

羧基化表面修饰纳米二氧化硅增强热塑性淀粉基生物降解塑料

马宏鹏 秦文博 郭斌 李盘欣

Thermoplastic starch-based biodegradable plastics reinforced by carboxylated surface modification of nano silica

MA Hongpeng, QIN Wenbo, GUO Bin, LI Panxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210817.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯酸酯-纳米二氧化硅接枝复合胶粒在熔融剪切场中的取向重排

Orientation rearrangement of polyacrylate-nano-silica grafted composite particles in melt shear field

复合材料学报. 2019, 36(4): 972-981 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180516.002>

纳米改性连续纤维增强热塑性树脂复合材料及其力学性能研究进展

Development and mechanical properties of nano-modified continuous fiber reinforced thermoplastic composites

复合材料学报. 2019, 36(4): 771-783 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181018.002>

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2527-2537 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

纳米SiO₂功能化改性石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of nano SiO₂ functionally modified graphene/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2017, 34(4): 699-707 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161208.003>

壳聚糖-氧化石墨烯/热塑性聚氨酯复合材料原位溶液聚合及性能

In-situ solution polymerization and properties of chitosan-graphene oxide/thermoplastic polyurethane composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2726-2734 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200302.002>

连续碳纤维/尼龙6热塑性复合材料的吸湿及力学性能

Water absorption and mechanical property of continuous carbon fiber/polyamide 6 composites

复合材料学报. 2019, 36(1): 114-121 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180322.002>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210817.002

羧基化表面修饰纳米二氧化硅增强热塑性淀粉基生物降解塑料



分享本文

马宏鹏¹, 秦文博¹, 郭斌^{*1,2,3}, 李盘欣^{2,3}

(1. 南京林业大学 理学院, 南京 210037; 2. 河南省农林产品深加工院士工作站, 漯河 462600;
3. 南街村集团博士后科研工作站, 漯河 462600)

摘 要: 为了提高热塑性淀粉 (TPS) 的力学和耐水性能, 用硅烷偶联剂 KH550 及丁二酸酐对纳米 SiO₂ 微球 (SM-COOH) 表面进行羧基化改性以提高界面结合力, 并通过挤出注塑工艺制备 SM-COOH/TPS 复合材料, 研究了不同含量的 SM-COOH 对复合材料力学、动态热力学、热稳定、表面耐水及流变加工性能的影响。结果表明: SM-COOH 的加入可显著提高 TPS 的性能。当 SM-COOH 含量为 2.0wt% 时, 复合材料的拉伸强度及冲击强度分别达到最大值 12.71 MPa 和 15.918 kJ/m², 相比纯 TPS, 分别提高近 4 倍和 2.6 倍; 复合材料的热稳定性达到最大值, 最大分解速率所对应的温度为 322.1℃; 此时, 复合材料的峰值和平衡扭矩适中, 也具有较好的流变加工性能。此外, 复合材料的转变温度和表面接触角则随着 SM-COOH 含量的增加而提高。因此, 羧基化表面改性纳米 SiO₂ 是一种能有效提高 SM-COOH/TPS 复合材料的力学和耐水等性能的方法, 在淀粉基生物降解塑料领域具有广阔的发展和应用前景。

关键词: 热塑性淀粉; 二氧化硅; 羧基化改性; 复合材料; 力学性能; 生物降解塑料

中图分类号: TQ321.2; TQ342.41 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)07-3478-07

Thermoplastic starch-based biodegradable plastics reinforced by carboxylated surface modification of nano silica

MA Hongpeng¹, QIN Wenbo¹, GUO Bin^{*1,2,3}, LI Panxin^{2,3}

(1. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Agricultural and Forest Products Processing Academician Workstation of Henan Province, Luohe 462600, China; 3. Post-Doctoral Research Center of Nanjiecun Group, Luohe 462600, China)

Abstract: In order to improve the mechanical properties and water resistance of thermoplastic starch (TPS), the carboxylated silica microspheres (SM-COOH) modified by coupling agent KH550 and succinic anhydride were used to prepare the SM-COOH/TPS composites by extrusion and injection molding process. The effects of different contents of SM-COOH on the mechanical properties, dynamic thermodynamics, thermal stability, surface water resistance and rheological properties of the composites were studied in details. The results show that the added SM-COOH can improve the performance of TPS. When the content of SM-COOH is 2.0wt%, the tensile strength and impact strength of the composites reach the maximum value of 12.71 MPa and 15.918 kJ/m², respectively, which are nearly 4 times and 2.6 times higher than that of pure TPS. The temperature corresponding to the maximum decomposition rate in DTG curves reaches the maximum of 322.1℃, and the peak value and equilibrium torque of the composites are moderate, which shows the better rheological processing properties. In addition, with the increased SM-COOH content, the transition temperature and surface contact angle of composites also increase. Therefore, adding the carboxylated modified nano-SiO₂ into TPS is an effective method to improve the performance of SM-

收稿日期: 2021-07-09; 修回日期: 2021-08-03; 录用日期: 2021-08-06; 网络首发时间: 2021-08-17 10:35:43
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210817.002>
基金项目: 江苏省政府留学基金; 南京林业大学“青年拔尖人才”; 江苏省研究生科研与实践创新计划项目 (SJCX22_0318)
通信作者: 郭斌, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为天然高分子材料 E-mail: gbm@ustc.edu
引用格式: 马宏鹏, 秦文博, 郭斌, 等. 羧基化表面修饰纳米二氧化硅增强热塑性淀粉基生物降解塑料 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3478-3484.
MA Hongpeng, QIN Wenbo, GUO Bin, et al. Thermoplastic starch-based biodegradable plastics reinforced by carboxylated surface modification of nano silica[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3478-3484(in Chinese).

COOH/TPS composites, and will be useful in the area of starch-based biodegradable plastics.

Keywords: thermoplastic starch; silicon dioxide; carboxylation modification; composites; mechanical property; biodegradable plastics

生物可降解塑料是当前塑料领域研究与开发的热点之一, 其中, 热塑性淀粉 (Thermoplastic starch, TPS) 塑料是指原淀粉在高温、剪切力及增塑剂的共同作用下, 淀粉颗粒由结晶态转变为无定形态, 从而具有热塑性, 且由于淀粉价格低廉、来源广泛、绿色可降解的优点, 应用前景十分广阔^[1-2]。目前, 其不足在于力学和耐水性能不能满足要求, 而加入增强组份制备复合材料, 是提高其性能的有效途径之一^[3]。

纳米 SiO₂ 作为增强填料广泛用于高分子复合材料^[4-6]。纳米 SiO₂ 表面大量的羟基能与淀粉分子的羟基形成氢键, 通常少量添加就能显著改善 TPS 的强度并提升耐水性能^[7-12]。然而, 化学键的结合较氢键能提供更强的相互作用, 因此, 通过对纳米 SiO₂ 进行表面改性提高其反应活性^[13-17], 可以显著提高 SiO₂ 与高分子基体之间的界面结合力^[18], 并提高复合材料的性能。

硅烷偶联剂是一种常用的表面改性剂^[19], 刘钰馨等^[20-21]将纳米 SiO₂ 添加到热塑性木薯淀粉制备 SiO₂/TPS 复合材料, 当纳米 SiO₂ 含量为 2.0wt% 时, 未表面改性的 SiO₂/TPS 的拉伸强度为 14.63 MPa, 而经表面改性的 SiO₂/TPS 的拉伸强度为 18.12 MPa, 尽管表面改性的 SiO₂ 使复合材料强度明显提高, 但与 TPS 基体 (14.0 MPa) 相比, 拉伸强度仅提高 1.29 倍。本课题组^[22]曾采用溶胶-凝胶法制备纳米 SiO₂ 微球 (SM), 没有表面改性并直接通过挤出工艺制备 SM/TPS 复合材料, 当 SM 含量为 2.0wt% 时, SM/TPS 的拉伸强度达到最大 8.78 MPa, 较 TPS 基体 (3.2 MPa) 提高 2.74 倍。为进一步提高界面增强效果, 本文在已有工作基础上, 用偶联剂 KH550 与丁二酸酐经两步对 SiO₂ 表面进行羧基化改性并制备 SiO₂/TPS 复合材料, 主要研究其添加量对力学、动态力学、热稳定及流变加工性能的影响, 有望用于农用地膜、一次性餐具及包装材料领域。

1 实验

1.1 原材料

玉米淀粉 (食用级, 含水率 13.6%) 购自山东恒仁工贸有限公司; 甘油 (C₃H₈O₃, 分析纯)、正

硅酸四乙酯 (Si(OC₂H₅)₄, 分析纯)、无水乙醇 (C₂H₆O, 分析纯)、氨水 (NH₃·H₂O, 分析纯)、硅烷偶联剂 (KH550, 化学纯)、丁二酸酐 (C₄H₄O₃, 化学纯)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, C₃H₇NO, 化学纯), 均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器

万能试验机 (CMT4204, 新三思材料检测有限公司), 根据国标 GB/T 1040.1—2018^[23], 在 20 mm/min 的拉伸速率下测量样品的拉伸强度和断裂伸长率; 摆锤式冲击试验机 (XJC-25D, 承德精密试验机有限公司) 进行无缺口试样冲击测试, 冲击能量为 7.5 J, 冲击速率为 3.8 m/s, 每种样品测量 5 次, 取平均值。用德国耐驰公司 242E 型动态热力学分析仪测量样品的储能模量和玻璃化转变温度, 采用三点弯曲模式, 频率 1 Hz, 升温速率为 3℃/min, 样品的扫描范围从 -120℃ 升温到 120℃。激光粒度分析仪 (Nano-ZS, 马尔文仪器有限公司) 扫描 3 次, 测量二氧化硅微球的平均粒径。接触角测定仪 (DSA100 型, 德国 KRUSS 公司) 测试样品表面的亲疏水性能, 每组样品测试 5 次, 取平均值。

1.3 样品的制备

1.3.1 SiO₂ 微球的制备

16.5 mL 乙醇、27.8 mL 蒸馏水、15.4 mL 氨水于三口烧瓶内在 30℃ 下搅拌混合得到溶液 A; 将 58.5 mL 乙醇、0.7 mL 正硅酸四乙酯在 30℃ 搅拌混合, 得到溶液 B; 向溶液 A 中缓慢滴加溶液 B, 继续搅拌反应 2 h 后再向反应溶液中滴加 6.3 mL 正硅酸四乙酯, 继续搅拌反应 4 h; 将反应溶液倒出, 60℃ 干燥得到 SiO₂ 粉体。激光粒度仪测定 SiO₂ 微球平均粒径约为 300 nm。

1.3.2 SiO₂ 微球的羧基化改性

先称取适量硅烷偶联剂 KH550, 并称取等物质的量的丁二酸酐, 将两者均匀分散在 DMF 中, 搅拌 3 h 后, 向其中加入经过超声分散的二氧化硅微球的 DMF 悬浮液及适量的蒸馏水, 继续搅拌 5 h。搅拌结束后, 反复用无水乙醇与蒸馏水洗涤, 干燥后得到粉末状羧基化二氧化硅微球 (SM-COOH), 制备过程及与淀粉大分子反应机制如图 1 所示。粒径分布图表明, 羧基化二氧化硅微球的粒径分布均匀且比较集中, 平均粒径约为 430 nm。

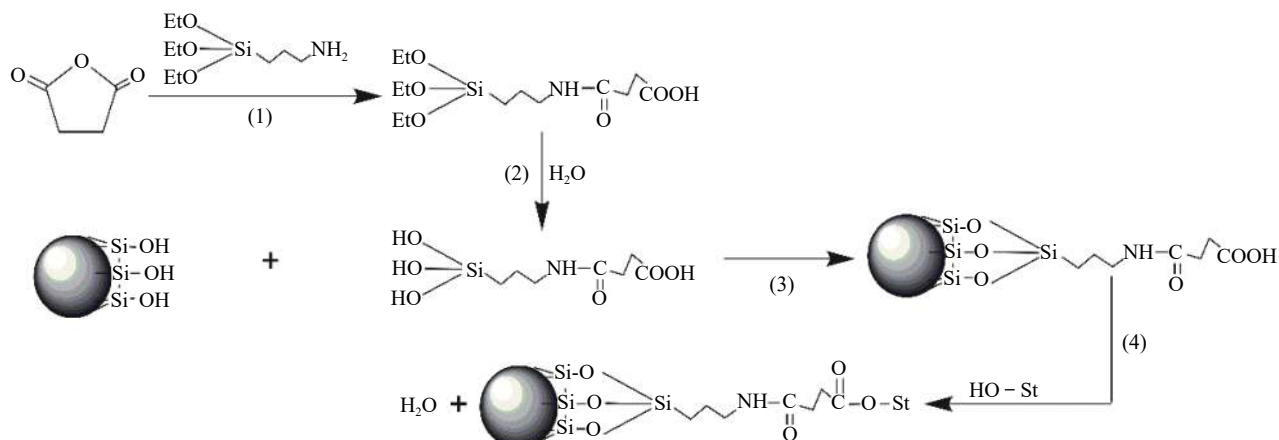


图1 纳米二氧化硅羧基化改性及与淀粉大分子反应机制图

Fig. 1 Mechanism of carboxylation modified SiO_2 microspheres and reaction between SM-COOH and starch molecule

1.3.3 SM-COOH/TPS 复合材料的制备

每组称取 150 g 甘油、450 g 玉米淀粉, 按淀粉质量分数的 0.0wt%、0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt% 称取 SM-COOH, 添加到淀粉中, 用搅拌机混合搅拌均匀, 在型号为 SHJ-20 的双螺杆挤出机(南京杰恩特机电有限公司)中塑化挤出, 各区温度控制在 118℃, 120℃, 120℃, 118℃, 转速为 180 r/min, 挤出后冷却切粒。然后经 90BV 型注塑机(上海纪威机械工业有限公司)注塑成哑铃状样条, 各区温度分别控制为 135℃, 135℃, 125℃, 125℃, 120℃, 制得 SM-COOH/TPS 复合材料。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

表面羧基化修饰的二氧化硅微球的优势在于, 羧基官能团具有很高的反应活性, 有利于提高与基体材料的结合力。图 2 展示了不同 SM-COOH 含量的 SM-COOH/TPS 复合材料的力学性能。从图 2(a) 中可以看出, 热塑性淀粉基体中添加 SM-COOH 后, 复合材料力学性能有了明显的改善, 拉伸强度先增加后减小, 而断裂伸长率逐渐降低。与未羧基化改性的 SM/TPS 复合材料(SM 含量为 2.0wt% 时, 拉伸强度达到最大值 8.78 MPa)相比^[22], 当 SM-COOH 添加量为 2.0wt% 时, SM-COOH/TPS 复合体系的拉伸强度进一步增大到 12.71 MPa, 较 TPS 基体(3.2 MPa)提高近 4 倍。这是由于通过羧基化改性, SM 表面引入了羧基($-\text{COOH}$)基团, 能够与淀粉分子上的羟基发生酯化交联反应, 如图 1 所示, 提高了界面结合力, 进而提高复合材料的

力学强度。而当 SM-COOH 含量继续增加到 2.5wt% 时, 拉伸强度显著降低至 5.16 MPa, 这可能是由于过多的 SM-COOH 会互相反应, 在 TPS 基体中形成团聚, 进而在拉伸受力过程中会产生应力集中^[24], 使拉伸强度迅速降低。同理, 当 SM-COOH 添加量继续增加到 3.0wt% 时, 拉伸强度降至 4.99 MPa。对于断裂伸长率而言, 随着 SM-COOH 含量的增加, 总体为降低趋势, 其原因在于, 随着 SM-COOH 与 TPS 基体之间结合强度的增加, 以及含量增加导致的 SiO_2 微球之间的团聚, 使复合材料脆性增加, 韧性降低, 在拉伸受力过程中易断裂, 故断裂伸长率逐步降低。

2.2 冲击性能

图 2(b) 所示为 SM-COOH/TPS 复合材料的冲击强度, 由图可以看出, 添加 SM-COOH 的复合材料的冲击强度均大于 TPS, 且与拉伸强度类似, 呈先上升后下降的趋势。当 SM-COOH 添加量为 2.0wt% 时, 材料的冲击强度达到最高值 15.918 kJ/m², 高于 SM/TPS 复合体系(当 SiO_2 微球含量为 2.0wt% 时, 冲击强度达到最大值 14.853 kJ/m²)^[22]。这是由于当加入 SM-COOH 后, SM-COOH 与 TPS 之间产生酯化交联作用, 提高了微球与淀粉大分子之间的界面结合强度, 进而能有效地吸收冲击载荷, 进一步提高复合材料的冲击强度。而当 SM-COOH 含量进一步增大至 2.5wt% 和 3.0wt% 时, 冲击强度降至 5.935 kJ/m² 和 2.527 kJ/m², 这是由于过多的 SM-COOH 与 TPS 基体之间的结合力会进一步增强, 而且, 过多 SM-COOH 之间可能互相反应产生团聚, 使复合材料脆性增加, 不能有效吸收冲击载荷产生的能量, 故复合材料的冲击强

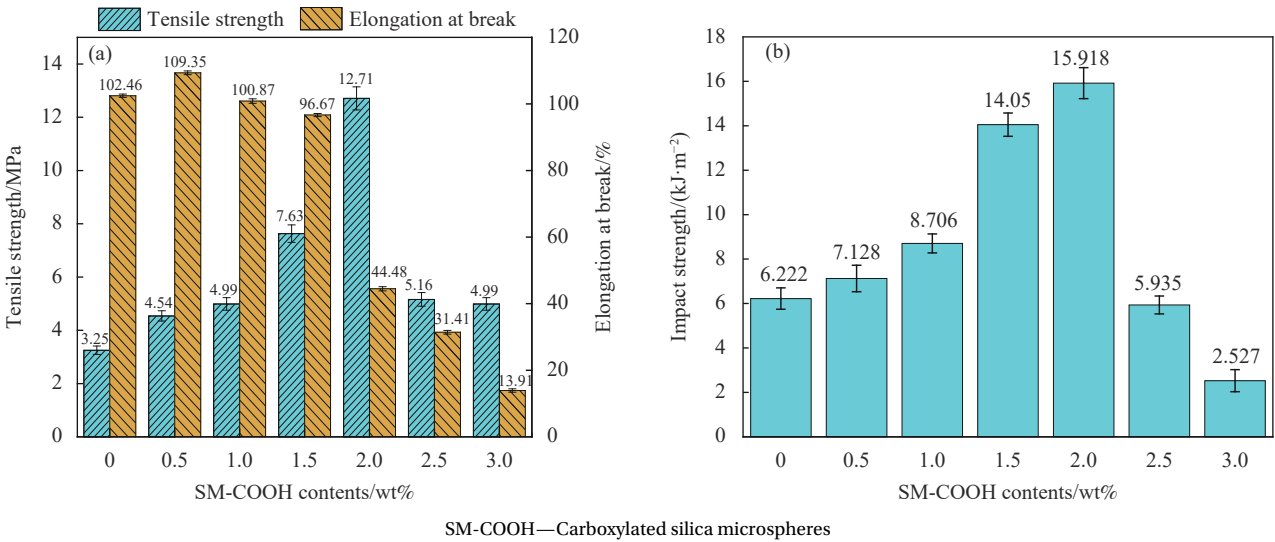


图2 不同 SM-COOH 含量的 SM-COOH /TPS 复合材料的力学性能: (a) 拉伸强度和断裂伸长率; (b) 冲击强度

Fig. 2 Mechanical properties of SM-COOH /TPS composites with different SM-COOH contents:

(a) Tensile strength and elongation at break; (b) Impact strength

度明显降低。

2.3 动态热力学性能

由图 3(a) 不同 SM-COOH 添加量的复合材料的储能模量随温度变化曲线可以看出, 复合材料的储能模量大于纯 TPS, 随 SM-COOH 含量增加, 复合材料的储能模量呈逐渐增大态势。这是因为一方面 SM-COOH 的加入, 使得复合材料的刚性增大; 另一方面改性后, SM-COOH 表面引入了羧基, 能与淀粉分子之间形成酯键从而增大分子间作用力, 这将大大影响淀粉分子链段的运动, 使得材料的储能模量增大。

由图 3(b) 可以看出, 复合材料体系中主要出现了两个峰, 分别大致对应 -45℃ 的低温峰 (T_{β}), 它代表淀粉的次级松弛, 并且对应于甘油富集区域的次级转变, 而在 50℃ 左右出现的高温峰 (T_{α}), 它代表淀粉富集区域的主转变, 这同文献所述相一致^[25]。图 3(b)、表 1 分别为不同 SM-COOH 添加量的 SM-COOH/TPS 复合材料的损耗因子随温度变化曲线及转变温度数据。从表 1 中可以看出, 纯 TPS 的 T_{α} 和 T_{β} 值最小。随着 SM-COOH 含量的增加, 复合材料的 T_{α} 、 T_{β} 分别由 TPS 的 35.20℃、-50.97℃ 提高到 61.55℃ 和 -41.03℃。这归因于 SM-

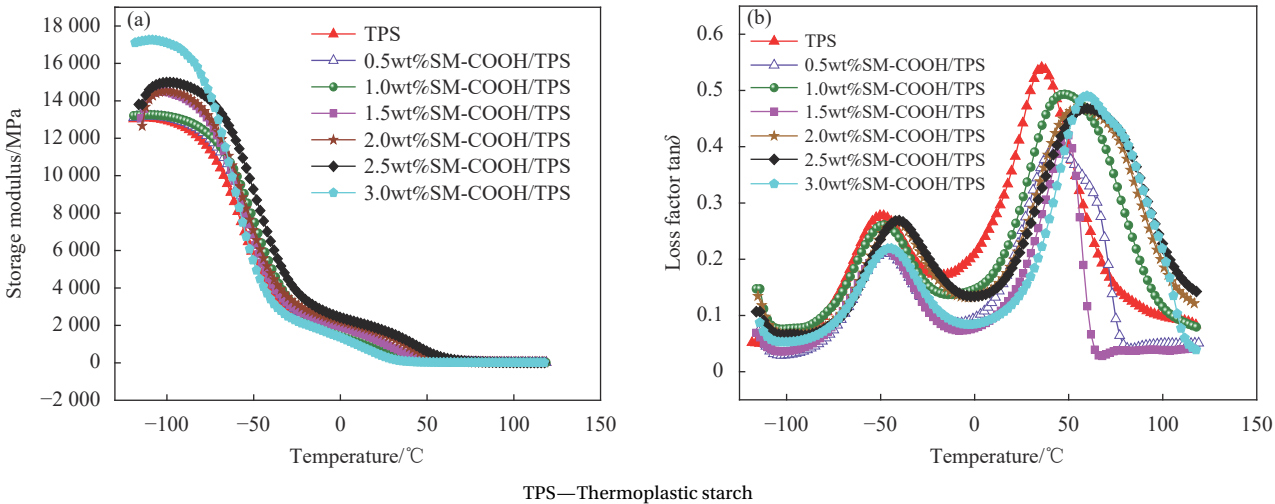


图3 不同 SM-COOH 添加量的 SM-COOH/TPS 复合材料的动态热力学分析 (DMA) 曲线 (频率 1 Hz): (a) 储能模量; (b) 损耗因子

Fig. 3 DMA curves of SM-COOH /TPS composites with different SM-COOH contents (Frequency 1 Hz): (a) Storage modulus; (b) Loss factor

表 1 不同 SM-COOH 添加量的 SM-COOH/TPS 复合材料的转变温度 (频率: 1 Hz)

Table 1 Transition temperature of SM-COOH /TPS composites with different SM-COOH contents (Frequency: 1 Hz)		
Sample	$T_{\alpha}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\beta}/^{\circ}\text{C}$
TPS	35.20	-50.97
0.5wt%SM-COOH/TPS	44.89	-47.03
1.0wt%SM-COOH/TPS	47.87	-46.86
1.5wt%SM-COOH/TPS	49.43	-46.15
2.0wt%SM-COOH/TPS	53.43	-43.13
2.5wt%SM-COOH/TPS	60.03	-41.12
3.0wt%SM-COOH/TPS	61.55	-41.03

Notes: T_{α} —High temperature peak; T_{β} —Low temperature peak; SM-COOH—Carboxylated silica microspheres; TPS—Thermoplastic starch.

COOH 与淀粉表面的羟基酯化交联，大大的阻碍了淀粉分子的链段运动，分子链柔性变差，导致转变温度变大。

2.4 热稳定性

图 4 为不同 SM-COOH 添加量的复合材料的 TG 和 DTG 曲线。从 TG 图中可以看出，加入改性 SiO₂ 微球后，热塑性淀粉的热稳定性有提高，但差别不大。其中，水和甘油小分子的挥发在 200℃ 以下，而淀粉的热分解在 300℃ 左右开始。从 DTG 图中可以看出，SM-COOH/TPS 复合材料的最大分解速率所对应的温度 (T_p) 都高于纯 TPS (317.2℃)，其中，当 SM-COOH 含量为 2.0 wt% 时， T_p 达到最大值 322.1℃，表明此时复合材料热稳定性最佳。其原因在于，一方面改性 SiO₂ 微球的热稳定性要明显高于纯 TPS；另一方面，添加 2.0wt%

羧基化改性的 SiO₂ 微球能均匀分布，且通过酯化交联与基体淀粉大分子形成更强的界面结合力，故达到最大分解速率时的温度也达到最大。

2.5 表面耐水性

图 5 为不同 SM-COOH 添加量的复合材料的表面接触角。由图可以很明显看出，纯 TPS 的接触角值最小 (44.4°)。当在 SiO₂ 表面引入羧基基团后，SM-COOH/TPS 复合材料体系的接触角随 SM-COOH 含量增大而增大 (58.4°~74.1°)，且当 SM-COOH 含量达到 3.0wt% 时，SM-COOH/TPS 复合材料表面的疏水性能得到明显提高。这是因为通过改性在 SiO₂ 微球表面引入了羧基基团，它能与淀粉表面的羟基发生交联作用，减少了淀粉大分子中羟基的相对含量，进而显著降低了复合材料表面的亲水性。

2.6 转矩流变性能

为了提高转矩流变性能测试效率，基于力学性能结果，挑选了典型的 3 个 SM-COOH 添加量 (1.0wt%、2.0wt% 和 3.0wt%) 的复合材料样品，其转矩流变曲线及扭矩数据如图 6 和表 2 所示。当加入 SM-COOH 后，复合材料的峰值和平衡扭矩变化趋势为：随着 SM-COOH 含量的增大逐渐增大，这是由于无机刚性粒子的加入会阻碍 TPS 基体的流动性，影响体系的流变性能；另一方面，SiO₂ 微球改性后，表面引入了羧基基团，易与淀粉分子的羟基发生交联反应形成较强的化学作用力，使 SM-COOH/TPS 内分子运动阻力增大，体系黏度上升，流动性降低。当 SM-COOH 含量为

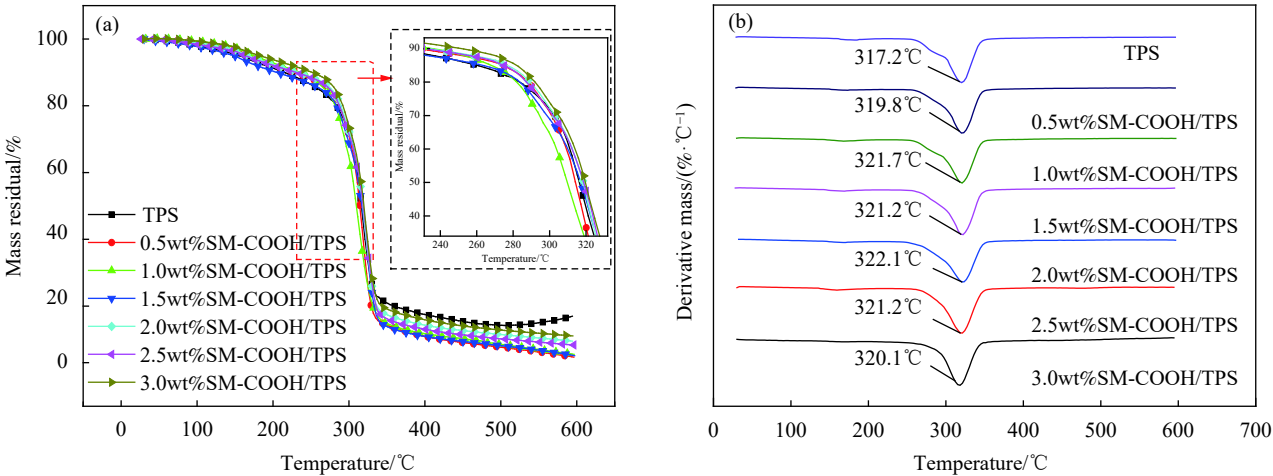


图 4 不同 SM-COOH 含量的 SM-COOH/TPS 复合材料的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 4 TG (a) and DTG (b) curves of SM-COOH/TPS composites with different SM-COOH contents

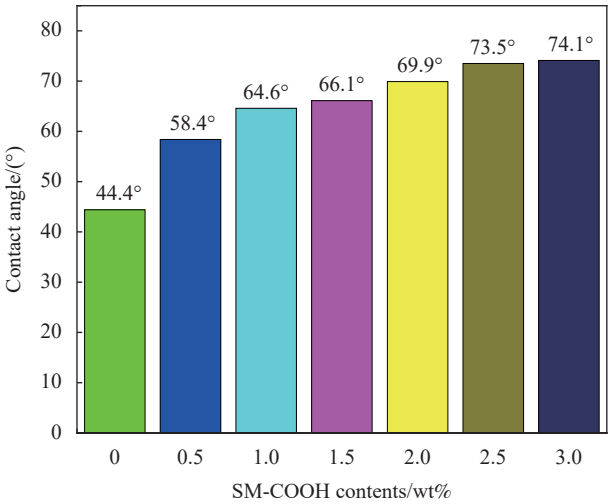


图5 不同 SM-COOH 含量 SM-COOH/TPS 复合材料的接触角

Fig. 5 Contact angles of SM-COOH/TPS composites with different SM-COOH contents

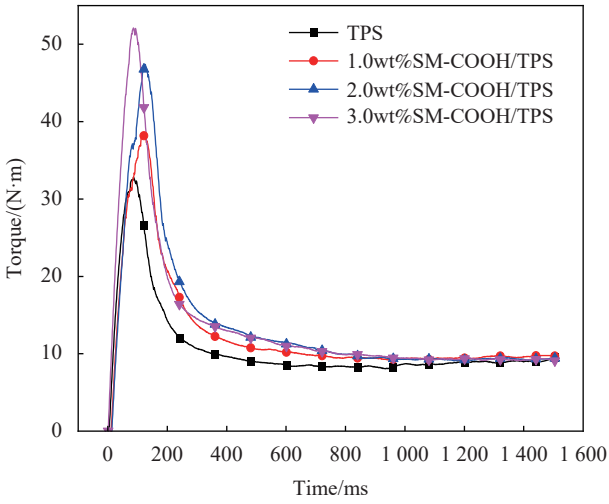


图6 不同 SM-COOH 含量的 SM-COOH/TPS 复合材料的流变曲线

Fig. 6 Rheological curves of SM-COOH/TPS composites with different SM-COOH contents

表 2 不同 SM-COOH 含量的 SM-COOH/TPS 复合材料的流变数据

Table 2 Rheological data of SM-COOH/TPS composites with different SM-COOH contents

Sample	TPS	1.0wt%SM-COOH/TPS	2.0wt%SM-COOH/TPS	3.0wt%SM-COOH/TPS
Initial torque/(N·m)	0	0	0	0
Peak torque/(N·m)	32.01	38.34	47.32	52.47
Equilibrium torque/(N·m)	9.04	10.02	11.32	11.78

2.0wt% 时，峰值和平衡扭矩适中，因而，具有较好的流变加工性能。

3 结论

用硅烷偶联剂 KH550 及丁二酸酐对纳米 SiO₂ 进行羧基化改性来增强与淀粉基体的界面结合力，提高复合材料的力学、热稳定、表面耐水和流变加工性能。

(1) 当 SM-COOH 含量为 2.0wt% 时，SM-COOH /TPS 复合材料的拉伸和冲击强度分别从纯 TPS 的 3.25 MPa、6.222 kJ/m² 提高到 12.71 MPa 和 15.918 kJ/m²，提高近 4 倍和 2.6 倍。

(2) 当 SM-COOH 含量为 2.0wt% 时，最大分解速率所对应的温度为 322.1℃，热稳定性最佳；此时，峰值和平衡扭矩适中，具有较好的流变加工性能。

(3) 随着 SM-COOH 添加量的增加，复合材料的转变温度以及表面接触角均随之增加，表明 SM-COOH 表面的羧基与淀粉分子之间的交联反应能有效抑制淀粉大分子链的运动，并使复合材料的表面耐水性能提高。

参考文献：

[1] 查东东,郭斌,李本刚,等.热塑性淀粉耐水性的化学与物理作用机制[J].化学进展,2019,31(1): 156-166.
ZHA Dongdong, GUO Bin, LI Bengang, et al. Chemical and physical mechanism of water resistance for thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(1): 156-166(in Chinese).

[2] 查东东,周文,银鹏,等.热塑性淀粉力学性能的提升途径及作用机理[J].化学进展,2019,31(7): 1044-1055.
ZHA Dongdong, ZHOU Wen, YIN Peng, et al. Ways and mechanism of improving the mechanical properties of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry, 2019, 31(7): 1044-1055(in Chinese).

[3] 周文,张鑫,马宏鹏,等.热塑性淀粉制备的化学与物理机制及方法[J].化学进展,2021,33(11): 1972-1982.
ZHOU Wen, ZHANG Xin, MA Hongpeng, et al. Chemical and physical mechanism and method of preparation of thermoplastic starch[J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(11): 1972-1982(in Chinese).

[4] 周茜,张瑶,陈蓉,等.SiO₂表面改性对高填充SiO₂/聚四氟乙烯复合薄膜性能的影响[J].复合材料学报,2020,37(9): 2144-2151.
ZHOU Qian, ZHANG Yao, CHEN Rong, et al. Effect of surface modification of SiO₂ on properties of highly filled SiO₂/polytetrafluoroethylene composite films[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2144-2151(in Chinese).

[5] 杨威,詹迎青,奉庆萤,等.低介电耐温改性空心SiO₂填充含氟

- 聚芳醚腈复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2095-2106.
- YANG Wei, ZHAN Yingqing, FENG Qingying, et al. Preparation and properties of low dielectric and temperature-resistant poly (aryl ether nitrile) composites filled with modified hollow SiO_2 [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(5): 2095-2106(in Chinese).
- [6] 赵莉, 杜衡, 刘虎, 等. 纳米 SiO_2 微球在PMMA凝胶聚合物电解质中的尺寸效应及其在全固态电致变色器件中的应用[J]. 复合材料学报, 2021, 38(5): 1446-1454.
- ZHAO Li, DU Heng, LIU Hu, et al. Size effect of nano SiO_2 microspheres in PMMA gel polymer electrolyte and its application in all-solid-state electrochromic devices[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(5): 1446-1454(in Chinese).
- [7] LIU W Y, CHEN Y, TU X, et al. Processing and mechanical properties of starch and PVA composite reinforced by nano- SiO_2 [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 557-559: 201-204.
- [8] LIU W Y, CHEN Y, OUYANG L, et al. Processing and mechanical properties of starch and PCL composite reinforced by nano- SiO_2 [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 496: 134-137.
- [9] FROST K, BARTHES J, KAMINSKI D, et al. Thermoplastic starch-silica-polyvinyl alcohol composites by reactive extrusion[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 84(1): 343-350.
- [10] JIE Z, WEI G, BWA B, et al. Preparation and evaluation of starch-based extrusion-blown nanocomposite films incorporated with nano-ZnO and nano- SiO_2 [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 183: 1371-1378.
- [11] LIU Y, FAN L, MO X, et al. Effects of nanosilica on retrogradation properties and structures of thermoplastic cassava starch[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(2): 45687.
- [12] YAO K, CAI J, LIU M, et al. Structure and properties of starch/PVA/nano- SiO_2 hybrid films[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 86(4): 1784-1789.
- [13] HUANG C, WANG D. Surface modification of nano- SiO_2 particles with polycarboxylate ether-based superplasticizer under microwave irradiation[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(29): 9349-9354.
- [14] SOLEYMANIBROJENI M, SHI H, LIU F, et al. Effects of surface modification of nano- SiO_2 imbedded in organic matrix on interfacial accumulation of water molecules: An atomistic simulation study[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2021, 23: 100942.
- [15] SHANG Q Q, ZHOU Y H. Facile fabrication of hollow mesoporous silica microspheres with hierarchical shell structure via a sol-gel process[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015, 75(1): 206-214.
- [16] YU Y X, GUO D Q, FANG J Y. Synthesis of silica aerogel microspheres by a two-step acid-base sol-gel reaction with emulsification technique[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(3): 621-628.
- [17] TIAN S J, GAO W, LIU Y J, et al. Effects of surface modification nano- SiO_2 and its combination with surfactant on interfacial tension and emulsion stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 595: 124682.
- [18] 李传习, 李游, 高有为, 等. 纳米 SiO_2 质量分数对胶粘碳纤维增强树脂复合材料板-钢搭界面黏结性能的影响[J]. 复合材料学报, 2020, 37(10): 2619-2635.
- LI Chuanxi, LI You, GAO Youwei, et al. Effect of nano- SiO_2 mass fraction on the interface performance of glued carbon fiber reinforced polymer composite-steel specimen[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(10): 2619-2635(in Chinese).
- [19] 王成江, 范正阳, 赵宁, 等. 硅烷偶联剂修饰下 SiO_2 -甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性[J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3079-3090.
- WANG Chengjiang, FAN Zhengyang, ZHAO Ning, et al. Adhesion of SiO_2 -methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(12): 3079-3090(in Chinese).
- [20] 刘钰馨, 盛家荣, 莫美忠, 等. 二氧化硅粒子对热塑性木薯淀粉稳定性能的影响[J]. 弹性体, 2014(6): 55-58.
- LIU Yuxin, SHENG Jiarong, MO Xianzhong, et al. Effect of silica particle on stability of thermoplastic cassava starch[J]. *China Elastomerics*, 2014(6): 55-58(in Chinese).
- [21] 刘钰馨, 盛家荣, 莫美忠, 等. 二氧化硅对热塑性木薯淀粉力学性能及加工行为的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2015(7): 81-86.
- LIU Yuxin, SHENG Jiarong, MO Xianzhong, et al. Effect of silica on mechanical properties and processing behavior of thermoplastic cassava starch[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015(7): 81-86(in Chinese).
- [22] 郭斌, 韩梓军, 薛灿, 等. 注塑工艺制备二氧化硅/热塑性淀粉复合材料[J]. 塑料, 2017, 46(4): 23-25.
- GUO Bin, HAN Zijun, XUE Can, et al. Preparation of SiO_2 reinforced thermoplastic starch composite by injection molding[J]. *Plastics*, 2017, 46(4): 23-25(in Chinese).
- [23] 中国国家标准化管理委员会. 塑料 拉伸性能的测定 第1部分: 总则: GB/T 1040.1—2018 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2018. Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastics determination of tensile properties part 1: General principles: GB/T 1040.1—2018 [S]. Beijing: China Standards Press, 2018 (in Chinese).
- [24] 田庆丰, 唐源, 刘亚兰, 等. 表面功能化纳米 SiO_2 的制备及其在溶液聚合丁苯橡胶-顺丁橡胶中的应用[J]. 复合材料学报, 2020, 37(7): 1703-1712.
- TIAN Qingfeng, TANG Yuan, LIU Yalan, et al. Preparation of surface functionalized nano SiO_2 and its application in solution polymerized styrene butadiene rubber-polybutadiene rubber[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(7): 1703-1712(in Chinese).
- [25] GUO B, ZHA D D, LI B G, et al. Polyvinyl alcohol microspheres reinforced thermoplastic starch composites[J]. *Materials*, 2018, 11(4): 640.