

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.021

应用级聚苯乙烯性能的 ^{13}C -NMR 组学特征分析^{*}

张玉冰¹, 尹继凯¹, 张思婕¹, 徐兵²

[1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东青岛 266042; 2. 三菱重工海尔(青岛)空调机有限公司, 山东青岛 266101]

摘要: 对十种牌号的工业级聚苯乙烯(PS)进行了 ^{13}C -NMR 谱图测试并对碳谱峰的强度进行了归一化处理。通过考察材料的力学性能与组成成分之间的关系, 找出了影响材料力学性能的 NMR 特征信息。并创新性地提出高聚物 NMR 组学概念。作为实例演算了一种“等区域锯齿形加和”的编码算法, 得到了与材料性能有关的 15 段编码。编码显示, PS 材料的力学性能与编码有较好的一致性, 高聚物 NMR 组学方法具有令人期待的前景。

关键词: 聚合物组学; 核磁共振; 聚苯乙烯; 力学性能

中图分类号: TQ320.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0099-06

Analysis of ^{13}C -NMR Spectroscopy's Characteristic About Performance of Applied Polystyrene

Zhang Yubing¹, Yin Jikai¹, Zhang Sijie¹, Xu Bing²

[1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Mitsubishi Heavy Industries (Qingdao) Air-condition, Ltd., Qingdao 266101, China]

Abstract: Ten types of industrial-grade polystyrene products were determined by using ^{13}C -NMR methods and the intensity of the carbon spectrum peak were normalized. The relationship between physical performance and chemical component of NMR characteristic information of polystyrene were studied. Then the polymeromics concept is put forward. As calculus examples, a kind of "add up zigzag in equal areas weighted" coding algorithm, 15 codes were got about material performance. Code shows that the physical properties of the polystyrene material has a better consistency with NMR codes. The NMR polymeromics has a promising prospect.

Keywords: polymeromics; NMR; polystyrene; mechanical performance

聚苯乙烯(PS)分为发泡 PS (EPS)、通用 PS (GPS) 和高抗冲 PS (HIPS) 三大类。其中后两者可用于日用品、电气外壳、室内外装饰品、光学零件(如三棱镜、透镜)透镜窗镜、电频电容器薄膜、高频绝缘材料等许多领域。PS 的生产厂家、牌号众多, 性能相差很大。在材料的物理性能改性等方面许多人做了大量的工作^[1-5]。但是, 几乎所有的研究都是对其力学性能的测试及配方、加工方面的改性, 对 PS 结构、化学组成序列的研究也都是局限于对实验室合成纯品方面^[6-10]。关于工业级 PS 材料化学组成、化学结构(或聚合物序列)等与材料力学性能(牌号)的关联方面的研究鲜有报道^[11-14]。核磁共振(NMR)作为一种检测物质微观结构的方法, 其优点是不破坏样品的组成, 可使样品处于原始存在状态, 且进行全面总量、原位分析, 即能够得到样品中所有化合物的谱学特征信息。因此, 利用 NMR 组学方法研究工业级 PS 的谱学特征信息, 搞清不同牌号 PS 材料力学性能与化学组成之间的变化规律具有

一定的实际意义。

笔者利用具有指纹特征的核磁共振碳谱(^{13}C -NMR), 研究了工业上使用的几类 PS 材料, 借助 NMR 代谢组学的思路, 提出了高聚物 NMR 组学概念, 演算了一种“等区域锯齿形加和”的编码算法。同时对材料的力学性能进行了测试、总结, 寻找了力学性能和化学结构之间的关联性。得到一种用波谱的方式研究材料力学性能的初步方法。

1 实验部分

1.1 原料

EPS (G1, G2), PSM-M33 (G3), PSM-HG (G4), PSM-GG (G5), PSM-M37 (G6): 雅仕德化工(江苏)有限公司;

* 青岛市技术合作项目 [青技审字 (2015) 第 5668 号, 青技审字 (2016) 第 75788 号]

联系人: 张玉冰, 高级工程师, 主要研究方向为分析化学、高聚物结构分析

收稿日期: 2017-06-19

PH-88 (G7), PH-888G (G8), PG-33 (G9), PG383M (G10): 奇美塑料有限公司;

CDCl_3 : 氘代度 99.8%, 美国 CIL 公司。

1.2 主要仪器及设备

核磁共振波谱仪: Avance-500 型, 德国 Bruker 公司;

箱式干燥箱: 太日电热有限公司;

注塑机: 130F2V 型, 东华机械有限公司;

电子拉力试验机: GT-TCS-2000 型, 高铁科技股份有限公司;

机械式冲击试验机: 26YT03 型, 长春智能仪器设备有限公司;

熔体流动速率 (MFR) 测定仪: Ceast-7026 型, Ceast 公司;

熔点测试仪: YD-500 型, 深圳市勇达仪器设备有限公司。

1.3 性能测试

(1) NMR 测试条件。

用万分之一电子天平称取样品 $30 \text{ mg} \pm 0.1 \text{ mg}$, 用 0.5 mL CDCl_3 溶解。 ^{13}C -NMR 谱共振频率 125.76 MHz , 采样数据点 65 536, 采样次数 5 000 ~ 10 000 次, 谱宽 32 680 Hz, 采样时间间隔 6.0 s , 脉冲宽度 $9.6 \mu\text{s}$ 。

(2) 力学性能测试。

样品颗粒在真空干燥箱中 80°C 下保持 2 h, 冷却至室温, 注塑成标准测试样件, 注塑温度 $180 \sim 240^\circ\text{C}$, 样件在室温下放置至少 16 h, 进行力学性能测试。拉伸强度按 ASTM D-638 测试; 弯曲强度按 ASTM D-790 测试; 缺口冲击强度按 ASTM D-256 测试; 熔点按 ASTM D-1525 测试; MFR 按 ASTM D-1238 测试, 200°C , 5 kg。

2 结果与讨论

牌号不同的 PS 产品, 其力学性能存有一定区别, 很显然, 这些区别是由于物理结构及化学组成的差异引起的, 物理结构主要是指材料的物理存在、物理缠绕、结晶状态、分子量等, 化学组成主要包括化学成分及序列结构等。而化学成分及结构对材料的差异性有本质的影响。

NMR 测试可使样品处在原始混合状态下, 信息可靠, 全面, 具有指纹特征, 特别是 ^{13}C -NMR 谱图具有化学位移范围宽的特点, 各种信息全部线性展现, 很少重叠。混合样品谱图信息线性叠加, 虽然一种物质出现多组谱峰, 增加了谱图解析难度 (实际上,

这是 NMR 进行结构定性的优势), 但对相同一类的物质, 可以简单的进行谱图的比对, 得出不同牌号之间的差异信息, 作为其牌号的特征性, 即指纹特征, 经过数据的积累, 方便以后定性未知样品。

2.1 PS 的组成单元、序列结构及 ^{13}C -NMR 谱图

PS 的基本单元结构为: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, 按照苯环在主链侧的组合方式可分为三种构型: 全同立体结构 (同侧用 m 表示); 间同立体结构 (交替用 r 表示); 无规 (无序用 mr 或 rm 表示) 立体结构。

PS 的三种结构中, 因其 ^1H -NMR 谱重叠严重, 故 ^{13}C -NMR 方法的应用很有必要。三种结构的 ^{13}C -NMR 谱图区别明显: 全同、间同 PS 的全去耦 (BB) ^{13}C -NMR 谱图较为简单, 主链饱和部分的一 CH_2- , 一 $\text{CH}-$ 全同结构分别在 δ 为 44.82, 40.58 处, 间同结构分别在 δ 为 41.55, 40.56 处。而无规 PS 的结构复杂, 其 ^{13}C -NMR 谱图与上述谱图有明显不同。在低场部分, 苯环上与主链连接的季碳出现多重裂分峰; 在高场部分的一 CH_2- 裂分为 6 组峰, 并进一步裂分成 12 个峰, 具体见图 1。由此, 可归属到 5 ~ 7 单元无规结构, 见表 1。

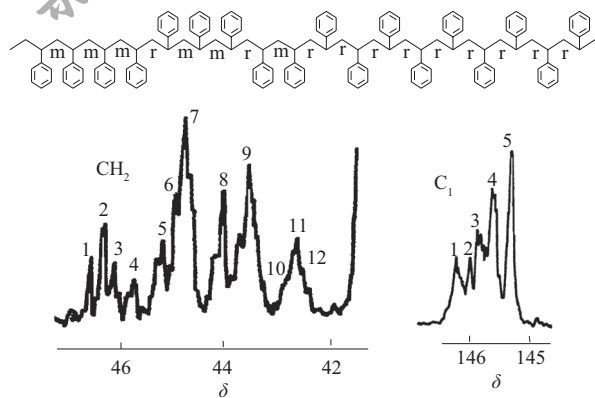


图1 无规 PS 的 BB ^{13}C -NMR 谱图

2.2 不同牌号 PS 力学性能

G1, G2 为 EPS 产品, EPS 具有相对密度小 (1.05 g/cm^3)、热导率低、吸水性小、耐冲击振动、隔热、防潮等优点, 其拉伸、弯曲强度等不应成为所考察的性能指标, 因为它是作为防震包装材料以及快餐食品的包装材料使用的, 与 GPS 和 HIPS 应用方面大不相同。本实验样品是 EPS 悬浮聚合, 加入发泡剂而制得。

G3, G4, G7, G8 为 GPS 产品, G5, G6, G9, G10 为典型的 HIPS。从样品配方中看, HIPS 较 GPS 多出了丁二烯的峰, 由此说明要提高 PS 的冲击性能, 需要在聚合时加入丁二烯聚合, 而且, 丁二

表 1 无规 PS 的 BB ¹³C-NMR 谱图构型序列及归属

单元	编号	δ	序列结构
CH ₂	1	46.73	mmrrmm
	2	46.44	mmrrmr
	3	46.22	rrmr
	4	45.61	rrmm
	5	45.22	rrrr
	6	44.95	rrrr
	7	44.79	rrrrrr ; rrrrrr
	8	44.05	rrrrrr ; rrrrrr
	9	43.59	rrrrrr ; rrrrrr ; rrrrrr
	10	42.7	rrrrrr
	11	42.66	rrrrrr
	12	42.55	rrrrrr
C _i (苯环)	1	146.23	rrrrrr ; rrrrrr
	2	146.03	rrrrrr
	3	145.80	rrrrrr ; rrrrrr
	4	145.63	rrrrrr ; rrrrrr
	5	145.32	rrrrrr

烯的量与冲击强度在一定范围内有正向的关系。

进一步比较 GPS 产品 G3, G4, G7, G8 的力学性能指标,发现 G3 和 G8 较 G4 和 G7 的流动系数有较大不同,前后两组相差约 2.5 倍,这是因为在后者中添加了较多的助流剂。HIPS 产品中, G5 和 G9 与 G6 和 G10 之间的区别主要是弯曲强度和拉伸强度。引起两组弯曲强度和拉伸强度之间的差别主要与丁二烯双键含量有关。

实验所使用的 10 种牌号的 PS 样品,其力学性能指标见表 2。

表 2 不同牌号 PS 样品主要的力学性能指标

序号	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	冲击强度 / (J · m ⁻¹)	熔点 / ℃	MFR / [g · (10 min) ⁻¹]
G1	15.0	18.5	15	97	2.2
G2	15.5	19.0	16	100	2.4
G3	56.0	68.0	21	97	3.5
G4	46.0	64.5	23	101	7.9
G5	28.0	45.6	96	100	4.5
G6	33.0	50.0	100	101	5.0
G7	46.0	67.0	17	96	8
G8	54.0	68.0	20	97	3
G9	25.0	45.0	100	100	5.5
G10	32.0	54.0	95	102	4

表 1、表 2 数据表明,应用级 PS 除了其本身具有结构的复杂差异外,不同牌号的产品还在其中添加 (或共聚) 了其他复杂的化学成分,从而使性能千差万别,这使我们对单靠人力观察、综合而得出结论逐渐失去了信心,特别是当样品样本数据增多时。因此,建立一种数学统计模型是值得期待的。

2.3 PS 力学性能与 ¹³C-NMR 谱图的对应关系

图 2 为 10 种牌号 PS 样品的 ¹³C-NMR 谱图。表 3 列出了 ¹³C-NMR 谱的归一化峰强度。

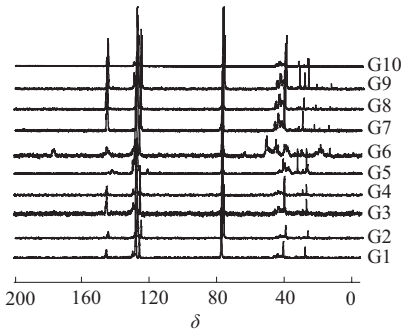


图 2 10 种牌号 PS 的 ¹³C-NMR 谱图

表 3 样品的 ¹³C-NMR 谱峰的归一化强度

序号	化学位移	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
1	14.81	0.00	0.00	2.22	1.34	3.01	1.35	1.99	1.14	2.07	0.81
2	20.44	0.00	0.00	1.24	0.34	0.53	0.00	1.04	0.74	0.83	0.00
3	23.39	0.00	0.00	1.85	1.22	1.29	1.24	2.25	1.72	1.99	0.74
4	25.17	0.00	0.00	1.23	1.25	0.00	0.00	0.71	0.68	0.00	0.00
5	28.10	19.49	15.90	0.00	0.00	13.12	12.59	0.00	0.00	12.24	10.31
6	30.05	0.00	0.00	1.93	1.17	0.00	0.82	1.63	0.87	0.00	0.76
7	30.39	0.00	0.00	8.35	5.65	7.68	3.52	7.35	4.65	6.58	2.46
8	32.63	4.32	1.26	2.37	0.99	0.00	0.00	1.77	0.97	0.00	0.00
9	33.47	0.00	0.00	0.00	0.00	10.15	7.32	0.00	0.00	9.18	6.34
10	41.28	28.98	30.44	32.18	29.16	29.13	28.72	27.98	27.36	27.93	27.83
11	42.02	0.00	0.00	2.48	1.93	1.76	1.68	1.48	2.93	1.73	1.58
12	42.44	0.00	0.00	3.02	2.75	3.21	3.07	3.32	3.14	3.71	3.37
13	43.14	6.86	5.33	3.35	3.25	2.58	2.16	2.98	3.12	3.13	3.05
14	43.27	2.71	1.26	3.12	3.24	4.55	4.32	3.36	3.57	3.52	3.65
15	44.02	4.41	3.35	3.86	3.13	3.78	0.10	3.17	2.93	3.33	0.00
16	44.22	3.64	2.93	6.00	6.40	6.81	5.49	4.00	4.46	5.21	4.89
17	44.54	0.00	0.00	5.13	5.71	4.42	5.38	5.43	5.91	6.02	6.00
18	44.90	1.01	1.15	7.20	6.48	5.16	5.99	5.80	5.88	6.15	5.98
19	45.52	0.00	0.00	1.96	1.99	2.52	2.76	1.75	1.74	2.02	2.14
20	45.74	0.00	0.00	1.25	2.12	1.35	1.24	0.85	1.26	1.49	1.65
21	46.26	1.77	1.15	0.56	0.98	2.72	2.35	1.17	1.56	2.00	1.81
22	46.49	1.01	0.84	2.42	2.75	2.52	3.12	2.59	2.63	2.92	2.94
23	46.57	4.24	4.50	2.85	2.96	3.12	3.46	2.76	2.86	3.24	3.01
24	46.71	3.64	2.30	3.28	4.00	5.31	5.46	2.88	3.08	3.31	3.43
25	47.14	0.00	0.00	3.25	3.56	4.44	4.21	2.00	2.25	2.44	2.56
26	126.17	26.27	32.53	32.02	33.07	30.15	30.56	30.02	30.07	31.12	29.88
27	126.32	42.46	42.99	42.44	40.89	43.56	45.58	45.44	45.89	45.71	45.16
28	127.99	0.00	0.00	22.22	25.42	27.37	24.88	24.26	25.13	26.37	25.10
29	128.12	0.00	0.00	36.98	37.15	38.42	37.67	39.06	39.75	41.41	39.69
30	128.34	64.49	65.17	69.62	67.62	66.44	65.23	61.65	62.61	63.44	62.54
31	128.64	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
32	128.90	12.71	15.79	14.78	12.56	10.28	10.69	12.78	10.56	11.21	13.39
33	130.69	0.00	0.00	0.00	0.00	8.58	9.41	0.00	0.00	8.13	8.11
34	145.80	0.00	0.00	12.31	12.90	15.42	14.56	13.31	13.92	14.05	13.97
35	145.90	3.56	2.72	18.18	18.72	18.52	17.44	18.38	17.92	18.82	18.01
36	146.00	15.25	15.79	19.12	20.14	18.26	18.48	19.95	20.27	20.26	19.86
37	146.32	8.64	12.87	15.77	15.55	13.45	13.05	10.77	10.55	10.48	10.75
38	146.50	1.36	1.26	3.71	3.38	0.00	4.46	6.71	6.38	0.00	6.41
39	146.61	0.00	0.00	2.63	3.51	4.69	4.24	4.63	4.51	4.61	4.88

2.4 应用级 PS 材料的 NMR 谱学特征分析

(1) 高聚物 NMR 组学方法的主要思路。

PS 力学性能差异在分子层次上的体现无疑与结构(组成成分)有关,而其组成成分的差异,在 NMR 谱图中能全部显示出来,但全面归属这些成分及序列结构是十分困难的,特别是在饱和碳部分,原因是 PS 聚合反应的不同及改性的多样性。因此,一种简单的、通过大量样品比对的方法(组学方法)显示出前景:即可以通过记录在饱和碳部分($\delta=14.0 \sim 33.5$)出峰的多少,出峰的化学位移区间、强度等,以此为参量寻找一种统一的划分、编码方式。

高聚物 NMR 组学方法的主要思路来源于 NMR 代谢组学^[15-16],它是利用分析化学中的各种谱学方法获得数据,利用化学计量学或化学信息学的研究方法^[17-19],将这些海量数据进行统计与分类,从而提取具有特征的或整体变化的信息。组学方法属于一种整体认识的思想,强调整体时空变化,一般需要多变量统计分析的方法。高聚物 NMR 组学是针对不同厂家来源,不同牌号,甚至不同批号、不同加工批次的高分子材料,通过分析其引起的 NMR 谱图的变化,找出力学性能与 NMR 谱图特征之间的关联。这首先需要测试大量样品,但在分类测试之前,一种可以区分材料差异的算法或模型必须首先建立起来。结合上述 10 种不同牌号的 PS,对此问题进行阐述。

不同类型 PS 材料在 NMR 谱图上具有明显的特征信息,这些信息可进一步细化为基本特征信息、功能信息和牌号信息。表征 PS 材料性质及其三种构型的 ^1H -NMR 基本特征及其牌号信息很难得到,因此, ^{13}C -NMR 谱是需要的。 ^{13}C -NMR 谱因其宽的频率范围,峰信息更加丰富,除了利用 $\delta=130.69$ 处出现的组峰研究聚丁二烯的构型外,在 $\delta=42 \sim 47$ 处的组峰及 $\delta=145.0 \sim 146.5$ 组峰的位置、强度更能进一步分析 PS 的序列结构。而牌号信息可根据材料改性时添加的各种助剂贡献的峰(本例中饱和碳部分峰)进行总结。

虽然上述材料的谱学特征与力学性能之间的关系初显端倪,但工业级材料成分的复杂性使其 NMR 谱学特征变得如此迷离和纷扰,不得不寻求更简洁的分析方法。

由图 2、表 3 可见,在 $\delta=14 \sim 34$ 范围内出现了许多非主体材料的峰,这些在一般定性分析中认为是杂质或干扰物的无用信息,在组学分析中可能正

是所需要(或有代表性)的特征,它们的差异恰好用来区分不同体系、来源的材料,进一步代表着材料的性能。如热门的高聚物合金材料,就是在主体材料中添加了另一组分及其他助剂,从而使材料的性能得到某方面的改进,这些助剂和组分都对 NMR 谱图做出贡献。在这样一个复杂的混合物体系中,全面归属这些信息是十分困难的。

(2) “等区域锯齿形加和”的编码方法。

一种最简单的思路就是把化学位移的区间等分,然后在每个区间内将出现的峰按面积积分或按强度加和。显然,区间分的越细,各牌号之间的区别越明显,当区间分得无限小时,就恢复到整个谱图归属分析的层次,简化谱图特征的想法就失去了意义;当区间分得较大,区间内若同时有较多峰出现,指纹特征的差别又无法区分。

针对这样的矛盾,笔者提出一种折中的办法:区间分得较大,但在每个区间内不是线性加和,而是采用细分区间加权的方式,使不在同一位置出的峰,具有不同的比重,给区间乘以一个函数——类似于本来是盖平房的土地上盖楼房,在垂直方向再展开一个维度。

下面采取一种最简单的离散-线性函数的例子,“等区域锯齿形加和”编码算法描述如下:

(1) 以每 2 个化学位移单位(δ)为一加和区间(D)。

(2) 在加和区间内每 0.2 个化学位移单位(出峰区间 D_i)递增加权因子(K_i), $K_i=0.1 \times [(\delta-\delta_{\text{下限}})/(\delta_{\text{上限}}-\delta_{\text{下限}})]$ 。亦即在每 2 个化学位移单位的一加和区间内,等分成 10 个加权微区间,加权因子分别为:0.1, 0.2, ……1.0。

(3) 加权因子与出峰区间内峰的强度(I_i)相乘($K_i \times I_i$)为出峰区间的强度 A_i ,若出峰区间 D_i 有多组峰,则峰的强度线性加和后与加权因子相乘($[K_i \times (I_i+I_j+\dots)]$)。

(4) 加和区间内所有的 A_i 相加得编码 D_i 。

(5) 计算各区间(D)编码,最强峰归一化到 100,其他编码归一化后四舍五入,顺序形成某 PS 样品的 15 段编码信息。

对图 2 中 10 种牌号的样品 ^{13}C -NMR 谱在 $\delta=12 \sim 34$, $\delta=40 \sim 48$ 区间接上述算法进行编码(1 码段 $\delta=12 \sim 14$, 2 码段 $\delta=14 \sim 16$, 依次类推…),结果见表 4。

显然,从表中已能体现材料的相似及不同,如

表4 10种牌号PS的¹³C-NMR饱和区编码

编码段	δ	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10
1	12~14	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	14~16	0	0	6	4	6	3	5	3	5	2
3	16~18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	18~20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	20~22	0	0	2	1	1	0	2	1	1	0
6	22~24	0	0	7	8	5	2	8	7	6	3
7	24~26	0	0	3	3	0	0	2	2	0	0
8	26~28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	28~30	10	8	0	0	7	6	0	0	6	5
10	30~32	0	0	9	7	8	4	8	5	7	3
11	32~34	6	2	5	2	39	27	4	2	38	26
12	40~42	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
13	42~44	25	16	27	29	29	29	27	29	29	29
14	44~46	6	5	42	43	47	47	40	44	47	46
15	46~48	17	13	23	25	28	28	21	24	26	26

EPS 8段码以下全是0,9段码显示较大值,提示与发泡剂有关。2段码显示与MFR正相关,初步推测可能与聚合物分子量有关联;5,6段码显示与熔点有负相关;9,11段码即表明丁二烯的信息,与冲击强度有明显正相关;7段码显示了GPS与HIPS的差异。

按照几个样品牌号的编码信息,就已初步显示出其物理性能与之对应的关系,初现应用价值的端倪。进一步,NMR高聚物信息编码可以为各个厂家产品质量(如批次的稳定性、产品的真假)的评价提供分子结构级别的标准。当样品牌号增多时,以及对其物理性能意义的化学成分区间进行定义后,编码与材料性能(或牌号)之间的关系就更能体现出来,巨大的应用前景就会显现。

3 结论

(1) 在¹³C-NMR图谱上出现PS的指纹特征峰,特征峰的化学位移数据分别为 $\delta = 145, 128 \sim 125, 46.8 \sim 40$ 。HIPS特征指纹峰的化学位移数据为 $\delta = 130.6 \sim 129.0, 32.8, 27.4$ 。PS牌号信息可利用在饱和碳部分出的峰。

(2) 高聚物组学概念的提出,使材料的性能与NMR编码之间可能形成某种联系。实例中演算的10种牌号的PS显示,2段码与MFR正相关,5,6段码与熔点有负相关;7段码显示了GPS与HIPS的差异;9,11段码表明丁二烯含量的信息,与冲击强度有明显正相关。

(3) 高聚物NMR组学方法可以为多种牌号样品的测试提供分类信息,为各种牌号高聚物产品质量的横向比对提供直观的纸面证据,有望为厂家产

品提供分子级别的鉴定标准。

参考文献

- [1] 焦剑,雷渭媛.高聚物结构、性能与测试[M].北京:化学工业出版社,2003:1-28.
Jiao Jian, Lei Weiyan. Polymer structure performance and test[M]. Bei Jing: Chemical Industry Press, 2003:1-28.
- [2] 刘钰馨,莫美忠,李传英. PP/PS/SBS共混物的性能研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(6):31-34.
Liu Yuxin, Mo Xianzhong, Li Chuanying. Study on properties of PP/PS/SBS blends[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):31-34.
- [3] 宋亚平,秦舒浩,于杰,等. PMMA/SAN/MBS共混物的结构与表征[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(7):84-89.
Song Yaping, Qin Shuhao, Yu Jie, et al. Structure and properties of PMMA/SAN/MBS[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(7):84-89.
- [4] 宋芳,姜立忠,刘成阳. 聚苯醚/聚苯乙烯/纳米二氧化硅复合材料的制备及其结构与性能[J]. 工程塑料应用,2012,40(3):30-32.
Song Fang, Jiang Lizhong, Liu Chengyang. Preparation of PPE/PS/SiO₂ nanocomposition and its structure and properties[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3):30-32.
- [5] 杨冰,张自强,张以河,等. PBAT/PLA薄膜的制备及性能研究[J]. 中国塑料,2015,29(3):45-50.
Yang Bing, Zhang Ziqiang, Zhang Yihe, et al. Preparation and properties of PBAT/PLA film[J]. China Plastics, 2015, 29(3):45-50.
- [6] 刘兵,胡春圃. 具有预期结构的苯乙烯与丙烯酸丁酯接枝共聚物的合成与表征[J]. 高分子学报,2002,1(2):47-52.
Liu Bing, Hu Chunpu. Synthesis and characterization of well-defined graft copolymer of styrene and n-butyl acrylate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2002, 1(2):47-52.
- [7] 张伯平,赵伟,张振宽. 高抗冲聚苯乙烯的合成[J]. 炼油与化工,2004,15(1):42-43.
Zhang Boping, Zhao Wei, Zhang Zhenkuan. The synthesis of HIPS[J]. Refining and Chemical Industry, 2004, 15(1):42-43.
- [8] 孟启,倪梦姝,夏丰敏,等. 多胺型聚苯乙烯树脂的合成及性能[J]. 精细化工,2016,33(7):726-730.
Meng Qi, Ni Mengyi, Xia Fengmin, et al. Synthesis and property of a novel polyamine-type polystyrene resin[J]. Fine Chemicals, 2016, 33(7):726-730.
- [9] 张金枝,柴仕淦,曹猛,等. NMR分析聚苯乙烯序列结构[J]. 胶体与聚合物,2007,25(3):39-40.
Zhang Jinzhi, Chai Shigan, Cao Meng, et al. Sequence distribution of PSt by NMR[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2007, 25(3):39-40.
- [10] 赵新,杜有如,叶朝辉. 辐射交联顺1,4-聚丁二烯的NMR研究[J]. 高分子学报,1999,2(1):167-170.

- Zhao Xin, Du Youru, Ye Zhaohui. Studies on radiation induced crosslinked cis-1,4-polybutadiene by ^{13}C -NMR[J]. Acta Polymerica Sinica, 1999, 2(1):167-170.
- [11] Bovey F A. High resolution NMR of macromolecules[M]. New York: Academic Press, 1972.
- [12] 华正江, 俞雄飞, 袁丽凤, 等. 傅立叶变换红外光谱法测定聚苯醚-聚苯乙烯混合物中的组分含量[J]. 化学分析计量, 2009, 18(6):16-19.
- Hua Zhengjiang, Yu Xiongfei, Yuan Lifeng, et al. Determination of the content of each component in polyphenylene oxide-polystyrene blends by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Chemical Analysis And Meterage, 2009, 18(6):16-19.
- [13] 张玉冰, 孔雅琼, 于永良. 核磁共振方法研究工业级聚苯乙烯的热老化[J]. 青岛科技大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3):251-255.
- Zhang Yubing, Kong Yaqiong, Yu Yongliang. Thermal degradation behaviors of PS Studied by NMR[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2009, 30(3):251-255.
- [14] 张玉冰, 高照明, 徐庆强, 等. 多次注塑 HIPS 的力学性能与化学结构的关联性研究[J]. 中国塑料, 2010, 24(1):85-93.
- Zhang Yubing, Gao Zhaoming, Xu Qingqiang, et al. Study on relationship between mechanical properties and molecular structure of repetitious injection molded HIPS[J]. China Plastics, 2010, 24(1):85-93.
- [15] 唐惠儒, 王玉兰. 代谢组研究[J]. 生命科学, 2007, 19(3):272-278.
- Tang Huiru, Wang Yulan. Metabonomics[J]. Chinese Bulletin of Life Sciences, 2007, 19(3):272-278.
- [16] Tang H R, Wang Y L. Metabonomics: A revolution in progress[J]. Prog Biochem Biophys, 2006, 33(5):401-417.
- [17] 罗先汉. 物信论-多层次物质信息系统及其哲学探索[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2005, 41(3):440-447.
- Luo Xianhan. Matter information theory: Matter information system of various layers and their philosophical explorations[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis: Natural Science Edition, 2005, 41(3):440-447.
- [18] 梁逸曾, 吴海龙, 沈国励, 等. 分析化学计量学的若干新进展[J]. 中国科学 B, 2006, 36(2):93-100.
- Liang Yizeng, Wu Hailong, Shen Guoli, et al. Some new progress in analytical chemometrics[J]. Science in China, Series B: Chemistry, 2006, 36(2):93-100.
- [19] 徐光宪. 关于化学信息学的探索与思考[J]. 中国科学 B, 2007, 37(1):6-11.
- Xu Guangxian. Exploration and thinking about the cheminformatics[J]. Science in China, Series B: Chemistry, 2007, 37(1):6-11.

三星将在 Galaxy Note 8 零售包装中 增加透明塑料手机壳

据韩国媒体报道,三星将首次在 Galaxy Note 8 零售包装中增加透明塑料手机壳。这款手机壳将覆盖手机的背面和四周,以防抓痕的出现。

据悉这款手机壳已由韩国三至四家手机配件制造商制造,三星为 Galaxy Note 8 预订了 1 000 万个这样的手机壳,这个数字显然不足以支持三星手机的全球销量。

这款透明手机壳单独售卖的价格将在 17 美元(约合人民币 114 元)至 27 美元(约合人民币 182 元)之间。传闻称这款手机壳将不会包含在美国、欧洲和俄罗斯的 Galaxy Note 8 包装中。

不过,如果这款手机壳对 Galaxy Note 8 的销量可以起到相当大的推动作用,那么它在韩国首发后,可能还会出现在其它市场。用户对这款手机壳的反馈将至关重要。

(中塑在线)

(上接第 92 页)

- [10] Hegadekatt V, Huber N, Kraft O. Finite element based simulation of dry sliding wear[J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2005, 13(1):57-75.
- [11] Massi F, Bouscharain N, Milana S, et al. Degradation of high loaded oscillating bearings: Numerical analysis and comparison with experimental observations[J]. Wear, 2014, 317(1-2):141-152.
- [12] 陈杰. H13 钢表面磨损行为的数值模拟研究及模具寿命预测[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Chen Jie. Numerical simulation research on surface wear behavior of H13 steel and prediction of the mould life[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [13] 张方宇. 制动器热-应力-磨损耦合行为研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
- Zhang Fangyu. Study on coupled heat transfer, stress and wear behavior in brakes[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [14] Shen X, Gao L, Li R. Numerical simulation of sliding wear based on archard model[J]. International Conference on Mechanic Automation & Control Engineering, 2010:325-329.
- [15] Rezaei A, Paepegem W V, Baets P D, et al. Adaptive finite element simulation, of wear evolution in radial sliding bearings[J]. Wear, 2012, 296(1-2):660-671.