

以工程教育认证和专业评估为契机下的专业综合创新实践探讨

程国君*,丁国新,于秀华,王周锋,高俊珊,万祥龙,田孔虎

(安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232001)

摘要:综合性创新性实践在培养专业工程综合能力人才中起着非常重要的作用,本文针对综合性和创新性实践要求,设计了改性纳米 SiO_2 的结构和性能分析及对天然橡胶(NR)的性能影响。学生通过联系、总结基础课程、专业课程知识,查阅文献,了解实验内涵并设计出可行性实验方案,对不同偶联剂的改性效果和对 NR 的性能影响进行了系统分析。经过综合性和创新性实践的实施,能够让学生交叉和系统融合高分子材料专业多门课程知识点,提高了学生的实验技能和相互协助解决复杂工程问题的能力。

关键词:专业认证;综合性创新性实践;纳米 SiO_2 ;天然橡胶;表面改性

引言

1989年由美国、英国、加拿大、爱尔兰、澳大利亚、新西兰6个国家的民间工程专业团体共同发起和签署《华盛顿协议》,该协议是目前国际上最具权威性和影响力的工程教育本科学位互认协议之一,各签约组织相互认可其他签约组织认证的工程教育学位。同时,毕业于任一签约组织已认证专业的毕业生,均应被其他签约组织视为已获得从事该专业领域工程工作的学术资格^[1~3]。而我国工程教育覆盖了超过90%的本科学校和三分之一的工科专业,高等工程教育规模位列世界第一。积极参与国际互认,是实现工程技术人员全球化流动必然要求。自2005年以来,我国开始启动实施工程师制度改革和工程教育认证工作,经过十年的准备和中国工程教育认证体系完善,在2016年6月2日成为《华盛顿协议》正式成员国。经过多年的探索和建设建立了相对较为完备的工程认证体系,并正式快速进入教育认证的过程中。据教育部高等教育教学评估中心、中国工程教育专业认证协会公布,截至2019年底,教育部高等教育教学评估中心和中国工程教育专业认证协会共认证了全国227所高校的1170个工科专业。在认证背景体系中,要以学生为中心,注重提升工程实践能力,引导和培养学生建立创新意识,分析和解决复杂工程问题的能力^[4~6]。

在国家教指委标准、专业认证标准和专业评估标准三重标准融合下,我院高分子材料与工程专业建立了完整的通识教育体系、学科基础体系和专业知识体系,并在验证性基础实验的基础上,为了进一步训练学生的文献阅读和总结、实践动手操作能力、实验数据分析能力和科技报告撰写水平,因此进一步加大了专业课程实践模块比重,注重综合性和创新性实践体系。此举也正是有机融合基础实验,拓宽学生实践参与度的限制和充分激发学生主观学习能力的结合。

我院高分子材料与工程专业综合性创新实践是集探索性、自主设计、可行性评价和结果分析于一体,并在高分子化学和高分子物理等实验基础上,将高分子材料改性、高分子材料加工原理、聚合物流变学、橡胶加工工艺、聚合物助剂原理、材料结构和性能分析交叉相融,鼓励学生逆性思维,减少实验设计量,提

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.10.010

收稿:2020-04-29;修回:2020-06-28;

基金项目:安徽省高校自然科学基金(KJ2019A0118),科技部创新领军人才出国(境)培训专项项目(P193999001),高校优秀人才支持计划项目(gxyq2017006,gxyq2018015),安徽理工大学博士基金(ZY017),省级质量工程项目(2017MOOC119,2018jyxm0146,2019jyxm1162和2018sjjd016)和安徽理工大学《材料现代分析测试技术》核心课程建设项目;

* **通讯联系人:**程国君,男,副教授,硕士生导师,研究方向为多功能性聚合物纳米复合材料的设计和制备。E-mail:chengguojun0436@126.com.

高实验效率等特征。本文尝试设计了一个贯穿和交叉无机化学、有机化学、高分子化学、高分子物理、高分子材料改性、胶体与界面、聚合物基复合材料、高分子材料加工和材料现代分析测试技术等课程,并通过逆向实验设计和分析,增加先进分析手段,以促进提高学生思考分析问题和解决问题能力,并在 24 人大组中进行实施。

1 综合性创新实验的设计

以掌握高分子材料的特性、作用、各合成方法、加工手段的适用条件和范围及相关测试分析技术的要求,能够在实践过程中发现问题、并提出自己的观点和看法,培养学生的独立工作的能力、实际操作能力和分析判断的能力的课程目标和大纲为导向,实验设计不仅要注重实验技能的培养,还要将科学研究的意义和解决问题的思路带入实验过程中。聚合物填充改性是以无机粉体为填充剂,以聚合物为基体进行复合形成的,而为了进一步增加界面面积,常选纳米尺度的无机粉体粒径;同时,纳米无机粉体表面极性高,极易团聚,从而难以与聚合物形成相容体系。在此,本文设计以天然橡胶(NR)为聚合物基体,以纳米二氧化硅(SiO_2)为填充剂,以十二烷基三甲氧基硅烷(DDES)和 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)为粉体表面改性剂来制备 SiO_2/NR 纳米复合材料并对其过程和性能进行分析。

通过学生认真分析实验要求关键信息和原料的性能特点,查阅相关资料,由指导教师组织学生共同通过分析、讨论。设计选用分子量差异较大的偶联剂通过湿法工艺改性纳米 SiO_2 ,对改性纳米 SiO_2 的性能和结构进行系统分析,并与天然橡胶共混改性制备 SiO_2/NR 复合材料,对其加工性能和形态结构进行表征分析,路线如图 1 所示。掌握高分子材料改性原理和各环节分析方法,总结实验结果,进一步分析改性剂的引入,纳米 SiO_2 对天然橡胶的性能影响,实验过程连续并环环相扣,使实验过程充满悬念和期望,激发学生独立思考和解决问题的兴趣,最终培养学生解决实际问题的能力。

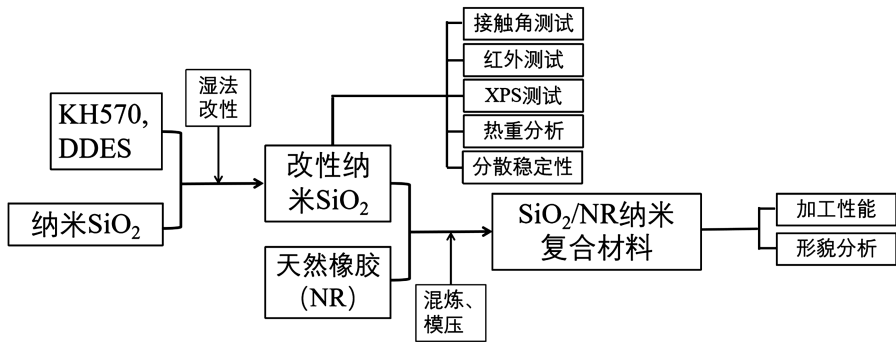


图 1 实验过程实施路线图

Figure 1 Implementation roadmap of the experimental process

2 综合性创新性实验过程

2.1 纳米 SiO_2 的表面改性

硅烷类偶联剂一端含有硅氧烷基团,极易水解,在一定条件下易与材料表面的羟基等极性基团发生反应;另一端含有有机端,易与有机聚合物大分子链产生分子链缠结缠绕等相容活性。实验设计了两种纳米 SiO_2 的改性过程:(1)将 2.0g 纳米二氧化硅(SiO_2)在超声下分散在 200mL 乙酸乙酯溶液中,5mL 后加入到三口烧瓶中,称取粉体质量 2%(5%、8%、10%、15%和 20%)的偶联剂 KH570 加入到上述乙酸乙酯分散体系中,75℃下高速搅拌回流反应 3h,反应结束后乙醇洗涤和离心分离,50℃下真空干燥,产物标记 SiO_2 -570;(2)上述(1)法中将 KH570 替换为 DDES 长链硅烷偶联剂,产物标记为 SiO_2 -DDES;(3)上述产物称取少许,乙酸乙酯为溶剂,80℃下进行索氏提取,以进一步分析粉体改性效果。

2.2 SiO₂/NR 纳米复合材料的制备

将天然橡胶(NR)100g 在 40℃ 双辊开炼机上包辊,分别将改性前后 SiO₂ 粉体 2.0g,硬脂酸 1.0g,氧化锌 3.0g,CZ 促进剂 1.0g 和硫磺 1.75g 加入到包辊橡胶中,调节辊距 1~2mm,薄通 10min,取下混炼胶在室温停放 8h 以上;混炼胶在 140℃ 平板硫化机上 10MPa 压力下 进行热压硫化成型,硫化成型时间 8min,试样厚度 2mm。

根据纳米粉体表面改性和复合材料制备实验设计,将学生分为 3 组,每组分别负责未改性 SiO₂ 的性能分析、SiO₂-570 和 SiO₂-DDES 制备及后续 SiO₂/NR 复合材料的制备和性能分析。每组 8 人,分为 4 个自然组在实验过程中进行分工协作,以保证实验结果的客观性和动手能力的锻炼。

3 结果与讨论

3.1 粉体表面润湿性和分散性分析

在试验前,让学生通过文献查阅总结和思考,材料表面改性的目的和需要考察的性质有哪些? 对于性质考察需要哪些表征手段? 针对于获得的结果如何分析等。对于纳米 SiO₂ 粉体,需考察改性前后纳米 SiO₂ 的表面性能,采用动静态接触角测定仪在室温下以水为媒介测定,直接反应纳米粒子的表面润湿性。以改性剂 DDES 改性 SiO₂ 进行接触角分析,如图 2 所示。可以明显看出,随着 DDES 量的在增加,接触角快速增加,当 DDES 的用量达到粒子质量分数 10%时接触角最为突出,而 DDES 继续增加,接触角则呈缓慢下降态势。从而说明,纳米 SiO₂ 的表面偶联剂改性可以提供纳米粒子的表面活性,有利于进一步促进纳米粒子的分散性^[7]。同理,KH570 改性纳米 SiO₂ 的接触角与 DDES 改性趋势基本一致,其用量达到粒子质量分数 10%时接触角为 91.3°,可见,DDES 的改性效果略优于 KH570。

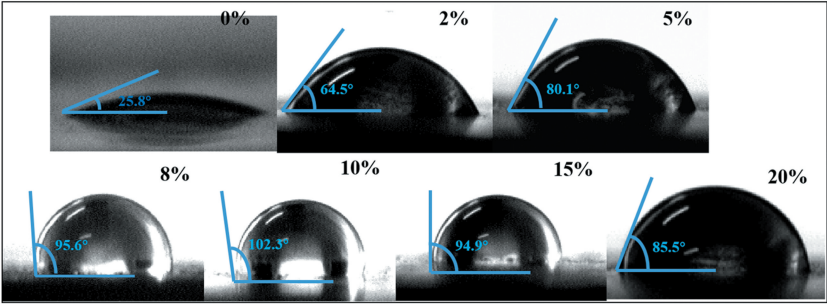


图 2 SiO₂-DDES 的表面接触角照片
Figure 2 Surface contact angle photographs of SiO₂-DDES

为了进一步对比两种改性剂对纳米 SiO₂ 的改性效果,SiO₂-570 和 SiO₂-DDES(用量均为粒子质量 10%)粒子分散稳定性试验通过沉降实验来完成,如图 3 所示。从照片中可以明显看出,DDES 改性纳米 SiO₂ 粒子 2 天后在乙酸乙酯溶液中均能保持良好的稳定分散状态,KH570 的效果略欠佳,而未改性纳米粒子 2 天后几乎完全沉淀。这种现象也验证了纳米粒子和改性剂在纳米粒子的表面相互反应形成复合体。这些锚固或接枝的偶联剂分子链形成一定的空间位阻,限制了纳米粒子的相互接触形成团聚体,使纳米粒子在乙酸乙酯中能保持长时间的稳定分散状态。而 DDES 的大分子链更能有效阻隔粒子的相互碰撞和团聚,因此,进一步验证 DDES 的改性效果优于 KH570。

3.2 改性粉体的表面结构分析

从纳米 SiO₂ 的表面性能和分散性的差异,可以推测其表面结构发生了变化。为了进一步探究改性前后 SiO₂ 的表面结构变化,采用红外光谱进行了测试和分析,如图 4 所示。由于纳米粒子的尺寸小,比表面积大,具有强的吸附结合水能力,如图 4a 所示,在 3430cm⁻¹ 和 1630cm⁻¹ 处出现—OH 强吸收;KH570 改性 SiO₂ 的红外谱图(见图 4b)显示,在 1715cm⁻¹ 处出现了 KH570 的—C=O 特征峰;DDES

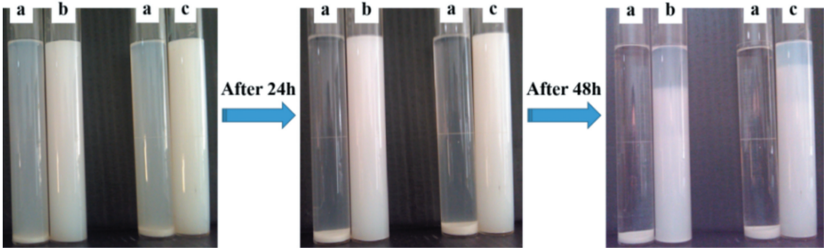


图 3 (a)未改性 SiO₂, (b)SiO₂-570 和 (c)SiO₂-DDES 在乙酸乙酯中分散稳定性照片
Figure 3 Photographs of dispersion stability in ethyl acetate of (a) unmodified SiO₂,
(b) SiO₂-570 and (c) SiO₂-DDES

改性 SiO₂ 的红外谱图(见图 4c)中 2850cm⁻¹ 和 2928cm⁻¹ 处出现了明显的 DDES 的—CH₂—、—CH₃ 的特征吸收峰,同时发现在 1100cm⁻¹ 处的 Si—O 吸收峰明显比 KH570 改性剂更宽、吸收更强,证明纳米 SiO₂ 的表面基团已经从 Si—OH 向 Si—O—Si—C 转变^[7~9],进一步说明改性剂已经通过化学吸附,被紧紧吸附在纳米 SiO₂ 的表面。

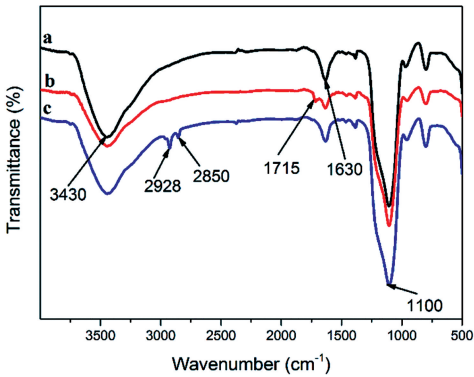


图 4 (a)SiO₂, (b)SiO₂-570 和 (c)SiO₂-DDES 的红外光谱
Figure 4 IR spectra of (a) SiO₂, (b) SiO₂-570 and (c) SiO₂-DDES

虽然红外光谱分析已经表明纳米 SiO₂ 粒子表面能被改性剂 KH570 和 DDES 成功有机化,而为了进一步证实红外光谱结果的可靠性和对纳米 SiO₂ 粒子表面官能团进行定性分析,通过 X 射线光电子能谱(XPS)对改性前后的纳米 SiO₂ 粒子进行全谱扫描和分峰拟合分析,如图 5 所示。从全谱可以看出,由于纳米 SiO₂ 粒子比表面积大,易吸附空气中的 O₂ 和 CO₂ 等,同时我们选用的改性剂为有机硅烷,含有 C 和 O 元素,所以改性前后的能谱线上均含有 C1s 和 O1s 能谱^[10,11]。结合对应的原子比(见表 1)和进一步对 C1s、Si2s 分峰拟合处理可以看出,KH570 和 DDES 改性 SiO₂ 产物中,C/Si 的原子比从 0.10 增加 0.50 和 0.48,O/Si 原子比从 0.16 增加到 0.68 和 0.32。证实硅烷改性剂 KH570 和 DDES 与纳米 SiO₂ 发生反应,形成 SiO₂—改性剂产物。正如红外光谱分析所指出,改性剂的 Si—OCH₃ 与纳米 SiO₂ 表面的一OH 经过水解和羟基脱水后形成 Si—O—Si 化学键^[12]。

表 1 纳米 SiO₂ 的表面组成
Table 1 Surface composition of nano SiO₂

样品	X _{AT} %			原子比例	
	C	O	Si	C/Si	O/Si
SiO ₂	8.29	12.35	79.36	0.10	0.16
SiO ₂ -570	25.38	24.20	50.42	0.50	0.48
SiO ₂ -DDES	33.97	16.02	50.01	0.68	0.32

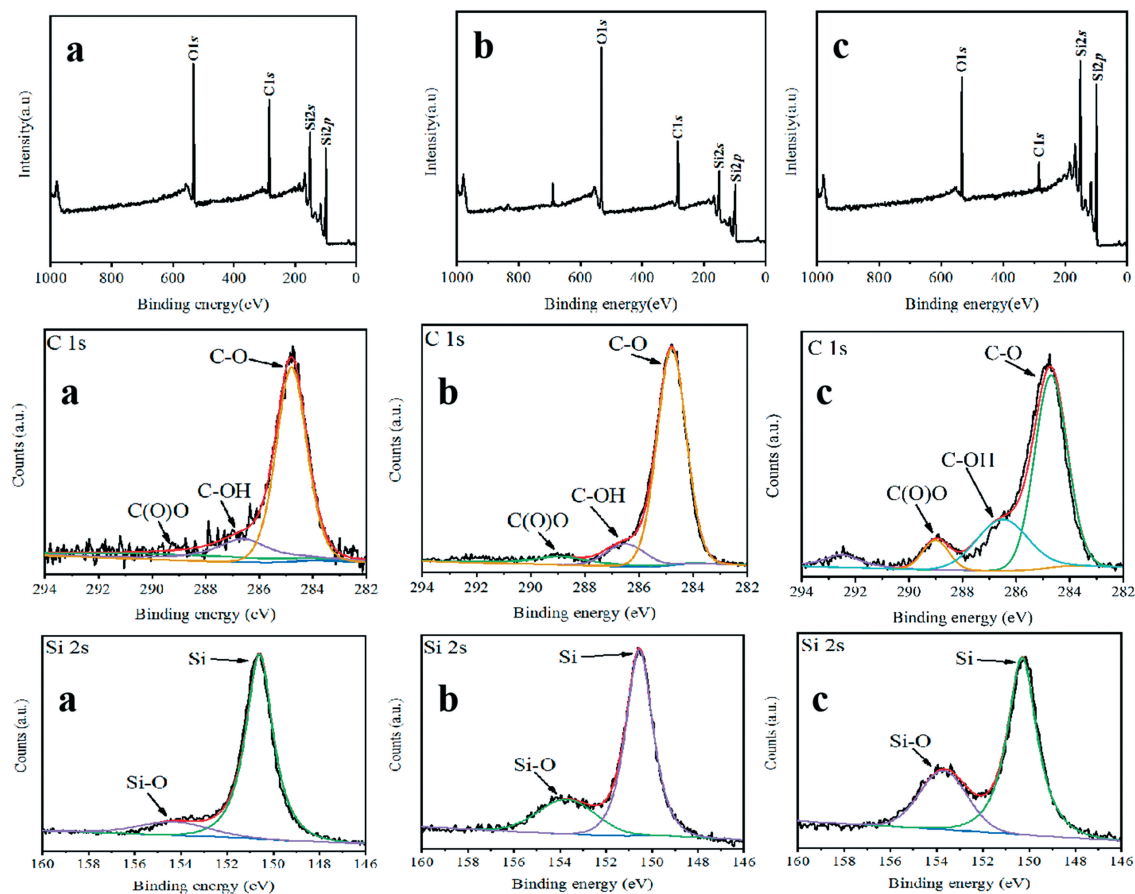


图 5 (a)SiO₂, (b)SiO₂-570 和 (c)SiO₂-DDES 的 XPS 全谱和分峰拟合曲线

Figure 5 XPS full spectrum and partial peak fitting curve of (a) SiO₂, (b) SiO₂-570 and (c) SiO₂-DDES

通过红外光谱和光电子能谱(XPS)分析证明 SiO₂ 表面接枝了偶联剂,为了进一步比较两种偶联剂对纳米 SiO₂ 的改性效果,采用热重分析仪(TGA)对两种改性剂对纳米 SiO₂ 表面接枝效率的贡献进行对比分析,如图 6 所示。改性剂用量均为粉体质量 10% 条件下, SiO₂-570 索氏提取前失重为 9.23%, 索氏提取后失重为 8.67%, 未改性 SiO₂ 在整个温度范围内失重为 3.26%。可见, 索氏提取前后改性剂利用率分别为 59.7% 和 54.1%, 所以物理吸附为 5.6%。同理, SiO₂-DDES 索氏提取前后 DDES 利用率分别为 72.2% 和 66.8%, 所以通过 DDES 进行改性 SiO₂ 的物理吸附率为 5.4%。经对比可以发现: (1) 改性剂能够在纳米 SiO₂ 的表面形成改性层, 与红外和 XPS 分析相吻合; (2) DDES 改性剂对 SiO₂ 的改性效果明显优于 KH570, 更能有效阻碍粒子团聚, 从而有利于纳米 SiO₂ 的分散, 与接触角和分散性相吻合。

3.3 SiO₂/NR 纳米复合材料断面微观形貌分析

偶联剂改性 SiO₂ 前后填充 NR 体系断面扫描电镜照片能够直观反映出纳米粒子的分布状态和颗粒与胶体界面形貌, 如图 7 所示。从照片中能够看出, 未改性 SiO₂ 纳米粒子填充 NR (见图 7a), 由于纳米粒子的脱粘和拔出, 在拉伸断面上可以发现析出的裸露粒子, 这意味着未改性纳米粒子与 NR 基体的界面粘结性低, 从而力学性能降低; 然而, 在图 7b 和图 7c 中可以看出, 大部分纳米颗粒都很好地包埋橡胶基体中而未被拔出, 颗粒分布较均匀, 断面呈网状, 并有明显的拉伸丝络, 说明偶联剂改性纳米 SiO₂ 与 NR 基体具有良好的粘结性, 界面得到了有效改善, 并对材料的力学性能有一定贡献; 其中, 由于 DDES 的分子链明显大于 KH570, 其断面拉伸丝络更加明显, 说明分子链长, 与 NR 基体间相互缠结等作用更强, 界面粘结进一步提高, 从而对力学性能更有利^[13]。

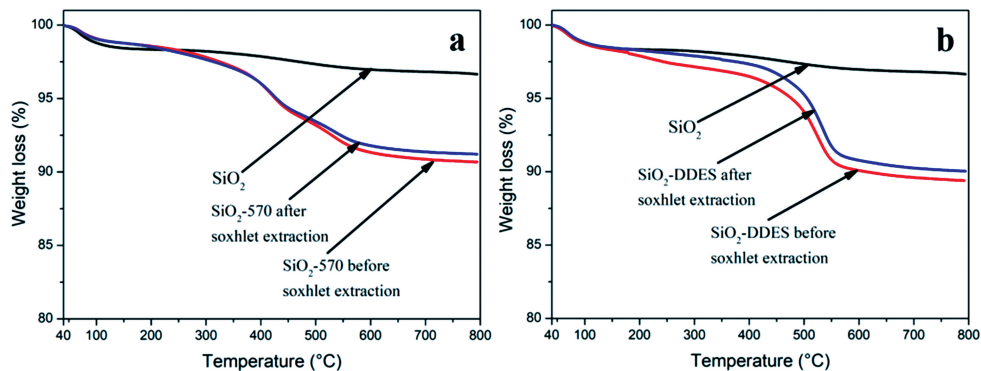


图 6 (a)SiO₂-570 和(b)SiO₂-DDES 索氏提取前后的 TGA 曲线

Figure 6 TGA curves before and after (a) SiO₂-570 and (b) SiO₂-DDES soxhlet extraction

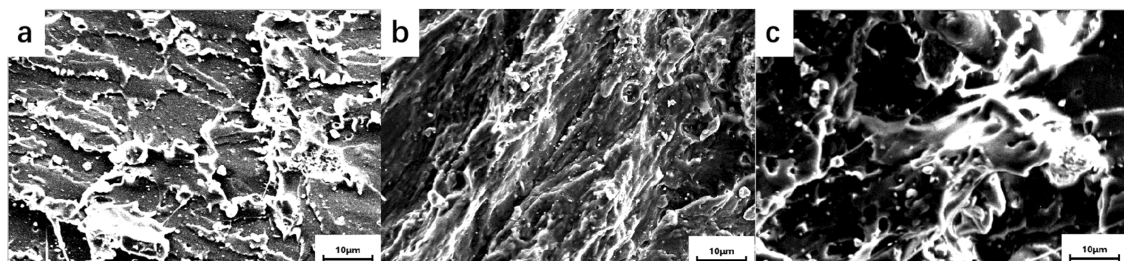


图 7 (a)SiO₂/NR, (b)SiO₂-570/NR 和(c)SiO₂-DDES/NR 纳米复合材料断面 SEM 照片

Figure 7 SEM image of section of (a) SiO₂/NR, (b) SiO₂-570/NR and (c) SiO₂-DDES/NR nanocomposites

3.4 SiO₂/NR 纳米复合材料动态力学性能分析

在改性纳米 SiO₂ 基础上,为研究偶联剂的加入对 NR 动态力学性能的影响,采用橡胶加工分析仪(RPA8000)在频率、应变和温度扫描模式下对复合体系的储能模量(G')进行测试和分析^[14],如图 8 所示。从 G' 的频率曲线(见图 8a)可以看出,胶体的 G' 均随频率的增加而增加;当频率达到 10Hz 并继续增大时,胶体的 G' 开始快速下降。在整个频率区域内, SiO₂-DDES 填充 NR 的 G' 最大; SiO₂-570 填充 NR 的 G' 次之,纯 NR 最低。根据分散稳定性、热重分析和断面形貌分析已经知道, DDES 能够更易提高纳米 SiO₂ 粒子的分散。根据 Payne 理论,长分子链偶联剂的加入,填料网络结构加强,粒子表面分子链及粒子网络能够和基体橡胶大分子链缠结更强^[8,9]。从 G' 的应变曲线(图 8b)能够看出,动态 G' 在低应变区域内基本保持恒定;当应变高于临界值(10%)后, G' 随着应变的增加而急剧下降,体现了典型的 Payne 效应现象^[14]。另外,含有 SiO₂-DDES 的胶体 G' 值高于其它胶体,这说明 DDES 的加入,促使 NR 与 SiO₂ 纳米粒子形成良好的界面粘结, NR-SiO₂ 纳米粒子的网络结构更加稳定。从图 8c 中可以看出,温度对 SiO₂/NR 体系的动态 G' 特性有显著的影响。由于混炼胶已经在 140℃ 下完成硫化,在温度变化过程中,当温度升高过程中,也伴随 NR 分子链的分解,而分子链的分解的同时又产生了大量游离基,其促使 NR 分子链产生活性,导致分子链间发生交联化的胶体在升温过程中会伴随 G' 有一定程度增加^[15]。就含有 DDES 和 KH570 的胶体,前者 G' 高,说明分子链长对纳米 SiO₂ 表面改性效果优于 KH570, NR 与 SiO₂-DDES 更易形成良好的界面粘结,进一步提高了硫化胶的弹性。这与热重分析结果相吻合。

可见,综合性创新性实践是考核多门课程理论知识点的交叉融合并能具体实践应用进行问题分析和解决,该课程目标与能将自然科学、工程基础和专业知识的运用到高分子材料及复杂工程问题中、掌握现代分析技术、工具的使用方法并能够基于专业理论、对象特征而选择合适的研究路线、可行的试验方案并加以分析等毕业要求的达成相互对应,从而形成整个形成性评价体系。

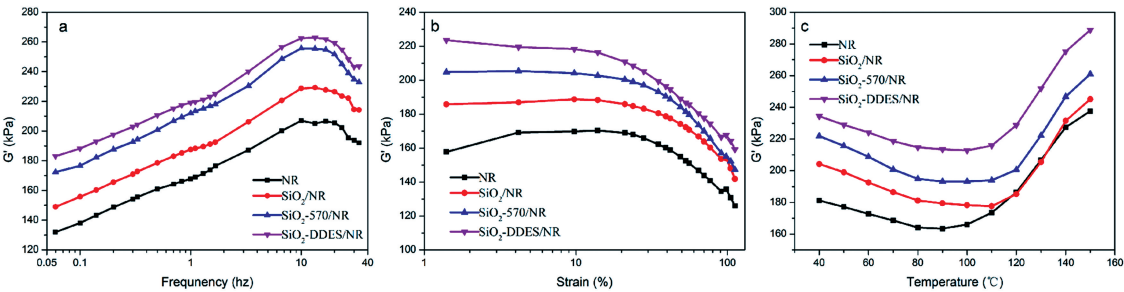


图 8 SiO_2/NR 复合材料的(a)频率、(b)应变和(c)温度扫描曲线

Figure 8 The (a) frequency, (b) strain and (c) temperature scanning curves of SiO_2/NR composites

4 结语

综合性创新性实践在专业培养工程综合能力人才中起着非常重要的作用,恰迎合工程教育认证和专业评估的培养要求。本文通过高分子材料改性和复合综合性创新性实验主题的引出、实验方案的设计和路线实施及结果分析整个过程,体现出交叉融合了有机化学、高分子物理、高分子材料改性、聚合物基复合材料、材料现代分析测试技术等专业课程的综合训练体,重点考察学生实验操作过程、在测试分析中相应课程和文献的总结应用能力及各组相互协调解决问题的能力,为后续工作中解决复杂工程问题等环节奠定了良好的基础。

参考文献:

[1] 谢敏,包金小,邵建全,杨圣玮,徐鹏飞. 教育教学论坛,2020,3:161~162.

[2] 裴立宅,柳东明,张毅,邓先功,斯松华,顾京宇. 安徽工业大学学报(社会科学版),2019,39(4):60~61.

[3] 唐毅,王家全,吴辉琴,黄柳云,陈胜前. 教育现代化,2019,7:47~49.

[4] 刘美丽,陈家庆,韩严和. 大学教育,2020,2:17~19.

[5] 杨继年,聂士斌. 高分子通报,2019,3:73~77.

[6] 张书芹,杨细燕,刘智捷,李科学. 教育教学论坛,2020,12:151~153.

[7] Cheng G J, Qian J S, Tang Z F, Ding G X, Zhu J B. Ceram Int, 2015, 41: 1879~1884.

[8] 程国君,陈晨,李世迁,唐忠锋,王周锋,丁国新. 辐射研究与辐射工艺学报,2019,37(6):1~10.

[9] 程国君,桑广文,陈晨,宣自月,田申,于秀华. 材料保护,2020, 53(1):42~48.

[10] Rodrguez-Reyes J C F, Ni C Y, Bui H P, Beebe Jr T P, Teplyakov A V. Chem Mater, 2009, 21: 5163~5169.

[11] 车剑飞,龚婕,杨绪杰,陆路德,往信. 光谱学与光谱分析,2006, 26(4): 757~760.

[12] 李莎,段菲菲,杨永珍,刘旭光,许并社. 功能材料,2011, 42(1):25~29.

[13] 吴静珍. 橡塑资源利用,2010, 4: 11~16.

[14] Payne A R. J Appl Polym Sci, 1962, 19: 57~63.

[15] 杜娟,王孝平,曹玉梅,曹颖. 世界橡胶工业,2011, 38(11):1~3.

Discussion on the Practice of Professional Comprehensive Innovation under the Opportunity of Engineering Education Certification and Professional Evaluation

CHENG Guo-jun^{*}, DING Guo-xin, YU Xiu-hua, WANG Zhou-feng, GAO Jun-shan,
WAN Xiang-long, TIAN Kong-hu

*(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232001, China)*

Abstract: Comprehensive and innovative practice plays an important role in cultivating talents with comprehensive engineering ability. In this paper, the structure and performance analysis of modified nano SiO_2 and its effect on the performance of natural rubber (NR) were designed according to the requirements of comprehensive and innovative practice. By contacting and summarizing the knowledge of basic courses and professional courses, students searched literature, understood the experimental connotation and designed a feasible experimental scheme, and the modification effect of different coupling agents and their influence on the properties of NR were systematically analyzed. Through the implementation of comprehensive and innovative practice, it can enable students to cross and systematically integrate knowledge points of many courses for polymer material major, and the students' experimental skills and ability to solve complex engineering problems were improved by mutual assistance.

Key words: Professional certification; Comprehensive and innovative practice; Nano SiO_2 ; Natural rubber; Surface modification