

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.10.024

耐热高韧汽车保险杠用 OBC 增韧 PP 专用料研究

谷宗宝¹, 应启广¹, 黄宝玉²

(1. 上海方田弹性体有限公司, 上海 201611; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要:以嵌段共聚聚丙烯(PP-B)为基体, 乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)为增韧剂, 通过添加质量分数为15%的滑石粉及其它助剂, 采用双螺杆挤出机制备了OBC增韧PP-B汽车保险杠专用料。研究了OBC和乙烯-辛烯无规共聚物(POE)的用量对专用料力学性能和热变形温度(HDT)的影响。结果表明, OBC可使PP-B晶区细化, 与POE相比, 其增韧的专用料具有更高的常、低温缺口冲击强度、弯曲强度和HDT, 拉伸强度和断裂伸长率则相差不大。当OBC质量分数为20%时, 其增韧的专用料在23℃和-20℃的缺口冲击强度分别为64.3, 52.7 kJ/m², 弯曲强度为38.8 MPa, HDT为105℃, 与相同用量下POE增韧的专用料相比分别提高了28.3%, 28.9%, 24.4%和23.5%。

关键词:保险杠; 聚丙烯; OBC; 增韧; 专用料

中图分类号: TQ320.79 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)10-0118-05

Study of OBC Toughened Polypropylene Special Material for Automobile Bumper with Heat Resistance and High Toughness

Gu Zongbao¹, Ying Qiguang¹, Huang Baoyu²

(1. Shanghai Frontier Elastomer Co. Ltd., Shanghai 201611, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Taking block copolymer polypropylene (PP-B) as matrix, ethylene-vinyl block copolymer (OBC) as toughening agent, with 15% talcum powder and other additives, OBC toughened PP special materials for automobile bumper were prepared by means of a twin screw extruder. The effects of OBC and ethylene-vinyl random copolymer (POE) content on the mechanical properties and heat distortion temperature (HDT) of the special materials were studied. The results show that the additive of OBC can refine the grain zone of PP-B. Compared with POE, the OBC toughened special materials have higher notched impact strength under normal and low temperature, bending strength and HDT, the differences in tensile strength and elongation at break are small. When the mass fraction of OBC is 20%, the notched impact strength at 23℃ and -20℃ of the OBC toughened PP special material is 64.3, 52.7 kJ/m² respectively, bending strength and HDT is 38.8 MPa and 105℃ separately, increases by 28.3%, 28.9%, 24.4% and 23.5% respectively compared with the POE toughened PP special material under the same toughening agent content.

Keywords: bumper; polypropylene; OBC; toughening; special material

随着塑料合成和加工改性技术的发展,其在汽车和交通领域的应用日渐广泛,聚丙烯(PP)具有成本低、质量轻、耐化学药品性好、综合力学性能高、设计自由度大且易加工回收等优势,由其制备的汽车保险杠是汽车材料应用最具代表性的部件之一。根据相关汽车安全标准规定,汽车以40 km/h时速冲撞时,保险杠不应被破坏,所以需对PP的综合力学性能,尤其是冲击强度进一步改性^[1-3]。常规的PP增韧体系采用如商品名Engage[®]的乙烯-辛烯无规共聚物(POE),或商品名为Nordel[®]的三元乙丙橡胶(EPDM)为增韧剂,但这两种增韧剂存在热变形温度(HDT)低、易变形、低温冲击强度差等缺陷^[4-5]。

新型弹性体乙烯-辛烯嵌段共聚物(OBC)是

美国DOW陶氏化学公司以两种非茂金属催化剂相结合而合成的具有独特结构的嵌段共聚物, OBC分子链中“硬”“软”段呈交替有序排列。与POE相比, OBC增韧的PP汽车保险杠专用料综合力学性能更优,具有更好的耐热性能和更高的耐低温冲击强度,由该专用料制备汽车保险杠可适用于高温沙漠地区,耐高温不变形,而在低温极寒地区,也可保持相对更好的韧性,解决了POE增韧PP专用料的缺点。所以采用OBC作为增韧剂,能在可行有效的生产工艺下,制得超越现行标准的汽车保险杠专用料,以适用于更加苛刻的使用环境(如高温、极寒)。为此,

联系人: 谷宗宝, 工程师, 主要研究方向为TPE材料改性

收稿日期: 2015-07-29

笔者研究了增韧剂 OBC 和 POE 对 PP 汽车保险杠专用料性能的影响,并研究了 OBC 的增韧机理,为高性能的汽车保险杠专用料的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

嵌段共聚 PP (PP-B): BX3500, 熔体流动速率 (MFR) 为 10 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), 韩国 SK 化学有限公司;

POE: Engage8150, 美国陶氏化学工业有限公司;

OBC: Infuse9507, 美国陶氏化学工业有限公司;

滑石粉: 粒径约为 5 μm, 云南超微新材料有限公司;

抗氧剂: 1010, 台湾双键化工股份有限公司;

硅氧烷偶联剂: KH560, 南京曙光化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备:

高速混合机: GH-10 型, 北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-72 型, $L/D=48$, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: YJ800-1-C 型, 宁波甬江塑料机械有限公司;

电子拉力试验机: DL-250N 型, 江都市新真威试验机械有限公司;

简支梁冲击试验机: ZWJ-0350 性, 江都市新真威试验机械有限公司;

恒温恒湿试验机: LY-280 型, 东莞市立一试验设备有限公司;

热变形/维卡软化点测定仪: XRW-300UA 型, 承德市大加仪器有限公司;

偏光显微镜 (POM): XPIC 型, 北京光学仪器厂;

扫描电子显微镜 (SEM): S2150 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

PP-B 汽车保险杠专用料的配方由 100 份的基础材料、0.3 份的抗氧剂、0.2 份的硅烷偶联剂及 0.3 份的其它助剂组成, 基础材料由 PP-B, 增韧剂和滑石粉组成, 其中滑石粉的质量分数固定为 15%, 增韧剂 OBC 或 POE 的质量分数分别为 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%。

按上述配方称取 PP-B、增韧剂及其它原料置

于高速混合机中混合约 10 min; 将混合均匀的物料按照预设的挤出工艺参数 (温度 185~210 °C、螺杆转速 200~300 r/min) 加入到双螺杆挤出机中挤出造粒; 按照预设的注塑工艺参数 (温度 175~210 °C、注塑压力 6.55~8.5 MPa、保压时间 10 s、冷却时间 50 s、模具温度 30~40 °C) 将粒子注塑为标准试样。

1.4 性能测试与结构表征

POM 观察: 将试样置于两载玻片之间, 在 190 °C 的热台上熔融后压成约 10 μm 的薄膜, 立刻在 150 °C 烘箱恒温放置 2 h, 再在室温放置一天后, 在 POM 下观测试样球晶尺寸并拍照;

SEM 观察: 将试样在液氮中冷断后, 对断面进行喷金, 然后观察断面形貌并拍照;

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 采用 I 型样, 拉伸速率 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 试验速度 2 mm/min;

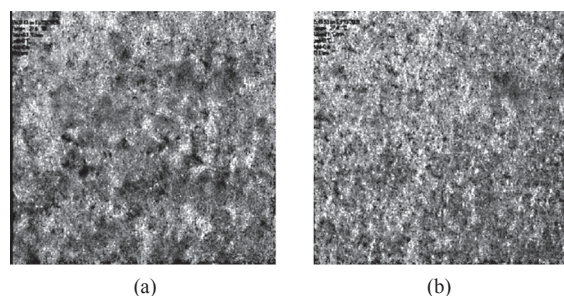
HDT 按 GB/T 1634.2-2004 测试, 测试压力为 0.45 MPa, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 加热装置的试验起始温度应低于 27 °C, 以 (120 ± 10) °C/h 的均匀速率升高热浴的温度。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

为能够清晰地观察到增韧剂对 PP 微观结构的影响, 在用 POM 和 SEM 观察微观结构时, 除 PP-B 和增韧剂外不添加滑石粉和其它助剂, 但制备工艺相同。

图 1 为 PP-B 和质量分数为 15% 的 OBC 增韧 PP-B 的 POM 照片。



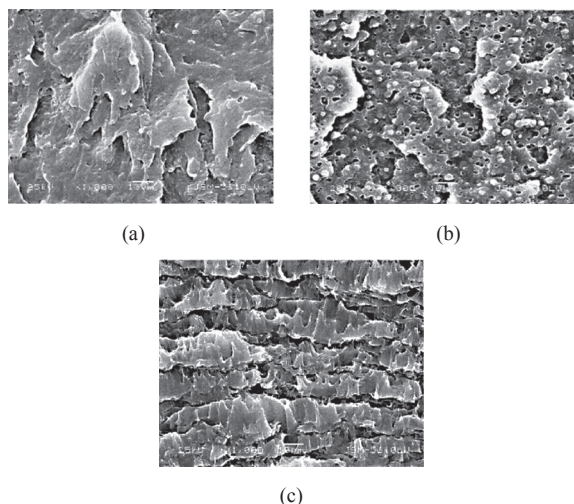
a—PP-B; b—PP-B/OBC

图 1 PP-B 和 OBC 增韧 PP-B 的 POM 照片

从图 1 可以看出, OBC 的加入使 PP-B 晶区变小, 形成小的晶区结构。OBC 的大分子链和侧链会阻碍 PP-B 分子链的扩散和堆积, 对 PP-B 的取向

排列起到阻碍作用,这是因为 OBC 分子链中有着结晶较完善的聚乙烯 (PE) 硬段,此 PE 硬段对 PP-B 球晶有分割插层细化成核等作用^[6-7]。

图 2 为 PP-B 及质量分数均为 15% 的 POE 和 OBC 增韧 PP-B 的冲击断面 SEM 照片。



a—PP-B ; b—PP-B / POE ; c—PP-B / OBC

图 2 PP-B 及 POE 和 OBC 增韧 PP 的冲击断面 SEM 照片

表 1 增韧剂 OBC 和 POE 用量对 PP-B 汽车保险杠专用料力学性能和 HDT 的影响

增韧剂种类	质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)		HDT / °C
					23℃	-20℃	
OBC	0	34.0	300	51.0	9.3	6.2	135
	5	30.5	383	46.2	14.5	8.4	133
	10	28.6	505	43.5	32.8	27.8	125
	15	25.0	508	40.1	54.8	49.6	110
	20	21.4	510	38.8	64.3	52.7	105
	25	18.3	519	36.7	64.8	53.6	98
	30	16.5	521	34.3	66.1	53.8	86
POE	0	34.0	300	51.0	9.3	6.2	135
	5	28.9	335	44.0	10.5	7.8	128
	10	27.0	486	40.3	28.6	19.0	110
	15	24.1	500	34.7	40.2	31.7	100
	20	20.5	503	31.2	50.1	40.9	85
	25	17.6	510	29.3	50.8	41.9	80
	30	15.8	519	23.1	51.6	42.3	75

由表 1 可以看出,随 OBC 和 POE 用量的增加,专用料的拉伸、弯曲强度和 HDT 下降,常低温缺口冲击强度和断裂伸长率上升,呈现出典型的增韧材料特征。在常温 (23℃) 和低温 (-20℃) 下, OBC 增韧的专用料的缺口冲击强度均高于 POE 增韧的专用料。遵循传统增韧机理, OBC 的分子链中“硬”“软”段各自分明交替有序排列,使分子链中软段更类似于“橡胶球”,在受到强大外力冲击时,其软段“橡胶球”作为应力集中点能诱发更多的银纹,消耗吸收大量的能量;大量银纹之间相互干扰,降低了银纹端的应力,阻碍了银纹的进一步扩展,因

从图 2a 可以发现, PP-B 冲击断面较光滑平整,断裂特性表现为脆性断裂。当分别加入 POE 和 OBC 后,两种增韧剂中的柔性软段以较为规整的弹性球状粒子分布在 PP-B 基体中,形成典型的“海岛”结构,断裂面呈韧性断裂。但从图 2c 可以明显看出, OBC 中的弹性球状粒子在基体中分散更为均匀,其从基体中分离时呈现出带状撕裂的特征,而图 2b 中 POE 中的弹性球状粒子在基体中的分散均匀性较差,分离状态呈现光滑脱落的特征,由此可以判断 PP-B 与 OBC 之间形成了互锁的结构。OBC 中柔性软段是在其分子链上分段相间分布所以其分散均匀,而其中的 PE 硬段又插层于 PP-B 晶区中,同时 PP-B 大分子之间和 OBC 的侧链在 PP-B 分子间起到一种缠结作用,所以 PP-B / OBC 体系界面紧密互锁不易分离,当达到足够大破坏力时,两相界面才撕扯错落分离^[8-13]。

2.2 OBC 和 POE 用量对专用料性能的影响

表 1 为增韧剂 OBC 和 POE 用量对 PP-B 汽车保险杠专用料力学性能和 HDT 的影响。

而使材料的韧性大幅度提高。同时在更低的温度下此软段“橡胶球”不会玻璃化,仍保持高弹,所以呈现较高的低温韧性。

与 POE 相比, OBC 增韧的专用料的 HDT 更高。由前述微观分析可知, OBC 分子中的 PE 硬段对 PP-B 晶区有分割插层的作用,在晶区中起到了类似“扎钉”的作用,增强了两相界面间的结合力;而作为与此硬段化学键合的辛烯软段,在 PP-B 中分散成各个细小弹性“岛”相后,相对稳定,无论是分子热力学或是受外力作用均难于漂移合拢扩散^[14],故而能在一定程度上保持 PP-B 基体的耐热性能。而

POE 中的无规链段更多的是对 PP-B 分子的缠结和隔离,这样 PP-B 分子难于规整靠拢,结晶度降低,耐热性能必然大幅下降。

OBC 和 POE 增韧的专用料的拉伸强度未有明显区别;当增韧剂用量较少时,前者的断裂伸长率高于后者,但随着增韧剂用量的增加,两者的差异越来越小,总体上区别也不大。另外,与 POE 相比,OBC 增韧的专用料弯曲强度明显有所上升,同上述机理相同,OBC 中的辛烯软段虽较为柔软,但与它共价结合的乙烯硬段却能限制其活动范围,且硬段又插层于 PP 晶格中,除使两相界面结合较为牢固限制了软段运动外,又能使 PP 的结晶细化,故使专用料的弯曲强度相比后者有所提高。

综上所述,与传统的增韧剂 POE 相比,OBC 在保持专用料更高韧性的前提下,对材料强度和 HDT 的不利影响较小,更符合汽车保险杠专用料的使用要求。当 OBC 质量分数超过 20% 后,常、低温缺口冲击强度的增幅变得很小,故可以确定 OBC 的最佳质量分数为 20%,此时其增韧的专用料与相同增韧剂用量下 POE 增韧的专用料相比,其常、低温缺口冲击强度、弯曲强度和 HDT 分别提高了 28.3%,28.9%,24.4% 和 23.5%。

2.3 性能对比与应用情况

通过添加增韧剂 OBC 制备的耐热高韧汽车保险杠专用料的配方如下:PP-B BX3500 用量 65 份、OBC 9507 20 份、滑石粉 15 份、抗氧剂 1010 0.3 份、硅烷偶联剂 KH560 0.2 份、其它助剂 0.3 份。根据以上配方制备的专用料与市售的典型专用料性能对比情况如表 2 所示。

表 2 自制及市售典型汽车保险杠专用料的性能对比情况

性能	测试标准	市售典型专用料	自制专用料
密度 / (g · cm ⁻³)	GB/T 1033-2008	0.95~1.05	1.01
MFR / [g · (10 min) ⁻¹] (230℃, 2.16 kg)	GB/T 3682-2000	10~12	12
拉伸强度 / MPa	GB/T 1040-2006	18~20	21.4
断裂伸长率 / %	GB/T 1040-2006	400~500	510
弯曲强度 / MPa	GB/T 9341-2008	25~35	38.8
缺口冲击强度 (23℃) / (kJ · m ⁻²)	GB/T 1043-2008	50~60	64.3
缺口冲击强度 (-20℃) / (kJ · m ⁻²)	GB/T 1043-2008	30~40	52.7
HDT / °C	GB/T 1634-2004	90~98	105

由表 2 可以看出,与市售的典型汽车保险杠专用料相比,采用 OBC 自制的专用料具有较高的韧性和耐热性能,可赋予汽车保险杠优异的综合性能,便于加工,且适用于更加苛刻的环境(耐高低温),

目前该专用料已在国内某汽车配件生产厂家进行了小批量试制。

3 结论

(1) 通过添加 OBC 制备的耐热高韧汽车保险杠专用料在 23℃ 和 -20℃ 的缺口冲击强度分别为 64.3, 52.7 kJ/m², 弯曲强度为 38.8 MPa, HDT 为 105℃。

(2) OBC 可以使 PP-B 的晶区细化;相比于 POE, OBC 增韧的 PP-B 汽车保险杠专用料具有更高的常低温缺口冲击强度,弯曲强度和 HDT,拉伸强度和断裂伸长率则相差不大。当增韧剂质量分数为 20% 时,与 POE 增韧的专用料相比, OBC 增韧的专用料常、低温缺口冲击强度、弯曲强度和 HDT 分别提高了 28.3%, 28.9%, 24.4% 和 23.5%。

参考文献

- [1] 齐姝婧,冯晓彤,刘庆龙,等.汽车保险杠用 TPO 增韧级改性聚丙烯的市场分析及研发进展[J].弹性体,2014,24(6):87-91.
Qi Shujing, Feng Xiaotong, Liu Qinglong, et al. Market analysis & research progress of TPO level toughening modification of polypropylene used in cars bumper[J]. China Elastomerics, 2014, 24(6):87-91.
- [2] 田永,方瑛,刘龙飞,等.汽车保险杠材料的现状与发展趋势[J].客车技术与研究,2015,4(1):4-6.
Tian Yong, Fang Ying, Liu Longfei, et al. Current state and development trend for auto bumper materials[J]. Bus & Coach Technology and Research, 2015, 4(1):4-6.
- [3] 钟明强.聚丙烯汽车保险杠材料的研究、开发和进展[J].汽车工艺与材料,2007(2):53-55.
Zhong Mingqiang. Research, development and trend for PP auto bumper materials[J]. Automobile Technology & Material, 2007(2):53-55.
- [4] 敖玉辉,周梦思,冯芳.不同弹性体增韧聚丙烯的研究[J].化工新型材料,2014,42(3):189-190.
Ao Yuhui, Zhou Mengsi, Feng Fang. Polypropylene toughened by different elastomers[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(3):189-190.
- [5] Liu Guangyong, Qiu Guixue. Study on the mechanical and morphological properties of toughened polypropylene blends for automobile bumpers[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70(3):849-857.
- [6] 赵敏,高俊刚,邓奎林,等.改性聚丙烯新材料[M].北京:化学工业出版社,2002:391-417.
Zhao Min, Gao Jungang, Deng Kuilin, et al. Modified polypropylene new materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002:391-417.
- [7] 董炎明.高分子分析手册[M].北京:中国石化出版社,2004:473-535.

- Dong Yanming. The analysis manual of polymer[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2004:473-535.
- [8] 陈鹏, 张华集, 张雯, 等. PP/OBC 共混材料的性能 [J]. 塑料, 2012(6):69-71.
- Chen Peng, Zhang Huaji, Zhang Wen, et al. Properties of PP/OBC blends[J]. Plastics, 2012(6):69-71.
- [9] 李汉堂. 新型烯烃嵌段共聚物独特的性能及其潜在用途 [J]. 世界橡胶工业, 2008, 35(7):17-19.
- Li Hantang. Properties & application of new type of olefin block copolymer[J]. World Rubber Industry, 2008, 35(7):17-19.
- [10] 李晨, 范宏, 鲁列, 等. 新型聚烯烃 OBC 增韧共聚 PP 的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2009, 23(5):813-818.
- Li Chen, Fan Hong, Lu Lie, et al. Research on toughening modification of copolymerized polypropylene using polyolefin elastomers[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2009, 23(5):813-818.
- [11] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization[J]. Science, 2006, 312:714-719.
- [12] Hustad P D, Marchand G R, Eddy I, et al. Photonic polyethylene from self-assembled mesophases of polydisperse olefin block copolymers[J]. Macromolecules, 2009, 42(11):3 788-3 794.
- [13] Zuo Feng, Burger C, Chen Xuming, et al. An in situ X ray structural study of olefin block and random copolymers under uniaxial deformation[J]. Macromolecules, 2010, 43(4):1 922-1 929.
- [14] Nwabunma D, Kyu T. 聚烯烃共混物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:143-157.
- Nwabunma D, Kyu T. Polyolefin Blends[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010:143-157.

欧盟新规为丙烯酸树脂在汽车三角窗中应用创造机会

自 2015 年 6 月开始, 特定的塑料三角窗将豁免于欧盟之前为满足涂料耐刮擦严格要求而制定的规章。据供应商赢创称, 近期对 ECER43 标准的修正在为丙烯酸树脂带来机会的同时, 也将为设计师提供令人兴奋的新创意空间。

现在, 汽车三角窗可以用不加涂层的丙烯酸树脂来制造。

赢创指出, 其 Plexiglas 就是这类三角窗的一种理想材料, 因为高透 PMMA 在未经涂覆的情况下, 也能提供最高的表面硬度。同时, 小型三角窗可提供许多设计选择, 比如曲线设计和突出的边缘, 这是玻璃无法实现的。“Plexiglas 几乎可被注塑成任何能够想到的 3D 形状,” 赢创高性能材料事业部丙烯酸聚合物汽车业务开发总监 Uwe Löffler 说道, “可以生产嵌入式挡风板和尖角的面板, 而且面板也可以是弧形的。”

适用豁免条例的塑料三角窗必须符合以下要求: ①不影响驾驶员的视线; ②表面积, 一个直径为 150 mm 的圆圈不能穿过三角窗, 总面积不能超过 200 cm²。其中一个例子是 C 柱后面的小三角窗, 越来越多制造商将其作为一个设计元素。在原则上, 其它小三角窗只要符合条件, 也能豁免于条例。

尽管 PMMA 是所有热塑性塑料中表面硬度最高的树脂, 但为了安全起见, 在应用于后部及侧窗时, 仍需要覆上一层抗刮擦涂层。“新的豁免条例使 Plexiglas 非常适合制造这些小三角窗。” Uwe Löffler 说道。

除了设计优势, Plexiglas 还具备良好的成本效益。基于新规章, Plexiglas 在制造成小体积面板后, 不需要另外涂层。这是因为它不同于其他透明热塑性塑料, 这种材料本身就具备抗紫外线和抗风化的性能, 因此只需一步, 就可制成品。

(中塑在线)

十三五期间不饱和聚酯将以超 5% 速度增长

2014 年全球不饱和聚酯市场为 71.7 亿美元。据预计,

2015 ~ 2020 年不饱和聚酯市场每年以 5.59% 的速度增长, 2020 年将达到 98.7 亿美元。

不饱和聚酯树脂市场的增长受多种因素推动, 如树脂应用领域拓宽、技术进步以及不饱和聚酯在亚太地区的需求增长。建筑施工、管道、储罐和汽车行业广泛使用的各种不饱和聚酯树脂, 如玻璃钢燃料储存罐、冷却塔组件、梁、楼梯扶手、船体、甲板等部件。不饱和聚酯树脂制造相对容易、成本效益好、易加工转化为成品, 并且可针对特定用途领域进行快速调整。

近几年不饱和聚酯树脂市场增长显著, 这种增长预计未来几年将持续下去。不饱和聚酯树脂按照基本结构分为不同类型。

不饱和聚酯树脂的主要类型包括: 邻、间苯二甲酸, 对苯二甲酸、双环戊二烯和其他 (乙烯基酯树脂)。不饱和聚酯树脂的全球需求预计集中在高跨建筑、海洋、运输、风能行业和消费品等应用领域的水槽、淋浴间、管道、罐体、光栅和高性能组件等。

不饱和聚酯树脂的应用都依赖来自制造商可用性和性能方面的要求。因此, 公司需要按其标准为各种应用领域设计指定产品。目前, 亚太是不饱和聚酯树脂最大市场, 在 2014 年占全球 49%。所有国家中, 中国不饱和聚酯树脂市场占据主导, 紧随其后的是美国。

不饱和聚酯树脂市场的终端用户行业大致分成建筑建造、船舶、汽车运输、管道容器、电气电子、风能及人造石等。在数量上讲, 建筑施工在 2014 年份额最大, 占全球不饱和聚酯树脂市场 25.98%, 而管道容器的市场份额估计为 18.44%。2015 ~ 2020 年在不饱和聚酯所有应用领域, 风能能源部分预计将以 6.18% 的速度增长。

不饱和聚酯树脂市场的主要供应商包括阿什兰公司 (美国)、陶氏化学公司 (美国)、巴斯夫 (德国)、维尔公司 (美国)、波林化工公司 (意大利)、斯考特巴德 (英国) 和雷可德公司 (美国) 等。

(中塑机网)