

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.004

耐低温高抗冲阻燃 PC 基 LDS 材料研制

何晓东,廖永江

[中广核高新核材料(苏州)有限公司,江苏苏州 215400]

摘要:以聚碳酸酯(PC)为基材,含硅树脂、不同MBS树脂为抗冲击改性剂,磺酸盐、抗滴落剂、溴化物为阻燃剂,研究了抗冲击改性剂和阻燃剂的协同配合对改善PC基激光直接成型(LDS)材料低温冲击强度和阻燃性能的影响。结果表明,含硅树脂含量超过70%时,能明显改善PC材料的低温抗冲击性能,但材料成本高。MBS EXL2690含量超过4%后,能明显改善PC材料的低温抗冲击性能,但MBS EXL2690用量一旦超过2%,磺酸盐、含氟抗滴落剂、含硅树脂组成的复合阻燃体系就很难使PC材料达到V0级。含硅MBS S-1含量超过5%,将会明显改善PC材料的低温冲击强度。然而当含硅MBS S-1含量一旦超过3.3%,增加阻燃剂用量很难达到阻燃V0级。选用更高硅含量、更大粒径的MBS S-2,其低温抗冲击性能突变点在4.4%左右,在该用量下配合磺酸盐复合阻燃体系能达到V1级。并用0.32%~0.47%溴化物,最终获得-30℃低温冲击强度大于600 J/m和阻燃级别达V0级的PC基LDS材料。此外,对阻燃剂相互配合机理做了解释。

关键词:聚碳酸酯;含硅树脂;MBS树脂;低温抗冲击性能;阻燃

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0023-05

Development of Low Temperature Impact Resistant and Flame Retardant of PC Based LDS Materials

He Xiaodong, Liao Yongjiang

[CGN Advanced Materials Technology (SuZhou) Co., Ltd., Suzhou 215400, China]

Abstract : With polycarbonate (PC) as the base material, silicone containing resin and different MBS as impact modifier, sulfonates, anti-dropping agent and bromide as flame retardant, the synergistic effects of impact modifier and flame retardant on the low temperature impact resistance and flame retardancy of PC based laser direct structuring (LDS) materials were studied. The results show that when the content of silicone containing resin exceeds 70%, the impact resistance of PC at low temperature can be improved obviously, but the cost of materials is high. When the content of MBS EXL2690 exceeds 4%, the low temperature impact resistance of PC can be improved obviously. However, once the amount of the MBS EXL2690 exceeds 2%, the composite flame-retardant system composed of sulfonates, anti-dropping agent and silicone containing resin can hardly make PC materials reach V0 grade. When the content of silicon-containing MBS S-1 exceeds 5%, the impact at low temperature will be significantly improved. But when the content of MBS S-1 exceeds 3.3%, it is difficult for PC to reach V0 no matter increasing the amount of flame retardant. MBS S-2 has high silicon content and large particle size. When its content is about 4.4%, the impact strength of PC material at low temperature changes obviously. Under this amount, combining with the composite flame-retardant system, flame retardant reaches V1 grade. Finally, adding bromide with 0.32%~0.47%, PC material with comprehensive properties of -30℃ low temperature impact strength greater than 600 J/m and V0 grade flame retardant was obtained. The mechanism of flame-retardant interaction is explained.

Keywords : polycarbonate ; silicone containing resin ; MBS resin ; low temperature impact resistance ; flame retardant

激光直接成型(LDS)技术通过激光的手段,将金属线路和塑胶制件结合为一体,具有制程短、三

维线路制作、节省空间、设计自由度大的特点。聚碳酸酯(PC)基LDS材料为PC共混改性材料。普

通讯作者: 何晓东,博士,主要研究方向为工程塑料及弹性体共混改性 E-mail: hexiaodong@cgnam.cn

收稿日期: 2020-05-24

引用格式: 何晓东,廖永江. 耐低温高抗冲阻燃PC基LDS材料研制[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(8): 23-27.

He Xiaodong, Liao Yongjiang. Development of low temperature impact resistant and flame retardant of PC based LDS materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8): 23-27.

通 PC 材料常温 (23℃) 冲击强度达到 800 J/m, 低温 (-30℃) 冲击强度只有 110 J/m 左右, 为 HB 阻燃级别。普通 PC 材料在加入 LDS 镭雕助剂后, 低温抗冲击性能下降明显。为了能达到制品应用所要求的 V0 阻燃级别、低温 (-30℃) 冲击强度 600 J/m 左右, 需要通过共混改性来改善材料的低温抗冲击性能和阻燃性能。改善 PC 的抗冲击性能可使用核壳抗冲改性剂^[1-11]、弹性体^[12-13]、有机刚性粒子^[14-15]。笔者以 PC 为基材, 含硅树脂、不同 MBS 树脂为抗冲击改性剂, 磺酸盐、抗滴落剂、溴化物为阻燃剂, 研究了抗冲击改性剂和阻燃剂的协同配合对材料低温抗冲击性能和阻燃性能的影响, 制备了低温 (-30℃) 冲击强度达 600 J/m 左右和阻燃级别为 V0 的 PC 基 LDS 改性材料, 并对阻燃剂的协同配合机理做了论述。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: L-1225Y, 日本帝人株式会社;

含硅树脂: L8, LG 化学公司;

MBS: EXL2690, 美国罗门哈斯公司;

MBS: S-1, S-2, 日本三菱株式会社;

苯磺酰基苯磺酸钾 (KSS): 上海普信高分子材料有限公司;

聚四氟乙烯 (PTFE) 抗滴落剂: 上海普信高分子材料有限公司;

溴化物: B-1, 江苏兴盛化工有限公司;

抗 1010、抗 168、UV 稳定剂、硬脂酸酯、镭雕助剂: 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: STS35 MC11 型, 南京科倍隆有限公司;

注塑机: UN90SM 型, 广东伊之密精密机械股份有限公司;

欧化除湿干燥烘箱: SCD 型, 中山信泰机械设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4104 型, 美特斯工业系统 (中国) 有限公司;

简悬组合冲击试验机: TTDJ-50 型, 苏州卓旭精密工业有限公司;

医用低温保存箱: DW-40L92 型, 青岛海尔生物医疗股份有限公司;

电子天平: FA1004 型, 上海衡平仪器仪表厂;

UL94 水平和垂直燃烧试验箱: RH-6033A 型,

深圳市西思特科技有限公司。

1.3 试样制备

普通 MBS 树脂是甲基丙烯酸甲酯、丁二烯及苯乙烯的三元共聚物, 它具有典型的核-壳结构, 因其含有不饱和结构的丁二烯橡胶相, 可用作抗冲改性剂。日本三菱 MBS S-1, 2 是由甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯及有机硅组成的核-壳结构聚合物, 由于用有机硅代替耐候性差的丁二烯, 所以其具有极佳的耐候性。同时, 有机硅材料的优良弹性也赋予 S-1, 2 出色的抗冲击性能 (常温及低温)。其中 S-1 具有较低的硅含量和微球粒径, S-2 具有更高的硅含量和更大的微球尺寸。

将 PC 粒子在烘箱中 120℃ 通风干燥 2~3 h, 然后和其它助剂按表 1 配方称重, 混合均匀后, 使用双螺杆挤出机共混造粒, 挤出机 1~10 区温度为 250~260℃, 主机转速 150 r/min, 粒子在烘箱中 120℃ 通风干燥 2~3 h, 使用注塑机制成各种测试

表 1 耐低温高抗冲阻燃 PC 制备配方¹⁾

试样 编号	PC	含硅 树脂	MBS EXL2690	MBS S-1	MBS S-2	溴化 物	KSS	PTFE
1 [#]	65.40	32.70					0.30	0.50
2 [#]	35.68	62.42					0.30	0.50
3 [#]	29.88	68.22					0.30	0.50
4 [#]	24.63	73.47					0.30	0.50
5 [#]	14.94	83.16					0.30	0.50
6 [#]	0.00	98.10					0.30	0.50
7 [#]	91.13	6.97					0.30	0.50
8 [#]	89.27	6.97	1.86				0.30	0.50
9 [#]	86.48	6.97	4.65				0.30	0.50
10 [#]	85.72	6.97	5.41				0.30	0.50
11 [#]	82.93	6.97	8.20				0.30	0.50
12 [#]	88.64	6.97		2.49			0.30	0.50
13 [#]	87.81	6.97		3.32			0.30	0.50
14 [#]	86.73	6.97		4.40			0.30	0.50
15 [#]	86.30	6.97		4.83			0.30	0.50
16 [#]	85.72	6.97		5.41			0.30	0.50
17 [#]	86.34	7.02		4.44			0.40	0.70
18 [#]	86.17	7.01		4.42			0.60	0.70
19 [#]	85.99	6.99		4.42			0.80	0.70
20 [#]	88.46	6.97			2.67		0.30	0.50
21 [#]	87.81	6.97			3.32		0.30	0.50
22 [#]	86.78	6.97			4.35		0.30	0.50
23 [#]	86.75	6.97			4.38		0.30	0.50
24 [#]	86.73	6.97			4.40		0.30	0.50
25 [#]	86.71	6.97			4.42		0.30	0.50
26 [#]	86.31	6.93			4.36		0.60	0.70
27 [#]	86.05	6.91			4.34		0.90	0.70
28 [#]	86.14	6.93			4.36	0.17	0.60	0.70
29 [#]	86.00	6.93			4.36	0.31	0.60	0.70
30 [#]	85.81	6.93			4.40	0.46	0.60	0.70

注: 1) 配方中其它成分及含量为抗氧剂 1010 0.2%, 抗氧剂 168 0.1%, UV 稳定剂 0.3%, 硬脂酸酯 0.3%, 镭雕助剂 0.2%。

样条,注塑温度为塑化段 250℃、均化段 250℃、压缩段 255℃、机头 260℃,注塑压力为 60 MPa。

1.4 性能测试

断裂伸长率和断裂强度按照 ASTM D638-2001 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

弯曲强度和弯曲模量按照 ASTM D790-2003 测试,按压速率为 1.3 mm/min,跨度 50 mm。

悬臂梁缺口冲击强度按照 ASTM D256-1997 测试,温度分别为 23℃常温和 -30℃低温。

垂直燃烧按照 UL94 设备和器具部件材料的可燃性能试验方法进行测试,试片厚度 1.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 含硅树脂用量对材料力学性能的影响

有机硅氧烷的主链为—Si—O—,无双键存在,因此不易被紫外光和臭氧所分解,具有比其它高分子材料更好的热稳定性以及耐辐照和耐候能力。含硅树脂的玻璃化转变温度在 -125 ~ 130℃,具有优异的耐高、低温性能。表 2 为不同含硅树脂用量改性材料的力学性能。

表 2 不同含硅树脂用量改性材料的力学性能

项目	试样编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度 /MPa	60.47	59.12	58.30	58.60	57.70	56.30
断裂伸长率 /%	57.10	80.03	104.00	102.00	108.00	110.40
弯曲强度 /MPa	106.56	98.67	96.04	94.12	91.61	87.67
弯曲模量 /MPa	2779.71	2479.86	2289.20	2219.17	2160.24	2084.61
常温悬臂梁缺口冲击强度 /($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	787.49	761.53	668.21	658.75	628.80	672.90
低温悬臂梁缺口冲击强度 /($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	133.00	178.05	233.23	268.41	577.40	585.80

从表 2 可以看到,随着含硅树脂用量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲模量下降,而断裂伸长率和冲击强度升高。另外,含硅树脂改善材料低温冲击强度的效果随着含硅树脂用量的增加有突变,拐点在含硅树脂用量为 60%~70%。而当含硅树脂用量超过 80% 时,低温增韧效果已不明显,趋于稳定。含硅树脂的价格是 PC 价格的 2.5 倍左右,其添加量只有超过体系的 60% 以上时,低温增韧效果才明显。此时,改性材料的原料成本将很高。为此,考虑并用 MBS 抗冲改性剂。

2.2 普通 MBS 对材料低温抗冲击性能的影响

MBS 能在较少用量的情况下明显改善 PC 的耐低温抗冲击强度,这是因为其微球粒径比含硅树脂中的聚硅氧烷链段形成的团聚微球尺寸大。PC 是剪切带增韧机制,粒径在 0.1 ~ 1 μm 的胶粒能

明显改善 PC 的韧性。随着 MBS EXL2690 用量增加,改性材料的低温悬臂梁缺口冲击强度变化曲线见图 1。从图 1 可发现, MBS EXL2690 改善材料低温冲击强度的效果有突变,突变发生在 EXL2690 含量在 3%~4% 时,另外 EXL2690 用量超过 5%,增韧效果就不明显了。配方中同时并用了约 7% 的含硅树脂,此时含硅树脂无法明显改善低温冲击强度,更多的是用于阻燃协同作用。10[#] 配方的 MBS 用量为 5.43%,正好处于突变接近平衡点,有相对少的含硅树脂和 MBS 用量,因此有着低温冲击强度和成本最佳的平衡。实验发现普通 MBS 加入后,材料的阻燃性能明显变差,这是因为普通 MBS 核壳结构中间包裹的聚丁二烯非常容易燃烧。当 MBS EXL2690 用量超过 2%,阻燃材料就出现小火不灭的现象,这是因为 MBS EXL2690 中包裹的聚丁二烯随时炸裂开来成为新的着火点。为此改用含硅的 MBS,以期在满足低温韧性的 MBS 用量基础上,不过多增加聚丁二烯的含量,兼顾增韧与阻燃效果。

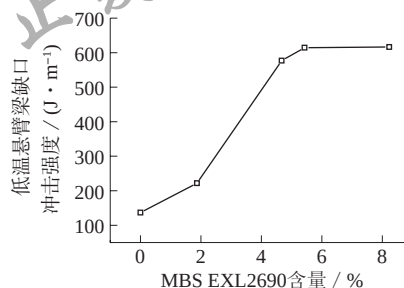


图 1 不同 MBS EXL2690 含量改性材料的低温悬臂梁缺口冲击强度

2.3 含硅 MBS 对抗冲击强度和阻燃性能的影响

不同含硅 MBS S-1 用量改性材料的冲击强度和阻燃性能见表 3。可以看到,随着 MBS S-1 用量的增加,材料的常温冲击强度略有下降,而低温冲击强度明显升高。常温冲击强度下降的原因是 PC 树脂本身常温冲击强度就很高,加入 MBS 反倒影

表 3 不同含硅 MBS S-1 用量改性材料的冲击强度和阻燃性能

项目	试样编号							
	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]	16 [#]	17 [#]	18 [#]	19 [#]
常温悬臂梁缺口冲击强度 /($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	805.80	791.52	775.20	785.40	754.80	770.20	761.70	759.30
低温悬臂梁缺口冲击强度 /($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	136.73	144.56	173.62	178.94	534.38	171.09	158.24	150.02
t_1	8.93	10.12	37.92	28.01	36.09	35.08	29.33	25.56
垂直燃烧 t_2	10.28	10.62	20.34	42.38	24.18	20.68	18.12	15.05
t_1+t_2	19.21	20.74	58.26	70.39	60.27	55.76	47.45	40.61
UL-94 等级	V1	V1	NG	NG	NG	NG	V2	V2

注: 1) t_1 , t_2 分别为第一次、第二次点燃时间,下同。

响了其常温冲击强度。当含硅 MBS S-1 含量超过 5%,将会明显改善耐低温抗冲击强度。

由表 3 还发现,一旦含硅 MBS S-1 含量超过 3.3%,增加阻燃剂用量 (17[#]~19[#]) 已经很难达到 UL94 V-0。因此选用更高硅含量、更大粒径的 MBS S-2 以让韧性明显改善的突变点提前,尽可能减少 MBS 用量且保持适宜的耐低温抗冲击强度,同时有利于阻燃就成为选择的必由之路。

不同含硅 MBS S-2 用量改性材料的冲击强度和阻燃性能见表 4。从表 4 可以发现, MBS S-2 的突变点在 4.4% 左右,达到相同的低温冲击韧性时 MBS S-2 用量的确比 S-1 已经明显降低。在该 MBS S-2 用量下,尽管配方中阻燃剂 KSS 的用量增加,然而 UL94 阻燃等级仍然在 V-1。可见, KSS 阻燃剂用量达到一定程度就没有明显的效果了。

表 4 不同含硅 MBS S-2 用量改性材料的冲击强度和阻燃性能

项目	试样编号							
	20 [#]	21 [#]	22 [#]	23 [#]	24 [#]	25 [#]	26 [#]	27 [#]
常温悬臂梁缺口冲击强度 / (J·m ⁻¹)	769.08	754.80	730.32	714.00	709.92	705.84	709.45	703.52
低温悬臂梁缺口冲击强度 / (J·m ⁻¹)	230.24	242.76	490.31	579.48	590.38	613.48	562.34	531.94
垂直燃烧	t ₁	2.49	5.74	10.39	12.36	13.19	14.18	11.42
	t ₂	10.69	12.47	10.52	18.36	15.80	6.29	6.02
	t ₁ +t ₂	13.19	18.21	20.91	30.71	28.99	20.47	17.44
	UL94 等级	V1	V1	V1	V1	V1	V1	V1

磺酸盐的阻燃机理为:在高温下,磺酸盐能使 PC 异构化,燃烧时能促进 CO₂ 和 H₂O 的释放,并促进酚类物质、脂肪族和芳香族化合物的产生,加快 PC 分子的成炭速率,促使聚合物分子交联。然而,磺酸盐不足之处是单独使用不能满足更高的阻燃要求,如不能使薄壁制件的阻燃性达到 UL94 V0 级。为此,实际应用时常与聚硅氧烷 (配方中的含硅树脂) 复配使用以提高 PC 的热稳定性,以及促进炭形成。硅氧烷添加剂还有改变炭层密实度,提高结实度的作用。同时,加入少量的含氟抗滴落剂可抑制 PC 熔滴形成,使材料阻燃性更佳。然而,当这些并用仍然不能完全达到 UL94 V0 级时,考虑到丁二烯的燃烧特性,增加气相阻燃剂——溴阻燃剂就成为必然的选择。溴阻燃机理是其降解产物阻止了气相燃烧过程中的自由基机理:高活性自由基 (H· 和 OH·) 在气相中能与其自由基 (Br· 或 HBr) 发生反应,产生低活性自由基,从而降低燃烧动力学,火焰中发生的放热过程因此停止,体系冷却下来,可燃气体供应减少,并最终完全抑制住火焰。

2.4 溴化物对抗冲击强度和阻燃性能的影响

不同溴化物用量改性材料的冲击强度和阻燃性能见表 5。从表 5 可发现,溴化物的添加不仅没有影响材料的低温冲击强度,反而还有所升高。当溴化物的添加量为 0.32% 时 (29[#]),改性材料已达到 UL94 V-0 级,同时材料的低温抗冲击强度非常高,具有很好的综合性能。当溴化物的添加为 0.47% 时 (30[#]),即使 MBS S-2 的用量增加到 4.44%,改性材料仍然具有优秀的阻燃性能。

表 5 不同溴化物用量改性材料的冲击强度和阻燃性能

项目	试样编号			
	26 [#]	28 [#]	29 [#]	30 [#]
低温悬臂梁缺口冲击强度 / (J·m ⁻¹)	562.34	599.24	600.00	621.50
垂直燃烧	t ₁	11.42	7.01	6.05
	t ₂	6.02	10.18	3.93
	t ₁ +t ₂	17.44	17.19	9.98
	UL94 等级	V1	V1	V0

3 结论

研究了不同抗冲击改性剂和阻燃剂的协同配合对改善 PC 材料耐低温抗冲击性能和阻燃性能的影响。发现含硅树脂配合较高硅含量、较大粒径的 MBS 作为增韧体系,有助于在明显改善低温冲击强度的同时便于体系的阻燃设计,且体系的材料成本较低。采用磺酸盐、溴化物及抗滴落剂作阻燃剂,同时通过抗冲击改性剂和阻燃协效剂含硅树脂用量的配合,最终制备出了成本低、-30℃低温抗冲击强度大于 600 J/m、阻燃级别达 V0 级的 PC 基 LDS 材料。

参考文献

- [1] 李鲜英. 抗冲击改性剂有机硅改性 ACR 的合成及其在 PC 中的应用 [J]. 塑料助剂, 2016(1):24-28.
Li Xianying. Synthesis of silicone modified ACR impact modifier and its application in PC [J]. Plastic Additives, 2016(1):24-28.
- [2] 王涛,沈钦珍,郑燕,等. ACR 改性 PC/PLA 共混合金及性能研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2018, 44(18):47-50.
Wang Tao, Shen Qinzhen, Zheng Yan, et al. Study on the properties of ACR modified PC/PLA blend alloys [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2018, 44(18):47-50.
- [3] 郭宝华,徐晓琳,徐军. MBS 对聚碳酸酯的增韧作用及其增韧机理的探讨 [J]. 橡塑技术与装备, 2006, 32(7):23-27.
Guo Baohua, Xu Xiaolin, Xu Jun. Discussion of MBS vs the toughening function of polycarbonate and its toughening mechanism [J]. China Rubber/Plastics Technology and Equipment, 2006, 32(7):23-27.

- [4] 王丽琴,张会轩,何大勇. PBA-PMMA 核-壳增韧剂改性聚碳酸酯的研究[J]. 高分子材料科学与工程,1998(1):98-100.
Wang Liqin, Zhang Huixuan, He Dayong. Study on PBA-PMMA core-shell particles modified polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1998(1):98-100.
- [5] 陆波,李鹏,祁娇,等. 核壳结构丙烯酸酯共聚物的制备及对聚碳酸酯的增韧[J]. 高分子材料科学与工程,2014,30(7):24-30.
Lu Bo, Li Peng, Qi Jiao, et al. Preparation of acrylate copolymer with core-shell structure and toughening of polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(7):24-30.
- [6] 孙树林,童艳玲,邹德音,等. 核壳结构改性剂对 PBT/PC 共混物的增韧作用[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(12):52-55.
Sun Shulin, Tong Yanling, Zou Deyin, et al. Toughening of PBT/PC blends with core-shell modifier[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(12):52-55.
- [7] 于元章,张磊,付忠君,等. PBT/PC 工程塑料低温抗冲改性剂的研制[J]. 塑料工业,2007,35(6):46-49.
Yu Yuanzhang, Zhang Lei, Fu Zhongjun, et al. Preparation of low temperature impact modifier for PBT/PC blend[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(6):46-49.
- [8] 马玫雷,祖碧. PBT/PC 的低温冲击改性研究[J]. 合成材料老化与应用,2019,48(6):19-20,99.
Ma Meilei, Zu Bi. Study on modification of low temperature impact for PBT/PC[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(6):19-20, 99.
- [9] 佟伟,赵体鹏,岑茵,等. 增韧 PC/ 聚酯合金研究[J]. 塑料工业,2020,48(1):36-40.
Tong Wei, Zhao Tipeng, Cen Yin, et al. Study on toughening PC/ polyester blends[J]. China Plastics Industry, 2020, 48(1):36-40.
- [10] 刘富栋,李燕敏,王海玲,等. 新型 PBT/PC 合金低温增韧剂的研制[J]. 塑料工业,2011,39(6):77-81.
Liu Fudong, Li Yanmin, Wang Hailing, et al. Preparation of low temperature toughening agent for PBT/PC blends[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(6):77-81.
- [11] 赵静,姚秀超,吕通建,等. 新型增韧剂对聚碳酸酯的增韧研究[J]. 中国塑料,2013,27(8):38-41.
Zhao Jing, Yao Xiuchao, Lyu Tongjian, et al. Study on toughening of a new flexibilizer on polycarbonate[J]. China Plastics, 2013, 27(8):38-41.
- [12] 闫荣江,陈宇,杨秉新,等. 弹性体改性聚碳酸酯研究[J]. 工程塑料应用,1995,23(3):7-11.
Yan Rongjiang, Chen Yu, Yang Bingxin, et al. Study on polycarbonate modified with elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 1995, 23(3):7-11.
- [13] 吴倩倩,程凤梅,罗义,等. 弹性体 MBS 增韧 PC/ABS 合金[J]. 弹性体,2019,29(6):7-11.
Wu Qianqian, Cheng Fengmei, Luo Yi, et al. PC/ABS alloy toughened by elastomer MBS[J]. China Elastomerics, 2019, 29(6):7-11.
- [14] 邵志新,韩业,张明耀,等. 纳米无机粒子/PC/ASA 复合材料的力学性能与微观结构[J]. 高分子材料科学与工程,2009,25(11):79-82.
Tai Zhixin, Han Ye, Zhang Mingyao, et al. Mechanical properties and morphology of the inorganic nano-particles/PC/ASA composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(11):79-82.
- [15] 王静,揣成智. 有机刚性粒子增韧改性 PC/PET 共混物[J]. 塑料,2015,44(1):7-9.
Wang Jing, Chuai Chengzhi. Toughening modification of PC/PET blend by organic rigid particles[J]. Plastics, 2015, 44(1):7-9.

(上接第 22 页)

- [22] 熊军,孙芳,杜洪光. 丙酮-二正丁胺滴定法测定聚氨酯中的异氰酸酯基[J]. 分析实验室,2007(8):78-81.
Xiong Jun, Sun Fang, Du Hongguang. Determination of isocyanate groups in polyurethane by acetone-di-n-butylamine titration[J]. Analysis Laboratory, 2007(8):78-81.
- [23] Jian X, Hu Y, Zhou W, et al. Self-healing polyurethane based on disulfide bond and hydrogen bond[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 29(1):463-469.
- [24] Yuan H, Ge Z, Chen S, et al. Effect of Diisocyanate on pyridine containing shape memory polyurethanes based on N, N-bis(2-hydroxyethyl) isonicotinamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(17):40 721.
- [25] Chattopadhyay D, Raju K. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(4):352-418.
- [26] 伍梅银,杜鹏飞,郑震,等. 基于热可逆 Diels-Alder 反应的聚氨酯热熔胶的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(11):1-5.
Wu Meiyin, Du Pengfei, Zheng Zhen, et al. Synthesis and properties of polyurethane hot melt adhesive based on thermally reversible Diels-Alder reaction[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(11):1-5.