

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.030

磷系阻燃剂阻燃聚乳酸及其增韧改性研究进展

高雪雨¹, 闫莉^{1,2}

(1. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北唐山 063210 ;

2. 河北省无机非金属材料重点实验室, 唐山市功能高分子材料重点实验室, 河北唐山 063210)

摘要:介绍了近年来国内外关于无机、有机磷系阻燃剂、磷-氮协效阻燃剂和纳米复合型磷系阻燃剂阻燃聚乳酸(PLA)的发展现状,综述了磷系阻燃剂对 PLA 阻燃和力学性能的影响。简述了通过添加弹性体、包覆阻燃剂和化学改性阻燃剂等方法对磷系阻燃剂阻燃 PLA 进行增韧改性的研究进展,对磷系阻燃剂阻燃 PLA 增韧改性后的阻燃和力学性能进行了总结。最后对磷系阻燃剂阻燃 PLA 及其增韧改性的发展方向进行了展望。

关键词:聚乳酸; 磷系阻燃剂; 增韧改性

中图分类号: TQ326.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0162-05

Research Progress on Phosphorus Flame Retardant Polylactic Acid and Its Toughening Modification

Gao Xueyu¹, Yan Li^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China ; 2. Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Tangshan, Hebei Provincial Key Laboratory of Inorganic Nonmetallic Materials, Tangshan 063210, China)

Abstract : The development status of inorganic and organic phosphorus flame retardants, phosphorus-nitrogen synergistic flame retardants and nanocomposite phosphorus flame retardant polylactic acid (PLA) in recent years was introduced. The effects of phosphorus flame retardants on flame retardancy and mechanical properties of PLA were reviewed. Research progress on toughening modification of phosphorus flame retardant PLA by adding elastomer, coating flame retardant and chemical modified flame retardant was briefly described. The flame retardant and mechanical properties of phosphorus flame retardant PLA after toughening modification were summarized. Finally, the development direction of phosphorus flame retardant PLA and its toughening modification was prospected.

Keywords : polylactic acid ; phosphorus flame retardant ; toughening modification

作为来源于生物的可完全降解高分子材料,聚乳酸(PLA)的研究受到越来越多的关注,其应用范围也越来越广泛^[1]。PLA 的极限氧指数 (LOI) 约为 20.5%,无垂直燃烧等级^[2],在空气中受热极易燃烧且伴有严重的熔滴现象,极大限制了 PLA 的应用。

用于改善 PLA 阻燃性能的阻燃剂主要有添加型阻燃剂和反应型阻燃剂,工业生产中,基于工艺和成本考虑,以添加型阻燃剂为主^[3]。添加型阻燃剂主要分为卤系、磷系、膨胀型和无机纳米材料等几类。卤系阻燃剂因燃烧时有毒、有烟、危害性大而受到严重限制,磷系阻燃剂高效、低毒,已成为阻燃 PLA 的主要助剂;膨胀型阻燃剂主要为含磷、氮化合

物,可分为酸源、气源、碳源三个部分,阻燃效果优异;无机纳米阻燃剂具有无毒、无污染、耐高温等优点,但单独应用时,阻燃效率低,常作为协效剂与磷系阻燃剂复合应用于阻燃 PLA。然而,添加型阻燃剂阻燃 PLA 存在添加量大、阻燃剂相容性差、析出等问题,影响 PLA 的力学性能,常需在 PLA 中添加弹性体增韧或包覆阻燃剂,以满足实际使用要求。笔者主要对近年来应用于 PLA 的磷系阻燃剂及增韧剂进行了总结,并对 PLA 的阻燃和增韧改性进展进行了综述。

1 磷系阻燃剂阻燃 PLA

磷系阻燃剂可以有效提高 PLA 材料的阻燃性能,同时这些阻燃剂具有低毒、低烟、高效环保等特点,满足 PLA 材

基金项目: 河北省自然科学基金项目 (E2019209446)

通信作者: 闫莉,博士,副教授,主要从事高分子材料改性和功能化研究

收稿日期: 2021-09-12

引用格式: 高雪雨,闫莉. 磷系阻燃剂阻燃聚乳酸及其增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12) : 162-166.

Gao Xueyu, Yan Li. Research progress on phosphorus flame retardant polylactic acid and its toughening modification[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12) : 162-166.

料使用的安全要求^[4]。用于 PLA 的磷系阻燃体系主要包括无机、有机磷系阻燃剂、磷-氮协效阻燃剂和纳米复合型磷系阻燃剂^[5]。

1.1 磷系阻燃剂

磷系阻燃剂依据组成和结构可分为无机磷系阻燃剂和有机磷系阻燃剂两大类,其中无机磷系阻燃剂主要有红磷、次磷酸铝(AHP)和聚磷酸铵(APP)^[6]。由于无机磷系阻燃剂存在热稳定性差、易吸潮、易分解等问题,难以直接应用于阻燃 PLA。Tang Gang 等^[7]以 AHP 阻燃 PLA,研究发现,添加质量分数 20% AHP 的 PLA 的 LOI 为 28.5%,垂直燃烧等级为 V-0 级。杨柳等^[8]实验发现,当 PLA/APP 复合材料中 APP 质量分数为 10% 时,复合材料的 LOI 可达 36.2%。为避免 AHP 或 APP 与 PLA 共混加工中造成部分 PLA 链段降解,通常采用包覆法,以提高其相容性及阻燃改性效果。

有机磷系阻燃剂既克服了卤系阻燃剂毒害性大的缺点,又在一定程度上改善了无机磷系阻燃剂添加量大、分散性差等问题,具有高阻燃性、低烟、低毒、无腐蚀性气体产生的优点^[9]。有机磷系阻燃剂按含磷结构主要分为磷(膦)酸酯类阻燃剂、膦杂菲类阻燃剂等,其中典型的磷(膦)酸酯类阻燃剂主要有磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯以及甲基磷酸二甲酯等。

T. Suparanon 等^[10]以磷酸三甲苯酯阻燃 PLA,添加质量分数 20% 的磷酸三甲苯酯时,LOI 为 25.8%,并且阻燃等级达到 UL94 V-0 级。然而,这类小分子磷(膦)酸酯挥发性大,热稳定性较低。

9,10-二氢-9-氧杂-10-膦杂菲-10-氧化物(DOPO)及其衍生物具有更好的热稳定性。昌琪烽等^[11]合成了乙烯基桥链 DOPO 化合物(Di-DOPO),当添加 Di-DOPO 质量分数为 10% 时,PLA 的垂直燃烧等级达到 V-0 级,LOI 为 36.3%,热释放速率降低 12.7%,并且对材料力学性能的影响小,拉伸强度仅降低 11%。徐文静等^[12]研究表明,Di-DOPO 比 DOPO 具有更高的热稳定性,燃烧时可产生更好的隔热效果。

在上述桥连结构的基础上,Jing Jian 等^[13]引入笼状磷酸盐,合成了双磷酸基双磷酸盐阻燃剂。添加该阻燃剂质量分数为 16% 时,PLA 的 LOI 为 27.4%、阻燃等级达到 V-0 级,热释放速率减少 19.7%,经热重-红外测试证明,该阻燃剂同时具有凝聚相和气相阻燃作用,但阻燃后 PLA 的断裂伸长率下降 12.5%。

J. Sag 等^[14]合成了聚丙烯酸酯磷基大分子阻燃剂,仅添加质量分数 10% 的阻燃剂,PLA 就可达到 V-0 级,热失重和锥形量热等测试发现,PLA 的热释放速率峰值(p-HRR)和总热释放量(THR)分别下降了 16.6% 和 13.2%,有效阻隔

了热量传递。

综上所述,磷系阻燃剂具有良好的阻燃效果,可有效提高 PLA 的热稳定性,但会使得 PLA 的力学性能下降,影响材料的实际应用。

1.2 磷-氮协效阻燃剂

将含氮阻燃基团与含磷阻燃基团经化学反应合成磷-氮协效阻燃剂,可有效提高单一磷系阻燃剂的阻燃效果。磷-氮元素具有很好的协效阻燃作用,既可促进炭层形成,受热时又能分解出含磷自由基和氮气以捕捉和稀释可燃性气体,具有凝聚相和气相阻燃作用^[15]。

Wang Xingguo 等^[16]合成阻燃剂 *N,N'*-双[1-(水杨醛)甲氧膦酸]-1,2-乙二胺(SHPE)。添加 SHPE 质量分数为 5% 时,阻燃 PLA 达到 UL94 V-0 级;质量分数为 10% 时,阻燃 PLA 的 THR 和 p-HRR 比纯 PLA 降低 15.3% 和 30.1%,表现出良好的阻燃性能。

Liu Lubin 等^[17]由取代反应合成了支化型多功能添加剂 *N,N',N''*-[亚硝三(乙烷-2,1-二基)]三(P,P-二苯基膦酰胺)(NTPA)。添加质量分数 2.5% 的 NTPA,材料的阻燃等级达到 UL94 V-0 级,LOI 为 28.5%。这是由于 NTPA 中苯基和磷氧自由基能有效隔绝热量传递、捕获自由基和稀释可燃性气体。

Chen Yajun 等^[18-20]以六氯环三磷腈和二胺类单体交替缩聚合成了三种超支化型阻燃剂,与纳米氧化锌共同阻燃 PLA 时,LOI 最高可达 38.4%,与 APP 协效阻燃时 LOI 最高超过 40%。这种独特的交替超支化结构和高 P,N 元素含量,在受热分解时,可形成稳定、致密的炭层,有效阻隔热量传递和可燃性气体的向外传递,与膨胀型阻燃剂复配时,阻燃效果更佳。

Tao Kang 等^[21]同样以六氯环三磷腈与季戊四醇交替缩聚合成超支化型聚合物,在极低添加量下就能有效阻燃 PLA,且与 PLA 相容性良好,是一种 PLA 的高效阻燃剂。

Liao Fenghui 等^[22]合成了表面含有磷、氮、酯基和苯环的聚合物阻燃剂(PNFR)。添加质量分数 3% 的 PNFR,可使 PLA 的 LOI 达到 31.5%。PNFR 中的酯基可促进 PLA 高度结晶、苯环有利于残炭的形成,能够大幅度提升 PLA 的热稳定性。

可以看出,磷-氮协效阻燃剂随着分子量和支化、交联程度增加,热稳定性和阻燃能力明显提高,支化、聚合型大分子将成为今后磷-氮协效阻燃剂的研究热点。

1.3 纳米复合型阻燃剂

除了上述磷-氮协效阻燃剂外,为了获得更好的阻燃性能,科研人员研究了采用有机-无机纳米复合及包覆改性 APP 的方法,增强 APP 的阻燃能力。贾琳等^[23]在 PLA/

APP共混体系中加入有机-无机杂化的笼型八苯基硅倍半氧烷(OPS),当APP和OPS添加质量分数均为2.5%时,复合材料的LOI可达24.1%;燃烧时,OPS可在材料表面形成致密炭层,使得p-HRR下降11%,且能有效地抑制烟雾生成。

Ran Guowen等^[24]制备了微胶囊化的聚硼硅氧烷-APP(BSi-APP),添加质量分数7%的BSi-APP时,PLA的LOI达到28.5%,通过UL94 V-0级测试,但拉伸强度有所降低,由72.2 MPa降低至61.7 MPa。

此外,在纳米复合型材料阻燃PLA体系中,还常采用有机蒙脱土(OMMT)、氧化石墨烯(GO)等改性纳米材料与磷系、氮系阻燃剂复合应用于阻燃PLA,具有更好的成炭能力和阻燃性能。

陈雅君等^[25]制备了PLA/二乙基次磷酸铝(ADP)/OMMT复合材料,相比于ADP阻燃PLA,加入质量分数1%的OMMT后,复合材料的最大热分解速率降低约5.1%,p-HRR降低18.4%,LOI达28.3%,通过UL94 V-0级测试,且无熔滴现象。

袁小亚^[26]以季戊四醇二磷酸酯双磷酰蜜胺(SPBDM)和OMMT阻燃PLA,SPBDM和OMMT添加质量分数分别为10%和1%时,最大热失重速率温度(T_{max})提高22℃,LOI高达32%,垂直燃烧测试为UL94 V-0级。

宋艳等^[27]以OMMT、含磷木质素基成炭剂(Lig-P)和APP复合阻燃PLA,当OMMT质量分数为3%时,初始分解温度($T_{5\%}$,失重5%)和 T_{max} 分别提高了7℃和8℃,800℃时的残炭率高达16.2%,LOI为32%,阻燃等级达到UL94 V-0级。上述研究表明,OMMT加入后,受热分解时在材料表面形成致密炭层结构,可以有效隔热隔氧,提高了PLA的阻燃性能。

石墨烯对聚合物的阻燃效果也日趋得到关注,在聚合物/石墨烯体系中,石墨烯可以促使聚合物迅速炭化,有利于改善聚合物的阻燃性能^[28]。但是在单独应用时,往往难以达到V-0级阻燃效果且残炭量很低,因而常对石墨烯进行有机改性。

Shi Xingxing等^[29]合成了具有10-(2,5-二羟基苯基)-9,10-二氢-9-氧-10-磷菲-10-氧化物(DOPO-HQ)功能基团的GO阻燃剂FGO-HQ。添加质量分数6%的FGO-HQ时,PLA/FGO-HQ纳米复合材料表现出优异的阻燃性能,p-HRR降低23.9%,LOI为26.5%,通过UL94 V-0级测试,同时烟气产生率和总烟气释放量分别下降24.0%和43.0%。这是由于FGO-HQ受热时在复合材料中能快速迁移到聚合物表面,在磷酸的催化下迅速形成致密炭层,可以有效阻燃、抑烟。

Ran Shiya等^[30]用DOPO和超支化聚乙烯亚胺改性

GO,合成了功能化石墨烯(PNFR@RGO),添加质量分数4%的PNFR@RGO时, $T_{5\%}$ 和 T_{max} 均提高7℃,600℃时残炭率为3.8%,p-HRR降低24.6%,有效提高了PLA的热稳定性。

王明等^[31]以壳聚糖盐(CHP)和沸石咪唑骨架负载GO(ZG)阻燃PLA,添加质量分数4.2%的CHP和0.8%的ZG时,PLA复合材料的LOI可以达到26.0%,但垂直燃烧测试仅为UL94 V-2级;由于ZG中的锌离子可与PLA中的酯基形成配位键结构,复合材料的拉伸强度由35.8 MPa提高到61.5 MPa。

2 磷系阻燃剂阻燃PLA的增韧改性

目前,增韧改性PLA主要有三种方法:添加弹性体、包覆阻燃剂及化学改性阻燃剂。

2.1 添加弹性体

增韧PLA的弹性体主要有聚乙二醇(PEG)、不饱和聚酯(UP)、橡胶粒子等材料,采用熔融共混方法,在PLA中引入弹性体结构,以实现增韧改性。

Sun Yiqi等^[32]以PEG增韧APP阻燃PLA,添加质量分数14%的PEG和7%的APP时,PLA的p-HRR降低14%,垂直燃烧测试可达V-0级,且PLA的断裂伸长率高达280%,冲击强度提高至14.9 kJ/m²。

李德福等^[33-35]通过动态硫化法共混生物基不饱和聚酯(BUP)和PLA制备增韧PLA材料,加入质量分数20%的APP混合后,阻燃PLA的LOI为27%,阻燃等级达到UL94 V-0级,且断裂伸长率和冲击强度分别为107.1%和15.9 kJ/m²,分别是纯PLA的13.7倍和8.8倍。加入质量分数10%的APP和5%的植酸钙后,阻燃PLA的断裂伸长率和冲击强度分别为纯PLA的7.6倍和6.5倍。在PLA/APP中引入可膨胀石墨,复合材料的LOI达28%,阻燃等级为UL94 V-0级,断裂伸长率和冲击强度提高至153.2%和17.3 kJ/m²,分别是纯PLA的17.9倍和10.3倍。加入BUP表现出优异的增韧效果,但是BUP的加入会导致PLA的拉伸强度下降。

Li Shuang等^[36]用乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(EGMA)为增韧剂,由EGMA与PLA共混制备的超韧PLA的LOI由19.5%下降至19%,加入质量分数20%的AHP阻燃剂后,LOI增加至26.6%,垂直燃烧测试为V-0级,且冲击强度和断裂伸长率较纯PLA增加了11和22倍。

可见,弹性体增韧PLA时,可极大程度地提高PLA的冲击强度和断裂伸长率,但由于添加量大、相容性差等问题,往往会破坏PLA基体连续性,造成拉伸强度下降。

2.2 包覆阻燃剂

APP等阻燃PLA时,PLA韧性下降,主要是因为阻燃

剂与基体材料相容性差,最终形成由分离相组成的混合物。当受到冲击时,能量未能有效转移消耗,而是集中在某些点上,使得 PLA 质地变脆^[37]。因而,采用有机物包覆阻燃剂,以提高与 PLA 基体的相容性,可有效改善这一问题,实现对阻燃 PLA 增韧改性的目的。

Zhang Qingyu 等^[38]用聚氨酯包覆的微胶囊聚磷酸铵(MCAPP)阻燃增韧 PLA,当 MCAPP 质量分数为 15% 时,可有效阻燃 PLA, LOI 达到 28.3%,通过 UL94 V-0 级测试,并有效提高了 PLA 的韧性,冲击强度和断裂伸长率分别为纯 PLA 的 1.3 倍和 11.65 倍,但拉伸强度由 73.3 MPa 降至 53.8 MPa。

Jin Jian 等^[39-40]采用生物基聚电解质和聚乙烯亚胺逐层组装包覆 APP,合成生物基改性剂(BBH),又在 BBH 壳层外接枝 GO 合成了生物基阻燃剂(GOH)。当 BBH 质量分数为 10% 时, PLA 的 LOI 为 27.5%,断裂伸长率和冲击强度分别提高 3.5 倍和 1.3 倍;当 GOH 质量分数为 10% 时, PLA 的断裂伸长率和冲击强度分别提高 6.5 倍和 1.5 倍,但拉伸强度有所下降,由 49.4 MPa 降至 39.3 MPa。

Jin Xiaodong 等^[41]合成了生物基聚电解质微胶囊化聚磷酸铵(PC@APP),添加质量分数 5% 的 PC@APP 时, PLA 的 LOI 提高至 28.3%,且通过 UL94 V-0 级测试,同时 p-HRR 下降 20.1%,断裂伸长率和冲击强度分别提高 2 倍和 1.3 倍,但拉伸强度降低 4.9%,由 53 MPa 下降至 50.4 MPa。

Zhao Xi 等^[42]在 APP 表面构建了一种仿生花生叶片结构,制备了改性 APP 阻燃剂,以改善与 PLA 的相容性。添加质量分数 5% 的改性 APP 时,阻燃 PLA 的拉伸强度和断裂伸长率分别是纯 PLA 的 21 倍和 3 倍,且相较于仅添加 5% APP 的阻燃 PLA, LOI 由 25% 增至 25.5%,阻燃等级由 UL94 V-2 级提高至 V-0 级,阻燃效果显著提高。

2.3 化学改性阻燃剂

通过分子结构设计的方法,在现有阻燃剂表面接枝功能单体,或通过共聚反应,合成具有阻燃、增韧效果的改性剂,实现增韧的目的。

伍聪等^[43]制备了含苯基次磷酸盐的离子共聚物(PCLA-PIU),然后与 APP 复配阻燃 PLA。当添加 PCLA-PIU 和 APP 质量分数均为 10% 时, PLA 的 LOI 为 27.6%,且通过 UL94 V-0 级测试,同时拉伸强度和冲击强度分别提高至 65 MPa 和 13 MPa。

Xue Yijiao 等^[44]合成了聚磷酰胺改性剂,当 PPDA 质量分数为 1% 时, PLA 的拉伸强度和冲击强度分别提高 11% 和 44%,且 LOI 高达 26.8%,通过 UL94 V-0 级测试。

Zhang Yan 等^[45]合成了一种新型多功能生物衍生聚磷酸盐(PPD),添加质量分数 6% 的 PPD 阻燃 PLA 的 LOI 为

27.1%,且通过 UL94 V-0 级测试。与纯 PLA 相比,不仅拉伸强度由 55 MPa 提高为 57.5 MPa,而且冲击强度提高了 31%。这是由于 PPD 在 PLA 基体中分散性好,界面间相互作用增强,有效改善了材料的力学性能。

3 结语

近年来国内外学者在阻燃增韧改性 PLA 方面做了大量研究工作,阻燃增韧体系得到了不断的发展。通过添加磷系阻燃剂、磷-氮协效阻燃剂以及纳米复合型磷系阻燃剂等方法,可有效提高 PLA 的阻燃性能。但是,添加型阻燃剂存在易析出、易团聚等缺陷,同时会导致阻燃 PLA 复合材料力学性能下降。采用添加弹性体、改性阻燃剂壳层或分子结构等方法增韧 PLA,可在保持阻燃性能的同时,提高 PLA 的冲击韧性。随着国家对环保要求的日益严格, PLA 的广泛应用将推动磷系阻燃剂和增韧改性材料的发展,因此,应从分子结构设计角度出发,研发绿色环保、多功能、高效化的 PLA 用磷系阻燃剂和增韧改性材料。

参考文献

- [1] Wang X, et al. Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials[M]. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2017:93-116.
- [2] 俞森龙,等. 化工进展, 2020, 39(9):3 421-3 432.
Yu Senlong, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9):3 421-3 432.
- [3] 林海娟,等. 高分子通报, 2012(3):45-52.
Lin Haijuan, et al. Polymer Bulletin, 2012(3):45-52.
- [4] 周旋,等. 工程塑料应用, 2012, 40(8):98-103.
Zhou Xuan, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):98-103.
- [5] 吕娇,等. 化工新型材料, 2016, 44(3):12-14.
Lyu Jiao, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(3):12-14.
- [6] 孙奇浩,等. 工程塑料应用, 2020, 48(7):142-147.
Sun Qihao, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(7):142-147.
- [7] Tang Gang, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(37):12 009-12 016.
- [8] 杨柳,等. 塑料科技, 2016, 44(1):78-82.
Yang Liu, et al. Plastics Science and Technology, 2016, 44(1):78-82.
- [9] 周逸潇,等. 天津化工, 2009, 23(1):1-4.
Zhou Yixiao, et al. Tianjin Chemical Industry, 2009, 23(1):1-4.
- [10] Suparanon T, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 158:1 090-1 101.
- [11] 昌琪烽,等. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(5):30-35, 41.
Chang Qifeng, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(5):30-35, 41.
- [12] 徐文静,等. 复合材料学报, 2021, 38(9):2 848-2 861.
Xu Wenjing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021,

- 38(9):2 848–2 861.
- [13] Jing Jian, et al. *Polymer*, 2017, 108:29–37.
- [14] Sag J, et al. *Polymers*, 2020, 12(4).doi:10.3390/polym12040778.
- [15] 王刚,等. *化工新型材料*, 2016, 44(2):24–26.
Wang Gang, et al. *New Chemical Materials*, 2016, 44(2):24–26.
- [16] Wang Xingguo, et al. *Polymer Testing*, 2019, 78.doi:10.1016/j.polymertesting.2019.105940.
- [17] Liu Lubin, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421.doi: 10.1016/j.cej.2020.127761.
- [18] Chen Yajun, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(13).doi:10.1002/app.44660.
- [19] Chen Yajun, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 140:166–175.
- [20] Chen Yajun, et al. *Thermochimica Acta*, 2019, 679.doi:10.1016/j.tca.2019.178336.
- [21] Tao Kang, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(7):1 248–1 254.
- [22] Liao Fenghui, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 120:251–261.
- [23] 贾琳,等. *高分子学报*, 2019(7):740–751.
Jia Lin, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2019(7):740–751.
- [24] Ran Guowen, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 173.doi:10.1016/j.compositesb.2019.04.033.
- [25] 陈雅君,等. *工程塑料应用*, 2015, 43(3):19–24.
Chen Yajun, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(3):19–24.
- [26] 袁小亚. *复合材料学报*, 2012, 29(3):36–41.
Yuan Xiaoya. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(3):36–41.
- [27] 宋艳,等. *复合材料学报*, 2019, 36(1):60–68.
Song Yan, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(1):60–68.
- [28] 龙海,等. *功能材料*, 2015(S2):1–7.
- Long Hai, et al. *Journal of Functional Materials*, 2015(S2):1–7.
- [29] Shi Xingxing, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 524:267–278.
- [30] Ran Shiya, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 170:41–50.
- [31] 王明,等. *现代塑料加工应用*, 2019, 31(5):5–8.
Wang Ming, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2019, 31(5):5–8.
- [32] Sun Yiqi, et al. *Composites Communications*, 2017, 6:1–5.
- [33] Li Defu, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2019, 175.doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107069.
- [34] 李德福,等. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(3):23–29.
Li Defu, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(3):23–29.
- [35] Li Defu, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 168.doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.108961.
- [36] Li Shuang, et al. *ACS Omega*, 2017, 2(5):1 886–1 895.
- [37] Wang Ming, et al. *Polymer Reviews*, 2017, 57(4):557–593.
- [38] Zhang Qingyu, et al. *Polymer Composites*, 2019, 40(3):932–941.
- [39] Jing Jian, et al. *Polymer*, 2017, 108:361–371.
- [40] Jing Jian, et al. *Composites Science and Technology*, 2018, 165: 161–167.
- [41] Jin Xiaodong, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2019, 124.doi:10.1016/j.compositesa.2019.105485.
- [42] Zhao Xi, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412.doi:10. 1016/j.cej.2021.128737.
- [43] 伍聪,等. *高分子学报*, 2021, 52(2):176–185.
Wu Cong, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2021, 52(2):176–185.
- [44] Xue Yijiao, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2021, 144.doi:10.1016/j.compositesa.2021.106317.
- [45] Zhang Yan, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411.doi:10. 1016/j.cej.2021.128493.