

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.028

乙烯-丙烯酸类共聚物开发技术和市场调研

徐莹

(中国石油化工股份有限公司北京燕山石化高科技技术有限责任公司,北京 102500)

摘要:对乙烯-丙烯酸类共聚物的国内外生产企业和技术情况、国内市场需求情况等进行了广泛调研,重点调研了此类共聚物中的乙烯-丙烯酸、乙烯-丙烯酸乙酯、乙烯-丙烯酸丁酯等共聚物产品在涂覆包装和屏蔽电缆等应用领域的市场情况,调研过程中收集了国内市场使用的进口产品,并进行红外、核磁共振、力学性能、热性能等全性能分析,通过分析乙烯-丙烯酸类共聚物的特性和用途,对今后石化企业装置开发生产乙烯-丙烯酸类共聚物产品提出开发建议。

关键词: 乙烯-丙烯酸类共聚物;涂覆包装;屏蔽电缆

中图分类号: Q325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)03-0156-05

Development Technology and Market Research of Ethylene-Acrylate Copolymer

Xu Ying

(SINOPEC Beijing Yanshan Petrochemical High-Tech Company Limited, Beijing 102500, China)

Abstract: The manufacturing enterprises, development technology and market requirement of ethylene-acrylate copolymers were researched, both at home and abroad. The research focused on the market requirement of EAA, EEA and EBA in coated packaging and shield cable application areas. The imported products used in domestic market were collected during the research. IR, MRI, mechanical property, thermal property and so on were used to analyze the products. The characteristics and applications of these copolymers were researched. At last, the development suggestions for the process units of petrochemical enterprises were offered for the ethylene-acrylate copolymers.

Keywords: ethylene-acrylate copolymer; coated packaging; shield cable

乙烯-丙烯酸类共聚物包括乙烯-丙烯酸共聚物(EAA)、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA)、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)、乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(EMMA)、离子型树脂(由乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸共聚后再与多价金属等进行交联)六类^[1-2]。乙烯-丙烯酸类共聚物具有良好的低温性能和柔软性,优良的耐弯曲开裂及耐环境应力开裂性,具有较大弹性等。与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVAC)相比,具有更高的热稳定性,并属于非腐蚀性产品,能适应的加工条件范围更宽^[3]。

1 乙烯-丙烯酸类共聚物生产情况

1.1 国外产品生产企业及技术

1961年,美国UCC公司和陶氏DOW化学公司采用高压本体法生产EEA树脂,之后,1970年和1979年,日本的

尤尼卡公司和比利时的British Petroleum Chemicals公司分别开始生产EEA树脂,生产设备均购自美国UCC,期间又有若干家公司生产^[4]。目前,美国UCC技术为世界上生产EEA树脂的主要技术。上述技术基本上不转让,国内也无企业生产。另外,美国ECI公司收购了英国Simon Carves公司,Simon Carves公司拥有ICI高压法聚烯烃技术的知识产权,因此ECI公司也开始介入EVAC及乙烯-丙烯酸系共聚物产品的研发,具备了技术转让的能力。目前国内多家公司与其接触,有引进的意向。

目前国外石化产业中,美国杜邦、法国阿克玛、日本陶氏、美国埃克森、美国道化学、德国路可比、西班牙雷普索尔等公司均能够生产这一类产品。EEA等乙烯-丙烯酸类共聚物系列化产品已工业化多年,但市场上使用最多的是分

通讯作者: 徐莹,工程师,主要研究方向为合成树脂加工与改性 E-mail: xuying02.yssh@sinopec.com

收稿日期: 2019-12-16

引用格式: 徐莹. 乙烯-丙烯酸类共聚物开发技术和市场调研[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(3):156-160.

Xu Ying. Development technology and market research of ethylene-acrylate copolymer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):156-160.

子量较高、较柔软的产品,主要用于模塑和挤出。

乙烯和丙烯酸及其酯类共聚物在高压下生产制造的工艺流程,与乙烯和乙酸乙烯单体的共聚相近似,都是在高压聚乙烯生产装置的基础上加以改进而成的。高压聚乙烯生产装置的聚合反应器可为管式或釜式,一般情况下,两种聚合单体的共聚反应在 98.1~294.3 MPa 的压力和 100~350℃ 的温度下进行,氧或有机过氧化物作为聚合引发剂^[5]。生产过程中,共聚产品和未反应的单体通过自动放料阀进入由高压分离和低压分离组成的二级分离系统。经过挤出机挤出、切粒和干燥后,由低压分离器出来的熔融产品成为最终产品,未反应的共聚单体分别由高压分离和低压分离系统返回至压缩机进口^[6]。

乙烯和乙酸乙烯在共聚反应中的竞聚率比为 1:1,因而生产时 EVAC 中 VAC 含量的控制就很简单。与 EVAC 的生产制造过程不同的是,乙烯和丙烯酸及其酯类在高压下的共聚反应中的竞聚率不同。例如,乙烯与丙烯酸 AA 竞聚率比为 1:7,乙烯与甲基丙烯酸竞聚率比为 1:4.1。乙烯与不同单体的共聚反应条件如表 1 所示,乙烯和丙烯酸乙酯 EA、丙烯酸丁酯 BA 的竞聚率相差就更大。

表 1 乙烯与不同单体的共聚反应条件

共聚单体	反应温度 / °C	反应压力 / MPa	竞聚率	
			r_1	r_2
乙酸乙烯 VA	200~300	147	1	1
丙烯酸甲酯 MA	200~250	147	0.17	0.9
丙烯酸乙酯 EA	200~250	147	0.04~0.12	13~14
丙烯酸丁酯 BA	90	98	0.02~0.04	9.4~14.4
甲基丙烯酸甲酯 MMA	200~250	147	0.17	18

高压聚合工艺有釜式法或管式法, EVAC 的制造采用管式或釜式反应器均可,都能得到均一组成的共聚物。有资料认为,乙烯和丙烯酸及其酯类共聚时管式反应器难以维持一定的温度、压力和单体浓度,在连续管式反应器中,反应混合物沿管长变化,得到非均一的混合物,使产品质量欠佳。因此,使用釜式反应器更为适宜,易于得到均一的共聚物,工艺流程和 EVAC 相似,同时需要增加丙烯酸乙酯的加料与回收系统。

由乙烯和丙烯酸或甲基丙烯酸共聚后再与多价金属等进行交联的离子聚合物聚合方法与 EEA 等类似,基本方法有两种^[7]:

(1) 混炼法和浸渍法。此法是以 EAA 或 EMAA 的共聚体为母体,用金属的氢氧化物溶液浸渍,在生产上一般采用 Na 离子或 Zn 离子等金属离子为宜^[8-9]。或在低压分离后聚合物熔融挤出时,加入金属氧化物,形成离子聚合物。

(2) 直接共聚法。这是将乙烯、丙烯酸和丙烯酸钠盐在高温高压 (147~294 MPa, 150~300℃)、引发剂作用下,直

接进行共聚而制得含有钠离子体的三元共聚物。

1.2 国内产品生产企业及技术

目前国内没有生产乙烯-丙烯酸类共聚物的企业,产品全部依赖进口,售价较高。东方石化具有年产 3 万 t 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯的生产能力,年产 20 万 t 丙烯酸的生产能力,燕化公司等不少石化企业乙烯来源丰富,燕化公司、华美公司、北京有机厂等企业的装置具有生产 EVAC 的经验,况且 EVAC 产品国内竞争激烈,利润正在减少。因此,国内部分石化企业装置已初步具备生产乙烯-丙烯酸类共聚物的能力,可以尝试该类聚合物的生产。

据悉,中石化扬子石化(巴塞尔釜式法工艺)和湛江中科(埃克森釜式法工艺)暂定计划于 2020 年在各自的 EVAC 装置上试生产 EAA 产品。

2 乙烯-丙烯酸类共聚物的特性和用途

2.1 乙烯-丙烯酸类共聚物的特性

乙烯-丙烯酸类共聚物的特性包括具有良好的低温性能和柔软性,具有较大弹性,优良的耐弯曲开裂及耐环境应力开裂性,加工中热稳性优于 EVAC,有较大的填料收容性等。因其类橡胶的特性,它们适合作热熔粘合剂的低熔点产品,又因其类聚乙烯的特性,也可作具有非同寻常韧度和柔度的产品,应用范围广泛。这类共聚物树脂都是乙烯和丙烯酸及其酯类的无规共聚物,共聚物独有的柔度和极性由丙烯酸酯这部分提供,通常丙烯酸酯的含量占聚合物的 15%~30%。同为乙烯共聚物,与 EVAC 相比,此类共聚物却具有更高的热稳定性,并属于非腐蚀性降解产品,因而能适应的加工条件范围更宽。

EAA, EMAA 与聚乙烯相比,共聚物的熔点和刚性较低,由于氢键的作用,有利于改进其对金属箔、纸、玻璃、铝及其它金属和非金属材料的粘结性^[10-11]。羧基对性能的影响可归纳为以下几点:(1) 热粘合性能,降低热封温度和增加热粘强度,与金属、玻璃和纤维有优异的粘合性,在表面污染下热封仍保持强度;(2) 物理性能,提高拉伸强度、耐冲击强度和耐环境应力开裂;(3) 增加柔韧性;(4) 提高抗油脂性;(5) 比 EVAC 热稳定性好^[12-13]。

EMA, EEA, EBA 是一种结晶度比聚乙烯低的柔软热塑性塑料。随着共聚单体含量增加,极性增强,共聚物的密度和柔软性随之增加,熔点、刚性和拉伸屈服强度降低,共聚物的上限使用温度稍有下降,透明度降低^[14-15]。EBA 自身在 -40℃ 还有抗冲击性能,材料柔韧,可作为增韧剂;EBA 极性高,和各种聚合物相容性好,可作为抗冲改性剂^[16]。在电缆料领域,与 EVAC 相比, EBA 加工性能好,其耐温性能好,热分解温度 330℃,加工温度可高至 300℃,均高于 EVAC,熔点和软化点高,加工窗口大;EBA 填充能力高,相容性好,

相同比例的单体酸含量, EBA 的极性比 EVAC 高出一倍左右; EBA 成型性能好, 由于 EBA 的分子量分布很宽, 熔体强度高, 挤出的电缆表面光滑, 光泽和平整度高^[17]。

2.2 乙烯-丙烯酸类共聚物的用途

(1) 高压电缆内外屏蔽料。

北欧化工、陶氏化学以 EMA, EEA, EBA 为基础树脂, 生产 110 kV 及以上高压电缆内外屏蔽料^[18]。EEA 还可以掺入炭黑制半导体材料或导电塑料, 如在动力电缆的半导体层中加入 EEA 作为填充改性剂后, 可在 PE-LD 基料中加入大量的炭黑^[19]。

(2) 管材。

此类共聚物生产的管材具有易弯、耐折和弹性好的特点, 且长期与水接触没有 PVC 那种增塑剂析出的缺点, 因此适合于生产农业、医用软管、真空吸尘器软管和搬运机械化的连接部件等。

(3) 包装材料。

用于复合薄膜的粘合层, 半导体薄膜及管材被制成微型芯片的包装材料、甘油炸药袋以及多种防静电的医疗用品如手术袋、一次性手套等。

(4) 胶粘剂。

由于此类产品具有强极性, 可用于烯烃聚合物的粘结, 可作领衬、金属表面防护层和地毯背衬等。

(5) 共混改性。

与烯烃类聚合物或工程塑料共混, 提高其低温柔软性、耐环境应力开裂性和耐冲击性。由于具有优异的缺口冲击强度, 优异的耐候性能, 而且具有极佳的吸收填料功能, 可广泛用于阻燃 ABS、尼龙及 PBT 的改性。

(6) 日用品。

玩具手枪的套盒、低温用密封圈、家庭用品如容器及各种家用器具零部件、纺织品的代用品如帷幕等。

3 乙烯-丙烯酸类共聚物性能分析

通过走访涂覆、电缆、防水卷材等市场用户, 收集乙烯-丙烯酸类共聚物样品, 其中涂覆级 EAA 样品 2 个, EMAA 样品 1 个, 超高压电缆屏蔽料用 EEA 样品 3 个, EBA 样品 1 个, 防水卷材用 EBA 样品 1 个。分析检测结果见表 2~表 4。

国内市场使用的涂覆级 EAA 产品中 AA 含量在 7%~9%, MFR 在 7~8 g/10 min, 密度 0.93 g/cm³ 左右, 重均分子量约 20 万。国内电缆屏蔽料使用的 EEA, EBA 产品以杜邦公司产品为主, EA 含量在 15%~18%, MFR 为 5~6 g/10 min, 密度 0.927 g/cm³ 左右, 重均分子量约 13 万, 数均分子量约 1.6 万。目前, 部分欧洲市场使用 EBA 改性高端防水卷材, 利用其高极性的特点改善粘结性, 但因成本国内暂未推广应用。经检测, 产品 BA 含量 14.7%,

表 2 国内涂覆级 EAA/EMAA 样品检测结果

测试项目	SK 公司 4609	埃克森 5050	英力士 M16
红外分析 (主体定性)	EAA	EAA	EMAA
共聚单体含量 / %	6.5	8.6	3.5
MFR ¹⁾ / [g · (10 min) ⁻¹]	7.5	8.4	7.2
密度 ²⁾ / (g · cm ⁻³)	0.924	0.936	0.916
热分解温度 / °C	465.6	456.6 / 465.5	470.4
失重百分比 / %	99.9	99.9	99.9
熔融温度 / °C	103.7	98.6	105
结晶温度 / °C	54.1 / 87.9	49.8 / 80.2	56.1 / 90.7
数均分子量 / (× 10 ⁴)	0.8	0.05	1.3
重均分子量 / (× 10 ⁴)	20.2	20	18.7
邵氏硬度 D ³⁾	53		51.8
断裂拉伸应变 ⁴⁾ / %	620		560
拉伸断裂应力 / MPa	22		15.1

注: 1) 熔体流动速率, 测定条件 190 °C / 2.16 kg; 2) A 法测定; 3) 15 s 读数; 4) 拉伸速度 100 mm/min。下同。

表 3 国内电缆屏蔽料用 EEA/EBA 样品检测结果

测试项目	杜邦 101	杜邦 2615	杜邦 2116	杜邦 3427
红外分析 (主体定性)	EEA	EEA	EEA	EBA
共聚单体含量 / %	17.5	14.7	16.5	26.7
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	6.2	5.2	0.96	3.9
密度 / (g · cm ⁻³)	0.928	0.927	0.928	0.925
热分解温度 / °C	466.9	465.5	459.6 / 466.8	459.4 / 466.3
失重百分比 / %	99.8	99.9	99.8	99.5
熔融温度 / °C	99.4	97.9	96.0	90.5
结晶温度 / °C	46.8 / 80.6	46.5 / 79.4	46.6 / 78.3	39.1 / 70.9
数均分子量 / (× 10 ⁴)	1.5	1.4	1.8	1.6
重均分子量 / (× 10 ⁴)	11.9	15	14.7	13.4
邵氏硬度 D	31.3	35.1	33.4	24.0
断裂拉伸应变 / %	720	680	720	800
拉伸断裂应力 / MPa	11.4	14.3	18.0	7.86

表 4 国内防水卷材用 EBA 样品检测结果

测试项目	路可比 1400
红外分析 (主体定性)	EBA
共聚单体含量 / %	14.7
MFR / [g · (10 min) ⁻¹]	1.3
密度 / (g · cm ⁻³)	0.923
热分解温度 / °C	463.1
失重百分比 / %	99.9
熔融温度 / °C	97.6
结晶温度 / °C	47.3 / 81.4
数均分子量 / (× 10 ⁴)	1.6
重均分子量 / (× 10 ⁴)	15.4
邵氏硬度 D	37.3
断裂拉伸应变 / %	970
拉伸断裂应力 / MPa	17.1

MFR 为 1.3 g/10 min。

4 乙烯-丙烯酸类共聚物市场需求

4.1 涂覆市场

如前所述, 杜邦、法国阿克玛、日本陶氏、埃克森、道化学、德国路可比、西班牙雷普索尔等公司能够生产这一类产

品,市场售价 2.0~3.3 万元/t。在国内市场上,杜邦公司乙烯-丙烯酸类共聚物的销量约 3 000 t,主要用于电缆屏蔽料以外的其它产品^[20]。杜邦公司在比利时的生产厂的生产能力为 2 万 t/a。

通过初步市场调研,结合各家产能情况,预计国内中高端复合软包装材料对涂覆级 EAA 年需求约 1.5 万 t。国内市场典型企业的 EAA 需求情况如表 5 所示。

表 5 典型企业 EAA 需求情况 t/a

厂家	产品	需求量
利乐	EAA	10 000~12 000
康美包	EAA	3 000~4 000
纷美	EAA	2 000~3 000
苏州普丽盛	EAA	360
康师傅	EMA/EAA	240/20

复合软包装用 EAA, EMAA 产品牌号及性能见表 6。市场上 EAA 产品主要由埃克森、杜邦、英力士等进口料垄断;生产工艺为釜式法工艺,英力士、杜邦同时也是 LDPE 涂覆料的生产商,其涂覆产品结构丰富,在涂覆领域具有一体化解决优势。

表 6 复合软包装用 EAA/EMAA 产品

产品牌号	AA 或 MAA 含量/%	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	应用
EAA	埃克森 ESCOR5020	7.5	共挤、涂覆
	埃克森 ESCOR5050	9.0	共挤、涂覆
	杜邦 NUCREL30907	9.0	流延、涂覆
	杜邦 NUCREL30707	7.0	流延、涂覆
EMAA	英力士 M28N430	8.3	涂覆
	英力士 M24N430	3.7	涂覆

目前涂覆用 EAA 市场价格在 2.0~2.5 万元/t,国内年需求量 1.5 万 t 左右,且全部依赖进口;产品生产工艺以釜式法工艺为主,产品中 AA 含量在 7%~9%,MFR 在 7~8 g/10 min。

4.2 电缆屏蔽料市场

乙烯-丙烯酸类共聚物也可用于高压电缆内外屏蔽料的基础树脂,北欧化工、陶氏化学有以乙烯-丙烯酸类共聚物为基础树脂的内外屏蔽料,国内高压电缆内外屏蔽料需求的基础树脂约为 5 000 t/a。

目前国内生产 110 kV 超高压半导电屏蔽料企业有江苏德威新材料股份有限公司和江阴海江高分子材料有限公司,江苏德威 2018 年生产屏蔽料使用 EBA 的量大概为 400 t,江阴海江 2018 年消耗 EBA 约 200 t,浙江万马也进行了 110 kV 超高压半导电屏蔽料的试产,目前还没有批量生产。2018 年国内 EBA 在高压电缆内外屏蔽料的市场消耗量不足 1 000 t。

国内外电缆屏蔽料用 EBA 产品及性能如表 7 所示,国内使用的 EBA 为西班牙雷普索尔的 E1770,BA 含量为

17%,MFR 为 7 g/10 min,该牌号与杜邦公司的 AC3717, WESTLAKE 公司的 SP1806 性能相当。

表 7 国内电缆屏蔽料用 EBA 产品

项目	E1770	AC3717	SP1806
BA 含量/%	17	17	17.5
密度/(g·cm ⁻³)	0.924	0.924	0.925
MFR/[g·(10 min) ⁻¹]	7.0	7.0	7.3
熔点/℃	93	96	91
维卡软化点/℃	61	55	55

5 结语

通过调研,发现国内 EAA 进口量在 2~3 万 t/a,涂覆级产品市场需求量约 1.5 万 t/a。由于该应用领域涉及到食品无菌行业的产品认证,认证时间长,利乐、康美包等公司未来一段时间内可能还是以进口产品为主。国内高压电缆内外屏蔽料需求的基础树脂约为 5 000 t/a,主要以 EEA, EBA 产品为主。由于国内生产 110 kV 超高压半导电屏蔽料的企业较少,2018 年国内 EBA 产品在高压电缆内外屏蔽料的市场消耗量不足 1 000 t。建议釜式法高压聚乙烯装置在排产时优先考虑涂覆级 EAA,与国内现有涂覆级聚乙烯产品形成协同作用。与 EAA 产品相比, EBA 产品生产难度更大,市场需求量更小,建议待 EAA 产品生产成熟后,再考虑 EBA 产品的生产。

参考文献

- [1] 编者. 塑料通讯,1994(4):34.
Editor. Plastics Bulletin,1994(4):34.
- [2] 陈谦,等. CN107629160A[P].2018-01-26.
Chen Qian, et al. CN107629160A[P].2018-01-26.
- [3] 长谷达也,等. CN104704011A[P].2015-06-10.
Hase Takaya, et al. CN104704011A[P].2015-06-10.
- [4] 张春梅,等. 化学与粘合,2010(2):56-59.
Zhang Chunmei, et al. Chemistry and Adhesion,2010(2):56-59.
- [5] 李海涛,等. CN109608569A[P].2019-04-12.
Li Haitao, et al. CN109608569A[P].2019-04-12.
- [6] 王昶昊,等. 化学世界,2012(S1):4-5.
Wang Changhao, et al. Chemical World,2012(S1):4-5.
- [7] 杨健,等. CN108912273A[P].2018-11-30.
Yang Jian, et al. CN108912273A[P].2018-11-30.
- [8] 党智敏,等. 中国电机工程学报,2010,21(7):5-8.
Dang Zhimin, et al. Proceedings of the CSEE,2010,21(7):5-8.
- [9] 张建群,等. 塑料工业,2010,38(12):17-20.
Zhang Jianqun, et al. China Plastics Industry,2010,38(12):17-20.

- [10] 张丹枫,等. 分析测试学报,2018,37(6):734-738.
Zhang Danfeng, et al. Journal of Instrumental Analysis, 2018, 37(6):734-738.
- [11] 连萌,等. 山西化工,2010,30(2):39-43.
Lian Meng, et al. Shanxi Chemical Industry, 2010, 30(2):39-43.
- [12] 徐胜清,等. 化学学报,2010(5):445-452.
Xu Shengqing, et al. Acta Chimica Sinica, 2010(5):445-452.
- [13] 杨红艳,等. 合成橡胶工业,2016,39(3):220-224.
Yang Hongyan, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2016, 39(3):220-224.
- [14] 刘吉超,等. 橡塑技术与装备,2014,40(4):27-30.
Liu Jichao, et al. China Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2014, 40(4):27-30.
- [15] 薛惠芸,等. 厦门大学学报,2016,55(3):316-322.
Xue Huiyun, et al. Journal of Xiamen University, 2016, 55(3):316-322.
- [16] 赵梓年,等. 塑料科技,2008,36(12):42-45.
Zhao Zinian, et al. Plastics Science and Technology, 2008, 36(12):42-45.
- [17] 任小伟,等. CN107759892A[P].2018-03-06.
Ren Xiaowei, et al. CN107759892A[P].2018-03-06.
- [18] 朱福海. 现代塑料加工应用,2006,8(3):64-65.
Zhu Fuhai. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 8(3):64-65.
- [19] 田丰,等. 绝缘材料,2013,46(4):14-17.
Tian Feng, et al. Insulating Materials, 2013, 46(4):14-17.
- [20] 林钟赞,等. CN109476884A[P].2019-03-15.
Lin Zhongzan, et al. CN109476884A[P].2019-03-15.
- (上接第 155 页)
- [32] Costes L, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 119: 217-227.
- [33] Yang Wei, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2018, 110:227-236.
- [34] Jin Xiaodong, et al. Composites Part a—Applied Science and Manufacturing, 2019, 124.doi:10.1016 / j.compositesa. 2019.105485.
- [35] Vahabi H, et al. Fire and Materials, 2018, 42(6):593-602.
- [36] Vahabi Henri, et al. Thermochemica Acta, 2018, 666:51-59.
- [37] Hajibeygi M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(9):2 233-2 249.
- [38] Lee Haeshin, et al. Science, 2007, 318:426-430.
- [39] Zhang Lu, et al. Composites Part B—Engineering, 2018, 154:56-63.
- [40] Gao Rui, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2019, 30(4):879-888.
- [41] Laoutid F, et al. Journal of Renewable Materials, 2018, 6(6):559-572.
- [42] Laoutid F, et al. Fire and Materials, 2018, 42(8):914-924.
- [43] Feng Jianxiang, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(7):1 115-1 122.
- [44] Ju Yaqing, et al. Composites Part A—Applied Science and Manufacturing, 2016, 81:52-60.
- [45] Zhang Sheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(33):doi:10.1002 / app.46599.
- [46] Sanchez-Olivares G, et al. Polymer Degradation and Stability, 2017, 140:42-54.
- [47] Mauldin T C, et al. Polymer Chemistry, 2014, 5(17):5 139-5 146.
- [48] Zhao Pengcheng, et al. Rsc Advances, 2018, 8(73):42 189-42 199.
- [49] Sun Jinhao, et al. Chemical Engineering Journal, 2019, 369:150-160.
- [50] Jing Jian, et al. Polymer, 2017, 108:361-371.
- [51] Jing Jian, et al. Rsc Advances, 2018, 8(8):4 304-4 313.