

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.018

固化 UP 的去交联化及其醇解和水解产物的结构分析^{*}

王聪彩,郭睿威,黄一烽,张建华

(天津大学化工学院,天津 300072)

摘要:以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,一缩二乙二醇(DEG)为醇解剂,在两者质量比为5:8且回流温度为210~230℃的条件下,经适量NaOH催化,可有效地使不同苯乙烯(St)含量的不饱和聚酯树脂(UP)固化物去交联化,从而得到了固化UP的醇解产物。对醇解产物进一步水解,得到了反映UP交联网链结构信息的St-富马酸线性共聚物,并采用NMR技术测定了其组成和序列结构,从而获得了不同St含量的固化UP中交联网链的结构特性,即随着St含量增加,St与UP中富马酸酯的共聚倾向于无规共聚,且St段交联网链的平均序列长度增加,表明固化UP的交联密度下降。这些研究结果为通过调节UP中St的含量来调控其固化物的力学性能和热稳定性提供了参考。

关键词: 不饱和聚酯;去交联化;序列结构;醇解

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0077-05

De-crosslinking of Cured UP and Structure Analysis of Its Alcoholysis and Hydrolysis Products

Wang Congcai, Guo Ruiwei, Huang Yifeng, Zhang Jianhua

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract : Taking diethylene glycol (DEG) as alcoholysis agent and *N*-methyl pyrrolidone (NMP) as solvent, three cured unsaturated polyester (UP) with different styrene content were de-crosslinked effectively under the catalysis of NaOH when the mass ratio of NMP and DEG was 5 : 8 and the reflux temperature was 210~230℃ and the resultant alcoholysis products were gained. Then the linear styrene -fumarate copolymers which can reflect crosslinking network structure information of the cured UP were obtained after the hydrolysis of the alcoholysis products. The composition and sequence structure of the copolymers were characterized by NMR and the crosslinking network structure characteristic of the cured UP with different styrene content was obtained. It is that with the increase of styrene content, the copolymerization of styrene and fumarate in the curing process of UP tends to form random copolymers, in addition, the average sequence length of polystyrene segments in the crosslinking network of the cured UP increases which indicates the crosslinking density of the cured UP decreases. These results provide references for controlling mechanical properties and thermal stability of the cured UP through changing the styrene content.

Keywords : unsaturated polyester ; de-crosslink ; sequence structure ; alcoholysis

不饱和聚酯树脂(UP)作为普遍使用的多元化热固性树脂之一,是由饱和二元酸、不饱和二元酸和二元醇缩聚而成的线形聚合物。固化UP具有优良的力学性能、电性能和耐腐蚀性能,并得到了广泛应用^[1-2]。在固化过程中,UP的长链分子和交联单体发生共聚交联反应,形成结构复杂、不均匀的连续网状结构^[3]。交联链段的序列结构和分布,直接影响固化UP的物理、力学和化学性能,所以研究固化UP中交联网链的链段序列结构和分布,对于深入理解UP固化过程中的反应机理和固化物的网络结构特性,改进固化UP的性能具有重要意义^[4-5]。

聚合物的结构、组成及序列分布等可以用傅立叶变换红外光谱、核磁共振(NMR)等方法测定。特别是NMR已被证明是研究聚合物序列结构的有效

方法^[6]。然而UP固化后,UP与交联单体中的双键聚合形成不溶不熔的三维交联网络,不但结构非常复杂,而且难以被检测研究。为了研究UP交联网链的结构特性,需对其进行去交联化,以得到易被检测的可溶的线性共聚物。醇解^[7-8]、碱解^[9]、胺解^[10]等方法被广泛用于固化UP的去交联化。这些研究结果表明通过将固化UP中的酯键降解,可以获得去交联化的线性共聚物。但这些降解方法或降解率不高,使得降解产物无法准确反映交联网链的信息,或降解剂的残留影响产物结构的测定。

笔者以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,一缩

^{*} 天津大学与荷兰 AkzoNobel 公司合作项目

联系人:郭睿威,博士,副教授,主要从事水溶性聚合物研究

收稿日期:2014-05-08

二乙二醇 (DEG) 为降解剂,苯乙烯 (St) 为交联单体,对 3 种不同 St 含量的固化 UP 样品进行醇解,并建立最优醇解条件。为消除残留酯键的干扰,对醇解产物进行了进一步的水解,随后采用凝胶渗透色谱 (GPC), NMR 氢谱 (^1H -NMR) 和 NMR 碳谱 (^{13}C -NMR) 及无畸变极化转移增强 (DEPT) 测试等手段测定固化 UP 的最终水解产物,由此分析不同 St 含量的固化 UP 中交联网链的结构特性。

1 实验部分

1.1 原材料

UP : P4-901, 金陵 DSM 公司;
过氧化甲乙酮、辛酸钴: 荷兰 AkzoNobel 公司;
St, DEG, NMP : 分析纯, 天津江天化工试剂公司。

1.2 主要设备及仪器

GPC 仪: Agilent 1100 型, 美国 Agilent 公司;
NMR 仪: AV III 400M 型, 德国 Bruker 公司。

1.3 UP 的固化

UP P4-901 由含邻苯二甲酸、富马酸、丙二醇单元的 UP 及交联单体 St 组成。通过真空挥发和添加 St 的方式分别制得含有质量分数为 22.3%, 34% 和 40% St 的 3 种 UP 树脂, 编号为 UP-1, UP-2, UP-3, 这 3 种树脂中 St 双键与富马酸双键的物质的量之比分别为 1.95:1, 3.50:1 和 4.45:1。按 UP、引发剂过氧化甲乙酮和促进剂辛酸钴质量比为 100:2:0.5 进行混合, 搅拌均匀后涂在聚四氟乙烯板上, 室温下固化 24 h, 得到 3 个固化 UP 样品, 破碎后备用。

1.4 固化 UP 的醇解和水解

以 NaOH 为催化剂, NMP 和 DEG 分别为溶剂和降解剂, 回流反应醇解固化 UP。醇解反应结束后, 过滤, 残渣用 NMP 洗涤后于 50℃ 真空干燥至恒重, 按下式计算失重率。

$$\text{失重率} = [1 - (\text{残渣质量} / \text{固化 UP 质量})] \times 100\%$$

降解液用 1 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液调至酸性 (pH 值 <3), 过滤, 所得沉析物用蒸馏水多次洗涤至中性, 真空干燥, 得到固化 UP 的醇解产物。将所得醇解产物用 1 mol/L 的 NaOH 水溶液于 70℃ 水解 24 h, 然后按照上述降解液的后处理方法处理水解液, 得到固化 UP 的水解产物。

1.5 性能测试

GPC 测试: 以四氢呋喃 (THF) 配制 5 g/L 的降解产物溶液, 进行 GPC 测试。流动相为色谱纯

THF, 流速 1 mL/min。以聚苯乙烯 (PS) 标样制定标准曲线, 并计算样品的平均分子量。

NMR 测试: 将降解产物或水解产物溶于氘代氯仿 (CDCl_3) 或氘代丙酮中用于 NMR 测试。 ^1H -NMR 测试条件为谱宽 400 M, 扫描次数 16 次; ^{13}C -NMR 测试条件为谱宽 100 M, 脉冲延迟 3.0 s, 扫描次数 6000 次; DEPT 测试角度为 135°, 主要用于区分 ^{13}C -NMR 谱图中的伯碳、仲碳、叔碳和季碳。

2 结果与讨论

2.1 固化 UP 的醇解和醇解产物的表征

固化 UP 的结构为不溶不熔的交联网络, 要研究其交联网链的结构, 需对其进行去交联化, 由此可得到线性的共聚物, 而醇解是固化 UP 去交联化的有效方法。固化 UP 在醇解过程中, 溶剂的溶胀能力和反应温度对醇解速度和降解率有显著影响。UP 的降解过程属于“渗透控制”^[11], 较低温度下, 醇解剂难以渗入固化 UP 中, 降解很慢。当采用高沸点醇和溶剂时, 醇解加快。但是, 固化 UP 在 290℃ 开始发生明显的热降解^[12], 而且 PS 在 240℃ 以上会发生断链^[10], 不利于准确表征交联网链的序列结构。为利于控制固化 UP 的醇解过程, 以 NMP (沸点为 203℃) 为溶剂, DEG (沸点约为 245℃) 为醇解剂, 两者不但相容性好, NMP 还可以很好地溶胀固化 UP, 而且两者共混物的沸点可控制在 240℃ 以下, 确保交联网链中 PS 链段的完整。实验发现, NMP 和 DEG 的质量比为 5:8 且回流温度为 210~230℃ (因不断有降解产物生成, 回流温度会发生变化) 时, 在适量 NaOH 催化下, 溶于 NMP 中的 DEG 对固化 UP 有较好的溶胀和醇解能力。以 UP-2 为例, 其醇解过程中失重率与时间的关系曲线如图 1 所示。

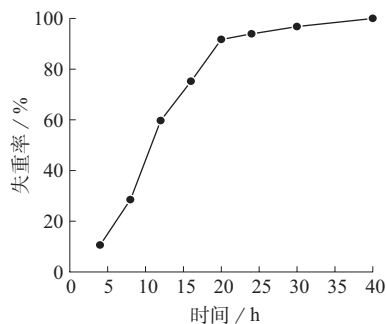


图 1 UP-2 醇解过程中失重率-时间曲线

由图 1 可知, 在上述醇解条件下, 醇解 20 h, 失重率即降解率就可达 90% 以上。同时, 醇解产物可溶解在 THF、氯仿和丙酮等溶剂中, 因此可用于

GPC 和 NMR 分析。

图 2 为 UP-2 反应 20 h 后醇解产物的 ^1H -NMR 谱图。化学位移 $\delta=6.0 \sim 7.2$ 处较宽的峰是 St 单元 (S) 中苯环的质子信号 (d); $\delta=1.4 \sim 2.2$ 处为 S 中位于主链上的亚甲基和次甲基中的质子信号 (a, b); $\delta=3.0 \sim 3.5$ 处较宽的多重峰归属于富马酸单元 (M) 中次甲基上的质子 (c)^[13]; $\delta=7.5$ 左右的小峰应来自固化样品中残留的邻苯二甲酸结构单元; $\delta=4.0 \sim 4.5$ 和 $3.5 \sim 3.8$ 处的峰表明有醇残留; $\delta=1.3$ 处为残留的丙二醇结构单元的 CH_3 峰。从 UP-2 醇解的例子可以看出,本研究建立的醇解条件可将固化 UP 样品进行高效的去交联化,为表征研究固化 UP 交联网链的结构提供可能。

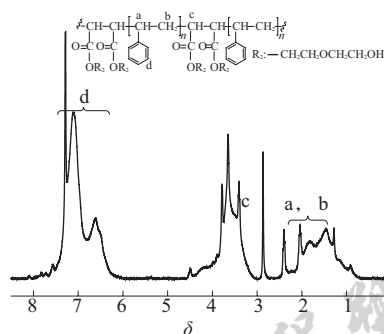


图 2 UP-2 醇解产物的 ^1H -NMR 谱图

2.2 醇解产物的水解和水解产物的表征

醇为降解剂能够很好地对固化 UP 进行去交联化,但有酯键残留,易对分析产物的结构表征产生干扰。上述研究结果也证实了这一点,从图 2 中可以观察到 DEG、丙二醇与富马酸结构单元形成酯键后的残留峰。为消除这些残留的酯键对结构分析的干扰,将醇解产物进一步在 70°C 下进行水解。3 种固化 UP 醇解并水解后的产物 GPC 曲线见图 3。

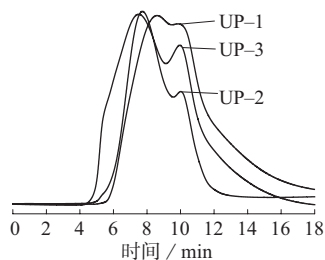


图 3 固化 UP 水解产物的 GPC 曲线

由图 3 可以看出,3 种水解产物的 GPC 曲线都为较宽的双峰,它们的分子量范围为 $2.0 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^5$,表明分子量分布很宽,反映了固化树脂交联密度不均一。UP-1, UP-2 和 UP-3 水解产物的数均分子量分别为 5.4×10^3 , 9.1×10^3 和 11.8×10^3 。由上述结果可知,随着 St 含量的增加,降解产物的

分子量有所增加。

对树脂降解后的水解产物进行 NMR 分析,其 ^1H -NMR 谱图见图 4。从图 4 可看出,经水解后,邻苯二甲酸 ($\delta>7.5$) 及残留酯键 ($\delta=4.0 \sim 4.5$) 的峰基本上消失,此时水解产物即为线性 St-富马酸共聚物。上述结果证明,固化 UP 经过醇解和水解后,可得到只含有 S 和 M 的线性聚合物链,它能够溶解在适当的溶剂中,由此可以测试其化学组成以及链段的序列分布。

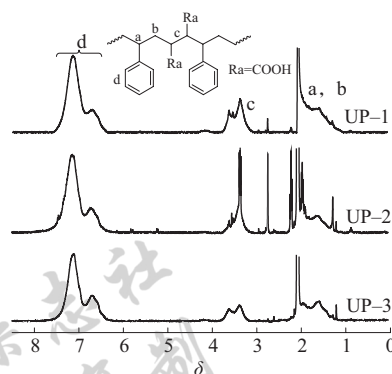


图 4 固化 UP 水解产物的 ^1H -NMR 谱图

根据图 4 $\delta=6.0 \sim 7.2$ 处的 S 中芳环氢的峰面积与 $\delta=3.0 \sim 3.5$ 处 M 中次甲基的峰面积,可以计算固化 UP 水解产物中 S 与 M 的物质的量之比 F_S/F_M 。UP-1, UP-2 和 UP-3 水解产物的 F_S/F_M 分别为 1.84, 3.12 和 4.11。比较发现,水解产物的 F_S/F_M 均略低于原料体系中 St 与富马酸的双键比。这可能是由于 UP 固化过程中,固化不完全 (经 DSC 测试,固化程度约为 90%),且 St 中双键的转化率低于富马酸双键的转化率而导致的^[14]。

2.3 树脂水解产物的链段结构

固化 UP 经过醇解、水解后得到了含有其交联网链信息的线性共聚物,以 UP-2 为例,利用 ^{13}C -NMR 测试研究它的序列分布, ^{13}C -NMR 测试条件参考文献 [15]。UP-2 水解产物的 DEPT 和 ^{13}C -NMR 谱图见图 5。在图 5(A) 中, S 中叔碳 (b) 和 M 单元中叔碳 (e) 的 δ 分别为 $125 \sim 129$ 和 $29 \sim 30$ 。仲碳 (CH_2) 的特征倒峰位于 $\delta=50 \sim 72$ 处。图 5(B) 中, $\delta=174$ 附近的峰属于 M 中的羰基碳, $\delta=125 \sim 129$ 处为 S 中叔碳 (b) 的峰, $\delta=137 \sim 145$ 处为 S 中与主链相连的季碳 (a) 的峰, $\delta=40 \sim 54$ 处为 S 位于主链上的次甲基与亚甲基 (c, d) 的碳峰。M 的次甲基 (e) 的峰处于 $\delta=29 \sim 30$ 处,在 ^{13}C -NMR 谱图中与氘代丙酮中未完全氘代部分所形成的峰重叠,但在 DEPT 谱图中由于测试角度的选择使得未完全

氘代的丙酮信号峰强度很弱,因此对比 UP-2 水解产物的 DEPT 和 ^{13}C -NMR 谱图,可以进一步分辨出 M 的次甲基 (e) 碳信号。从 UP-2 的 ^{13}C -NMR 测试例子可以看出, ^{13}C -NMR 可用来测试表征固化 UP 线性交联网链的结构,并分辨出其中的 S 和 M。

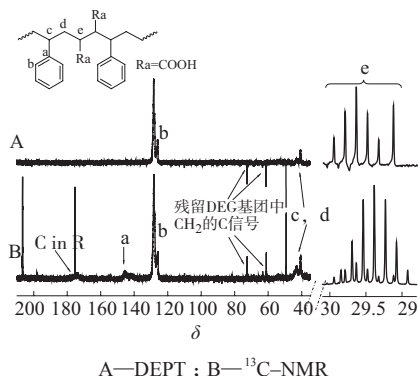


图5 UP-2 水解产物的 DEPT-135 和 ^{13}C -NMR 谱图

聚合物分子链上各原子化学环境的不同导致谱峰的裂分,因此每个裂分峰对应一个相关的序列结构,可利用裂分峰的面积计算出相应序列结构的分布几率。在 ^{13}C -NMR 谱图中,位于 $\delta=137\sim 145$ 处的 S 中与主链相连的季碳 (a) 峰的裂分能够反映 S 与 M 三元组的序列结构^[13]。图 6 为不同固化 UP 水解产物的 ^{13}C -NMR 谱图在 $\delta=137\sim 145$ 范围内的局部放大图。由图 6 可以分辨出分别位于 $\delta=137.5$ 和 141.5 处的 MSM 与 SSM 三元组的峰,而 $\delta=143\sim 146.5$ 的峰则为 MSS 与 SSS 三元组的重叠峰。在基于 MSS 与 SSM 的分布几率相同的条件下,可通过差值法求出 MSS 与 SSS 三元组的峰面积。

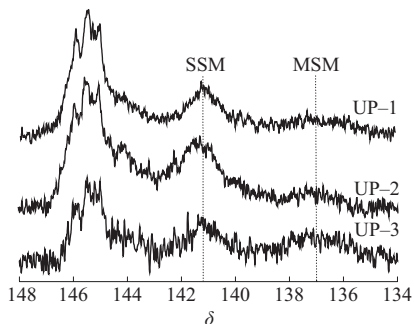


图6 固化 UP 水解产物的 ^{13}C -NMR 谱图

根据各三元组的积分面积,按照式 (1) 也可计算出固化 UP 水解产物的 F_S/F_M ^[16]。

$$\frac{F_S}{F_M} = 1 + \frac{2A_{SSS} + A_{SSM+MSS}}{2A_{MSM} + A_{SSM+MSS}} \quad (1)$$

式中: A_{SSS} ——SSS 三元组峰的积分面积;

$A_{SSM+MSS}$ ——SSM 与 MSS 三元组峰的积分面积之和;

A_{MSM} ——MSM 三元组峰的积分面积。

P. Bergmark 等^[7] 处理固化 UP 的醇解 / 水解产物的 ^{13}C -NMR 谱时,未分离各三元组的相对含量,而采用 (MSM+SSM) 与 (MSS+SSS) 两峰法计算了 St 的平均序列长度 L ,即:

$$L = \frac{A_{MSM+SSM} + A_{MSS+SSS}}{A_{MSM+SSM}} \quad (2)$$

式中: $A_{MSM+SSM}$ ——MSM 与 SSM 三元组峰的积分面积之和;

$A_{MSS+SSS}$ ——MSS 与 SSS 三元组峰的积分面积之和。

分析可知,当不存在 MM 连接,即 M 的均聚连接时, L 与 F_S/F_M 的求公式等效,即 L 只能反映共聚物的平均组成,而不能反映 St 单元的序列分布。

为进一步得到 St 段的序列长度信息,采用式 (3) 和式 (4) 计算了 MSM 三元组中的 S 占总 S 的物质质量分数 S_1 ,以及 MSM 中 M 单元占总 M 的物质质量分数 M_1 ,结果见表 1。

$$S_1 = \frac{A_{MSM}}{A_{MSM} + A_{SSM+MSS} + A_{SSS}} \quad (3)$$

$$M_1 = \frac{2A_{MSM}}{2A_{MSM} + A_{SSM+MSS}} \quad (4)$$

确定 S_1 后,进一步计算了 St 单元数目 ($i \geq 2$) 时的平均序列长度 L_i ,如式 (5) 所示。

$$L_i = \frac{2n_2 + 3n_3 + \dots + in_i}{n_2 + n_3 + \dots + n_i} = 2 \left(\frac{A_{SSS}}{A_{SSM+MSS}} + 1 \right) \quad (5)$$

式中: n_i ——含有 i 个连续的 S 单元的 PS 链段的物质质量。

根据图 6 中各三元组的峰面积及式 (1)~ 式 (5),计算的 F_S/F_M , S_1 , M_1 及 L_i 列于表 1。

表1 水解产物的 F_S/F_M , S_1 , M_1 及 L_i

样品	F_S/F_M	$S_1/\%$	$M_1/\%$	L_i
UP-1	1.87	28.2	52.9	2.85
UP-2	2.94	7.6	22.2	3.49
UP-3	4.05	4.2	16.9	4.71

由表 1 可知,由 ^{13}C -NMR 谱图计算出的 UP-1, UP-2 和 UP-3 水解产物的 F_S/F_M 分别为 1.87, 2.94 和 4.05,这与由 ^1H -NMR 谱图计算的结果较为接近,说明均可由这两种谱图较准确地计算 F_S/F_M 。随 St 含量增加, S_1 和 M_1 显著下降,这反映交替倾向的三元组 MSM 所占比例显著下降。这说明,在 St 含量较高时, St 与 UP 中富马酸的共聚更倾向于无规共聚,而非交替共聚。另外,随 St 含量增加,交联网

链中单元数大于2的St段的平均序列长度也相应增加,说明固化UP的交联密度降低。这表明可通过调节UP中St的含量来提高或降低固化UP的交联密度,从而调控其力学性能和热稳定性。这不仅为表征固化UP的结构提供了有益的手段,而且对固化UP的性能改进起到一定的参考作用。

3 结论

(1) NMP和DEG的质量比为5:8且回流温度为210~230℃时,在适量NaOH催化下,溶于NMP的DEG可有效地使固化UP去交联化;通过醇解后再水解获得了反映UP交联结构特性的St-富马酸线性共聚物。

(2) 随UP中St含量的增加,St与UP中富马酸的共聚更倾向于无规共聚;固化UP交联网链中St段的平均序列长度增加,表明固化UP的交联密度下降。

参考文献

- [1] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005:11-12.
Shen Kaiyou. Unsaturated polyester resin and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005:11-12.
- [2] 刘世香, 王晓轩, 张颖, 等. 封端不饱和聚酯树脂的合成及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(2):20-23.
Liu Shixiang, Wang Xiaoxuan, Zhang Ying, et al. Synthesis and properties of end capped unsaturated polyester resin[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(2):20-23.
- [3] Raja Pandiyan K R, Chakraborty S, Kundu G, et al. Curing kinetics of medium reactive unsaturated polyester resin used for liquid composite molding process[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(4):2 415-2 420.
- [4] 杜武青, 赵晴, 王云英, 等. XPS研究不饱和聚酯人工加速老化行为[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(6):60-63.
Du Wuqing, Zhao Qing, Wang Yuning, et al. Study on accelerated ageing behavior of unsaturated polyester through XPS[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(6):60-63.
- [5] Richaud E, Gilormini P, Coquillat M, et al. Crosslink density changes during the hydrolysis of tridimensional polyesters[J]. Macromolecular Theory and Simulations, 2014, 23(5):320-330.
- [6] Matsuda H, Nagasaka B, Asakura T. Sequence analysis of poly(ethylene / 1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate) copolymer using ^1H and ^{13}C NMR[J]. Polymer, 2003, 44(16):4 681-4 687.
- [7] Bergmark P, Flodin P. Structure of the carbon chain polymer in unsaturated polyesters[J]. Polymer, 1987, 28(10):1 662-1 666.
- [8] Yoon K H, Di Benedetto A T, Huang S J. Recycling of unsaturated polyester resin using propylene glycol[J]. Polymer, 1997, 38(9):2 281-2 285.
- [9] Gu X, Raghavan D, Nguyen T, et al. Characterization of polyester degradation using tapping mode atomic force microscopy: Exposure to alkaline solution at room temperature[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(1):139-149.
- [10] Kubota S, Mori H, Maeda T. Chemical recycling of unsaturated polyester wastes by decomposition in glycol[J]. Nippon Setchaku Gakkaishi, 2003, 24(1):22-29.
- [11] Hojo H, Ogasawara K, Chang W L, et al. Degradation behavior of unsaturated polyester resin in alcohols[J]. Advanced Composite Materials, 1994, 3(4):341-353.
- [12] Świtłała-Żeliazkowiak M. Thermal degradation of copolymers of styrene with dicarboxylic acids-II: Copolymers obtained by radical copolymerisation of styrene with maleic acid or fumaric acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1 233-1 239.
- [13] Schoukens G, Martins J, Samyn P. Insights in the molecular structure of low-and high-molecular weight poly(styrene-maleic anhydride) from vibrational and resonance spectroscopy[J]. Polymer, 2013, 54(1):349-362.
- [14] Yang H, Lee L J. Effects of resin chemistry on redox polymerization of unsaturated polyester resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(1):211-227.
- [15] Montaudo M S. Determination of the compositional distribution and compositional drift in styrene / maleic anhydride copolymers[J]. Macromolecules, 2001, 34(9):2 792-2 797.
- [16] 王久芬, 周海骏, 姜丽萍, 等. 苯乙烯-马来酸酐无规共聚物的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4):60-63.
Wang Jiufen, Zhou Haijun, Jiang Liping, et al. Study on synthesis and characterization of styrene-maleic anhydride random copolymer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(4):60-63.

国产防弹复合材料处世界先进水平

高性能防护材料的发展已经成为一个国家综合实力的体现,是建设现代化强国的重要物资基础。据报道,我国国产防弹复合材料已经处于国际先进水平。据介绍,目前市场上通用的防护复合材料按照材质种类不同,可分为芳族聚酰胺(芳纶)纤维UD复合材料和超高分子量聚乙烯纤维UD复合材料。其中芳纶纤维的比强度和比模量是钢铁的10倍,而超高分子量聚乙烯纤维的比强度又高出芳纶纤维1.5倍

左右,两者均可广泛应用于国防军需装备和特殊民品领域。

近日在北京开幕的第七届中国国际警用装备博览会上,国产尖端防弹复合材料的展示受到瞩目。其中一款命名为“普优泰”的尖端防弹材料,由在中国生产特力夫™超高分子量聚乙烯纤维的帝斯曼爱地纤维功能材料事业部与防护复合材料生产商北京普诺泰新材料科技有限公司共同推出,该材料不仅防弹性能优异,而且较市场同类产品减轻30%~40%的质量,已经达到国际先进水平。(慧聪塑料网)