复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0048-06

表面修饰纳米 SiO_2 增强增韧聚氯乙烯

欧宝立*[1,2]，李笃信[2]

（1. 湖南科技大学 化学化工学院，湘潭 411201；2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室，长沙 410083）

摘 要： 用过量的 2，4-甲苯二异氰酸酯(TDI)对纳米 SiO_2 表面进行修饰合成含—NCO 的功能化 SiO_2，再用丙烯酸羟丙酯(HPA)对其表面进行修饰合成出 HPA 修饰纳米 SiO_2(SiO_2-HPA)。用共混法制备了 SiO_2-HPA/PVC 纳米复合材料，研究了不同 SiO_2 含量及不同界面特性时复合材料的力学性能。结果表明：SiO_2-HPA/PVC 复合材料的力学性能和加工性能等方面均优于未修饰的样品。在纳米 SiO_2 质量分数为 0%～5%时，SiO_2-HPA/PVC 的拉伸强度和冲击强度随着填充量的增加呈先上升后下降的趋势并在 3%～4%达到最大值。表面修饰纳米 SiO_2 与 PVC 基体之间具有很强的界面结合作用，其相容性得到大大改善，填充表面修饰纳米 SiO_2 达到了增强增韧双重效果。此外，对纳米粒子增强增韧机制进行了深入的探讨。

关键词： 纳米二氧化硅；表面修饰；增强；增韧；聚氯乙烯；纳米复合材料

中图分类号： TQ325.3 **文献标志码：** A

Surface-modified nanometer silica toughening and reinforcing polyvinylchloride

OU Baoli*[1,2], LI Duxin[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The two-stage process has been developed to generate the nanometer silica modified by acrylate monomer (SiO_2-HPA) through surface-modification of silica with vinyl groups. The silica surfaces were treated with excess 2, 4-toluene diisocynate (TDI), and the residual isocyanate groups were converted into vinyl groups by reaction with hydroxypropylacrylate (HPA). The SiO_2-HPA/PVC nanocomposites were prepared via the melt blending method. The effects of silica content and interfacial property on the mechanical properties were investigated. It is found that the SiO_2-HPA/PVC nanocomposites have higher tensile and impact strength than the nanocomposites filled with unmodified silica or pure PVC, and the strength will achieve their maximum with silica mass fraction of 3%～4%. The interfacial interaction and compatibility between the silica and PVC have been greatly improved resulting in the reinforcing and toughening effects of the surface-modified silica on PVC. In addition, the reinforcing and toughening mechanisms of SiO_2-HPA based nanocomposites were studied in detail.

Keywords: nanometer silica; surface modification; reinforcing; toughening; polyvinylchloride; nanocomposites

聚合物/无机纳米复合材料可将无机、有机、纳米材料三方面的特性结合起来，对开发高性能、有特殊功能的复合材料具有重要意义并已显示出良好的开发和应用前景[1-4]。研究发现纳米粒子能增强增韧高分子材料[5-6]，还能赋予基体材料功能特性[7]。但纳米粒子表面能高、极易团聚，用一般共混方法难以获得纳米尺度上的均匀分散以及纳米粒子与有机高分子材料间良好的界面粘接。因此对纳米粒子的表面修饰以改善纳米粒子与高分子材料基体的界面相容性及其在高分子基体中的分散性，是实现纳米粒子对高分子材料增强增韧的关键。通常采用偶联剂改性和高分子包覆等方法来改善两者之间的界面结合，以期获得高性能复合材料。然而，高分子包覆等方法很难实现工业化生产。

本文中报道一种经济有效的方法将 HPA 以化学键形式“固定”在 SiO_2 表面，以该表面修饰纳米 SiO_2 改性聚氯乙烯(PVC)制备出综合性能优良的 SiO_2-HPA/PVC 纳米复合材料，通过对其力学性

收稿日期： 2007-04-16；**收修改稿日期：** 2007-09-05
基金项目： 湖南省自然科学基金(06JJ20036)；中南大学创新基金项目
通讯作者： 欧宝立，讲师，主要从事聚合物/无机纳米复合材料研究 E-mail: ptoubaoli@yahoo.com.cn

能及加工性能的考察以探讨纳米粒子对 PVC 的增强增韧机制。采用廉价的 TDI 代替昂贵的硅烷偶联剂对 SiO_2 进行修饰具有反应速度快、反应程度高等优点[8]，为设计和制备各种 SiO_2/聚合物纳米复合材料提供新思路。

1 实 验

1.1 主要原料

SiO_2：平均粒径 10 nm，舟山明日纳米材料有限公司，在 110℃真空干燥 24 h；甲苯 2，4-二异氰酸酯(TDI)(分析纯，上海化学试剂公司)，经减压蒸馏精制；丙烯酸羟丙酯(HPA)：无锡市杨市三联化工厂，用 CaH_2 干燥后经减压蒸馏精制；甲苯：用金属钠回流除水；聚氯乙烯树脂：PVC，SG5 型，葫芦岛锦化聚氯乙烯有限公司。

1.2 仪器及设备

红外光谱测试采用 KBr 压片法在 PE Spectrum One B 型红外光谱仪上进行；采用日本岛津 AG-2000 万能材料试验机按照 GB 1040 测试材料的拉伸性能，拉伸速率为 10 mm/min；冲击强度采用承德材料试验机厂 XJU-2.75 型悬臂梁冲击试验机按照 GB 1843 进行测试；采用 Polylab System Rheomix 600p 型 Haake 流变仪，在温度为 175℃和转速为 60 r/min 下测试材料的转矩曲线，记录曲线平稳部分的转矩即为平衡转矩；用英国 Stereoscan 250 MK3 型扫描电镜观察 SiO_2 的分散情况。

1.3 SiO_2 的表面修饰及复合材料的制备

1.3.1 SiO_2 的表面修饰

取 5.0 g SiO_2 和 15.65 g TDI 分散在适量的无水甲苯中，超声波分散 10 min 后放置油浴中恒温 90℃搅拌反应 6 h。用甲苯洗涤数次后滴加 1.4 g HPA，90℃搅拌反应 48 h。反应结束后得 SiO_2-HPA，其合成反应示意图见图 1。采用两步法将 HPA 以化学键形式“固定”在 SiO_2 表面：(1) 用过量的 TDI 对 SiO_2 进行修饰合成带—NCO 的 SiO_2-TDI。由于 TDI 分子中两个—NCO 基团反应活性存在差异[9]，在 TDI 过量的情况下反应活性较高的对位—NCO 与 SiO_2 表面—OH 反应同时保留活性较低的邻位—NCO。(2) 将 SiO_2-TDI 和 HPA 反应实现 SiO_2 的表面修饰。此方法在没有任何催化剂条件下具有反应快、羟基反应程度高等优点[8]，利用此方法成功地合成了原子转移自由基聚合型大分子引发剂和大分子单体并用不同方法制备出了不同的 SiO_2/聚合物纳米复合材料[10-11]。

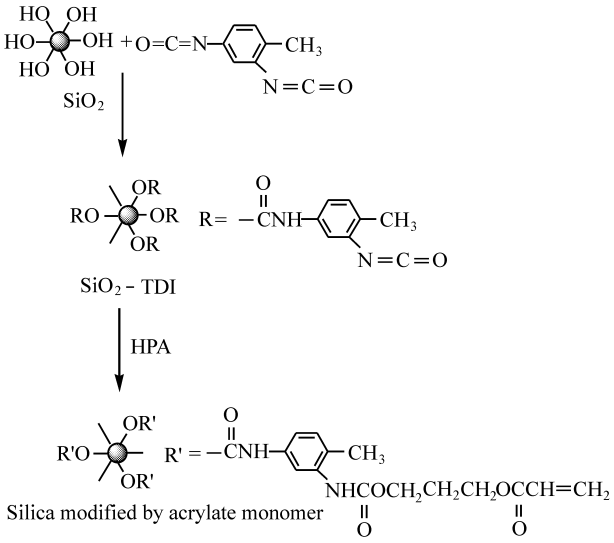

图 1 丙烯酸羟丙酯单体修饰纳米 SiO_2

Fig. 1 Surface modification of nanometer-silica by acrylate monomer

1.3.2 复合材料的制备

按不同比例称取 PVC、SiO_2-HPA 或 SiO_2 以及各种助剂按次序加入 SHR-10A 型高速混合器中混合 5～8 min，然后在 170℃的 SK-160B 双辊筒炼塑机上混料塑化 8～12 min，190℃、14.5 MPa 压力下在 QLB-25D/Q 型平板硫化机上压成 4 mm 厚的板材，冷却到室温后裁剪成标准样条，用表面修饰纳米 SiO_2 和未作表面修饰的 SiO_2 改性 PVC 制备的复合材料分别记为 SiO_2-HPA/PVC 和 SiO_2/PVC。

2 结果和讨论

2.1 SiO_2-HPA 的表征

图 2 是 SiO_2、SiO_2-TDI 和 SiO_2-HPA 的红外光谱。

在图 2 中，SiO_2 的红外吸收峰相对简单，其中 810 cm^{-1} 是 Si—O 键的对称振动吸收峰，1106 cm^{-1} 是 Si—O 键的不对称振动吸收峰，1639 cm^{-1} 和 3444 cm^{-1} 是 SiO_2 表面—OH 键的伸缩振动吸收峰[12]。SiO_2-TDI 的红外光谱中 2273 cm^{-1} 吸收峰是 SiO_2-TDI 表面—NCO 的特征吸收峰，1653、1545 cm^{-1} 是反应生成的氨基甲酸酯(—CONH—)的特征吸收峰[13]，1605 cm^{-1} 和 1472 cm^{-1} 是 TDI 分子中苯环的吸收峰。此外，在 3444 cm^{-1} 处吸收

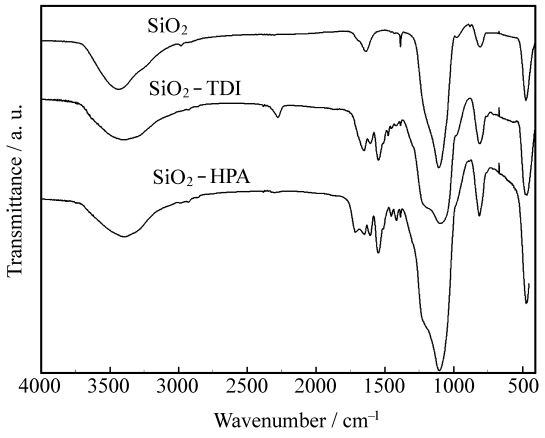

图 2　SiO_2、SiO_2-TDI、SiO_2-HPA 红外光谱图

Fig. 2　FTIR spectra of unmodified silica, TDI-modified silica and HPA-modified silica

峰强度也明显减弱，这些都有力地表明 TDI 与 SiO_2 表面的—OH 确实发生了化学反应，TDI 以化学键的形式键接到 SiO_2 表面并保留一个未反应的—NCO。SiO_2-HPA 的红外光谱与 SiO_2 相比，在 2270 cm^{-1}左右—NCO 的特征吸收峰消失，说明 SiO_2-TDI 表面—NCO 与 HPA 中的—OH 发生了化学反应；同时在1713 cm^{-1}出现了一个新的吸收峰，这是 HPA 中羰基的吸收峰[14]。同时还发现，1653、1545 cm^{-1}处的吸收强度明显加强，这是由于 SiO_2-TDI 表面—NCO 与 HPA 反应生成的另一个氨基甲酸酯使 1653、1545 cm^{-1}处的吸收强度明显加强。这些都有力地表明 SiO_2-TDI 表面的—NCO 与 HPA 发生了化学反应将 C═C 键接到 SiO_2 表面。

2.2　复合材料力学性能及其增强增韧机制

图 3 是用 SiO_2-HPA 和 SiO_2 改性 PVC 所制备复合材料的拉伸强度和冲击强度与纳米粒子质量分数的变化关系。

由图 3 可知，SiO_2 的加入导致拉伸强度下降，而 SiO_2-HPA 的加入有利于提高基体材料的拉伸强度并随 SiO_2 质量分数的提高而使拉伸强度呈现先上升后下降的趋势，在 SiO_2 质量分数为 4%时达到最大值。纳米 SiO_2 的加入不利于冲击强度的提高反而有下降的趋势，而 SiO_2-HPA 的加入有利于冲击强度的提高并在质量分数为 3.5%时达到最大值。由此可知，未修饰的纳米 SiO_2 对 PVC 没有增强增韧作用；而 SiO_2-HPA 可以同时实现对 PVC 的增强增韧；其原因如下：(1) 纳米 SiO_2 通过

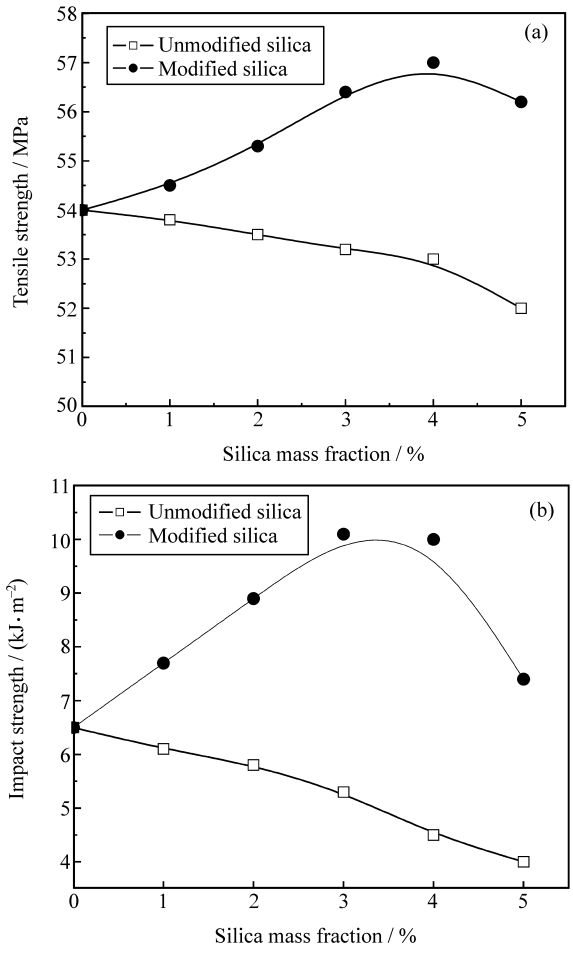

图 3　SiO_2/PVC 复合材料拉伸强度、冲击强度与纳米 SiO_2 质量分数的关系

Fig. 3　Tensile strength, impact strength vs silica mass fraction of SiO_2/PVC nanocomposites

物理化学作用实现对 PVC 的增强增韧。纳米粒子与有机高分子间的物理化学作用与其增强增韧密切相关。由于两相间的物理作用，无论纳米粒子与基体树脂是否有良好的界面结合(化学作用)都会产生一定的增韧效果[15]。表面修饰后与修饰前纳米粒子表面性质发生显著变化，修饰后由亲水性变为亲油性(亲有机体)，表面能显著下降，在低含量时 SiO_2-HPA 能均匀分散在 PVC 基体中，而 SiO_2 与高分子相容性差且极易团聚，往往出现相分离而导致性能下降。SiO_2-HPA 可使复合材料具有高的拉伸和冲击强度主要是由于纳米粒子与 PVC 间的物理作用所致。此外，SiO_2-HPA 表面“固定”的有机官能团起到增容作用使分散相粒径大大减小、分散更加均匀。由于表面含有 C═C，在混合过程中使部分 SiO_2-HPA 通过 C═C 进一步接枝到 PVC

大分子主链上，使 SiO_2-HPA 与 PVC 基体形成良好的界面结合达到对 PVC 的增强增韧。从分子间作用分析可知，物理作用是指范德华力和氢键，化学作用是当粒子在 1～100 nm 时表面原子数增多，通过隧道效应等在表面形成很多活性点。由于两相间既存在物理作用又存在化学作用，界面结合良好；而且纳米粒子与聚合物相界面面积非常大，因此具有增强增韧效果。(2) 微裂纹化增强增韧 PVC，将纳米粒子填充到高分子中可有效提高材料的综合性能，甚至同时实现增强增韧，但其填充量有一最佳值，填充量过高时性能反而下降[16]。在所制备的材料也呈现类似变化规律并在纳米 SiO_2 质量分数为 3%～4%时强度和韧性同时提高。从微细观力学角度分析，纳米 SiO_2 是刚性粒子，采用本文方法修饰后能保证其均匀分散在 PVC 中。当 PVC 基体受到外力冲击时，由于 SiO_2 的存在而产生的应力集中效应激发周围树脂基体产生微裂纹或银纹而吸收一定形变功，同时 SiO_2 之间的基体也产生屈服和塑性变形吸收冲击能。另一方面由于 SiO_2 的存在使 PVC 基体裂纹扩展受阻和钝化到最终停止不至于发展为破坏性开裂，从而实现对 PVC 的增韧效果。在纳米 SiO_2 填充量为 3.5%时冲击强度达到最大值。当 SiO_2 过多时在外力冲击下会产生更大的银纹或塑性变形并发展为宏观开裂，冲击强度反而下降。(3) 裂缝与银纹转化机制，高分子材料冲击断裂和拉伸断裂过程是一个裂缝扩展过程，拉伸强度和冲击韧性的改变与材料中的裂缝扩展或消失密切相关；在外部能量或外力作用下由于结构缺陷或结构不均匀性所造成的应力集中而产生银纹化。形成银纹需要消耗大量能量，包括生成银纹时的塑性功、银纹扩展时的黏弹功、形成银纹空洞的表面功以及高分子链断裂的化学键断裂能等，在应力作用下可进一步发展成裂缝。在无纳米粒子存在的体系中，在内、外应力作用下所形成的银纹可进一步发展成破坏性裂缝导致材料宏观断裂；相反在纳米粒子存在下纳米粒子进入裂缝空隙内部，通过纳米粒子活性表面和活性原子中心与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构，使产生的裂缝又转化为银纹状态。由于裂缝被终止而转化为银纹状态阻延了材料的断裂需要再消耗更多的外界能量或更大的应力才能使材料断裂，提高了塑料的冲击韧性和拉伸强度，从而起到增强增韧效果[17]。从银纹转化为裂缝的过程可知，当银纹生长时在银纹-本体界面上引发微纤破裂，裂缝通过破坏微纤而逐渐推进和扩展，由于纳米 SiO_2 的存在，这种裂缝的扩展将被阻延而向原银纹转变。当 SiO_2 含量过多，形成团聚体至一定尺寸时团聚体尺寸超过裂缝体内部空隙，SiO_2 不能进入裂缝内部使裂缝不能转化成银纹状态，此时纳米粒子起到应力集中点作用而使材料韧性和强度降低[18]。

纳米粒子对拉伸性能的影响取决于两方面的平衡，纳米粒子的加入使复合材料中承受载荷的有效横截面积变小以及界面从基体转移部分应力到纳米粒子上的竞争。SiO_2-HPA 表面的 O═C—O 与 PVC 大分子链间的氢键作用使界面粘接强度提高，SiO_2 承受了部分应力抵消了基体有效承受载荷横截面变小所引起的拉伸强度的下降，并使拉伸强度随 SiO_2 含量的增加而上升。在实验条件下用 TDI 修饰 SiO_2 表面羟基反应程度超过 70 mol% [8]而远远超过用一般硅烷偶联剂[19]，SiO_2-HPA 表面 O═C—O 密度远远大于用硅烷偶联剂修饰的产品，传递应力的能力增大致使 SiO_2-HPA /PVC 具有更高的拉伸强度。未修饰的纳米 SiO_2 易团聚且与基体间的界面结合极差，通过界面转移到 SiO_2 上的应力不足以抵消基体有效横截面积减小所引起的拉伸强度的下降，表现为拉伸强度随 SiO_2 含量的增加呈显著下降趋势。此外还发现此表面修饰 SiO_2 对基体力学性能的提升比文献报道高[20]，但仍然不是特别显著。这是由于低形状系数比的填料承受应力效率低，即使是纳米粒子，对强度的提高也是有限的[21]；所以球形纳米 SiO_2 对 PVC 力学性能的提升也有限。

2.3 复合材料流变特性

复合材料平衡转矩与剪切时间之间的关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出 SiO_2-HPA 改性 PVC 体系流变性能变化不大，而未经修饰的纳米 SiO_2 改性 PVC 体系的平衡转矩最大，加工性能变差。提高纳米粒子与聚合物间的界面作用可使纳米粒子均匀分散在聚合物中以减少粒子间的摩擦碰撞，SiO_2-HPA 进入聚合物大分子链段之间起到润滑作用，减小了链段间的作用力，此时润滑作用大于摩擦作用使平衡转矩变小，但由于纳米粒子在基体中还起着交联点作用，所以 SiO_2-HPA 改性 PVC 体系流变性能变化不大；相反，由于 SiO_2 在 PVC 中团聚严重，纳米粒子之间的摩擦作用大于润滑作用使得

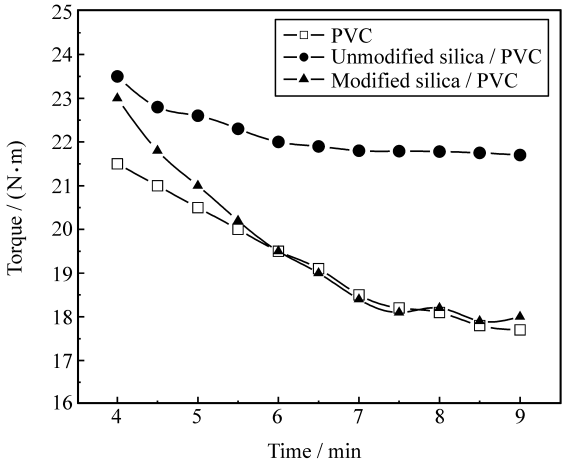

图 4　复合材料平衡转矩与剪切时间关系(SiO_2质量分数为 4%)

Fig. 4　Relationship between equilibrium torque and shear time (silica mass fraction is 4%)

体系平衡转矩变大，体系加工性能最差。

2.4　纳米 SiO_2 在 PVC 中的分散情况

纳米粒子能否对基体树脂起到增强增韧作用，其关键是纳米粒子能否在基体中均匀分散以及与聚合物之间的相容性。为观察纳米 SiO_2 在 PVC 基体中的分散情况，采用扫描电镜对 SiO_2-HPA/PVC 复合材料进行了观察。图 5 是表面修饰纳米 SiO_2 改性 PVC 复合材料的 SEM 照片，从图中可明显看出纳米 SiO_2 均匀地分散在 PVC 基体中并保持原来尺寸，说明此表面修饰方法能有效防止纳米粒子的团聚。用 HPA 对 SiO_2 修饰后，其表面能显著降低，与聚合物之间的相容性大幅度提高，表面接枝有机物有效防止了纳米粒子的团聚，保证纳米粒子能均匀分散在基体树脂当中。所以用此表面修饰纳米粒子能同时增强增韧 PVC 制备出综合性能优良的纳米复合材料。

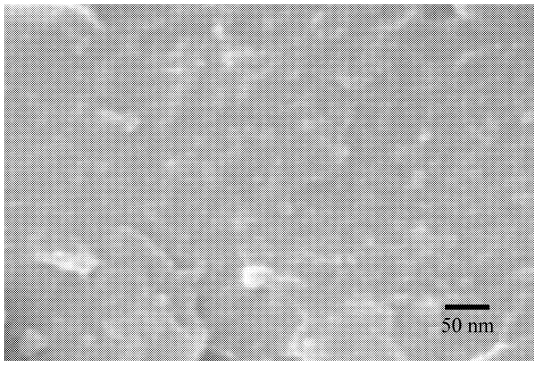

图 5　纳米 SiO_2-HPA/PVC 复合材料 SEM 照片

(SiO_2质量分数为 3.5%)

Fig. 5　SEM image of nano SiO_2-HPA/PVC composite with silica mass fraction of 3.5%

3　结　论

(1) 用 SiO_2-HPA 与 PVC 共混可制备出综合性能优良的复合材料，表面修饰纳米 SiO_2 对 PVC 基体具有同时增强增韧作用并在质量分数为 3%～4%时综合性能达到最佳值。

(2) SiO_2-HPA 与 PVC 基体界面作用强度大大提高，相容性得到明显改善；纳米 SiO_2 的引入导致 PVC 体系的平衡转矩远高于纯 PVC 体系，而 SiO_2-HPA 填充 PVC 体系的平衡转矩和纯 PVC 体系相近。

(3) 对增强增韧机制研究表明，纳米粒子在基体中的均匀分散是其能否对基体材料实现增强增韧的关键，因此纳米粒子的表面修饰就成为聚合物/无机纳米复合制备的核心技术，而本文中所提出的表面修饰方法能有效防止纳米粒子的团聚。

参考文献：

[1] 刘　丰，郑秋红，李小红，等. 可分散性纳米二氧化硅增强硅橡胶[J]. 复合材料学报，2006，23(6)：57-63.
Liu Feng, Zheng Qiuhong, Li Xiaohong, et al. Silicone rubber reinforced by a dispersible nano-silica [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(6): 57-63.

[2] 樊世民，杨玉芬，盖国胜，等. 矿物颗粒表面纳米化修饰及其在 PP 复合材料中的应用[J]. 复合材料学报，2005，22(1)：68-73.
Fan Shimin, Yang Yufen, Gai Guosheng, et al. Preparation of industrial mineral composite powders and the application in PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 68-73.

[3] 黄　丽，杨　儒，郭江江，等. 微米和纳米 SiO_2 改性聚四氟乙烯的摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报，2004，21(4)：82-86.
Huang Li, Yang Ru, Guo Jiangjiang, et al. Friction and wear properties of PTFE-based composites filled with micron and nanometer SiO_2 particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(4): 82-86.

[4] 胡　芳，胡惠仁，祖　彬，等. 有机凹凸棒石纳米微粒的制备及性能研究[J]. 湖南科技大学学报：自然科学版，2008，23(2)：107-110.
Hu Fang, Hu Huiren, Zu Bin, et al. Study properties and preparation of organo-attapulgite nanoparticles [J]. Journal of Hunan University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2008, 23(2): 107-110.

[5] Zhang Ling, Li Chunzhong, Huang Rui. Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with elastomer and calcium carbonate [J]. J Polym Sci B: Polym Phys, 2004, 42(9): 1656-1662.

[6] Wu Dezhen, Wang Xiaodong, Song Yongzhi, et al. Nanocomposites of poly (vinyl chloride) and nanometric

calcium carbonate particles: Effects of chlorinated polyethylene on mechanical properties, morphology and rheology [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(4): 2714-2723.

[7] 党智敏，王海燕，王 岚. 新型高温高介无机/有机功能复合材料[J]. 复合材料学报，2005，22(5)：9-15.
Dang Zhimin, Wang Haiyan, Wang Lan. New inorganic/organic functional composites with high temperature and high dielectric constant [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 9-15.

[8] 欧宝立. SiO_2 大分子单体的合成[J]. 应用化学，2006，23(7)：803-807.
Ou Baoli. Preparation of silica macromonomer [J]. Chinese J Appl Chem, 2006, 23(7): 803-807.

[9] 李绍雄，刘益军. 聚氨酯胶粘剂[M]. 北京：化学工业出版社，1998：13.
Li Shaoxiong, Liu Yijun. Polyurethane adhesive [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 13.

[10] Ou Baoli, Li Duxin. Preparation of well-defined polystyrene/silica hybrid nanoparticles by ATRP [J]. Sci China B: Chem, 2008, 51(1): 51-57.

[11] Ou Baoli, Li Duxin. Preparation of polystyrene/silica nanocomposites by radical copolymerization of styrene with silica macromonomer [J]. Sci China B: Chem, 2007, 50(3): 385-391.

[12] Boven G, Oosterling M L C M, Challa G, et al. Grafting kinetics of poly(methyl methacrylate) on microparticulate silica [J]. Polym, 1990, 31(12): 2377-2383.

[13] Li H R, Lin J, Zhang H J, et al. Preparation and luminescence properties of hybrid materials containing europium Ⅲ complexes covalently bonded to a silica matrix [J]. Chem Mater, 2002, 14(9): 3651-3655.

[14] 柯以侃，董慧茹. 分析化学手册——红外光谱分析[M]. 2 版. 北京：化学工业出版社，1998：957.
Ke Yikan, Dong Huiru. Analysis chemistry handbook——Spectra analysis [M]. 2nd ed. Beijing: Chemistry Industry Press, 1998: 957.

[15] 熊传溪，闻荻江. LMPM/PP 复合材料中 PP 的晶型结构[J]. 中国塑料，1999，13(4)：24-28.
Xiong Chuanxi, Wen Dijiang. Crystal structure of polypropylene in LMPM/PP composite [J]. China Plastics, 1999, 13(4): 24-28.

[16] 董元彩，孟 卫，魏 欣，等. 环氧树脂/二氧化钛纳米复合材料的制备及性能 [J]. 塑料工业，1999，27(6)：37-38.
Dong Yuancai, Meng Wei, Wei Xin, et al. Preparation and property of EP/TiO_2 nanocomposite [J]. China Plastics Industry, 1999, 27(6): 37-38.

[17] 张金柱，汪 信，陆路德，等. 纳米无机粒子对塑料增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理[J]. 工程塑料应用，2003，31(1)：20-22.
Zhang Jinzhu, Wang Xin, Lu Lude, et al. Mutual transfer mechanism of crack and craze of toughening and reinforcing of plastics modified by inorganic nanoparticles[J]. Engin Plastics Appl, 2003, 31(1): 20-22.

[18] Kausch H H. Crazing in polymers [M]. Berlin: Sprigner-Verlag, 1990: 138.

[19] Yokoyama Ruriko, Suzuki Seiko, Shirai Kumi, et al. Preparation and properties of biocompatible polymer-grafted silica nanoparticle[J]. Europ Polym J, 2006, 42(12): 3221-3229.

[20] 王文生，高保娇，蒋玉梅，等. 纳米 SiO_2/PS 复合材料的制备及性能 [J]. 化工进展，2007，26(4)：554-557.
Wang Wensheng, Gao Baojiao, Jiang Yumei, et al. Preparation and performance of nanometer SiO_2/PS composite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(4): 554-557.

[21] 童玉清，田 明，徐瑞芬，等. 新型的高杀菌纳米二氧化钛/聚丙烯复合材料的结构和物理特性研究[J]. 复合材料学报，2003，20(5)：88-94.
Tong Yuqing, Tian Ming, Xu Ruifen, et al. The novel high-antimicrobial nano-TiO_2/PP composites and its structure and properties [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5): 88-94.