

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.05.026

纳米二氧化硅在 PA6/EVAC 共混物中的分布

张永^{1,2,3}

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 2. 上海工程塑料功能化工程技术研究中心, 上海 201714;

3. 金发科技股份有限公司企业技术中心, 广州 510663)

摘要:采用熔融共混方法,在 240℃下制备了不同纳米二氧化硅(SiO₂)含量的尼龙 6(PA6)/ 乙烯-乙酸乙酯塑料(EVAC)共混物,测试了力学性能,并通过接触角测试计算润湿系数以及扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)等表征方法研究了纳米 SiO₂在共混物中的分布情况。结果表明,纳米 SiO₂的加入可以同时提高 PA6/EVAC(质量比 50/50)共混物的刚性和韧性,当纳米 SiO₂的含量从 1 份提高到 10 份时,材料的弯曲弹性模量从 1345 MPa 提高到 1855 MPa,同时材料的简支梁缺口冲击强度从 7.8 kJ/m² 提高到 9.7 kJ/m²。计算得到 240℃下纳米 SiO₂与 PA6, EVAC 之间的润湿系数为 -0.72,理论预测纳米 SiO₂分布在共混物两相界面上。但是从 SEM 和 TEM 照片上看到,实际上纳米 SiO₂分布在界面和 PA6 相中,与润湿系数的理论预测结果不完全一致,最后结合高温加工过程小分子的影响以及动力学因素分析了这种不一致现象出现的原因。

关键词: 尼龙 6; 乙烯-乙酸乙酯塑料; 纳米二氧化硅; 力学性能; 分布

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)05-0154-05

Distribution of Nano-silica in PA6/EVAC Blend

Zhang Yong^{1, 2, 3}

(1. Shanghai Kingfa Science & Technology Co., Ltd., Shanghai 201714, China; 2. Shanghai Engineering Research Center of Functionalizing Engineering Plastics, Shanghai 201714, China; 3. National-Certified Enterprise Technology Center, Kingfa Science and Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Nylon 6 (PA6)/ethylene-vinyl acetate plastic (EVAC) blends with different nano-silica contents were prepared via melt blending method at 240℃. Mechanical properties of the blends were tested, and wetting coefficient calculated by contact angle test, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) were used to investigate the distribution of nano-silica in the blends. The results show that the addition of nano-silica heightens the stiffness and toughness of PA6/EVAC (mass ratio is 50/50) simultaneously, when the amount of nano-silica increases from 1 phr to 10 phr, the flexural modulus of the resulted blend increases from 1345 MPa to 1855 MPa, and the Izod notched impact strength increases from 7.8 kJ/m² to 9.7 kJ/m². The wetting coefficient between nano-silica, PA6 and EVAC at 240℃ is -0.72, and so the nano-silica mainly is distributed on the two-phase interface of the blends in theory prediction. However, SEM and TEM show that nano-silica is distributed both on the interface and in PA6 phase in fact, the result is not consistent with the result from wetting coefficient prediction completely. The reason of the unconformity phenomenon was investigated combining the effects of small molecules under high-temperature condition and the dynamic factors.

Keywords: nylon 6; ethylene-vinyl acetate plastic; nano-silica; mechanical property; distribution

填料如石墨烯^[1-3]、碳纳米管^[4-7]、炭黑^[8-10]、纳米粘土^[11-13]和纳米二氧化硅(SiO₂)^[14-16]等被广泛地用来改善塑料材料的性能,这些填料最常见的作用是提高了材料刚性和耐热性能,由此也衍生了很多材料的科学问题,如填料的分散与分布一直是共混

物材料的研究课题之一,填料的尺寸效应通常用来实现对材料的结构和功能的调控。例如,碳填料具有良好的导电和导热性能常用来制备导电和导热材料,通过控制其在共混物中的分布和分散,可以构筑导电和导热的逾渗网络,并对共混物形貌产生影

通信作者: 张永,高级工程师,主要研究方向为工程塑料的功能化研究和应用

收稿日期: 2022-02-28

引用格式: 张永. 纳米二氧化硅在 PA6/EVAC 共混物中的分布[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(5):154-158, 174.

Zhang Yong. Distribution of nano-silica in PA6/EVAC blend[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):154-158, 174.

响,可以用较少的填料用量,形成导电导热通路,节约材料成本,降低填料加入对其它性能的影响,实现共混物材料的功能化^[2-6]。在实际工业生产中,纳米 SiO₂ 是一种常见的补强材料,俗称白炭黑,因其具有的纳米尺寸而受到了广泛的关注,大量应用于复合材料、涂料、纺织、润滑油添加剂等领域。按表面特性来分,纳米 SiO₂ 可分为亲水型和疏水型两种,亲水型 SiO₂ 表面带有羟基,将其表面烷基化可以制备得到带有烷基链段的疏水型 SiO₂。

尼龙 6 (PA6) 是一种常见的工程塑料品种,具备一定的极性,刚性较高,而乙烯-乙酸乙烯酯塑料 (EVAC) 是一种极性塑料,因此从分子结构上判定这两者具备一定的相容性。选择纳米 SiO₂ 这一常见的纳米填料并对其在 PA6/EVAC 中的分布进行研究,可以为纳米 SiO₂ 应用开发以及其对 PA6/EVAC 共混物的性能影响研究提供一定的理论基础。笔者选择疏水型 SiO₂, 将其加入 PA6/EVAC 共混物中,通过接触角测试对其在共混物中的分布进行理论分析和预测,并观察了相应的微观形貌,发现理论预测和形貌观察的结果不完全一致,进而对发生这种现象的原因进行了讨论。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6 : YH3400, 湖南岳化化工股份有限公司;

EVAC : EVA265, 乙酸乙烯酯质量分数 28%, 分子量 20 300 g/mol, 美国 Dupont 公司;

气相疏水型纳米 SiO₂ : R805, 粒径 12 nm, 表面积 (200 ± 25) m²/g, 纯度 98%, 德国 Evonik 公司。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱: BPZ-6123 型, 上海一恒公司;

转矩流变仪: Haake RC90 型, 德国哈克公司;

注塑机: 150T 型, 德国 ARBURG 公司;

万能材料试验机: Zwick Z005 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤冲击试验机: Zwick Z010 型, 德国 Zwick 公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : HITACHI S-2150 型, 日本 Hitachi 公司;

超薄切片机: UL TRACUT UC6 型, 德国莱卡公司;

透射电子显微镜 (TEM) : JEM-2010HT 型, 日本电子株式会社;

静态接触角测量仪: OCA20 型, 德国

Dataphysics Instrument GmbH 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 置于 80℃ 真空干燥箱内干燥 12 h 以去除水分。将 PA6 与不同用量纳米 SiO₂ 在转矩流变仪内熔融共混 2 min (温度 240℃, 转速 50 r/min) 后, 加入 EVAC, 于 240℃ 下以 50 r/min 转速共混 20 min 制得含不同用量纳米 SiO₂ 的 PA6/EVAC 共混物。同时制备未改性 PA6 及未加入纳米 SiO₂ 的 PA6/EVAC 共混物作对比。将共混物经注塑制得标准试样, 注塑温度为 180~270℃, 注塑背压 1 MPa, 模具温度 40℃。以 PA6/EVAC 的总用量为 100 份, 则纳米 SiO₂ 的用量分别为 1, 3, 5, 10 份。具体配方组成见表 1。

表 1 PA6/EVAC 共混物中各组分用量 份

组 分	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PA6	100	50	50	50	50
EVAC		50	50	50	50
纳米 SiO ₂			1	3	5

1.4 性能测试与表征

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按照 ISO 527-2:2012 测试, 1A 样条, 拉伸速率为 50 mm/min, 测试温度为 23℃。

弯曲性能按照 ISO 178:2019 测试, 跨距 64 mm, 试验速度 2 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按照 ISO 180:2019 测试, V 型缺口。

(2) SEM 表征。

首先将共混物试样在液氮中脆断, 然后用三氯甲烷对断面刻蚀 8 h 溶解掉其中的 EVAC, 将刻蚀后的试样放入 50℃ 真空干燥箱内干燥 2 h。将刻蚀后的试样经喷金后在 SEM 上观察其断面的相形态。

(3) TEM 表征。

首先使用超薄切片机在 -80℃ 条件下对共混物试样进行超薄切片, 切片厚度约为 100 nm, 然后将制备的薄片在最大加速电压为 200 kV 的 TEM 下观察共混物的相形态。

(4) 表面接触角测量。

室温下, 采用座滴法在静态接触角测量仪上测定试样的接触角, 测试液为去离子水 (H₂O) 和二碘甲烷 (CH₂I₂)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

表 2 是不同配方组成的 PA6/EVAC 共混物的

力学性能。从表2可以看出,未改性的PA6(1[#])的拉伸强度明显高于未加入纳米SiO₂的PA6/EVAC(2[#]),但是冲击韧性比2[#]低,说明EVAC对PA6有一定的增韧效果。在2[#]配方的基础上,加入不同份数的纳米SiO₂作为填料,对材料进行补强(3[#]~6[#]),可以看到随着纳米SiO₂用量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量明显提高,并且悬臂梁缺口冲击强度也得到了提高,说明纳米SiO₂不仅仅提高了材料的强度和刚性,也提高了材料的韧性。

表2 不同配方组成的PA6/EVAC共混物的力学性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	71.5	40.2	43.3	45.4	46.2	48.8
弯曲强度/MPa	98	48	51	53	55	60
弯曲弹性模量/MPa	2468	1010	1345	1555	1600	1855
悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	4	7	7.8	8.2	8.5	9.7

2.2 接触角测试及纳米SiO₂的分布预测

填料在共混物中的分布,一般受两个因素的影响:①热力学因素如表面张力等;②动力学因素如基体黏度、化学反应等^[17]。因此,对于纳米SiO₂在PA6/EVAC共混体系中选择性分布的研究,需从热力学和动力学两方面来探究共混体系的基本理化性质。

聚合物基体的表面性质是影响填料在共混物中分布的重要因素之一。通过测量液体在固体上的接触角,可以分别计算得到填料和基体的表面自由能。对不同组分间界面张力进行确定,从而可以从热力学角度评价纳米SiO₂与两组分间的亲和性。Fowkes等^[18]认为表面能(γ)包括两部分,一是非极性部分 γ^d ,二是极性部分 γ^p 。 γ 是由分散项 γ^d 和极性项 γ^p 构成,如式(1)所示。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1)$$

极性组分受到偶极相互作用的影响,而分散性组分受到分子间范德华力的影响。润湿系数(ω_a)被广泛的用来判定填料在聚合物基体中的选择性分布,其由式(2)计算得到。

$$\omega_a = [\gamma_{(\text{Filler-polymer1})} - \gamma_{(\text{Filler-polymer2})}] / \gamma_{\text{polymer1,2}} \quad (2)$$

式中: $\gamma_{(\text{Filler-polymer1})}$ ——聚合物1与填料的界面张力;

$\gamma_{(\text{Filler-polymer2})}$ ——聚合物2与填料的界面张力;

$\gamma_{\text{polymer1,2}}$ ——聚合物1,2之间的界面张力。

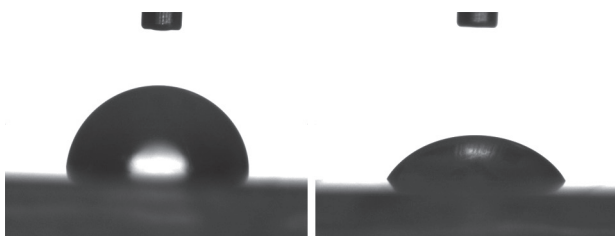
本研究中聚合物1为PA6,聚合物2为EVAC,填料为纳米SiO₂。当 $\omega_a > 1$ 时,纳米SiO₂优先分布在EVAC中;当 $\omega_a < -1$ 时,纳米SiO₂优先分布在PA6中;当 $-1 < \omega_a < 1$ 时,纳米SiO₂分布在两相之间

的界面处。

测试了H₂O和CH₂I₂在PA6和EVAC表面的接触角^[19],具体结果见表3。以EVAC为例,图1展示了EVAC的接触角测试情况。

表3 H₂O和CH₂I₂在PA6和EVAC表面的接触角/°

材 料	H ₂ O	CH ₂ I ₂
PA6	77.08	38.02
EVAC	89.68	55.42



a—H₂O在EVAC上的铺展;b—CH₂I₂在EVAC上的铺展

图1 EVAC接触角测试图

根据式(3)与式(4)可以计算聚合物的 γ^d 和 γ^p ^[20]。

$$(1 + \cos \theta_{\text{H}_2\text{O}}) \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \left[\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d \gamma^d}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d + \gamma^d} + \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^p \gamma^p}{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^p + \gamma^p} \right] \quad (3)$$

$$(1 + \cos \theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}) \gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2} = 4 \left[\frac{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d \gamma^d}{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d + \gamma^d} + \frac{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^p \gamma^p}{\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^p + \gamma^p} \right] \quad (4)$$

式中: θ ——接触角。

在计算中所使用的H₂O的 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^d$ 和 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^p$ 分别为21.8, 51 mN/m, CH₂I₂的 $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^d$ 和 $\gamma_{\text{CH}_2\text{I}_2}^p$ 分别为49.5, 1.3 mN/m。

两组分之间的界面张力 γ_{12} 可以由Owens-Wendt法^[21]的Geometric均值方程来描述:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (5)$$

式(5)中,下标1和2表示不同的组分。

最终获得的不同的基体组分及纳米SiO₂的 γ 值列于表4。由表4可知,PA6的 γ 为41.5 mN/m, EVAC的 γ 为35.9 mN/m。从Guggenheim方程^[22][式(6)]可以计算240℃下的 $\gamma(\gamma_T)$,结果见表4。

$$\gamma_T = \gamma(0)(1 - T/T_{cr})^{11/9} \quad (6)$$

式中: $\gamma(0)$ ——各组分在参照温度(本文为25℃)的表面张力;

T ——测试温度(本文为240℃);

T_{cr} ——参照温度。

表4 25, 240℃下PA6, EVAC和纳米SiO₂的 γ , γ^d 和 γ^p mN/m

材 料	25℃			240℃		
	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^d	γ^p
PA6	41.5	36.4	5.1	27.5	24.0	3.8
EVAC	35.9	33.4	2.5	22.1	20.5	1.5
纳米SiO ₂	32	30	2.0	10.5	9.8	0.7

将表 4 的数据代入式 (5) 计算得到 PA6, EVAC 及纳米 SiO_2 之间的界面张力, 最终根据式 (2) 计算得到纳米 SiO_2 与 PA6, EVAC 之间的 ω_a , 结果见表 5。

表 5 根据 Geometric 方程计算得到的 ω_a

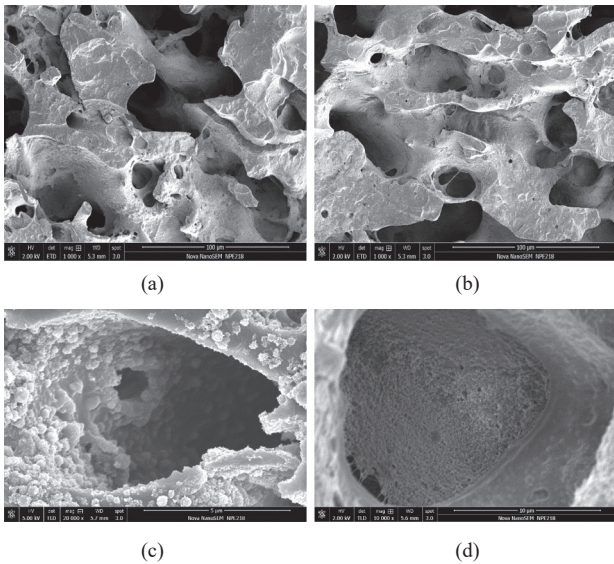
材 料	温度 / $^{\circ}\text{C}$	
	25	240
PA6/EVAC/ 纳米 SiO_2	-1.79	-0.72

根据表 5, 在 240°C 条件下, $-1 < \omega_a < 1$, 而这一温度也是材料的加工温度, 加工过程很大程度上决定了填料的分布, 因此理论上纳米 SiO_2 分布在 PA6 和 EVAC 的两相界面上。为进一步直观观察纳米 SiO_2 在共混物中的分布, 对共混物的相形态进行了观察。

2.3 纳米 SiO_2 在 PA6/EVAC 共混物中的分布

(1) SEM 表征分析。

将 PA6/EVAC 共混物中 EVAC 用三氯甲烷刻蚀以便于观察。图 2 为 6[#] 试样的不同放大倍数的 SEM 照片。由图 2a、图 2b 可知, 共混物出现了海岛结构和部分双连续结构, PA6 是连续相, EVAC 是分散相。纳米 SiO_2 主要分布在共混物的两相界面上。在图 2c、图 2d 中, 可以清楚地看到纳米 SiO_2 分布在 PA6 与 EVAC 界面上, 在 PA6 中也有分布。



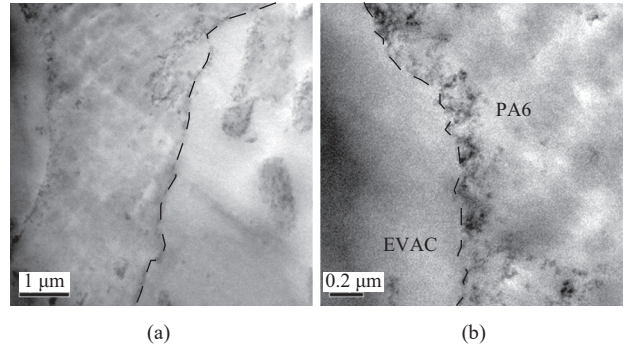
a, b—放大 1000 倍, 不同位置; c—放大 20000 倍; d—放大 10000 倍

图 2 不同放大倍数的 6[#] 试样的 SEM 照片

(2) TEM 表征分析。

通过 TEM 可以更直观地观察填料在共混物中的分布, 将共混物进行冷冻超薄切片后进行 TEM 观察, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 纳米 SiO_2 沿着共混物中 PA6 和 EVAC 的两相界面分布, 如图中虚线部分所示。由 SEM 和 TEM 图片可以

得出结论, 纳米 SiO_2 主要分布在共混物的两相界面和 PA6 中, 这与接触角测试部分的预测结果比较接近, 但不完全相同。

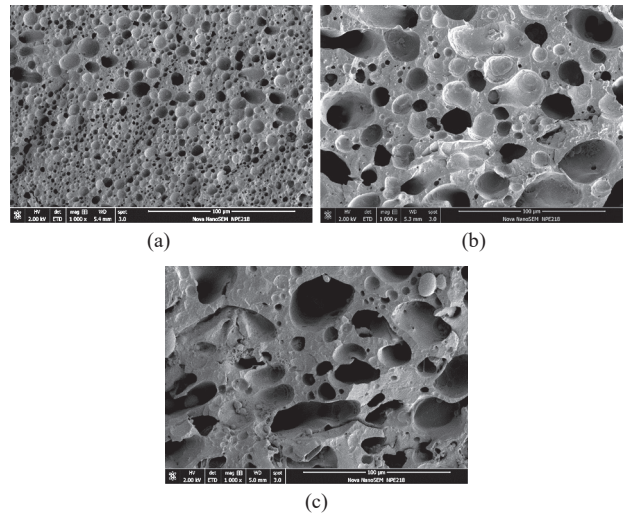


放大倍数: a—6000; b—10000

图 3 不同放大倍数的 6[#] 试样的 TEM 照片

2.4 纳米 SiO_2 对 PA6/EVAC 共混物相形态的影响

图 4 是不同纳米 SiO_2 份数的 PA6/EVAC 共混物 SEM 照片。其中 EVAC 相用三氯甲烷刻蚀以便于观察。由图 4a 可知, PA6/EVAC 呈现典型的海岛结构, 其中 PA6 为连续相, EVAC 为分散相。加入纳米 SiO_2 后, 如图 4b 所示, 共混物向双连续结构转变, 最终出现了双连续形态 (图 4c)。在此组成的基础上继续提高纳米 SiO_2 含量, 发现随着纳米 SiO_2 用量的增加, 分散相的相畴越大。这说明纳米 SiO_2 的加入加剧了 PA6 和 EVAC 两相的相分离。



纳米 SiO_2 用量: a—0 份; b—1 份; c—3 份

图 4 不同纳米 SiO_2 份数的 PA6/EVAC 共混物 SEM 照片

2.5 预测结果与电镜观察结果不一致原因分析

如上所述, 通过接触角测试预测纳米 SiO_2 应分布在两相界面上, 而共混物 SEM 和 TEM 的观察结果显示纳米 SiO_2 分布在两相界面和 PA6 中, 并不完全一致, 这可能是由以下几个原因造成的。首先,

聚合物基体中通常都添加抗氧剂等小分子物质,这些小分子添加剂在高温下会发生迁移等影响聚合物基体表面的性质;其次,除了热力学因素外,动力学因素也同样影响纳米 SiO_2 在共混体系中的选择性分布,PA6的黏度比EVAC小,这意味着在熔融加工过程中,与EVAC相比,纳米 SiO_2 更容易扩散到PA6相中去。因此动力学上纳米 SiO_2 倾向于分散在低黏度的PA6相而不是高黏度的EVAC相中。事实上,纳米 SiO_2 在共混物的两相之间存在着迁移。有文献介绍,这种填料在共混物中的迁移是非常迅速的,通常在几分钟内就能完成。例如, Elias等^[22]先将 SiO_2 与PP进行共混,再往其中加入聚苯乙烯(PS),结果发现 SiO_2 从与其亲和性较差的PP相中迁移到了与其亲和性较好的PS相中,这样的迁移过程在共混很短的几分钟内就能完成。因此,这些综合因素导致了理论预计与实际的电镜观察出现了一定程度上的不一致性。

3 结论

采用熔融共混制备了PA6/EVAC共混物,并在共混物中添加不同含量疏水型纳米 SiO_2 ,分析了纳米 SiO_2 的加入对共混物力学性能的影响,从理论分析和电镜观察两方面对纳米 SiO_2 的分布进行了研究,采用接触角测试数据作为理论分析依据,预测纳米 SiO_2 分散在两相界面上。但是实际上,从SEM和TEM的观测结果看,纳米 SiO_2 在共混物两相界面和PA6中均有分布。

参考文献

- [1] Huang Haibo, Shi Haodong, Das P, et al. The chemistry and promising applications of graphene and porous graphene materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(41). DOI:10.1002/adfm.201909035.
- [2] Olabi A G, Abdelkareem A M, Wilberforce T, et al. Application of graphene in energy storage device – A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 135. DOI:10.1016/j.rser.2020.110026.
- [3] Xu Tong, Zhang Zhipan, Qu Liangti. Graphene-based fibers:Recent advances in preparation and application[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32. DOI:10.1002/adma.201901979.
- [4] Yang Zhihao, Yin Chaoyi, Lu Haiyang, et al. Strain-durable high-conductivity PA6-6 fiber with 1D nanomaterial lamellar cladding for massive production[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(48):57 759–57 767.
- [5] Li Chunyan, Zhang Gaomin, Li Xin, et al. Construction of hierarchical layered hydroxide grown in situ on carbon tubes derived from a metal–organic framework for asymmetric supercapacitors[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(21):7 337–7 347.
- [6] Keshtkar M, Mehdipour N, Eslami H. Thermal Conductivity of polyamide-6,6/carbon nanotube composites:Effects of tube diameter and polymer linkage between tubes[J]. *Polymers*, 2019, 11(9). DOI:10.3390/polym11091465.
- [7] Gunasekaran M, Abid S, Amran M, et al. Combined effect of multi-walled carbon nanotubes, steel fibre and glass fibre mesh on novel two-stage expanded clay aggregate concrete against impact loading[J]. *Crystals*, 2021, 11(7). DOI:10.3390/cryst11070720.
- [8] Fan Yiran, Fowler G D, Zhao Ming. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 247. DOI:10.1016/j.jclepro.2019.119115.
- [9] Arduini F, Cinti S, Mazzaracchio V, et al. Carbon black as an outstanding and affordable nanomaterial for electrochemical (bio) sensor design[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 156. DOI:10.1016/j.bios.2020.112033.
- [10] Vicentini F C, Ravanini A E, Figueiredo-Filho L C S, et al. Imparting improvements in electrochemical sensors:Evaluation of different carbon blacks that give rise to significant improvement in the performance of electroanalytical sensing platforms[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157:125–133.
- [11] Selvasofia S D A, Sarojini E, Moulica G, et al. Study on the mechanical properties of the nanoconcrete using nano- TiO_2 and nanoclay[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2022, 50(5):1 319–1 325.
- [12] Yang Caihong, Gao Ruijie, Yang Huaming. Application of layered nanoclay in electrochemical energy: Current status and future[J]. *Energy Chem*, 2021, 3(5). DOI:10.1016/j.enchem.2021.100062.
- [13] Gholipour V, Shamanian M, Ashrafi A, et al. Development of aluminium-nanoclay composite by using powder metallurgy and hot extrusion process[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27:3 681–3 694.
- [14] Clarrisa Choong Y, Maleksaeedi S, Eng H, et al. High speed 4D printing of shape memory polymers with nanosilica[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18. DOI:10.1016/j.apmt.2019.100515.
- [15] Allahdini A, Jafari R, Momen G, et al. Development of a dual capsule self-healing silicone composite using silicone chemistry and poly(melamine-urea-formaldehyde) shells[J]. *Journal of Applied Polymmer Science*, 2021, 139(8). DOI:10.1002/app.51670.
- [16] Ebrahimnezhad-Khaljiri H, Eslami-Farsani R, Arbab Chirani S. Microcapsulated epoxy resin with nanosilica-urea formaldehyde composite shell[J]. *Journal of Applied Polymmer Science*, 2020, 137(16). DOI:10.1002/APP.48580.
- [17] Fenouillot F, Cassagnau P, Majesté J C. Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends[J]. *Polymer*, 2009, 50(6):1 333–1 350.

- Yang Yuwei, et al. China Elastomerics, 2021, 31(1):71–76.
- [14] 杨浩,等. 工程塑料应用, 2018, 46(12):148–152.
Yang Hao, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(12):148–152.
- [15] 董慧民. 工程塑料应用, 2021, 49(4):147–152.
Dong Huimin. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):147–152.
- [16] Chen Zhengguo, et al. Composites Communications, 2020, 21(8). DOI:10.1016/j.coco.2020.100377.
- [17] 黄壮,等. 工程塑料应用, 2021, 49(3):7–13.
Huang Zhuang, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(3):7–13.
- [18] Cai Shenming, et al. Composites Science and Technology, 2019, 181. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.05.030.
- [19] 张萌,等. 应用化工, 2018, 47(9):1 850–1 853.
Zhang Meng, et al. Applied Chemical Industry, 2018, 47(9):1 850–1 853.
- [20] 赵珩,等. 化学与粘合, 2020, 42(4):288–293.
Zhao Heng, et al. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(4):288–293.
- [21] Ai Jie, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(18). DOI:10.1002/app.50331.
- [22] Li Xi, et al. Journal of Polymer Engineering, 2018, 39(1):10–15.
- [23] 徐辛. 塑料工业, 2017, 45(6):101–105.
Xu Xin. China Plastics Industry, 2017, 45(6):101–105.
- [24] 胡小雨. 氧化石墨烯增韧环氧树脂及其在碳纤维复合材料的应用[D]. 上海: 东华大学, 2018.
Hu Xiaoyu. Graphene oxide toughened epoxy resin and its application in carbon fiber composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2018.
- [25] Di Chengrui, et al. Materials, 2019, 12(23):3 853–3 863.
- [26] Xu Chen, et al. Rsc Advances, 2019, 9(15):8 654–8 663.
- [27] 黄力,等. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):36–43.
Huang Li, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(10):36–43.
- [28] 王婧,等. 玻璃钢/复合材料, 2018(7):5–11.
Wang Jing, et al. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2018(7):5–11.
- [29] 袁智慧,等. 化工新型材料, 2021, 49(8):82–87.
Yuan Zhihui, et al. New Chemical Materials, 2021, 49(8):82–87.
- [30] 邢国琳,等. 应用化工, 2017, 46(1):14–18.
Xing Guolin, et al. Applied Chemical Industry, 2017, 46(1):14–18.
- [31] 王文博,等. 化学与粘合, 2020, 42(5):388–391.
Wang Wenbo, et al. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(5):388–391.
- [32] Pham T D, et al. Polymer Science, Series A, 2017, 59(3):437–444.
- [33] Huo Shuping, et al. Acs Omega, 2018, 3(12):16 403–16 408.
- [34] 宋禹泉,等. 现代化工, 2021, 41(2):198–202.
Song Yuquan, et al. Modern Chemical Industry, 2021, 41(2):198–202.
- [35] 韩涛,等. 高等学校化学学报, 2019, 40(5):1 043–1 050.
Han Tao, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(5):1 043–1 050.
- [36] Lou Chunhua, et al. Composites Part B:Engineering, 2018, 136:20–27.
- [37] 宋家乐,等. 中国胶粘剂, 2018, 27(10):1–4, 9.
Song Jiale, et al. China Adhesives, 2018, 27(10):1–4, 9.
- [38] 白小燕. 粘接, 2019, 40(12):16–19.
Bai Xiaoyan. Adhesion, 2019, 40(12):16–19.
- [39] Sun Jinhao, et al. Polymer, 2021, 230. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124045.
- [40] Lanna A, et al. Advances in Polymer Technology, 2020, 2020. DOI:10.1155/2020/2123836.

(上接第 158 页)

- [18] Fowkes F M. Determination of interfacial tensions, contact angles and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1962, 66(2):382.
- [19] Andrade J D, Ma S M, King R N, et al. Contact angles at the solid-water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1979, 72(3):488–494.
- [20] Wu S. Polymer interface and adhesion[M]. New York:Mar-cel Dekker Inc, 1982.
- [21] Owens D, Wendt R. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13(8):1 741–1 747.
- [22] Elias L, Fenouillot F, Majesté J C, et al. Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles[J]. Polymer, 2007, 48(20):6 029–6 040.