

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.010

纳米 TiO_2 粒子改性硼酚醛树脂 / 纤维复合材料

孔韬¹, 高守臻², 李大勇², 马开宝², 袁君², 栗琳²

(1. 空军驻山东地区军事代表室, 济南 250023; 2. 山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 采用原位生成法对硼酚醛树脂 (BF) 进行了纳米 TiO_2 粒子改性, 并采用傅立叶变换红外光谱、热重分析等测试方法对改性前后 BF 的结构、热性能进行了表征和对比, 在此基础上对比了高硅氧纤维 (HSGF)、碳纤维 (CF) 增强 BF 复合材料的弯曲性能和耐烧蚀性能。结果表明, 纳米 TiO_2 具有尺寸小、比表面积大等典型的纳米效应, 这些特征使纳米 TiO_2 与聚合物形成强物理化学作用, 提高两者的结合力。加入质量分数 3% 的纳米 TiO_2 可使 BF 的热残留率提高 12%。BF/CF/ TiO_2 复合材料的力学性能和耐烧蚀性能最优, 其弯曲强度较 BF/CF 复合材料提高 6%, 拉伸强度提高 19%, 压缩强度提高 12%; 而 BF/HSGF/ TiO_2 复合材料的弯曲强度较 BF/HSGF 复合材料提高 8%, 拉伸强度提高 15%, 压缩强度提高 10%。

关键词: 硼酚醛树脂; 纳米 TiO_2 ; 复合材料; 烧蚀性能; 力学性能

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0045-05

Boron Phenolic/Fiber Resin Composites Modified by Nano- TiO_2

Kong Tao¹, Gao Shouzhen², Li Dayong², Ma Kaibao², Yuan Jun², Li Lin²

(1. Military Representative Office of PLA Air Force in Shandong Region, Jinan 250023, China;

2. Shandong Institute of Non-metallic Materials, Jinan 250031, China)

Abstract: The nano- TiO_2 particles were modified by the in-situ generation method for boron-phenolic resins (BF). The structure and thermal properties of the modified BF resin were characterized and compared by FTIR and TG test methods. The flexural and ablative properties of high silica fiber (HSGF) and carbon fiber (CF) reinforced boron phenolic resin composites were compared. The results show that nano- TiO_2 has typical nanometer effect such as small size and large specific surface area, these characteristics make the nano- TiO_2 and polymer forming strong physical and chemical effects, improve the bonding force. The addition of 3% nano- TiO_2 can improve the BF resin thermal residual rate of 12%. The mechanical properties and ablative property of BF/CF/ TiO_2 are optimal. Compared with BF/CF composites, flexural strength of the BF/CF/ TiO_2 is increased by 6%, the tensile strength is increased by 19%, the compressive strength is increased by 12%. While compared with BF/HSGF composites, the flexural strength of BF/HSGF/ TiO_2 is increased by 8%, the tensile strength is increased by 15% and the compressive strength is increased by 10%.

Keywords: boron-phenolic resin; nano- TiO_2 ; composites; ablative property; mechanical property

作为烧蚀复合材料的一种, 硼酚醛树脂 (BF) 基复合材料在高温领域应用日益增多, 其耐热改性也成为 BF 行业的研究热点。然而, 由于目前国内 BF 尚未占据主要市场, 导致 BF 制造成本较高、工艺较为复杂, 因而, 降低 BF 合成成本、简化树脂合成工艺、提高 BF 耐热性成为研究中首先要关注的问题。BF 的合成方法已基本成熟, 但对于其合成时的改

性研究及改性后复合材料的性能甚少报道^[1-9]。笔者利用纳米 TiO_2 具有尺寸小、比表面积大等典型的纳米效应来提高纳米 TiO_2 与聚合物间的结合力, 从而提高 BF 的热残留率^[10-15]; 并分析了改性后的 BF 的热性能, 分别制备了碳纤维 (CF)、高硅氧纤维 (HSGF) 增强纳米 TiO_2 粒子耐热改性 BF 基复合材料, 并对其力学性能及耐烧蚀性能进行了对比分析。

通讯作者: 孔韬, 工程师, 主要从事控制科学与工程研究 E-mail: kongtao1220@126.com

收稿日期: 2018-04-13

引用格式: 孔韬, 高守臻, 李大勇, 等. 纳米 TiO_2 粒子改性硼酚醛树脂 / 纤维复合材料 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6):45-49.

Kong Tao, Gao Shouzhen, Li Dayong, et al. Boron phenolic / fiber resin composites modified by nano- TiO_2 [J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):45-49.

1 实验部分

1.1 主要原材料

硼酸:分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;

苯酚:分析纯,天津化学试剂一厂;

甲醛:分析纯,37%~40%,天津致远化学试剂有限公司;

氨水:分析纯,25%~28%,白银良友化学试剂有限公司;

纳米 TiO_2 粒子:平均粒径 5 nm,浙江舟山明日纳米材料有限公司;

碳纤维 (CF): T700-12k, 日本东丽公司;

高硅氧纤维 (HSGF): 短切 30 mm, 陕西华特玻纤材料集团有限公司。

1.2 主要仪器及设备

微机控制电子式万能试验机: WDW100D 型, 济南高盛试验机制造有限公司;

调温电热套: KDM 型, 250 mL, 江苏省金坛市医疗仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4300 型, 日本日立股份有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Magna750 型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204, 德国 Netzsch 公司;

综合热分析仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司;

电热鼓风干燥箱: 101A-3 型, 黄骅市卸甲综合电器厂;

塑料制品液压机: YTD71-45A 型, 天津市锻压机床厂;

烧蚀实验机: 氧-乙炔 OA 型, 中国航天科技集团 44 所;

分析天平: JJ523BC 型, 常熟市双杰测试仪器厂。

1.3 试样制备

(1) 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 的制备方法。

在四口烧瓶中加入一定量的苯酚, 搅拌 15 min 后, 加入先称好的氨水, 升温至 60℃ 时, 加入的甲醛占总量的 2/3, 继续搅拌, 升温至 95℃ 时, 缓慢加入纳米 TiO_2 粒子(按表 1 配方改变纳米 TiO_2 粒子用量), 恒温搅拌 18~20 min 后, 加入剩余的甲醛占总量的 1/3, 在恒温下搅拌 75 min, 加入硼酸, 恒温搅拌 95 min, 减压脱水 (60 kPa, 60℃), 测定 BF/ TiO_2

复合材料的凝胶时间, 当其凝胶时间为 70~120 s, 160℃ 时, 快速出料。

表 1 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 的配方

项目	NB0	NB1	NB2	NB3
纳米 TiO_2 粒子质量分数 / %	0	1	3	5

(2) 复合材料制备。

将 CF 切割成 (30~35) mm。称取一定量的 BF 与 CF 按配比均匀混合, 在干燥通风处晾置 48 h 以上, 制成 BF/CF 复合材料预浸料包装待用。在 (100±5)℃ 下将预浸料预烘 15 min, 放置在模具中模压成型, 模压工艺条件如下: BF/CF 复合材料预浸料固化温度为 (160~180)℃, 固化时间为 3.5 min/mm, 成型压力为 40 MPa。BF/HSBF 复合材料制备方法同上。

1.4 测试与表征

(1) 测定 BF, 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 的热残留率。

在分度为 0.0001 的分析天平上称取 3 份样品, 每份样品质量为 2.000 g, 样品称量完毕后, 放置在坩埚中, 整体放到马弗炉中, 调整马弗炉的升温及恒温后, 将样品放入马弗炉, 程序运行完成后, 取出试样冷却, 准确称量树脂的质量, 根据树脂的质量变化情况计算硼酚醛树脂的热残留率。

(2) BF, 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 的 FTIR 分析。

用丙酮将 BF, 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 溶解后, 将溶液涂于溴化钾压片上, 测定 BF 的 FTIR 光谱;

(3) TG 分析。

将 BF, BF/纳米 TiO_2 复合材料在 (180±2)℃ 下固化 2 h 制成固化物。采用热失重法测试固化物在 1100℃ 以下的残炭率, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min。

(4) 力学性能测试。

弯曲强度按照 GB/T 1449-2005 测试, 测试速率 2 mm/min;

拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试, 拉伸速率 2.5 mm/min;

压缩性能按照 GB/T 1448-2005 测试, 测试速率 5 mm/min。

(5) 耐烧蚀性能测试。

耐烧蚀性能按照 GJB 323A-1996 测试。

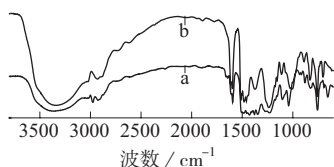
2 结果与讨论

2.1 固化前纳米 TiO_2 粒子改性 BF 的 FTIR 分析

图 1 为固化前纳米 TiO_2 粒子改性 BF 与未改

性 BF 的 FTIR 谱图对比。

由图 1 可以看出,改性前后 BF 的 FTIR 谱图变化不大,3 331.6 ~ 3 338.6 cm⁻¹ 处有明显的酚羟基 O—H 伸缩振动峰、~ 3 025 cm⁻¹ 处为芳环的 C—H 伸缩振动峰、1 595.1 ~ 1 612.4 cm⁻¹ 处为芳环 C = C 伸缩振动峰、1 018.4 ~ 1 020.3 cm⁻¹ 处为苯环上羟甲基的 C—O 伸缩振动峰等。树脂谱图上 1 381 cm⁻¹ 处为较明显的 B—O 伸缩振动峰和 3 080 cm⁻¹ 处为硼羟基吸收峰,特别是在 3 080 cm⁻¹ 位置, BF 的吸收峰为凹峰,证明 BF 分子中引入了 B—O 键。



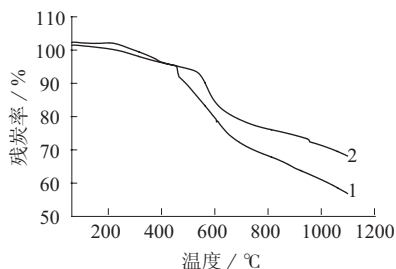
a—未改性 BF ; b—纳米 TiO₂ 改性 BF

图 1 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 及未改性 BF 的 FTIR 谱图

由图 1 看出,纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 后, BF 的 FTIR 谱图并无明显改变,纳米 TiO₂ 粒子对 BF 耐热性的提高的原因为:一方面纳米粒子与有机相之间存在复杂的物理吸附作用和化学交联作用,提高了硼酚醛分子链的断裂能量,另一方面纳米 TiO₂ 粒子难以热解挥发,增加了 BF 在高温下的热残留率。

2.2 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 的 TG 分析

图 2 为改性前后 BF 的 TG 曲线。从图 2 可以看出,添加纳米 TiO₂ 后, BF 的初始分解温度明显提高。在温度低于 430℃ 时, BF 耐热性优于纳米 TiO₂ 粒子改性 BF,当温度高于 430℃ 时,纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 的耐热性优于 BF,当温度为 1 000℃ 时,纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 的残炭率为 71.2%, BF 的残炭率为 60.9%。由此可见,纳米 TiO₂ 粒子改性后能够明显改善 BF 的热稳定性。



1—改性前; 2—改性后

图 2 纳米 TiO₂ 改性 BF 前后的 TG 曲线

2.3 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 的热性能分析

图 3 为不同纳米 TiO₂ 用量对 BF 热残留率的

影响。由图 3 可以看出,随着纳米 TiO₂ 用量的增加, BF 的热残留率逐渐提高,200 ~ 400℃ 热残留率变化不太明显,400 ~ 700℃ 热残留率变化逐渐明显,尤其是 700℃,纳米 TiO₂ 改性 BF 的热残留率明显提高。表 2 为纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 在 700℃ 的热残留率,从表 2 可以看出,不添加纳米 TiO₂ 粒子的 BF 热残留率最小,为 68%,当纳米 TiO₂ 粒子质量分数为 3% 时 BF 的热残留率达到最大 76%,比未改性 BF 提高 12%,纳米 TiO₂ 粒子用量继续增大时,热残留率呈下降趋势。其原因在于,纳米 TiO₂ 粒子与 BF 分子链间产生带有表面、体积和量子尺寸多种综合效应的范德华力,提高了 BF 的耐热性,同时纳米 TiO₂ 通过加热与 BF 形成部分共价键,减少树脂在加热过程中小分子物的分解,从而显著提高 BF 的热残留率。

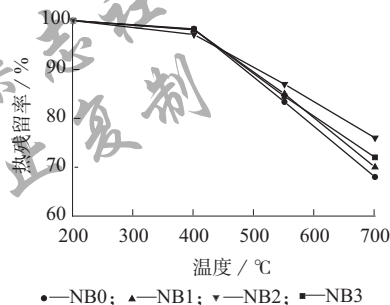


图 3 纳米 TiO₂ 对 BF 热残留率的影响

表 2 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 在 700℃ 的热残留率 %

纳米 TiO ₂ 质量分数	0	1	3	5
700℃ 下的热残留率	68	70	76	72

2.4 CF, HSGF 增强 BF 及改性 BF 力学性能分析

(1) TiO₂ 用量对 BF / CF 复合材料弯曲性能的影响。

将纳米 TiO₂ 粒子改性 BF 的 NB0, NB1, NB2, NB3 与 CF 混合制备复合材料,测试复合材料的弯曲强度如表 3 所示。

表 3 纳米 TiO₂ 粒子用量对复合材料的弯曲强度的影响

项目	复合材料			
	NB0 / CF	NB1 / CF	NB2 / CF	NB3 / CF
弯曲强度 / MPa	311	337	363	304
标准差 (S) / MPa	10.2	13.0	10.0	12.2
离散系数 / %	3.3	4.1	2.8	3.6

由表 3 可以看出,加入纳米 TiO₂ 粒子后,可明显提高 BF / CF 复合材料的弯曲强度,且随着纳米 TiO₂ 粒子的增加, BF / CF 复合材料弯曲性能先升高后降低,弯曲性能在纳米 TiO₂ 粒子质量分数为 3% 时达到最大,之后随着用量的增加,弯曲强度下降。NB2 / CF 复合材料的弯曲强度最优,其弯曲强

度较 BF/CF 提高 6%,另外,经测试 NB2/HSGF 复合材料的弯曲强度较 NB2/HSGF 提高 8%。因而,综合考虑力学性能及耐热性,选取 3% 的纳米 TiO_2 粒子进行后续试样的制备。

(2) 纤维增强 BF 及纳米 TiO_2 改性纤维增强 BF 力学性能。

固定纳米 TiO_2 质量分数为 3%,对比了 BF/CF, BF/CF/ TiO_2 , BF/HSGF, BF/HSGF/ TiO_2 4 种复合材料的力学性能如表 4 所示。由表 4 可以看出, BF/CF/ TiO_2 的力学性能最优,其拉伸强度较 BF/CF 复合材料提高 19%,压缩强度提高 12%;由于 HSGF 强度远低于 CF,因而 BF/HSGF 复合材料的力学性能低于 BF/CF 复合材料, BF/HSGF/ TiO_2 复合材料的拉伸强度较 BF/HSGF 复合材料提高 15%,压缩强度提高 10%。这是由于纳米 TiO_2 粒子尺寸小,比表面积大,表面非配对原子多,活性高,易于与 BF 形成化学或物理结合,界面结合较强,因此在力学性能方面明显好于未加纳米 TiO_2 的 BF 复合材料。

表 4 复合材料的力学性能对比

项目	复合材料类型			
	BF/CF	BF/CF/ TiO_2	BF/HSGF	BF/HSGF/ TiO_2
拉伸强度/MPa	164	196	88.7	102
压缩强度/MPa	262	295	136	170

2.5 CF 增强 BF 及改性 BF 耐烧蚀性能分析

(1) 耐烧蚀性能对比。

BF/CF, BF/CF/ TiO_2 , BF/HSGF, BF/HSGF/ TiO_2 4 种复合材料的耐烧蚀性能对比如表 5 所示。

表 5 复合材料的耐烧蚀性能对比

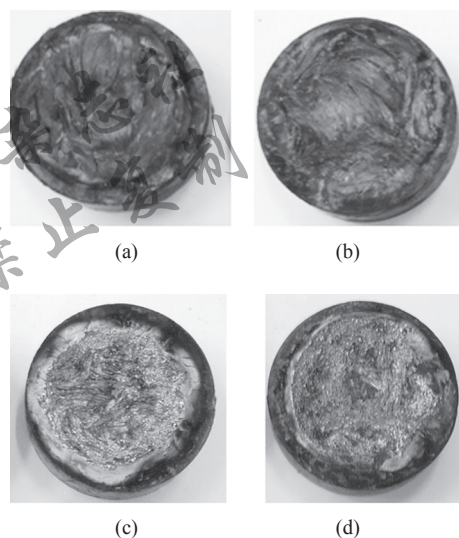
复合材料类型	线烧蚀率/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	质量烧蚀率/($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)
BF/CF	0.037	0.076 2
BF/CF/ TiO_2	0.029	0.053 2
BF/HSGF	0.120 0	0.081 6
BF/HSGF/ TiO_2	0.100 0	0.071 6

BF/CF/ TiO_2 复合材料的耐烧蚀性能优于 BF/CF。BF/HSGF/ TiO_2 复合材料的耐烧蚀性能优于 BF/CF 复合材料。这是因为在纳米 TiO_2 改性 BF 中,纳米 TiO_2 的纳米效应使其易与聚合物结合,并可对树脂分子链间产生物理吸附和化学交联作用,因此 BF/CF/ TiO_2 复合材料的耐烧蚀性能好。BF/CF 的耐烧蚀性能总体优于 BF/HSGF 及 BF/HSGF/ TiO_2 ,由于 CF 在烧蚀后与基体树脂形成致密的炭结构,减缓了材料的进一步烧蚀,而 HSGF 在烧蚀后形成 SiO_2 微球,与基体树脂形成的炭结构

较为疏松,耐烧蚀性能相对较差。

(2) 烧蚀形貌对比。

复合材料耐烧蚀性能在一定程度上由烧蚀形貌的优劣反映,如果复合材料烧蚀性能较好,则复合材料的烧蚀面较为均匀,烧蚀坑槽较浅,反之则复合材料的烧蚀面较为疏松,烧蚀坑槽较深。图 4 为 BF,以及 BF/纤维复合材料、纳米 TiO_2 粒子改性 BF/纤维复合材料的烧蚀形貌。由图 4 可以看出,纳米 TiO_2 粒子改性 BF/纤维复合材料的烧蚀形貌较好,烧蚀面较为均匀,烧蚀坑槽较浅,特别是在图 4c、图 4d 中, BF/HSGF/ TiO_2 比 BF/HSGF 复合材料的烧蚀形貌明显变好。以上结论进一步说明纳米 TiO_2 改性的 BF 复合材料的耐烧蚀性能更佳。



a—BF/CF; b—BF/CF/ TiO_2 ; c—BF/HSGF; d—BF/HSGF/ TiO_2

图 4 BF/纤维及 BF/纤维/ TiO_2 复合材料的烧蚀形貌

3 结论

(1) 纳米 TiO_2 粒子改性 BF 后, BF 的 FTIR 光谱并无明显改变。BF 分子中引入了 B—O 键,可提高 BF 的耐热性。

(2) 添加纳米 TiO_2 后, BF 的初始分解温度与耐热性明显提高。随着纳米 TiO_2 用量的增加, BF 的热残留率先升高后降低,当纳米 TiO_2 粒子用量 3% 时改性 BF 热残留率达到最大,比未改性 BF 提高 12%。

(3) BF/CF/ TiO_2 复合材料的力学性能最优,其弯曲强度较 BF/CF 复合材料提高 6%,拉伸强度提高 19%,压缩强度提高 12%;而 BF/HSGF/ TiO_2 复合材料的弯曲强度较 BF/HSGF 复合材料提高 8%,拉伸强度提高 15%,压缩强度提高 10%。

(4) BF / CF / TiO₂ 复合材料的力学性能最好, BF / CF 复合材料其次, BF / HSGF 复合材料最差。由于纳米 TiO₂ 粒子尺寸小,比表面积大,表面非配对原子多,活性高,易于与树脂形成化学或物理结合,界面结合较强,因此其改性的 BF / 纤维复合材料在力学性能方面明显好于未改性 BF / 纤维复合材料。BF / CF / TiO₂ 复合材料耐烧蚀性能最好。

(5) 纳米 TiO₂ 粒子改性 BF / 纤维复合材料的烧蚀形貌较好,烧蚀面较为均匀,烧蚀坑槽较浅,尤其是 BF / HSGF / TiO₂ 复合材料比 BF / HSGF 复合材料的烧蚀形貌明显变好。

参考文献

- [1] Hanu L G, Simon G P, Mansouri J, et al. Development of polymer-ceramic composites for improved fire resistance[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153(1):401-407.
 - [2] Hu Hong, Wan Shui, Zhou Rongxing. Prediction of the thermo-elastic properties of knitted structural composites using FEM[J]. Journal of Southeast University: English Edition, 2003, 19(3):280-282.
 - [3] Hamdani-Devarenes S, Pommier A, Longuet C, et al. Calcium and aluminium-based fillers as flame-retardant additives in silicone matrices II. Analyses on composite residues from an industrial-based pyrolysis test[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9):1 562-1 572.
 - [4] Qin Yan, Ding Jie, Huang Zhixiong, et al. Microstructure and oxidation resistance of muscovite-glass frits loaded high silica cloth / boron-containing phenol-formaldehyde resin-based ceramifying composites[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 319:34-38.
 - [5] Chao C K, Tan C J. On the general solutions for annular problems with a point heat source[J]. Journal of Applied Mechanics, 2000, 67:2 501-2 519.
 - [6] Xu Wang, Shen Yapeng. A solution of the elliptic piezoelectric inclusion problem under uniform heat flux[J]. Int J Solids Structures, 2001, 38:2 503-2 516.
 - [7] Chen Tungyang, Shen H. Thermal conduction of a circular inclusion with variable interface parameter[J]. Int J Solids Structures, 2001, 38:3 081-3 097.
 - [8] 范真祥,程海峰,张长瑞,等. 热防护材料的研究进展 [J]. 材料导报, 2005, 19(1):13-16.
Fan Zhenxiang, Cheng Haifeng, Zhang Changrui, et al. Development of thermal protection materials[J]. Materials Review, 2005, 19(1):13-16.
 - [9] 钱春香,赵洪凯,熊佑明,等. 纳米 TiO₂ 粒子改性硼酚醛树脂的热性能分析 [J]. 功能材料, 2006, 37(7):1 114-1 117.
Qian Chunxiang, Zhao Hongkai, Xiong Youming, et al. The heat performance analysis of boron modified phenolic resin improved by nano-TiO₂[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(7):1 114-1 117.
 - [10] 柳洪超,吴立军. 硼酚醛树脂固化过程的红外表征 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(7):51-54.
Liu Hongchao, Wu Lijun. Infrared characterization of curing process of boron modified phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(7):51-54.
 - [11] 石敏先,黄志雄,秦岩,等. 一种低密度耐烧蚀聚合物基组合物. CN103319850A[P]. 2013-09-25.
Shi Minxian, Huang Zhixiong, Qin Yan, et al. Low density ablation resistant polymer base composites. CN103319850A[P]. 2013-09-25.
 - [12] Allen N S, Edge M, Corrales T, et al. Ageing and stabilisation of filled polymers: An overview[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61(2):183-199.
 - [13] Gao Jungang, Liu Yanfang, Yang Liting. Thermal stability of boron-containing phenol formaldehyde resin[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 63(1):19-22.
 - [14] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, et al. Flame retardancy of silicone-based materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(4):465-495.
 - [15] 黄赤,秦岩,黄志雄,等. 酚醛基烧蚀材料改性研究进展 [J]. 武汉理工大学学报, 2014(8):37-43.
Huang Chi, Qin Yan, Huang Zhixiong, et al. Recent modification research progress of phenolic-based ablative materials[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014(8):37-43.
-
- (上接第 34 页)
- He Lihong, Li Wenhui, Li Jingruo, et al. Research progress of polyethylene glycol composite phase change materials[J]. Materials Review, 2014(1):71-74.
- [13] 胡小洋,陈红,张艳霞,等. 聚乙二醇及其衍生物改性生物医用材料表面的血液相容性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 23(6):127-131.
Hu Xiaoyang, Chen Hong, Zhang Yanxia, et al. Blood compatibility of polyethylene glycol and its derivatives modified biomedical materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 23(6):127-131.
- [14] 严涵,杨延慧,崔园园,等. 聚乙二醇在生物材料中的应用研究 [J]. 安徽农业科学, 2011, 39(25):15 189-15 191, 15 197.
Yan Han, Yang Yanhui, Cui Yuanyuan, et al. The research and application of polyethylene glycol as biomaterial[J]. Journal of Anhui Agri Sci, 2011, 39(25):15 189-15 191, 15 197.
- [15] Lu Yang, Li Juan, Wang Guangji. In vitro and in vivo evaluation of mPEG-PLA modified liposomes loaded glycyrrhetic acid[J]. Int J Pharm, 2008, 356(1):274-281.