

新型聚烯烃弹性体的性能及其应用进展

徐志达

(中国石化广州分公司技术开发中心, 广东 广州 510726)

摘要:介绍了使用茂金属催化剂合成的聚烯烃弹性体的优异特性,综述了聚烯烃弹性体与通用塑料(如聚丙烯)、工程塑料共混改性的进展。聚烯烃弹性体既有高弹性、高强度、高伸长率和良好的低温性能,又有优异的耐热老化和抗紫外性能。无论是均聚、共聚还是高流动性聚丙烯,POE的增韧效果都优于三元乙丙橡胶(EPDM)或乙丙橡胶(EPM)。与EPDM等改性剂相比,聚烯烃弹性体能在较低含量下实现材料的脆-韧转变,减少因加入弹性体造成的材料强度和模量的损失。作为聚丙烯改性剂可在改善聚丙烯冲击强度的同时适当保持其刚性和光学透明性。

关键词:聚烯烃弹性体(POE);性能;增韧;抗冲击强度;改性;应用

中图分类号:TQ334.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)10-0023-05

Properties of new type of polyolefin elastomer and its application

XU Zhi-da

(Research and Development Center of Guangzhou Branch, SINOPEC, Guangzhou 510726, China)

Abstract: The characteristics of polyolefin elastomer (POE, made by metallocene catalyst) and its applications in general-purpose plastics (such as polypropylene) and engineering plastics are introduced. The applications of grafted POE in polar polymer composites are also reported. POE not only has high elasticity, strength, elongation and good cryogenic property, but also has good heating ageing resistance and ultraviolet resistance. As a kind of novel modifier, its toughening ability is better than that of ethylene propylene diene monomer (EPDM) or ethylene propylene copolymer (EPM), whether in homopolymer polypropylene, copolymer polypropylene or high fluidity polypropylene. Compared with traditional modifiers, such as EPDM, the brittle-ductile transition of materials can be achieved in the lower content of POE, and the loss of strength and modulus caused by the addition of elastomer can be decreased.

Key words: polyolefin elastomer; property; toughening; impact strength; modification; application

聚烯烃弹性体 (polyolefin elastomer, POE) 是美国陶氏 (Dow) 化学公司以茂金属为催化剂开发成功的具有窄相对分子质量分布和窄共聚单体分布、结构可控的新型热塑性弹性体。具体地说, POE 是采用 INSITE™ 技术开发, 使用“限制几何构型”茂金属催化剂 (CGC) 合成的乙烯-辛烯共聚物。

1994 年后, 美国杜邦陶氏弹性体 (DuPont Dow Elastomers) 公司生产了 2 类这种乙烯-辛烯共聚物, 一类是商品名为 Engage® 的辛烯含量大于 20% (注: 文中百分数, 如无特殊说明, 均为质量分数) 的 POE, 另一类是商品名为 Affinity® 的辛烯含量小于 20% 的聚烯烃热塑性弹性体 POP (polyolefin elastomer)。POE 分子结构的特殊性赋予了其优异的力学性能、流变性能和耐紫外光性能。此外, 它还具有与聚烯烃亲和性好、低温韧性好、性能价格比高等优点, 因而被广泛应用于塑料改性。这种新材料的出现引起了全世界塑料和橡胶工业界的强烈关注, 也为聚合物的改性和加工应用带来了一个全新的理念^[1]。

1 聚烯烃弹性体的性能

作为弹性体, 在 POE 中辛烯单体含量通常大于 20%。其中聚乙烯段结晶区 (树脂相) 起物理交联点的作用, 一定量辛烯的引入削弱了聚乙烯段结晶, 形成了呈现橡胶弹性的无定形区 (橡胶相)。与传统聚合方法制备的聚合物相比, 一方面它有很窄的相对分子质量和短链分布, 因而具有优异的物理机械性能, 如高弹性、高强度、高伸长率和良好的低温性能。又由于其分子链是饱和的, 所含叔碳原子相对较少, 因而又具有优异的耐热老化和抗紫外性能。窄的相对分子质量分布使材料在注射和挤出加工过程中不易产生翘曲。另一方面, CGC 技术还可在控制地在聚合物骨架上嵌入辛烯长链支化结构, 从而改善聚合物加工时的流变性能, 又可使材料的透明度提高。通过对聚合物分子结构的精确设计与控制, 可合成出一系列不同密度、门尼黏度、熔融指数、拉伸强度、硬度等的 POE 材料。

POE 与传统的弹性体材料相比有诸多优势。比如,与三元乙丙橡胶(EPDM)相比,它具有熔接线强度极佳、分散性好、等量添加冲击强度高、成型能力好等优点;与丁苯橡胶(SBR)相比,它具有耐候性好、透明性高、价格低、质量轻等优点;与乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、乙烯-甲基丙烯酸共聚物(EMA)和乙烯-丙烯酸乙酯共聚物(EEA)相比,它具有质量轻、透明度高、韧性好、挠曲性好等优点;与软聚氯乙烯(PVC)相比,它具有无须特殊设备、对设备腐蚀小、热成型良好、塑性好、质量轻、低温脆性较佳和经济性良好等优点。

目前,杜邦陶氏弹性体公司所生产的 POE 包括一般用途弹性体、注射品、挤出产品、热塑性弹性体和发泡体等,它们的门尼黏度和熔融指数有较大差别,可满足不同用途和加工条件要求。其主要应用领域是电线电缆、汽车部件、仪器零件、建筑材料、玩具、垫圈、鞋、弹性膜、织物涂层、增韧剂等。

2 聚烯烃弹性体与聚丙烯的共混改性

聚丙烯(PP)是三大通用塑料之一,具有质轻、耐腐蚀、易加工、力学均衡性好、价廉等优点。然而由于其低温冲击韧性很差及室温下的缺口敏感性大,极大地限制了其应用,通过与弹性体共混来改善 PP 冲击性能是目前最广泛采用的方法。在众多用于 PP 增韧的弹性体中应用最广泛的是 EPDM,然而目前商品化的 EPDM 多为块状,与颗粒状的 PP 在挤出机中共混非常困难,同时,由于其本身带有颜色,共混物很难获得色彩鲜艳的外观。与 EPDM 相比,由于 POE 分子链中没有双键,因此具有更高的稳定性,加之 POE 为透明的颗粒状产品,采用挤出工艺和 PP 共混或直接在注射机上注射成型很方便。

2.1 POE 增韧 PP 机理

PP/POE 共混物的相结构属于“海-岛”结构,海相(连续相)为 PP,岛相(分散相)为 POE。遵循橡塑共混原理,共混物中分散相的粒径大小对共混物的性能影响很大,在最佳粒径范围内,粒径小时,对共混物的物理性能有较好的贡献。POE 的粒径比 EPDM 小而且尺寸较均匀,同时平均粒径在 $0.6 \mu\text{m}$ 以下时,抗冲击性能较佳。

POE 对 PP 增韧改性符合银纹-剪切带机理:脆性基体内加入弹性体后,在外来冲击力作用下,弹性体可引发大量银纹,而基体则产生剪切屈服,主要靠银纹、剪切带吸收能量。李艳霞等对比研究了 PP/POE 体系和 PP/EPDM 体系,认为 POE 增韧 PP 符合

银纹-剪切带机理;而 PP/EPDM 体系中 EPDM 对 PP 增韧是由于 EPDM 对 PP 有成核作用,而晶体的生长速率降低,晶体尺寸变小,形成较小的球晶,从而提高体系的冲击强度^[2]。

2.2 POE/PP 共混体系

研究表明^[3],无论是均聚 PP、共聚 PP 还是高流动性 PP,无论是常温还是低温冲击强度,POE 的增韧效果都优于 EPDM 或乙丙橡胶(EPM)。这是由于 POE 中长支链的引入大大提高了其在 PP 母体中的分散性,从而具有有利于冲击韧性的理想相形态和黏弹性。POE 对 PP 改性效果和冲击强度的影响见表 1^[1]。

表 1 POE 和 EPDM 改性 PP 的效果对比

项目	POE 配方	EPDM 配方
原料物理性能		
PP 熔体流动速率(230°C)/ $\text{g}\cdot(10 \text{ min})^{-1}$	20	30
弹性体密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0.870	0.860
弹性体熔融指数/ $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	1.0	0.3
弹性体质量分数/%	30	30
共混物物理性能		
杨氏模量/MPa	1116	971
拉伸强度/MPa	21.6	17.7
落球冲击强度/J		
23 $^\circ\text{C}$	43.4	43.4
-23 $^\circ\text{C}$	57.4	45.9

POE 对高流动性 PP 仍具有良好的增韧效果,这样避免了以前增韧剂使用高流动性材料时降低体系韧性的缺陷。POE 对高流动性 PP 增韧在低温下亦表现良好效果,而用 EPDM、EPM,当 PP 的熔融指数超过 $15 \text{ g}/(10 \text{ min})$ 时,PP 的低温冲击强度显著下降,体系呈现脆性^[3]。

尽管在聚烯烃材料(如 PP)中添加弹性体会提高共混物的冲击韧性,但共混物的刚性都会有不同程度的降低,相对而言,POE 的降幅相对较小。许多包装材料和耐用消费品要求材料的透明性要好,但有些改性剂的添加会降低其透明性,而使用 POE 作改性剂,可以获得光学透明级抗冲改性 PP。

毛立新等^[4]选择了 5 种 POE 树脂,对一种共聚型聚丙烯(CoPP)和 2 种均聚型聚丙烯(HoPP)进行增韧改性,发现 POE 在不同 PP 基体中的增韧效果不同,CoPP/POE 共混体系发生脆韧转变要早于 HoPP/POE 共混体系,所有 PP/POE 共混体系常温时

发生脆韧转变要早于低温时。此外,POE 结构对 PP/POE 共混体系的微观形态和冲击性能亦有较大影响。赵枫等^[5]认为 PP/POE/PE 三元共混体系具有较好的协同效应。体系的熔体流动速率、屈服拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均随着增韧剂 POE 含量的增加而下降,而缺口冲击强度随着增韧剂 POE 含量的增加而提高,只有断裂伸长率未发生变化。均聚 PP 共混物的脆韧转变点在 POE 含量为 25% 左右。共混体系随着共聚 PP 含量的增加,体系冲击强度得到改善,在得到同样冲击强度的材料时,完全可以降低 POE 的加入量,从而达到降低成本的目的。此外,在共混体系中加入少量聚乙烯(PE)可以减少 POE 的含量,从而提高刚性,降低成本。

郭红革等^[6]研究了 POE/PP 增韧体系,结果发现,POE/PP 体系的拉伸强度、冲击强度等综合机械性能均优于 EPDM/PP 体系,且同等条件下,POE 加入量比 EPDM 少,20% 的 POE 可使共混合金发生明显的脆-韧转变。N. Kukaleva 等^[7]研究了 POE 对等规 PP 的增韧作用,得出了类似的结论:当 POE 质量分数为 15% ~ 25% 时,共混物的冲击强度缓慢增加,当 POE 的质量分数为 40% 时,材料的冲击强度最大。可见用 POE 增韧 PP,在 POE 含量较低时,共混物就发生了脆-韧转变。

邱桂学和吴人洁^[8]用 POE、EPDM、苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)分别作为 PP 的增韧改性剂,结果表明:弹性体对塑料的增韧存在一个临界含量,只有弹性体含量超过该临界含量才能表现出明显的增韧效果;不同弹性体在不同温度下的临界含量各不相同,在 -30℃ 下 POE 为 25%,EPDM 为 40%,而 SEBS 为 80%,由此可以看出,POE 对 PP 的增韧效果最佳,较少的 POE 就可以使 PP 获得高的低温冲击强度,减少了因加入弹性体而引起的刚性和强度损失。

张玲等^[9]研究了 3 种不同辛烯含量的 POE 增韧改性的 PP 二元共混物的形态与性能。研究发现,随 POE 中辛烯含量的增加,POE 与 PP 的界面粘结合能增大,相容性提高;POE 的加入使 PP 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均有所下降,而材料的冲击性能得到显著的提高;在相同共混比例下,辛烯含量高的 POE 效果更佳。与 PP/EPDM 共混合金相比,PP/POE 的冲击强度高,拉伸强度略低。

POE/PP 体系具有优异的低温韧性,现已开发出多种产品,如汽车保险杠、汽车门板等。唐忠兴和苏新^[10]的结果表明,共聚 PP 在 PP/POE 体系中起到增

韧剂作用,同时也是一种良好的增韧剂;PP/共聚 PP/POE 保险杠专用料具有良好的成型加工性及物理力学性能,可用于汽车保险杠的生产。

2.3 PP/POE/填料共混体系

如何减少增韧剂的用量又不影响增韧效果,这是 POE/PP 体系研究开发的方向。因此,将无机填料粒子添加于 POE/PP 体系成为研究的热点。张玲等^[9]探讨了 POE 用量对 PP/CaCO₃/POE 复合体系力学性能的影响,POE 的加入使 PP/CaCO₃ 的缺口冲击强度大幅度提高,而拉伸强度、弯曲强度及模量均有下降,但即使加入 15% POE,弯曲模量仍与纯 PP 相近。K. Premphet 和 P. Horanont^[11]研究了 PP/POE/CaCO₃ 共混体系的结构与性能的关系,结果表明,POE 与 CaCO₃ 形成相分离结构,力学性能与共混物配比和形态结构有关,随着 POE 用量减少和 CaCO₃ 用量的增加,共混物的弹性模量增加,断裂伸长率减小。邱桂学等^[12]研究了 PP/POE/无机填料三元复合体系,结果发现用不同的填料填充 PP/POE 共混物时,复合材料的弹性模量和强度相差不大,但断裂伸长率和低温冲击韧性却有显著差异;经表面处理的高岭土不仅使复合材料的拉伸强度增加,而且还使 PP/POE 共混物的低温冲击强度提高。

谢飞等^[13]研究了成核剂对 PP/POE 体系性能的影响,成核剂的加入使 PP/POE 共混体系的透明性、冲击强度、弯曲强度、拉伸屈服强度均明显提高。成核剂使材料的透明性、韧性和刚性得到了平衡。 β 晶型成核剂可以使 PP 产生较高含量的 β 晶型,增韧剂用量减少,仍可显示较好的增韧效果,从而降低成本^[14]。

3 聚烯烃弹性体与工程塑料的共混改性

由于 POE 与工程塑料之间的极性相差很大、相容性差,因此用 POE 增韧工程塑料必须提高 POE 与工程塑料之间的相容性。提高其相容性有 2 种方法:一种是加入增容剂,例如乙烯-丙烯酸共聚物(EAA);另一种是使 POE 功能化,通过接枝手段在 POE 上接枝马来酸酐(MAH)、丙烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等。于中振等^[15]采用 POE/半晶 PP 共混物熔融接枝 MAH 的办法制备了热塑性弹性体接枝物,结果表明,半晶 PP 分散于 POE 基体中,接枝过程中界面间发生的自由基反应增强了界面作用,同时,热塑性弹性体接枝物更易造粒,降低了冲击改性剂的成本。

3.1 PA/POE 共混体系

聚酰胺(PA)与 POE 共混可以提高 PA 在低温、干态下的冲击强度并降低吸湿性。黄华等^[16]研究了 PA66 分别与 POE 和 POE-g-MAH 共混物的力学性能,结果表明,PA66/POE-g-MAH 共混体系有更高的冲击强度。刘卫平^[17]将 PA6 与 POE 共混制得 PA6/POE 超韧合金。随 POE 含量的增加,其缺口冲击强度几乎呈线性上升;当 POE 含量为 12% 时,缺口冲击强度大于 80 kJ/m²。于中振等^[18]研究了 POE-g-MAH 和改性剂 CE-96(改性环氧树脂)对 PA6/POE 共混物缺口冲击强度的影响,结果表明,未接枝改性的 POE,即使其含量增加到 20%,对 PA6 也没有任何增韧效果,而 POE-g-MAH 能显著改善共混物的韧性;随 POE-g-MAH 含量的增加,出现了由脆性向超高韧性的快速转变;在此基础上加入一定量的 CE-96,可使该转变在低增韧剂含量下提前发生,这意味着在保证增韧效果的前提下,可以减少增韧剂的用量,从而既降低了材料成本,又减少材料强度和弹性模量的损失。

3.2 PA66/PP/POE 共混体系

由于强极性的特点,PA66 存在吸湿性强、尺寸稳定性差、低温和干态下缺口冲击强度低等缺点,使其应用受到限制。PA66 与 PP 共混可以改善 PA66 的性能,但 PA66 与 PP 属不相容体系,为制备具有优良综合性能的 PA66/PP 合金,必须改善其相容性。以前使用较多的增容剂为 PP-g-MAH 及 EPDM-g-MAH,但 MAH 的接枝率和转化率较低,增容效率不高,且 PP 在接枝过程中易发生断链或交联,使得加工条件不稳定。张金柱等^[19]用 POE-g-MAH 作为 PA66/PP 共混物的增容剂和改性剂,所得共混物的常温及低温缺口冲击强度较纯 PA66 有较大提高,饱和吸水率较纯 PA66 显著下降,而拉伸强度变化不大。

3.3 PA/PPO/POE 共混体系

未经改性的聚苯醚(PPO)具有良好的力学性能、电性能、耐热性、阻燃性及化学稳定性等,但也存在熔体黏度高、成型加工性差的弱点。将非晶性的 PPO 和结晶性的 PA 进行共混,所得共混物兼具 PA 和 PPO 的优点,在不损失 PPO 的高玻璃化转变温度和尺寸稳定性的前提下,又赋予 PA 耐溶剂性。但 PPO 与 PA 是典型的非相容体系,因此,需要加入增容剂来改善二者的相容性。冯威等^[20]制得高韧性的 PPO/PA6/POE-g-MAH 共混物,体系的缺口冲击强度可达 600 J/m;缺口冲击强度随 POE-g-MAH 用

量增加而提高。

3.4 PBT/POE 或 PET/POE 共混体系

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)具有优良的耐热性、耐化学药品性、力学性能和电性能,尤其是透明性和绝缘性颇佳,但 PET 的耐冲击性能差、结晶速度慢,作为注射模塑的材料受到明显的制约,因此,通过共混来改善其性能是必要的。台会文等^[21]采用原位反应挤出的方法制备了 PBT 与 POE 的共混合金。随 POE 的加入量增加,合金材料的冲击强度提高。由于 POE 与 PBT 相容性差,纯 POE 的加入只能稍微增加材料的冲击强度。POE 接枝 MAH 后,它与 PBT 形成的合金材料的冲击强度明显得到提高。

孙东成等^[22]也发现聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/POE-g-GMA 共混物的韧性随 POE-g-GMA 的增加而显著提高,当 POE-g-GMA 含量达到 20% 时,PET/POE-g-GMA 共混物的冲击强度达到 873 J/m,得到“超韧”PET 共混物;当 POE-g-GMA 含量为 10% 时,在大幅度提高 PET/POE-g-GMA 共混物冲击强度的同时,拉伸强度和弯曲强度下降不大。

3.5 PC/POE 共混体系

李超勤^[23]对聚碳酸酯(PC)与 POE 的合金及其性能做了初步研究,发现 POE 可有效提高 POE/PC 合金的低温(-30℃ 以下)冲击强度。张定文等^[24]用(PP/POE)-g-MA 共混物作为 PC 的改性剂,结果表明,加入 5% 的 PP/POE-g-MA 可明显提高 PC 的缺口冲击强度和改善 PC 的加工性能。

4 接枝改性聚烯烃弹性体的应用研究

POE 的非极性限制了其进一步的应用,对 POE 进行接枝改性可以改善它与极性高聚物间的界面亲和性,大大拓宽 POE 的应用领域。

刘亚庆等^[25]用同向双螺杆挤出机进行 POE 熔融接枝 MAH 的反应,考察了 MAH 单体、引发剂用量和加工条件对接枝率的影响。结果表明,接枝率随引发剂过氧化二异丙苯(DCP)及 MAH 用量的增加而出现峰值;接枝温度是关键因素,合适的接枝温度为 180℃。王珂等^[26]的研究结果表明,POE 经 MAH 接枝改性后,无机粒子与弹性体之间的相互作用加强,在熔融加工过程中填料粒子倾向于进入橡胶相中,即形成橡胶包覆无机粒子的结构;而当 POE 未接枝改性时,橡胶相与无机粒子倾向于形成相互分离的结构。2 种相态的三相复合体系的冲击强度和拉伸弹性模量均比纯 PP、PP/POE 和 PP/BaSO₄ 两相复合体系有显著的提高,即同时实现了增强和增韧。

黄华等^[16]将 POE 挤出接枝 MAH 后应用于高填充阻燃聚乙烯体系,结果发现接枝后的 POE 可以显著改善体系的力学性能,拉伸断裂强度、拉伸断裂伸长率、缺口冲击强度均增大。

5 聚烯烃弹性体作为热塑性弹性体材料的应用

在取代橡胶应用方面,POE 可作为热塑性弹性体材料。POE 有较高的强度和伸长率,而且有很好的耐老化性能,对于某些耐热等级、永久变形要求不严的产品,直接用 POE 即可加工成制品。这样可大大提高生产效率,材料还可重复使用。此外,为降低成本,提高材料的某些性能,如撕裂强度和硬度等,也可在 POE 中添加一定量的补强剂及加工助剂等。田明等^[27]研究了填充增强剂(炭黑、碳酸钙)、增塑剂(石蜡油)和辛烯含量等因素对 POE 物理机械性能的影响。结果表明,加入炭黑有较好的增强作用,拉伸强度、撕裂强度、100%定伸应力和邵氏 A 型硬度提高,冲击弹性和扯断伸长率下降;加入石蜡油可降低材料的邵氏 A 型硬度。无论是添加增强剂或增塑剂,POE 仍然保持良好的耐热老化性能。随着辛烯含量减少,POE 的邵氏 A 型硬度和相对密度增加,并具有较高强度,更接近树脂性能。

未经交联的 POE 材料耐温等级较低(不高于 80℃),而且永久变形大,难以满足受力状态下工程上的应用要求。POE 可通过用过氧化物、辐射或硅化物来交联。研究结果表明^[28],用过氧化物交联后,POE 的拉伸强度、扯断伸长率和扯断永久变形大幅度下降。加入炭黑,可以起到补强作用,提高 100%定伸应力、撕裂强度、拉伸强度和硬度,减小扯断伸长率和扯断永久变形。

此外,POE 材料的耐热、耐老化性能明显优于 EPDM,而且耐压缩永久变形性较好,100%定伸强度及硬度高于 EPDM。在耐液体介质方面,POE 略优或接近于 EPDM。但 POE 较 EPDM 有更好的流动性和力学性能的平衡性。

6 结语

聚烯烃弹性体作为一种用特殊催化技术制得的新型弹性体材料,其独特的分子链结构及透明粒状外形,使其具有优良的物理机械性能及加工性能。POE 与塑料共混可以在较低的含量下达到脆-韧转

变,减少共混体系强度和弹性模量的损失。当然,拓展它的使用范围,减少用量,降低成本是塑料改性的发展方向。应增加对 POE 接枝改性以及与 POE 形成共聚物的研究,扩大其在塑料领域的应用。我们相信,作为一种新型材料,其发展前景十分广阔。

参考文献

- [1] 彭学成.[J].橡胶工业,2003,50(8):501-504.
- [2] 李艳霞,孙文强,刘保成,等.[J].工程塑料应用,2001,29(4):7-9.
- [3] 张金柱.[J].塑料科技,1999,(2):5-7.
- [4] 毛立新,高翔,李森,等.[J].北京化工大学学报(自然科学版),2003,30(1):24-28.
- [5] 赵枫,杨琪,杨云波.[J].石化技术与应用,2002,20(4):239-240,254.
- [6] 郭红革,谢雁,葛涛,等.[J].塑料工业,2001,29(1):13-15.
- [7] Kukaleva N, Jollands M, Cser F, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 (7): 1011-1018.
- [8] 邱桂学,吴人洁.[J].塑料工业,2001,29(1):23-25.
- [9] 张玲,胡雄伟,盛旭敏,等.[J].塑料,2001,30(1):53-56.
- [10] 唐忠兴,苏新.[J].工程塑料应用,2003,31(5):12-14.
- [11] Premphet K, Horanont P. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 (13): 1929-1939.
- [12] 邱桂学,张萍,陈桂兰,等.[J].中国塑料,2002,16(8):35-39.
- [13] 谢飞,张祥福,方舫,等.[J].中国塑料,2000,14(11):76-80.
- [14] 窦强,任巨光,赵石林,等.[J].中国塑料,2000,14(1):38-41.
- [15] Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Qi Zhongneng, et al. [J]. Journal of Polymer Science Part B, 1998, 36(11): 1987-1994.
- [16] 黄华,程莹,张隐西.[J].中国塑料,2000,14(12):74-78.
- [17] 刘卫平.[J].现代塑料加工应用,1998,10(3):8-11.
- [18] Yu Zhongzhen, Ou Yuchun, Hu Guohua. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69 (9): 1711-1718.
- [19] 张金柱,汪信,李丹,等.[J].中国塑料,2001,15(6):39-41.
- [20] 冯威,李齐方,张庆敏,等.[J].中国塑料,1999,13(9):30-39.
- [21] 台会文,金日光,张留成.[J].河北工业大学学报,1999,28(2):29-34.
- [22] 孙东成,王志,何慧,等.[J].中国塑料,2001,15(5):39-41.
- [23] 李超勤,张勇,毛季红,等.[J].塑料工业,2002,30(4):17-19.
- [24] 张定文,田国华,张祥福,等.[J].合成橡胶工业,2003,26(1):51.
- [25] 刘亚庆,吕孟海,肖鹏.[J].工程塑料应用,2001,29(10):17-19.
- [26] 王珂,徐布衣,曾汉民,等.[J].高分子材料科学与工程,2002,18(2):165-167,173.
- [27] 田明,张立群,冯予星,等.[J].合成橡胶工业,1999,22(4):237-239.
- [28] 田明,张立群,刘力,等.[J].合成橡胶工业,1999,22(3):168-170. ■