

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.028

# 耐紫外聚氨酯研究进展

田玉,黄高尚,黄淼铭,刘浩,刘文涛,何素芹

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450000)

**摘要:** 针对聚氨酯在紫外线照射下易老化黄变的问题,介绍了几种可以提高聚氨酯耐紫外性能的方法和改性添加剂,综述了提高聚氨酯耐紫外老化能力的研究进展。分析表明,通过调整合成聚氨酯的软硬段及比例、在聚氨酯中加入有机类添加剂、纳米功能填料及天然高分子等,聚氨酯的耐紫外性能被大大提高,在户外环境下其耐老化黄变能力显著增强。研究结果对推广聚氨酯在交通运输、航空航天等领域的应用,延长聚氨酯产品的使用寿命具有一定的实践意义。

**关键词:** 聚氨酯;耐紫外性能;软硬段比例;有机类添加剂;纳米功能填料;天然高分子

**中图分类号:** TQ327.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0175-06

## Research Progress of UV Resistant Polyurethane

Tian Yu, Huang Gaoshang, Huang Miaoming, Liu Hao, Liu Wentao, He Suqin

(School of materials science and engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450000, China)

**Abstract :** In response to the problem that polyurethane is easy to aging and yellowing under ultraviolet irradiation, several methods and modified additives that can improve the UV resistance of polyurethane were introduced, and the research progress of improving the UV aging resistance of polyurethane was summarized. The analysis shows that by adjusting the soft and hard segments and proportion of synthetic polyurethane, adding organic additives, nano functional fillers and natural polymers into polyurethane, the UV resistance of polyurethane is greatly improved, and its aging and yellowing resistance is significantly enhanced in outdoor environment. The research results have certain practical significance for popularizing the application of polyurethane in transportation, aerospace and other fields and prolonging the service life of polyurethane products.

**Keywords :** polyurethane ; UV resistance ; proportion of soft and hard segments ; organic additives ; nano functional filler ; natural polymer

作为一种典型的嵌段共聚物,聚氨酯(PUR)由硬段(异氰酸酯)和软段(长链聚合物)两部分组成。不混溶的硬段和软段可以通过 N—H 和 C—O 之间的氢键进行连接<sup>[1]</sup>。长柔性软段主要控制 PUR 的低温性能、耐溶剂性能和耐候性能,而异氰酸酯的类型主要决定了 PUR 的力学性能。软段主要包括三种类型,即端羟基的聚酯、聚醚或聚碳酸酯。因 PUR 独特的化学结构,它具有优异的耐磨性、耐腐蚀性、耐久性、耐候性和韧性<sup>[2]</sup>,可作为涂料、粘合剂、道路材料、泡沫型材料制品、合成革、弹性纤维制品等广泛应用于汽车生产、交通运输、服装、石油化工、航天工程等众多领域<sup>[3]</sup>。但是,常用的 PUR 在紫外线照射下易发生老化降解、黄变、龟

裂,严重影响产品的外观和使用,因此需要提高其耐紫外性能。目前改善 PUR 耐紫外性能的方法主要有调节 PUR 软硬段的结构及比例、在 PUR 中加入有机类添加剂、纳米功能填料及天然高分子等助剂。

笔者将从四个方面综述提高 PUR 耐紫外性能的方法,为相关科研工作者提供参考。

### 1 调节软硬段结构及比例

紫外线照射会破坏 PUR 的分子结构使其降解,产生酰亚胺结构,加深 PUR 产品的颜色,同时导致 C—N 和 C—O 键的断裂,产品的表面产生明显的龟裂现象,严重影响产品的力学性能和物化性能。但 PUR 的种类很多,结构复杂,

通信作者:黄淼铭,博士,副教授,主要研究方向为智能高分子复合材料的结构与性能

收稿日期:2022-04-11

引用格式:田玉,黄高尚,黄淼铭,等.耐紫外聚氨酯研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(7):175-180.

Tian Yu, Huang Gaoshang, Huang Miaoming, et al. Research progress of UV resistant polyurethane[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):175-180.

其耐紫外老化的能力不同,因此研究不同软硬段结构及比例对 PUR 耐紫外老化性能的影响规律,并揭示其影响机理可以为 PUR 的工程应用奠定基础。

洪斌等<sup>[4]</sup>以不同比例的多元醇和异氰酸酯为原料,分别合成了 PUR-I 和 PUR-II(PUR-II 的硬段含量更低),利用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FTIR)以及拉伸性能测试来分析老化前后 PUR 的微观结构与宏观性能变化,并揭示其紫外老化机理。研究表明,随着紫外线照射时间的延长, PUR 的断裂伸长率和拉伸强度出现先上升,后下降,最后趋于稳定的趋势,但其拉伸弹性模量逐渐升高。通过 PUR-I 和 PUR-II 拉伸弹性模量的对比,可以看出较高的硬段含量会提高 PUR 的力学性能和耐老化性能。软段含量较高的 PUR 对紫外线辐照更敏感,力学性能下降更明显。弹性体中硬段含量越高,其玻璃化转变温度越高,断裂伸长率越低,耐紫外性能越强<sup>[5]</sup>。因此,硬段含量的适当增加可以提高 PUR 的耐紫外性能。

刘凉冰<sup>[6]</sup>研究了软硬段组成及含量对 PUR 紫外线稳定性的影响规律。对于硬段均为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)-1,4-丁二醇(BDO)的 PUR,使用老化仪照射 672 h 后,软段为聚己二酸丁二醇酯(PBA)的 PUR 的拉伸强度保留率最高,而软段为聚四甲撑醚二醇(PTMG)的 PUR 的拉伸强度保留率最低。说明相比于聚酯型 PUR,聚醚型 PUR 的耐紫外性能更强。另外,二异氰酸酯的类型能够影响硬段的结构,进而影响 PUR 的紫外线稳定性。研究表明,当 PUR 的硬段为脂肪族异氰酸酯时,其光稳定性明显高于硬段为芳香族异氰酸酯的 PUR。如表 1 所示,老化 300 h 后,硬段为氢化苯基甲烷二异氰酸酯( $H_{12}$ MDI)的 PUR 弹性体的拉伸强度保留率和断裂伸长率保留率明显高于硬段为 MDI 的 PUR。此外,硬段含量对于 PUR 的紫外线稳定性也有明显的影响。因此在合成耐紫外线型 PUR 时,可以采用适当的软硬段的结构及比例。

表 1 二异氰酸酯类型对 PUR 弹性体紫外线稳定性的影响

| 种类           | 老化时间/h | 拉伸强度保留率/% | 伸长率保留率/% |
|--------------|--------|-----------|----------|
| MDI          | 0      | 100       | 100      |
| MDI          | 300    | 46        | 3        |
| $H_{12}$ MDI | 0      | 100       | 100      |
| $H_{12}$ MDI | 300    | 55        | 84       |

Das 等<sup>[7]</sup>以生物基蓖麻油或酯交换蓖麻油、棕榈油基异氰酸酯及 DBO 为原料成功合成了绿色 PUR,其中酯交换蓖麻油是由不同物质的量之比的季戊四醇(PE)与蓖麻油(CO)进行酯交换反应制备的。由于氨基甲酸酯基团的断链,以生物基蓖麻油为软段的 PUR 在紫外线照射 250 h 后化学结构发生显著变化,而以酯交换蓖麻油为软段的 PUR 由于具有较高的交联度而表现出更好的耐紫外性能,在紫外线照射

750 h 后才会发生降解。

史亚鹏等<sup>[8]</sup>以 2,2-二羟甲基丁醇(TMP)、二羟基聚醚(PPG)、3-异氰酸酯基亚甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(IPDI)和二羟甲基丁酸(DMBA)等为原料,利用自乳化法合成水性 PUR 交联剂。通过调整—NCO/—OH 的物质的量之比得到一系列 PUR 乳液,并对体系的性能进行表征。研究发现,当—NCO/—OH 的物质的量之比为 1.6 时,体系的综合性能(包括成膜性能、乳液稳定性及耐水性能)良好,且当其应用于棉织物的耐久处理时,棉织物显示出良好的耐紫外性能。

## 2 有机类添加剂改性

紫外线吸收剂、自由基链封闭剂及受阻胺光稳定剂(HALS)等有机类添加剂可显著提高 PUR 的耐紫外老化性能,其中自由基链封闭剂和受阻胺光稳定剂均属于抗氧化剂。紫外线吸收剂会吸收紫外线能量,同时把吸收的能量转化为热能耗散出去,因此 PUR 光氧化降解的速率显著降低。按照紫外线吸收剂的化学结构进行分类,可分为二苯甲酮类、水杨酸酯类、三嗪类及苯并三嗪类。自由基链封闭剂可利用其自身的氢原子与 PUR 老化降解过程中产生的自由基反应,生成稳定化合物(主要包括受阻酚类和芳香族仲胺类)。HALS 本身不吸收紫外线,但在有氧环境下被紫外线照射后以氮氧自由基( $NO\cdot$ )的形式存在(本身被氧化)。稳定的氮氧自由基能够捕获 PUR 降解产生的烷基自由基,从而抑制 PUR 光氧化反应,且其本身还可以不断再生。

刘凉冰<sup>[6]</sup>研究了紫外线吸收剂对 PUR 耐紫外性能的影响。研究发现,添加紫外线吸收剂的体系比未添加的体系更加稳定,其具体表现为拉伸强度保留率和断裂伸长率均有所提高。如表 2 所示,将聚醚型 PUR 弹性体在氙灯下照射 600 h 后,紫外线吸收剂单独使用以及受阻胺并用都能使 PUR 的黄度指数明显降低。Xu 等<sup>[9]</sup>通过研究不同浓度的紫外线吸收剂对 PUR/聚丙烯腈(PAN)/二氧化钛( $TiO_2$ )复合体系的影响发现,紫外线吸收剂可以明显提高复合体系的强度和断裂伸长率,且当紫外线吸收剂的质量分数为 0.5% 时,体系性能最佳,耐紫线性性能最强。因此,紫外线吸收剂可以显著提高 PUR 的耐紫外性能。

表 2 聚醚型 PUR 弹性体的光稳定性

| 稳定剂                               | 黄度指数 |
|-----------------------------------|------|
| 无                                 | 50   |
| Tinuvin751                        | 35   |
| Tinuvin751+Tinuvin765             | 32   |
| Tinuvin751+Tinuvin765+Irganox1135 | 26   |

注: Tinuvin751 为 2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚; Tinuvin765 为癸二酸双(1,2,2,6,6-戊甲基-4-哌啶基)酯; Irganox1135 为 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛酯

黄万里等<sup>[10]</sup>研究了抗氧剂、紫外线吸收剂等稳定剂对

PUR 耐黄变性能和力学性能的影响,并分析了 PUR 老化的机理。研究表明,与纯 PUR 相比,在 PUR 中添加苯并三唑类紫外线吸收剂或位阻酚类抗氧剂时,其黄变程度明显降低。不过,当在 PUR 中同时添加紫外线吸收剂和抗氧剂时,其黄变程度更低。适量的稳定剂可有效减慢 PUR 的光老化速度,当稳定剂的质量分数为 1.5% 时, PUR 的耐黄变性能最高,且拉伸强度、黏度及断裂伸长率等其他性能受影响较小。吴炳峰等<sup>[11]</sup>发现,当添加到 PUR 材料中的抗氧剂、自由基捕获剂及紫外线吸收剂的质量配比为 1:2:4 时,材料的黄变程度最小,综合性能最好。在 PUR 材料中加入抗氧剂和紫外线吸收剂等稳定剂,可明显提高 PUR 材料的耐紫外性能。

Patti 等<sup>[12]</sup>通过浸渍法将添加了不同紫外线稳定剂(有机紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂)的水性 PUR 分散体(WPUD)应用于聚酯(PET)基织物上,研究了在紫外线照射前后对原始材料的刺穿性和耐水性的影响。对于紫外线照射后的 WPUD/PET 样品,当样品中只含有紫外光稳定剂时,其力学性能损失 28%;当在 WPUD 中同时引入紫外线有机吸收剂和交联剂时,力学性能的损失降低为 22%。阎利民等<sup>[13]</sup>研究发现,在紫外线照射 600 h 后,单独使用一种光稳定剂的 PUR 的黄变程度稍低于纯 PUR,而同时使用多种光稳定剂时,复合材料的黄变程度最低,耐紫外性能最优。因此,紫外线吸收剂和多种光稳定剂的加入可有效提高 PUR 的耐紫外性能。

Gao 等<sup>[14]</sup>研究了紫外线吸收剂和紫外光稳定剂对 PUR 的耐紫外老化性能的影响。研究发现,经过 35 d 的老化试验后,与纯 PUR 相比,加入紫外线吸收剂和紫外光稳定剂的 PUR 复合材料的弯曲弹性模量保留率明显提高,且当紫外线吸收剂与紫外光稳定剂的质量比为 1:1,添加剂质量分数为 PUR 的 0.275% 时,复合材料的弯曲模量保留率最高。说明紫外线吸收剂和紫外光稳定剂复配使用可以显著提高 PUR 的耐紫外性能。

Wang 等<sup>[15]</sup>在 PUR 基体中分别加入抗氧化剂 1010 和由紫外线吸收剂和 HALS 组成的复合稳定剂,研究了抗氧化剂、紫外线吸收剂和 HALS 对 PUR 耐紫外性能的影响。研究发现,当老化时间超过 60 h 后,纯 PUR 膜的光氧化指数(PI)随着老化时间的增加而迅速增加,而加入抗氧化剂和复合稳定剂的 PUR 膜的 PI 增加非常缓慢,尤其是加入抗氧化剂的 PUR 薄膜。当老化时间达到 200 h 时,加入复合稳定剂的 PUR 膜的 PI 为 9.01,明显低于纯 PUR 膜的 26.05,说明复合添加剂能够屏蔽和吸收紫外线,阻碍 PUR 的老化。而加入抗氧化剂的 PUR 薄膜的 PI 最低,为 5.47,说明抗氧化剂 1010 能显著延缓 PUR 在紫外环境下的降解和老化过

程。另外,随着老化时间的延长,加入抗氧化剂的 PUR 薄膜的耐黄变性能明显优于纯 PUR,说明抗氧化剂 1010 可以有效提高 PUR 薄膜的耐黄变性能,其可能的原因是该抗氧化剂可以有效抑制或降低大分子的热氧化和光氧化速率,延缓 PUR 的降解。林昌庆<sup>[16]</sup>研究了抗氧化剂(GA80)对水性 PUR 膜的耐黄变性能的影响。在紫外灯照射 25 h 时,发现水性 PUR 的黄变指数随 GA80 添加量的增加而逐渐下降,且在紫外线照射条件下,GA80 的添加量越多,复合材料达到相同黄变指数所用的时间越长。证明抗氧化剂可显著提高 PUR 的耐紫外性能。

### 3 纳米功能填料改性

纳米功能填料因其化学结构决定了其优良的耐候性和耐光性,且无毒无味、耐紫外线性性能和稳定性良好,在聚合物材料的耐紫外吸收领域具有广阔的应用前景。纳米功能填料主要包括有机纳米填料、金属氧化物纳米填料以及无机非金属氧化物纳米填料等。目前一般通过在聚合物中添加具有耐紫外性能的纳米填料赋予其优异的耐紫外性能。

徐文卿等<sup>[17]</sup>通过原位聚合法得到了水性 PUR/聚多巴胺(PDA)复合体系,系统考察了 PDA 粒子对水性 PUR 耐紫外老化性能的影响。研究表明,PDA 的加入可明显降低水性 PUR 的光老化速率,其主要原因是 PDA 可吸收紫外线及捕获自由基。研究发现,在未受到紫外线辐照时,纯水性 PUR 和水性 PUR/PDA 复合材料的表面均没有裂纹;经紫外线辐照后,纯水性 PUR 的表面产生明显的裂纹,且裂纹数量随辐照时间增加而增加,而水性 PUR/PDA 复合材料表面裂纹的深度、宽度以及数量均显著降低。由此可知,在水性 PUR 中加入 PDA 粒子可有效缓解紫外线照射后材料中裂纹的出现。

胡津昕等<sup>[18]</sup>以 PUR、乙醇、四正丁醇钛、N,N-二乙基胺为原料,采用原位法合成了 PUR/TiO<sub>2</sub> 复合材料。将纯 PUR 和 PUR/TiO<sub>2</sub> 水分散聚合物进行紫外光谱的测定。在 258 nm 左右的紫外光谱区, PUR 的吸收峰较强,而添加了 TiO<sub>2</sub> 的 PUR 在 200~350 nm 的紫外光谱区存在明显的吸收峰,且其紫外线吸收率接近 0.8。TiO<sub>2</sub> 的反射率+吸收率=1(透过率为零),说明纳米 TiO<sub>2</sub> 可以有效吸收紫外线<sup>[19]</sup>。证明此复合材料可以作为紫外吸收材料使用。因此, TiO<sub>2</sub> 具有优良的紫外线屏蔽性能,将其用于改性室外 PUR 材料时,材料的使用寿命将显著延长。

Wang 等<sup>[20]</sup>采用 TiO<sub>2</sub>/木质素(QAL)杂化复合粒子对水性 PUR 进行掺杂改性,该复合粒子在 PUR 中具有良好的界面相容性和分散性,协同增强 PUR 的紫外吸收性能。分析紫外吸收光谱可知,含有 TiO<sub>2</sub> 的 PUR 紫外吸收强度较高,主要原因是 TiO<sub>2</sub> 中的电子实现了价带到导电带的转变,并

将吸收的能量转化为危害较小的其它能量释放,从而起到了屏蔽紫外线的作用<sup>[21]</sup>。

Fang等<sup>[22]</sup>成功制备了一种新型的超支链 PUR/ 纳米 TiO<sub>2</sub> 水性施胶剂。通过紫外-可见分光光度计对施胶剂进行表征发现,施胶剂在 250~300 nm 之间表现出强烈的紫外吸收,这主要是因为纳米 TiO<sub>2</sub> 在超支链 PUR 上均匀接枝,导致材料的耐紫外吸收能力显著增强。另外,研究发现,相比于纯环氧树脂 (E51)/PUR, 含有质量分数为 0.8% 的 TiO<sub>2</sub> 的 E51/PUR 膜的紫外吸收带更宽,其耐紫外性能更强,证明纳米 TiO<sub>2</sub> 可以有效吸收紫外线<sup>[23]</sup>。

夏侯国论等<sup>[24]</sup>制备了不同四针状 ZnO 含量的 PUR 复合材料,并研究了其耐紫外性能和耐老化性能。研究发现,在波长为 200~360 nm 的范围内,纯 PUR 和 ZnO 质量分数分别为 1% 与 3% 的复合材料的透光率均为 0,而在波长为 360 nm 以上的范围内,复合材料的透光率明显低于纯 PUR。这一现象表明 ZnO 可以有效屏蔽紫外线,显著改善了 PUR 的耐紫外老化性能。在 ZnO 质量分数不超过 7% 时,复合材料的力学性能降低幅度随着 ZnO 质量分数的增加而不断减小,一旦 ZnO 含量超过该值时,降低幅度稍有增加。此现象的主要原因是 ZnO 能起到吸收紫外线的作用,显著降低紫外线对 PUR 材料的伤害,但是当 ZnO 在 PUR 材料中添加量较高时,易出现团聚现象,导致其耐紫外性能降低。因此,当选择适当含量的 ZnO 改性 PUR 时,才能有效提高材料的耐紫外性能。

Chen等<sup>[25]</sup>研究了改性 ZnO 纳米颗粒在 PUR 树脂基体中的分散性和耐紫外性能。研究发现,与纯 PUR 相比, ZnO 纳米颗粒的加入显著提高了 PUR 的吸光度。在 400~800 nm 的紫外-可见光范围内,纯 PUR 没有紫外吸收。然而,加入 ZnO 后 PUR 树脂基体紫外吸光度随 ZnO 质量分数的增加而增大。经过纳米 ZnO 改性后 PUR 的耐紫外性能显著提高,大大延长了其在紫外线环境下的使用寿命。Lee<sup>[26]</sup>开发了 PUR/ZnO 纳米复合纤维网的层状织物体系,以提高耐紫外线功能。在最佳纺丝条件下,将 PUR/ZnO 纳米复合纤维直接电纺丝到棉基材上,形成层状织物体系。研究表明,静电纺丝 PUR/ZnO 纳米复合纤维网对长波紫外线区 (UVA) 和中波紫外线 (UVB) 的紫外传输均显著降低,且在此区域,层状织物体系的紫外阻挡能力随着复合纤维网电纺丝网面积密度的增加而增大。未改性织物的初始紫外线防护系数 (UPF) 值为 3,而含质量分数为 1% 的 ZnO 纳米颗粒的复合纤维网的 UPF 值在 50 以上。证明 PUR/ZnO 纳米复合纤维网可以有效阻挡紫外线。

杨静新等<sup>[27]</sup>以 PUR 和纳米 ZnO 为原料,制备功能整理剂,研究其耐紫外性能。该研究发现,改性前和分别经质

量分数为 2%,10% 纳米 ZnO 功能整理剂改性后棉织物的耐紫外线透过率有明显的区别。在 250~450 nm 范围,与未改性织物相比,经过纳米 ZnO 整理剂改性后,棉织物的紫外线透过率显著降低,耐紫外老化效果明显,且纳米 ZnO 用量越高, PUR/ 纳米 ZnO 功能整理剂耐紫外老化性能越显著。Adak等<sup>[28]</sup>研究了两种不同晶相的 TiO<sub>2</sub> 与 ZnO 纳米颗粒组合对 PUR 薄膜耐候性的影响。研究发现,在 ZnO 存在的情况下,与锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 负载的 PUR 薄膜对比,金红石相 TiO<sub>2</sub> 负载的 PUR 薄膜表现出更好的耐候性。这是因为 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒中的金红石相和 ZnO 纳米颗粒具有协同效应,能够共同提高 PUR 膜的耐候性。

Nhiem等<sup>[29]</sup>以硝酸铈、三氯化钛和聚乙烯醇为原料,采用凝胶燃烧法合成了不同浓度的纳米混合氧化物 CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 并分散于 PUR 基体中。研究发现,在紫外线照射下, CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒的浓度越高, PUR 薄膜越稳定,且复合材料的色差 ( $\Delta E$ ) 较小。在紫外线照射 400 h 后,复合材料的 FTIR 几乎没有变化,这是因为纳米颗粒 CeO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 可以吸收一定量的紫外线。Saadat-Monfared等<sup>[30]</sup>研究发现,纯 PUR 的透光率为 90%,而 PUR/ 纳米 CeO<sub>2</sub> 薄膜的透光率在 85% 以上,表明纳米 CeO<sub>2</sub> 对 PUR 的透明度没有不利影响。含质量分数 1.44 % 的纳米 CeO<sub>2</sub> 的 PUR 膜可以在 UVB 区吸收 92.5% 的紫外线,在 UVA 区吸收 67% 的紫外线,证明纳米 CeO<sub>2</sub> 是一种较强的紫外线吸收剂。由透射率光谱可知,复合薄膜样品甚至在紫外线照射 700 h 后仍可吸收 80% 的 UVB 和 50% 的 UVA 紫外线。由此可知, CeO<sub>2</sub> 可以有效提高 PUR 的耐紫外性能。

Dao等<sup>[31]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了 CeO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆的 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,研究其对 PUR 薄膜耐紫外性能的影响。研究发现,在长时间的紫外线照射下,未添加该纳米颗粒的 PUR 薄膜颜色逐渐变黄,而添加纳米颗粒后 PUR 薄膜的颜色偏差较低。说明该纳米颗粒可以有效提高 PUR 薄膜的抗老化能力,具有良好的耐紫外性能。

Ding等<sup>[32]</sup>通过酰胺化反应和低温沉淀法制备了 SiO<sub>2</sub>/4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 功能化氧化石墨烯 (GO) 纳米复合材料用于提高 PUR 的耐紫外老化性能。SiO<sub>2</sub> 可以有效反射紫外线,添加到 PUR 中作为屏障,可以减少紫外线造成的损害。GO/ 聚合物纳米复合材料可以解决纳米粒子与 PUR 之间的界面力问题<sup>[31]</sup>。与纯 PUR 相比,当 SiO<sub>2</sub>/DDM-GO 质量分数为 0.5% 时, PUR 复合材料的拉伸强度提高了 41%,达到 94.6 MPa。当质量分数超过 0.5% 时,纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率逐渐降低。PUR 复合材料的透光率比纯 PUR 低,特别是在 UVA 和 UVB 区域,随着 SiO<sub>2</sub>/DDM-GO 含量的增加,透光率逐渐降低。当 SiO<sub>2</sub>/

DDM-GO 的质量分数仅为 2% 时,复合材料的屏蔽效率可从纯 PUR 的 79.25% 提升至 95.21%,这是因为  $\text{SiO}_2$  对紫外光的反射和 GO 薄片层对入射紫外线的强吸收保护了 PUR 的内部结构。

Mirafab 等<sup>[33]</sup>在最佳条件下合成了 GO/偶氮(AZO)染料复合材料,将其加入 PUR 基体中,结果发现 PUR 的耐久性和抗降解性显著提高。GO/AZO 染料综合了有机紫外线吸收剂和无机紫外线吸收剂的特点,且避免了两者的缺陷,其本身具有良好的疏水性可以弥补 PUR 因交联密度低受潮的缺点。在紫外线分别照射 200 h 和 450 h 后,空白样品的  $\Delta E$  分别达到 7.8 和 8.7,较高的  $\Delta E$  值清晰地反映了 PUR 暴露于紫外线后的显著黄变,而加入 GO/AZO 纳米片后 PUR 复合材料的  $\Delta E$  值分别为 1.8 与 2.05。显著降低的  $\Delta E$  值证明 GO/AZO 可以有效提高 PUR 的耐久性抗光降解能力。除此之外,加入 GO/AZO 纳米颗粒后 PUR 复合材料的力学性能损失和透光率显著降低,表面粗糙度增加的程度较小,其主要原因是 GO/AZO 纳米颗粒可以通过吸收或散射紫外线来降低 PUR 的降解率,以上研究结果表明 GO/AZO 纳米片是一种有效的紫外线吸收剂。

#### 4 天然高分子改性

天然高分子材料是广泛存在于自然界中的大分子有机化合物,来源丰富,且具有可再生性、安全性及经济性等诸多优点,有益于实现可持续发展与循环利用,在医用材料、工业等诸多领域具有广阔的应用前景<sup>[34]</sup>。由于天然高分子具有多种功能基团,在高分子领域具有重要的应用价值,在提高 PUR 的耐紫外性能方面尤为显著。

张浩等<sup>[35]</sup>以 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS)改性的纳米结晶纤维素(NCC)为添加剂,合成了一系列水性 PUR/NCC 复合材料。通过对比复合材料的黄变程度、磨损量可知,加入 NCC 后复合材料的结构稳定性增强,耐黄变和耐磨损性能进一步提高,说明 NCC 的添加可明显改善水性 PUR 基材的耐紫外老化性能。Viscusi 等<sup>[36]</sup>报道了尿素水解法制备纤维素层双氢氧化物(LDH)的工艺,并将纤维素/LDH 作为 PUR 复合材料的混合强化体,研究复合材料的耐紫外性能。研究发现,在 280 ~ 700 nm 范围内,纤维素含量越高,复合材料的阻光性越高,在接近零的紫外范围内传输阻力越高。含纤维素的 PUR 复合材料具有较高的紫外阻挡效率,说明纤维素可以显著提高 PUR 的耐紫外性能。

符方宝等<sup>[37]</sup>通过沉淀法以季铵化木质素(QAL)、NaOH 和乙酸锌为原料合成了不同 QAL 负载量的 QAL/ZnO 复合材料。研究发现,与水性 PUR 相比,水性 PUR/QAL/ZnO 复合薄膜在 300 ~ 400 nm 紫外吸收区域的紫外透过率显著下降。同时,水性 PUR/QAL/ZnO 复合薄膜的 UPF

值远远高于水性 PUR-ZnO 复合薄膜,其中水性 PUR/QAL/ZnO-2.0 (制备的 QAL/ZnO 中加入 NaOH 的质量为 2.0 g) 的 UPF 值达到 38.55,紫外屏蔽性能达到最佳。经 192 h 紫外线照射后,与水性 PUR-ZnO-2.0 复合薄膜相比,水性 PUR/QAL/ZnO-2.0 复合薄膜断裂伸长率和断裂拉伸强度均处于较高水平。因此, QAL 可以明显提高水性 PUR 薄膜的紫外屏蔽性能。

Li 等<sup>[38]</sup>以 QAL 大分子作为聚羟基结构的原料,合成了 PUR 大分子。研究发现,样品在含紫外线的 360 ~ 400 nm 波段的透光率随 QAL 的增加而显著减小。加入质量分数为 8% 的乙酸木质素微球后, QAL 防晒霜的 SPF 值高达 87.2,其防晒性能远高于商用防晒霜<sup>[39]</sup>。表明 QAL 具有优良的耐紫外性能,且 QAL 基 PUR 与织物具有良好的结合力,这为 QAL 基 PUR 在耐紫外纺织品和防晒领域中的应用提供了可能。

Wang 等<sup>[40]</sup>通过原位合成法以改性后的 QAL 和 ZnO 为原料,合成了 QAL/ZnO 复合材料,以提高 PUR 的耐紫外性能和力学性能。研究发现,纯 PUR 在 300 ~ 400 nm 范围内的屏蔽能力较差,但是随着 ZnO 的加入,薄膜的紫外透光率逐渐降低。与仅添加 ZnO 相比,加入 QAL/ZnO 后 PUR 薄膜的紫外透射率降低得更明显。且 QAL/ZnO 在 PUR 中具有较好的界面相容性和良好的分散性,有助于提高其力学性能。紫外线照射 192 h 后, PUR/ZnO 薄膜的拉伸强度从  $(21.69 \pm 1.23)$  MPa 下降到  $(12.46 \pm 1.18)$  MPa, PUR/ZnO 薄膜的断裂伸长率从  $(370.9 \pm 7.3)\%$  下降到  $(289.5 \pm 6.3)\%$ 。而 PUR/QAL/ZnO 薄膜样品的拉伸强度和断裂伸长率分别保持在  $(23.81 \pm 1.17)$  MPa 和  $(354.9 \pm 8.3)\%$ ,远高于纯 PUR 和 PUR/ZnO 薄膜。以上结果表明,所制备的 QAL/ZnO 复合材料可以在 PUR 薄膜中作为一种有效的紫外线保护剂。

Maria 等<sup>[41]</sup>利用异氰酸酯、乙氧基化椰烷基胺和植物单宁的混合物合成了 PUR 泡沫。植物单宁是一种黄曲霉素类天然多酚化合物,主要用于提高 PUR 泡沫塑料耐紫外线辐射的稳定性。将样品置于 300 ~ 800 nm 的紫外线辐照下 3 ~ 4 h 后发现,单宁可有效降低 PUR 泡沫的黄变程度。研究表明,PUR 的降解与单宁含量成反比关系,单宁含量越高, PUR 泡沫的耐紫外能力越强。

#### 5 结语

随着近代工业的发展,环境问题成为大家关注的热点。由于各种氯化物的使用,臭氧层不断遭到破坏,导致照射到地面的紫外线增强。过强的紫外线会严重损害人的皮肤以及加速各种聚合物制品的老化速度,因此研究耐紫外材料刻不容缓。PUR 材料由于其独特的化学结构,具备一定的耐紫外性能,但传统的 PUR 材料耐紫外的能力有限,因此,

通过对 PUR 软硬段结构及比例、在 PUR 中加入有机类添加剂、纳米功能填料及天然高分子的进一步研究, PUR 的耐紫外性能逐渐提高,人们对 PUR 产品的性能品质也逐渐认可。但其中也面临诸多问题,例如部分填料的毒性、易团聚性质、与 PUR 的结合力等问题,依然是未来 PUR 产品应用中需要弥补的缺陷。随着国民经济与技术的发展,相信开展此类的工作也会越来越多, PUR 的应用会更加广泛。

#### 参考文献:

- [1] Dong F, et al. Progress in Organic Coatings, 2018, 114:58–67.
- [2] Sur S H, et al. International Journal of Polymer Science, 2018. DOI:10.1155/2018/7370852.
- [3] 周成飞. 聚氨酯工业, 2003(2):5–7.  
Zhou Chengfei. Polyurethane Industry, 2003(2):5–7.
- [4] 洪斌, 等. 中国公路学报, 2020, 33(10):240–253.  
Hong Bin, et al. China Highway Journal, 2020, 33(10):240–253.
- [5] Bajsic E G, et al. Polymer Degradation & Stability, 1996, 52(3):223–233.
- [6] 刘凉冰. 弹性体, 2001(1):13–17.  
Liu Liangbing. Elastomer, 2001(1):13–17.
- [7] Das S, et al. Korean Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(2):523–538.
- [8] 史亚鹏, 等. 水性聚氨酯无醛交联剂的合成及应用[J]. 印染, 2012, 38(24): 10–14, 36.  
Shi Yapeng, et al. Synthesis and application of waterborne polyurethane aldehyde free crosslinking agent. Printing and Dyeing, 2012, 38(24): 10–14, 36.
- [9] Xu Y, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 508:508–516.
- [10] 黄万里. 安徽化工, 2010, 36(3):44–46.  
Huang Wanli. Anhui Chemical Industry, 2010, 36(3):44–46.
- [11] 吴炳峰, 等. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(3):30–32.  
Wu Bingfeng, et al. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2007, 5(3):30–32.
- [12] Patti A, et al. Polymers, 2020, 12(1). DOI:10.3390/polym-12010015.
- [13] 阎利民, 等. 聚氨酯工业, 2010, 25(3):30–33.  
Yan Limin, et al. Polyurethane Industry, 2010, 25(3):30–33.
- [14] Gao J C, et al. Electric Power Systems Research, 2021, 191. DOI:10.1016/j.epsr.2020.106880
- [15] Wang H, et al. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014(4):1–7.
- [16] 林昌庆. 中国皮革, 2020, 49(5): 29–35, 42.  
Lin Changqing. Chinese Leather, 2020, 49(5): 29–35, 42.
- [17] 徐文卿, 等. 高分子学报, 2019, 50(7):710–720.  
Xu Wenqing, et al. Journal of Polymer, 2019, 50(7):710–720.
- [18] 胡津昕, 等. 绿色建筑, 2004(3):8–12.  
Hu Jinxin, et al. Green Building, 2004(3):8–12.
- [19] 钱建华, 等. 浙江工程学院学报, 2001(2):3–6.  
Qian Jianhua, et al. Journal of Zhejiang Institute of Engineering, 2001(2):3–6.
- [20] Wang H, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 150:371–379.
- [21] 董峰亮, 等. 化学建材, 2003(5):42–43.  
Dong Fengliang, et al. Chemical Building Materials, 2003(5):42–43.
- [22] Fang L, et al. Composites Communications, 2021(23):100 591. DOI:10.1016/j.coco.2020.100591.
- [23] 王升文. 化工新型材料, 2019, 47(12): 54–56+61.  
Wang Shengwen. New Chemical Materials, 2019, 47(12): 54–56, 61.
- [24] 夏侯国论, 等. 广州城市职业学院学报, 2016, 10(4):19–25.  
Xiahou Guolun, et al. Journal of Guangzhou City Vocational College, 2016, 10(4):19–25.
- [25] Chen H, et al. Polymer Composites, 2014, 35(2):237–244.
- [26] Lee S. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 114(6):3 652–3 658.
- [27] 张瑞萍, 等. 南通大学学报: 自然科学版, 2006(3):89–92.  
Zhang Ruiping, et al. Journal of Nantong University: Natural Science Edition, 2006(3):89–92.
- [28] Adak B, et al. Journal of Materials Science, 2019, 54(19):12 698–12 712.
- [29] Nhiem D N, et al. Advances in Mechanical Engineering, 2018, 10(12). DOI:10.1177/1687814018816770.
- [30] Saadat-Monfared A, et al. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2012, 408:64–70.
- [31] Dao N N, et al. Journal of Polymer Research, 2021, 28(4). DOI:10.1007/s10965-021-02487-0.
- [32] Ding G X, et al. Polymers, 2021, 13(23). DOI: 10.3390/polym13234220.
- [33] Mirafteb R, et al. Chemical Engineering Journal, 2017, 321:159–174.
- [34] 汪恽翔, 等. 高分子通报, 2008(7):66–76.  
Wang Yixiang, et al. Polymer Bulletin, 2008(7):66–76.
- [35] 张浩, 等. 聚氨酯工业, 2016, 31(5):14–17.  
Zhang Hao, et al. Polyurethane Industry, 2016, 31(5):14–17.
- [36] Viscusi G, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2022. DOI:10.1002/pat.5684.
- [37] 符方宝, 等. 高等学校化学学报, 2018, 39(10):2 335–2 342.  
Fu Fangbao, et al. Journal of Chemistry of Colleges and Universities, 2018, 39(10):2 335–2 342.
- [38] Li X X, et al. European Polymer Journal, 2021, 159. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110763.
- [39] Zhang H, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(31):13 858–13 867.
- [40] Wang H, et al. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3):3 696–3705.
- [41] Maria, et al. Polymers, 2019, 11(3). DOI: 10.3390/polym11030480.

## 请 订 阅 塑 料 专 业 书 籍

您可通过邮局或银行汇款向杂志社订阅塑料专业书籍(订价中均已含书价 10% 的挂号邮费),欲订阅更多书籍,请联系杂志社。汇款时请注明书籍代号、名称、订购册数、金额、收件人、邮编及详细地址。如需发票,请电话告知。

### 邮局汇款:

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031

单位:《工程塑料应用》杂志社

电话:0531-85878223

### 银行汇款:

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

| 代号   | 书 名                     | 出版时间    | 订价 / 元 | 订购册数 |
|------|-------------------------|---------|--------|------|
| S408 | 高分子材料手册(上、下册)           | 2009    | 407    |      |
| S555 | 无机非金属材料手册(上、下册)         | 2009    | 330    |      |
| S573 | 注射成型技术基础                | 2014    | 218    |      |
| S621 | 天然高分子基新材料丛书——纤维素科学与材料   | 2015    | 185    |      |
| S428 | 有机硅产品合成工艺及应用(第 2 版)     | 2010    | 185    |      |
| S386 | 阻燃塑料手册                  | 2008    | 174    |      |
| S650 | 高分子材料剖析实用手册             | 2016    | 163    |      |
| S644 | 玻璃钢原材料手册                | 2015    | 153    |      |
| S664 | 塑编拉丝疑难问题解答              | 2016    | 141    |      |
| S628 | 天然高分子基新材料丛书——微生物聚羟基脂肪酸酯 | 2014    | 141    |      |
| S538 | 聚氨酯弹性体手册(第 2 版)         | 2012    | 141    |      |
| S524 | 聚合物纳米复合物加工、热行为与阻燃性能     | 2010    | 141    |      |
| S517 | 橡胶试验方法(原著第 3 版)         | 2012    | 132    |      |
| S678 | 塑料助剂与配方设计技术(第 4 版)      | 2017    | 108    |      |
| S656 | 先进复合材料力学性能测试标准图解        | 2016    | 108    |      |
| S651 | 聚氯乙烯和氯化聚乙烯加工与应用         | 2016    | 108    |      |
| S603 | 聚丙烯腈基碳纤维                | 2011    | 108    |      |
| S589 | 高吸水性聚合物                 | 2013    | 108    |      |
| S585 | 合成树脂及应用丛书——氟树脂及其应用      | 2014    | 108    |      |
| S578 | 塑料光学手册(原著第 2 版)         | 2013    | 108    |      |
| S576 | 注塑成型实用手册                | 2015 重印 | 108    |      |
| S611 | 合成纤维及应用丛书——聚乙烯醇纤维       | 2014    | 108    |      |
| S610 | 合成纤维及应用丛书——聚酰胺纤维        | 2014    | 108    |      |
| S608 | 天然高分子基新材料丛书——聚乳酸        | 2014    | 108    |      |
| S633 | 合成树脂及应用丛书——合成树脂加工工艺     | 2014    | 108    |      |
| S635 | 实用塑料助剂手册(第 2 版)         | 2015    | 108    |      |
| S560 | 聚氨酯原料及助剂手册(第二版)         | 2013    | 108    |      |
| S549 | 生物基高分子材料                | 2012    | 108    |      |
| S545 | 聚丙烯腈基碳纤维生产技术            | 2012    | 108    |      |
| S433 | 塑料制品加工实用新技术             | 2010    | 101    |      |
| S370 | 化工产品手册——树脂与塑料(第 5 版)    | 2008    | 99     |      |
| S494 | 碳纳米管——从基础到应用            | 2008    | 99     |      |
| S670 | 新型塑料包装薄膜                | 2016    | 98     |      |
| S632 | 橡塑技术实战指南                | 2014    | 98     |      |

| 代号   | 书 名                       | 出版时间 | 订价 / 元 | 订购册数 |
|------|---------------------------|------|--------|------|
| S453 | 新型功能复合材料制备新技术             | 2010 | 98     |      |
| S674 | 双马树脂基复合材料空间损伤与界面改性        | 2017 | 97     |      |
| S662 | PVC 塑料型材及门窗应用技术           | 2016 | 97     |      |
| S590 | 绝缘树脂材料工艺与应用               | 2013 | 97     |      |
| S609 | 橡胶并用与橡塑共混                 | 2014 | 97     |      |
| S624 | 聚双环戊二烯——聚合·成型·改性·应用       | 2015 | 97     |      |
| S629 | 合成纤维及应用丛书——聚丙烯腈纤维         | 2014 | 97     |      |
| S630 | 天然高分子基新材料丛书——木质素化学及改性材料   | 2014 | 97     |      |
| S640 | 塑料着色剂——品种·性能·应用           | 2014 | 97     |      |
| S575 | 塑料制品与加工丛书——塑料板材与加工        | 2013 | 97     |      |
| S569 | 塑料薄膜的印刷与复合(第 3 版)         | 2013 | 97     |      |
| S537 | 胶黏剂选用手册                   | 2012 | 97     |      |
| S485 | 复合材料成型技术及应用               | 2011 | 97     |      |
| S395 | 国外名校名著——聚合物加工原理(原著第 2 版)  | 2009 | 97     |      |
| S508 | 合成树脂及应用丛书——聚氨酯树脂及其应用      | 2012 | 97     |      |
| S493 | 纳米科学进展系列——碳纳米管科学:合成、性质与应用 | 2010 | 97     |      |
| S675 | 海洋工程聚合物基复合材料              | 2017 | 95     |      |
| S660 | 废旧高分子材料回收与利用              | 2016 | 92     |      |
| S676 | 玻璃钢成型疑难分析                 | 2016 | 90     |      |
| S657 | 新型碳纤维丛书——高性能碳纤维           | 2016 | 88     |      |
| S458 | 金属有机烯烃聚合催化剂及其烯烃聚合物        | 2010 | 88     |      |
| S472 | 塑料制品生产技术大全                | 2011 | 87     |      |
| S681 | 阻燃水性聚氨酯材料及应用              | 2017 | 86     |      |
| S672 | 现代膜技术与制膜工艺实例              | 2016 | 86     |      |
| S668 | 注塑模具设计与制造禁忌               | 2016 | 86     |      |
| S666 | 涂布型高阻隔薄膜                  | 2016 | 86     |      |
| S663 | 通用塑料工程化改性及其应用             | 2016 | 86     |      |
| S655 | 先进复合材料成型工艺图解              | 2016 | 86     |      |
| S645 | 双向拉伸塑料薄膜                  | 2015 | 86     |      |
| S643 | 聚合物阻燃新技术                  | 2015 | 86     |      |
| S580 | 塑料制品与加工丛书——塑料异型材与加工       | 2013 | 86     |      |
| S623 | 水性聚氨酯及应用                  | 2015 | 86     |      |
| S563 | 现代橡胶技术丛书——橡胶助剂            | 2012 | 86     |      |

| 代号   | 书 名                      | 出版时间 | 订价 / 元 | 订购册数 |
|------|--------------------------|------|--------|------|
| S561 | 双螺杆挤出——技术与原理(原著第 2 版)    | 2013 | 86     |      |
| S543 | 新型电子薄膜材料(第 2 版)          | 2012 | 86     |      |
| S541 | 合成树脂及应用丛书——不饱和聚酯树脂及其应用   | 2012 | 86     |      |
| S540 | 合成树脂及应用丛书——丙烯酸树脂及其应用     | 2012 | 86     |      |
| S534 | 增塑剂最新应用实例(一)             | 2012 | 86     |      |
| S527 | 塑料制品与加工丛书——塑料薄膜制品与加工     | 2012 | 86     |      |
| S535 | 合成树脂及应用丛书——聚氯乙烯树脂及其应用    | 2012 | 86     |      |
| S514 | 合成树脂及应用丛书——酚醛树脂及其应用      | 2011 | 86     |      |
| S498 | 合成树脂及应用丛书——聚酰胺树脂及其应用     | 2011 | 86     |      |
| S642 | 塑料机械维修指导手册               | 2015 | 83     |      |
| S667 | 镀铝薄膜技术                   | 2016 | 79     |      |
| S52  | 塑料制品与加工丛书——发泡塑料制品与加工     | 2012 | 79     |      |
| S513 | 合成树脂及应用丛书——聚丙烯和聚丁烯树脂及其应用 | 2011 | 79     |      |
| S511 | 合成树脂及应用丛书——聚乙烯树脂及其应用     | 2011 | 79     |      |
| S456 | 塑料制品速查手册                 | 2010 | 76     |      |
| S519 | 特种橡胶及应用                  | 2011 | 76     |      |
| S455 | 有机硅物化参数与设计数据             | 2010 | 76     |      |
| S677 | 含硼复合材料                   | 2016 | 75     |      |
| S649 | 水溶性聚乙烯醇的制造与应用技术          | 2015 | 75     |      |
| S579 | 塑料中有毒有害物质检测技术            | 2013 | 75     |      |
| S577 | 塑料制品与加工丛书——塑料弹性材料与加工     | 2013 | 75     |      |
| S566 | 塑料制品与加工丛书——塑料建筑材料与加工     | 2013 | 75     |      |
| S443 | 塑料助剂与配方设计技术(第 3 版)       | 2010 | 86     |      |
| S401 | 增塑剂实用手册                  | 2009 | 86     |      |
| S499 | 聚合物共混物                   | 2012 | 83     |      |
| S369 | 聚氯乙烯手册                   | 2008 | 83     |      |
| S479 | 汽车工程用塑料外部应用              | 2011 | 83     |      |
| S515 | 合成树脂及应用丛书——有机硅树脂及其应用     | 2011 | 86     |      |
| S502 | 热塑性聚酯及其应用                | 2012 | 86     |      |
| S421 | 塑料制品加工与应用实例              | 2010 | 86     |      |
| S671 | 含芳杂环结构双马来酰亚胺树脂           | 2016 | 75     |      |
| S616 | 粉煤灰地质聚合物                 | 2014 | 75     |      |
| S626 | 聚合物性能常用测试技术及自动化          | 2015 | 75     |      |
| S627 | 聚氨酯制品生产手册                | 2014 | 75     |      |
| S639 | 塑料加工技术解惑系列——挤塑成型实例疑难解答   | 2014 | 75     |      |
| S530 | 塑料制品疵病分析与质量控制            | 2012 | 75     |      |
| S368 | 注射成型新技术                  | 2008 | 75     |      |
| S481 | 聚四氟乙烯微孔膜及纤维              | 2011 | 75     |      |
| S528 | 塑料制品与加工丛书——塑料管材与加工       | 2012 | 75     |      |
| S426 | 功能高分子材料(第 2 版)           | 2010 | 75     |      |

| 代号   | 书 名                      | 出版时间    | 订价 / 元 | 订购册数 |
|------|--------------------------|---------|--------|------|
| S518 | 橡胶品种与选用                  | 2012    | 72     |      |
| S496 | 塑料填充改性实用技术               | 2011    | 66     |      |
| S682 | 粉体技术与应用系列——粉体工程工艺设计基础    | 2017    | 65     |      |
| S680 | 粉体技术与应用系列——粉体测试与分析技术     | 2017    | 65     |      |
| S658 | 塑料加工技术解惑系列——塑料着色实例疑难解答   | 2017    | 65     |      |
| S654 | 先进复合材料加工技术与实例            | 2016    | 65     |      |
| S646 | 塑料加工技术解惑系列——塑料中空成型实例疑难解答 | 2015    | 65     |      |
| S613 | 膨润土加工与应用(第 2 版)          | 2013    | 65     |      |
| S634 | 塑料配方与改性实例疑难解答            | 2015    | 65     |      |
| S636 | 塑料加工技术解惑系列——注塑成型实例疑难解答   | 2015    | 65     |      |
| S393 | 精密注塑工艺与产品缺陷解决方案 100 例    | 2010 重印 | 65     |      |
| S501 | 塑料品种与选用                  | 2012    | 65     |      |
| S665 | 塑料薄膜无溶剂复合                | 2016    | 64     |      |
| S659 | 塑料配色——理论与实践              | 2016    | 64     |      |
| S600 | 高岭土加工与应用                 | 2014    | 64     |      |
| S598 | 新型阻燃剂制造与应用               | 2013    | 64     |      |
| S594 | 纳米复合磁性材料——制备、组织与性能       | 2013    | 64     |      |
| S587 | 含能高分子材料球形化技术             | 2014    | 64     |      |
| S584 | 高吸附纤维及其应用                | 2014    | 64     |      |
| S572 | 生物质液化原理及技术应用             | 2013    | 64     |      |
| S568 | 塑料改性工艺、配方与应用(第 2 版)      | 2013    | 64     |      |
| S615 | 注射模具浇注系统设计及案例分析          | 2014    | 64     |      |
| S605 | 热塑性弹性体改性及应用              | 2014    | 64     |      |
| S617 | 膜分离材料应用基础                | 2014    | 64     |      |
| S625 | 合成树脂及应用丛书——聚苯乙烯树脂及其应用    | 2015    | 64     |      |
| S620 | 砷聚合物及其应用                 | 2015    | 64     |      |
| S631 | 高分子材料成型加工新技术             | 2014    | 64     |      |
| S562 | 合成树脂及应用丛书——聚甲醛树脂及其应用     | 2013    | 64     |      |
| S547 | 可降解及新型功能色料               | 2012    | 64     |      |
| S533 | 注射成型实用技术                 | 2012    | 64     |      |
| S531 | 塑料品种与性能手册(第 2 版)         | 2012    | 64     |      |
| S483 | PVC 热稳定剂及其应用技术           | 2011    | 64     |      |
| S413 | 超支化聚酯                    | 2009    | 64     |      |
| S444 | 氟塑料加工与应用                 | 2010    | 64     |      |
| S450 | 改性聚丙烯新材料(第 2 版)          | 2010    | 64     |      |
| S488 | 合成树脂及应用丛书——ABS 树脂及其应用    | 2011    | 64     |      |
| S503 | 合成树脂及应用丛书——特种工程塑料及其应用    | 2011    | 64     |      |
| S516 | 氯丁橡胶加工与应用                | 2012    | 64     |      |
| S509 | 生物高分子材料及应用               | 2011    | 64     |      |
| S510 | 水性树脂制备与应用                | 2011    | 64     |      |
| S504 | 塑料包装材料新工艺及应用             | 2011    | 64     |      |