有不同 KH570-SiO₂ 含量的 PP 复合材料的 TGA 曲线

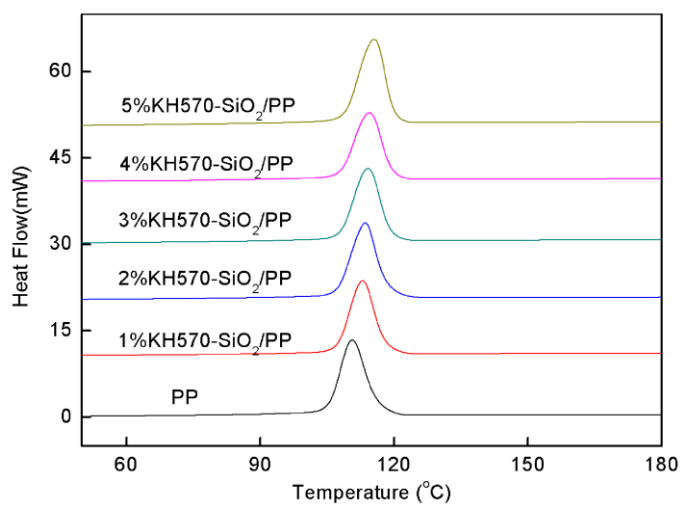


图 9 含有不同 KH570-SiO₂ 含量的 PP 复合材料的 DSC 曲线

3. 主要成绩和收获

本项目（包括前期校级大创项目）发表了研究论文 7 篇，获得了学科竞赛奖励 3 项（其中省级政府类奖励 1 项）；申请发明专利 2 项；完成了本科毕业论文 12 篇（其中优秀论文 2 篇）。

（1）发表的论文：

[1] 罗建新，张春燕，郭伟伟，黄亚奥，熊布木吉，蔡松韬. 磷酸酯共聚改性丙烯酸酯乳液及乳胶涂料的研究. 化工新型材料, **2018**, 46 (1), 165-168

[2] 罗建新，颜文海，马青，张春燕，方怡权，张栩诚，汪长春. 高活性单分散磺化聚苯乙烯多孔微球用于生物柴油制备研究. 化学学报, **2019**, 77, 54—59

[3] Chunyan Zhang, Jianxin Luo,* Wenjun Li, Lijuan Ou, Guipeng Yu,* and Chunyue Pan. Selective Recognition of Fe(III) in Aqueous Environment over Covalently-Bonded Tb-Complex-Containing Fluorescent Porous Copolymer Microspheres. Macromol. Chem. Phys. **2018**, 219, 1800403

[4] 张春燕，罗建新，李文军，欧丽娟，喻桂朋，潘春跃. 单分散键合型含锕聚苯乙烯微球的制备与荧光传感性能. 高等学校化学学报, **2019**, 40 (1), 153-159

[5] 罗建新，张春燕，刘勇，黄亚奥，陈维. 聚丙烯/改性 SiO₂ 复合材料的制备与性能研究. 中国塑料, **2017**, 31 (10): 49-54

[6] 罗建新，彭小慧，胡伟波，李秋湄，张春燕，曾盛渠. 改性纳米 TiO₂ 的制备及其对聚丙烯的改性研究. 塑料工业, **2017**, 45 (12): 115-119

[7] 罗建新，张春燕，姜泽光，刘丽芳，邵家骏，李秋湄，陈维. 有机硅/纳米 TiO₂ 改性丙烯酸酯乳胶涂料的研究. 涂料工业, **2017**, 47 (3): 25-30

（2）获得的奖励：

[1] 刘荐，颜文海，马青.（指导老师：罗建新）湖南省第八届大学生化学实验技能与化学化工创新竞赛，三等奖（主办单位：湖南省教育厅），**2018** 年

[2] 黄亚奥，郭伟伟，费佳迎.（指导老师：罗建新）湖南省第七届大学生化学实验技能与化学化工创新竞赛，三等奖（主办单位：湖南省教育厅），**2017** 年

[3] 刘荐，颜文海，马青.（指导老师：罗建新）第十届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛，一等奖，**2018** 年

[4] 黄亚奥，郭伟伟，费佳迎.（指导老师：罗建新）第九届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛，二等奖，**2017** 年

[5] 李秋湄，欧阳雅琪，周建成.（指导老师：罗建新）第十届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛，三等奖，**2018** 年

[6] 彭小慧，胡伟波，雷莎.（指导老师：罗建新）第十届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛，三等奖，**2018** 年

[7] 陈维, 郑玺, 周建成. (指导老师: 罗建新) 第九届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛, 三等奖, 2017 年

(3) 授权的发明专利:

[1] 罗建新, 张春燕, 李昶红. 一种本体阻燃型丙烯酸酯乳液及其制备方法和应用. ZL 201510574078.9

[2] 罗建新, 张春燕. 一种基于卟啉发光苯丙乳液制备方法及其应用. ZL201610131607.2

(4) 完成的相关本科毕业论文:

[1] 康妍 (指导老师: 罗建新). TiO_2 /聚丙烯酸酯复合粒子对聚丙烯的改性研究. 湖南工学院本科优秀毕业论文, 2017

[2] 姜泽光 (指导老师: 罗建新). TiO_2 的表面改性及在PP复合材料中的应用研究. 湖南工学院本科优秀毕业论文, 2017

[3] 戴小超 (指导老师: 罗建新). SiO_2 /聚丙烯酸酯复合粒子对聚丙烯的改性研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[4] 刘城磊 (指导老师: 罗建新). SiO_2 的表面改性及在PP复合材料中的应用研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[5] 刘丽芳 (指导老师: 罗建新). 聚丙烯/改性 TiO_2 复合材料的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[6] 邵家骏 (指导老师: 罗建新). 聚丙烯/改性 SiO_2 复合材料的制备与性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[7] 徐文文 (指导老师: 罗建新). TiO_2 /聚丙烯酸酯复合粒子的制备及应用研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[8] 朱从德 (指导老师: 罗建新). SiO_2 /聚丙烯酸酯复合粒子的制备及应用研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2017

[9] 陈维 (指导老师: 罗建新). SiO_2 的表面改性及对聚氯乙烯的改性研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018

[10] 汪洋 (指导老师: 罗建新). TiO_2 的表面改性及对聚氯乙烯的改性研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018

[11] 李刚 (指导老师: 罗建新). SiO_2 /ACR复合粒子的制备与结构性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018

[12] 黄艳平 (指导老师: 罗建新). TiO_2 /ACR复合粒子的制备与结构性能研究. 湖南工学院本科毕业论文, 2018

4. 存在的主要困难、问题和不足

(1) 本校实验条件仍然存在不足, 实验精度无法达到。虽然可以借助校外实

验条件，但研究经费有限；建议增加项目资助经费，通过借助校外科研平台完成相关实验研究。

（2）学生平时课程学习任务较重，课外开展创新实验活动时间有限，团队集中讨论不够充分，导致部分研究不够系统。建议适当减轻课堂教学任务，增加课外科技活动时间。

5. 下一步研究工作建议

该项目预定研究计划已经全部完成，下一步（1）可以利用该研究结果指导聚氯乙烯的改性研究；（2）可以将该研究成果进行推广应用。

四、经费使用情况

经费合计 20000 元（含学校配套 10000 元）。

经费支出情况：

支出项目	支出金额
资料费	3000 元
材料费	14600 元
调研差旅费	800 元
成果发表相关费用	0 元
资料搜集、处理相关费用	0 元
成果鉴定、申报专利等费用	400 元
其他	1200 元
合计	20000 元

五、指导教师及学院（系）审核意见

项目指导教师对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等。

负责人签章：
年 月 日

项目主持人所在学院（系）对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等

负责人签章：
年 月 日

六、学校结题审核意见

学校对项目研究的任务、目标、方法和研究成果水平等进行评价，是否结题。

年 月 日