

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2013.04.004

纳米 SiO₂ 改性可生物降解材料研究进展

尹国平, 滑艳稳, 陈志周

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071000)

摘要: 纳米 SiO₂ 无毒, 无味, 无污染, 具有优异的纳米特性, 与高分子聚合物具有良好的相容性, 被广泛应用于改善可生物降解材料性能等领域。综述了纳米 SiO₂ 的分散稳定性能, 以及纳米 SiO₂ 改性聚乳酸、聚乙烯醇等合成型生物降解材料与淀粉、纤维素、壳聚糖、蛋白质、木质素等天然高分子材料的研究进展, 并从降低价格及增强性能方面, 对其改性可生物降解材料替代某些通用塑料的应用前景进行了展望。

关键词: 纳米 SiO₂; 改性; 合成型生物降解材料; 天然高分子材料

中图分类号: TB484 TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-7100(2013)04-0015-05

Research Progress on Biodegradable Materials Modified by Nano-SiO₂

Yin Guoping, Hua Yanwen, Chen Zhizhou

(College of Food Science and Technology, Agriculture University of Hebei, Baoding Hebei 071000, China)

Abstract: The non poisonous, tasteless and non-polluting nano-SiO₂ has excellent nanometer characterization and good compatibility with polymers, which are widely used to improve the material properties of biodegradable. The dispersion-steady theory of nano-SiO₂, advance of synthetic bio-degradable materials (polylactic acid, polyvinyl alcohol, etc.) and natural polymer materials (starch, cellulose, chitosan, proteins and lignin) modified by nano-SiO₂ are reviewed, and the prospect of biodegradable composites substituting for some traditional plastics in the aspects of lowering prices and improving properties is proposed.

Key words: nano-SiO₂; modification; synthetic biodegradable materials; natural macromolecular materials

传统的以石油基为主要原料的包装材料, 可降解性差, 对能源和环境带来了较大的负面效应。在这一背景下, 以可生物降解材料替代现有的石油基塑料成为重要的研究课题。生物降解包装材料是指最终能被微生物降解利用的包装材料, 其降解产物无毒无害, 部分甚至可以重新参与自然循环中。因此, 在保护环境、节约资源方面, 可生物降解材料

的开发利用具有重要意义。然而, 纯可生物降解的高分子聚合物由于自身的结构特点, 在加工成型及性能稳定方面均存在局限, 故在实际应用中, 需要对其进行改性, 以改善其性能, 拓展其应用领域。

纳米 SiO₂ 是一种无毒、无味、无污染且具有纳米特性和一定抗菌性能的化学材料。它具有优异的纳米特性, 与高分子聚合物具有良好的相容性, 作

收稿日期: 2013-04-15

基金项目: 河北省科技计划基金资助项目(10225151)

作者简介: 尹国平(1986-), 女, 河北沧州人, 河北农业大学硕士生, 主要研究方向为食品包装材料与技术,

E-mail: yinguoping@yahoo.cn

通信作者: 陈志周(1970-), 男, 河北保定人, 河北农业大学教授, 主要从事食品包装方面的教学和研究,

E-mail: chenzhizhou2003@yahoo.com.cn

为安全添加剂被广泛应用于增强增韧高分子聚合材料。同时, 纳米 SiO_2 粒子可以使材料更方便加工成型, 扩大了材料的应用范围, 因此被广泛应用于橡胶、化工、纺织、机械、电子、食品、医药、农业等行业。本文就纳米 SiO_2 的分散及其在改性可生物降解材料中的应用进行了综述, 并对其改性可生物降解材料替代某些通用塑料的应用前景进行了展望。

1 纳米 SiO_2 的分散稳定性

纳米 SiO_2 具有较大的比表面积, 表面原子数极多, 比表面能极大, 大量的表面悬空键和表面缺陷导致颗粒间极不稳定而易发生团聚现象, 使粒径增大甚至超过纳米级别, 从而失去纳米粒子的优势, 严重影响了纳米 SiO_2 的应用。因此, 纳米 SiO_2 粒子的充分分散对其功能作用的发挥具有重要意义。目前, 对纳米粒子进行分散的主要方法有物理分散法和化学分散法。常见的物理分散法为机械搅拌与超声波振动分散, 超声波分散即通过在混合液中产生空穴和气泡, 并使其随着声压增大而迅速增长, 然后突然闭合, 在混合溶液局部产生极高压力, 促使液体分子产生剧烈运动, 从而达到使聚集体分散的目的。化学分散法即在物理分散的基础上, 通过添加适宜的分散剂, 增强纳米粒子的分散程度及分散稳定性。

刘吉延等^[1]研究了纳米 SiO_2 在水中分散性能的影响因素, 结果发现, 纳米 SiO_2 的粒径随分散剂十二烷基苯磺酸钠含量、超声时间的增加表现出先减小后缓慢增大的变化趋势, 并在十二烷基苯磺酸钠的质量分数为 1.6%、超声处理时间为 18 min 时, 纳米 SiO_2 分散体系因静电和空间位阻的作用而表现出良好的分散稳定性。吴敏等^[2]探讨了纳米 SiO_2 的分散状况对纳米 SiO_2 /淀粉复合浆膜力学性能的影响, 结果表明, 当超声波分散达 50 min 时, 纳米 SiO_2 的分散状况较好, 并能保持稳定, 用此超声分散的纳米分散液制备的浆膜力学性能也最佳。Qian Kun 等^[3]研究了 C_{60} 对纳米 SiO_2 粒子的分散效果, 结果表明, 在添加剂 C_{60} 的作用下, 分散相中纳米粒子的粒径可达 3~5 nm。M. Pöllänen 等^[4]研究了将纳米 SiO_2 均匀分散到高密度聚乙烯溶液中的有效方法, 发现经过马来酸酐接枝聚乙烯可以与纳米 SiO_2 粒子具有较好的相容性, 马来酸酐之间的交联作用产生交联可以与纳米 SiO_2 粒子表面的羟基形成酯键或氢键, 从而使纳米粒子均匀分散, 并增强各相之间链接的紧密性, 从而得到增强增韧的纳米复合材料。

2 改性合成型可生物降解材料

近年来, 以可被生物降解的高分子聚合物, 如聚己内酯、聚乳酸、聚 β -羟基丁酸酯、聚乙烯醇等, 替代基于石油基塑料成为研究热点。其中, 在与纳米 SiO_2 复合制备纳米复合材料方面, 研究较多的为聚乳酸和聚乙烯醇。

2.1 聚乳酸

聚乳酸纤维因具有良好的生物降解性、生物相容性及较高的强度和模量, 被广泛应用于医用材料、服装及家具用品等领域。但其热加工性能差, 韧性不足, 耐热性能差, 这导致其易收缩变形, 限制了其应用范围。纳米 SiO_2 粒子由于具有良好的纳米特性及耐高温性、高阻燃性、增强增韧性, 与聚乳酸具有良好的相容性, 因而可以有效改善复合材料的性能并扩大其应用范围^[5]。

许巧丽等^[6]通过制备聚乳酸/纳米 SiO_2 共混母粒并测试其性能, 发现纳米 SiO_2 颗粒可以在聚乳酸中均匀分散, 共混母粒的可纺性、分解温度、玻璃化转变温度及其热焓都有提高, 聚乳酸的耐热性能得以改善。张予东等^[7]测试了聚乳酸/纳米 SiO_2 复合材料的熔融和冷结晶行为, 结果发现, 纳米 SiO_2 在聚乳酸基体中具有良好的分散性和异相成核作用, 纳米粒子的加入使聚乳酸基体的结晶峰向低温方向移动, 且复合体系的熔融温度和熔融焓的变化与 SiO_2 的含量密切相关。Yan Shifeng 等^[8]通过研究纳米 SiO_2 的表面硅羟基与乳酸单体的反应, 结果发现, 接枝 SiO_2 可以均匀地分散在氯仿和树脂基体中, 并可充当成核剂, 增强聚乳酸的韧性和拉伸强度, 而未接枝 SiO_2 的加入却导致了树脂力学性能下降。Huang Jiann-W 等^[9]通过溶胶法和凝胶溶胶法 2 种方法, 制备了聚乳酸/ SiO_2 复合材料薄膜, 观测发现, SiO_2 在基体中分布分别为微米和纳米, 随着 SiO_2 的加入, 填充物的热稳定性、抗水解性、拉伸强度及杨氏模量等逐渐提高, 且纳米级别的 SiO_2 改善效果更好。

2.2 聚乙烯醇

聚乙烯醇是一种可被完全生物降解的合成高分子聚合物, 由德国化学家 W. O. Hrrmann 和 W. Hahnl 博士于 1924 年首先发现。由于其无毒, 无害, 化学性质稳定, 生物相容性好, 成本较低, 成膜性好, 因而得到广泛应用。但聚乙烯醇分子本身的结构特点使其具有耐水性差、脆性大等缺点, 因而在一定程度上限制了其应用。具有良好纳米效应的纳米 SiO_2 粒子, 可以通过淤渗作用均匀分散在聚乙烯醇膜液中, 因而可以有效改善复合材料的性能及应用范围^[10]。

石红等^[11]分别研究了气相SiO₂、沉淀SiO₂和稻壳SiO₂对聚乙烯醇复合膜性能的影响,结果表明,3种来源的纳米SiO₂都可以提高聚乙烯醇薄膜的耐水性能,且耐水性能随着SiO₂含量的增大而增强,当纳米粒子含量相同时,气相SiO₂/聚乙烯醇复合膜的耐水性能、抗张强度及断裂伸长率最大。何尖等^[12]研究了聚乙烯醇/纳米SiO₂薄膜的性能,结果发现,随着纳米SiO₂用量的加大,复合薄膜的拉伸强度、撕裂强度、硬度、透光率不断提升,热稳定性也得到增强,而复合薄膜的断裂伸长率及结晶度却呈下降趋势。刘恩等^[13]通过对聚乙烯醇/纳米SiO₂薄膜进行表征与分析,结果发现,随着纳米SiO₂的加入,薄膜的储能模量和损耗模量明显增大,玻璃化转变温度则先降低后升高,表征发现复合薄膜中存在的由羟基脱水而产生的化学交联结构是薄膜性能改变的主要原因。雷艳雄等^[14]研究了利用纳米SiO₂改性聚乙烯醇基涂膜材料的包装效能特性,结果表明,与空白组相比,经纳米SiO₂改性的聚乙烯醇基复合膜的透湿率、吸水率、透O₂率及透CO₂率分别降低了31.43%、35.34%、17.91%和18.31%,且复合膜的抑菌性能及阻隔性能均得到了改善。

3 改性天然高分子材料

合成可生物降解高分子材料虽然具有较多优点,但其高昂的价格在很大程度上限制了其广泛应用。在这一背景下,纤维素、淀粉、蛋白质等天然可降解高分子聚合物,源于自然又回归自然,成为替代现有的石油基塑料方面的研究热潮。

纳米SiO₂粒子因其表面存在不饱和的残键及大量不同键合状态的羟基而具有较高的活性,易同有机大分子之间产生一定的物理吸附和化学接枝作用。另外,纳米SiO₂具有超强的吸附能力、表面活性及在混合相间的淤渗作用,极易与大分子中的氧发生键合作用,可以提高分子间的键合力以及与基体之间的紧密结合力度,从而提高大分子浆膜的力学性能、阻隔性能及耐水性能。

3.1 淀粉

淀粉是开发应用最为广泛的一类天然高分子材料,其来源广,价格低,易降解,成膜性强,是最具市场开发前景的材料之一。然而淀粉分子间存在大量羟基,易形成分子内及分子间氢键,聚合度和结晶度较大,高温条件也难以塑化,成膜性差,故须对其进行改性,以改善其性能,拓展其应用领域。

纳米SiO₂改性淀粉材料的研究较为多见。王萌^[15]

通过研究纳米SiO₂对淀粉浆膜性能的影响发现,随着纳米粒子加入量的增大,薄膜的机械性能先增大后减小,并在纳米粒子质量分数为3%~4%时,薄膜的力学性能最好。吴敏^[16]研究了纳米SiO₂与淀粉及纤维分子间作用对浆膜的热学性能和热稳定性的影响,结果表明,纳米SiO₂粒子与淀粉浆料具有较好的相容性,可以均匀分散在淀粉浆料中,提高复合浆料的力学性能。在SiO₂纳米粒子超强的表面活性、独特的三维立体网状结构、小尺寸效应和宏观量子隧道效应作用下,纳米粒子表面的活性羟基与淀粉中的羟基紧密结合,从而使淀粉分子间的作用力及淀粉胶层的内聚强度增强,淀粉本身的内聚力得到提高,其浆液成膜性能也得以增强。

3.2 纤维素

纤维素是第一绿色可再生材料资源,全球每年的产量约有2 000亿t。由于纤维素分子间存在大量羟基,也易形成分子内及分子间氢键,聚合度和结晶度较大,高温条件也难以塑化,成膜性差,所以纤维素的材料化应用也必须经过改性来实现。

王建清等^[17]研究了纳米SiO₂/纤维素包装薄膜的结构形态及性能,结果表明,经有活性基团的硅烷偶联剂C-氨丙基三乙氧基硅烷改性后的纳米SiO₂可以均匀地分散在膜液中,且当偶联剂质量分数为5%,纳米粒子粒径为30 nm,纳米SiO₂的质量分数为2%时,纳米复合纤维素膜的各项性能达到最佳。刘鹏等^[18]通过研究纳米SiO₂对纤维素阻燃性能的影响发现,阻燃剂纳米SiO₂的添加增强了纤维素膜的阻燃性能,使其达到水平燃烧标准GB/T2408—2008/HB级。王云等^[19]研究了纳米SiO₂粒子对醋酸纤维素超滤膜结构的作用,结果表明,纳米SiO₂的加入增大了制膜液的黏度,提高了膜孔隙率,同时使膜表面的微孔数增多,最终膜结构得到有效改善。

3.3 壳聚糖

壳聚糖是通过将甲壳素部分或全部乙酰化生成氨基得到的,其来源广泛,无毒,具有良好的抗菌性、生物相容性与降解性。但由于甲壳素分子内多糖链间存在氢键连接,导致其在溶解与熔融方面受阻,限制了其广泛应用。

李永振等^[20]通过制备马来酰壳聚糖/纳米SiO₂纳米微球并研究其热性能发现,经表面活性剂聚二甲基二烯丙基氯化铵改性处理的纳米粒子与马来酰壳聚糖钠盐利用静电作用复合后,得到粒径为1~100 nm的纳米微球,复合后产物的热性能较纯马来酰壳聚糖有显著提升。张军丽^[21]通过在纳米SiO₂颗粒表面引入羟丙基氯活性基团,再将其交联固定在壳聚糖

上,制备壳聚糖/纳米 SiO₂ 杂化材料,并对其热性能及结构进行表征,结果发现,纳米材料颗粒分散在材料中形成均匀表面,杂化材料微粒为纳米尺度的无机纳米粒子强化材料,热性能得到较大提高,与纯壳聚糖相比,杂化材料的沉降速率提升了近 1 倍。

3.4 蛋白质

蛋白分子链中含有较多的侧面基团。一方面,这些基团使薄膜亲水性增强,而在潮湿环境下薄膜的性能下降明显;另一方面,大豆蛋白分子内存在氢键、离子键、疏水交互作用、二硫键及偶极作用等,因此,许多改性方法可以用来增加蛋白质分子之间的相互作用。

Ai Fujin 等^[22]将纳米 SiO₂ 与大豆分离蛋白混合,制备增强型纳米 SiO₂/大豆蛋白片材,结果表明,纳米 SiO₂ 的质量分数低于 8% 时,复合膜的强度、模量均得到改善,且材料的断裂伸长率最佳,随着纳米 SiO₂ 质量分数的增加,纳米粒子团聚现象加剧,形成相互交织的网络结构,尽管对材料的性能有增强作用,但材料的断裂伸长率呈下降趋势。韩立娟^[23]研究了制备纳米 SiO₂/小麦面筋蛋白复合膜的最佳工艺条件及纳米改性机理。结果表明,复合薄膜的较优工艺如下:加热搅拌温度为 85 °C, pH 值为 11.2,甘油添加量为 28 g/100 g 面筋蛋白,乙醇溶液体积分数为 45%,纳米 SiO₂ 添加量为 1.8 g/100 g 面筋蛋白;纳米粒子与基质面筋蛋白的相容性良好,纳米粒子加入后,复合膜的耐热性能得以提高,复合膜中基团的位置及各种原子的结合能均有所变化,面筋蛋白成膜液的二级结构受到影响。

3.5 木质素

木质素是一种复杂芳香族聚合物,以苯丙烷为结构单元通过一定的聚合手段生成,在植物体中的含量仅次于纤维素。木质素同样具有一般天然高分子材料无毒、可再生的优势,但它却是最难利用的一类天然高分子材料。木质素结构过于复杂而很难降解,但因其本身具有多种活性官能团,如甲氧基、酚羟基、醇羟基、羰基、醛基、烯键等,使利用改性后的木质素生产热塑性材料成为可能。

纳米 SiO₂ 改性木质素材料的研究较为少见,但效果较为明显。陈云平等^[24]采用高沸醇木质素制得木质素/纳米 SiO₂ 复合材料,并对其性能及材料复合后的特征进行了分析,结果表明,纳米粒子的含量是影响复合材料性能的主要因素,当纳米 SiO₂ 的质量分数为 5% 时,复合材料的性能最佳,将此复合材料作为橡胶的补强剂应用于乙丙橡胶,可以提高胶料的硬度和耐老化性能,并使其断裂伸长率由 165%

提高到 229%,但其拉伸强度略有降低。

4 研究展望

纳米 SiO₂ 与生物降解材料之间的相容性良好,在增强生物降解材料的力学性能、耐水性能、阻隔性能及耐燃性能等方面效果显著,在生物降解材料的性能改善及应用领域的拓展方面作用较大。但因成本及性能等多方面因素的影响,经纳米 SiO₂ 粒子改性后的生物降解材料与普通塑料相比仍然差距较大。在降低成本方面,研发价格低廉、高效的合成高分子聚合物的合成方法、天然高分子材料的改性方法与加工方法十分必要;在增强性能方面,研究高效节能的纳米 SiO₂ 粒子分散方式,在复杂的环境中增强纳米复合生物降解材料性能的稳定性、使用的有效性及实控性,建立成膜工艺数学模型,才有望研制出与石油基塑料膜具有相同甚至更高应用性能的可降解薄膜。

参考文献:

- [1] 刘吉延,孙晓峰,邱 骥,等. 纳米 SiO₂ 水中分散性能的影响因素研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(6): 1447-1450.
Liu Jiyan, Sun Xiaofeng, Qiu Ji, et al. Influences on Dispersion of SiO₂ Nano-Powder in Aqueous System[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(6): 1447-1450.
- [2] 吴 敏,王 萌. 纳米 SiO₂ 的分散对淀粉浆膜力学性能的影响[J]. 纺织学报, 2007, 28(2): 60-63.
Wu Min, Wang Meng. Effect of Dispersibility of SiO₂ Nanoparticle on Mechanical Property of Starch Film[J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(2): 60-63.
- [3] Qian Kun, Luo Liangfeng, Chen Chuanbao, et al. Finely Dispersed Au Nanoparticles on SiO₂ Achieved by the C₆₀ Additive and Their Catalytic Activity[J]. ChemCatChem, 2011, 3(1): 161-166.
- [4] Pöllänen M, Pelz U, Suvanto M, et al. Effective Method for Dispersing SiO₂ Nanoparticles into Polyethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(2): 1218-1225.
- [5] Wen Xin, Lin Ying, Han Changyu, et al. Thermomechanical and Optical Properties of Biodegradable Poly(L-Lactide)/Silica Nanocomposites by Melt Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(6): 3379-3388.
- [6] 许巧丽,刘淑强,吴改红,等. 改善耐热性的聚乳酸/纳米 SiO₂ 共混母粒的制备及性能[J]. 合成纤维, 2012, 41(6): 13-16.
Xu Qiaoli, Liu Shuqiang, Wu Gaihong, et al. Research

- on Preparation and Properties of Heat-Resistant PLA/SiO₂ Master Batch[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2012, 41(6): 13-16.
- [7] 张予东, 张二琴, 郭有钢, 等. 聚乳酸/纳米SiO₂复合材料的熔融和冷结晶行为[J]. *化学研究*, 2012, 23(6): 79-85.
Zhang Yudong, Zhang Erqin, Guo Yougang, et al. Melting Behavior and Cold Crystallization of Poly(L-Lactic Acid)/Nano-Silica Composite[J]. *Chemical Research*, 2012, 23(6): 79-85.
- [8] Yan Shifeng, Yin Jingbo, Yang Yan, et al. Surface-Grafted Silica Linked with L-Lactic Acid Oligomer: A Novel Nanofiller to Improve the Performance of Biodegradable Poly(L-Lactide)[J]. *Polymer*, 2007, 48(6): 1688-1694.
- [9] Huang Jiann-Wen, Hung Yung Chang, Wen Ya-Lan, et al. Polylactide/Nano and Microscale Silica Composite Films: I. Preparation and Characterization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 112(3): 1688-1694.
- [10] Tang Huali, Xiong Hanguo, Tang Shangwen, et al. A Starch-Based Biodegradable Film Modified by Nano Silicon Dioxide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(1): 34-40.
- [11] 石红, 刘学清. 气相、沉淀、稻壳SiO₂/聚乙烯醇复合膜的性能比较[J]. *化学与生物工程*, 2012, 29(11): 39-42.
Shi Hong, Liu Xueqing. Comparative Study of Performance of Fume, Precipitate and Rice Husk Silica Filled Polyvinyl Alcohol Hybrid Membranes[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2012, 29(11): 39-42.
- [12] 何尖, 刘恩, 陈弦, 等. PVA/Nano-SiO₂薄膜的性能研究[J]. *塑料工业*, 2011, 39(3): 76-78.
He Jian, Liu En, Chen Xian, et al. The Study of Properties of PVA/Nano-SiO₂ Films[J]. *China Plastics Industry*, 2011, 39(3): 76-78.
- [13] 刘恩, 何尖, 陈弦, 等. PVA/Nano-SiO₂薄膜的制备、表征及性能研究[J]. *塑料科技*, 2011, 39(1): 62-65.
Liu En, He Jian, Chen Xian, et al. Study on Preparation, Characterization and Property of PVA/Nano-SiO₂ Film[J]. *Plastic Science and Technology*, 2011, 39(1): 62-65.
- [14] 雷艳雄, 尹月玲, 王佳媚, 等. 聚乙烯醇基涂膜材料纳米SiO₂改性对其成膜包装效能特性的影响[J]. *食品科学*, 2012, 33(6): 232-237.
Lei Yanxiong, Yin Yueling, Wang Jiamei, et al. Effect of PVA-Based Coating Material Modified by Nano-SiO₂ on Properties of Film-Forming Package[J]. *Food Science*, 2012, 33(6): 232-237.
- [15] 王萌. 纳米SiO₂影响淀粉浆膜性能的机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
Wang Meng. The Effects of SiO₂ Nanoparticles Addition on the Starch Films and the Mechanism Analysis[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2007.
- [16] 吴敏. 纳米SiO₂对淀粉浆料改性的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.
Wu Min. The Research on SiO₂ Nanoparticles Modified Starch[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2008.
- [17] 王建清, 徐梅, 金政伟, 等. 纳米SiO₂/纤维素包装薄膜结构形态及性能研究[J]. *包装工程*, 2009, 30(9): 1-4.
Wang Jianqing, Xu Mei, Jin Zhengwei, et al. Study of Morphological Structure and Property of SiO₂ Nanoparticle/Cellulose Packaging Film[J]. *Packaging Engineering*, 2009, 30(9): 1-4.
- [18] 刘鹏, 戴晋明, 贾虎生, 等. 纳米二氧化硅/纤维素阻燃膜的性能研究[J]. *现代纺织技术*, 2010(3): 10-12.
Liu Peng, Dai Jinming, Jia Husheng, et al. A Study on the Properties of Nano-SiO₂/Cellulose Fire-Retardant Membranes[J]. *Advanced Textile Technology*, 2010(3): 10-12.
- [19] 王云, 李乃旭, 程玲, 等. 纳米二氧化硅粒子对醋酸纤维素超滤膜结构的影响[J]. *精细石油化工进展*, 2011, 12(3): 35-37.
Wang Yun, Liu Naixu, Cheng Ling, et al. Influence of Nano-Sized Silicon Dioxide on Morphology and Properties of Cellulose Acetate Ultrafiltration Membrane[J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2011, 12(3): 35-37.
- [20] 李永振, 贺继东, 姬燕飞, 等. 马来酰壳聚糖/纳米SiO₂纳米微球的制备及热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(2): 164-166.
Li Yongzhen, He Jidong, Ji Yanfei, et al. Preparation and Thermal Properties of Maleoyl Chitosan/Silica Nanocomposite[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2009, 25(2): 164-166.
- [21] 张军丽. 壳聚糖/二氧化硅杂化材料的制备与表征[D]. 开封: 河南大学, 2006.
Zhang Junli. Preparation and Characterization of Chitosan/SiO₂ Hybrid Materials[D]. Kaifeng: Henan University, 2006.
- [22] Ai Fujin, Zheng Hua, Wei Ming, et al. Soy Protein Plastics Reinforced and Toughened by SiO₂ Nanoparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 105(3): 1597-1604.
- [23] 韩立娟. SiO₂对小麦面筋蛋白膜物理性能的影响及机理研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2010.
Han Lijuan. Studies of the Influence of SiO₂ on the Physical Properties of Wheat Gluten Film and the Mechanism[D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2010.
- [24] 陈云平, 程贤甦. 木质素基复合材料的制备及在乙丙橡胶中的应用[J]. *现代化工*, 2009, 29(2): 36-38, 40.
Chen Yunping, Cheng Xiansu. Preparation of Lignin Composite Material and Its Application in Ethylene Propylene Rubber[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(2): 36-38, 40.