SiO_2/聚（3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯）薄膜研究

马丽艳，彭超琴，付吉瑞，朱坤朋，马晓军
（天津科技大学 轻工科学与工程学院，天津 300222）

摘要：目的 研究纳米 SiO_2 对可生物降解聚（3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯）（P34HB）包装膜结晶行为和力学性能的影响。**方法** 采用溶液浇铸法制备 SiO_2/P34HB 纳米复合薄膜，利用红外光谱仪（FTIR）、扫描电镜（SEM）、正置热台显微镜（POM）、差示扫描量热仪（DSC）和万能力学试验机等研究纳米 SiO_2 对 P34HB 结构、结晶性和力学性能等的影响。**结果** 纳米 SiO_2 在 P34HB 中起到异相成核的作用，SiO_2/P34HB 复合膜的结晶速率和结晶度得到明显改善。相比 P34HB 包装膜，当纳米 SiO_2 质量分数为 2%时，SiO_2/P34HB 复合膜的弹性模量和拉伸强度分别提高了 72.7%和 60.9%。**结论** 获得了纳米 SiO_2 改善可生物降解聚（3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯）包装膜结晶度和力学性能的最佳掺杂比例参数。

关键词：聚 3-羟基丁酸酯-co-4-羟基丁酸酯；纳米 SiO_2；结晶性能；力学性能；可生物降解包装膜
中图分类号：TS612 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2019)21-0074-07
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.21.011

SiO_2/poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) Film

MA Li-yan, *PENG Chao-qin*, *FU Ji-rui*, *ZHU Kun-peng*, *MA Xiao-jun*
(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

ABSTRACT: The work aims to research the effect of nano-SiO_2 on the crystallization behavior and mechanical properties of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) (P34HB) packaging film. SiO_2/P34HB nanocomposite films were prepared by solution casting method. The effects of nano-SiO_2 on the structure, crystallinity and mechanical properties of P34HB were analyzed by FTIR, SEM, POM, DSC and mechanical universal testing machine. The results indicated that, nano-SiO_2 played a heterogeneous nucleation role in P34HB. The crystallization rate and crystallinity of SiO_2/P34HB composite films were significantly improved. Compared with P34HB packaging film, the elastic modulus and tensile strength of SiO_2/P34HB composite film were increased respectively by 72.7% and 60.9%, when the mass fraction of nano-SiO_2 was 2%. Finally, the optimum doping ratio parameters of nano-SiO_2 for improving the crystallinity and mechanical properties of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) packaging film were obtained.

KEY WORDS: poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate); nano-SiO_2; crystallization; mechanical properties; biodegradable packaging film

石油化工类包装塑料在给人们生活带来极大便利的同时，也相同程度地给自然环境带来了严重污染。根据欧盟提供的数据，从 2008—2018 年，塑料垃圾的产量增加了 23%（5.7×10^6 t）[1]。此类包装材料难以降解，不符合可持续发展理念，因而寻求一种可生物降解的包装材料成为解决此类问题的重要方

收稿日期：2019-05-28
基金项目：国家级大学生创新训练项目（201810057017）；天津市自然科学基金（18JCYBJC90100）
作者简介：马丽艳（1994—），天津科技大学硕士生，主攻生物可降解材料。
通信作者：马晓军（1975—），天津科技大学教授，主要研究方向为绿色包装材料。

向之一。生物基可降解包装材料的研发可降低塑料包装制品对石油的依赖及塑料垃圾的产生[2]。与传统塑料包装材料相比，目前的生物基可降解包装材料都在性能方面有较大或较小的缺陷，因此极大阻碍了可降解包装材料的应用推广。纳米材料改性生物可降解包装材料可以解决生物塑料加工窗口窄、热稳定性能和力学性能差等缺点[3]。

生物材料 PHAs 是由可再生资源（如玉米和淀粉）生产的可生物降解热塑性聚酯，与石油基包装材料相比，PHAs 生产需要的能源物质更少、可再生、环保，因而使这种可降解生物材料的需求量越来越多[4—5]。P34HB 虽然是 PHAs 中应用最广泛的一种生物包装材料，但其加工温度范围窄，加工成本高，且耐热性和耐冲击性差，因此现在其生产规模较小，应用领域较窄[6—7]。经研究发现，纳米二氧化硅不仅可以提高聚合物的力学性能，而且还起到了很好的成核剂作用，能够使复合材料具良好的力学性能、热性能。目前，国内外关于纳米 SiO_2 改性聚乙烯、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯等传统包装材料的研究虽然较多，但纳米 SiO_2 对 PHAs 类生物材料结晶行为和力学性能的研究鲜有报道[8—9]。文中拟研究 SiO_2 成核剂质量分数的不同对 P34HB 结晶性和力学性能的影响，以期进一步推广可生物降解 P34HB 膜在包装领域的应用。

1　实验

1.1　材料与仪器

主要材料有 P34HB（工业级），由天津国韵生物科技有限公司提供，其中 4HB 的质量分数为 12%；无水乙醇（分析纯），天津市江天化工技术有限公司；N,N-二甲基甲酰胺（DMF，分析纯），天津市富起化工有限公司；二氯甲烷（分析纯），国药集团化学试剂有限分析。

主要仪器有磁力搅拌器（ZNCL-B），天津科诺仪器设备有限公司；真空干燥箱（DZF-6050），上海一恒科学仪器有限公司；发射扫描电子显微镜（JSM-6360LV），日本 JEOL 公司；差示扫描量热仪（204F1 Phoenix），德国耐驰仪器有限公司；万能力学试验机（Instron 3369），美国英斯特朗公司；正置热台显微镜，DM4000，德国 leica。

1.2　样品的制备

将 P34HB 溶于二氯甲烷中，采用索式提取器在 47 ℃下抽提 15 min，然后将溶液倒入无水乙醇中形成絮状沉淀，然后进行真空抽滤，将抽滤出来的产物在真空干燥箱中进行干燥备用，nano-SiO_2 在真空干燥箱中进行干燥备用。

分别称取质量分数为 0，0.5%，1%，1.5%，2%，2.5%的 nano-SiO_2 溶于 20 mL 的 DMF 中，经磁力搅拌后放入超声波清洗仪中超声；称取 2 g 的 P34HB 溶于 55 ℃的 DMF 溶液中，经磁力搅拌器搅拌溶解，温度为 60 ℃；然后将 nano-SiO_2 材料的 DMF 溶液逐滴加入到 P34HB 的 DMF 溶液中进行磁力搅拌后超声，将超声后的溶液浇铸到 240 mm×190 mm 的玻璃板上，在加热台上进行加热至溶剂完全挥发成膜，随后置于 60 ℃的真空干燥箱中干燥 12 h，即得平均厚度约为 0.050 mm 的 nano-SiO_2/P34HB 复合膜。

1.3　结构与性能测试

1.3.1　扫描电子显微镜（SEM）分析

在采用扫描电子显微镜观察之前，裁取样品在液氮中脆断，以备样品的断面观察。采用型号为 JSM-6360LV 的扫描电子显微镜（日本 JEOL 公司）观察薄膜的断面并拍照。制备好样品并对其进行喷金处理，加速电压为 5 kV。

1.3.2　傅里叶红外光谱（FTIR）分析

采用美国 Thermo electron 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪对 nano-SiO_2/P34HB 复合膜进行表征。将 nano-SiO_2 与溴化钾混合均匀并研碎，用压片机压片制得样品，随后直接观察复合膜，扫描次数为 16，分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.3　差式扫描量热法（DSC）分析

采用 204F1 Phoenix 型差式扫描量热仪（德国耐驰仪器有限公司）对试样进行检测，测试步骤为：复合膜在 10 mL/min 的氮气流下，从室温加热到 170 ℃，加热速率为 20 ℃/min，恒温 5 min，消除热历史。然后以 10 ℃/min 的速率进行第 1 次降温，降温到 −30 ℃，再从−30 ℃以 10 ℃/min 的升温速率的升温至 170 ℃。样品的结晶度（X_c）的计算公式为：

$$X_c=(\Delta H_{m1}+\Delta H_{m2})/\Delta H_m^{*}\times 100\%$$

式中：ΔH_m^{*}为 100%结晶聚合物的熔融焓，取 100%结晶的 PHB 熔融焓，值为 146 J/g。

1.3.4　正置热台显微镜分析

采用德国 Leica 公司生产的 DM4000 型正置热台显微镜对复合膜的结晶形态进行表征。裁剪适当大小薄膜置于 2 片玻璃片之间，并将其一并置于热台上。首先将样品从室温升至 190 ℃，升温速率为 30 ℃/min，在 190 ℃下平衡 5 min 后，再从 190 ℃降至 80 ℃，降温速率为 20 ℃/min，然后在 1 ℃/min 的降温速率下观察复合膜的球晶生长状况。

1.3.5　力学性能分析

采用美国英斯特朗公司生产的 Instron 3369 型万能力学试验机，根据 ASTM D882—2010 对试样进行力学性能检测，首先参照 GB/T 6672—2001，用厚度

测定仪在尺寸为 150 mm×15 mm 的矩形状待测薄膜上随机测 10 个点，求其平均值作为薄膜厚度。试样长度为 175 mm，宽度为 10 mm，夹距为 100 mm，以 12.5 mm/min 的拉伸速度对选取试样进行测试，每组样品至少 5 个平行样。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

nano-SiO_2 在聚合物基体中的分散度是影响聚合物基体物理性能的关键因素。nano-SiO_2 的均匀分散性以及聚合物基质和 SiO_2 之间的强界面相互作用可以有效地改善聚合物基质的力学、流变和热性能[10]。为了研究 SiO_2 在 P34HB 基体中的分散状态，通过扫描电子显微镜（SEM）观察了 SiO_2/P34HB 复合材料的断裂面形貌，见图 1。图 1a 显示了纯 P34HB 断面的 SEM 显微照片，光滑致密。在纳米复合材料中，SiO_2 颗粒被检测为白点。当 SiO_2 质量分数小于 2%时（图 1b—d），纳米颗粒均匀分散在 P34HB 基质中，仅显示尺寸小于 100 nm 的单分子聚集体。在较高的 nano-SiO_2 含量（质量分数为 2.5%）下，大聚集体的数量显著增加，一些聚集体的尺寸甚至超过了 250 nm。该结果表明，由于纳米颗粒之间的强相互作用，因此 nano-SiO_2 含量越高聚集体越大。

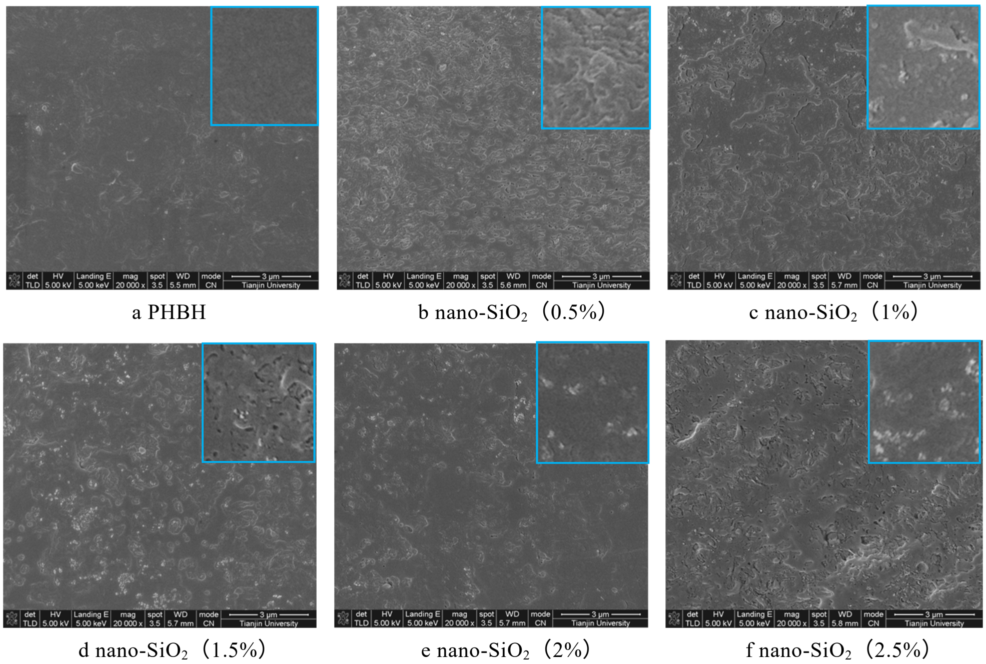


图 1 SiO_2/P34HB 复合材料的断面扫描电镜图

Fig.1 SEM of SiO_2/P34HB composites

2.2 红外光谱分析

不同 nano-SiO_2 含量改性 P34HB 复合膜的红外光谱见图 2。由图 2 可知，nano-SiO_2 在 3451 cm^{-1} 和 1631 cm^{-1} 处为表面吸附水和表面—OH 的吸收峰，1080 cm^{-1} 附近出现 Si—O—Si 宽的反对称伸缩振动峰[11—12]。纯的 P34HB 中，2917 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 处的吸收峰分别为—CH_3 的不对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰，1717 cm^{-1} 处的吸收峰为羰基 C═O 键的伸缩振动峰[13]，这些吸收峰证明了—CH_3，—OH 等特征基团的存在，同时出现在 SiO_2/P34HB 复合材料的红外光谱中，说明复合体系的混合效果显著。此外，添加纳米二氧化硅后，可以明显地看到复合材料中的 C═O 的伸缩振动峰逐渐增强。当 nano-SiO_2 质量分数为 2.5%时，峰强又变弱，这是因为添加 nano-SiO_2 后，

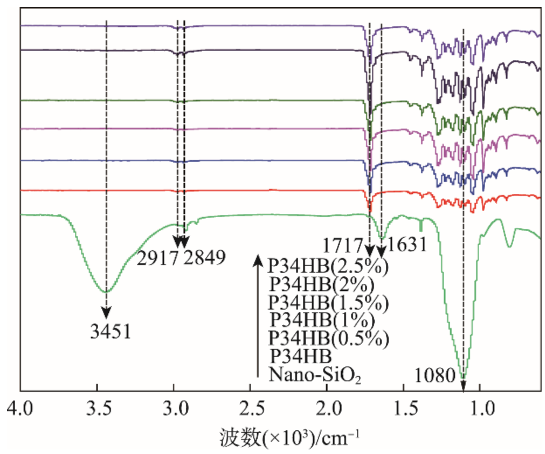


图 2 SiO_2/P34HB 复合材料的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of SiO_2/P34HB composites

复合材料中的分子间氢键随 nano-SiO_2 含量的增加而

增加；当 nano-SiO_2 的质量分数为 2%时，峰值最强，这是因为此时的 nano-SiO_2 在 PHBH 聚合物中的分散性最好，nano-SiO_2 和 PHBH 分之间形成的分子间氢键更容易使 PHBH 的 C=O 基团形成；然而当 nano-SiO_2 出现团聚时，与 PHBH 的相容性变差，分子间的氢键作用力降低，峰强变弱。

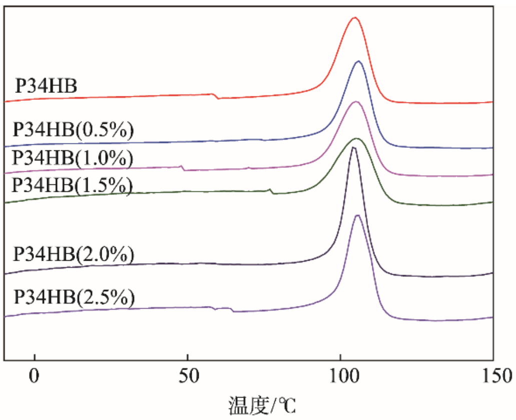
2.3　非等温结晶和熔融行为

P34HB 是一种半结晶聚合物，其物理性能受 P34HB 结晶特性的显著影响。与其他半结晶聚合物相似，向 P34HB 中加入 SiO_2 可影响结晶行为和结晶形貌。具有不同 SiO_2 含量的 P34HB 纳米复合材料降温和随后二次升温的 DSC 曲线见图 3，DSC 曲线的所有参数见表 1。在图 3a 中，纯 P34HB 的峰值结晶温度（t_c）为 105.0 ℃，结晶起始温度（t_{on}）为 112.7 ℃，结晶终止温度（t_{end}）为 94.6 ℃，结晶温度范围为 18.1 ℃。通过加入质量分数为 1%的 nano-SiO_2，P34HB 的 t_c 增加到 106.5 ℃，且在更窄的温度范围（16.6 ℃）内完成结晶，比纯 P34HB 低约 1.5 ℃。随着 SiO_2 含量的继续增加（质量分数高于 2%），P34HB 的 t_c，t_{on} 和 t_{end} 均降低，但仍高于纯 P34HB。较高的 t_c 表明聚合物在相对较高的温度下更容易结晶，而较低的（t_{on}−t_{end}）值意味着结晶速率更快。通过添加 SiO_2 颗粒引起的结晶温度升高和结晶温度范围变窄表明，SiO_2 是 P34HB 的有效成核剂，可提高聚合物的结晶度和结晶速率。在结晶过程中，作为异相成核剂的 nano-SiO_2 通过降低成核的自由能势垒，进而增加了成核密度[14]。在低 SiO_2 含量下，SiO_2 在基质中均匀分散，且具有合适的颗粒尺寸，因此有利于 SiO_2 成核剂引发 P34HB 结晶。然而，当 SiO_2/P34HB 复合材料中的 SiO_2 含量太高（质量分数大于 2%）时，t_c，t_{on} 和 t_{end} 降低，这可能是因为 nano-SiO_2 作为杂质，阻断或破坏了聚合物的结晶。

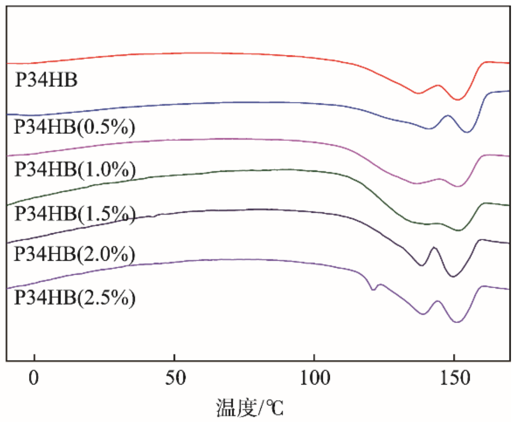
在 130 ℃和 150 ℃附近，所有样品的二次升温曲线中存在 2 个吸热峰（图 3b）。较低的熔融温度（t_{m1}）为富 4HB 微区，较高的熔融温度（t_{m2}）为富 3HB 微区。nano-SiO_2 颗粒的添加没有显著改变熔融温度峰值（表 1），表明晶体结构没有变化。低 SiO_2 含量 P34HB 纳米复合材料的 t_{m1} 略高于纯 P34HB 的 t_{m1}，表明 SiO_2 作为成核剂将使初级晶体更完美，从而减少再结晶现象。当 SiO_2 的质量分数增加到 2.5%时，由于 SiO_2 聚集导致的弱成核作用在熔融过程种产生更多的重结晶晶体，进而导致 t_{m1} 熔融峰的强度增加。此外，当将少量 SiO_2 加入到 P34HB 中时，熔融焓（ΔH_m）和 X_c 呈现出先增加后降低的趋势，这说明添加适量的纳米二氧化硅促进了初级晶体的形成，抑制了不完美晶体的产生和重排，异相成核作用显著，提高了结晶度[15]。当纳米二氧化硅含量过多时，会阻碍 P34HB 的分子链运动，而 P34HB 分子链刚性较大，在冷结晶过程中，分子链的运动受到阻碍，分子链来不及形成有序排列，反而使复合材料的结晶度有所降低。根据 Pearce 和 Marchessault 的研究结果显示，多重熔融峰与熔融重结晶过程密切相关。由此可见，P34HB（2.5%）在 120 ℃附近出现的熔融峰是由于先前降温过程中形成的初级晶体熔化，这些晶体在二次加热期间发生了熔融重结晶或晶体重排，且在较高的熔融温度 t_{m1} 和 t_{m2} 下将再次熔融[16]。

2.4　结晶形态分析

SiO_2 改性 P34HB 聚合物在结晶开始后 5，10，15 min 时的结晶形态见图 4，可见所有的聚合物均呈现出黑十字消光现象，且产生明暗交替的消光环和周期性的凹凸起伏。这是因为球晶里的片晶沿着球晶半径方向发生了周期性的扭转[17]。添加 SiO_2 后球晶的尺寸明显减小，黑十字消光现象减弱，球晶数目明显增多。在质量分数为 2%时，球晶数目最多，球晶的密度最大；继续添加 SiO_2，球晶的数目明显减少，这是因为少量 SiO_2 在 P34HB 中起到异相成核的作用；当 SiO_2 含量过多时，SiO_2 发生团聚，抑制了晶体的生长，导致球晶数目大量减少，异相成核作用减弱。



a



b

图 3　nano-SiO_2/P34HB 合材料的 DSC 图谱

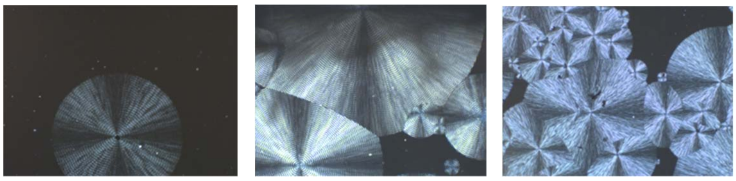
Fig.3 DSC thermograms of nano-SiO_2/P34HB composites

表 1　SiO_2/P34HB 熔融共混物的非等温结晶 DSC 数据

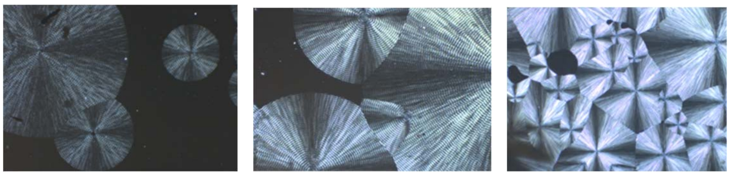
Tab.1 Non-isothermal crystallization DSC parameters of SiO_2/P34HB blends

样品	降温步骤				二次升温步骤			X_c/%
	t_{on}/°C	t_c/°C	t_{end}/°C	ΔH_c/(J·g^{-1})	t_{m1}/°C	t_{m2}/°C	ΔH_m/(J·g^{-1})	
P34HB	94.6	105.0	112.7	35.68	136.8	151.9	30.84	21.12
P34HB(0.5%)	96.6	106.2	113.2	37.59	141.1	154.6	34.43	23.58
P34HB(1%)	95.9	105.4	113.6	38.29	135.7	151.0	41.08	28.14
P34HB(1.5%)	92.5	105.5	114.9	40.47	135.4	153. 6	48.98	33.35
P34HB(2.0%)	96.9	104.5	112.8	44.93	137.9	149.3	44.3	30.34
P34HB(2.5%)	98.0	105.6	113.5	41.34	138.7	150.9	38.28	26.22

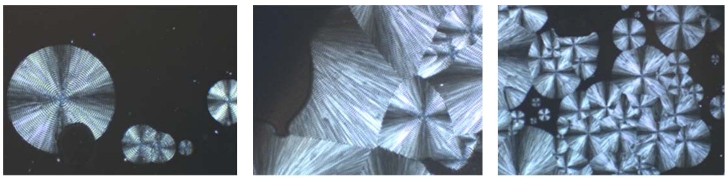
a PHBH



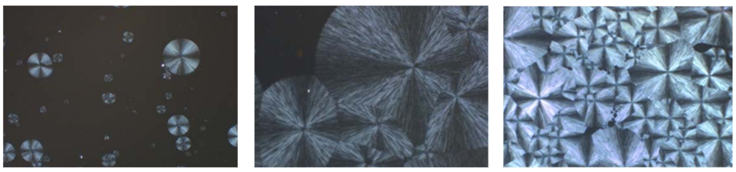
b nano-SiO_2（0.5%）



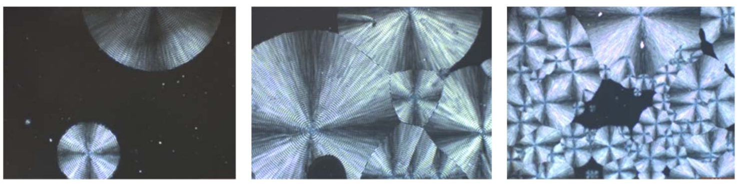
c nano-SiO_2（1%）



d nano-SiO_2（1.5%）



e nano-SiO_2（2%）



f nano-SiO_2（2.5%）

图 4　nano-SiO_2/P34HB 复合材料的偏光显微镜图

Fig.4 POM of nano-SiO_2/P34HB composites

2.5　力学性能分析

力学性能的差异主要取决于结晶形态，尤其是球晶大小与结构，其对材料力学性能的影响很大。P34HB 熔融冷却时会形成较大的球晶，球晶在生长时相互干扰使球晶之间形成明显的界面，在这些界面上存在着由于分子链排布不同引起的内应力，当受到外力时沿球晶界面易产生裂纹，进而破坏整个材料，因此 P34HB 的断裂伸长率低，韧性较差[18]。复合材料的力学性能测试结果见图 5，可以明显地看出纯的 P34HB 及其纳米复合材料呈现出明显的脆性断裂，且随着 SiO_2 含量的增加，断裂伸长率逐渐减小。

随着 SiO_2 含量的增加，复合材料的拉伸强度和弹性模量呈现先增大后减小的趋势。当 SiO_2 质量分数为 2%时，复合材料的拉伸强度达到最大值，为 17.1 MPa，比纯 P34H 提高了约 72.7%。这是由于 P34HB 分子链上带有大量极性的酯基，链端还带有少量的羟基，加入 SiO_2 后，P34HB 和 SiO_2 之间能够形成良好的氢键作用，P34HB 的拉伸强度得到大幅提高，从而对 P34HB 基体起到增强作用，如图 5 插图所示。同时 SiO_2 是一种刚性纳米粒子，分散在聚合物基体中，能够有效地传递应力作用[19]。弹性模量是表征材料抗拉强度的主要参数，由图 5b 可以看出，复合材料的弹性模量随着 SiO_2 含量的增加逐渐增加，当 SiO_2 质量分数为 2%时，纳米复合材料的弹性模量达到 1329.9 MPa，比纯 P34H 提高了约 60.9%。这可能是因为 SiO_2 在 P34HB 中起到异性成核的作用，使得纳米复合材料的结晶度增大，因此弹性模量变大[20]。当 SiO_2 含量继续增加时，由于 SiO_2 分布不均，与聚合物基体的相容性变差，分子间的氢键作用力降低，分子内的氢键作用力增加，导致 SiO_2“刚化效应”降低，因而当 SiO_2 质量分数为 2.5%时，纳米复合材料的拉伸强度和弹性模量降低。

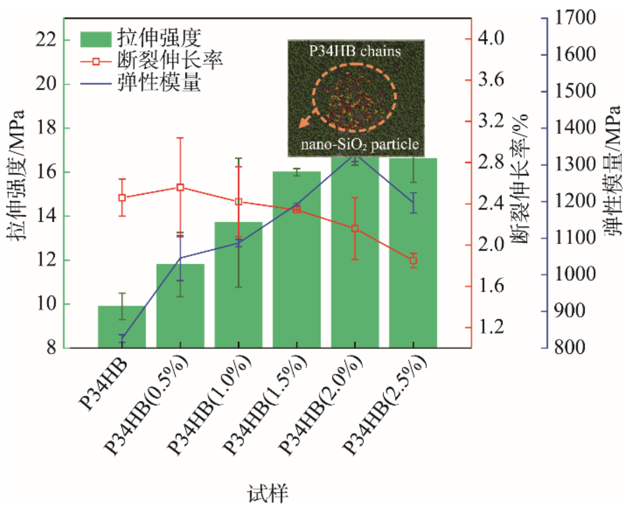


图 5　Nano-SiO_2/P34HB 复合材料的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of Nano-SiO_2/P34HB composites

3　结语

经过傅里叶红外光谱分析，将 SiO_2 添加到聚合物 P34HB 基体中，可以不同程度地形成分子间的氢键，进而接枝到 P34HB 分子链上。当 SiO_2 质量分数为 2%时，接枝的效果最好。

通过场发射扫描电镜分析，SiO_2 在低含量（质量分数小于 2.5%）时可以均匀地分散到聚合物 P34HB 基体中；当含量较高（质量分数≥2.5%）时，由于 Nano-SiO_2 分子间的氢键作用，容易形成团聚体。

通过 POM，DSC 分析，纳米复合材料中添加一定量的 Nano-SiO_2 可起到异相成核的作用，提高了 P34HB 的结晶度；当 SiO_2 含量较高时，产生的团聚体会抑制晶体的生长，使得结晶度有所下降。

力学性能分析，纳米复合材料的断裂伸长率随着 SiO_2 含量的增加而逐渐降低，拉伸强度和弹性模量随着 SiO_2 含量的增加呈先增加后降低的趋势。当 SiO_2 质量分数为 2%时，拉伸强度达到了最大值，为 17.1 MPa，比纯 P34H 提高了约 72.7%，弹性模量达最大值，为 1329.9 MPa，比纯 P34HB 提高了 60.9%。

参考文献：

[1] SANCHEZ C, HORTAL M, ALIAGA C, et al. Recyclability Assessment of Nano-reinforced Plastic Packaging[J]. Waste Management, 2018, 34(12): 2647—2655.

[2] REDDY M M, VIVEKANANDHAN S, MISRA M, et al. Biobased Plastics and Bionanocomposites: Current Status and Future Opportunities[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(10): 1653—1689.

[3] BALAGUER M P, ALIAGA C, FITO C, et al. Compostability Assessment of Nano-reinforced Poly (Lactic Acid) Films[J]. Waste Management, 2016, 48: 143—155.

[4] PAN W, PERROTTA J A, STIPANOVIC A J, et al. Production of Polyhydroxyalkanoates by Burkholderia Cepacia ATCC Using a Detoxified Sugar Maple Hemicellulosic Hydrolysate[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2012, 39(3): 459—469.

[5] MOROHOSHI T, OGATA K, OKURA T, et al. Molecular Characterization of the Bacterial Community in Biofilms for Degradation of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) Films in Seawater[J]. Microbes & Environments, 2018, 33: 1—7.

[6] JIANWEN Y, DINGKAI H, XUEMEI C, et al. Engineering of Halomonas Bluephagenesis for Low Cost Production of Poly (3-hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate) from Glucose[J]. Metabolic Engineering, 2018, 47: 143—152.

[7] CHANG C K, WANG H M, LAN J. Investigation and Characterization of Plasma-treated Poly (3-hydroxybutyrate)

and Poly (3-hydroxybutyrate-co- 3-hydroxyvalerate) Biopolymers for an In Vitro Cellular Study of Mouse Adipose-derived Stem Cells[J]. Polymers, 2018, 10(4): 355—363.

[8] 陈志周, 牟建楼, 刘玮佳, 等. 纳米 SiO_2 改性生物降解复合薄膜研究[J]. 包装工程, 2019, 40(3): 86—93.
CHEN Zhi-zhou, MOU Jian-lou, LIU Wei-jia et al. Nano SiO_2 Modified Biodegradable Composite Films[J]. Journal of Packaging Engineering, 2019, 40(3): 86—93.

[9] LIU X X, CHEN X F, REN J L, et al. Effects of Nano-ZnO and Nano-SiO_2 Particles on Properties of PVA/Xylan Composite Films[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 34(3): 1—38.

[10] BUDDI T, RAO B N, SINGH S K, et al. Development and Analysis of High Density Poly Ethylene (HDPE) Nano SiO_2 and Wood Powder Reinforced Polymer Matrix Hybrid Nano Composites[J]. Journal of Experimental Nanoscience, 2018, 13(S1): 24—30.

[11] HE E, WANG S, LI Y, et al. Enhanced Tribological Properties of Polymer Composites by Incorporation of Nano-SiO_2 Particles: a Molecular Dynamics Simulation Study[J]. Computational Materials Science, 2017, 134: 93—99.

[12] ZHAO Y, QI X, YU D, et al. Mechanical, Thermal and Tribological Properties of Polyimide/Nano-SiO_2 Composites Synthesized Using an Insitu Polymerization[J]. Tribology International, 2016, 103: 599—608.

[13] SATTARI M, MIRSALEHI S A, KHAVANDI A, et al. Non-isothermal Melting and Crystallization Behavior of UHMWPE/SCF/Nano-SiO_2 Hybrid Composites[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2015, 122(3): 1319—1330.

[14] 周浩然, 毛珊珊. 纳米 SiO_2-端羧基丁腈橡胶改性水性环氧树脂复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6): 1395—1401.
ZHOU Hao-ran, MAO Shan-shan. Preparation and Properties of Nano SiO_2-carboxyl Carboxyl Nitrile Rubber Modified Water-based Epoxy Resin Composite[J]. Journal of Composite Materials, 2018, 35(6): 1395—1401.

[15] KHANDAL D, POLLET E, AVÉROUS L. Elaboration and Behavior of Poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)-nano-biocomposites Based on Montmorillonite or Sepiolite Nanoclays[J]. European Polymer Journal, 2016, 81: 64—76.

[16] GARCIA-GARCIA D, GARCIA-SANOGUERA D, FOMBUENA V, et al. Improvement of Mechanical and Thermal Properties of Poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) Blends with Surface-modified Halloysite Nanotubes (HNT)[J]. Applied Clay Science, 2018, 162: 487—498.

[17] XU C, FANG J, LOW Z X, et al. Amphiphobic PFTMS@Nano-SiO_2/ePTFE Membrane for Oil Aerosol Removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(31): 10431—10438.

[18] LEE J C, KATO N, SAKURAI S, et al. Mechanical Properties and Higher-order Structures of Biaxially Drawn Bacterial Poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanote] Films[J]. Macromolecular Research, 2012, 20(1): 37—43.

[19] TABATABAEI R H, JAFARI S M, MIRZAEI H, et al. Preparation and Characterization of Nano-SiO_2 Reinforced Gelatin-k-carrageenan Biocomposites[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 1091—1099.

[20] HUANG H, FEI D, HAI Z, et al. Nano-SiO_2 Embedded Poly (Propylene Carbonate)-based Composite Gel Polymer Electrolyte for Lithium-sulfur Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6: 9539—9549.