

# 纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性及 SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合材料的制备与性能研究

李 根, 李国宇, 李培礼, 朱广军\*  
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:**以  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行表面改性, 以酚醛预聚体、环氧氯丙烷 (ECH)、二乙醇胺 (DEA) 等为主要原料并通过预聚体法合成 SiO<sub>2</sub>/水性酚醛环氧树脂 (WEPN), 与三乙烯四胺 (TETA) 固化得到复合涂膜。通过 FT-IR、SEM、TEM、TGA、力学性能测试等对产物的结构与性能进行表征。结果表明, APTES 对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性成功, 改性后亲油效果增加, 团聚明显改善, APTES 的最佳质量分数为 40%; 纳米 SiO<sub>2</sub> 通过化学键接入 WEPN 中, 分散良好, SiO<sub>2</sub> 的加入有效提高了 WEPN 的热稳定性、韧性及耐酸碱性等应用性能。当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 2% 时, 涂膜的综合性能最好, 拉伸强度由 67.15 MPa 增至 77.48 MPa, 耐冲击性达到 50 cm, 断裂伸长率由 3.55% 增至 4.32%, 水接触角增至 115°, 涂膜 (10% 失重) 分解温度从 298.5°C 提高到 350.1°C, 残留量由 19% 增至 29%。

**关键词:** 水性酚醛环氧树脂; 纳米 SiO<sub>2</sub>; 硅烷偶联剂; 化学改性; 复合材料

中图分类号: TQ322.4+4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)09-0173-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.035

## Surface modification of nano-SiO<sub>2</sub> and preparation of SiO<sub>2</sub>/WEPN composites

LI Gen, LI Guo-yu, LI Pei-li, ZHU Guang-jun\*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Surface of nano-SiO<sub>2</sub> is modified with  $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane (APTES). SiO<sub>2</sub>/waterborne phenolic epoxy resin (WEPN) is synthesized with phenolic prepolymer, epichlorohydrin, diethanolamine and other main raw materials via prepolymer method, which is cured with triethylenetetramine to obtain composite coating films. The structure and performance of the product are characterized by means of FT-IR, SEM, TEM, TGA, mechanical property testing, etc. Results show that APTES has successfully modified nano-SiO<sub>2</sub>. The lipophilic effect increases, and the agglomeration improve significantly after SiO<sub>2</sub> modification. The best dosage of APTES is 40%. Nano-SiO<sub>2</sub> is connected to WEPN in the form of chemical bonds and the dispersion is good. The addition of SiO<sub>2</sub> improves effectively the thermal stability, toughness, acid and alkali resistance and other application performances of WEPN. When SiO<sub>2</sub> content is 2%, the coating film shows the best overall performance. The tensile strength increases from 67.15 MPa to 77.48 MPa, the impact resistance reaches 50 cm, the elongation at break increases from 3.55% to 4.32% and the water contact angle increases to 115°. Decomposition temperature of the coating film at 10% weight loss increases from 298.5°C to 350.1°C and the mass of residue increases from 19% to 29%.

**Key words:** waterborne phenolic epoxy resin; nano-SiO<sub>2</sub>; silane coupling agent; chemical modification; composite material

酚醛环氧树脂 (EPN) 即线型酚醛多缩水甘油醚分子中含有 2 个或 2 个以上的环氧基, 比传统环氧树脂 (EP) 环氧值高, 固化后交联密度更高, 耐热性、耐化学药品性及尺寸稳定性更加优异, 广泛应用于海洋采油平台、石油化工设备、建筑、航空航天等要求较高的防腐体系<sup>[1-2]</sup>。但是, EP 涂料 (包括 EPN 涂料) 会产生大量有机挥发物 (VOC) 污染大气, 且人们对涂料的性能要求越来越高, EP 固化后具有硬脆、易开裂、耐冲击性较差等缺点<sup>[3]</sup>, 使其实

际应用越来越受到限制。EP 涂料水性化是目前解决其 VOC 排放的有效途径之一, 可避免使用有机溶剂, 且可以在常温潮湿的环境下固化<sup>[4]</sup>, 绿色环保, 不过仍需对其进行增韧改性。

无机纳米粒子增韧 EP 合成有机、无机纳米复合材料, 可提高材料韧性、刚性、尺寸稳定性及耐热性等性能, 因而成为近年来环氧树脂应用研究的热点之一<sup>[5-7]</sup>。目前, 已有纳米粒子增韧传统 EP 的研究报道, 如 Wu 等<sup>[8]</sup>将纳米 SiO<sub>2</sub> 进行表面改性, 通

收稿日期: 2020-10-11; 修回日期: 2021-07-07

作者简介: 李根 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为水性涂料及纳米粒子/聚合物复合材料, 13961320112@139.com; 朱广军 (1963-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为水性涂料及表面活性剂, 通讯联系人, 025-84315514, zhugj@njut.edu.cn。

过超声波分散到 EP 基体中,固化产物的拉伸强度和断裂伸长率分别提高 23% 和 31%;Li 等<sup>[9]</sup>用纳米 SiO<sub>2</sub> 对 EP 进行改性,发现纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面会吸附环氧基,可以分散于 EP 基体中,有效提高了复合材料的层间剪切强度和冲击强度。纳米 SiO<sub>2</sub> 具有纳米尺寸效应、表面能较高、极易团聚,与 EPN 基体相容性差,物理混合很难均匀分散。当前纳米粒子增韧传统 EP 还是以物理混合为主,化学改性研究相对较少,目前尚未发现纳米粒子对水性 EPN 的增韧改性研究。

笔者采用硅烷偶联剂 APTES 对纳米 SiO<sub>2</sub> 进行表面改性,减少了 SiO<sub>2</sub> 表面的一OH,同时引入一NH<sub>2</sub>,使改性纳米 SiO<sub>2</sub> 通过预聚体法参与 EPN 的共聚,成功地合成了纳米 SiO<sub>2</sub>/EPN 复合材料,与 DEA 反应实现水性化,固化后纳米 SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合材料韧性、热稳定性均有较大改善且绿色环保,拓宽了 WEPN 的应用范围,具有良好的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

纳米 SiO<sub>2</sub>, 10 nm, 德固赛化学(上海)有限公司生产;γ-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、苯酚、三乙烯四胺(TETA),分析纯,阿拉丁生产;乙醇、甲醛(浓度为 38%)、草酸、环氧氯丙烷(ECH)、环己烷(CYH)、四氢呋喃(THF)、氢氧化钠、冰乙酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;二乙醇胺(DEA),化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;四丁基溴化铵(TBAB),分析纯,麦克林生产。

SENSOR27 型红外光谱仪,瑞士 Bruker 公司生产;JEM-2100 型透射电镜,日本日立公司生产;KQ-500B 型超声清洗器,昆山市超声仪器有限公司生产;BME100LX 型高剪切混合乳化机,上海威宇机电制造有限公司生产;Anke LXJ-II B 型离心机,上海安亭科学仪器厂生产;CMT-2000 型电子万能拉力试验机,深圳新三思材料公司生产;TGA/SDTA851e 型热分析仪,瑞士 Mettler Toledo 公司生产;SL200 型水接触角测试仪,美国 Kino 公司生产;QHQ 型铅笔硬度仪,天津精科材料试验机厂生产;QCJ 型漆膜冲击器,天津精科材料试验机厂生产。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性

称取 4 g 纳米 SiO<sub>2</sub> 于四口烧瓶中,加入 100 mL

乙醇磁力搅拌 0.5 h,再超声分散 1 h。称取 1.6 g 偶联剂(APTES)溶于 10 mL 乙醇水溶液中(乙醇与水体积比为 1:1),搅拌 0.5 h 使其水解充分,待用。在 N<sub>2</sub> 氛围下,将超声分散后的混合液在 70℃ 磁力搅拌 0.5 h,缓慢滴加 APTES 水解液,反应 8 h。反应完毕,离心分离,分别用去离子水、乙醇洗涤并离心 3 次,将产物在 60℃ 真空干燥 24 h,研磨粉碎。其改性原理如图 1 所示,改性后纳米 SiO<sub>2</sub> 记为 H<sub>2</sub>N-SiO<sub>2</sub>。

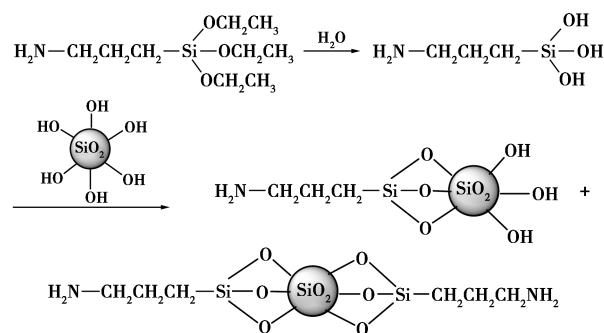


图 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面改性原理

#### 1.2.2 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液的制备

在 N<sub>2</sub> 氛围下,称取 20.00 g 苯酚、3.00 g 去离子水、0.24 g 草酸加入到装有冷凝管的四口烧瓶中,于 60℃ 磁力搅拌 15 min,开始滴加 13.40 g 甲醛,滴完后加入 0.24 g 草酸,升温至 70℃ 反应 2 h,得酚醛预聚体;加入自制 H<sub>2</sub>N-SiO<sub>2</sub> (为苯酚质量的 0~3.5%),升温至 80℃ 反应 2 h,于 95℃ 继续反应 1 h,水洗至中性,恒压分液,蒸去水分,加入过量 ECH、0.48 g TBAB,于 90℃ 反应 3 h,然后降温至 70℃,滴加 20 g 40% NaOH 溶液,滴完继续反应 2 h,水洗至中性,恒压分液,旋蒸除溶剂,得 SiO<sub>2</sub>/EPN;称取一定量 SiO<sub>2</sub>/EPN,加入 THF 于 65℃ 搅拌溶解,按计量(环氧基摩尔量的 1/3)加入 DEA,在 65℃ 反应 1.5 h,再加入冰乙酸中和,降温至 55℃,加入去离子水搅拌进行相反转,即得 SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合乳液。

#### 1.2.3 SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合涂膜的制备

将乳液滴到聚四氟乙烯板上,加入固化剂 TETA,搅拌均匀,先于 50℃ 真空固化 6 h(除气泡),再于 110℃ 固化 10 h,即得 SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合涂膜。

### 1.3 测试与表征

FT-IR 分析:采用 KBr 压片法进行 FT-IR 测试,扫描范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>;SEM 分析:喷金后,扫描纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面;TEM 分析:取少量乳液用去离子水稀释至 10%,超声分散 30 min 后,滴到铜网

上,干燥后进行测试;沉降体积:将 0.1 g 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 和 10 mL CYH 加到比色管中,超声 10 min,竖直放于试管架上,观察沉降体积;亲油化度:称取 0.1 g 改性纳米 SiO<sub>2</sub>,加入 10 mL 去离子水,边搅拌边滴加乙醇,当浮于水面上的 SiO<sub>2</sub> 完全浸润时,记录下此时加入乙醇的体积  $V$  (mL),平行测 5 次取平均值,则亲油化度 =  $[V/(V+10)] \times 100\%$ ;环氧值:根据 GB/T 1677—1981,采用盐酸-丙酮法测定环氧值。称取 0.200 0 g 左右 EPN (质量记为  $m$ ),移取 0.2 mol/L 盐酸-丙酮溶液 15 mL,溶解完全后静置 1 h,加甲基红指示剂 3 滴,用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液 (浓度记为  $N$ ) 滴定至溶液由红变黄为止,NaOH 标准溶液所消耗体积为  $V_1$  (mL)。同时做一次空白实验,所消耗 NaOH 标准溶液体积为  $V_2$  (mL),则环氧值 =  $[(V_1 - V_2) \times N] / (m \times 10)$ ;乳液稳定性:取少许乳液用去离子水稀释,高剪切乳化 20 min 后,以 3 000 r/min 离心,观看分层时间。

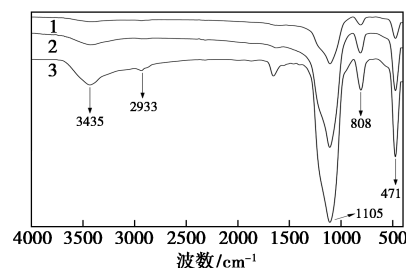
力学性能测试:根据 GB/T 2567—2008 进行拉伸强度与断裂伸长率测试,拉伸速率为 20 mm/min;水接触角:把涂膜平放,将去离子水滴在涂膜上,平行测 5 次取平均值;TGA 分析:在 N<sub>2</sub> 氛围下,升温速率为 10℃/min,测温范围为常温~600℃;耐酸碱性:根据 GB/T 1763,将涂膜分别浸于 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 10% NaOH 溶液中,观看涂膜表面起皱或发泡所用的时间;附着力:根据 GB/T 9286—1988,采用划格法测定;铅笔硬度:根据 GB/T 6739—2006,采用铅笔硬度仪测定;耐冲击性:根据 GB/T 1732—1993,采用漆膜冲击器进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后 FT-IR 分析

纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后 FT-IR 分析结果如图 2 所示。由图 2 中谱线 1、2、3 中可以看出,在 3 435、1 105、808、471 cm<sup>-1</sup>附近都存在纳米 SiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰<sup>[10]</sup>。其中,3 435 cm<sup>-1</sup>附近为纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的—OH 特征峰,1 105 cm<sup>-1</sup>处为 Si—O—Si 的对称伸缩震动峰,808 cm<sup>-1</sup>处为 Si—O—Si 的反对称伸缩震动峰,471 cm<sup>-1</sup>处为 Si—O—Si 的弯曲震动吸收峰。与谱线 1 相比,谱线 2、3 在 2 900 cm<sup>-1</sup>附近出现了—CH<sub>2</sub>、—CH<sub>3</sub> 吸收峰,其中谱线 3 的吸收峰更强,证明引入了 APTES 的—CH<sub>2</sub>、—CH<sub>3</sub>,在 1 100、800、470 cm<sup>-1</sup>附近的吸收峰明显增强,说明有 Si—

O—Si 键形成,3 400 cm<sup>-1</sup>附近峰型变宽,这是因为引入了 APTES 的—NH<sub>2</sub>,由于—NH<sub>2</sub> 与—OH 特征峰重叠导致。以上表明,APTES 水解后以 Si—O—Si 键的形式与 SiO<sub>2</sub> 表面进行接枝反应,APTES 对纳米 SiO<sub>2</sub> 改性成功。

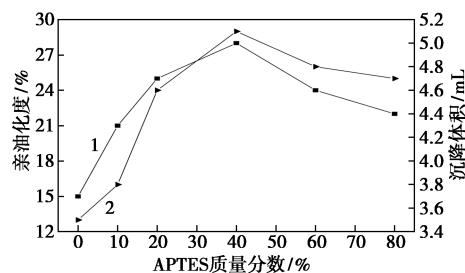


1—SiO<sub>2</sub>;2—10% APTES 改性 SiO<sub>2</sub>;3—40% APTES 改性 SiO<sub>2</sub>

图 2 不同质量分数 APTES 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 前后的 FT-IR 谱图

### 2.2 APTES 质量分数对改性纳米 SiO<sub>2</sub> 亲油效果的影响

APTES 质量分数对纳米 SiO<sub>2</sub> 的亲油化度及沉降体积的影响如图 3 所示。



1—亲油化度;2—沉降体积

图 3 APTES 质量分数对纳米 SiO<sub>2</sub> 的亲油化度及沉降体积的影响

由图 3 可知,加入硅烷偶联剂 APTES 之后,纳米 SiO<sub>2</sub> 的亲油化度以及沉降体积均有较大提升,在 APTES 质量分数为 40% 时,亲油化度和沉降体积达到最大值,分别为 28% 和 5.1 mL。这是因为纳米 SiO<sub>2</sub> 表面接枝了有机基团,亲油疏水性逐渐增加,分散性提高,有利于提高与 EPN 基体的相容性。但 APTES 质量分数超过 40% 后,亲油效果反而下降。因为 APTES 质量分数较高时,水解后会导致部分自聚,竞争反应加强,纳米 SiO<sub>2</sub> 的接枝率反而下降<sup>[11]</sup>。故偶联剂 APTES 最佳质量为纳米 SiO<sub>2</sub> 质量的 40%。

### 2.3 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后的 SEM 分析

纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前后表面的 SEM 图如图 4 所示。

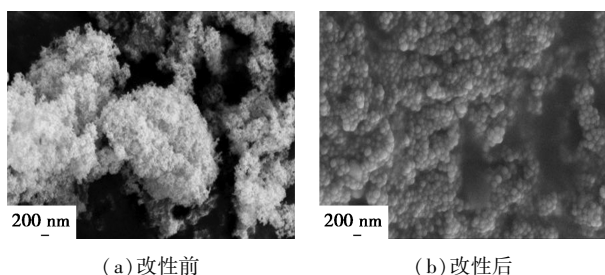
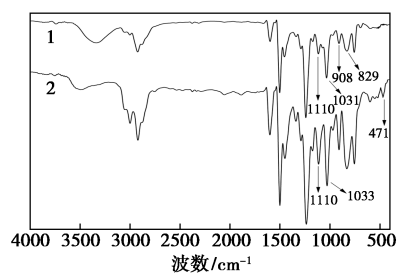


图 4 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性前和改性后表面的 SEM 图

从图 4 中可以看出,改性前纳米 SiO<sub>2</sub> 表面有较强的团聚现象,这是由于其表面—OH 多、极性大、表面能高,导致分散性差、易团聚。改性后表面未出现明显的团聚,分散较为均匀,团聚得到改善。这是因为纳米 SiO<sub>2</sub> 在表面接枝偶联剂 APTES 后,其表面—OH 被反应一部分,降低了表面极性及其表面能,同时也增大了 SiO<sub>2</sub> 分子的空间位阻,使分子间聚集更加困难,所以分散性大大提高。

### 2.4 SiO<sub>2</sub>/WEPN 的 FT-IR 分析

纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN 前后的 FT-IR 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,谱线 1、2 在 908 cm<sup>-1</sup> 处均出现 EPN 的环氧基特征峰,与 DEA 反应后引入了氨基,故 3 400 cm<sup>-1</sup> 处峰型都较宽。对比谱线 1,谱线 2 在 1 110、1 033 cm<sup>-1</sup> 处特征峰明显增强,这是由纳米 SiO<sub>2</sub> 的 Si—O—Si 键与 EPN 分子中 C—O—C 键峰型重叠导致,而且在 471 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Si—O—Si 的弯曲震动特征峰,证明改性纳米 SiO<sub>2</sub> 成功地以化学键的形式接入到 WEPN 分子链中。



1—WEPN;2—2% SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN

图 5 纳米 SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN 前后的 FT-IR 谱图

### 2.5 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液稳定性的影响

不同纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液的 TEM 图如图 6 所示。

由图 6 可知,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,粒子尺寸变小但会形成联结,宏观尺寸变大,质量分数达到 3% 时,即使是 10% 的稀溶液,粒子也分散困

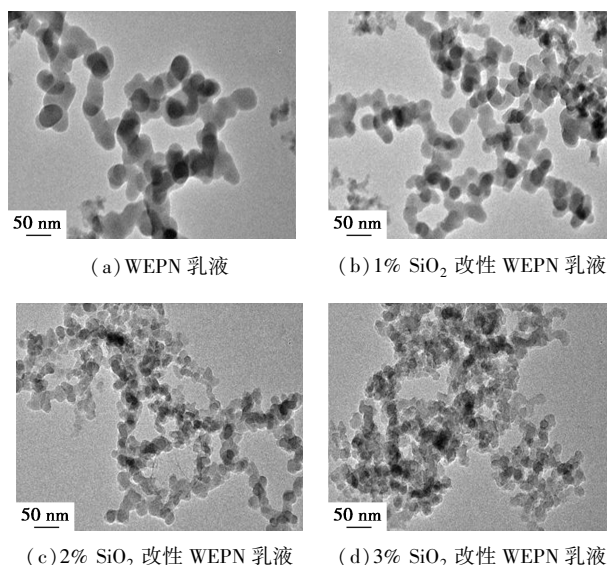


图 6 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液的 TEM 图

难、团聚严重、接触面积减小,导致纳米 SiO<sub>2</sub> 与 WEPN 分子链的反应不充分,少部分以物理方式结合。

纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液稳定性的影响如表 1 所示。

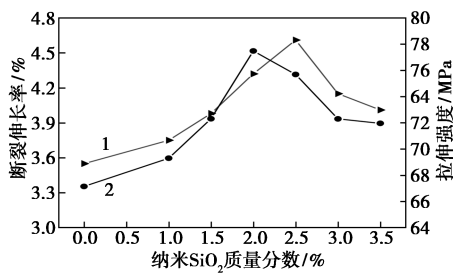
表 1 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对 SiO<sub>2</sub>/WEPN 乳液稳定性的影响

纳米 SiO <sub>2</sub> 质量分数/%	外观 (20%固含量)	离心分层时间/min	储存稳定期/m
0	乳白色	35	>5
1.0	白色透明	30	>4
1.5	白色透明	30	>4
2.0	白色透明	25	>3
2.5	浅黄透明	15	3
3.0	浅黄色	10	2
3.5	浅黄色	10	<2

由表 1 中可知,纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数超过 2% 后,由于纳米 SiO<sub>2</sub> 团聚导致乳液离心分层时间快速缩短,颜色逐渐呈浅黄色,稳定性逐渐下降,储存期减少,不符合实际使用,这与 TEM 分析结果一致。从分散性及乳液稳定性角度分析,纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数应小于 3%,以 2% 为宜。

### 2.6 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂膜力学性能的影响

纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂膜拉伸强度和断裂伸长率的影响如图 7 所示。



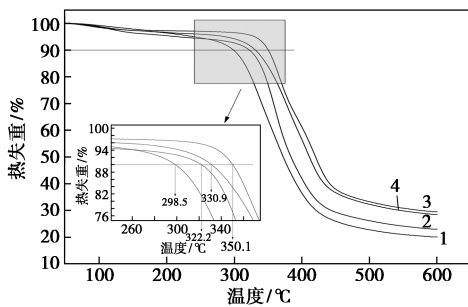
1—拉伸强度;2—断裂伸长率

图7 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

由图7可知,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,涂膜的拉伸强度和断裂伸长率均先增大后减小,当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为2%和2.5%时,拉伸强度分别提高15.38%、8.54%,断裂伸长率分别提高21.69%、29.85%。说明纳米 SiO<sub>2</sub> 对 WEPN 有较好的增韧效果,不过纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数过高会发生团聚,其表面羟基会与环氧基反应形成三维交联结构,导致应力集中点产生,难以塑性形变,反而会影响 EPN 的韧性。从力学性能、韧性角度考虑,纳米 SiO<sub>2</sub> 最佳质量分数为2%~2.5%。

### 2.7 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂膜热稳定性的影响

不同纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数改性 WEPN 复合涂膜的 TGA 曲线如图8所示。由图8可知,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增大,涂膜的热稳定性先增大后减小,在纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为2%时,热稳定性最好。热分解过程分为3个阶段:常温~300℃失重主要是残留溶剂等杂质的挥发,10%失重的分解温度从298.5℃提高到350.1℃,说明纳米 SiO<sub>2</sub> 的加入会减少溶剂和水分的残留,提高了初始分解温度;300~450℃失重主要是固化后三维网状结构的化学键的断裂,提高幅度基本和10%失重分解温度差同步;超过550℃后,残留物质量从剩余19%提高到29%。

1—WEPN;2—1% SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN;3—2% SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN;4—3% SiO<sub>2</sub> 改性 WEPN图8 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数改性 WEPN 复合涂膜的 TGA 曲线

这是因为纳米 SiO<sub>2</sub> 本身耐热性高,且 Si—O—Si 键结合的键能较高,分解需要更高温度,大大提高了热稳定性。从热稳定性角度分析,纳米 SiO<sub>2</sub> 最佳质量分数为2%。

### 2.8 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对涂膜其他应用性能的影响

纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对 SiO<sub>2</sub>/WEPN 涂膜应用性能的影响如表2所示。

表2 纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数对 SiO<sub>2</sub>/WEPN 涂膜应用性能的影响

纳米 SiO <sub>2</sub> 质量分数/%	水接触角/°	耐酸性/d	耐碱性/d	耐冲击性/cm	附着力/级	铅笔硬度/H
0	93	29	45	40	0	2
1.0	98	33	51	45	0	2
1.5	101	37	57	50	0	3
2.0	108	42	65	50	0	3
2.5	112	45	61	50	0	3
3.0	114	43	59	50	1	3
3.5	115	41	58	50	1	3

由表2可知,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数的增加,涂膜的水接触角由93°逐渐增大到115°,耐水性逐渐增强,耐酸碱性先增大后减小,涂膜的耐冲击性由40 cm增至50 cm,铅笔硬度达到3 H之后保持不变,附着力等级有所下降,应用性能在纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为2%~2.5%时最好,应用性能优越,可广泛应用于重防腐涂料领域。

## 3 结论

(1) FT-IR 分析表明,APTES 水解后以 Si—O—Si 键的形式与 SiO<sub>2</sub> 表面进行接枝反应;SEM 表征结果表明,改性后 SiO<sub>2</sub> 团聚得到改善,分散性提高。当偶联剂 APTES 质量为纳米 SiO<sub>2</sub> 质量的40%时,改性纳米 SiO<sub>2</sub> 的亲油化度及沉降体积最大,即改性效果最好。

(2) FT-IR 分析结果表明,改性纳米 SiO<sub>2</sub> 通过化学键接入 WEPN 分子链中。TEM 及乳液外观表明,当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数小于3%时,乳液分散均匀,稳定性较好,以2%~2.5%为宜,储存期可达3个月,可满足实际使用要求。

(3) 当纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数为2%时, SiO<sub>2</sub>/WEPN 复合涂膜的综合性能最好。与 WEPN 相比,

(下转第184页)

- [J]. *Chemosphere*, 2002, 47: 963-969.
- [10] Duan J, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100-102 (S): 475-502.
- [11] Zhao Y X, Gao B Y, Zhang G Z, *et al.* Coagulation by titanium tetrachloride for fulvic acid removal: Factors influencing coagulation efficiency and floc characteristics [J]. *Desalination*, 2014, 335: 70-77.
- [12] Zhao Y X, Gao B Y, Rong H Y, *et al.* The impacts of coagulant aid-polydimethyldiallylammonium chloride on coagulation performances and floc characteristics in humic acid-kaolin synthetic water treatment with titanium tetrachloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173 (2): 376-384.
- [13] 柯水洲, 涂家勇, 朱佳, 等. 不同混凝剂对污泥回流效果和絮体特性影响研究 [J]. *水处理技术*, 2016, (2): 19-22.
- [14] Bolto B, Dixon D, Eldridge R, *et al.* Cationic polymer and clay or metal oxide combinations for natural organic matter removal [J]. *Water Res*, 2001, (35): 2669-2676.
- [15] Duan J M, Gregory J. Coagulation by hydrolysing metal salts [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100-102: 475-502.
- [16] 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 等. 强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 [J]. *环境科学*, 2012, 33 (8): 2680-2684.
- [17] O'Melia C R, Becker W C, Au K K. Removal of humic substances by coagulation [J]. No longer published by Elsevier, 1999, 40 (9): 47-54.
- [18] Sharp Emma L, Parsons Simon A, Jefferson Bruce. Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment [J]. *The Science of the Total Environment*, 2006, 363: 1-3.
- [19] 甘永海, 张丽, 吴兵党, 等. 基于水解-沉淀形态分布的金属盐混凝过程关键因子解析 [J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51 (4): 458-467.
- [20] Sérodes J B, Rodriguez M J, Li H, *et al.* Occurrence of THMs and HAAs in experimental chlorinated waters of the Quebec City area (Canada) [J]. *Chemosphere*, 2003, 51 (4): 253-263.
- [21] Diemert S, Wang W, Andrews R C, *et al.* Removal of halo benzoquinone (emerging disinfection by-product) precursor material from three surface waters using coagulation [J]. *Water Res*, 2013, 47: 1773-1782.
- [22] Matilainen Anu, Vepsäläinen Mikko, Sillanpää Mika. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, (159): 189-197.
- [23] Petrou A L, Thoma V, Tampouris K. Kinetics and Mechanism of the Reaction between Chromium (III) and 2,3-Dihydroxybenzoic Acid in Weak Acidic Aqueous Solutions [J]. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2010, (8): 348692.
- [24] Huber S A, Balz A, Abert M, *et al.* Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND) [J]. *Water Research*, 2011, 45 (2): 879-885.
- [25] Ge F, Xiao Y, Yang Y, *et al.* Formation of water disinfection byproduct 2,6-dichloro-1,4-benzoquinone from chlorination of green algae [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63 (1): 1-8. ■

(上接第 177 页)

初始分解温度从 298.5℃ 提高到 350.1℃, 残留量由 19% 升至 29%, 力学性能提高 15.38% 以上, 耐酸性、硬度、耐水性等应用性能也有一定程度提高, 增韧改性成功。

### 参考文献

- [1] Park S J, Heo G Y, Jin F L, *et al.* Effect of urethane functionality and number of epoxide groups on cure and mechanical behaviors of epoxy resins [J]. *Macromolecular Research*, 2015, 23 (2): 134-138.
- [2] Liu H, Fu Z E, Xu K, *et al.* Structure-property relationship of highly pi-conjugated schiff-base moiety in liquidcrystal diepoxide polymerization and mesophases stabilization [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115 (23): 7568-7577.
- [3] Thakur V K, Singha A S. Studies on analysis and characterization of phenolic composites fabricated from lignocellulosic fibres [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2011, 19 (6): 505-511.
- [4] 周继亮, 张道洪. 自乳化水性环氧树脂的制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26 (5): 151-154.
- [5] 卢亚汝, 张森, 刘源仁, 等. 端氨基丁腈橡胶与纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子增韧环氧树脂性能 [J]. *工程塑料应用*, 2018, 46 (5): 1-5, 11.
- [6] Zhao R G, Luo W B. Fracture surface analysis on nano-SiO<sub>2</sub>/epoxy composite [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, (483-484): 313-315.
- [7] Wang X, Wang L, Su Q, *et al.* Use of unmodified SiO<sub>2</sub> as nanofiller to improve mechanical properties of polymer-based nanocomposites [J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 89 (1): 52-60.
- [8] Wu Z J, Wang M, Wang Z. The gas phase SiO<sub>2</sub>/epoxy nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties [J]. *High Performance Polymers*, 2015, 27 (4): 469-475.
- [9] Li X, Li G M, Su X H. NanoSiO<sub>2</sub> strengthens and toughens epoxy resin/basalt fiber composites by acting as a nano-mediator [J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2018, 39 (1): 10-15.
- [10] 陈苗, 王如意, 成功, 等. 二氧化硅纳米微球的制备及其表面改性 [J]. *材料导报*, 2014, 28 (22): 89-91, 95.
- [11] Rostame M, Ranjbar Z, Mohsemi M. Investigating the interfacial interaction of different aminosilane treated nano silicas with a polyurethane coating [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257 (3): 899-904. ■