

文章编号: 1005- 8893 (2006) 04- 0060- 05

纳米 SiO₂ 表面改性及其应用*

黄 勇¹, 巫 峡², 曹云峰², 孙小强¹, 陈海群¹

(1. 江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213164; 2. 常州光辉化工有限公司, 江苏 常州 213016)

摘要: 纳米 SiO₂ 粒子具有极大的比表面积和表面能, 因而极易团聚, 致使其在应用中无法发挥纳米粒子的优异性能, 通过对纳米粒子表面改性可改善这一状况。纳米粒子表面改性的方法有: 酯化法、偶联剂法、表面活性剂法、接枝聚合法、高能法等。改性后的纳米 SiO₂, 因其独特的物理、化学、光学等性能在功能材料、塑料、橡胶、涂料及生物医药等方面得到广泛的应用。

关键词: 纳米二氧化硅; 团聚; 表面改性

中图分类号: TQ 050. 421 文献标识码: A

Surface Modification and Application of Nano- SiO₂

HUANG Yong¹, WU Xia², CAO Yun-feng², SUN Xiao-qiang¹, CHEN Hai-qun¹

(1. Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Changzhou Guanghui Chemical Co., Ltd, Changzhou 213016, China)

Abstract: The nano- SiO₂ particles with great specific surface area and surface energy are very easy to aggregate, and the aggregated particles were hard to exert its excellent performance in use. To modify onto the surface of nano- SiO₂ could improve its condition. The means are as followings: esterifying agent modification, coupling agent modification, surfactant modification, graft polymerization modification, high power modification and so on. After modification, the nano- SiO₂ would have some particular physical, chemical, optical performance, so it was widely used in many fields, such as functional materials, plastics, rubbers, paints, biomedicine, etc.

Key words: nano- SiO₂; aggregate; surface modification

纳米粒子具有比表面积大、表面结合能极强等特点, 粒子之间可通过隧道效应、电荷转移, 以及分子间氢键、静电等方式相互作用, 致使纳米粒子极易团聚而不能发挥其优异性能^[1], 纳米粒子的团聚问题已成为其应用中的瓶颈。

纳米粒子的表面改性是指通过物理、化学等方法对纳米粒子表面进行处理, 使纳米粒子表面的活性羟基和不饱和悬空键与改性剂分子间的结合力增强, 有效地降低纳米粒子的表面结合能, 从而实现

纳米粒子的分离^[2]。

纳米 SiO₂ 是一种白色无定型粉末, 其表面可能存在 3 种羟基: 孤立的自由羟基; 相互形成氢键的缔合羟基; 两个羟基连在一个硅原子上的羟基^[3]。常规的纳米 SiO₂ 因极易团聚, 而影响到其性能的发挥^[4]。纳米 SiO₂ 粒子表面大量的羟基及不饱和悬空键的存在又为其表面改性提供了有利条件, 通过与纳米 SiO₂ 表面的硅羟基和不饱和键的反应可在纳米粒子表面引入各种活性基团, 并使其

* 收稿日期: 2006- 03- 27

基金项目: 江苏省科技厅高技术研究资助项目 (BG2002015); 常州市科技局科技攻关资助项目 (CE2004021)

作者简介: 黄勇 (1976-), 男, 江苏启东人, 硕士研究生; 联系人: 陈海群。

物化性能和应用性能得到改善。

1 纳米 SiO₂ 表面改性方法

1.1 化学法改性纳米 SiO₂

1.1.1 醇、酸改性纳米 SiO₂

醇、酸类化合物可与纳米 SiO₂ 表面含有的大量羟基及不饱和键发生化学反应, 使纳米粒子表面链接有机基团, 从而提高纳米粒子与有机物的相容性^[5]。

Fuji M.^[6] 等用一系列醇改性纳米 SiO₂, 发现链长在 8 个碳以上的伯醇可使纳米 SiO₂ 憎水性明显提高, 8 个碳以下的醇只有在接枝率大于 20% 时才能使纳米 SiO₂ 完全转变为憎水性。王宏新^[7] 等用十二酸在高压下对纳米 SiO₂ 进行改性, 并与用硅烷偶联剂、醇改性的纳米 SiO₂ 作比较, 发现十二酸改性的纳米 SiO₂ 疏水亲油性能明显优于后者。

1.1.2 表面活性剂改性纳米 SiO₂^[8]

表面活性剂可以在粒子间建立一个能垒以抵抗团聚的发生。此改性法的主要缺点是表面活性剂与无机微粒之间作用力较弱, 容易从无机微粒表面脱落。

表面活性剂改性纳米 SiO₂ 的主要方式为: ①物理吸附, 其吸附机理大致为以下几种: 离子交换吸附, 离子对吸附, 氢键吸附, π 电子极化吸附, London 引力 (色散) 吸附, 慎水作用吸附。②化学反应, 表面活性剂中的反应基团与粒子表面活性基团反应, 形成新的化学键, 以达到对粒子表面进行修饰和改性的目的。

左美祥^[9] 等人利用丙二醇或聚醋酸乙烯等对纳米 SiO₂ 粒子进行分散处理, 并对传统涂料进行改性, 很好地解决了纳米 SiO₂ 在涂料中分散性问题, 使涂料的触变性、抗老化性等得到了增强。

1.1.3 偶联剂改性纳米 SiO₂

采用偶联剂改性纳米 SiO₂ 也可以解决纳米粒子与有机体亲和性差的问题。一般偶联剂分子必须具备两种基团: 能与纳米 SiO₂ 粒子表面羟基进行反应的极性基团和与有机物有反应性或相容性的有机官能团。常用的偶联剂有如下几种:

(1) 硅烷偶联剂: 有机硅烷偶联剂是目前应用最多、用量最大的偶联剂, 对于表面具有羟基的无机纳米粒子最有效。Jesionowski T.^[10] 等分别使用巯基硅烷、乙烯基硅烷和氨基硅烷偶联剂对 SiO₂ 进行了表面处理。分析表明, 经前两者处理后的纳

米粒子疏水性比氨基硅烷偶联剂处理的效果要好, 粒子之间的团聚也明显减弱。

当纳米 SiO₂ 采用具有非极性有机官能团的硅烷偶联剂改性时, 其表面具有很好的疏水性, 通常被用于涂料等高分子材料中, 改性纳米粒子能够很好地被涂料浸润, 还可改善其在涂料中悬浮性、触变性、防腐性、及粉末物料流动性等^[11]。

(2) 钛酸酯偶联剂: 这一类偶联剂对许多无机粒子有良好的改性效果。经钛酸酯偶联剂改性的纳米 SiO₂ 在涂料中的分散性、悬浮性和储藏稳定性均得到改善, 还提高了涂膜的附着力和固含量, 且具有阻燃、耐腐蚀、增加粘结力和催化其固化过程等功效。

(3) 其它偶联剂: 常用的偶联剂有铝酸酯偶联剂、锆铝酸酯偶联剂、铝钛复合偶联剂、稀土偶联剂、硬脂酸类偶联剂、磷酸酯类偶联剂等^[12]。

1.1.4 聚合物包覆改性纳米 SiO₂

(1) 接枝聚合改性法

纳米 SiO₂ 粒子在涂料及高分子材料中的分散性对基材的性能有很大的影响^[13]。纯粹的纳米 SiO₂ 粒子与高分子体系亲和性差, 故团聚严重, 分散极为困难。偶联剂改性的纳米 SiO₂ 粒子其表面接枝率较低, 在高粘度的基料中比普通填料略好。

纳米 SiO₂ 粒子表面接枝聚合改性可有效地提高其表面的接枝率。其机理是利用自由基聚合反应将高分子链连接到纳米 SiO₂ 表面高活性点上, 这样既可防止颗粒的团聚, 又增加了无机相在有机相中的分散性^[14~17]。

一类首先将具有活性端基的化合物通过化学键合作用接枝到纳米 SiO₂ 表面的活性点上, 然后高活性聚合物单体在引发剂作用下在粒子表面发生聚合反应, 制得接枝聚合的纳米粒子。Subokawa T.^[18] 等人以 γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷和 N- 苯基- γ - 氨基丙基三乙氧基硅烷处理纳米 SiO₂, 在其表面引入氨基后, 分别与聚 (异丁基乙烯醚)、聚 (2- 甲基- 2- 噁唑啉) 活性聚合物反应, 制得相对分子量可控、粒径分布窄的聚合物层包覆的改性纳米粒子。

一类是直接于纳米 SiO₂ 表面引入过氧化物类或偶氮类引发剂, 引发聚合物接枝聚合。Subokawa T.^[19] 等人利用过氧化物类引发剂特丁基过氧化氢、二异丙苯过氧化氢, 直接与纳米 SiO₂ 表面活性基团反应, 并引发甲基丙烯酸甲酯

(MMA)、苯乙烯 (St) 及乙烯基吡啶 (NVC) 等活性单体的表面接枝聚合, 得到 PMMA-SiO₂、PSt-SiO₂、PNVC-SiO₂, 其接枝率约为 45%~50%。Subokawa T.^[20] 又将偶氮类衍生物如偶氮二-4-氰基戊酸 (ACPA) 用自由基接枝聚合、光致接枝法引入纳米 SiO₂ 表面, 引发甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等在其表面接枝聚合, 得到 PMMA-SiO₂、PSt-SiO₂ 等改性纳米粒子。其中光致接枝法的接枝率可分别高达 112% 和 176%, 明显优于自由基接枝聚合。

还有在纳米 SiO₂ 粒子表面引入含有烯基、环氧基等活性基团, 再与其他单体发生共聚可获得接枝聚合改性的纳米 SiO₂ 粒子。

沈新璋^[21] 等首先用甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷处理纳米 SiO₂ 粒子表面, 在粒子表面引入可聚合的碳碳双键, 然后以甲基丙烯酸为单体, 在其表面进行原位聚合反应, 得到了表面改性的纳米 SiO₂ 粒子。改性后的 SiO₂ 几乎完全分散于有机相, 其表面上水的接触角为 105°。结果显示改性后的纳米 SiO₂ 具有极强的亲油性。

(2) 乳液聚合改性法

第一类是无皂乳液聚合。此法是在水相中直接加入纳米 SiO₂ 粒子、活性单体和引发剂进行无皂乳液聚合, 制得的改性纳米 SiO₂ 粒子具有粒径分布均匀和粒子表面比较“洁净”的特点。张超灿^[22] 等人采用无皂乳液聚合对纳米 SiO₂ 进行表面改性, 改性后的纳米 SiO₂ 与聚丙烯酸酯乳液复合配成纳米外墙涂料, 结果表明涂膜的拉伸强度、断裂延伸率和表面硬度等力学性能得到了提高。

第二类是微乳液聚合。微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂、油类和水在合适的比例下自发形成的热力学稳定、各向同性、低黏度、外观透明或半透明的分散体系。微乳液聚合能使所有纳米粒子包覆聚合物且易于控制微粒大小和分布, 因而在对纳米粒子进行包覆处理时具有潜在的优势^[23]。

郭润德^[24] 等人用水溶性聚合物——羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 预包装的纳米 SiO₂ 粒子作种子, 用过硫酸钾 (KPS) 作引发剂, 进行聚丙烯酸酯的微乳液聚合, 实验获得了较好的包覆比例, 结果表明 HPMC 的用量对聚合体系的稳定性有较大影响。

1.2 纳米 SiO₂ 制备、改性同步法

采用同步改性法, 即在溶胶-凝胶法制备纳米

SiO₂ 粒子的过程中加入有机改性剂, 或将制备的硅溶胶直接加入到需要改性的有机体系中, 此时生成的纳米粒子粒径小, 表面能极强, 促使纳米粒子与有机体系中的有机链结合。这种方法可有效地避免粒子在改性前可能发生的团聚^[25]。

毋伟^[26] 等人采用同步改性法对以溶胶-凝胶法制备的纳米 SiO₂ 粒子的特性和应用性能进行研究, 实验显示同步改性法改善了纳米 SiO₂ 的分散性, 使纳米 SiO₂ 的粒径减小, 分布更均匀, 并保持了纳米 SiO₂ 的晶体结构和体相成分。

1.3 无机物改性纳米 SiO₂

无机物包覆的核-壳型纳米复合粒子赋予纳米材料许多优异性能。纳米 SiO₂ 粒子分散在水溶液中, 可以吸附无机物在其表面形成包覆, 或通过粒子表面功能基团引发反应将其包覆^[27]。

Ohmori C.^[28] 等人采用沉淀吸附法, 成功地在纳米 SiO₂ 表面包覆上纺锤型的 α-Fe₂O₃ 纳米粒子。以同样的方法还制备了单分散亚微米级氧化钡包覆的纳米 SiO₂ 粒子的球形核-壳型复合粒子。Loxley A.^[29] 等人将钛氧烷水解的 TiO₂ 单分子层包覆在纳米 SiO₂ 粒子上, 其核壳厚度仅为 7 nm, 通过控制钛氧烷与水的比例, 并采用乙醇稀释反应物混合物可有效控制其表面包覆层的厚度。

1.4 其他改性方法

超声波是制备核-壳型复合纳米 SiO₂ 粒子选择之一, 主要是利用超声震荡较大幅度地弱化纳米粒子间的团聚能。如在室温条件下, 超声波辐射醋酸锌、硫代乙酰胺和 SiO₂ 溶胶的混合液, 反应后纳米 ZnO 粒子 (1~5 nm) 以单层或纳米团簇状态凝集在纳米 SiO₂ 溶胶粒子表面^[30]。

高能改性法是利用微波、等离子体等对纳米 SiO₂ 表面进行改性。采用高能处理的方法, 可使化学法难以引发的结合羟基产生具有引发活性的活性基团, 进而引发改性剂在其表面反应。

钱晓静^[31] 等人用正辛醇在微波辐射下对纳米 SiO₂ 进行表面改性, 实验结果显示, 改性纳米 SiO₂ 粒子在亲油性、表面接枝率等方面均比用常规法、高压法制得的产品要好。

2 改性纳米 SiO₂ 的应用

2.1 在硅橡胶中的应用

硅橡胶的主链由无机硅氧键组成, 侧基为烃类

有机基团,因而具有极好的低温性能和耐热、耐老化性能。但是,由于其分子间作用力弱,机械强度极差,不填充补强填料的硅橡胶几乎没有使用价值^[32]。

纳米 SiO₂ 表面存在大量的活性羟基,有利于和偶联剂的一端发生反应,而偶联剂另一端可与硅橡胶有机大分子发生作用,使得纳米 SiO₂ 粒子在硅橡胶中以交联中心的形式存在,提高了分子间的键合力,还可以基本消除结构化效应,并大大改善与硅橡胶表面的湿润性和分散性,提高胶料中补强填料用量,以达到提高力学性能的目的^[33, 34]。

2.2 在涂料中的应用

在涂料中添加了改性纳米 SiO₂ 粒子后,可使涂料的附着力、抗冲击、柔韧性等性能得到提高,还可以提高涂料的耐老化、耐腐蚀、抗辐射性能。复旦大学的研究人员通过共混法及原位聚合法制备了改性 SiO₂/高固体成分丙烯酸纳米复合涂料,实验表明制得的涂膜的摆杆硬度、显微硬度、杨氏模量、耐磨性和耐刮伤性等方面均有所增强^[35]。此外,纳米改性涂料还可能呈现出自清洁、抗静电、隐身吸波、阻燃等特殊性能。

2.3 在塑料中的应用

纳米材料可对塑料起到增韧、增强的效果,还可改善塑料的抗老化性。当用二甲基硅烷处理的 SiO₂ (粒径 14 nm) 体积分数为聚乙烯的 4% 时,采用了浇注成模的方法制备了 SiO₂/PE 复合材料,该复合材料的拉伸强度约为基材的 2 倍。填充聚丙烯复合材料时,材料的模量和强度均有所提高,韧性也显著改善^[36]。

2.4 在密封胶、胶粘剂中的应用

密封胶和胶粘剂对产品粘度、流动性、固化速度等均有很高的要求。将经过有机改性纳米 SiO₂ 粒子加入到密封胶、胶粘剂中,纳米 SiO₂ 粒子的分散性和相容性得到了改善,改性纳米 SiO₂ 在密封胶中以网络结构形式存在,有效抑制了胶体的流动,有助于粘结效果的提高^[37]。

2.5 在生物医药领域中应用

由于改性纳米 SiO₂ 具有无毒无害、易分散等特点,在生物医药领域得到广泛的应用。Csogor Z^[38] 等人基于纳米 SiO₂ 无毒无害的特点,对纳米

SiO₂ 进行表面改性,制得一种全新 DNA 载体,并成功地将 DNA 输送到特殊的细胞核内部,此项研究为其在基因治疗方面展现了广阔的前景。

2.6 在其他方面的应用

纳米 SiO₂ 粒子表面以凸凹不平的原子台阶形式存在,增加了化学反应的接触面,为其表面负载其他纳米金属催化剂提供了条件。纳米 SiO₂ 粒子还具有高扩散性、低烧结性、熔点降低等特性,是润滑材料的优良添加剂。而改性后的纳米 SiO₂ 粒子极易分散于润滑材料,还可以对摩擦界面进行一定的填补和修复,起到抗磨作用^[39]。

3 结束语

纳米 SiO₂ 粒子由于具有高比表面积、高表面能,因而极易团聚,其优良特性也随着团聚的加剧而消失。对纳米 SiO₂ 粒子进行适当的表面改性可有效阻断在高表面能作用下的团聚现象,可继续保持纳米 SiO₂ 粒子的特有性能,从而拓展了纳米 SiO₂ 的应用领域。

在高分子材料领域中,改性纳米 SiO₂ 粒子既保持了纳米材料优异特性,又增强其在高分子基材中的相容性和分散性;同时,改性纳米 SiO₂ 在生物医药、光电磁、催化剂等领域的应用也得到普遍的关注。由于纳米材料表面处理技术复杂,成本高,以及在不同的应用领域往往需要不同的改性方法,这为改性纳米 SiO₂ 的工业化推广带来诸多不便,需要不断探索更简便、更有效的改性方法,从而更广泛地推进纳米 SiO₂ 的应用。

参考文献:

- [1] Ren J, Lu S. Research on the Composite Dispersion of Ultra Fine Powder in the Air [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 69 (1-3): 204-209.
- [2] 徐国财, 张立德. 纳米复合材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] 毋伟, 陈建峰, 邵磊, 等. 聚合物接枝改性超细 SiO₂ 表面状况及形成机理 [J]. 北京化工大学学报, 2003, 30 (2): 1-4.
- [4] Tsubokawa N. Surface Grafting of Polymers onto Particles [J]. Journal of Japanese Society Color and Materials, 1998, 22 (71): 656-659.
- [5] Fuji M, Ueno S. Surface Structural Analysis of Fine Power Modified with Butyl Alcohol [J]. Colloid and Polymer Science, 2000, 278 (1): 30-36.

- [6] Fuji M, Takei T. Wettability of Fine Silica Power Surface Modified with Several Normal Alcohols [J]. Colloids and Surfaces A, 1999, 154 (1-2): 13-24.
- [7] 王宏新, 陆路德, 杨绪杰, 等. 纳米 SiO₂ 改性紫外光固化树脂涂料 [J]. 南京理工大学学报, 2005, 29 (3): 323-325.
- [8] 李玲. 表面活性剂与纳米技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] 左美祥, 黄志杰, 张玉敏, 等. 纳米 SiO₂ 在涂料中的分散及改性作用 [J]. 现代涂料与涂装, 2001, 2 (1): 1-3.
- [10] Jesionowski T, Krysztofkiwicz A. Influence of Silane Coupling Agents on Surface Properties of Precipitated Silica [J]. Applied Surface Science, 2001, 172 (1-2): 18-32.
- [11] 霍斯特·费尔什. AEROSIL R972 二氧化硅在涂料中的特殊效应 [J]. 涂料工业, 1997, (1): 36-38.
- [12] 曾志强, 萧小月. Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 薄膜的表面改性-偶联剂反应 [J]. 材料研究学报, 1999, 13 (2): 125-127.
- [13] 金日光, 华幼卿. 高分子物理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1991.
- [14] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, et al. Structure-property Relationships of Irradiation Grafted Nano-inorganic Particle Filled Polypropylene Composites [J]. Polymer, 2001, 42 (1): 167-183.
- [15] Rong M Z, Zhang M Q, Wang H B, et al. Surface Modification of Magneticmetal Nanoparticles through Irradiation Graft Polymerization [J]. Applied Surface Science, 2002, 200 (1-4): 76-93.
- [16] Rong M Z, Zhang M Q, Shi G, et al. Graft Polymerization onto Inorganic Nanoparticles and its Effect on Tribological Performance Improvement of Polymer Composites [J]. Tribology International, 2003, 36 (9): 697-707.
- [17] Qiao Z P, Xie Y, Zhu Y J, et al. Synthesis of PbS/Poly (Vinylacetate) Nanocomposites by γ -Irradiation [J]. Materials Science and Engineering B, 2000, 77 (2): 144-146.
- [18] Tsubokawa N, Yoshikawa S. Grafting of Polymers with Controlled Molecular Weight onto Ultrafine Silica Surface [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33 (3): 581-586.
- [19] Tsubokawa N, Shirai Y, Tsuchida H, et al. Photografting of Vinyl Polymers onto Ultrafine Inorganic particles: Photopolymerization of Vinyl Monomers Initiated by Azo Groups Introduced onto these Surface [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32 (12): 2327-2332.
- [20] Shirai Y, Kawatsura K, Tsubokawa N, et al. Graft Polymerization of Vinyl Monomers from Initiating Groups Introduced onto Polymethylsiloxane Coated Titanium Dioxide Modified with Alcoholic Hydroxyl Groups [J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 36 (4): 217-224.
- [21] 沈新璋, 金名惠. 甲基丙烯酸对纳米 SiO₂ 微粒表面的原位聚合改性 [J]. 应用化学, 2003, 20 (10): 1003-1005.
- [22] 张超灿, 汤先文, 单松高, 等. 纳米 SiO₂ 复合聚丙烯酸酯乳胶漆涂料涂膜的性能研究 [J]. 胶体与聚合物, 2003, 21 (3): 1-4.
- [23] 陈龙武, 甘礼华, 岳天仪. 微乳液反应法制备氧化铝超微粒粒 [J]. 高等学校化学学报, 1995, 16 (1): 13-16.
- [24] 邬润德, 童筱莉, 王锐兰. ACR 原位乳聚包覆 HPMC 处理的纳米 SiO₂ 溶胶研究 [A]. 全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集 [C]. 北京: 中国材料研究学会, 2003.
- [25] 白红英, 贾梦秋, 毋伟, 等. 纳米 SiO₂ 的原位改性及在耐热涂料中的应用 [J]. 表面技术, 2003, 32 (6): 59-62.
- [26] 毋伟, 陈建峰, 李永生, 等. 溶胶-凝胶法纳米 SiO₂ 原位改性研究 [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13 (1): 41-45.
- [27] Templeton A C, Wueling W R, Murray R W. Monolayer-Protected Cluster Molecules [J]. Accounts of Chemical Research, 2000, 33 (1): 27-36.
- [28] Ohmori C, Matijevic T R, Kaiser T. Surface Modification of MoSe₂ in Solution Using a Combined Technique of Scanning [J]. Colloids Polymer Science, 1998, 14 (21): 6287-6290.
- [29] Loxley A, Vincent B. Fabrication of Asymmetrically Coated Colloid Particles by Microcontact Printing Techniques [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 208 (1): 49-62.
- [30] Marinakos S M, Novak J P, Brousseau L C. Current Chemistry: Generation of Complex Colloids by Polyelectrolyte-Assisted Electrostatic Self-Assembly [J]. Journal of the American Chemical Society, 1999, 11 (1): 34-37.
- [31] 钱晓静, 刘孝恒, 陆路德, 等. 辛醇改性纳米 SiO₂ 表面的研究 [J]. 无机化学学报, 2004, 20 (3): 335-340.
- [32] 高伟, 汪倩, 杨始燕, 等. 碳酸钙与碳化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用 [J]. 高分子学报, 2000, (1): 1-4.
- [33] Shang S W, Williams J W, Soderholm K J M, et al. Work of Adhesion Influence on the Properties of Silica Filled Polymer Composites [J]. Journal of Material Science, 1995, (30): 7324-7334.
- [34] 邱明伟, 张丽新, 何世禹, 等. 纳米 SiO₂ 对有机硅树脂增强加成型硅橡胶性能的影响 [J]. 合成橡胶工业, 2006, 29 (3): 220-222.
- [35] 周树学, 武利民, 顾广新, 等. 改性纳米 SiO₂ 对高固体分丙烯酸酯聚氨酯涂料性能的影响 [J]. 机械工程材料, 2004, 28 (2): 41-43.
- [36] 吴春蕾, 章明秋, 容敏智, 等. 低填充 SiO₂/聚丙烯纳米复合材料的拉伸特性 [J]. 材料工程, 2001, (5): 30-33.
- [37] 张密林, 丁立国, 景晓燕, 等. 纳米二氧化硅的制备、改性与应用 [J]. 化学工程师, 2003, 99 (6): 11-15.
- [38] Csogor Z, Nacken M, Sameti M, et al. Modified Silica Particles for Gene Delivery [J]. Materials Science and Engineering, 2003, 23 (1): 93-97.
- [39] Wang Q H, Xue Q J, Shen W C. The Friction and Wear Properties of Nanometer SiO₂ Filled Polyetheretherketone [J]. Tribology International, 1997, 30 (3): 193-197.