

石墨烯/热固性树脂复合材料摩擦学性能研究进展

张明飞 魏 婷 易红玲* 郑柏存

(华东理工大学体育运动材料研究所, 上海 200237)

摘 要 概括了石墨烯的表面修饰及石墨烯/热固性树脂复合材料的制备方法, 综述了国内外近几年石墨烯改性热固性树脂复合材料摩擦磨损性能的研究进展, 介绍了摩擦磨损数值模拟研究, 最后对其改性热固性树脂的摩擦机理进行总结以及对其研究趋势进行展望。

关键词 石墨烯, 热固性树脂, 复合材料, 摩擦磨损, 数值模拟

Progress in research on tribological property of graphene/thermosetting resin composite

Zhang Mingfei Wei Ting Yi Hongling Zheng Baicun

(Sport Material R&D Lab, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The surface modification of graphene and the preparation methods of graphene/thermosetting resin composites were summarized. And the domestic and foreign research progress on the friction and wear properties of composites in recent years were reviewed. Then, the study of numerical simulation for the rubbing wear was introduced. Finally, the friction mechanism was summarized and the research trend on tribology of graphene/thermosetting resin composites was prospected.

Key words graphene, thermosetting resin, composite, friction and wear, numerical simulation

热固性树脂具有优异的机械性能、耐高温、抗化学腐蚀性、承载能力, 使其广泛应用于电子、汽车、铁路和航空航天工业等领域^[1-4]。但由于固化交联密度高使其出现脆性大、韧性不足、高温下耐磨性消退等问题^[5-6], 使其在作为抗磨材料应用时受到很大的局限性。石墨烯是由 sp^2 杂化的碳原子紧密排列而成的蜂窝状晶体结构, 是石墨、碳纳米管和富勒烯的基本组成单元^[7]。鉴于石墨烯独特的二维晶体结构, 使其具有高导电性^[8]、高导热性^[9]、高强度和硬度^[10]、高耐磨性^[11]等优点。因此, 近些年许多研究者将石墨烯及其改性物加入到热固性树脂中制备了具有优异性能的复合材料。笔者阐述了石墨烯的表面修饰及石墨烯/热固性树脂复合材料的制备方法, 主要对国内外近几年石墨烯改性热固性树脂复合材料摩擦磨损性能的研究进行了综述, 简单介绍了摩擦磨损数值模拟研究, 最后对其改性热固性树脂的摩擦机理进行总结以及对其研究趋势进行了展望。

1 石墨烯的表面修饰

石墨烯是单层碳原子以六元环形式组成的二维结构, 由于其片层之间具有强烈的 π - π 相互作用, 与其他介质的相互作用较弱, 易发生聚集和团聚, 使其在基体中的分散性较差。因此, 需要对石墨烯进行表面修饰。

1.1 非共价键修饰

石墨烯的非共价键修饰是利用其与修饰分子间弱的相互作用力 (π - π 相互作用、范德华力、氢键及静电相互吸引等) 而结合在一起的改性方式。该种修饰既能改善石墨烯在基体中的分散性, 避免过多集聚, 又能够使其保持原有的本征性能。Teng 等^[12] 通过原子转移自由基聚合制备了苊-聚甲基丙烯酸甘油酯(Py-PGMA), 利用 Py-PGMA 和石墨烯片间的物理吸附如 π - π 堆积, 得到非共价功能化石墨烯(Py-PGMA-GNS)。Uddin 等^[13] 用磺化聚醚醚酮非共价键功能化石墨烯(NFrGO), 使得石墨烯

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21506064); 华东理工大学博士后基金(2017M611477)

作者简介: 张明飞(1993-), 男, 硕士, 主要研究方向为环氧树脂的改性研究。

联系人: 易红玲, 女, 博士, 主要从事聚合物加工与改性研究。

在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中完全剥离,呈现优异分散性。

1.2 共价键修饰

即先使石墨烯氧化,让其表面和边缘带有大量的羧基、羟基和环氧基等反应性官能团,再以这些官能团为反应位点,引入修饰分子,通过化学反应形成稳定的共价键。此种化学修饰赋予其优异的性能,同时提高了石墨烯在基体中的分散性和相容性。Li 等^[14]使用两种硅烷偶联剂 GPTS 及 APTS 修饰氧化石墨烯(GO),得到功能化氧化石墨烯粒子(GPTS-GO 和 APTS-GO)。研究表明,改性 GO 在丙酮溶液具有优异的分散性,并能稳定保存若干天。

2 石墨烯/热固性树脂复合材料的制备方法

由于石墨烯在基体中的分散方式不同,制备方法主要分为原位聚合法、溶液插层法和熔融共混法。

2.1 原位聚合法

原位聚合法可有效改善纳米填料在聚合物中的分散性。将石墨烯均匀分散在聚合物单体或预聚体中,加入合适的引发剂,通过加热或者辐射等方式,将石墨烯表面上的官能团与聚合物单体或预聚体上的反应官能团发生聚合反应。Li 等^[15]将 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚丁二醇依次加入 GO 的 DMF 溶液中,分别在 80℃,N₂ 氛围下反应 2h,得到 GO/聚氨酯(GO/PU)预聚物,然后加入环氧树脂(EP)及固化剂,制备出 PU/GO/EP 复合材料。

2.2 溶液插层法

溶液插层法是在一种溶液体系中进行改性,该体系要求热固性树脂或预聚物可溶,将其溶解处理后,石墨烯在其中均匀分散,然后去除溶剂,制备复合材料。石墨烯由于堆垛层间存在较弱的层间作用力,所以可以很容易地分散在适当的溶液中,比如水、丙酮、三氯甲烷和四氢呋喃等。Li 等^[16]将制备的 GO 采用超声分散在去离子水中,形成一种黄色稳定的石墨烯水分散体,然后将其与呋喃树脂基体混合,待水蒸发完全,进一步制得 GO/呋喃树脂复合材料。

2.3 熔融共混法

熔融共混法是在一定条件下,通过双螺杆挤出机、密炼机和双辊捏合机等加工方式,利用剪切力和高温的作用,将石墨烯剥离后插入聚合物的分子链中,形成纳米复合材料的方法。Ribeiro 等^[17]在 80℃使用氧化锆滚筒的三辊研磨机将石墨烯与 EP

均匀混合,脱泡,固化,得到石墨烯/EP 复合材料。其中,加入 0.5%(wt,质量分数,下同)GO-四乙烯五胺(GO-TEPA),其复合材料热导率和杨氏模量分别提高了 103%和 72%。

3 石墨烯改性热固性树脂摩擦磨损性能研究

3.1 石墨烯/EP 复合材料

EP 由于可塑性强、介电性能好、收缩率小,同时具有优异的力学性能,使其广泛应用于航天航空和汽车等领域。但由于抗磨性能差,因此必须增强其磨损性能。

Shen 等^[18]采用原位聚合法制备 EP/GO 纳米复合材料,研究了 EP/GO 复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,GO 添加量为 0.05%时,可以显著降低 EP 的磨损率。当 GO 为 0.5%时,EP/GO 复合材料的磨损率比纯 EP 减小了 90%以上。与 SiO₂、TiO₂、Al₂O₃ 和 Si₃O₄ 等纳米填料相比,GO 填充量很低时复合材料就具有更好的耐磨损性能。

Saurin 等^[19]采用原位聚合法分别制备了石墨烯/EP(PG/EP)、离子液体/EP(IL/EP)、PG+IL/EP 复合材料,将纯 EP 与 3 种复合材料的摩擦磨损性能相互做了对比。结果发现,纯 EP 的摩擦系数达到 0.31,磨损率为 $8.1 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,而 3 种复合材料展现出较低的摩擦系数和磨损,其中 PG/EP 复合材料的磨损率最低,降低了 70%。

3.2 石墨烯/聚酰亚胺(PI)复合材料

PI 具有优良的热稳定性、力学性能和耐溶剂性能,但由于纯 PI 高度交联而质脆,在摩擦力作用下很容易产生微小的裂纹,这让其作为摩擦材料实际应用中有着很大的局限性。因此研发 PI 抗磨材料受到了工业和学术领域的广泛关注。

Liu 等^[20]采用原位聚合法将 GO 薄片均匀分散于苯乙炔基封端的热固性 PI 树脂中,制备了 PI/GO 复合材料。结果表明:GO 的添加,有效提高了 PI 树脂的摩擦磨损性能和热性能。当 GO 添加量为 3%时,PI/GO 复合材料的摩擦因数较纯 PI 树脂下降了 26.3%,磨损率降低 21.3%。这主要归因于加入石墨烯,在基体中形成了一种均匀的转移膜,增大了承受载荷的能力。Qin 等^[21]采用原位聚合法制备 PI/GO 复合材料,研究了 GO 添加量对复合材料摩擦性能的影响。当 GO 添加量为 1%时,摩擦系数达到最低为 0.27,比纯 PI 下降了 40%。而且磨损深度和磨损率均有所降低,其中磨损率在添加量为 0.25%时表现最低,为 $0.56 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$,

比纯 PI($2.30 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)降低了 76%。这是由于 GO 的加入提高了复合材料的力学性能以及在其表面形成了摩擦转移膜,减少了复合材料的变形和断裂,从而降低复合材料的磨损深度和磨损率。

3.3 石墨烯/不饱和聚酯(UP)复合材料

UP 具有优良的力学、电气性能和良好的成型加工性能,目前广泛应用于航空电连接器和汽车继电器等领域。但在温差大、循环应力作用下,材料出现磨损、形变等问题,大大影响元件的准确度和可靠性。因此,提高 UP 耐热耐磨是该类材料高性能化研究的主要方向之一。

Lei 等^[22]通过原位聚合法制备了 GO/UP 复合材料。研究了 GO 含量对 UP 复合材料摩擦磨损性能的影响,以及采用扫描电镜观察复合材料磨损面形貌变化,阐述其摩擦磨损机理。结果表明:当 GO 含量为 0.75% 时,GO/UP 复合材料的体积磨损率降低了 54.7%,随着 GO 含量的增加,摩擦磨损机理从粘着磨损和疲劳磨损转为粘着磨损和磨粒磨损。

Liu 等^[23]用硅烷偶联剂 KH550、KH570 改性 GO,制备 GO/UP、KH550-GO/UP 及 KH570-GO/UP 复合材料,研究了改性 GO 对复合材料耐磨性的影响。结果发现,KH550-GO/UP 与 GO/UP 的耐磨性相当,在 150℃ 时 KH570-GO/UP 的磨损质量分别比纯 UP、GO/UP 降低了 21.1%、17.0%,200℃ 时则分别降低了 23.4%、15.4%。

3.4 石墨烯/酚醛树脂(PF)复合材料

热固性 PF 具有高强度、优异的电绝缘性和良好的尺寸稳定性等优点,但其质脆,热稳定和抗氧化、磨损较弱。基于这些原因,研究 PF 复合材料增韧、耐磨成为热门话题。

Li 等^[24]通过水热合成法制备石墨烯- Fe_3O_4 ($\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$) 纳米粒子,通过溶液插层法和模压成型得到 PF/石墨烯- Fe_3O_4 /碳纤维(PF/ $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CF) 复合材料,研究了 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量对 PF/CF 复合材料摩擦性能和导电系数的影响。研究结果表明,当 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 含量为 2.0%,PF/ $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ /CF 复合材料的摩擦系数和磨损率均达到最低,且磨损率较 PF/CF 复合材料下降了 30.6%,这主要是 $\text{G}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 在复合材料表面形成了均匀的转移膜,承载了滑动表面大部分的负荷,体现了优异的耐磨性能。同时,复合材料的导热系数也达到最大,为 $1.67 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,相比 PF/CF 复合材料 $[1.54 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$,提高了 11.34%。

Ren 等^[25]通过活性自由基聚合反应应用四甲基

哌啉修饰聚苯乙烯(PS),然后接枝在 GO 上,采用原位聚合法将其与 PF 混合,制备 PS-GO/PF 复合材料。当 PS-GO 含量为 2% 时,复合材料的摩擦学性能达到最优。而复合材料的摩擦因数随着载荷的增加逐渐降低,随滑动速率的增加而升高,磨损率随载荷和滑动速率的变化与其摩擦因数保持一致。石墨烯自润滑作用、界面形成的转移膜、接枝聚合物与基体树脂间强作用力导致复合材料具有优异的耐磨性能。

3.5 石墨烯/氰酸酯树脂(CE)复合材料

CE 是一种具有良好介电性能、力学性能和热性能,耐化学腐蚀、收缩率低的工程塑料,被广泛应用于航空航天、高频印刷电路板和高温胶粘剂等许多领域。

Li 等^[26]采用溶液插层法将 GO 均匀分散在 CE/双马来酰亚胺(CE/BMI)基体树脂中,通过浇铸成型工艺制备了 CE/BMI/GO 复合材料。结果表明,GO 含量为 0.8% 时,复合材料获得最好的韧性和耐磨性。对比基体树脂,CE/BMI/GO 复合材料的摩擦系数和磨损率达到最低值,分别为 0.31×10^{-6} 和 $0.55 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,分别降低了 22.5% 和 77.6%。这主要是 GO 使得 CE/BMI/GO 复合材料在摩擦过程中形成了具有较高强度且均匀稳定的转移膜,阻止了材料本身与金属对偶环之间的直接接触,改善了转移膜与金属对偶环之间的附着,减轻了摩擦过程中转移膜的磨损,从而抑制了材料的转移,有效地改善了基体树脂的摩擦学性能。

Lin 等^[27]通过溶液插层法制备了氧化石墨烯片/CE(GONSs/CE) 复合材料。研究结果表明,GONSs 的加入有效提高了复合材料的摩擦学性能。当 GONSs 含量为 1.0% 时,GONSs/CE 复合材料的磨损率($3.86 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)比纯 CE 树脂($4.42 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)降低了 18.10%。并且通过扫描电镜分析发现,GONSs 含量不同,复合材料表现出不同的摩擦机制。当含量分别为 0%、0.5%、1.0% 和 1.25%,复合材料分别由疲劳磨损、犁沟磨损和磨粒磨损、轻微的粘着磨损、粘着磨损和磨粒磨损这样的摩擦机制发生着演变。

4 摩擦磨损的数值模拟研究

针对石墨烯改性热固性树脂的摩擦磨损研究大多处在实验研究,而对于摩擦磨损来说,实验研究仅仅反映了摩擦过程的起始和终止两种状态,关于摩擦磨损机理的实验分析研究大多都是基于体系磨损

的最终状态加以推测分析。摩擦磨损过程是动态变化过程,一般很难通过实验研究来观察其全过程的完整变化。而随着计算机技术的发展,依据摩擦学理论知识,采用计算机数值模拟可以对磨损过程中的动态变化进行解析,能够全面了解摩擦磨损过程的变化。Xie 等^[28]以离散单元法为基础,通过二维颗粒流程序(PFC2D)对聚四氟乙烯(PTFE)与 45# 钢摩擦副界面迁移过程进行数值模拟分析。分析结果表明:当 PTFE 与 45# 钢组成摩擦副时,PTFE 会在 45# 钢表面形成摩擦转移颗粒层。起初转移颗粒数目会逐渐增大,然后随着转移颗粒层的形成与完整,转移颗粒数将趋于一个定值且保持动态平衡。Ozaki 等^[29]依据连续介质理论,通过有限元方法研究了在弹性材料发生宏观粘着-滑动运动转移之前所产生的摩擦滑动现象。Li 等^[30]通过分子动力学数值模拟,研究了石墨烯作为增强体加入聚合物复合材料对其力学和摩擦学性能的影响。结果表明,石墨烯的加入导致复合材料的杨氏模量、剪切模量及硬度分别增大了 150%、27.6% 和 35%;平均摩擦系数和磨损率分别降低了 35% 和 48%,并通过石墨烯与聚合物基体间相互作用、聚合物分子链的夹角、化学键以及动能对其结果进行了解释。

5 结语与展望

热固性树脂由于特有的性质,应用于多个领域,其摩擦磨损性能得到改善将会使热固性树脂在摩擦材料领域得到广泛应用。石墨烯具有高导热性、高强度和高硬度等优异性能,可以作为热固性树脂的优良填料。正是由于这些优异性能,石墨烯的填充改性有效地提高了热固性树脂的摩擦磨损性能。其一,石墨烯的加入有效提高了热固性树脂的力学性能,在摩擦过程中起到承载作用阻止了材料裂纹扩展和脆性断裂的现象,进而改变材料的磨损机制;其二,石墨烯的加入可有效传输在磨损过程中所产生的摩擦热,避免了因材料表面温度过高对材料结构产生的破坏;其三,石墨烯的加入容易在材料和金属对偶面上形成连续的转移膜,起到润滑作用,从而降低了材料的磨损。为了让石墨烯改性热固性树脂复合材料作为摩擦材料在各个领域上得到更好的应用和发展,其摩擦磨损过程中的动态变化还有待于进行细致地研究以及建立相应的理论模型,通过模型模拟对复合材料摩擦磨损行为进行深入探讨。

参考文献

[1] Alsaleh M H, Irshidat M R. Effect of viscosity reducing agent

on the properties of CNT/epoxy nanocomposites[J]. Journal of Polymer Engineering, 2015, 36(4): 407-412.

- [2] Chen Z, Yan H, Liu T, et al. Improved mechanical and tribological properties of bismaleimide composites by surface-functionalized reduced graphene oxide and MoS₂ coated with cyclotriphosphazene polymer[J]. Rsc Advances, 2015, 5(118): 97883-97890.
- [3] Dong X, Zhang Z, Yuan L, et al. Significantly improving mechanical, thermal and dielectric properties of cyanate ester resin through building a new crosslinked network with unique polysiloxane@polyimide core-shell microsphere[J]. Rsc Advances, 2016, 6(47): 40962-40969.
- [4] Liu C, Wang Z, Huang Y A, et al. One-pot preparation of unsaturated polyester nanocomposites containing functionalized graphene sheets via a novel solvent-exchange method[J]. Rsc Advances, 2013, 3(44): 22380-22388.
- [5] Nash N H, Young T M, Mcgrail P T, et al. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites-a review[J]. Materials & Design, 2015, 85: 582-597.
- [6] Wu Y, Zeng M, Xu Q, et al. Effects of glass-to-rubber transition of thermosetting resin matrix on the friction and wear properties of friction materials[J]. Tribology International, 2012, 54(1): 51-57.
- [7] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-91.
- [8] Ghosh S, Calizo I, Teweldebrhan D, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(15): 151911-151911-3.
- [9] Wang F, Drzal L T, Yan Q, et al. Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(3): 1082-1093.
- [10] Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [11] Nine M J, Cole M A, Tran D N H, et al. Graphene: a multipurpose material for protective coatings[J]. Journal of Materials Chemistry A Materials for Energy & Sustainability, 2015, 3(24): 12580-12602.
- [12] Teng C C, Ma C C M, Lu C H, et al. Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites[J]. Carbon, 2011, 49(15): 5107-5116.
- [13] Uddin M E, Layek R K, Kim H Y, et al. Preparation and enhanced mechanical properties of non-covalently-functionalized graphene oxide/cellulose acetate nanocomposites[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 90: 223-231.
- [14] Li Z, Wang R, Young R J, et al. Control of the functionality of graphene oxide for its application in epoxy nanocomposites[J]. Polymer, 2013, 54(23): 6437-6446.
- [15] Li Y, Pan D, Chen S, et al. In situ polymerization and mechani-

- cal, thermal properties of polyurethane/graphene oxide/epoxy nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2013, 47(9): 850-856.
- [16] Li C, Li S, Yan S. Facile and green preparation of biobased graphene oxide/furan resin nanocomposites with enhanced thermal and mechanical properties[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6.
- [17] Ribeiro H, Silva W M D, Neves J C, et al. Multifunctional nanocomposites based on tetraethylenepentamine-modified graphene oxide/epoxy [J]. *Polymer Testing*, 2015, 43: 182-192.
- [18] Shen X J, Pei X Q, Fu S Y, et al. Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content[J]. *Polymer*, 2013, 54(3): 1234-1242.
- [19] Saurín N, Sanes J, Bermúdez M D. Effect of graphene and ionic liquid additives on the tribological performance of epoxy resin [J]. *Tribology Letters*, 2014, 56(1): 133-142.
- [20] Liu H, Li Y, Wang T, et al. In situ synthesis and thermal, tribological properties of thermosetting polyimide/graphene oxide nanocomposites[J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47(4): 1867-1874.
- [21] Qin S, Chen C, Cui M, et al., Facile preparation of polyimide/graphene nanocomposites via an in situ polymerization approach[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(5): 3003-3011.
- [22] Lei Y, Jian L, Lu F, et al. Property study of graphene oxide/unsaturated polyester in-situ composite[J]. *Insulating Materials*, 2012, 45(5): 5-8.
- [23] Liu H S, Jian L V, Lei Y, et al. Study on the properties of modified graphene oxide/unsaturated polyester composites [J]. *Thermosetting Resin*, 2015, 30(2): 35-41.
- [24] Li H L, Jin L, Dong J L, et al. Tribological performance and thermal conductivity of graphene-Fe₃O₄/poly (phenol-formaldehyde resin) hybrid reinforced carbon fiber composites[J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(65): 60200-60205.
- [25] Ren G, Zhang Z, Zhu X, et al. Influence of functional graphene as filler on the tribological behaviors of nomex fabric/phenolic composite[J]. *Composites Part A Applied Science & Manufacturing*, 2013, 49(6): 157-164.
- [26] Li P, Li T. Preparation and properties of cyanate resin/bismaleimide/graphene oxide composite [J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(5): 6-9.
- [27] Lin Q, Qu L, Lü Q, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/cyanate ester resin composites[J]. *Polymer Testing*, 2013, 32(2): 330-337.
- [28] Xie T, Yang H P, Zhou Z H, et al. Numerical simulation of the transfer process at tribo-interface of polymer/metal[J]. *Tribology*, 2014, 34(2): 140-145.
- [29] Ozaki S, Inanobe C, Nakano K. Finite element analysis of precursors to macroscopic stick-slip motion in elastic materials: analysis of friction test as boundary value problem[J]. *Tribology Letters*, 2014, 55(1): 151-163.
- [30] Li Y, Wang S, Wang Q. A molecular dynamics simulation study on enhancement of mechanical and tribological properties of polymer composites by introduction of graphene[J]. *Carbon*, 2017, 111: 538-545.

收稿日期: 2017-06-07

修稿日期: 2017-10-18

(上接第 7 页)

- [12] 龙沁, 周大利, 张翔, 等. 硅烷偶联剂制备及对磷灰石-硅灰石生物玻璃陶瓷的表面改性[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(5): 948-952.
- [13] 刘波, 李花, 黄世强. 硅烷偶联剂改性聚硅氧烷乳液的合成及性能研究[J]. *有机硅材料*, 2015, 29(6): 469-473.
- [14] 肖月, 刘斌, 王健平, 等. 两种偶联剂改性纳米二氧化硅可影响树脂基托的力学性能[J]. *中国组织工程研究*, 2012, 16(25): 4601-4604.
- [15] 张斐, 李保山. 硅烷偶联剂改性空心 SiO₂ 纳米球对纯丙乳液性能的影响[J]. *涂料工业*, 2013, 43(8): 35-41.
- [16] 张斐. 硅烷偶联剂改性空心 SiO₂ 纳米球对纯丙乳液性能的影响研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [17] 朱子沛, 汤旭, 何其, 等. 基于硅烷偶联剂表面改性制备 Al₂O₃/PVDF 杂化膜[J]. *化工进展*, 2017, 36(2): 652-657.
- [18] 杨伟柯, 张明慧, 郑旭明. KH-570 改性纳米 Cu₂O 及其在聚酯中的分散性[J]. *现代纺织技术*, 2015, 23(4): 9-12.
- [19] 赵阳, 张永明, 苗宗成. 基于硅烷偶联剂表面改性 PF/CCTO 介电复合材料的制备[J]. *合成树脂及塑料*, 2017, 34(2): 42-45.
- [20] Salarizadeh P, Javanbakht M, Pourmahdian S, et al. Surface modification of Fe₂TiO₅ nanoparticles by silane coupling agent: synthesis and application in proton exchange composite membranes[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 472: 135-144.
- [21] 桑亚非, 赫玉欣, 张丽, 等. 长链硅烷偶联剂对多壁碳纳米管表面改性研究[J]. *化工新型材料*, 2017, 45(3): 69-71.
- [22] Cheng G, Luo J, Qian J, et al. Surface modification of nano-TiN by using silane coupling agent[J]. *Materials Science-Poland*, 2014, 32(2): 214-219.
- [23] 吕灏, 管俊芳, 程飞飞, 等. 硅烷偶联剂改性绢云母补强丁苯橡胶的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(1): 139-143.
- [24] 杜高翔, 左然芳, 梅乐夫, 等. 硅烷偶联剂改性硅藻土及其对天然橡胶/丁苯橡胶补强效果的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(s1): 412-417.
- [25] Xu P, Yan X, Cong P, et al. Silane coupling agent grafted graphene oxide and its modification on polybenzoxazine resin[J]. *Composite Interfaces*, 2016, 24(7): 635-648.
- [26] Zhu D, Nai X, Lan S, et al. Surface modification of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers using a silane coupling agent by dry process[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 390: 25-30.
- [27] 王念怡. 硅烷偶联剂改性氢氧化镁及其在 EVA 中的应用[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2014.
- [28] 魏强, 王伟宏. KH550 改性酚醛树脂层压板电绝缘性能的研究[J]. *林业工程学报*, 2017, 2(1): 30-35.
- [29] 俞振海, 卢哈锋, 梁锦, 等. 硅烷偶联剂对氢氧化镁表面改性及其在聚丙烯中的应用[J]. *无机盐工业*, 2010, 42(2): 12-14.

收稿日期: 2017-06-12

修稿日期: 2017-08-10