

改性纳米SiO₂/环氧树脂热膨胀系数及冲击强度表征

胡泊昭¹,袁玉环²,马继文¹,武湛君³,陈 铎²,孙 涛³

(1. 大连理工大学航空航天学院,大连 116024;

2. 大连理工大学材料科学与工程学院,大连 116024;

3. 大连理工大学航空航天学院工业装备结构分析国家重点实验室,大连 116024)

[摘要] 以常见的3种硅烷偶联剂KH550、KH560和KH570作为改性剂,对纳米SiO₂进行改性处理。将3种改性纳米SiO₂分别制备出纳米SiO₂/环氧树脂复合材料。对改性纳米粒子进行红外测试表征,使用动态光散射法对粒径进行表征;对于所制得的复合材料在常温环境下进行冲击强度表征以及低温环境下进行热膨胀系数表征。结果表明:3种偶联剂改性后的SiO₂的平均粒径在(200±50)nm范围之内,多分布系数(PDI)在0.30±0.05范围内,不同偶联剂改性对于复合材料冲击强度的影响差异较小,相差不超过7.37%;而对复合材料热膨胀系数(CTE)的影响有差异较大。其中SiO₂含量为9%时,且在-183℃时,偶联剂KH560对于SiO₂/环氧树脂复合材料体系的热膨胀系数性能改善效果最好,同等条件下KH550和KH570改性复合材料的热膨胀系数则分别提高了大约1.19%和23.7%。

关键词: 纳米SiO₂;环氧树脂;硅烷偶联剂;热膨胀系数;冲击强度

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2020.18.074



胡泊昭

本科生,飞行器设计与工程专业。

环氧树脂基复合材料具有力学及化学性能良好,比重小等优点,有望广泛应用于航空航天领域。在要求体积和性能完全相同的前提下,与传统金属材料相比,在飞机的燃料贮箱中使用环氧树脂基复合材料可使贮箱自身重量减少27%,以及热防护材料减重12%。总的来看飞机整体共减重7.5%,飞行费用下降近37%^[1-2]。而纯环氧树脂基固化后具有很多缺点,比如存在内应力大、质脆、韧性差、耐冲击性差的问题等^[3-4],因此通常将纳米粒子增强相引入来改善其缺点。纳米粒子由于其较小的粒径,所以能和基体产生表面和界面效应^[5]。纳米SiO₂作为一种具有分散效果好及化学纯度高等众多优

点的新型无机纳米材料,无毒,无污染,并且比表面积大,稳定性强。其具有的三维网状结构很容易与环氧树脂分子中环氧基上的氧发生键合作用,从而提高分子间的键力,促进环氧树脂的交联反应。所以人们对于纳米SiO₂/环氧树脂复合材料的关注越来越多^[6-9]。然而纯纳米SiO₂粒子也有许多缺点,比如它与有机高分子树脂界面之间有很差的相容性。因而导致其构成的复合材料的质量和性能不足达到预期要求。为了使复合材料性能优异,通常对纳米SiO₂进行改性处理来提高其界面相容性。对于纳米SiO₂改性修饰的方法有很多,主要分为物理改性和化学改性两大类。其中物理改性主要是

通过弱作用力吸附作用实现,所以稳定性较差。化学改性通过改变纳米 SiO₂ 表面结构,从而达到改性的目的,相比较于物理改性,由于化学改性效果良好,因而被广泛使用。在众多化学改性的方法中,使用硅烷偶联剂对其进行化学改性既可以提升纳米 SiO₂ 与聚合物表面的分散性和相容性,又可提升其他相关性能,因而作为最常用的化学改性方法被使用^[10-12]。本文采用常见的 3 种硅烷偶联剂 KH550(γ -氨丙基三乙基硅)、KH560(γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷)和 KH570(γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲基硅烷)分别对纳米 SiO₂ 进行改性,然后制备出分别经过 3 种偶联剂改性后的纳米 SiO₂/环氧树脂复合材料。对改性后的纳米粒子进行红外测试和粒径测试,并且对复合材料在常温环境下进行冲击强度表征以及在低温环境下进行热膨胀系数表征。

试验部分

1 试验原料和设备

纳米二氧化硅(30nm), KH550(γ -氨丙基三乙基硅), KH560(γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷), KH570(γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲基硅烷), 甲基四氢苯酐(固化剂):均为阿拉丁公司产品。环氧树脂(E51),凤凰牌。低温胶,中航电测配套B-711型。应变仪, DH3816N 静态应变测试系统。应变计,中航电测 BAB120-4AA250(11)-X 型。SMT-3002C 数显筒支梁冲击试验机,赛思检测设备有限公司。红外光谱仪,美国 Nicolet 公司 NEXUS 型。纳米粒度及 Zeta 电位分析仪,英国马尔文 ZS90 型。

2 试样制备

试验过程如图 1 所示。称取 3 份 1.2g 的纳米 SiO₂ 于 3 个烧杯中,编号 1、2、3 号。再称取 3 份 50mL 酒精分别倒入 3 个烧杯中,超声分

散 30min。之后分别称取 KH550、KH560 和 KH570 各 0.06g 分别倒入 3 个烧杯中,超声 10min 后,油浴锅 50℃下搅拌 30min。各自加入环氧树脂 21.5g,在油浴锅 80℃下搅拌,刚开始一段时间后呈接近透明状态(图 2),一直搅拌至酒精基本烘干。之后各自加入固化剂 17.2g,搅拌 15min,真空箱 50℃条件下抽气 15min,得到每种偶联剂改性后的 40g 样品。将样品倒入准备好的模具中,放入烘箱固化后得到浓度为 3% 的测试样品。6% 和 9% 浓度的样品重复上述步骤制作,具体用量如

图 1 所示。

3 性能表征

3.1 红外测试和粒径测试

取 0.4g 纳米 SiO₂ 放入 20mL 乙醇中,超声分散 30min 后将其平均分成 6 份。其中 3 份按照纳米 SiO₂: 偶联剂质量比为 100:5 的比重,分别加入 KH550、KH560 和 KH570 3 种偶联剂得到液体样品,烘干后得到白色粉末测试样品。利用 NEXUS 型红外光谱仪对这 3 份样品进行测试,将样品和溴化钾混合研磨后压片进行测试,并用纯溴化钾压片进行修正得到能体现改性后的 SiO₂ 化

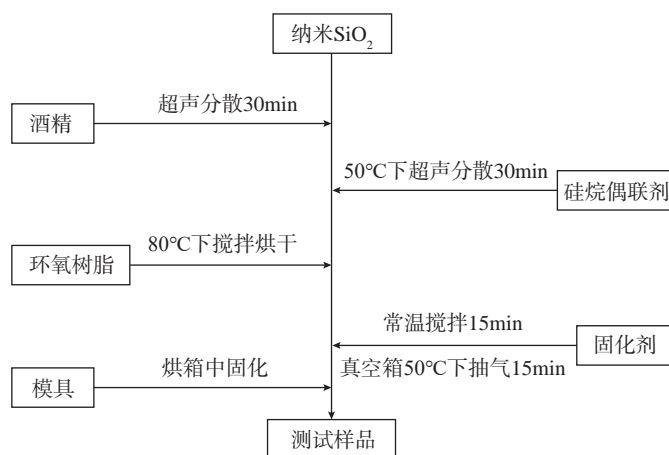


图1 试验流程图

Fig.1 Experimental flow chart

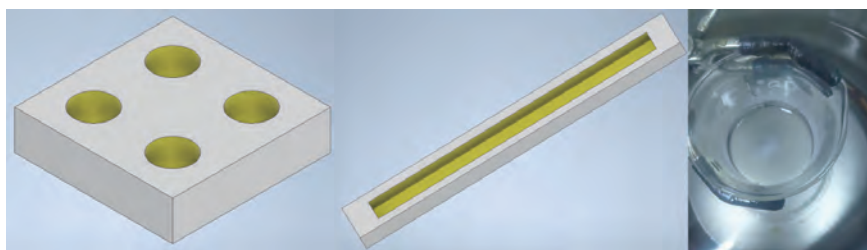


图2 试验所用模具及引入纳米二氧化硅后树脂的光学图片

Fig.2 molds used in the experiment and optical picture of resin after adding nano-SiO₂

表1 用于制作样品的特定量

Table 1 specific amount used to make samples

编号	树脂/g	固化剂/g	SiO ₂ /g	偶联剂/g	余量/%
样品 1	21.52	17.22	1.20	0.06	0.03
样品 2	20.82	16.66	2.40	0.12	0.06
样品 3	20.12	16.10	3.60	0.18	0.09

学键组成的红外光谱。将剩下的另3份同样按照纳米 SiO₂ : 偶联剂质量比为 100 : 5 的比重, 分别加入 KH550、KH560 和 KH570 3 种偶联剂, 并用酒精稀释后得到液体测试样品, 将其放入纳米粒度及 Zeta 电位分析仪中从而得到样品粒径。

3.2 热膨胀系数 (CTE) 测定

制得直径为 20mm、厚度 5mm 的圆片作为试验样品。样品表面用砂纸适当打磨后, 使用特定胶水将应变计贴在表面, 并用聚四氟乙烯薄膜进行覆盖, 经过适当的按压后, 将其静置 24h 即可与应变仪相连。应变计与应变仪之间用导线连接, 通过焊锡连接应变计与导线。应变仪的电路连接选用半桥电路——1 片工作片、1 片补偿片交替放置, 如图 3 所示。本次试验选用纯石英片作为补偿片。通过手动触发应变采集系统记录当前室温下温度每降低 1℃ 所对应的应变。试验中, 由自增压式液氮罐将液氮打入环境箱中, 同时通过箱内的鼓风机将液氮向箱中喷淋, 实

现低温环境的营造。本试验降温速率为 1℃ /min, 从室温 20℃ 连续降温至 -183℃, 每变化 20℃ 记录一次数据, 作得应变和温度关系图, 之后对于此图进行 2 次拟合, 相关数据处理参考李志伟等处理方法^[13]。根据应变求热膨胀系数的公式为:

$$\alpha = \Delta \varepsilon / \Delta T + \alpha_s \quad (1)$$

式中, $\Delta \varepsilon$ 即为测得的应变差值, ΔT 为对应的温度差值, α_s 为石英热膨胀系数, 因为石英热膨胀系数很小, 默认其不随温度变化, 为 $(0.55 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$ 。所以对之前的拟合公式求导即得到对应的斜率, 加上 0.55 即得要求树脂的热膨胀系数。本次测试了 SiO₂ 浓度为样品 3 时的 3 种偶联剂改性后的热膨胀系数, 试验细节如图 4 所示。

3.3 室温冲击强度测试

制作 3 种偶联剂各自的样品 1/ 样品 2 和样品 3 对应的 3 种浓度的冲击条, 冲击条模具尺寸为 80mm × 10mm × 4mm。测试样品长度需要 40~50mm 即可。在室温下于

简支梁冲击试验机上进行。本试验参照 GB/T 2567—2008 执行标准 (树脂浇筑体性能试验方法), 冲击时选用 2.5kg 冲击头 (7.5J 冲击能量)。冲击试样采用无缺口试样测试。从冲击试验机中读取冲击能量, 通过计算得到的单位面积的冲击能量即为冲击强度。试样和仪器如图 5 所示。

结果与讨论

1 红外图谱分析 (FT-IR)

经过 3 种偶联剂处理后的纳米 SiO₂ 红外光谱如图 6 所示。可以看出, 与纯纳米 SiO₂ 相比, 改性后的 SiO₂ 的红外曲线均出现了 3440cm⁻¹ 处的 Si-OH 伸缩振动峰变小, 说明在纳米 SiO₂ 表面游离的一些羟基与偶联剂发生了反应。由图 6 (a) 可以得到, 在 KH550 中, 2930cm⁻¹ 为 -CH₂- 中 C-H 伸缩振动峰, 1460cm⁻¹ 为饱和的烷烃 -CH₂- 伸缩振动峰, 在 1090cm⁻¹ 处为 Si-O-C₂H₅ 的特征双峰。KH550 红外光谱图中, 未改性的纳米 SiO₂ 曲线与改

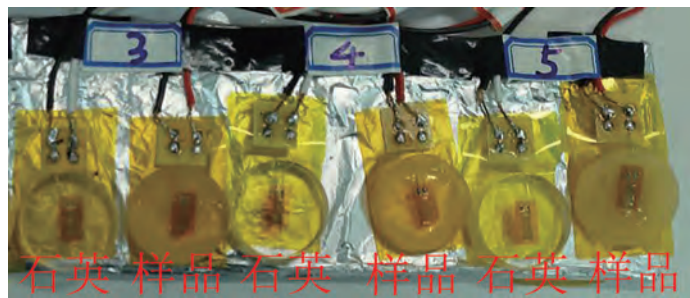


图3 工作片和补偿片交替放置

Fig.3 Work piece and compensation piece are placed alternately



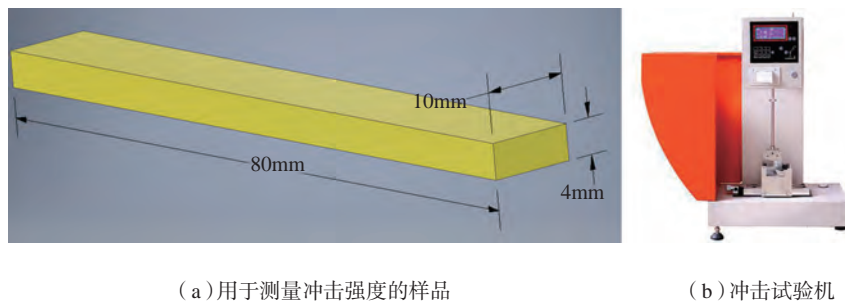
(a) 低温环境箱

(b) 程序操作界面

(c) 应变仪

图4 3种偶联剂改性后的热膨胀系数测定

Fig.4 Coefficient of thermal expansion testing of samples modified by 3 kinds of coupling agents

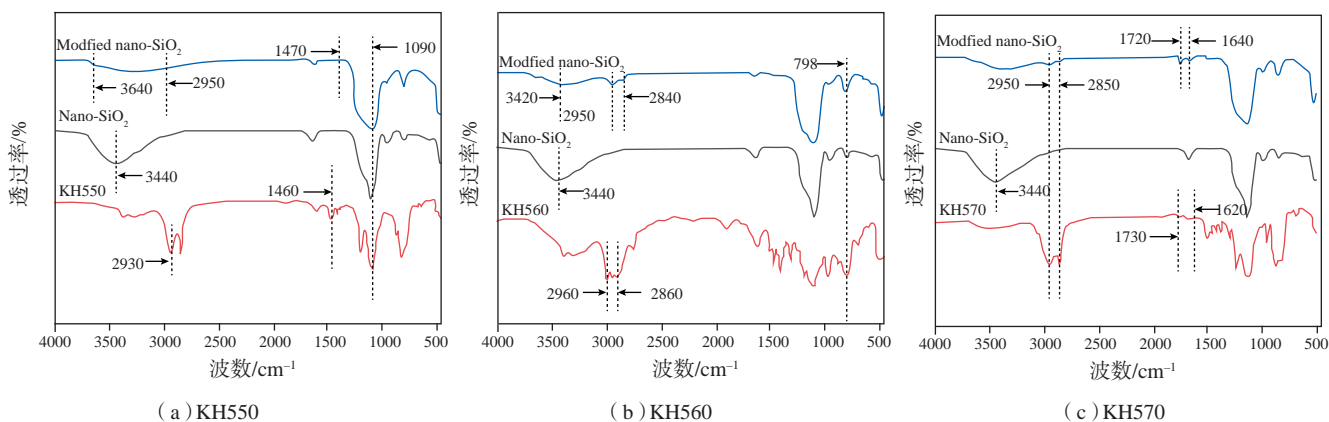


(a) 用于测量冲击强度的样品

(b) 冲击试验机

图5 用于测量冲击强度的冲击试验机

Fig.5 Machine of samples for measuring impact strength



(a) KH550

(b) KH560

(c) KH570

图6 经3种偶联剂处理的SiO₂红外光谱图Fig.6 FT-IR spectra of SiO₂ treated with 3 coupling agents

性后的对比发现:在改性后的曲线中 1090cm^{-1} 处并未发现 $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ 的特征双峰,说明 KH550 完全水解。并且在改性后的红外曲线中发现在 3640cm^{-1} 处产生了新的 $-\text{NH}_2$ 中的 N-H 伸缩振动峰。而原 KH550 曲线中 2930cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 中 C-H 伸缩振动峰在改性后的 2950cm^{-1} 附近发现,原 KH550 曲线中 1460cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰在改性后的 1470cm^{-1} 处发现。这些结果也与朱李子^[14]、水玲玲等^[15] 的研究结果大致相符。因此,说明 KH550 通过化学反应成功枝接在纳米 SiO_2 表面。而在图 6 (b) 中可以看到,在 KH560 曲线上 2860cm^{-1} 处出现了亚甲基的特征峰, 2960cm^{-1} 处出现了甲基的特征吸收峰。将未改性的纳米 SiO_2 曲线与 KH560 改性后的曲线对比发现, KH560 曲线中的亚甲基特征峰在改性后的曲线上 2840cm^{-1} 处出现;

KH560 曲线中的甲基特征吸收峰在改性后的曲线上 2950cm^{-1} 处出现,并且改性后纳米 SiO_2 在 798cm^{-1} 处 Si-O-Si 对称伸缩振动吸收峰较改性时增强。该结果与张晓果^[16]、杨光^[17]、尤姝黎等^[18] 的研究也相一致。因此,可以证明 KH560 成功枝接在纳米 SiO_2 上了。图 6 (c) 中可以看出,在 KH570 曲线上,在 2950cm^{-1} 处的峰为甲基的伸缩振动吸收峰,在 2850cm^{-1} 处的峰为亚甲基的伸缩振动峰, 1730cm^{-1} 处为羰基上的碳氧双键伸缩振动吸收峰, 1620cm^{-1} 处为碳碳双键伸缩振动吸收峰。将未改性的纳米 SiO_2 曲线和 KH570 改性后的曲线对比,可以看出:改性后的纳米 SiO_2 曲线上的 Si-OH 键伸缩振动吸收峰较未改性时明显变小,说明纳米 SiO_2 表面的羟基由于与 KH570 反应而变少。并且在改性后的曲线中可以看到,原 KH570 曲线上的甲

基的伸缩振动吸收峰,亚甲基的伸缩振动峰仍在 2950cm^{-1} 、 2850cm^{-1} 处出现,原 KH570 曲线上的羰基上的碳氧双键伸缩振动吸收峰、碳碳双键伸缩振动吸收峰分别在 1720cm^{-1} 、 1640cm^{-1} 处出现。该结果也与王亚红等^[19] 研究结果相一致。因此, KH570 成功枝接在纳米 SiO_2 上了。

综上所述,在 3 种偶联剂用量相同的基础上,均出现了偶联剂所对应的峰,因此说明均成功改性。由于出现的新峰都比较小,这一方面说明了偶联剂对应的量很少,另一方面说明了 3 种偶联剂改性的程度相近。

2 动态光散射法 (DLS) 对粒径进行表征

PDI 的计算公式如下:

$$\text{PDI} = D_{[4,3]} / D_{[1,0]} \quad (2)$$

上式为动态光散射法对经过不同偶联剂处理后的粒径的表征结果。式中, $D_{[4,3]}$ 为体积平均径, $D_{[1,0]}$ 数量平

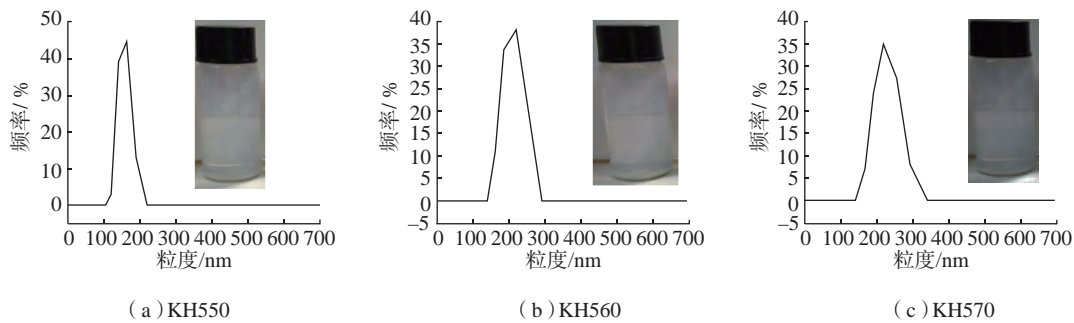


图7 3种偶联剂处理过的SiO₂的粒径分散图
Fig.7 Particle size dispersion chart of nano-SiO₂

均径,均由激光粒度仪测量得出。

根据图7和表2可以看出,由于使用平均粒径为30nm的纳米SiO₂作为试验原料,经过3种偶联剂处理后的SiO₂单个粒径均发生了明显变大的情况,说明SiO₂经过改性后表面接枝上了各自硅烷偶联剂基团。从图7中外观颜色来看,3者差距不大,说明分散性相差不大。由于颗粒的分散程度是通过PDI值的大小进行表征的,并且PDI的值越小,颗粒的尺寸越均匀,分散程度越好^[20]。所以根据峰宽及PDI值可以看出,改性后的SiO₂颗粒单分散性均比较好,这也是由于SiO₂表面包裹枝接一层偶联剂基团所致。综合3种偶联剂的粒径表征结果来看,这3种偶联剂对于SiO₂在乙醇中分散性能的影响程度体现在PDI值,其PDI值均在0.30±0.05范围内,因此3种偶联剂对于它们分散性能影响程度相差不大。对于SiO₂粒径的改变程度也体现在平均粒径值,3种偶联剂改性后的粒径中,KH570改性后的最大,KH550改性后的最小,但是均在(200±50)nm范围之间。同时这也恰恰说明了3者改性的成功,也再一次验证了红外的结果。

3 室温下冲击强度测试

图8是根据计算得到冲击强度,可以看出,在室温下,样品1~3浓度变化范围内,改性后的纳米SiO₂/环氧树脂复合材料的冲击强度都随

表2 不同偶联剂处理的SiO₂颗粒的粒径、峰宽和PDI

Table 2 Particle size, peak width and PDI of SiO₂ particles treated with different coupling agents

偶联剂种类	粒径/nm	峰宽f/nm	PDI
KH550	157.21	49.60	0.34
KH560	210.13	78.70	0.26
KH570	225.14	93.80	0.31

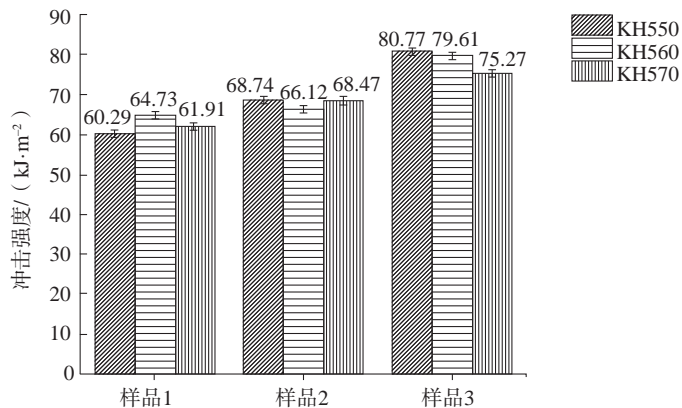


图8 室温下的冲击强度
Fig.8 Impact strength at room temperature

SiO₂浓度的增大而增大。并且常温下3种偶联剂对体系的冲击强度影响近似。

根据尤姝黎等^[18]研究发现:随着引入纳米粒子的浓度的增加,树脂交联网络的运动性增加,对于通过与基体树脂链段的缠结所形成的物理交联和通过偶联剂与基体反应生成的网络结构所形成的化学交联均增强。因此,当引入的SiO₂浓度的增大时,物理和化学交联均增强,冲击强度增强。

一方面由于KH550、KH560和KH570 3种偶联剂与纳米SiO₂表面所形成的有效的纳米SiO₂接枝聚合的表面处理剂,均是化学键(Si-O-Si);另一方面根据之前的红外和粒径表征结果:3种偶联剂均改性成功,改性程度相近但对纳米SiO₂的粒径改变程度,分散性改变程度有所差异。所以这3种偶联剂处理的纳米粒子常温下对体系的冲击强度影响也略有差异,但结果相差不超过7.37%。

4 热膨胀系数测定 (CTE)

试验中测得的当 SiO₂ 的浓度为样品 3 的浓度时,3 种偶联剂分别处理的样品的应变和温度之间的关系(经过二次拟合后)如图 9 所示。

由图 9 可以看出,在 20~183℃ 范围内,3 条曲线始终处于 KH570 在最上方, KH550 在最下方的顺序排布。在 20℃ 时, KH570 改性后的应变数值上最大, KH550 改性后的应变数值上最小。到了 -183℃ 时, KH550 改性后的应变数值上最大, KH570 改性后的应变数值上最小。并且 3 种样品的应变随温度的整体变化趋势符合二次拟合函数 ($y=ax^2+bx+c$) 型。经过拟合后得到各自 a, b, c 的值。根据上文所说的数据处理方法,得到热膨胀系数的计算

公式为: $\alpha=2aX+b+0.55$, 其中 X 为对应的温度。根据此式求得 3 种偶联剂处理后的热膨胀系数如图 10 所示。

当浓度均为样品 KH570 时,3 种偶联剂处理后的热膨胀系数均是随温度增加而线性增加的,并且在 20℃ 时,根据之前对红外表征,粒径表征的分析,也可以得到相似的结果:3 种偶联剂处理后的热膨胀系数大致相同。然而从 20℃ 开始到大约 -20℃ 过程中,经 KH560 处理的热膨胀系数最大,经 KH550 处理的最小。在大约 -20℃ 到 -150℃ 左右过程中,经 KH570 处理的热膨胀系数最大,经 KH550 处理的最小。在低于大约 -150℃ 下,经 KH570 处理的最大,经 KH560 处理的最小。当在温度降

至 -183℃ 时, KH550 与 KH560 相差 1.21%。因为热固性材料的结构决定其 CTE 值的大小,偶联剂的不同而产生的不同的相及相与相之间的不同的相互作用而形成的这个结果的差异。因此,当 SiO₂ 浓度均为样品 3 时,在要满足燃料贮箱工作环境 (-183℃) 的要求下,3 种偶联剂中 KH560 改善效果最好,而经 KH550、KH570 改性后的热膨胀系数较之相比分别高了大约 1.19% 和 23.7%。

结论

分别使用 KH550、KH560 和 KH570 3 种偶联剂来改性纳米 SiO₂ 颗粒,并且经过一系列测试,对比测试结果后得到以下结论:

(1) 3 种偶联剂改性后, SiO₂ 在乙醇中的 PDI 值均在 0.30 ± 0.05 范围内,说明改性后的纳米粒子具有良好的分散稳定性。

(2) 在常温下,3 种偶联剂对于 SiO₂/ 环氧树脂复合材料体系的冲击强度影响略有差异,但结果相差不超过 7.37%。

(3) 当 SiO₂ 浓度均为 9% 时,在 -183℃ 条件下,3 种偶联剂中 KH560 对于 SiO₂/ 环氧树脂复合材料体系的热膨胀系数性能改善效果最好,而经 KH550、KH570 改性后的热膨胀系数较之相比分别高了大约 1.19% 和 23.7%。

经过分析,综合热膨胀系数,冲击强度及分散性能来看,使用 KH560 效果最为理想。

参考文献

[1] 赵珩,李杰,郭安儒.高韧性环氧树脂最新研究进展[J].化学与粘合,2019,41(5):382-385.

ZHAO Heng, LI Jie, GUO Anru. Research progress of high toughness epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2019, 41(5): 382-385.

[2] 黎增山,关志东,何为.国产碳纤维

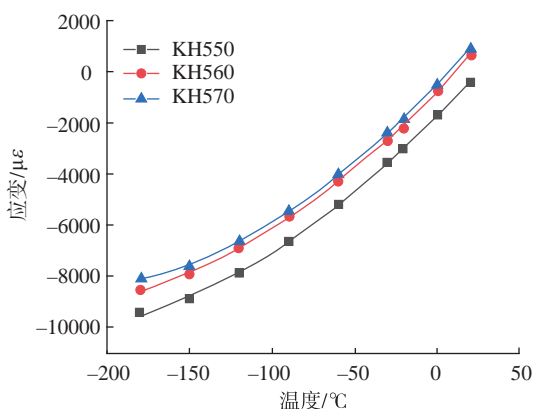


图9 3种偶联剂处理的SiO₂的应变与温度的关系

Fig.9 Relationship between strain and temperature of SiO₂ treated with three coupling agents

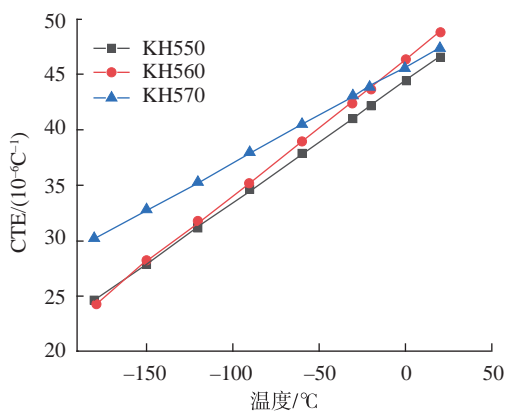


图10 不同温度下的热膨胀系数

Fig.10 CTE at different temperatures

增强树脂基复合材料应变不变性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(5): 192-196.

LI Zengshan, GUAN Zhidong, HE Wei. Strain invariant failure theory invariant properties of domestic carbon fiber/resin composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5): 192-196.

[3] 杨瑞宵. 聚酰亚胺/纳米 SiO₂-Al₂O₃ 耐电晕薄膜的制备、表征及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2018.

YANG Ruixiao. Preparation, characterization and properties of polyimide/nano-SiO₂-Al₂O₃ corona resistant film[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2018.

[4] VELENCOSO M M, BATTIG A, MARKWART J C, et al. Molecular firefighting-how modern phosphorus chemistry can help solve the challenge of flame retardancy[J]. Angewandte Chemie, 2018, 57: 10450-10467.

[5] 程显, 李文博, 陈硕, 等. 纳米 SiO₂ 对环氧树脂复合材料雷电冲击电压的影响[J]. 绝缘材料, 2020, 53(6): 13-20.

CHENG Xian, LI Wenbo, CHEN Shuo, et al. Effect of nano-SiO₂ on lightning impulse voltage of epoxy resin composites[J]. Insulating Materials, 2020, 53(6): 13-20.

[6] GAROUSHI S, LASSILA L V J, VALLITTU P K. Influence of nanometer scale particulate fillers on some properties of microfilled composite resin[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2011, 22(7): 1645-1651.

[7] DEVAPRAKASAM D, HATTON P V, MÖBUS G, et al. Nanoscale tribology, energy dissipation and failure mechanisms of nano- and micro-silica particle-filled polymer composites[J]. Tribology Letters, 2009, 34(1): 11-19.

[8] 王佳平, 曲文娟, 雷云娜, 等. 环氧/纳米二氧化硅复合涂层的制备及防腐性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(6): 299-305.

WANG Jiaping, QU Wenjuan, LEI Yunna, et al. Preparation of epoxy/nano-silica composite coating and study on its anticorrosion property[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(6): 299-305.

[9] 王成江, 范正阳, 赵宁, 等. 硅烷偶联剂修饰下 SiO₂-MVSR 分子界面的

粘结性[J/OL]. 复合材料学报: 2020: 1-10 [2020-06-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200609.002>.

WANG Chengjiang, FAN Zhengyang, ZHAO Ning, et al. Adhesion of SiO₂-MVSR molecular interface modified by silane coupling agent[J/OL]. Journal of Composite Materials: 2020: 1-10 [2020-06-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200609.002>.

[10] 林玉划. 纳米 ZrO₂ 复合水性环氧锌铝涂层的制备与性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.

LIN Yuhua. Preparation and properties of nano-ZrO₂ composite waterborne epoxy zinc aluminum coating[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016.

[11] 吴正能. 纳米 TiO₂/SiO₂ 微粒的制备及表面改性在丙烯酸树脂中的应用[D]. 西安: 西安理工大学, 2018.

WU Zhengneng. Preparation of nano-TiO₂ / SiO₂ particles and application of surface modification in acrylic resin[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.

[12] 杨耀彬, 李永超, 高缘. 纳米 SiO₂ 改性的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(13): 64-66.

YANG Yaobin, LI Yongchao, GAO Yuan. Research progress on modification of nano-SiO₂[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(13): 64-66.

[13] 李志伟. 环氧树脂及其复合材料的低温力学性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.

LI Zhiwei. Low-temperature mechanical properties of epoxy resin and its composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.

[14] 朱李子, 马晓军. 硅烷偶联剂改性的木粉/P34HB 复合包装材料的制备[J]. 包装工程, 2019, 40(21): 61-67.

ZHU Lizi, MA Xiaojun. Preparation of silane coupling agent modified wood flour/P34HB composite packaging material[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(21): 61-67.

[15] 水玲玲, 刘晓晓, 龚颖欣. 二氧化硅材料的表面润湿性改性研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2018, 50(5): 39-44.

SHUI Lingling, LIU Xiaochun, GONG Yingxin. Surface wettability modification of

silicon oxide[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2018, 50(5): 39-44.

[16] 张晓果. 硅溶胶/聚丙烯酸酯复合乳液制备[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.

ZHANG Xiaoguo. Preparation of silica sol/polyacrylate composite emulsion[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.

[17] 杨光, 邓安仲. KH560 修饰纳米硅溶胶对铁铬黑建筑节能涂料性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(22): 1172-1177.

YANG Guang, DENG Anzhong. Effect of KH560-modified nano-silica Sol on properties of energy-efficient architectural coating with iron chrome black as pigment[J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(22): 1172-1177.

[18] 尤姝黎, 于志强, 杨振国. 偶联剂对纳米 SiO₂/树脂复合材料显微形貌及性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(10): 75-78.

YOU Shuli, YU Zhiqiang, YANG Zhenguo. Effects of coupling agents on micro-morphology and properties of nano-SiO₂/resin composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(10): 75-78.

[19] 王亚红, 洪勇波, 赵梦婷, 等. KH-570 原位改性纳米二氧化硅的制备与表征[J]. 胶体与聚合物, 2019, 37(1): 26-28.

WANG Yahong, HONG Yongbo, ZHAO Mengting, et al. Preparation and characterization of KH-570 in situ modified nano-SiO₂[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2019, 37(1): 26-28.

[20] 赵立强, 南泉, 金花子. 单分散纳米二氧化硅的可控制备以及高浓度正硅酸乙酯条件下的反应机理[J]. 化学工程师, 2016, 30(7): 1-5.

ZHAO Liqiang, NAN Quan, JIN Huazi. Controllable preparation of monodisperse silica and the formation mechanism under the condition of high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate[J]. Chemical Engineer, 2016, 30(7): 1-5.

通讯作者: 武湛君, 教授, 博士, 科技部重点研发计划项目首席科学家, 国家奖励办自然科学基金评审专家, 研究方向为耐极端环境复合材料设计与性能表征; 复合材料低温贮箱; 结构健康监测理论、方法与技术; 飞行器关键结构设计与分析; 纳米/智能材料与结构, E-mail: wuzj@dlut.edu.cn.

Characterizations of Coefficient of Thermal Expansion and Impact Strength of Modified Nano-SiO₂ / Epoxy Resin

HU Bozhao¹, YUAN Yuhuan², MA Jiwen¹, WU Zhanjun³, CHEN Duo², SUN Tao³

(1. School of Aeronautics and Astronautics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Faculty of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

3. State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, School of Aeronautics and Astronautics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

[ABSTRACT] Three common silane coupling agents KH550, KH560 and KH570 were used as modifiers to modify the nano-silica respectively. The nano-SiO₂/epoxy composite materials were prepared from the three modified nano-silicas. The characterizations of the infrared test of the modified nanoparticles and the dynamic light scattering of the particle size have been tested. The characterizations of the impact strength at normal temperature and coefficient of thermal expansion at low temperature of the prepared composite material have been tested. The results showed that the average particle sizes of SiO₂ modified with the three coupling agents are in the range of (200±50)nm. The distribution coefficient (PDI) of the modified SiO₂ particles in ethanol is within the range of 0.30±0.05. The effect of different coupling agent modifications on the impact strength of composite materials is small, the difference is not more than 7.37%, but it has the great influence on the CTE of the composite materials. When the concentration of SiO₂ is 9%, and under -183℃, KH560 has the best effect on improving CTE of SiO₂ / epoxy composite system among the three coupling agents, while under the same conditions, the CTE of the SiO₂ / epoxy composite system modified by KH550 and KH570 are higher about 1.19% and 23.7% respectively.

Keywords: Nano-SiO₂; Epoxy resin; Silane coupling agent; Coefficient of thermal expansion; Impact strength

(责编 大漠)

(上接第64页)

Buckling and Post-Buckling of Curved Hat-Stiffened Composite Panels Under Combined Internal Pressure and Axial Compression

WANG Houbing, LI Xinxiang, WEI Jingchao, LEI Anmin, CHENG Linan

(Aeronautics Science and Technology Key Laboratory of Full Scale Aircraft Structure Static and Fatigue, Aircraft Strength Research Institute of China, Xi'an 710065, China)

[ABSTRACT] Experiments on curved hat-stiffened composites panel with 7 stringers and 4 frames were conducted to investigate the buckling load, buckling mode, post-buckling carrying capacity and failure characterization under combined internal pressure and axial compression. The results show that the axial buckling load of the curved hat-stiffened composites panel is increased by the internal pressure when the panel is subjected to combined mechanical loads, and the panel has no buckle before failure. Based on the linear stability theory of shallow composites shell, the analytical methods for the buckling load of the curved hat-stiffened composites panel were presented by utilizing Rayleigh-Ritz method and Kirchhoff hypothesis under internal pressure, axial compression, combined internal pressure and axial compression, an empirical method was proposed to estimate the failure load of the curved hat-stiffened composites panel under combined internal pressure and axial compression. The results by both the present methods and experiments agree very well, the empirical method is clear and concise, which is easy to be applied in design of curved hat-stiffened composites panel.

Keywords: Composites; Curved hat-stiffened panels; Combined loading; Buckling; Post-buckling; Rayleigh-Ritz method

(责编 李丹)