

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.07.007

气相二氧化硅表面有机化处理及其对PVC发泡的改善作用

郑文涛^{1,2}, 周宏涛¹, 郑智焕^{1,2}, 章泽杰^{1,2}, 涂伟旭³, 李启智³

[1. 广东工业大学, 广州 510006; 2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心(榕江实验室), 广东揭阳 515200;

3. 揭阳市顺佳和化工有限公司, 广东揭阳 515200]

摘要: 为提升聚氯乙烯(PVC)材料发泡均匀性和力学性能,采用硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)与 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)作为表面处理剂,对PVC中填料气相二氧化硅进行表面改性。通过多种表征手段分析改性前后气相二氧化硅的结构与性能变化,并将改性后的气相二氧化硅应用于PVC发泡材料。粒径分析结果显示,未处理气相二氧化硅平均粒径为524.34 nm,在最优反应温度(70 °C)下经KH570改性后平均粒径降至118.68 nm,经KH550改性后降至175.26 nm,分散性显著改善。水接触角测试与扫描电子显微镜观察表明,改性后的气相二氧化硅疏水性明显增强,团聚现象减少。傅里叶变换红外光谱分析显示,与未处理样品相比,改性后的气相二氧化硅羟基吸收峰强度减弱,表明硅烷偶联剂中的有机基团成功接枝于气相二氧化硅表面。热重分析结果表明,未处理的气相二氧化硅在30~800 °C范围内无明显失重;加热至800 °C时,经KH570处理的样品失重率为17.10%,经KH550处理的样品失重率为17.90%,证实有机改性层的有效接枝。将质量分数1%的改性气相二氧化硅掺入PVC发泡体系后,PVC发泡均匀性得到显著改善;与未添加气相二氧化硅的样品相比,添加经KH570和KH550改性的气相二氧化硅后,样品的拉伸强度分别提升88.06%和37.31%,断裂标称应变分别提高30.55%和25.00%,PVC材料的力学性能得到有效强化。研究结果可为硅烷偶联剂改性气相二氧化硅在PVC发泡体系中的应用提供参考。

关键词: 气相二氧化硅;硅烷偶联剂;表面处理;聚氯乙烯发泡;孔泡结构

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)07-0044-06

Surface organic treatment of fumed silica and its improvement effects on PVC foaming

ZHENG Wentao^{1,2}, ZHOU Hongtao¹, ZHENG Zhihuan^{1,2}, ZHANG Zejie^{1,2}, TU Weixu³, LI Qizhi³

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006; 2. Guangdong Provincial Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Engineering Jieyang Center, Jieyang 515200, China; 3. Jieyang Shunjiahe Chemical Co., Ltd., Jieyang 515200)

Abstract : To improve foaming uniformity and mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC) materials, silane coupling agents γ -aminopropyltriethoxysilane (KH550) and γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (KH570) were used as surface treatment agents to perform surface modification on fumed silica filler in PVC. Structural and performance changes of fumed silica before and after modification were analyzed through multiple characterization methods, and the modified fumed silica was applied in PVC foaming materials. Particle size analysis results show that average particle size of untreated fumed silica is 524.34 nm. After modification with KH570 and KH550 respectively at the optimal reaction temperature (70 °C), the average particle size was reduced to 118.68 nm and 175.26 nm, significantly improving the dispersibility. The results of water contact angle tests and scanning electron microscopy (SEM) observations indicate that hydrophobicity of modified fumed silica is obviously enhanced and agglomeration is reduced. Fourier transform infrared spectroscopy analysis reveals that compared with untreated samples, intensity of hydroxyl absorption peak of modified fumed silica is weakened, indicating that organic groups of silane coupling agents are successfully grafted onto the surface of fumed silica. Thermogravimetric analysis results show that untreated fumed silica has no significant

通信作者: 郑智焕,助理实验师,硕士,主要研究方向为高分子材料共混改性、功能高分子薄膜

收稿日期: 2025-05-08

引用格式: 郑文涛,周宏涛,郑智焕,等.气相二氧化硅表面有机化处理及其对PVC发泡的改善作用[J].工程塑料应用,2025,53(7):44-49.

ZHENG Wentao, ZHOU Hongtao, ZHENG Zhihuan, et al. Surface organic treatment of fumed silica and its improvement effects on PVC foaming[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(7): 44-49.

weight loss in range of 30–800 °C; however, at 800 °C, the weight loss rates of the samples treated with KH570 and KH550 were 17.10% and 17.90% respectively, confirming effective grafting of organic modification layer. After incorporating 1 wt% modified fumed silica into the PVC foaming system, the foaming uniformity of PVC is significantly improved. Compared with samples without fumed silica addition, tensile strength of samples added with fumed silica modified by KH570 and KH550 is increased by 88.06% and 37.31% respectively, and nominal strain at break is increased by 30.55% and 25.00% respectively, effectively enhancing mechanical properties of PVC materials. The research results can provide a reference for application of silane coupling agent-modified fumed silica in PVC foaming systems.

Keywords : fumed silica ; silane coupling agent ; surface treatment ; polyvinyl chloride foaming ; pore bubble structure

聚氯乙烯(PVC)发泡材料因其轻质、低成本、优异隔热性及简便加工工艺等优势^[1],在日用器具、建筑保温、汽车内饰及缓冲包装等领域展现出广阔应用前景^[2–4]。然而,高倍率PVC发泡材料在制备过程中常面临发泡不均、易烧焦及力学性能不足等问题。研究表明,高发泡体系中熔体黏弹性不足是导致上述缺陷的关键因素^[5–6]。引入适量无机填料可有效调控体系流变行为,进而改善发泡质量。张薇等^[6]系统比较了气相二氧化硅、滑石粉及轻质碳酸钙等填料对高发泡PVC体系的影响,实验证实气相二氧化硅对提升糊树脂发泡倍率具有显著作用。

气相二氧化硅作为化学气相沉积法合成的纳米材料(原生粒径7~40 nm),具备高比表面积(100~400 m²/g)及丰富表面羟基。这些特性使其成为塑料增强的高效填料,但其与有机基体的相容性差、易团聚等问题制约了应用效果。通过表面接枝聚合物或硅烷偶联剂改性可显著提升分散性与界面结合力。其中,硅烷偶联剂因对羟基化表面改性高效、操作简便且官能团可设计性强,已成为纳米填料改性的主流技术。谢君等^[7]研究了不同表面处理的气相二氧化硅对墨粉影响,结果显示以聚二甲基硅氧烷改性的气相二氧化硅可赋予墨粉优异的打印性能。吴泽等^[8]研究了不同偶联剂对顺丁橡胶/溶聚丁苯橡胶基材的影响,结果显示不同分子量乙烯基改性硅烷的混合物对基材的力学性能最有利。Yeob等^[9]分别使用经二甲基、三甲基、辛基、八甲基环四硅氧烷、聚二甲基硅氧烷改性的气相二氧化硅颗粒增强聚酰亚胺(PI)薄膜,结果显示掺入改性气相二氧化硅的PI薄膜,其力学性能有所增强,且不会影响薄膜的光学和热性能。Kim等^[10]使用聚二甲基硅氧烷对气相二氧化硅进行改性,改善气相二氧化硅与环氧树脂的界面相互作用力,以增强复合材料的热性能和力学性能。

尽管硅烷偶联剂改性气相二氧化硅的研究已较为成熟,其在PVC高倍率发泡体系中的性能优化机制与应用效果仍缺乏系统探索。本研究系统比较了 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)与 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)两种功能化偶联剂对气相二氧化硅表面特性的影响,通过调控改性温度优化改性效果。将质量分数为1%的改性气相二氧化硅引入PVC配方,经吹塑拖鞋成型设备制备发泡半成品,重点探究了两种偶联剂改性产物的结构-性能关联性与改性气相二氧化硅对PVC发泡制品均匀性、力学强度的提升机制,为硅烷偶联剂改性技术在PVC高附加值发泡制品中的产业化应用提供实验依据与理论支撑。

1 实验部分

1.1 主要原材料

气相二氧化硅:纳米级,原生粒子尺寸为7~40 nm,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

KH550, KH570, 无水乙醇:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

PVC及添加剂:市售。

1.2 主要设备及仪器

场发射扫描电子显微镜(SEM): Sigma 300, 卡尔蔡司光学(中国)有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA55, 美国TA仪器公司;

纳米粒度-Zeta电位分析仪: NanoBrook Omni, 美国布鲁克海文仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司;

接触角测试仪: Attension Theta, 瑞典百欧林科技有限公司;

电子万能试验机: E44.304, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司;

高速离心机:GL-21M,上海卢湘仪离心机仪器有限公司;

超声仪:Q500,上海牧生科技有限公司;

真空干燥箱:DZF-6210-LA,上海丙林电子科技有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 表面处理气相二氧化硅制备

将气相二氧化硅在真空干燥箱中 100 °C 真空干燥 3 h, 然后用电子秤称取 2.00 g 加到 60 mL 无水乙醇中。将混合溶液放入超声仪中超声 30 min, 使二氧化硅均匀分散在乙醇溶液中。取硅烷偶联剂(KH550 或 KH570) 10 mL, 加入 20 mL 去离子水中, 充分搅拌, 使硅烷偶联剂得到充分水解。将气相二氧化硅溶液和硅烷偶联剂溶液加入三颈烧瓶中, 常温搅拌 30 min, 使其得到充分混合后, 放入恒温加热磁力搅拌器中在设定反应温度下反应 3 h。将反应后的产物放入高速离心机中离心 5 min, 转速 5 000 r/min, 得未洗涤的表面处理气相二氧化硅样品。配制乙醇与纯净水 1:1 洗涤液, 洗涤、离心表面处理气相二氧化硅样品 3 次。洗涤后样品放置在真空干燥箱中 100 °C 真空干燥 3 h, 最后将干燥后的表面处理二氧化硅样品研磨成粉末进行后续的测试。未表面处理的气相二氧化硅编号为 0; 不同反应温度下使用 KH550 表面处理的气相二氧化硅样品编号分别为 1[#] (60 °C), 2[#] (70 °C), 3[#] (80 °C); 不同反应温度下使用 KH570 表面处理的气相二氧化硅样品编号分别为 4[#] (60 °C), 5[#] (70 °C), 6[#] (80 °C)。

1.3.2 发泡 PVC/表面处理气相二氧化硅复合材料制备

将未表面处理与表面处理后(表面改性反应温度为 70 °C)的气相二氧化硅加入原 PVC 制品配方中, 气相二氧化硅质量分数为 1%。用 PVC 吹气拖鞋机制成半成品, 加工温度 190 °C。未添加气相二氧化硅样品编号为 PVC-C, 添加未表面处理气相二氧化硅样品编号为 PVC-0, 添加 KH550 表面处理气相二氧化硅样品编号为 PVC-2, 添加 KH570 表面处理气相二氧化硅样品编号为 PVC-5。

1.4 性能测试与结构表征

拉伸性能测试: 根据 GB/T 1040.1-2018, 将制好的半成品加工为标准测试样条, 拉伸速率为 50 mm/min, 所得结果为每种样品 5 组测试的平均值。

FTIR 分析: 取少量气相二氧化硅样品于玛瑙研

钵中研磨, 加入溴化钾粉末, 混合均匀后转移到压片模具中压成圆片, 进行 FTIR 测试。

TG 分析: 样品在氮气气氛下, 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升到 800 °C, 考察其热失重情况。

有效粒径测试: 取 0.1 g 样品置于 5 mL 无水乙醇中, 超声 5 min 后放入纳米粒度-Zeta 电位分析仪, 检测样品粒度分布, 并获得有效粒径。

接触角测试: 取适量气相二氧化硅样品到压片模具中压成圆片, 测试水接触角。

SEM 分析: 将二氧化硅样品在水中超声分散 5 min, 取一滴分散液滴加在铝箔表面烘干, 喷金后使用 SEM 进行观察; 将 PVC 样品截面在室温下烘干后对其表面进行喷金处理, 使用 SEM 进行观察。SEM 的操作电压为 3.00 kV, 操作环境为真空。

质量分析: 将样品放在电子天平上称重, 得到样品质量。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂表面改性机理图

图 1 与图 2 分别为硅烷偶联剂 KH550 与 KH570 表面改性气相二氧化硅机理图。硅烷偶联剂水解后能与气相二氧化硅表面的硅羟基反应, 降低气相二氧化硅表面硅羟基数量, 同时引入有机官能团。表面有机包覆层的存在增加纳米粒子的疏水性, 能改善纳米粒子相互之间的团聚, 提高它在聚合物中的分散性。

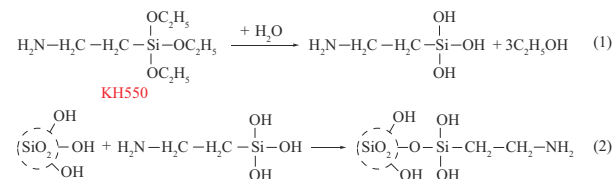


图 1 KH550 表面改性气相二氧化硅机理图

Fig. 1 Mechanism diagram of KH550 surface modified fumed silica

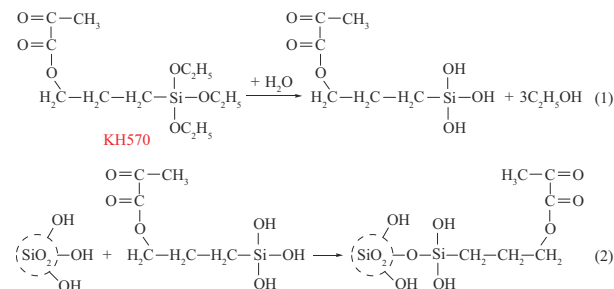


图 2 KH570 表面改性气相二氧化硅机理图

Fig. 2 Mechanism diagram of KH570 surface modified fumed silica

2.2 粒径分析

图 3 为未改性二氧化硅和改性后二氧化硅平均

粒径图,如图所示,未表面处理的气相二氧化硅原生粒径为7~40 nm,但是气相二氧化硅的比表面积大、表面能大、易团聚导致粒径较大,未表面处理的气相二氧化硅平均粒径为524.34 nm,而表面处理后的气相二氧化硅平均粒径明显降低。对于两种偶联剂,随着表面处理温度的增加,表面处理后的气相二氧化硅的粒径先降低后升高。在不同的表面处理温度下,使用KH570表面处理的二氧化硅粒径都小于使用KH550表面处理的,两种偶联剂的最佳表面处理温度都为70 °C。在最佳表面处理温度下,使用KH550表面处理的的气相二氧化硅平均粒径降低至175.26 nm,使用KH570硅烷偶联剂表面处理的二氧化硅平均粒径最小,为118.68 nm。

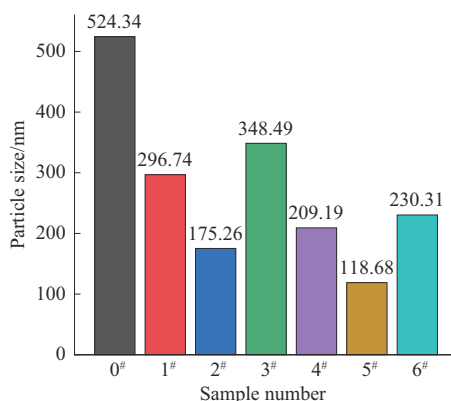


图3 未改性和改性后气相二氧化硅平均粒径图

Fig. 3 Average particle size of unmodified and modified fumed silica

2.3 FTIR 分析

图4为未改性和改性后气相二氧化硅的FTIR谱图。如图4所示,未表面处理的气相二氧化硅在FTIR谱图中在3 440 cm^{-1} 处出现宽而强的—OH伸缩振动峰,而经硅烷偶联剂表面处理后—OH峰强度显著减弱,表明偶联剂通过缩合反应($\text{Si—OH} + \text{R—O—Si} \rightarrow \text{Si—O—Si—R}$)减少了表面羟基含量^[11]。

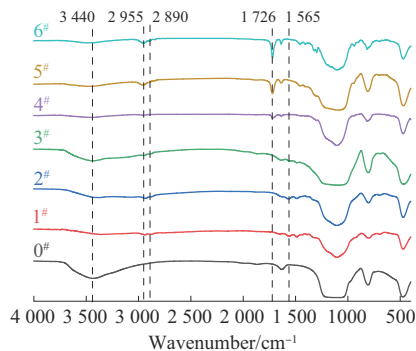


图4 未改性和改性后气相二氧化硅的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of unmodified and modified fumed silica

表面处理后的气相二氧化硅在2 850~2 960 cm^{-1} 范围内出现—CH₂与—CH₃的伸缩振动峰^[12](对应硅烷的烷基链)。此外,KH550表面处理的气相二氧化硅在1 565 cm^{-1} 附近出现明显的N—H弯曲振动峰^[13],KH570表面处理的气相二氧化硅在1 726 cm^{-1} 出现明显的C=O弯曲振动峰^[14],证明硅烷偶联剂接枝到气相二氧化硅表面,表面有机化处理成功。

2.4 TG 分析

图5为未改性和改性后气相二氧化硅的TG分析图,如图所示,未表面处理的气相二氧化硅在30~800 °C范围内几乎没有失重,而表面处理后的样品在350 °C处出现明显失重台阶。化学接枝的有机组分分解温度较高,热分解现象通常出现在300 °C以上^[12],可分析此失重对应有机组分分解,可以说明硅烷偶联剂成功接枝在硅表面。此外,经过热重分析后,样品变黑,说明样品有碳化现象,表面有机化处理成功。在最佳表面处理温度下,经过800 °C加热后,使用KH570改性的样品失重可达17.10%,使用KH550改性的样品失重可达17.90%。

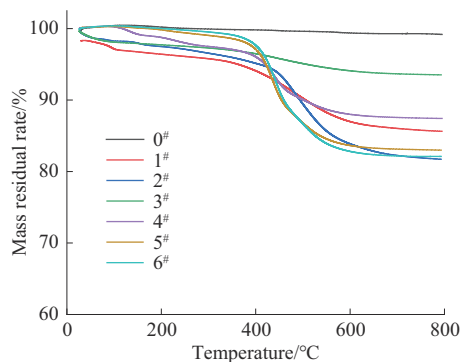


图5 未改性和改性后气相二氧化硅的TG曲线

Fig. 5 TG curves of unmodified and modified fumed silica

2.5 水接触角分析

图6为未改性和改性后气相二氧化硅水接触角测试图,如图所示,未表面处理的气相二氧化硅表面呈现强亲水性,水接触角为15.89°,经过硅烷偶联剂表面处理后,样品的水接触角有所增加,使用KH570表面处理的样品疏水性更强,这可能是KH550端基带有氨基,氨基本身具有很强的亲水性导致的^[12]。在最优处理条件,使用KH550表面处理后的气相二氧化硅水接触角增加到25.78°,经过KH570表面处理后的气相二氧化硅水接触角增加到74.21°。因此,使用KH570对气相二氧化硅进行表面处理更有利于改善团聚问题,与前面的粒度测试结果一致。

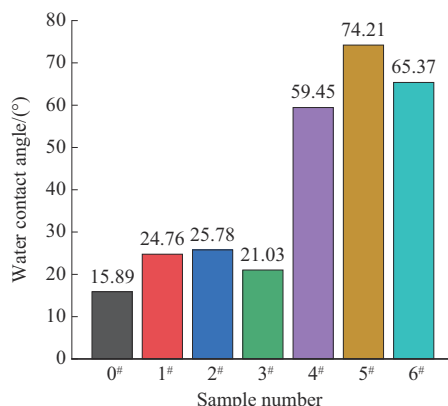


图6 未改性和改性后气相二氧化硅水接触角测试图

Fig. 6 Test diagram of water contact angle of unmodified and modified fumed silica

2.6 质量分析

表1为发泡PVC质量测量表,由表可知,添加质量分数1%的未表面处理的气相二氧化硅后,样品质量提高了2.32%,这可能是由于未表面处理的气相二氧化硅容易团聚、与基体的相容性差,使体系熔体黏度增加^[6],降低了体系的流动性与发泡性。在PVC基体中,团聚的气相二氧化硅颗粒内部会形成较大的孔洞,在样品制备过程中可能捕获部分发泡剂,降低发泡效率。添加硅烷偶联剂表面处理的气相二氧化硅后,样品质量明显降低。通过前面的粒度测试与水接触角测试可知,经过KH550与KH570表面处理的气相二氧化硅粒度明显降低,这有利于气相二氧化硅PVC基体中分散均匀,细化泡孔尺寸。添加经KH570表面处理的气相二氧化硅的样品质量最低,这可能是由于经KH570处理的样品粒度与疏水性最佳,在PVC基体中的分散性最佳。

表1 发泡PVC质量测量

Tab. 1 Foamed PVC weight measurement

Sample number	Weight/g
PVC-C	170.99
PVC-0	174.96
PVC-2	171.78
PVC-5	170.69

2.7 SEM分析

图7为未改性和改性后气相二氧化硅在水分散后的SEM照片。如图所示,未表面处理的气相二氧化硅在水中的分散性较好,无明显的团聚现象。使用KH550与KH570表面处理,样品有明显的团聚现象,且使用KH570表面处理的样品团聚现象更为明显。在水中分散性不佳,说明样品的疏水性增

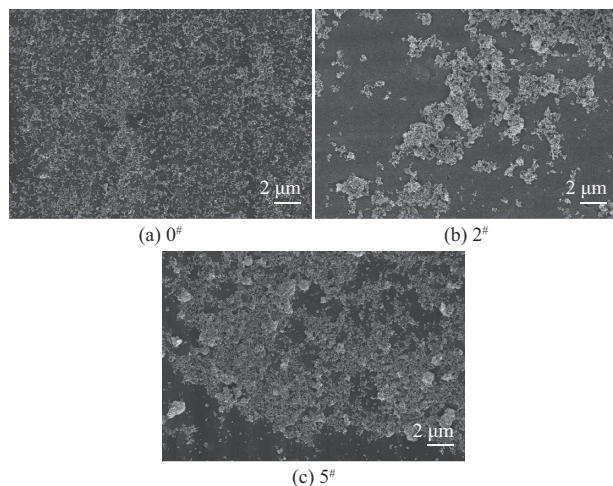


图7 未改性和改性后气相二氧化硅SEM照片

Fig. 7 SEM photos of unmodified and modified fumed silica

强,与前文的水接触角测试结果一致。

图8为纯PVC样品和添加气相二氧化硅的PVC样品SEM照片,如图所示,未添加气相二氧化硅的样品存在较多、较大的孔洞,添加了质量分数1%的未表面处理的气相二氧化硅后,样品的发泡均匀度有所改善,但是仍有较大的孔洞存在。添加了质量分数1%的硅烷偶联剂表面处理的气相二氧化硅后,样品的发泡均匀度明显改善,不存在较大孔洞,且泡孔更加致密、均匀。未表面处理的气相二氧化硅粒径较大,未能充分分散在发泡PVC复合材料中,因此,对发泡的改善作用有限。经过KH550, KH570表面处理后的气相二氧化硅粒径减小,表面疏水性增加,能够在发泡PVC复合材料中均匀分散,提高发泡PVC复合材料的熔体黏弹性,抑制大孔洞的生成,使得泡孔更加均匀。

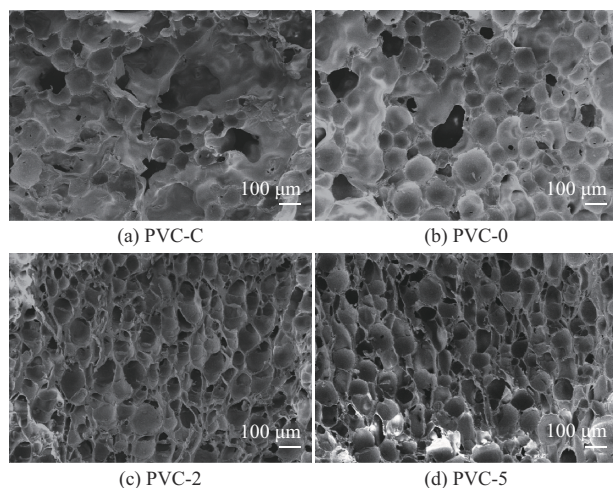


图8 未添加与添加气相二氧化硅PVC样品SEM照片

Fig. 8 SEM photos of PVC samples with and without fumed silica

2.8 力学性能研究

图9至图11分别为纯PVC样品和添加气相二氧化硅PVC样品的应力-应变曲线、拉伸强度、断裂标称应变图,如图所示,在拉伸性能测试中,添加未表面处理的气相二氧化硅后复合材料的拉伸强度降低3.09%,这主要是由于未表面处理的气相二氧化硅自身团聚较为严重,容易产生缺陷^[15],且与PVC基体的相容性较差,未能发挥气相二氧化硅的增强效果,添加了硅烷偶联剂表面处理的气相二氧化硅后,复合材料的拉伸强度高于未添加与添加未表面

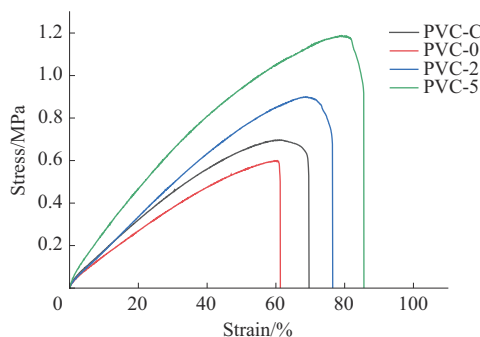


图9 未添加与添加气相二氧化硅PVC样品的应力-应变曲线

Fig. 9 Stress-strain curves of PVC samples with and without fumed silica

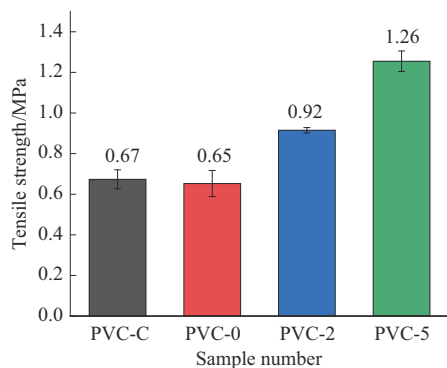


图10 未添加与添加气相二氧化硅PVC样品的拉伸强度

Fig. 10 Tensile strength of PVC samples with and without fumed silica

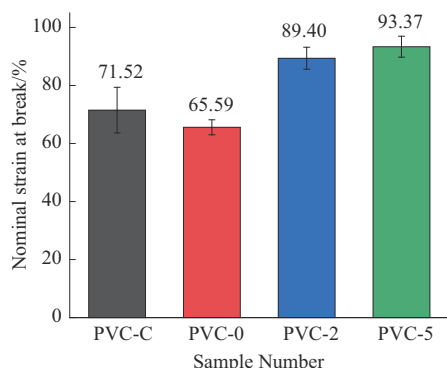


图11 未添加与添加气相二氧化硅PVC样品的断裂标称应变

Fig. 11 Nominal strain at break of PVC samples with and without fumed silica

处理气相二氧化硅的样品^[16],断裂标称应变也相应提升,表明接枝硅烷偶联剂能改善气相二氧化硅在PVC基体中的分散性与相容性。其中,添加KH570表面处理气相二氧化硅的样品综合性能最佳。对比未添加气相二氧化硅的样品,添加经过KH570与KH550处理的样品,复合材料的拉伸强度分别提高了88.06%,37.31%,断裂标称应变提高了30.55%,25.00%。

3 结论

(1)使用硅烷偶联剂KH-550与KH-570对气相二氧化硅进行表面有机化处理,结果显示,70℃条件下,两种硅烷偶联剂的表面处理效果最好,平均粒度最小。KH570的处理效果优于KH550,经KH570处理后的气相二氧化硅平均粒度最小,表面疏水性最强。

(2)添加质量分数1%的未表面处理的气相二氧化硅对发泡PVC复合材料的改善效果不佳,样品的重量增加,且会降低复合材料的拉伸强度与断裂拉伸应变。对比添加未表面处理气相二氧化硅的样品,添加经过KH550与KH570处理后的样品发泡更加均匀,泡孔更加致密,样品的重量降低的同时,拉伸强度与断裂拉伸应变提高。其中,KH570的样品拉伸强度与断裂标称应变分别提高88.06%和30.55%。KH550的样品拉伸强度与断裂标称应变分别提高37.31%和25.00%。

参考文献

- [1] 许江菱,孟坤,唐茂株,等. 2023—2024年世界塑料工业进展(I):通用塑料[J]. 塑料工业, 2025, 53(3):10-24.
XU Jiangling, MENG Kun, TANG Maozhu, et al. Progress of the world's plastics industry in 2023-2024(I): General purposed plastics[J]. China Plastics Industry, 2025, 53(3):10-24.
- [2] 郭珺,王在花,杨英. 聚氯乙烯在化学建材领域的发展现状及前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2024, 40(6):14-17.
GUO Jun, WANG Zaihua, YANG Ying. The development status and prospect analysis of PVC in the field of chemical building materials[J]. Technology & Economics in Petrochemicals, 2024, 40(6):14-17.
- [3] SAFARPOUR M, SAFIKHANI A, VATANPOUR V. Polyvinyl chloride-based membranes: A review on fabrication techniques, applications and future perspectives[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279. DOI:10.1016/j.seppur.2021.119678.
- [4] LIEBERZEIT P, BEKCHANOV D, MUKHAMEDIEV M. Polyvinyl chloride modifications, properties, and applications: Review[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2022, 33(6):1 809-1 820.

(下转第187页)