

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.028

热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展

杨舒逸,金怀洋,高山俊,沈春晖

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:针对传统热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)材料的不足之处,从共混改性、无机纳米改性、阻燃改性三个方面出发,综述了近年来国内外改性PUR-T的研究现状。最后概括了新型PUR-T的主要应用,并展望了未来我国PUR-T的研发趋势。

关键词:热塑性聚氨酯弹性体;共混改性;无机纳米改性;阻燃改性

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0138-05

Research Progress on Modification of Thermoplastic Polyurethane Elastomer

Yang Shuyi, Jin Huaiyang, Gao Shanjun, Shen Chunhui

(Institute of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: For the shortcomings of traditional thermoplastic polyurethane elastomer (PUR-T) materials, the research status of modified PUR-T at home and abroad recently were summarized from blending modification, inorganic nano modification and inflaming retardant modification aspects. Finally, mainly application of new type of PUR-T was summarized and the research tendency of PUR-T in the future of China was outlooked.

Keywords: thermoplastic polyurethane elastomer; blending modification; inorganic nano modification; inflaming retardant modification

1 概述与发展现状

热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)^[1-2]是一类加热可塑化、溶剂可溶解的聚氨酯。与混炼型及浇注型聚氨酯弹性体相比,PUR-T的大分子结构基本上是线性的,在化学结构上几乎不存在化学交联,却存在一定的物理交联,即在PUR-T的分子链之间存在着遇热或者溶剂呈现可逆性的“连接点”,也正是这些可逆的“连接点”的存在,使得这类聚氨酯弹性体表现出热塑性。PUR-T^[3-4]的种类繁多,弹性模量跨越塑料与橡胶,兼具橡胶的柔性与塑料的刚性,故而具有广泛的应用范围,加上PUR-T具有良好的力学性能以及耐油性、耐溶剂性、耐候性和耐老化等多种优点,所以PUR-T在工业、医疗、生活、军工等方面的应用都取得了很大的成功。

从20世纪60年代,古德里奇公司首先实现PUR-T的工业化^[5]以来,PUR-T的研究与发展非常迅速,其良好的加工性能与产品优异的使用性能一直备受青睐。虽然我国PUR-T行业起步于20世纪90年代,起步时间较晚,但是经

过20多年的快速发展,迄今为止我国PUR-T的产量与消费量已经位于世界前列。目前,我国的PUR-T消费量已经达到20多万t,超过欧美成为第一大消费国,且年增长率始终保持在15%以上,面对巨大的消费市场与广阔的市场前景,许多跨国公司(巴斯夫、亨斯迈、路博润等)纷纷来我国建厂,研发生产各种高性能的PUR-T材料。我国广东省、江苏省、浙江省、山东省等地出现了不少主要生产PUR-T的民营企业,但由于大多属于小型或微型企业,科研能力有限且不成体系,其产品与外国企业相比仍然存在较大差距,缺少核心竞争力。另一方面由于发展时间短、技术难度大,我国PUR-T的生产原料以及助剂大多数依赖于外企,这在很大程度上限制了我国自主研发生产高性能PUR-T的进程。总而言之,PUR-T行业对于我国现阶段而言,虽然发展迅速,但是要赶上国外先进水平仍有一段路要走。

2 PUR-T的改性

热塑性聚氨酯具有优良的力学性能、耐氧化性、耐腐蚀

通讯作者:高山俊,博士,教授,主要从事高分子与复合材料改性研究 E-mail: sjgao@whut.edu.cn

收稿日期:2018-04-08

引用格式:杨舒逸,金怀洋,高山俊,等.热塑性聚氨酯弹性体改性研究进展[J].工程塑料应用,2018,46(6):138-142.

Yang Shuyi, Jin Huaiyang, Gao Shanjun, et al. Research progress on modification of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6):138-142.

性、耐辐射性,且其硬度范围几乎覆盖塑料与橡胶,得到了广泛的应用。然而 PUR-T^[6-7] 材料依然存在一些不足,如生产成本低、加工流动性不佳、气体阻隔性不良、耐热性能不好、强度偏低、阻燃性能差等,这些缺点限制了 PUR-T 的应用。另外在某些场合对 PUR-T 的强度要求十分高,必须对传统的 PUR-T 材料进行增强改性。近年来,高性能 PUR-T 的研发成为了热点,对 PUR-T 的改性方法主要有与其它通用塑料或者工程塑料共混加工成优势互补的复合材料,或者用碳纳米管^[8] 等无机纳米材料进行改性,同时可以对前两种方法改性后的材料进行阻燃改性。

2.1 PUR-T 合金共混改性

为了改善 PUR-T 的某种性能,可以用其它塑料与 PUR-T 共混制成高分子合金,用于共混的塑料往往具有能与 PUR-T 优势互补的性能。能与 PUR-T 共混形成合金的塑料种类较多^[9],如聚甲醛(POM)、聚丙烯(PP)及高密度聚乙烯(PE-HD)为代表的聚烯烃、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚氯乙烯(PVC)、环氧树脂以及橡胶都可以与 PUR-T 共混制成合金,这些塑料某一方面突出的优良性能赋予 PUR-T 之后,往往能拓宽 PUR-T 的应用范围。

POM^[10] 是一种广泛使用的热塑性工程塑料,它具有良好的力学性能与热稳定性、低吸水性和良好的电气绝缘性能,然而其韧性较差、易发生脆性断裂是其应用的一个限制因素。POM 与 PUR-T 共混通常被认为是 POM 增韧的可靠解决方案,同时可以加强 PUR-T 的力学性能与耐热性。POM 与 PUR-T 有部分相容性,微观结构上共混合金呈现出两相形态。李宝龙^[11] 在 PUR-T/POM 体系中加入少量二异氰酸酯,发现二异氰酸酯不仅可以与 POM 末端羟基发生化学反应,改善相容性,且可以进一步提高共混物的韧性、拉伸与弯曲性能。李树林等^[12] 研究表明对于 PUR-T 与 POM 的共混一方面 POM 改善了 PUR-T 的耐高温性能、力学性能,另一方面, PUR-T 对 POM 起到了显著的增韧作用,拉伸断裂试验中相对于 POM 基体而言,加入 PUR-T 的 POM 合金由脆性断裂向韧性断裂转变。PUR-T 的加入还赋予了 POM 的形状记忆性能, POM 的结晶区作为形状记忆合金的固定相,无定形 PUR-T 及 POM 的非晶区作为可逆相,当回复响应温度为 165℃,回复时间为 120 s 时,该合金的回复率达到 95% 以上,回复效果最佳。G. N. Tomara 等^[13] 采用熔融共混的方法制备出 PUR-T/POM/层状硅酸盐(LS)纳米复合材料,主要研究了纳米复合材料介电响应性能,进而提供了一个完整的介电弛豫图,并成功地消除了以往关于确定某些弛豫机制的含糊之处。

对于聚烯烃这一类非极性材料而言,与 PUR-T 的相容效果并不是十分理想。然而由于其性能高、成本低、产量大、

应用范围广等优点,聚烯烃与 PUR-T 的共混改性也显得十分有价值,以 PP 为例,简单阐述 PP 与 PUR-T 近年来共混改性的研究进展。孟倩倩等^[14] 在不添加增容剂的条件下,通过对一系列不同共混比的 PUR-T/PP 合金进行 SEM 表征,结果表明,随着 PP 含量的相对增加,两者的相容性首先变差(两者含量相等时,相容性最差),然后渐渐变好。这是由于 PP 作为基体时, PUR-T 的分散性较好。管兰芳^[15] 利用熔融反应挤出技术首先制备出了两种增容剂,第一种是 PP 接枝马来酸酐(PP-g-MAH)与癸二胺的接枝共聚物,另外一种 PP-g-MAH 与十二碳二胺的接枝共聚物。傅立叶变换红外光谱(FTIR)测试表明,这两种增容剂的加入,均能使 PUR-T/PP 共混体系的相容性得到显著提高,并能提高合金材料的力学性能。另外用 γ 辐照增容实验结果也表明, γ 辐照能有效改善其相容性并能提升材料的韧性、刚度。Lan Y. 等^[16] 采用不同质量分数(0.05%~1.5%)的还原氧化石墨烯(RGO)改性 PUR-T/PP(55/40)复合材料,对改性后复合材料进行力学性能测试发现,加入质量分数 0.5% 的 RGO,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别提高了 341.9% 和 354.3%。M. Kannan 等^[17] 采用 PP-g-MAH 作为增容剂,以 PUR-T/PP(70/30)的比例熔融共混制出合金,并加质量分数 3% 的有机蒙脱土(OMMT)进行填充,结果表明,材料的拉伸强度与拉伸弹性模量均增加,且聚酯型 PUR-T 与 PP 的相容性要明显好于聚醚型 PUR-T。

ABS 是使用最广泛的工程塑料之一,作为一种极性高分子塑料,它与 PUR-T 具有良好的相容性^[18,21]。杨建军等^[19] 用熔融法实现了 PUR-T/ABS 不同比例的共混并对其力学性能进行测试,结果表明,共混比(PUR-T/ABS)为 20/80 时,共混物的冲击性能最优,然而其它力学性能均有所下降。Zhang Rong 等^[20] 在不同温度下利用超临界 CO₂ 作发泡剂对加入少量 ABS 的 PUR-T 混合材料进行粒子发泡,并对发泡材料进行 FTIR 以及流动性测试。测试结果表明,ABS 组分的加入提高了熔体的熔融黏度、强度和弹性,改善了共混物的泡孔结构,降低了共混物的收缩率。

PVC 曾是世界上产量最大的通用塑料,其成本低、可被加工成型材、管材、片材、薄膜等多种制品,应用非常广泛。用低成本、易加工的 PVC 改性 PUR-T 也成为一项有价值的课题。康永等^[22] 通过对不同共混比的 PUR-T/PVC 材料的力学性能进行测定发现, PUR-T/PVC 的断裂伸长率逐渐降低,而拉伸强度随着 PVC 用量的增加先增大后减小,综合力学性能以及工业生产成本,确定了 PUR-T/PVC 最佳共混比为 70:30。胡小妹^[23] 在 PVC 改性 PUR-T 热熔胶的研究中发现 PVC 与 PUR-T 具有良好的相容性,加入第三组分氯化聚乙烯(PE-C)之后,二者相容性能够进一步提升,同时

PVC 的加入也增加了 PUR-T 的加工流动性。Z. Maghsoudz 等^[24]采用 PVC 与 PUR-T 以 75/25 的比例共混制备了一种新型 PVC/PUR-T 共混膜,具有更亲水的特性、较高纯水通量和较低的阈值压力,然而当 PUR-T 的含量高于 25 份后,混合膜的透水性显著降低。

除此以外, PUR-T 还能与多种高分子材料共混,如环氧树脂、其它热塑性弹性体、通用橡胶、高强度纤维等,这些材料均可改善或增强 PUR-T 的性能,拓宽 PUR-T 的应用领域。T. Haghighatnia 等^[25]采用三种典型尺寸的汉麻纤维增强 PUR-T,并对复合材料的力学性能测试。结果表明,15 mm 的汉麻纤维增强效果最佳,当汉麻纤维的体积分数达到 40% 时,材料的挠曲强度增强了 274.3%。T. H. Ho 等^[26]通过环氧开环与含有异氰酸酯基团的聚氨酯的预聚体形成一个恶唑烷酮,实现了 PUR-T 颗粒均匀地分散在环氧树脂基体中,研究发现分散的聚硅氧烷 PUR-T 橡胶能有效降低固化的环氧树脂的内应力和热膨胀系数,而由于其刚性恶唑烷酮结构的形成,材料的玻璃化转变温度也随之增加。用聚硅氧烷 PUR-T 改性环氧模塑料封装的电子器件在抗热震循环试验中表现出优异的耐冲击性,延长了器件的使用寿命。

2.2 无机纳米粒子改性 PUR-T

PUR-T 与其它高分子材料共混之后,一般还会加入无机纳米材料进行填充,对合金进行进一步的改性。尚翠^[27]利用表面偶联剂改性的纳米 ZnO 作为第三组分对 POM/PUR-T 共混合金进行填充,并采用偏光显微镜、差示扫描量热仪和 X 射线衍射仪分析了复合材料的结晶形态和结晶性能,研究表明:适量的纳米 ZnO 能起到异相成核的作用,细化了 POM 晶粒,加快了结晶速度与结晶温度。纳米 ZnO 的质量分数达到 0.3% 时,共混物的综合结晶性能最好,同时共混物的综合力学性能、热变形温度均有明显提升。黄高爽^[28]利用硅烷偶联剂对纳米 CaCO_3 进行改性,并将改性后的活性纳米 CaCO_3 对 PUR-T/PVC 材料进行填充,测试结果表明,纳米 CaCO_3 在 PUR-T 基体中分散较为均匀,提高了共混材料的热稳定性。由于 PVC 的加入,共混材料的韧性降低,纳米 CaCO_3 则起到韧性补充的作用,另外对材料的各项力学性能均有改善与提升,然而纳米 CaCO_3 的质量分数若超过 20% 后,对材料的改性效果急剧下降。

除了利用无机纳米材料改性含 PUR-T 组分的高分子合金以外,采用碳纳米管、碳纤维等功能化的纳米材料对 PUR-T 基体直接改性,以改善 PUR-T 的耐热性能、力学性能、导电性等。Li Yongcun 等^[29]采用三种不同 3D 异质结构的石墨烯-碳纳米管 (G-CNTs) 协效改性 PUR-T,研究表明结合程度更高的 G-CNTs 对复合材料的力学性能有更好的提升效果,同时 G-CNTs 的加入也增强了材料的自

愈性能。杨昱^[30]采用多壁碳纳米管 (MWNT) 作为填充组分改性 PUR-T,然后利用热重分析、动态力学、静态力学等方法分析了复合材料的热性能和力学性能,表征测试结果表明, MWNT 的质量分数为 2% 时,改性材料的拉伸强度相比 PUR-T 基体提升了 3 倍,综合力学性能显著提高,另外材料的热性能也得到明显改善。代丽^[31]采用原位聚合法将氟化碳纳米管 (f-CNTs) 引入 PUR-T 的制备过程中,制备具有良好生物相容性的低表面能复合材料。对引入少量 f-CNTs 的复合材料的测试结果表明,改性后的材料较 PUR-T 基体而言,其拉伸强度与断裂伸长率分别提高了 40.4% 和 26.5%,表面能降低了 63.7%,且耐化学药品性也有大幅提升。欧忠星等^[32]为提高 PUR-T 的阻隔以及抗电性能,首先通过非共价改性制得功能化改性 RGO-碳纳米管 (FRGO-CNTs),然后通过溶液涂覆法制备了 PUR-T/FRGO-CNTs 复合材料膜,在复合材料中, FRGO-CNTs 与 PUR-T 的相容性良好。当 FRGO-CNTs 的质量分数达到 2% 时,复合材料膜氧气透过率下降了 53.7%,热分解温度则提升了 49℃,大长径比的导电 FRGO-CNTs/PUR-T 在膜内形成了导电网络,大幅度降低了材料膜的导电率,与此同时,适量的 FRGO-CNTs 也可以改善材料的综合力学性能。V. S. i Bonab 等^[33]采用原位聚合法将碳纳米管成功引入了 PUR-T,通过对反应体系的流变行为测试发现,加入 CNTs 后的聚合体系黏度增加速度明显快于纯 PUR-T 材料反应体系,这一变化可能与 CNTs 组分加入以后形成了接枝与交联结构有关。Huang L. 等^[34]以 PUR-T 为基体,掺杂少量少层石墨烯 (FG),成功制备出一种高性能自愈材料,经测试,改性后的 PUR-T 不仅在力学性能方面有所增强,且在红外光、电、电磁波等自愈测试下,材料的愈合率高于 98%。

2.3 PUR-T 的阻燃改性

PUR-T 本身属于易燃材料,一旦燃烧就会剧烈放热释放有毒气体并产生烟雾,且伴有熔融滴落的现象。目前, PUR-T 的应用广泛、社会对其需求量日益增长,且应用的很多场合例如线缆包覆材料、汽车工业等场合都对其阻燃性提出了较高的要求。所以对其进行阻燃改性显得十分必要。

出于环保角度考虑,近年来对 PUR-T 的无卤阻燃改性的研究较多,且研究者们一般采用协效阻燃的方法提高 PUR-T 的阻燃性,阻燃体系多样且阻燃效果良好。梁贤浩^[35]首先综合材料的力学性能与阻燃效果,最终确定了 PUR-T 与膨胀型阻燃剂 (IFR) 的最佳质量比为 70:30。然后研究了三氧化二镍 (Ni_2O_3) 和 OMMT 两种无机协效剂对 PUR-T/IFR 阻燃体系 (质量比 70/30) 阻燃性能、力学性能的影响。结果表明, Ni_2O_3 和 OMMT 均能够在一定程度上提高 PUR-T/IFR 阻燃体系的阻燃效果,且 Ni_2O_3 具有更好的协

同效果,且少量的 Ni_2O_3 还能够提高其力学性能。为了提升 PUR-T 的柔软性并改善其阻燃性。吕玲^[36] 利用氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物 (SEBS) 对 PUR-T 进行共混改性,并采用 MPP/PER 作为主阻燃剂,ADP 和气相 SiO_2 作为协效阻燃剂来对 PUR-T/SEBS 材料进行阻燃改性。对复合材料的阻燃效果的测试结果进行分析确定了最佳配方为焦磷酸蜜胺盐 (MPP)/季戊四醇 (PER) (MPP/PER 质量比为 3:1) 为 30 份、腺苷二磷酸 (ADP) 为 4 份、气相 SiO_2 为 6 份,此时材料的阻燃级别达到 V-0 级,且无熔融滴落现象。除此以外,研究结果还表明:阻燃成分的加入同时提升了材料的耐水性、力学性能。马翠永^[37] 采用 Fe-石墨烯 (IG) 作为协效剂,分别采用聚磷酸铵 (APP)、MPP、次磷酸铝 (AHP) 等磷系阻燃剂对 PUR-T 进行阻燃改性研究。测试结果表明,密闭氧化-还原法制备的 IG 在 PUR-T 复合材料中分散性良好,能有效减少 PUR-T 热分解时有毒气体的释放。IG 协效的三种阻燃剂均有明显的阻燃效果,与 PUR-T 基体相比较,峰值热释放速率均下降 90% 以上,总热释放量下降 50% 以上,总烟释放量下降 30% 以上 (其中 AHP 阻燃体系抑烟效果最佳,相比基体下降了 56.9%)。

除上述协效阻燃 PUR-T 外,一些新型阻燃剂的研究也取得了较大成就。Liu Xiaodong 等^[38] 为了提升壳聚糖 (CS) 的成炭能力与热稳定性,利用 CS 与苯甲醛、水杨醛和甲醛分别获得不同的 CS 衍生物,然后将与 APP 结合的 CS 衍生物引入 PUR-T 中制备阻燃 PUR-T 复合材料,经测试发现含有 18.75% 的 APP 和 6.25% 水杨醛改性 CS 的样品达到最大极限氧指数为 29.5%,阻燃效果达到 V-0 级,热释放速率峰值从 840.8 kW/m^2 (纯 PUR-T) 降至 206.2 kW/m^2 。翟金国等^[39] 针对 APP 具有较强的吸湿性,容易在复合材料表面迁移析出这一缺点,通过微胶囊包覆的方法对 APP 进行疏水改性,制得微胶囊包覆 APP(MAPP),一方面提高了 APP 自身的稳定性,从而保证了 APP 对 PUR-T 材料的长时间的阻燃效果;另一方面 MAPP 可以进一步提高 PUR-T 在高温区的成炭量与热稳定性,对 PUR-T 的阻燃效果明显。Chen X. 等^[40] 对磷酸改性芳纶 (AF-P) 进行循环利用,并作为环保阻燃剂对 PUR-T 进行阻燃改性。锥形量热仪试验测试表明,经过磷酸改性的芳纶比纯芳纶的阻燃效果明显提高,提升了 PUR-T 的热稳定性与初始 CO_2 的燃烧释放量。

3 主要应用与研究趋势

传统 PUR-T 的弹性模量范围几乎跨越塑料与橡胶,所以兼具橡胶的柔性与塑料的刚性,这种特性成为 PUR-T 广泛应用的前提,再加上其在力学性能、耐磨性、低温性能、耐候性、耐黄变性、耐老化性、阻燃性等方面的改性,使得新型改性 PUR-T 在汽车工业、电子通信、体育用品、生活用品、医

疗卫生、航空航天、军用物资、环境保护等方面均已经大大扩展了应用范围。其加工方式多样,制品种类繁多,可以被加工成型材、板材、管材、小件注塑制品、薄膜等,近年来,改性后的新型 PUR-T 制品也如雨后的春笋一般涌入市场应用中。

PUR-T 作为一种各项性能优异的材料,不管是在改性研究还是在生产消费方面,我国 PUR-T 行业近年的发展可谓是突飞猛进,已初具规模。然而,在繁荣发展的同时,PUR-T 的研发与生产也面临不少的亟待解决的问题。

(1) PUR-T 原料种类繁多且本身结构复杂,这就直接决定了 PUR-T 生产配方的多样性。我国现阶段生产 PUR-T 厂家规模不齐,拥有各自的生产配方与不同的供货渠道,加上外企产品的涌入,因此市场上 PUR-T 的价格、质量均参差不齐。且鉴于此,一方面, PUR-T 行业应该在合作竞争中尽快规范化生产配方、标准、价格,另一方面我国国内也应该出现可以在产量、质量以及性价比等方面与国外先进公司媲美的龙头企业,这也是我国 PUR-T 行业发展的必然趋势。

(2) 我国研发 PUR-T 的科研机构众多,在新型 PUR-T 的研发方面也颇有进展,然而整体深度与水平不高。近年来,单在阻燃改性一方面的研究显得繁多,欠缺系统地整理与归纳,而在 PUR-T 无机改性方面,近年来研究虽然层出不穷,但与国外先进水平相比较,仍颇有差距。尤其在阻燃改性方面,应更多的研发新型环保 PUR-T 复合材料。

(3) 在采用不同塑料与 PUR-T 共混形成合金的改性方面,研究者大多采用简单的物理熔融共混,此法虽简单易于生产,但其改性效果一般。在很多研究中,研究者常将无机纳米材料作为第三组分添加至共混合金中以进一步改善性能,并成功研制出了第三组分分散性良好的复合材料,然而国内研究对纳米粒子与大分子相互作用机理、结构表征、各种第三组分的作用与配比等方面仍缺少完整、系统的整理。

(4) PUR-T 的研发理论很大一部分仍处于实验阶段或者试产阶段,甚至一部分新型 PUR-T 材料由于本身原材料成本高、生产工艺复杂等原因,无法推向市场。缺少研产结合的另一个结果是,很多中小企业的科研能力相对薄弱,其技术配方仅限于生产几种固定型号的 PUR-T,无法自行解决自身产品质量不高与市场需求日益增长之间的矛盾,这也必然导致其发展的停滞不前。

面对 PUR-T 消费量的日益增长与人们对新型高质量的渴求, PUR-T 的改性研究应该更加面向市场,即为“需”而改而不是为“改”而改。

参考文献

- [1] McCoy T J, et al. Journal of Biomedical Materials Research, 1990, 24(1):107-129.
- [2] Huang An, et al. Polymer, 2017, 134:263-274.
- [3] 刘厚钧. 聚氨酯弹性体手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

- Liu Houjun. Polyurethane elastomer manual[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001.
- [4] 姚鸿德. 上海塑料, 2001(1):24-27.
Yao Hongde. Shanghai Plastics, 2001(1):24-27.
- [5] 叶成兵, 等. 合成材料老化与应用, 2004(4):40-46.
Ye Chengbing, et al. Aging and Application of Synthetic Materials, 2004(4):40-46.
- [6] 王传军. 功能化石墨烯 / 聚氨酯纳米复合材料的结构与性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
Wang Chuanjun. Study on the structure and properties of functionalized graphene / polyurethane nanocomposites[D]. Beijing:University of Chinese Academy of Sciences, 2015.
- [7] Yang Tao, et al. Polymer International, 2017, 66(6):925-930.
- [8] Wu Chao, et al. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(14):7010-7019.
- [9] 文志红, 等. 天津科技大学学报, 2014, 29(5):48-52, 64.
Wen Zhihong, et al. Journal of Tianjin University of Science and Technology, 2014, 29(5):48-52, 64.
- [10] Meri R M, et al. Polymer Engineering & Science, 2017, 57(7).
- [11] 李宝龙. POM / PUR-T 形状记忆合金的制备与性能研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
Li Baolong. Study on the preparation and properties of POM / PUR-T shape memory alloy[D]. Tianjin:Tianjin University of Science and Technology, 2014.
- [12] 李树材, 等. 塑料科技, 2013, 41(12):34-37.
Li Shucai, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(12):34-37.
- [13] Tomara G N, et al. European Polymer Journal, 2017, 95:304-313.
- [14] 孟倩倩, 等. 塑料, 2017, 46(3):59-61.
Meng Qianqian, et al. Plastics, 2017, 46(3):59-61.
- [15] 管兰芳. 聚丙烯 / 热塑性聚氨酯弹性体的相容性 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
Guan Lanfang. Compatibility of polypropylene / thermoplastic polyurethane elastomer[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.
- [16] Lan Yan, et al. Polymer, 2016, 97:11-19.
- [17] Kannan M, et al. e-Polymers, 2013, 8(1):1 529-1 543.
- [18] 方征平, 等. 合成树脂及塑料, 1998(2):22-23, 66.
Fang Zhengping, et al. Synthetic Resins and Plastics, 1998(2):22-23, 66.
- [19] 杨建军, 等. 合成橡胶工业, 2002(4):259-259.
Yang Jianjun, et al. Synthetic Rubber Industry, 2002(4):259-259.
- [20] Zhang Rong, et al. Polymer Testing, 2017, 63:38-46.
- [21] Mandegari M, et al. Journal of Environmental Management, 2017, 197:464-475.
- [22] 康永, 等. 塑料助剂, 2017(1):45-47.
Kang Yong, et al. Clastics Additives, 2017(1):45-47.
- [23] 胡小妹. 几种材料改性 PUR-T 热熔胶的研究及性能测试 [D]. 武汉: 华中师范大学, 2013.
Hu Xiaomei. Research and performance testing of several materials modified PUR-T hot melt adhesive[D]. Wuhan:Huazhong Normal University, 2013.
- [24] Maghsoud Z, et al. Journal of Membrane Science, 2017, 541:271-280.
- [25] Haghighatnia T, et al. Industrial Crops & Products, 2017, 108:853-863.
- [26] Ho T H, et al. Polymer, 1996, 37(13):2 733-2 742.
- [27] 尚翠. POM / PUR-T / 改性纳米 ZnO 复合材料的制备与性能研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2015.
Shang Cui. Study on the preparation and properties of POM / PUR-T / modified nano ZnO composites [D]. Tianjin :Tianjin University of Science and Technology, 2015.
- [28] 黄高爽. PVC 改性 PUR-T 弹性体的制备及性能研究 [D]. 泉州: 华侨大学, 2013.
Huang Gaoshuang. Study on the preparation and properties of PVC modified PUR-T Elastomer[D]. Quanzhou:Huaqiao University, 2013.
- [29] Li Yongcun, et al. In Materials & Design, 2018, 438:445:438-445.
- [30] 杨昱. 碳纳米管 / 热塑性聚氨酯复合材料的制备及其性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2009.
Yang Yu. Preparation and properties of carbon nanotube / thermoplastic polyurethane composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2009.
- [31] 代丽. 碳纳米管 / 热塑性聚氨酯超低表面能材料制备及性能研究 [D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
Dai Li. Preparation and properties of carbon nanotube / thermoplastic polyurethane ultra low surface energy materials[D]. Shanghai:Shanghai Institute of Technology, 2015.
- [32] 欧忠星, 等. 复合材料学报, 2016, 33(3):486-494.
Ou Zhongxing, et al. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3):486-494.
- [33] Bonab V S, et al. Polymer, 2016, 99:513-520.
- [34] Huang L, et al. Advanced Materials, 2013, 25(15):2 224-2 228.
- [35] 梁贤浩. 热塑性聚氨酯的无卤阻燃改性研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2016.
Liang Xianhao. A Study of halogen-free flame retardant modification of thermoplastic polyurethane[D]. Guangzhou:Jinan University, 2016.
- [36] 吕玲. PUR-T / SEBS 无卤阻燃电缆料的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2017.
Lyu Ling. Research on PUR-T / SEBS halogen-free flame retardant cable materials[D]. Harbin:Harbin University of Science of Technology, 2017.
- [37] 马翠永. Fe- 石墨烯协效阻燃 PUR-T 的构建、结构与性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
Ma Cuiyong. Construction, structure and prosperities of flame retardant PUR-T using Fe-graphene as synergism[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2017.
- [38] Liu Xiaodong, et al. Carbohydrate Polymers, 2017, 167:356-363.
- [39] 翟金国, 等. 聚氨酯工业, 2015, 30(6):8-11.
Zhai Jinguo, e al. Polyurethane Industry, 2015, 30(6):8-11.
- [40] Chen X, et al. Journal of Hazardous Materials, 2017, 331:257-264.