

文章编号: 1008-9357(2025)04-0356-07

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250423001

硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 对拉挤用环氧树脂性能的影响

荆素航¹, 张京旺¹, 刘千立², 李成良^{1,3}, 刘卫生^{1,3}, 黄辉秀^{1,3}, 张辉^{1,2}

(1. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 民用航空复合材料东华大学协同创新中心, 上海 201620; 3. 中材科技风电叶片股份有限公司, 北京 100192)

摘要: 拉挤用环氧树脂因其优异的力学性能、短成型周期和低固化收缩率而被广泛应用于工业领域。然而,其固化后的韧性较差,在外力冲击下容易受损开裂。为实现拉挤用环氧树脂工艺适配性与力学性能的协同调控,采用 KH550 型硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面改性制得改性纳米 SiO₂ (标记为 KH550-SiO₂), 并将 KH550-SiO₂ 与拉挤用环氧树脂共混, 研究了不同含量 KH550-SiO₂ 对拉挤用环氧树脂性能的影响。采用扫描电子显微镜 (SEM)、热重分析 (TGA)、动态热机械分析 (DMA) 和流变测试等手段, 对复合体系的结构特征、热性能和流变行为进行了系统表征。SEM 结果显示, KH550-SiO₂ 在树脂基体中分散均匀。力学性能测试表明, 当 KH550-SiO₂ 质量分数为 2% 时, 拉挤用环氧树脂的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和断裂韧性分别提升了 8.43%、7.80%、46.05% 和 25.00%。此外, TGA 和流变测试结果表明, KH550-SiO₂ 的加入并未对拉挤用环氧树脂的耐热性能和流变性能产生负面影响, 说明 KH550-SiO₂ 是一种有效的增韧剂, 可在保持拉挤用环氧树脂原有耐热性能和流变性能的同时, 显著提升其力学性能。

关键词: 拉挤用环氧树脂; 硅烷偶联剂; 纳米 SiO₂; 增韧改性; 断裂韧性

中图分类号: TQ323.5

文献标志码: A

Impact of Silane Coupling Agent Modified Nano-SiO₂ on Properties of Epoxy Resin for Pultrusion

JING Suhang¹, ZHANG Jingwang¹, LIU Qianli², LI Chengliang^{1,3}, LIU Weisheng^{1,3}, HUANG Huixiu^{1,3}, ZHANG Hui^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Center for Civil Aviation Composites, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Sinoma Wind Power Blade Co Ltd, Beijing 100192, China)

Abstract: Epoxy resins for pultrusion are widely used in industry due to their excellent mechanical properties, short molding cycles, and low cure shrinkage. However, they have poor toughness after curing and are easily damaged and cracked under external impact. The silane coupling agent (KH550) was used to surface-modify the nano-SiO₂, and modified nano-SiO₂ (KH550-SiO₂) was blended with pultruded epoxy resin to investigate the effect of different contents of KH550-SiO₂ on the properties of epoxy resins for pultrusion. A combination of scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis

收稿日期: 2025-04-23

基金项目: 江苏省重点研发计划 (BE2021014-3)

作者简介: 荆素航 (2004—), 男, 河南新乡人, 主要研究方向为高性能热固性树脂基复合材料。E-mail: 1640762500@qq.com

通信联系人: 张辉, E-mail: zhanghui@dhu.edu.cn

引用格式: 荆素航, 张京旺, 刘千立, 李成良, 刘卫生, 黄辉秀, 张辉. 硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 对拉挤用环氧树脂性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(4): 356-362.

Citation: JING Suhang, ZHANG Jingwang, LIU Qianli, LI Chengliang, LIU Weisheng, HUANG Huixiu, ZHANG Hui. Impact of Silane Coupling Agent Modified Nano-SiO₂ on Properties of Epoxy Resin for Pultrusion [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(4): 356-362.

(TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), and rheological testing was used to characterize the structural features, thermal stability, and rheological behavior of the modified systems. SEM results revealed that KH550-SiO₂ was uniformly dispersed in the epoxy matrix. Mechanical testing showed that, at a loading of 2% (mass fraction) KH550-SiO₂, the tensile strength, tensile modulus, elongation at break, and fracture toughness were increased by 8.43%, 7.80%, 46.05%, and 25.00%, respectively. Moreover, TGA and rheological analysis indicated that the incorporation of KH550-SiO₂ did not negatively affect the thermal stability or processability of the pultrusion epoxy system. This study demonstrates that KH550-functionalized SiO₂ is an effective toughening agent that significantly improves the mechanical properties of pultrusion epoxy resins while preserving their thermal stability and rheological behavior.

Key words: epoxy resin for pultrusion; silane coupling agent; nano-SiO₂; toughening and modification; fracture toughness

碳纤维复合材料凭借其轻质高强、耐腐蚀、抗疲劳和结构可设计性强等特点^[1],在风电、轨道交通、航空航天等领域被广泛应用^[2-4]。其中,拉挤成型工艺因具有高效、连续、低成本的特点,成为碳纤维增强热固性复合材料的重要制造方式^[5-8]。环氧树脂作为拉挤工艺中最常用的基体材料之一,具有优异的力学性能、短固化周期和尺寸稳定性。然而,环氧树脂固化后形成高度交联的三维网络结构,导致其存在韧性较差和脆性断裂行为严重等问题,限制其在高可靠性复合材料领域中的应用^[9]。

环氧树脂的增韧改性主要有化学接枝法和物理共混法。化学接枝法是通过引入柔性基团或柔性链段来增韧^[10],虽然效果显著,但应用条件限制多且成本较高。物理共混法则通过添加橡胶粒子^[11]、热塑性树脂^[12]或无机纳米粒子^[13]等改善树脂韧性,但物理增韧材料的引入会导致树脂的刚度、耐热性下降或黏度增大。纳米 SiO₂ 作为一种耐热性好、化学稳定性高且成本低的无机纳米粒子,在复合材料领域有广泛的研究和应用^[14-17]。Su 等^[18]利用纳米 SiO₂ 对环氧树脂进行增韧改性,当纳米 SiO₂ 的质量分数为 3% 时,改性环氧树脂的冲击强度提升了 49%。Wang 等^[19]采用硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂/石墨烯增强环氧树脂的力学性能,纳米 SiO₂/石墨烯在环氧树脂体系内具有较好的分散性,改性后的环氧树脂冲击强度提升了 68.3%。然而,当前大多数针对纳米 SiO₂ 改性环氧树脂的研究集中在胶黏剂等高黏度树脂体系,拉挤用环氧树脂增韧除了要解决填料分散和相容性等问题,还需树脂在拉挤成型过程中能够在短时间内快速浸润纤维,并在模具中完成固化定型。因此,研究硅烷偶联剂改性纳米 SiO₂ 对拉挤用环氧树脂流动性、热稳定性及韧性的影响具有重要意义。

本文以工业级拉挤用环氧树脂为基体,采用硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面改性,通过水解反应将硅烷偶联剂接枝到纳米 SiO₂ 表面,利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对改性纳米 SiO₂ 的表面化学结构进行表征。同时,采用扫描电子显微镜(SEM)观察改性纳米 SiO₂ 在拉挤用环氧树脂基体中的分散情况,并深入分析了增韧机理。此外,用热重分析(TGA)、动态热机械分析(DMA)研究了改性纳米 SiO₂ 对拉挤用环氧树脂力学性能、耐热性能及流变性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

拉挤用双酚 A 型环氧树脂(ER6136 X 型)、酸酐类环氧树脂固化剂(EH6136 X 型):安徽众博新材料有限公司;气相纳米 SiO₂: AEROSIL 200 型,平均粒径为 12 nm,纯度为 99.8%,比表面积为 (200±25) m²/g,赢创工业集团;硅烷偶联剂:KH550 型,纯度为 98%,上海源叶生物科技有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞公司 Nicolet iS50 型):扫描范围 400~4 000 cm⁻¹;纳米粒度与 Zeta 电位分析仪(奥地利安东帕 Litersizer500 型):灵敏度 0.1 mg/mL;电子拉力试验机(深圳万测试验设备有限公司 ETM503A 型):拉伸性能按照标准 ASTM D638-10 测试,拉伸速率 2 mm/min,标距 25 mm;断裂韧性按照标准 ASTM D5045-14S 测试,测试速率 10 mm/min,跨距 40 mm;SEM(日本电子株式会社 JSM-7500F 型):对样品断裂面喷金处理并观察形貌,加速电压 5 kV;热重分析仪(德国耐驰公司 TG 209F1Iris 型):称取样品

5~10 mg, 升温速率 10 °C/min, 氮气氛围; 动态热机械分析(DMA)仪(美国 TA 公司 DMA850 型): 采用薄膜拉伸模式, 样条尺寸为 15 mm×5 mm×1 mm, 频率 1 Hz, 温度 30~180 °C, 升温速率 3 °C/min; 旋转流变仪(奥地利安东帕公司 MCR302e 型): 平板振荡模式, 振动频率为 1 Hz, 应变为 1%, 温度为 30~120 °C, 升温速率为 3 °C/min, 氮气氛围。

1.3 实验步骤

1.3.1 KH550-SiO₂ 的制备 称取 20 g 水和 180 g 无水乙醇放入三口烧瓶中, 快速搅拌 15 min 后超声分散 1 h, 加入 0.4 g 硅烷偶联剂搅拌 10 min, 再放入 10 g 纳米 SiO₂, 升温至 75 °C, 搅拌 4 h, 利用离心机分离改性纳米 SiO₂(标记为 KH550-SiO₂), 并用水和乙醇清洗 3 次, 最后放入烘箱在 70 °C 下烘干 24 h, 得到 KH550-SiO₂, 合成步骤和操作流程如图 1 所示。

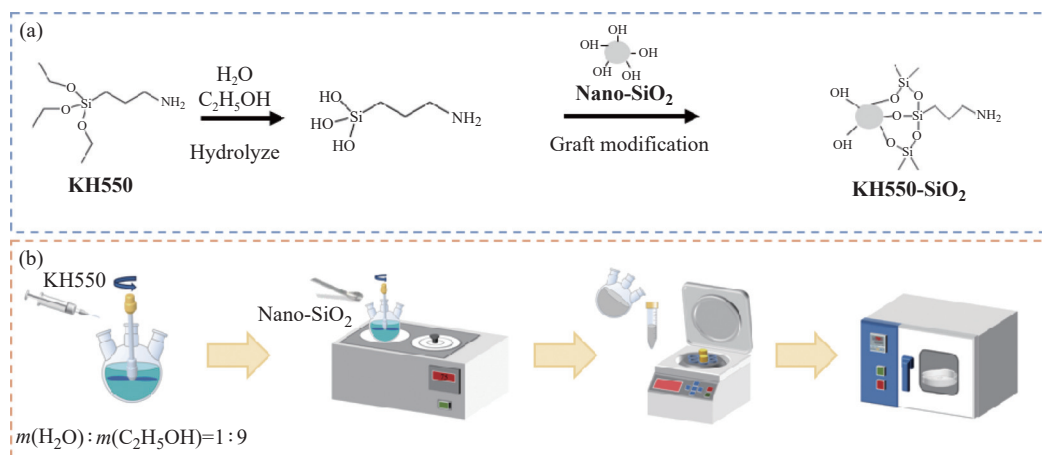


图 1 KH550-SiO₂ 的(a)合成步骤与(b)操作流程示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the (a) synthesis steps and (b) operation procedure for KH550-SiO₂

1.3.2 KH550-SiO₂/拉挤用环氧树脂浇筑体的制备 称取 100 g 拉挤用双酚 A 型环氧树脂(环氧当量约为 185 g/eq), 加热至 60 °C, 放入不同质量(1、2、3、4 g)的 KH550-SiO₂, 机械搅拌 1 h 确保均匀分散。随后加入 105 g 环氧树脂固化剂, 搅拌 5 min 后放入真空烘箱于 60 °C 进行脱泡处理 30 min。将脱泡后的树脂体系倒入模具, 按以下程序固化: 120 °C 保温 1 h, 然后升温至 160 °C 保温 10 min, 得到 KH550-SiO₂/拉挤用环氧树脂的浇筑体。

当 KH550-SiO₂ 的质量分别为 1、2、3 g 和 4 g 时, 所制得的浇筑体分别标记为 EP-1、EP-2、EP-3 和 EP-4。作为对比, 未加入 KH550-SiO₂ 而仅加入 2 g 纳米 SiO₂ 的样品标记为 EP-0; 未加入任何 SiO₂ 的拉挤用环氧树脂样品标记为 EP。所有样品均采用 100 g 拉挤用环氧树脂与 105 g 固化剂进行混合制备。

2 结果与讨论

2.1 粒径分析

改性前后纳米 SiO₂ 的粒径分布如图 2 所示。改性前纳米 SiO₂ 颗粒呈现较宽的粒径分布区间, 主峰值为 540 nm。经 KH550 表面改性后, 纳米 SiO₂ 颗粒的粒径分布整体左移, 主峰值降至 390 nm, 且粒径分布更加集中, 累积粒径分布达到 90% 时的粒径值由改性前的 720 nm 下降至 510 nm, 表明 KH550 改性显著改善了纳米 SiO₂ 颗粒的分散状态。该变化可归因于 KH550 通过水解缩合反应在纳米 SiO₂ 表面形成有机硅烷层, 此硅烷层既具有一定的空间位阻作用(可降低颗粒间的吸附聚集趋势), 又能通过有机链段增强 SiO₂ 与基体的界面亲和性, 从而有效提高颗粒的分散均匀性, 为实现后续树脂体系中填料的稳定分布奠定了前提。

2.2 红外光谱

改性前后纳米 SiO₂ 的红外谱图如图 3 所示。从图 3 可以看出, 改性前后的纳米 SiO₂ 在 1 080 cm⁻¹ 处均显示出 Si-O-Si 的非对称伸缩振动峰^[20], 而在 800 cm⁻¹ 处则表现出 Si-O-Si 的对称伸缩振动峰, 这些特征峰与纳米 SiO₂ 的典型红外吸收特征峰一致。改性后的纳米 SiO₂ 在 2 920 cm⁻¹ 处表现出一-CH₂- 的不对称伸缩振动峰^[21, 22], 在 1 460 cm⁻¹ 处则表现出一-CH₃ 的伸缩振动峰, 同时在 1 542 cm⁻¹ 处出现 C-N 的伸缩振动

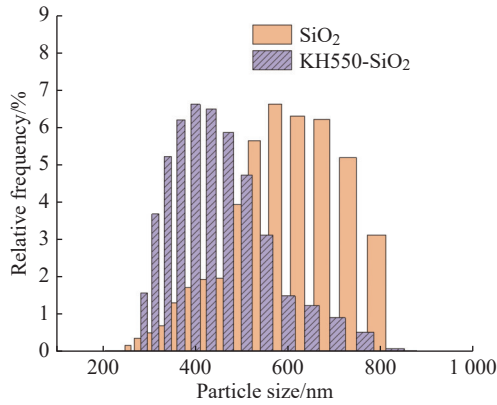


图 2 改性前后纳米 SiO₂ 的粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of nano-SiO₂ before and after modification

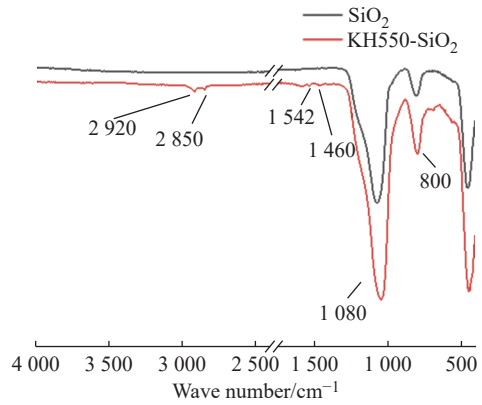


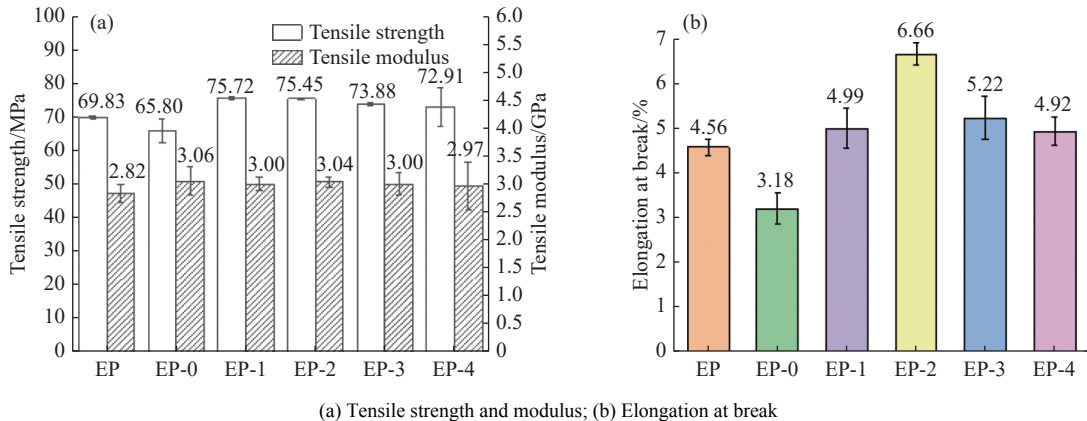
图 3 改性前后纳米 SiO₂ 的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of nano-SiO₂ before and after modification

峰, 这些新出现的特征峰表明 KH550 成功接枝到纳米 SiO₂ 表面。

2.3 拉伸性能与断裂韧性

加入不同含量改性纳米 SiO₂ 对环氧树脂浇筑体拉伸性能的影响如图 4 所示。EP 的拉伸强度和模量分别为 69.83 MPa 和 2.82 GPa。相比于 EP, EP-0 的拉伸强度出现下降, 而拉伸模量上升。引入不同含量的改性纳米 SiO₂ 后, 环氧树脂的拉伸强度和模量均呈现先上升后下降的趋势, 其中 EP-2 的拉伸强度和模量分别比 EP 提升了 8.43% 和 7.80% (图 4(a))。此外, 改性纳米 SiO₂ 对环氧树脂的断裂伸长率也有显著影响, EP 的断裂伸长率为 4.56%, 加入改性纳米 SiO₂ 使环氧树脂 EP-2 的断裂伸长率提高至 6.66%, 增幅达到 46.05% (图 4(b))。继续加入改性纳米 SiO₂, 环氧树脂的断裂伸长率随之下降。因此, 树脂 EP-2 的拉伸性能最佳。



(a) Tensile strength and modulus; (b) Elongation at break

图 4 改性纳米 SiO₂ 对环氧树脂拉伸性能的影响

Fig. 4 Effect of modified nano-SiO₂ on the tensile properties of epoxy resin

改性纳米 SiO₂ 对拉挤用环氧树脂浇筑体断裂韧性的影响如图 5 所示。EP 的断裂韧性为 2.24 MPa·m^{1/2}, EP-0 的断裂韧性降低到 2.13 MPa·m^{1/2}。添加改性纳米 SiO₂ 后, 环氧树脂的断裂韧性则呈现先上升后下降的趋势, 与拉伸性能的趋势一致。环氧树脂 EP-2 的断裂韧性达到最大值 2.80 MPa·m^{1/2}, 相对于 EP 提升了 25%。

2.4 断裂形貌

树脂浇筑体的断口形貌如图 6 所示。从图 6 可以看出, 树脂断面存在均匀分散的微孔, 该微孔直径在 0.5~2 μm, 当遭受外力作用时, 这些微孔可以诱

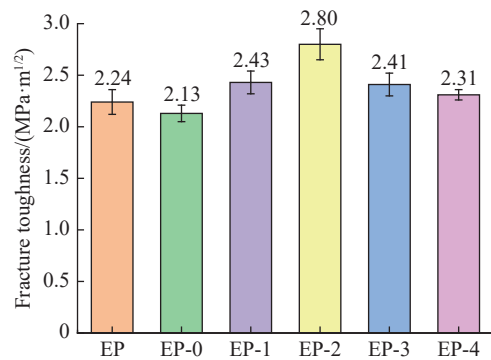


图 5 改性纳米 SiO₂ 对环氧树脂断裂韧性的影响

Fig. 5 Effect of modified nano-SiO₂ on the fracture toughness of epoxy resin

导裂纹偏转,使得该拉挤用环氧树脂具有一定的韧性;EP-0 中添加了未改性纳米 SiO_2 ,可以看出纳米 SiO_2 的分散性较差,在树脂基体内存在严重团聚现象,造成应力集中,使得树脂的拉伸性能和断裂韧性严重下降;加入改性纳米 SiO_2 后,EP-1 和 EP-2 中纳米 SiO_2 分散均匀,在裂纹扩展过程中诱导裂纹偏转及基体塑性形变,从而有效耗散能量,并且产生更多的微裂纹与银纹,使得树脂的拉伸性能和韧性进一步提升;当改性纳米 SiO_2 的含量进一步增加时,EP-3 和 EP-4 中出现团聚的纳米 SiO_2 粒子,这些团聚的纳米粒子主要集中在裂纹易扩展的区域,易形成应力集中,从而削弱了材料的增韧效果。这一断裂形貌的变化趋势与前文中力学性能测试结果保持一致。

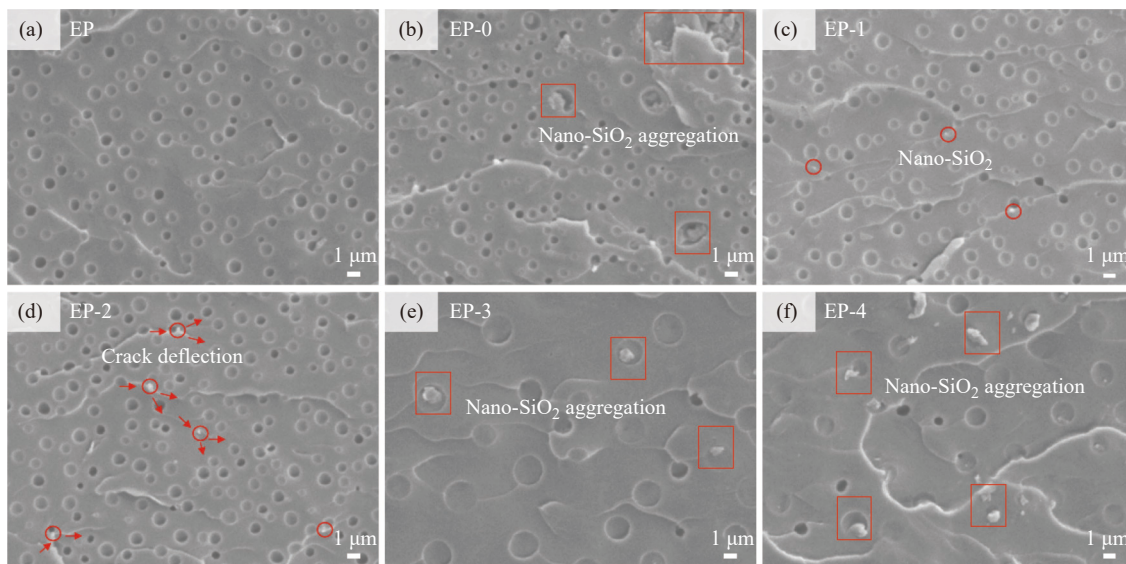


图 6 改性环氧树脂断口形貌的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of fracture morphology of modified epoxy resin

2.5 流变性能

图 7 展示了 EP-2 与纯环氧树脂 EP 的黏度-温度散点图。在 30 °C 下,EP 与 EP-2 的黏度分别为 6 Pa·s 和 8 Pa·s,即纳米 SiO_2 的加入对拉挤用环氧树脂的黏度无明显影响,保证了拉挤用环氧树脂的加工性能,EP 在 116 °C 时黏度开始增加,EP-2 在 114 °C 时黏度开始增加,这可能是由于改性后的纳米 SiO_2 表面活性基团对树脂起到一定的催化作用,促进了树脂的固化反应。该结果表明,采用硅烷偶联剂改性 SiO_2 增韧拉挤用环氧树脂,可以在保证树脂加工性能的前提下,实现树脂力学性能和韧性的提升。

2.6 热性能

图 8 展示了 EP-2 与纯环氧树脂 EP 的 TGA 和 DMA 曲线。如图 8(a) 所示,EP-2 和 EP 质量损失 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 分别为 341.5 °C 和 341.2 °C,说明改性 SiO_2 的加入未显著影响体系的初始热稳定性。当温度超过 350 °C 时,样品分解速率上升,二者的质量残余率分别为 11.83% 和 12.38%,这可能是由于 KH550 分解导致质量保留率下降。EP-2 与 EP 的 DMA 曲线如图 8(b) 所示,其峰值温度对应树脂的玻璃化转变温度 (T_g),EP 的 T_g 为 121 °C,EP-2 的 T_g 上升到 125 °C,这是由于改性 SiO_2 与树脂基团的结合更好,使得聚合物在外力作用下的弛豫运动更加困难, T_g 升高。该结果进一步证明,添加改性纳米 SiO_2 可以在保证环氧树脂原有耐热性能的情况下提升树脂的拉伸性能和韧性。

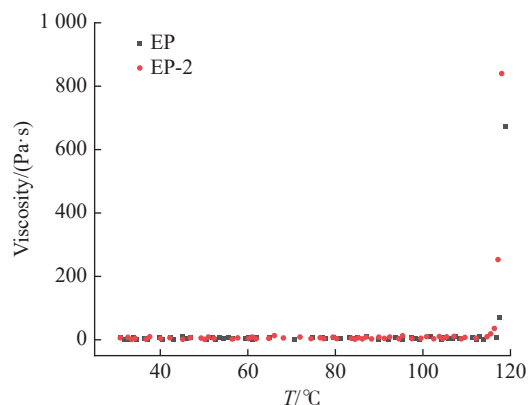


图 7 纳米 SiO_2 改性前后环氧树脂的黏度-温度散点图

Fig. 7 Viscosity-temperature scatter plot of epoxy resins before and after modification by nano- SiO_2

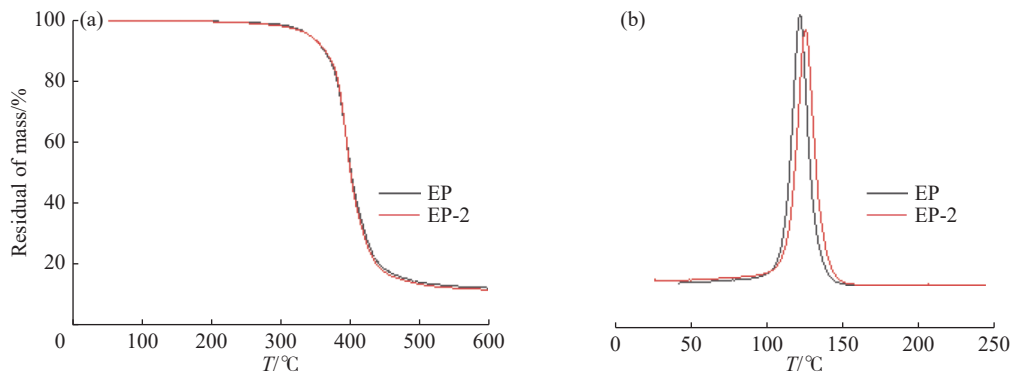
图8 纳米 SiO₂ 改性前后环氧树脂的(a)TGA 曲线和(b)DMA 曲线

Fig. 8 (a) TGA curves and (b) DMA curves of epoxy resin before and after modification by nano-SiO₂

3 结 论

(1)采用 KH550 改性的纳米 SiO₂ 在拉挤用环氧树脂内部具有良好分散性,添加改性纳米 SiO₂ 的样品 EP-2 的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和断裂韧性相较于纯树脂样品 EP 分别提升了 8.43%、7.80%、46.05% 和 25.00%。

(2)改性纳米 SiO₂ 均匀分散在树脂基体内部,减少了由于应力集中而产生的裂纹,并且通过诱导基体产生塑性形变,使裂纹偏转并延缓裂纹的扩展,以此达到增韧效果。

(3)改性纳米 SiO₂ 的加入可以维持拉挤用环氧树脂原有的加工性能和热稳定性,这项工作为工业级拉挤用环氧树脂提供了一种低成本、可工业化的增韧方案。

参考文献:

- [1] XUE Y, LI Z Y, LUO J M, YANG X Q, YANG Z H, SHI Y H, LIU Y, MA Y, ZHANG H, YU J Y. Simultaneous toughening and strengthening of CF/EP composites through bi-component thermoplastics with hybrid phases between composite layers [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 274: 111286.
- [2] 徐强, 张曦月, 黄辉秀, 王志伟, 刘传瑞. 风电叶片用拉挤板应用现状及发展趋势 [J]. *复合材料科学与工程*, 2024(6): 123-128.
XU Q, ZHANG X Y, HUANG H X, WANG Z W, LIU C R. Application status and development trend of pultruded plates for windturbine blades [J]. *Composites Science and Engineering*, 2024(6): 123-128.
- [3] 鞠博文, 张琦, 庄纯, 万立, 侯进森, 郝旭峰, 王晓蕾, 田杰. 复合材料支承舱桁条先进拉挤技术研究 [J]. *复合材料科学与工程*, 2022(4): 92-97.
JU B W, ZANG Q, ZUANG C, WANG L, HOU J S, HAO X F, WANG X L, TIAN J. Research on advanced pultrusion technology for composite payload supported cabin stringer [J]. *Composites Science and Engineering*, 2022(4): 92-97.
- [4] TALABI S I, TOBIN J, STROM B, BROWNSTEIN I, KUNC V, HASSEN A A. Recent and future developments in pultrusion technology with consideration for curved geometries: A review [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 283: 111678.
- [5] 梁平辉, 苏浩, 杜厚武, 胡世红, 邓卫东. 耐高温环氧拉挤树脂研制与应用 [J]. *复合材料科学与工程*, 2012(S1): 205-208.
LIANG P H, SU H, DU H W, HU S H, DENG W D. Development and application of high temperature resistant epoxy pultrusion resin [J]. *Composites Science and Engineering*, 2012(S1): 205-208.
- [6] WANG L, WANG J, ZHANG F, QI Y, WENG Z, JIAN X. PPEsk-modified multi-functional epoxy resin and its application to the pultrusion of carbon fiber [J]. *Polymers*, 2018, 10(10): 1067.
- [7] CALABRESE L, VALENZA A. The effect of a liquid CTBN rubber modifier on the thermo-kinetic parameters of an epoxy resin during a pultrusion process [J]. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(6): 851-860.
- [8] 陈可祥, 向芮, 滕皓卿, 马鹏琛, 王少红, 安乐, 明小庆, 张彦峰, 王铁军. 低黏度混合酸酐固化环氧树脂的设计与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2024, 37(6): 516-525.
CHEN K X, XIANG R, TENG H Q, MA P S, WANG S H, AN L, MING X Q, ZHANG Y F, WANG T J. Design and properties of low-viscosity mixed anhydride cured epoxy resins [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(6): 516-525.

- [9] 吴亚民, 马忠雷. 风电用高性能拉挤成型环氧树脂复合材料的制备与性能 [J]. 绝缘材料, 2021, 54(8): 31-33.
WU Y M, MA Z L. Preparation and properties of high-performance pultruded epoxy resin-based composites for wind turbine blades [J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(8): 31-33.
- [10] PAN Z, LIN L, CAO Z. The synthesis of an epoxy-terminated hyperbranched polysiloxane toughener and its application at low temperature [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 195: 105828.
- [11] XU F, DU X S, LIU H Y, GUO W G, MAI Y W. Temperature effect on nano-rubber toughening in epoxy and epoxy/carbon fiber laminated composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2016, 95: 423-432.
- [12] XU W, ZHAO D, JIANG X, CHEN D, YANG W, MA Y. Modification of epoxy resins with different molecular weight poly(aryl ether sulfone) as effective toughening agents [J]. *Polymer*, 2025, 325: 128324.
- [13] MAROUF B T, MAI Y W, BAGHERI R, PEARSON R A. Toughening of epoxy nanocomposites: Nano and hybrid effects [J]. *Polymer Reviews*, 2016, 56(1): 70-112.
- [14] GAO J, LI J, ZHAO S, BENICEWICZ B C, HILLBORG H, SCHADLER L S. Effect of graft density and molecular weight on mechanical properties of rubbery block copolymer grafted SiO₂ nanoparticle toughened epoxy [J]. *Polymer*, 2013, 54(15): 3961-3973.
- [15] SPRENGER S. Nanosilica-toughened epoxy resins [J]. *Polymers*, 2020, 12(8): 1777.
- [16] SALIMIAN S, MALFAIT W J, ZADHOUSH A, TALEBI Z, NAEIMIRAD M. Fabrication and evaluation of silica aerogel-epoxy nanocomposites: Fracture and toughening mechanisms [J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2018, 97: 156-164.
- [17] 仪力菁, 高杰, 苗蕾. 压缩二氧化硅/聚乙烯气凝胶复合薄膜的辐射制冷性质 [J]. 功能高分子学报, 2024, 37(5): 441-450.
YI L Q, GAO J, MIAO L. Radiative cooling properties of compressed SiO₂/PE aerogel composite films [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2024, 37(5): 441-450.
- [18] SU C, WANG X, DING L, WU Z. Enhancement of mechanical behavior of FRP composites modified by silica nanoparticles [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120769.
- [19] WANG M, MA L, SHI L, FENG P, WANG X, ZHU Y, WU G, SONG G. Chemical grafting of nano-SiO₂ onto graphene oxide via thiol-ene click chemistry and its effect on the interfacial and mechanical properties of GO/epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 182: 107751.
- [20] 阎宗尧, 乔鸿超, 王育奎, 梅延坤, 李骏, 秦承暄. 纳米二氧化硅改性氧化石墨烯/水性聚氨酯复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业, 2024, 52(9): 63-68.
YAN Z Y, QIAO H C, WANG Y K, MEI Y K, LI J, QIN C X. Preparation and performances of nano-SiO₂ modified graphene oxide/waterborne polyurethane composites [J]. *China Plastics Industry*, 2024, 52(9): 63-68.
- [21] WU W, CONG S. Silica and diatomite fillers modified fluorine rubber composites treated by silane-coupling agents [J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2020, 26(1): 55-61.
- [22] PENG Z, YU M, NIU Y, DU X, GAO S. Enhanced mechanical, thermal, water and UV aging resistance properties of bamboo fiber/HDPE composites through silane coupling agent modified nano-SiO₂-TiO₂ [J]. *Industrial Crops and Products*, 2024, 222: 119704.

(责任编辑: 王吉晶)