

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.002

疏水增韧功能性聚丙烯的制备及性能

杨婷婷, 王晶金, 陈然, 周昌林, 汪磊

(三峡大学材料与化工学院, 无机非金属材料与能源转换材料湖北省重点实验室, 湖北宜昌 443002)

摘要: 聚丙烯(PP)广泛应用于各个领域,其力学特性和界面特性是支撑PP从传统领域应用到新兴领域的核心要素。为拓展PP更加多元的应用场景,疏水-增韧性能的协同提升是有效扩展PP应用的广度和深度的途径。本研究以1,3,5-三甲基-1,3,5(三氟丙基)环三硅氧烷(D_{3F})、八甲基环四硅氧烷(D₄)、十六烷基三甲氧基硅烷(Dynasylan 9116)为原料,采用离子开环聚合法制备长链烷基含氟聚硅氧烷(FPW-C₁₆-X),通过核磁共振波谱、凝胶渗透色谱、傅里叶变换红外光谱等表征了FPW-C₁₆-X的结构与相对分子质量。以FPW-C₁₆-X为疏水增韧改性剂、注塑级PP为基材,通过调控D₄、D_{3F}与Dynasylan 9116的物质的量比及FPW-C₁₆-X添加量,与PP熔融共混制备了兼具疏水与增韧功能的改性复合材料FPW-C₁₆-X/PP。通过微观形貌分析和热分析揭示了FPW-C₁₆-X/PP复合材料形貌、热学性能与其综合性能的相互联系;结合动态热机械分析与流变学分析,从分子层面揭示了力学性能演化的内在关系。结果表明,当反应物的物质的量比 $n(\text{D}_4):n(\text{D}_{3\text{F}}):n(\text{Dynasylan 9116})=1:1:0.06$,FPW-C₁₆-X质量分数为6%时,FPW-C₁₆-X/PP的接触角和韧性分别为124.92°、164.3 J/m³,较纯PP分别提高18.97%和25.93倍。

关键词: 疏水;增韧;长链烷基;含氟聚硅氧烷;功能性聚丙烯

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0010-10

Preparation and properties of functional polypropylene with hydrophobicity and toughening

YANG Tingting, WANG Jingjin, CHEN Ran, ZHOU Changlin, WANG Lei

(College of Materials and Chemical Engineering, Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Crystalline and Energy Conversion Materials, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: Mechanical and interfacial properties of polypropylene (PP) serve as core elements to support its application from traditional to emerging sectors. To expand the diverse application scenarios of PP, the synergistic improvement of hydrophobicity and toughness is an effective way to extend the breadth and depth of PP applications. Long-chain alkyl fluorinated polysiloxane (FPW-C₁₆-X) was prepared by ring opening polymerization with 1, 3, 5-trimethyl-1, 3, 5 (trifluoropropyl) cyclotrisiloxane (D_{3F}), octamethylcyclotetrasiloxane (D₄), and hexadecyltrimethoxysilane (Dynasylan 9116). The structure and relative molecular mass of FPW-C₁₆-X were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy, gel permeation chromatography, and Fourier transform infrared spectroscopy. Then, the modified composite material, FPW-C₁₆-X/PP, with both hydrophobic and toughening properties was prepared by melt-blending of PP and FPW-C₁₆-X. The properties of FPW-C₁₆-X/PP were optimized through regulating the molar ratio of D₄ and D_{3F} to Dynasylan 9116, as well as the addition amount of FPW-C₁₆-X. The interrelationship between the morphology and thermal properties of FPW-C₁₆-X/PP composite materials and their comprehensive performance was revealed through microstructural analysis and thermal analysis. Combining dynamic thermomechanical analysis and rheological analysis, the intrinsic relationship of mechanical property evolution at the molecular level was studied. The results show that when the molar ratio of D₄:D_{3F}:Dynasylan 9116 is 1:1:0.06 and the mass fraction of FPW-C₁₆-X is 6%, the water contact angle and toughness of FPW-C₁₆-X/PP are 124.92° and 164.3 J/m³, respectively, which are 18.97% and 25.93 times higher than those of pure PP.

Keywords: hydrophobic; toughening; long-chain alkyl; fluoropolysiloxane; functional polypropylene

基金项目: 湖北省自然科学基金联合基金项目(2024AFD156)

通信作者: 汪磊, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为精细化工、功能高分子材料

收稿日期: 2026-03-19

引用格式: 杨婷婷, 王晶金, 陈然, 等. 疏水增韧功能性聚丙烯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 10-19.

YANG Tingting, WANG Jingjin, CHEN Ran, et al. Preparation and properties of functional polypropylene with hydrophobicity and toughening[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 10-19.

塑料广泛应用于各个领域,其力学特性和界面特性是支撑塑料从传统领域应用到新兴领域的核心要素^[1-3]。为拓展塑料更加多元的应用场景,通常在研发过程中注重疏水-增韧性能的协同提升来扩展塑料应用的广度和深度^[4-7]。在各种类型的塑料疏水-增韧协同改性的方法中,核心是通过单一或复合改性手段同时提升材料的界面-力学特性^[8-10]。协同提升材料疏水增韧性能的核心在于以下两大关键策略。

(1)引入低表面能结构与增加表面粗糙度^[11-15]。其中,氟作为电负性最强的原子,是实现表面能降低的潜在选择之一,可高效增强材料的疏水性能^[16-17]。而以Si—O—Si为主链的硅基高分子材料,相较碳链聚合物等传统高分子,展现出显著更优的稳定性,其化学结构赋予了材料出色的抗紫外光与抗臭氧分解能力,同时具备优异的热稳定性、耐辐照性及耐候性^[18]。更重要的是,Si—O—Si主链可直接修饰疏水基团,无需额外的疏水后处理工序,不仅简化了制备流程,更能从分子结构层面保障材料疏水性能的长效稳定,显著提升了其力学耐久性。

(2)互穿网络结构(IPN)。IPN是一类可以解决刚性-韧性不能协同提升矛盾的分子结构,具有强界面结合^[4,11]、各向同性的改性效果。因此,通过调控IPN结构的制备方法和比例在塑料增韧-增强的平衡优化中的应用具有其独特的优势。

目前基于IPN实现材料疏水-增韧性能协同提升的主要研究方向包括纳米填料复合、表面微纳米结构设计、多层/梯度结构设计和疏水增韧材料共混等^[19]。其中,纳米填料复合通过引入疏水纳米颗粒(如SiO₂、碳纳米管等)实现表面疏水化^[20],同时利用纳米粒子的应力传递效应增韧,但界面相容性、粒子分散性不足易导致应力集中,反而降低韧性;表面微纳米结构设计通过构建微/纳米级粗糙表面,结合低表面能物质(如氟硅烷)实现超疏水性^[21-22],但表面结构易磨损,耐久性差,同时制备工艺需依赖精密加工,难以规模化应用;多层/梯度结构设计通过共挤出或涂层工艺构建疏水表层与增韧本体的复合结构,但层间界面结合弱,长期使用易分层导致性能劣化;疏水增韧材料共混策略利用聚硅氧烷为核心改性材料,聚偏氟乙烯(PVDF)、聚烯烃弹性体(POE)等为辅助改性材料,通过改性剂的低表面能

(疏水)与柔性链结构(增韧)在塑料基体中形成协同的微观相结构与界面作用,两者通过调控共混材料的相形态、界面结合、结晶行为、表面富集等,协同提升塑料的疏水与增韧性能。然而,聚硅氧烷与塑料基体的弱相容性,存在应力集中过强、易界面脱黏导致增韧效果不佳;同时易发生改性剂团聚导致表面粗糙不均、疏水稳定性差等现象。因此,制备与塑料基体具有高相容性的疏水增韧聚硅氧烷是开发疏水增韧塑料的关键。

长链烷基含氟聚硅氧烷具有氟元素和硅氧烷链段、长链烷基的优点,可同时作为疏水剂与增韧剂^[21-24]。在改性剂分子中引入长链烷基可有效地实现基材相容性优化,改善其与聚丙烯(PP)基体的相容性^[23-24]。本文从分子设计出发,以四甲基氢氧化铵(Me₄NOH)碱胶为催化剂,以八甲基环四硅氧烷(D₄)、三氟丙基甲基环三硅氧烷(D_{3F})和十六烷基三甲氧基硅烷(Dynasylan 9116)为单体,经开环聚合制得长链烷基含氟聚硅氧烷疏水增韧改性剂FPW-C₁₆-X(图1为合成路线),再与PP熔融共混得到疏水增韧功能性PP复合材料。实现了PP复合材料疏水性与韧性的同步提升,为PP材料功能化、高性能化改性提供了参考。

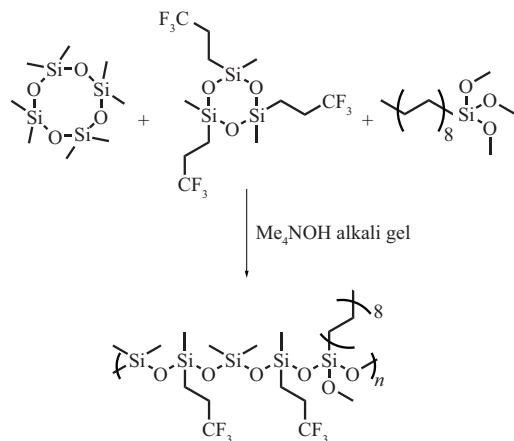


图1 FPW-C₁₆-X的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of FPW-C₁₆-X

1 实验部分

1.1 主要原材料

D₄、D_{3F}、Dynasylan 9116:试剂级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

四甲基氢氧化铵(Me₄NOH):工业级,济南泽阳化工有限公司;

PP:工业级,福建中景石化有限公司。

1.2 主要仪器及设备

接触角测量仪:YIKE-So1,河北承德易科试验仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:ALPHA II,德国Bruker AXS公司;

密炼机:SY-6212-B,东莞市世研精密仪器有限公司;

平板硫化机:SY-6210-B,东莞世研精密仪器有限公司;

微电脑拉力试验机:LDW-5,上海松顿仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 450,美国FEI公司;

同步热分析仪:SDT 650,美国TA仪器公司;

原子力显微镜(AFM):Dimension Icon,美国Bruker公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III HD 600,德国Bruker公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Agilent GPC 50,北京普立泰科仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:TA DMA850,美国TA仪器公司;

流变仪:Haake Mars40,赛默飞世尔科学公司;

场发射高分辨透射电子显微镜(TEM):JEOL F200,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

1.3.1 Me₄NOH 碱胶催化剂的制备

Me₄NOH 碱胶催化剂的合成参考文献[25]所提供的方法。D₄ (50 g, 0.17 mol) 和 Me₄NOH (1 g, 0.01 mol) 按质量比 100:2 加入到 250 mL 三口烧瓶中,在-0.05 MPa 下升温至 80 °C 反应 1 h 后,提高真空度至-0.1 MPa 左右,至反应体系变为透明液体,得到碱胶。

1.3.2 FPW-C₁₆-X 含氟聚硅氧烷的制备

FPW-C₁₆-X 的合成参考文献^[25]所提供的方法。在带温度计的三口瓶中,将计量的 D₄、D_{3F}、Dynasylan 9116 和碱胶混合加入至 250 mL 三口烧瓶中,升温至 120 °C 反应 2 h,体系变为澄清透明。随后在 175 °C、-0.1 MPa 下减压除去低沸物,制得透明黏性流体 FPW-C₁₆-X。通过调控 D₄、D_{3F}、Dynasylan 9116 三者物质的量比制备各种 FPW-C₁₆-X。按 D₄、D_{3F}、Dynasylan 9116 物质的量比 1:1:0.02、1:1:0.04、1:1:

0.06、1:1:0.08、1:1:0.1、2:1:0.06、1.5:1:0.06、1:1.5:0.06、1:2:0.06 对应制备 FPW-C₁₆-1、FPW-C₁₆-2、FPW-C₁₆-3、FPW-C₁₆-4、FPW-C₁₆-5、FPW-C₁₆-6、FPW-C₁₆-7、FPW-C₁₆-8、FPW-C₁₆-9 等含氟硅氧烷。以 FPW-C₁₆-3 的制备为例,将 D₄ (14.83 g, 0.05 mol)、D_{3F} (23.42 g, 0.05 mol)、Dynasylan 9116 (1.04 g, 0.003 mol)、碱胶 (0.004 g, 质量分数 0.01%) 加入至 250 mL 三口烧瓶中,升温至 120 °C 反应 2 h,体系变为澄清透明。随后在 175 °C、-0.1 MPa 下减压除去低沸物,制得 35.81 g 透明黏性流体 FPW-C₁₆-3,产率 91.14%。

1.3.3 疏水增韧 FPW-C₁₆-X/PP 复合材料的制备

将 PP (94 g)、FPW-C₁₆-X (6 g) 高速混合均匀后,在密炼机中进行混炼,在 100 °C 下预混 10 min,随后 180 °C 高温混炼 20 min。混炼出料后,通过 180 °C 的热压成型制备疏水增韧 FPW-C₁₆-X/PP 复合材料。

FPW-C₁₆-3 添加量不同的 FPW-C₁₆-3/PP 样品按同样方法制备。

1.4 测试与表征

接触角测试:根据 ISO 15989:2004,在 FPW-C₁₆-X/PP 复合材料表面的不同位置分别滴加 5 μL 水滴,采用接触角测量仪记录并拟合计算得到复合材料的接触角,每个样品分别测量 3 次后取平均值。

FTIR 测试:波数范围 4 000~400 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 32 次。

拉伸性能测试:根据 GB/T 1040.1-2025,采用拉力试验机测试复合材料的力学性能,拉伸速度为 30 mm/min。

SEM 测试:加速电压 5 kV,分辨率 1 nm。

热重(TG)测试:升温速率为 10 °C/min,气氛为 N₂,测试温度为 25~700 °C。

AFM 测试:扫描速率 0.996 Hz,长宽比 1.00,扫描角 0°。

GPC 测试:柱温 40 °C,淋洗剂为四氢呋喃,流速 1 mL/min,用线型聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。

NMR 测试:溶剂为氘代氯仿(CDCl₃)。

DMA 测试:温度范围 25~150 °C,测试频率 1 Hz,升温速率 3 °C/min,单悬臂形变模式。

流变性能测试:恒定应变 0.5%,频率变化范围 0.1-100 rad/s。

TEM 测试:测试电压为 100 kV。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图2展示了FPW-C₁₆-3和FPW-C₁₆-3/PP的FTIR谱图,图2a中1 018 cm⁻¹是Si—O—Si的伸缩振动特征吸收峰,1 214 cm⁻¹是—CF₃的特征吸收峰,并且为多重分裂峰,根据FPW-C₁₆-3的FTIR谱图与D₄和D_{3F}对比发现,反应前D₄和D_{3F}的环状Si—O—Si分别在1 080 cm⁻¹和1 020 cm⁻¹的尖锐峰消失,1 050~1 080 cm⁻¹出现宽化的Si—O—Si峰,表明长链线型结构形成,1 200~1 300 cm⁻¹处的C—F峰与2 850~2 960 cm⁻¹的C—H峰共存,证明氟烷基和长链烷基均成功引入,以上均证明表明含氟聚硅氧烷成功合成。图2b中FPW-C₁₆-3/PP的FTIR谱图中2 850~2 970 cm⁻¹为PP的C—H伸缩振动峰,1 050~1 100 cm⁻¹为Si—O—Si特征吸收峰,1 150~1 300 cm⁻¹为C—F特征吸收峰,表明FPW-C₁₆-3/PP复合材料制备成功,未发生化学分解^[25]。

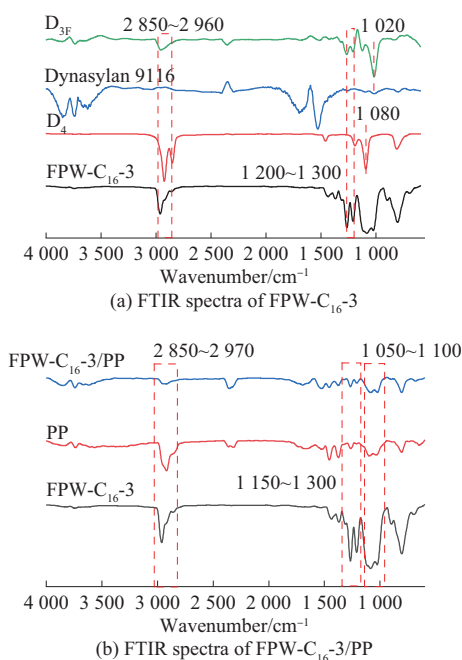


图2 FPW-C₁₆及FPW-C₁₆-3/PP的FTIR谱图

Fig 2 FTIR spectra of FPW-C₁₆-3 and FPW-C₁₆-3/PP.

2.2 NMR 分析

采用NMR仪对FPW-C₁₆-3的氢谱、氟谱和硅谱进行表征,结果如图3所示。如图3a所示,未检测到环状单体峰化学位移(δ)=0.1~0.3处的环状单体峰,表明反应单体已完全开环聚合,受氟元素、硅元素和甲氧基等官能团的影响, δ =0.02~0.04是硅氧键附近的甲基氢, δ =0.61~0.63是长链烷基中末尾的甲基

氢, δ =1.17左右是长链烷基的亚甲基氢, δ =1.96附近是含氟烷基的靠近聚硅氧烷主链的亚甲基氢, δ =3.36~3.4是靠近三氟甲基的亚甲基氢。结合图3b,FPW-C₁₆-3在 δ =-68.86处出现一种氟特征峰,归属于D_{3F}中CF₃上F的特征峰^[25]。图3c中在 δ =-21~-23出现了线型结构的FPW-C₁₆-3的主特征峰。上述结果表明,FPW-C₁₆-3已成功制备^[26]。

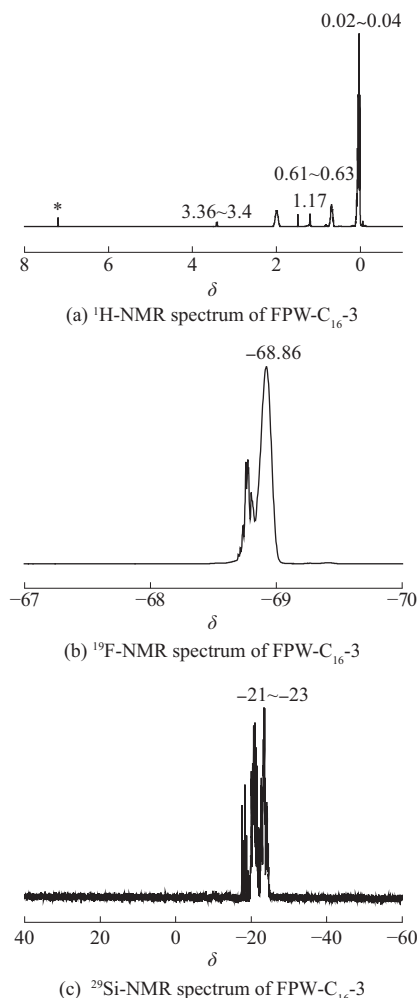
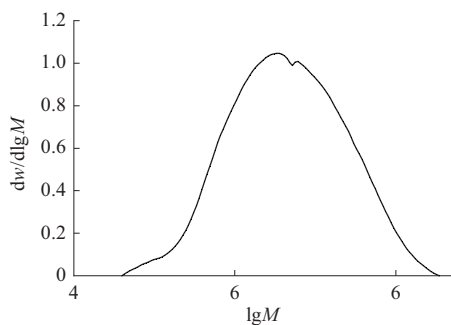


图3 FPW-C₁₆-3的NMR谱图

Fig. 3 NMR spectra of FPW-C₁₆-3

2.3 GPC 分析

FPW-C₁₆-3的GPC曲线(分子量对数-微分质量分布,lgM-dw/dlgM)如图4所示。FPW-C₁₆-3的相对分子质量及分子量分布见表1。FPW-C₁₆-3的GPC曲线仅有一个较高对称的单峰,说明目标产物中不含小分子的原料和大分子副产物。表1显示,FPW-C₁₆-3的多分散性指数(PDI)为2.1,说明其分子量相对集中。

图4 FPW-C₁₆-3的GPC曲线Fig. 4 GPC curve of FPW-C₁₆-3表1 FPW-C₁₆-3的相对分子质量和分子量分布

Tab. 1 Relative molecular weight and molecular distribution of

FPW-C ₁₆ -3				
Sample	M_n	M_w	M_z	PDI
FPW-C ₁₆ -3	7 849	16 997	31 618	2.1

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; M_z is z-average molecular weight; PDI is polydispersity index.

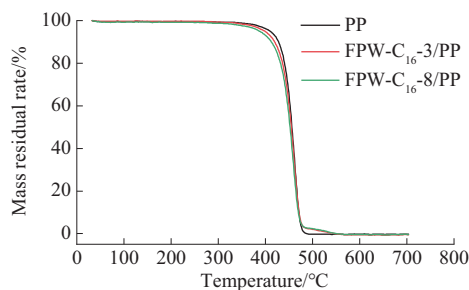
2.4 热学性能分析

图5和表2展示了空白PP和经不同比例合成的FPW-C₁₆-X改性PP热分析结果。由图5a、图5b和表2可知,空白PP的初始分解温度($T_{5\%}$)为370 °C,最大质量损失速率温度(T_{max})为490 °C,而FPW-C₁₆-3改性后的复合材料 $T_{5\%}$ 为365 °C, T_{max} 为461 °C。FPW-C₁₆-8改性复合材料 $T_{5\%}$ 为330 °C, T_{max} 为458 °C,几乎保持着与PP相同的良好热稳定性。图5b中空白PP和FPW-C₁₆-X/PP峰位置相差不超过5 °C,FPW-C₁₆-X的引入对PP热稳定性影响较小。由图5c可知,改性前后PP的熔融温度仅有1个,复合材料各组间混合较为均匀,呈现出较好的相容性^[25,27]。

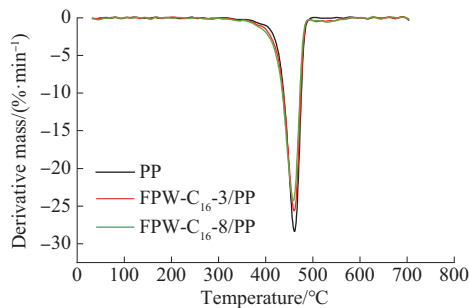
另一方面,根据结晶度与熔融焓的关系可以得到空白PP、FPW-C₁₆-3/PP、FPW-C₁₆-8/PP结晶度分别为29.5%、29.3%、28.9%,结晶度降低可证明改性剂链段与PP之间形成强相互作用的IPN结构,阻碍了PP链段的有序排列,从而抑制结晶。IPN结构使界面结合更加紧密,良好的应力传导机制可耗散更多能量;体系内非晶区占比的增加,意味着体系内分子链段活动度更高,可有效吸收能量,减少裂纹拓展,在宏观表现为韧性提高^[28]。

2.5 疏水性能分析

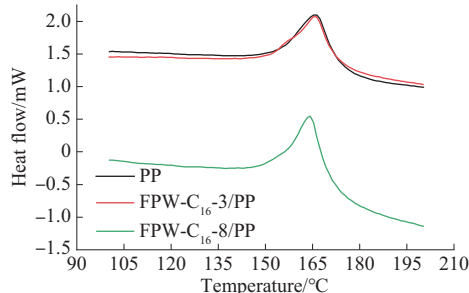
图6展示了经过不同反应物料物质的量比制备的FPW-C₁₆-X和不同添加量FPW-C₁₆-X改性PP后的接触角,通过图6a和图6b探究反应物比例对于疏水



(a) TG



(b) DTG



(c) DSC

图5 PP与FPW-C₁₆-X/PP的热分析Fig. 5 Thermal analysis of PP and FPW-C₁₆-X/PP composites表2 PP与FPW-C₁₆-X/PP的特征温度Tab. 2 Characteristic temperatures of PP and FPW-C₁₆-X/PP composites

Items	°C		
	PP	FPW-C ₁₆ -3/PP	FPW-C ₁₆ -8/PP
$T_{5\%}$	370	365	330
T_{max}	490	461	458.1

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; T_{max} is temperature at maximum mass loss rate.

性能的影响,当反应物的物质的量比为1:1:0.06时材料的接触角为124.92°,相较于空白PP的105°提高了20°左右,提升约18.97%;通过图6c发现,改性剂在低添加量的情况下仍然具有良好的疏水改性效果。

2.6 力学性能分析

图7、表3和表4展示了空白PP和不同反应物比例、不同添加量FPW-C₁₆-X改性PP复合材料的力学性能变化情况,应变越大说明材料韧性越强,应

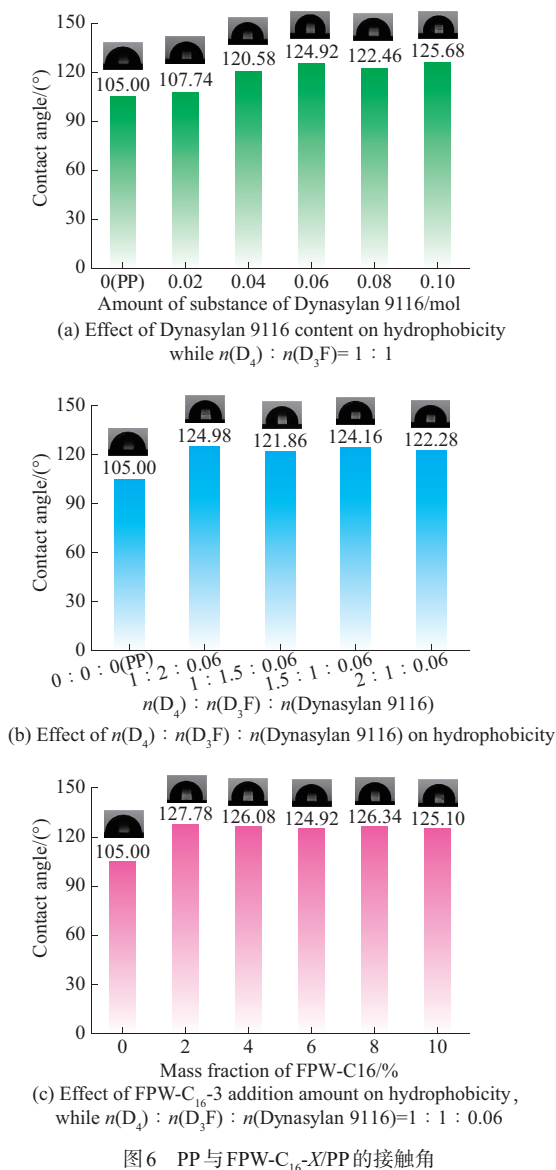
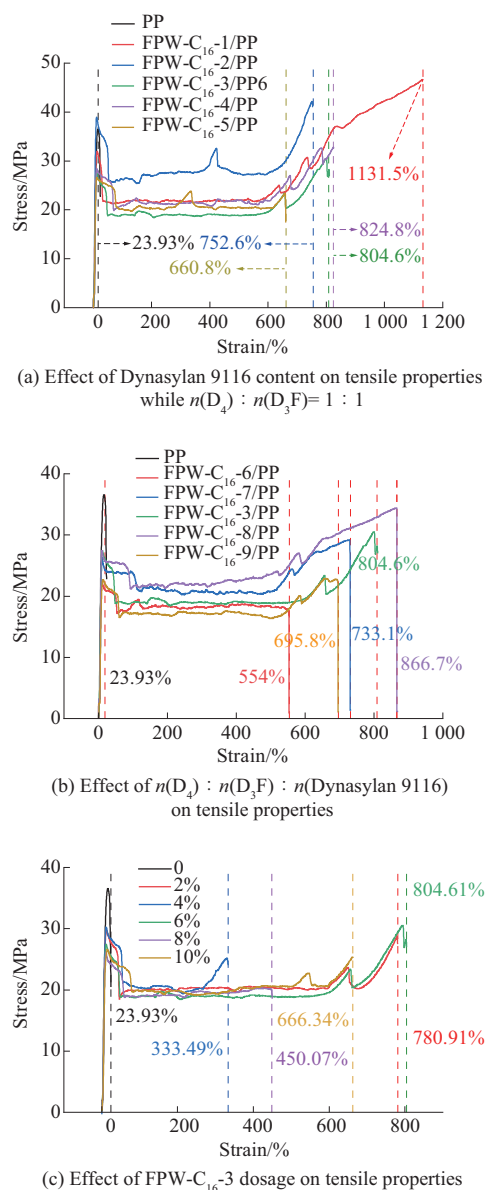
图6 PP与FPW-C₁₆-X/PP的接触角

Fig. 6 Water contact angles of neat PP and FPW-C₁₆-X/PP composites

力越大说明材料刚性越强。图7a与图7b表明,不同比例的FPW-C₁₆均对PP的韧性有良好的改性效果,其中FPW-C₁₆-1改性后,断裂伸长率达到1 131.5%,是空白PP断裂伸长率23.93%的47倍以上,FPW-C₁₆-6改性后复合材料断裂伸长率最低为554%,仍然是空白PP的27倍以上。图7c表明不同添加量的改性剂也都有良好的增韧效果,其中添加质量分数6%时效果最佳。综合图6和表4结果,FPW-C₁₆-3在质量分数为6%时,FPW-C₁₆-3/PP的接触角和韧性的综合性能最优,分别为124.92°,164.3 J/m³,较纯PP分别提高18.97%和25.93倍。

2.7 黏弹性能分析

在材料性能分析测试中DMA可以揭示材料黏

图7 PP与FPW-C₁₆-X/PP的应力-应变曲线Fig. 7 Stress-strain curves of neat PP and FPW-C₁₆-X/PP composites表3 反应物物质的量比对FPW-C₁₆-X/PP力学性能的影响Tab. 3 Influence of molar ratio of reactants on mechanical properties of FPW-C₁₆-X/PP

Molar ratio	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa	Toughness/(J·m ⁻³)
0:0:0(PP)	36.5	23.9	1 144.0	6.1
1:1:0.02	32.0	1 131.5	624.7	322.0
1:1:0.04	39.0	752.6	1 418.1	217.4
1:1:0.06	27.5	804.6	962.4	164.3
1:1:0.08	28.4	824.8	1 105.1	191.5
1:1:0.1	26.6	660.8	606.6	138.9
2:1:0.06	22.2	554.0	1 024.1	101.5
1.5:1:0.06	26.4	733.1	1 044.3	165.3
1:1.5:0.06	27.5	866.7	889.6	220.0
1:2:0.06	22.7	695.8	887.8	125.4

表4 FPW-C₁₆-3添加量对FPW-C₁₆-X/PP力学性能的影响
Tab. 4 Effect of FPW-C₁₆-3 dosage on mechanical properties of FPW-C₁₆-X/PP

Mass fraction of FPW-C ₁₆ -3/%	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Elastic modulus/MPa	Toughness/(J·m ⁻³)
0	36.5	23.9	1 144.0	6.1
2	29.8	780.9	895.2	164.0
4	30.2	333.5	1 156.0	72.0
6	27.4	804.6	962.4	164.3
8	26.0	450.1	1 162.4	88.8
10	26.7	666.3	953.6	137.3

弹特性与相变转折点,对实际生产中原材料的选择、工艺的优化有着重要意义^[29]。储能模量(E')对应材料的弹性,损耗模量(E'')代表材料的黏性,由图8a、图8b可知FPW-C₁₆-X/PP的 E' 、 E'' 与温度的关系。随着温度升高,分子链运动活化和相态转变导致 E' 和 E'' 下降;FPW-C₁₆-X/PP的初始 E' 和 E'' 远低于纯PP且FPW-C₁₆-3/PP最低,值越低表明在常温区间内复合改性材料内部摩擦越少,韧性越好;改性PP的 E' 和 E'' 下降速率更缓慢,意味着在高温区间内材料抵抗形变能力越强,结构稳定性更好。图8c中损耗因子($\tan\delta$)与温度的关系加强了上述结论,低 $\tan\delta$ 值代表了材料具有更好的韧性,同时FPW-C₁₆-3/PP曲线相较于PP基材向高温区右移说明发生了相态转变延迟,改性剂提高了复合材料的玻璃化转变温度(T_g)。这是因为引入的Si—O—Si链段和长链烷基具有高柔顺性和基材相容性,C—F键具有高键能,改变了复合材料的结晶行为,赋予复合材料更高的热稳定性,同时与PP基材形成的IPN结构在高弹态下仍能限制分子链的运动,减缓模量骤降,实现了“低温增塑-高温增强”的双重作用机制,使材料在常温下更易加工,并在更宽的温度范围内兼具韧性与刚性,可用于承受动态载荷和对温度波动敏感的场景^[30]。

动态流变测试是探讨聚合物复合材料的结构与性能关系的一种重要方法,对制备复合材料高品质产品具有重要意义。在流变性能中动态储能模量(G')代表了材料形变过程的能量储存能力,即复合材料的弹性。由图9a可知FPW-C₁₆-X/PP的 G' 与角频率(ω)的关系,FPW-C₁₆-3/PP在相同 ω 下具有最高的储能模量,意味着此时材料抵抗瞬时形变的能力更强,刚性更优,动态稳定性更好。这是因为在该改性条件下改性剂与基材PP形成了IPN结构,缠结网络有效传递应力并限制分子链滑移,从而提升

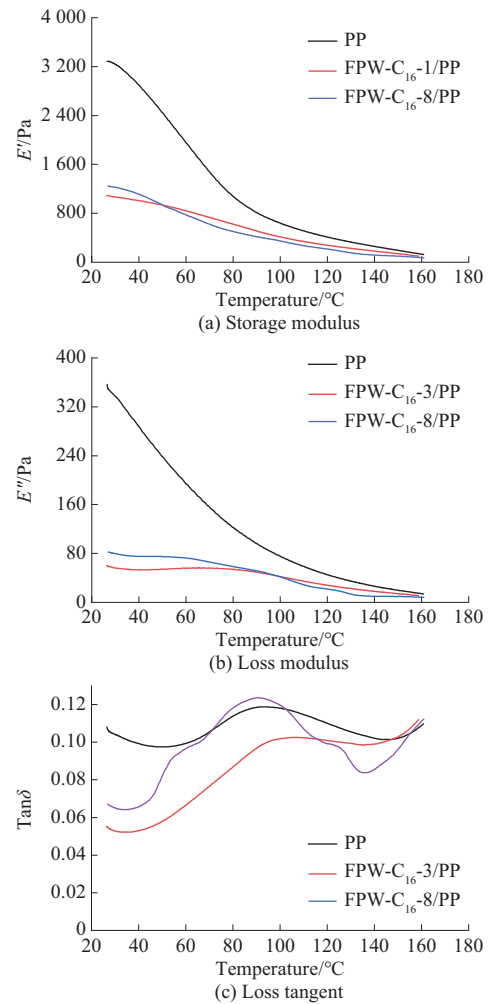


图8 DMA测试

Fig. 8 DMA test

G' 。高 G' 材料在动态载荷下弹性恢复能力强,能量耗散少,材料耐久性更强,可应用在轴承、运动器械等场景中。损耗模量(G'')反映了材料的黏性响应,也就是能量耗散的能力,由图9b可知复合改性材料 G'' 与 ω 的关系,随着 ω 的增大 G'' 升高,这是因为在高频剪切下,分子链无法完全响应形变,PP分子链以及改性剂之间局部剧烈滑移和摩擦加剧,表现为 G'' 升高。从图9b中可以看出,FPW-C₁₆-3/PP的 G'' 最高,这是由于引入的硅氧链段具有柔顺性,有较高的运动自由度,动态响应强度高,同时,IPN结构的形成也导致在剪切过程中需要克服更多黏性阻力^[31]。高 G'' 可应用于减震、降噪材料中,而兼具的高 G' 表明材料在刚性与韧性之间达到优化平衡,拥有该特性的复合材料可应用于既需要结构稳定性又减震的场景中,比如汽车减震材料和高频电子封装领域。

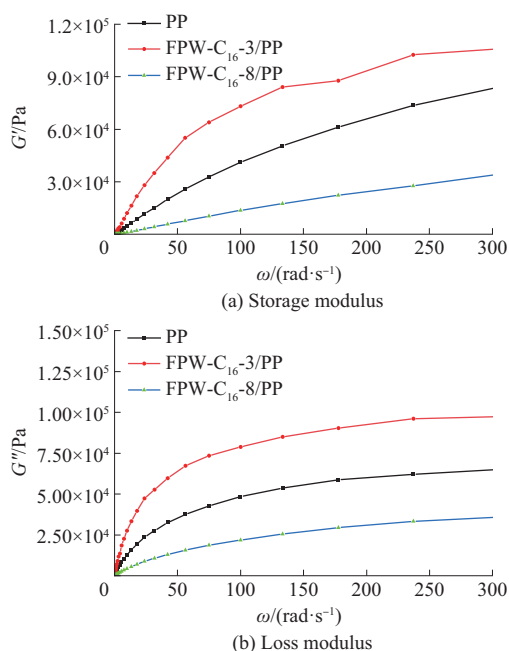


图9 流变性能

Fig. 9 Rheological properties

2.8 形貌分析

材料表面的粗糙度是影响其疏水性能的关键指标。根据 Cassie-Baxter 模型,具有微纳米级粗糙结构的材料表面,可显著减少液固界面的实际接触面积,粗糙结构的空隙可有效截留空气,形成“气垫效应”,从而显著提升表观接触角^[32]。因此通过 AFM 测量平均粗糙度(R_a)和均方根粗糙度(R_q)表征了复合材料的表面情况。图 10 展示了空白 PP 与不同比例 FPW-C₁₆-X/PP 的表面形貌以及 R_a 、 R_q 值,通过 AFM 微

观形貌检测,发现 FPW-C₁₆-3/PP,其 $R_q=119$ nm, $R_a=95.1$ nm,远高于空白 PP 的 $R_q=65.3$ nm, $R_a=52.8$ nm,其粗糙度相比于空白 PP 显著增加。另一方面,复合材料引入低表面能的疏水结构也是影响其疏水性能的另一有效策略,相比于 FPW-C₁₆-3/PP, FPW-C₁₆-8/PP 虽然粗糙度并未提升($R_q=21.6$ nm, $R_a=17.1$ nm),但由于组成中存在含氟聚硅氧烷,因此展示出疏水性能。结合 AFM 和疏水测试结果可进一步佐证 FPW-C₁₆-3/PP 可从引入低表面能疏水结构和增加粗糙度两方面协同提升复合材料的疏水性能^[16-17,25]。

图 11 展示了空白 PP 与不同比例 FPW-C₁₆-X/PP 的拉伸断口形貌。如图 11a 所示,空白 PP 的断口呈现片层状的特点,整体形貌表现为脆性断裂。而图 11b 和图 11c 中断口形貌更加粗糙,出现明显的线型应力条和大量“河状”线型条纹,并出现一定程度的裂纹偏转,表现为韧性断裂。这是因为材料内部发生显著变形时,当裂纹遇到微结构障碍 IPN 结构时,主裂纹分叉成多个次级裂纹,形成类似“河流分支”的条纹;当裂纹沿薄弱界面快速扩展则会形成平坦、光滑的片层状断面。裂纹偏转延长了裂纹路径,增加了断裂表面积,从而提升能量吸收能力,该现象表明经改性后的树脂固化网络越完整,裂缝的数量和密度越高。这一现象导致断裂能的较大耗散,有助于提高试样的抗裂纹扩展能力,这是提高 PP 断裂韧性的主要因素^[33-34]。为进一步佐证复合材料的韧性提升机制,对 3 类样品进行了 TEM 测试,

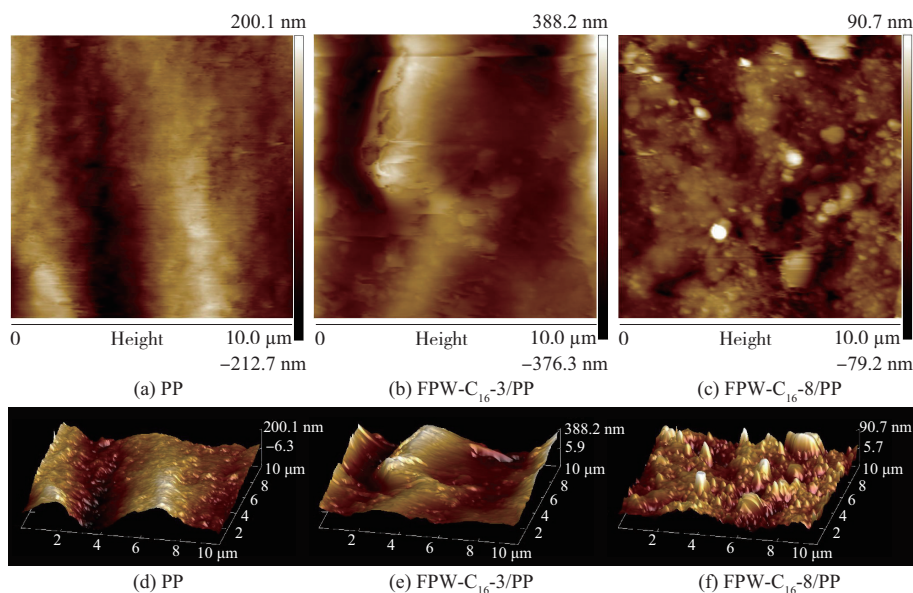


图10 AFM二维及三维图

Fig. 10 2D and 3D AFM images

结果如图12所示。纯PP整体形貌连续、平整(图12a),添加FPW-C₁₆-X后(图12b和图12c),复合材料的结晶花纹变得部分无序,部分浅色区域类似海岛嵌入PP基体中,干扰了PP的结晶,使结晶结构趋于紊乱,从而提升了其韧性^[35]。该结果与热性能结果的结晶度分析一致。

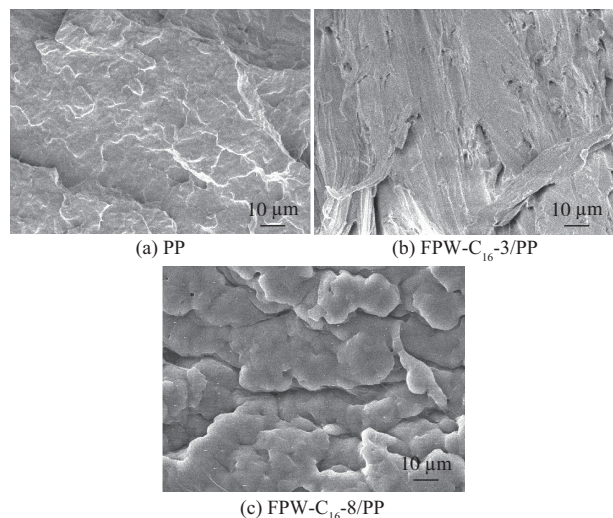


图11 断面SEM形貌

Fig. 11 SEM morphologies of fracture surfaces

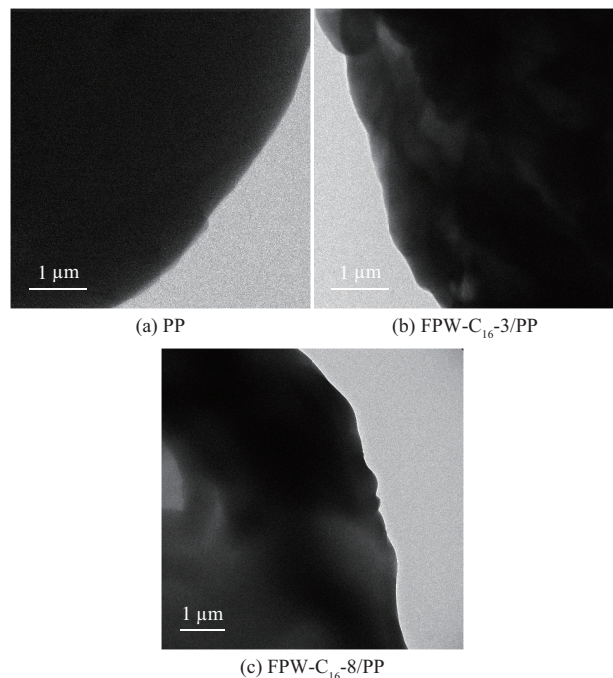


图12 TEM形貌

Fig. 12 TEM morphologies

3 结论

(1)通过红外、核磁及凝胶色谱分析验证了目标产物长链烷基含氟聚硅氧烷的成功合成;结合DSC熔融焓分析复合材料结晶度变化,证实了聚硅氧烷

与PP基材的有效复合。

(2)当聚硅氧烷反应物物质的量比为1:1:0.06(D₄:D_{3F}:Dynasylan 9116)时,改性PP的接触角达124.92°(较纯PP提升18.97%),韧性提升25.93倍。

(3)在质量分数2%~6%的低添加量范围内,复合材料的接触角与拉伸韧性均保持优异水平,证实改性体系具有显著的低浓度增效特性。

参考文献

- [1] GLEICHE M, CHI L F, FUCHS H. Nanoscopic channel lattices with controlled anisotropic wetting[J]. *Nature*, 2000, 403(6766): 173-175.
- [2] YANG C, ZENG Q H, HUANG J X, et al. Droplet manipulation on superhydrophobic surfaces based on external stimulation: A review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 306. DOI: 10.1016/j.cis.2022.102724.
- [3] BARTHOLOTT W, NEINHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1):1-8.
- [4] FENG T Y, LIU Y F, YE S Y, et al. Preparation of robust superhydrophobic coatings using hydrophobic and tough micro/nano particles[J]. *Coatings*, 2024, 14(9). DOI:10.3390/coatings14091156.
- [5] CHERUPURAKAL N, MOZUMDER M S, MOURAD A I, et al. Recent advances in superhydrophobic polymers for antireflective self-cleaning solar panels[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 151. DOI:10.1016/j.rser.2021.111538.
- [6] PAKDEL E, WANG J F, KASHI S, et al. Advances in photocatalytic self-cleaning, superhydrophobic and electromagnetic interference shielding textile treatments[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 277. DOI:10.1016/j.cis.2020.102116.
- [7] LI B F, XUE S Y, MU P, et al. Robust self-healing graphene oxide-based superhydrophobic coatings for efficient corrosion protection of magnesium alloys[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(26):30 192-30 204.
- [8] GEORGE J S, VIJAYAN P P, HOANG A T, et al. Recent advances in bio-inspired multifunctional coatings for corrosion protection[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 168. DOI: 10.1016/j.porg-coat.2022.106858.
- [9] HUANG W, HUANG J X, GUO Z G, et al. Icephobic/anti-icing properties of superhydrophobic surfaces[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2022, 304. DOI:10.1016/j.cis.2022.102658.
- [10] HE H, GUO Z G. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development[J]. *iScience*, 2021, 24(11). DOI:10.1016/j.isci.2021.103357.
- [11] ABU-THABIT N Y, UWAEZUOKE O J, ABU ELELLA M H. Superhydrophobic nanohybrid sponges for separation of oil/water mixtures[J]. *Chemosphere*, 2022, 294. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.133644.
- [12] UPADHYAY R K, WAGHMARE P R. Eco-friendly preparation

- of superhydrophobic copper surfaces for oil/water separation[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(2):505–510.
- [13] LIAO K, WANG W J, MEI X S, et al. Stable and drag-reducing superhydrophobic silica glass microchannel prepared by femtosecond laser processing: Design, fabrication, and properties[J]. *Materials & Design*, 2023, 225. DOI:10.1016/j.matdes.2022.111501.
- [14] WANG Y, ZHAO W N, HAN L, et al. Superhydrophobic surfaces from sustainable colloidal systems[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2022, 57. DOI:10.1016/j.cocis.2021.101534.
- [15] QIN C R, WANG W, LI W, et al. Developing bagasse towards superhydrophobic coatings[J]. *Cellulose*, 2021, 28(6):3 617–3 630.
- [16] MASSINON M, LEBEAU F. Experimental method for the assessment of agricultural spray retention based on high-speed imaging of drop impact on a synthetic superhydrophobic surface[J]. *Biosystems Engineering*, 2012, 112(1):56–64.
- [17] WANG N, WANG Q, XU S S, et al. Eco-friendly and safe method of fabricating superhydrophobic surfaces on stainless steel substrates[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(42): 25 738–25 746.
- [18] SUN Y Y, WANG Y B, LIANG W Y, et al. *In situ* activation of superhydrophobic surfaces with triple icephobicity at low temperatures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(43): 49 352–49 361.
- [19] JI Y, KIM T, HAN D, et al. Self-healing and thermal responsive DNA bioplastics for on-demand degradable medical devices[J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(4):1 277–1 287.
- [20] XU L J, QIAO Y, QIU D. Coordinatively stiffen and toughen hydrogels with adaptable crystal-domain cross-linking[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(12). DOI: 10.1002/adma.202209913.
- [21] MURRAY J S, SEYBOLD P G, POLITZER P. The many faces of fluorine: Some noncovalent interactions of fluorine compounds[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2021, 156. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106382.
- [22] HARE E F, SHAFRIN E G, ZISMAN W A. Properties of films of adsorbed fluorinated acids[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1954, 58(3):236–239.
- [23] FANG Y W, XIA J H. Highly stretchable, soft, and clear viscoelastic film with good recoverability for flexible display[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33):38 398–38 408.
- [24] NIU W D, GUO Y F, HUANG W, et al. Aliphatic chains grafted cellulose nanocrystals with core-corona structures for efficient toughening of PLA composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2022, 285. DOI:10.1016/j.carbpol.2022.119200.
- [25] 朱盛莲, 冷超群, 陈然, 等. 基于正交实验法优化制备疏水聚丙烯及性能[J]. *精细化工*, 2024, 41(3):588–596.
- ZHU Shenglian, LENG Chaoqun, CHEN Ran, et al. Preparation and properties of hydrophobic polypropylene through orthogonal experiment[J]. *Fine Chemicals*, 2024, 41(3):588–596.
- [26] 刘正阳, 时金凤, 赵娜, 等. 磷酸碱催化开环聚合制备含氟聚乙基硅氧烷[J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(5):417–424.
- LIU Zhengyang, SHI Jinfeng, ZHAO Na, et al. Preparation of fluorine-containing polyethylsiloxane by ring-opening polymerization of cyclic siloxanes catalyzed by phosphazene base[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(5):417–424.
- [27] 张静丽, 吴冬梅, 张勤勤, 等. PU/BA-HEMA 互穿网络型聚合物的合成及性能[J]. *化工进展*, 2009, 28(9):1 609–1 612.
- ZHANG Jingli, WU Dongmei, ZHANG Qinqin, et al. Preparation and properties of interpenetrating polymer networks from PU/BA-HEMA[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(9):1 609–1 612.
- [28] WANG Y, LING Y, ZHOU S, et al. Enhanced mechanical and adhesive properties of PDMS based on novel PDMS-epoxy IPN structure[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28(5). DOI: 10.1007/s10965-021-02518-w.
- [29] 钱宇程. 纳米二氧化硅/溶聚丁苯橡胶复合材料的界面结构与纳米/宏观粘弹性关系[D]. 北京: 北京化工大学, 2025.
- QIAN Yucheng. Relationship between interfacial structure and nano/macro viscoelasticity of nano-silica/solution polymerized styrene-butadiene rubber composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2025.
- [30] 郭朝光. 高抗冲疏水聚丙烯的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- GUO Chaoguang. Study on high impact and hydrophobic polypropylene[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [31] 李天舒, 石峰晖, 闫鸿琛, 等. 基于半互穿网络的三蝶烯改性双马树脂性能研究[J]. *热固性树脂*, 2026, 41(2):28–34.
- LI Tianshu, SHI Fenghui, YAN Hongchen, et al. Study on the properties of triptycene-modified bismaleimide resin based on semi-interpenetrating polymer network[J]. *Thermosetting Resin*, 2026, 41(2):28–34.
- [32] GAO X F, JIANG L. Water-repellent legs of water striders[J]. *Nature*, 2004, 432(7013). DOI:10.1038/432036a.
- [33] BADELI A, EHSANI M, KARIMI M. Grafted-IPN epoxy/polyurethane prepolymer; synthesis, morphological, mechanical, and thermal properties investigation of cured networks[J]. *Polymer*, 2025, 325. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128295.
- [34] MA R, ZHAO T B, PU H R, et al. Synthesis of interpenetrating polymer networks based on triisocyanate-terminated and modified poly(urethane-imide) with superior mechanical properties[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12):6 911–6 918.
- [35] 郭家珩. 改性聚丙烯的形态研究[J]. *电子显微学报*, 1990, 9(3):230.
- GUO Jiaheng. Study on morphology of modified polypropylene[J]. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 1990, 9(3):230.