

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.002

碳纳米纤维增强聚甲醛复合材料制备及性能

孟晓宇^{1,2}, 吕毅男¹, 叶海木¹, 丛川波^{1,2}, 周琼^{1,2}, 徐立新³

[1. 中国石油大学(北京)新能源与材料学院, 北京 102249; 2. 油气装备材料失效与腐蚀防护北京重点实验室, 北京 102249;

3. 招商局海洋装备研究院有限公司, 广东深圳 518067]

摘要: 通过纳米碳纤维(CNFs)在聚甲醛(POM)基体中的均匀分散以及取向,制备了具有优异力学性能和热性能的POM/CNFs复合材料。利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉伸性能测试、热重分析、动态热机械分析测试表征了POM/CNFs复合材料的结构和力学、热学性能。结果表明,CNFs与POM分子链形成氢键相互作用,促进了CNFs在POM基体内分散,同时使POM/CNFs复合材料的结晶度显著提高。随着CNFs含量增加,POM/CNFs复合材料的拉伸强度、储能模量和损耗模量均得到提高。当添加0.5%的CNFs时,拉伸强度、储能模量及损耗模量分别提高了20.5%,127%和58%。进一步研究了高温拉伸对POM/CNFs复合材料性能的影响。结果表明,CNFs沿拉伸方向定向排列,同时复合材料拉伸后结晶度提高,拉伸强度显著增加。

关键词: 聚甲醛; 纳米碳纤维; 取向; 力学性能; 结晶

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0007-06

Preparation and Properties of Reinforcing Polyoxymethylene Composites with Aligned Carbon Nanofibers

Meng Xiaoyu^{1,2}, Lyu Yinan¹, Ye Haimu¹, Cong Chuanbo^{1,2}, Zhou Qiong^{1,2}, Xu Lixin³

(1. College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. Beijing Key Laboratory of Failure, Corrosion and Protection of Oil/Gas Facilities, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

3. China Merchants Offshore Technology Research Center, Shenzhen 518067, China)

Abstract: Polyoxymethylene (POM)/carbon nanofibers (CNFs) composites with excellent mechanical and thermal properties were prepared by uniform dispersion and orientation of CNFs in POM matrix. The structure, mechanical and thermal properties of POM / CNFs composites were characterized by scanning electron microscope, transmission electron microscope, tensile test, thermogravimetric analysis and dynamic thermomechanical analysis. The results show that the hydrogen bond interaction between CNFs and POM molecular chains promotes the dispersion of CNFs in POM matrix, and the crystallinity of POM / CNFs composites is significantly improved. With the increase of CNFs content, the tensile strength, storage modulus and loss modulus of POM / CNFs composites are improved. When 0.5% CNFs is added, the tensile strength, storage modulus and loss modulus are increased by 20.5%, 127% and 58%, respectively. The effect of high temperature tension on the properties of POM / CNFs composites was further studied. The results show that the crystallinity and the tensile strength of POM / CNFs composites increase with the orientation of CNFs.

Keywords: polyoxymethylene; carbon nanofibers; orientation; mechanical property; crystallization

聚甲醛(POM)是一种综合性能优异的线性结构聚合物^[1-2],其部分力学性能接近金属,俗称“赛钢”^[3-5]。然而为了应对高温和复杂的环境,有必要

进一步提升其力学性能。POM可通过增强、填充、混合等方式进行改性^[6]。其中,制备POM纳米复合材料是一种有效的研究方法^[7-8]。

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2016YFC0303705),中国石油大学(北京)科学基金项目(ZX20200097),招商局海洋装备研究院有限公司编号(CMRD-B038)

通信作者: 孟晓宇,博士,副教授,研究方向为高分子复合材料 E-mail: mengxy@cup.edu.cn

收稿日期: 2020-11-04

引用格式: 孟晓宇,吕毅男,叶海木,等. 碳纳米纤维增强聚甲醛复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(1):7-12,19.

Meng Xiaoyu, Lyu Yinan, Ye Haimu, et al. Preparation and properties of reinforcing polyoxymethylene composites with aligned carbon nanofibers[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):7-12, 19.

通过引入纳米颗粒来制备复合材料^[9-10],纳米改性 POM 以其优异的性能成为研究热点。例如, Yu N 等^[11]采用超临界 CO₂ 辅助分散法制备了 POM/ 碳纳米管复合材料,有效地提高了复合材料的熔点和热稳定性。徐翔民等^[12]通过向 POM 中添加纳米二氧化硅 (SiO₂),显著提高了复合材料的力学性能和热稳定性。董佩冉等^[13]使用 α 晶型纳米氧化铝 (α -Al₂O₃) 和碘化石墨烯 (S-GNS) 制备的 S-GNS- α -Al₂O₃ 复合体增强 POM,提高了 POM 的耐磨损性能,同时增大了磨损表面的光滑度。杨玮婧等^[14]将改性纳米碳酸钙 (CaCO₃) 与 POM 共混制备了 POM/CaCO₃ 复合材料,加快了 POM 的结晶速率,提高了 POM 的结晶程度。

碳纳米纤维 (CNFs) 具有较高的拉伸强度和拉伸弹性模量、良好的电热性能和优异的表面尺寸效应^[15-16], CNFs 优越的性能和高长径比使其成为理想的增强粒子。CNFs 与聚合物的结合可以充分发挥 CNFs 的优良性能,从而获得性能特殊或更优异的纳米复合材料^[17-19]。

然而仅通过聚合物与纳米材料的复合,对于提升复合材料性能效果有限。蔡子青等^[20]将含 0.3% 改性 CNFs 的聚酰胺 (PA) 1212 纳米复合材料拉伸后,拉伸强度从纯 PA1212 的 328 MPa 提高到 373 MPa。在高温拉伸过程中,聚合物链被取向,纳米颗粒也沿着拉伸方向排列^[21]。因此高温拉伸可以进一步提高聚合物/纳米复合材料的性能。

笔者选用一维纤维结构的 CNFs 作为增强粒子对 POM 进行改性。研究了 CNFs 在 POM 中的分散状态、复合材料的力学性能和结晶行为。最后,通过高温拉伸研究了 CNFs 在 POM 中的取向度,以期获得高性能的复合材料。

1 实验部分

1.1 原材料

CNFs: 北京德科岛黄金科技有限公司;

POM: 熔体流动速率 2.2 g/10 min, 美国杜邦公司;

丙酮: 分析纯, 98%, 北京化工厂。

1.2 仪器及设备

冷冻干燥机: FD-1A-50 型, 北京博医康实验仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: DHG-9075A 型, 北京雅士林试验设备有限公司;

电子天平: JA3003J 型, 上海舜宇恒平科学仪器

有限公司;

离心机: LG 10-2.4A 型, 北京京立离心机有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet 6700 型, 赛默飞世尔公司;

热重 (TG) 分析仪: TG209 型, 德国耐驰仪器公司;

X 光电子能谱仪: PHI5500 ESCA System 型, 珀金-埃尔默公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪: D8Focus 型, 美国 Bruker 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Quanta 200F 型, 美国 FEI 公司;

透射电子显微镜 (TEM): JEM 2100 LaB6 型, 美国 FEI 公司;

微机控制电子万能试验机: WDL-10 型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

流变仪: 德国 Brabender 公司;

动态热机械分析 (DMA) 测试仪: Q800-DMA 型, 美国 TA 仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: 204F 型, 德国耐驰仪器公司。

1.3 试样制备

将适量的 CNFs (按 0.3%, 0.5%, 0.7% 的比例) 分散于丙酮超声中 2 h, 与 POM 混匀。丙酮完全蒸发后, 在 Brabender 流变仪中混合 (温度 185℃, 时间 10 min)。在 210℃ 下通过压缩模塑制备板试样, 然后切割成标准样品。

将 POM/CNFs 复合材料标准样品置于高温干燥箱中, 在 145℃ 下平衡 5 min, 应变设定为 400%, 拉伸速率为 25 mm/min, 然后在应力作用下冷却至室温。

1.4 性能测试与表征

用 SEM 观察 CNFs 的微观形貌, 用 TEM 观察 CNFs 在 POM 中的分散状态和取向。

采用 XPS 仪对复合材料的结构进行分析, 辐射源为 CuK α , 波长 0.154 nm, 扫描速度为 3°/min。

采用 FTIR 仪测定复合材料中 CNFs 与 POM 基体的相互作用, 使用 KBr 压片法, 扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

采用 DSC 仪分析 POM/CNFs 复合材料的结晶性能。试验方法如下: 取部分试样 (4~10 mg) 置于 DSC 中, 氮气保护, 以 10℃/min 的速率将试

样从 20℃ 升温至 190℃,保温 5 min,以相同速率冷却至 20℃。用非等温 DSC 曲线计算其熔点 (T_m)、结晶温度 (T_c) 和结晶度 (X_c)。

拉伸性能试验采用电子万能拉伸机(按照标准 ISO 527-1-2012),拉伸速率为 5 mm/min,所有试验均在室温 25℃ 下进行,每组试样测试 5 次,取实验结果的平均值。

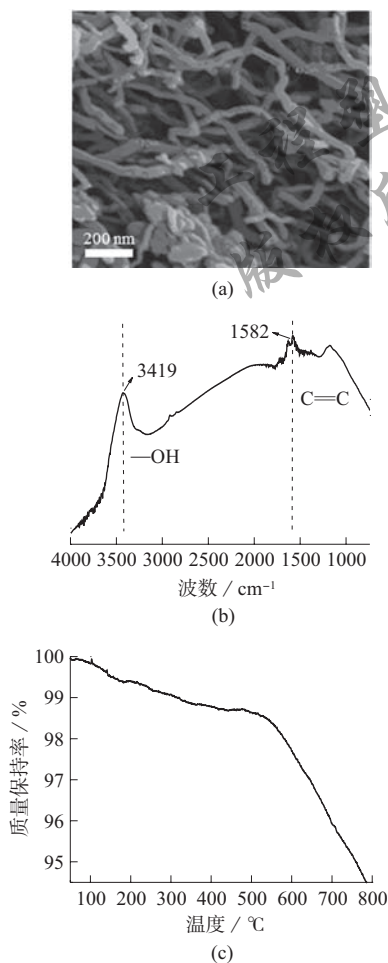
动态力学性能测试采用 DMA 测试仪,在拉伸模式下,频率为 1 Hz,振幅为 0.2 mm,升温速率为 5℃/min,温度范围为 -100~100℃。

采用 TG 分析仪对 POM/CNFs 复合材料的热性能进行分析。试验条件为:氩气保护,升温速率为 10℃/min,温度范围为室温至 800℃。

2 结果与讨论

2.1 CNFs 结构表征

图 1 为 CNFs 的结构表征结果。从图 1a 可以看出,CNFs 的直径约几十纳米,具有较高的长径比。

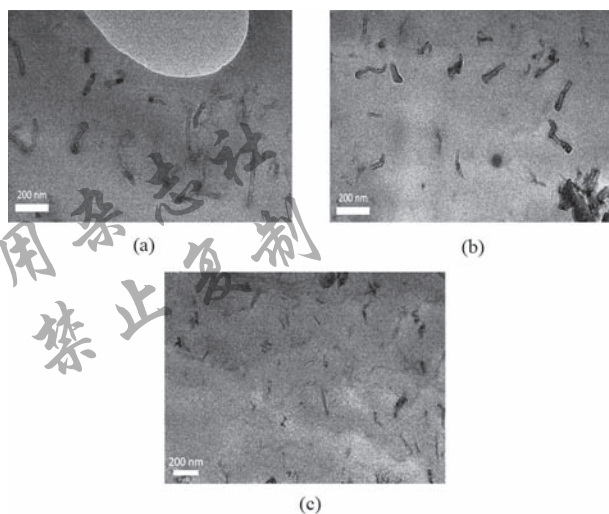


a—SEM 照片;b—FTIR 谱图;c—TG 曲线
图 1 CNFs 的结构表征

从图 1b 可看出,3419 cm^{-1} 处的吸收峰归因于—OH 基团的拉伸振动,1582 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C=C 结构的拉伸振动。从图 1c 可以看出, CNFs 的初始分解温度为 667℃,说明其具有较高的热稳定性。

2.2 复合材料的微观结构

复合材料中填料的分散状态对材料性能具有显著影响^[22],使用 TEM 观察 POM/CNFs 复合材料,结果见图 2。从图 2 可以看出,三种 CNFs 含量的纳米复合体系中, CNFs 均能够在 POM 中良好地分散,未发生团聚现象。



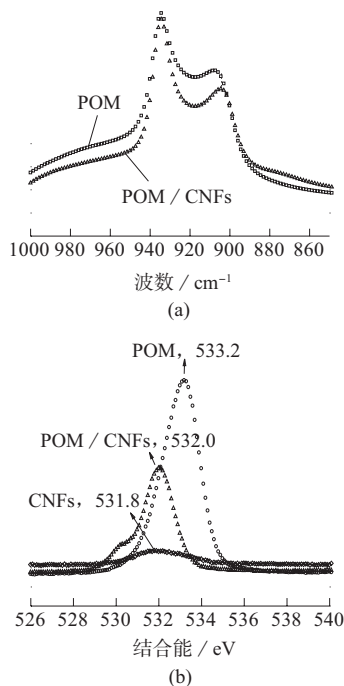
CNFs 含量: a—0.3%; b—0.5%; c—0.7%

图 2 POM/CNFs 复合材料的 TEM 照片

纳米粒子与聚合物基体之间的相互作用是影响复合材料性能的一个重要因素^[23],使用 FTIR 和 XPS 对复合体系中 CNFs 与 POM 之间的相互作用进行分析,结果见图 3。从 FTIR 光谱(图 3a)可以看出, POM 的 C—O—C 吸收峰发生了偏移,说明 CNFs 与 POM 之间存在相互作用力。图 3b 是 CNFs, POM 和 POM/CNFs 复合材料氧元素的 XPS 谱图。由图 3b 可看出,添加 CNFs 后, POM/CNFs 复合材料氧元素的特征峰由 533.2 eV 偏移到 532.0 eV,偏移量约为 1.2 eV。这主要是由于 CNFs 可以与 POM 分子链形成氢键相互作用^[24],促进了 CNFs 的分散,有利于 POM/CNFs 复合材料性能的改善。

2.3 复合材料的性能

通过添加 CNFs,材料的拉伸强度得到明显改善,结果见图 4。由图 4 可以看出,随着 CNFs



a—酯基 C—O—C 拉伸振动 FTIR 谱图;
b—XPS 谱图

图3 POM 和 POM/CNFs (0.7% CNFs) 复合材料的 FTIR 和 XPS 谱图

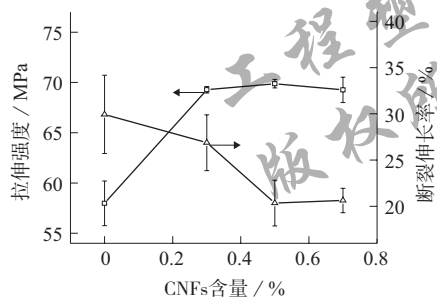
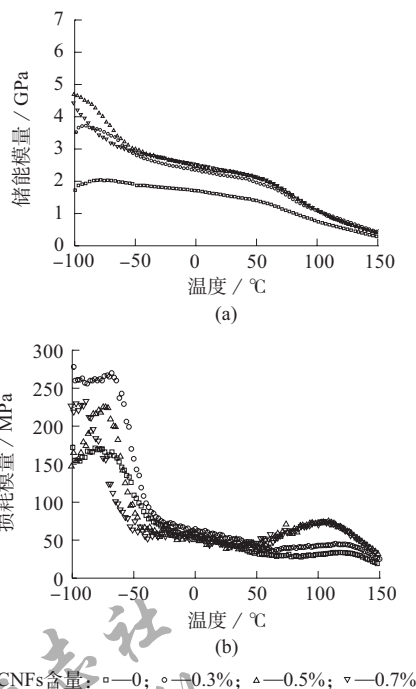


图4 POM/CNFs 复合材料的拉伸性能

含量增加, POM/CNFs 复合材料的拉伸强度由 57.9 MPa 提高到 69.9 MPa, 提高了 20.5%。这是因为 CNFs 作为聚合物基体中的“物理交联点”, 可以提高 POM 的拉伸强度^[25-27]。随着 CNFs 含量增加, POM/CNFs 复合材料的断裂伸长率降低, 主要原因是 CNFs 在 POM 基体中形成的“物理交联点”阻碍 POM 分子链的运动, 使断裂伸长率降低。

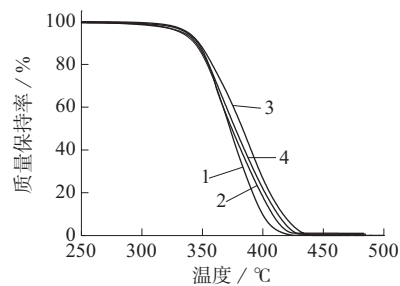
复合材料的动态力学性能如图 5 所示。可以看出, 加入 CNFs 后, POM/CNFs 复合材料的储能模量和损耗模量均有所增加。在低温附近, 储能模量由 2064 MPa 提高到 4690 MPa (0.5% CNFs), 提高了 127%。损耗模量从 170 MPa 增加到 268 MPa (0.5% CNFs), 提高了 58%, 这可能是由于结晶性能和刚度的改善^[28-29]。



CNFs 含量: □—0%; ○—0.3%; △—0.5%; ▽—0.7%
a—储能模量; b—损耗模量

图5 POM 及 POM/CNFs 复合材料的动态力学性能

图 6 为 POM 及 POM/CNFs 复合材料的 TG 曲线。从图 6 可以看出, 加入 CNFs 后, POM/CNFs 复合材料的热稳定性得到了改善, 初始分解温度从 331℃ 上升到 337℃, 随着 CNFs 含量的不断增加, 热稳定性开始下降。产生这种现象的原因可能是由于 CNFs 具有较高的导热系数, 较高含量的 CNFs 可能导致 POM/CNFs 复合材料局部过热, 最终导致初始分解温度降低。



CNFs 含量: 1—0; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.7%

图6 POM 及 POM/CNFs 复合材料的 TG 曲线

图 7 是 POM/CNFs 复合材料的非等温 DSC 曲线。CNFs 的加入对 POM 的结晶性能有促进作用。随着 CNFs 含量的增加, POM 的结晶温度升高。其主要原因是 CNFs 起到异相成核的作用。在较高的温度下, POM 分子链可以附着在 CNFs 上形成晶核, 然后外延生长, 使得 POM 的结晶温度升高^[30-32]。从 POM/CNFs 复合材料的熔融曲线可以看出, 随

着 CNFs 含量的逐渐增加, POM/CNFs 复合材料的熔融温度变化不大, 熔融范围趋于狭窄。这是因为 CNFs 起着非均匀成核作用。POM 的结晶温度升高, 在较高的温度下形成更为完善、均匀的晶体结构, 从而缩小了熔融范围。

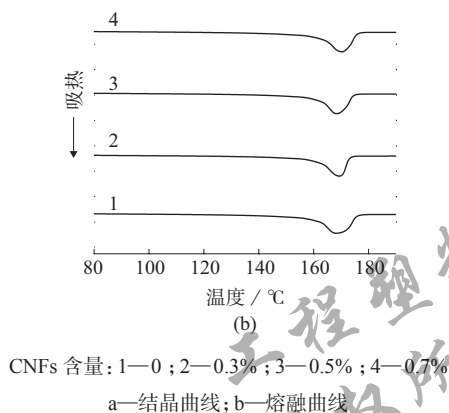
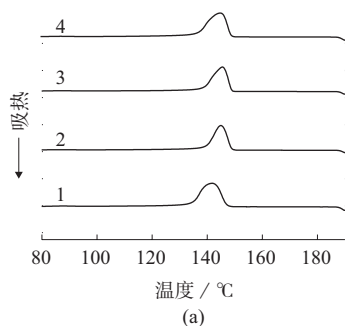


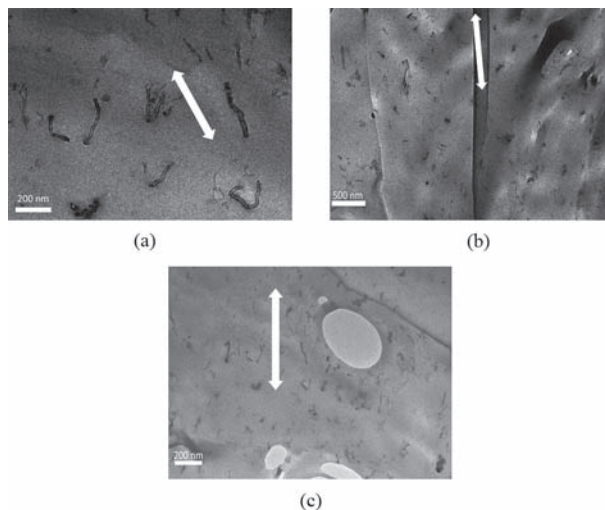
图 7 POM 及 POM/CNFs 复合材料的非等温 DSC 曲线

2.4 POM/CNFs 复合材料的拉伸取向

除了纳米填料的分散状态及与聚合物基体间的作用力, 纳米填料的取向也是影响复合材料的另一个重要因素^[33-34]。通过高温拉伸对 POM 的分子链取向和 CNFs 的定向排列, 得到高性能的复合材料。图 8 为 POM/CNFs 复合材料拉伸后的 TEM 图片。图 8 显示 CNF 在 POM 基体中分散良好, 且 CNFs 沿拉伸方向 (图中箭头方向) 呈现定向排列。

POM/CNFs 复合材料拉伸后的非等温 DSC 曲线如图 9 所示。POM/CNFs 复合材料的结晶温度与未拉伸试样相比变化不大, 而熔融温度升高, 主要是由于 POM/CNFs 复合材料的分子链排列紧密, 降低了分子链的柔顺性。拉伸后 POM/CNFs 复合材料的结晶度显著提高, 含有 0.3%, 0.5%, 0.7% CNFs 的复合材料结晶度分别由 79.9%, 77.3%, 76.4% 提高至 83.9%, 84.3%, 82.2%。

POM/CNFs 复合材料拉伸后的力学性能测试结果如图 10 所示。可以看出, 复合材料的拉伸强度



CNFs 含量: a—0.3% ; b—0.5% ; c—0.7%

图 8 POM/CNFs 复合材料拉伸后的 TEM 图片

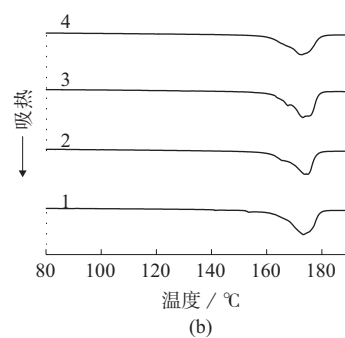
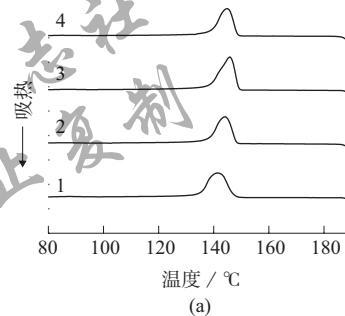


图 9 POM 及 POM/CNFs 复合材料拉伸后的非等温 DSC 曲线

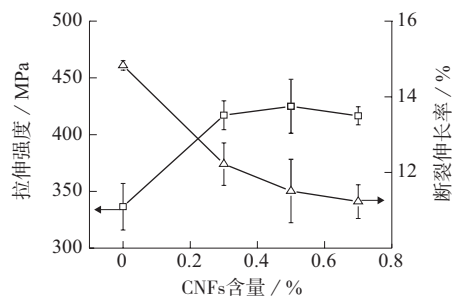


图 10 POM 及 POM/CNFs 复合材料拉伸后的力学性能

提升幅度均显著增加,但断裂伸长率有所降低。取向后,纯 POM 的拉伸强度由拉伸前的 57.98 MPa 提高至 336 MPa。含有 0.5% CNFs 的复合材料拉伸强度达到了 425 MPa,比未拉伸时提高 507%。这是由于拉伸后 CNFs 在 POM 基体内的取向,同时复合材料的结晶度显著提高,使得拉伸强度增加。

3 结论

添加少量 CNFs 可显著改善 POM 的力学性能。TEM 结果表明, CNFs 在 POM 基体中分散良好。CNFs 与 POM 基体通过氢键形成了较强的相互作用。CNFs 的加入提高了 POM 的熔点,使 POM 的熔融范围逐渐变窄。POM/CNFs 复合材料的热稳定性提高。拉伸可以改善 POM/CNFs 复合材料中的 CNFs 取向,进一步改善结晶和力学性能。

参考文献

- [1] Bazan P, Kuciel S, Nykiel M. Characterization of composites based on polyoxymethylene and effect of silicone addition on mechanical and tribological behavior[J]. *Polym Eng Sci*, 2019, 59:935–940.
- [2] Fang X, Wyatt T, Shi J, et al. Fabrication of high-strength polyoxymethylene fibers by gel spinning[J]. *J Mater Sci*, 2018, 53:11 901–11 916.
- [3] Yang W, Wang X L, Yan X, et al. Toughened polyoxymethylene by polyolefin elastomer and glycidyl methacrylate grafted high-density polyethylene[J]. *Polym Eng Sci*, 2017, 57:1 119–1 126.
- [4] Wang Y, Wang X, Wu D. Mechanical and tribological enhancement of polyoxymethylene-based composites with long basalt fiber through melt pultrusion[J]. *Compos Interfaces*, 2016, 23:743–761.
- [5] Espinach F X, Granda L A, Tarrés Q, et al. Mechanical and micromechanical tensile strength of eucalyptus bleached fibers reinforced polyoxymethylene composites[J]. *Compos B*, 2017, 116:333–339.
- [6] Mohan V B, Brown R, Jayaraman K, et al. Optimisation of hybridisation effect in graphene reinforced polymer nanocomposites[J]. *Adv Compos Mater*, 2018, 27:349–356.
- [7] Wei T, Zhang M, Wu P, et al. POM-based metal-organic framework / reduced graphene oxide nanocomposites with hybrid behavior of battery-supercapacitor for superior lithium storage[J]. *Nano Energy*, 2017, 34:205–214.
- [8] Ditta A, Laurandel H, Breynaert F, et al. Effect of organoclays on the degradation of polyoxymethylene homopolymer during melt processing[J]. *Polym Degrad Stab*, 2016, 131:122–131.
- [9] Stark W J, Stoessel, Wohlleben W, et al. Industrial applications of nanoparticles[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44:5 793–5 805.
- [10] Punetha V D, Rana S, Yoo H J, et al. Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene[J]. *Prog Polym Sci*, 2017, 67:1–47.
- [11] Yu N, He L, Ren Y, et al. High-crystallization polyoxymethylene modification on carbon nanotubes with assistance of supercritical carbon dioxide: Molecular interactions and their thermal stability[J]. *Polymer*, 2011, 52:472–480.
- [12] 徐翔民, 张宏祥, 张豫徽, 等. 聚甲醛 / 纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能、结晶行为及热稳定性研究 [J]. *塑料科技*, 2020(1):80–85. Xu Xiangmin, Zhang Hongxiang, Zhang Yuhui, et al. Mechanical properties, crystallization behavior and thermal stability of polyoxymethylene / nano-SiO₂ composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020(1):80–85.
- [13] 董佩冉, 龙春光, 刘思佳, 等. 磺化石墨烯与纳米氧化铝改性聚甲醛复合材料的导热及摩擦学性能研究 [J]. *表面技术*, 2018, 47(10):116–122. Dong Peiran, Long Chunguang, Liu Sijia, et al. Thermal conductivity and tribological properties of POM composites filled with sulfonated graphene and nano alumina[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(10):116–122.
- [14] 杨玮婧, 方伟, 胡琳, 等. 成核剂对共聚甲醛 MC90 结晶与力学性能的影响 [J]. *合成材料老化与应用*, 2016, 45(6):29–32. Yang Weijing, Fang Wei, Hu Lin, et al. Effects of nucleator on crystallizing and mechanical property of POM[J]. *Ageing and Application of Synthetic Materials*, 2016, 45(6):29–32.
- [15] Li W, Li M, Adair K R, et al. Carbon nanofiber-based nanostructures for lithium-ion and sodium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5:13 882–13 906.
- [16] Gao Y, Zhu X, Corr D J, et al. Characterization of the interfacial transition zone of CNF-reinforced cementitious composites[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 99:130–139.
- [17] Sun D X, Yang C J, Qi X D, et al. Largely enhanced fracture toughness of the PP / EPDM blends induced by adding carbon nanofibers[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 164:146–152.
- [18] Xia X C, Xie D D, Huang Y H, et al. Formation of the three-dimensional (3D) interlinked hybrid shish-kebabs in injection-molded PE / PE-g-CNF composite by “structuring” processing[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 157:209–216.
- [19] Peng Y, Gallegos S A, Gardner D J, et al. Maleic anhydride polypropylene modified cellulose nanofibril polypropylene nanocomposites with enhanced impact strength[J]. *Polym Compos*, 2016, 37:782–793.
- [20] Cai Z, Meng X, Ye H, et al. Reinforcing polyamide 1212 nanocomposites with aligned carbon nanofibers[J]. *Mater Design*, 2014, 63:691–698.
- [21] Singh A A, Wei J, Herrera N, et al. Synergistic effect of chitin nanocrystals and orientations induced by solid-state drawing on PLA-based nanocomposite tapes[J]. *Compos Sci Technol*, 2018, 162:140–145.

- Zhang Congcong, Zheng Mengkai, Li Bogeng. Effect of soft segment structure on properties of polyurethane elastomers[J]. CIESC Journal, 2019, 70(10):4 043–4 051.
- [13] Hu J, Yang Z, Yeung L, et al. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties[J]. Polymer International, 2005, 54:854–859.
- [14] Li M, Zhang R, Li X, et al. High-performance recyclable cross-linked polyurethane with orthogonal dynamic bonds: The molecular design, microstructures, and macroscopic properties[J]. Polymer, 2018, 148:127–137.
- [15] Cao X, Habibi Y, Lucia L A. One-pot polymerization, surface grafting, and processing of waterborne polyurethane-cellulose nanocrystal nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19:7 137–7 145.
- [16] Wang L, Ding W, Song K, et al. Synthesis of a branched star copolymer by aqueous SET-LRP and its thermo-stimuli response[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 57:266–273.
-
- (上接第 12 页)
- [22] Kim H, Abdala A A, Macosko C W. Graphene/polymer nanocomposites[J]. Macromolecules, 2010, 43:6 515–6 530.
- [23] Choi J, Shin H, Yang S, et al. The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: A multiscale approach[J]. Compos Struct, 2015, 119:365–376.
- [24] Zeng C, Hossieny N, Zhang C, et al. Morphology and tensile properties of PMMA carbon nanotubes nanocomposites and nanocomposites foams[J]. Compos Sci Technol, 2013, 82:29–37.
- [25] Guo L, Xu X, Zhang Y, et al. Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylene-matrix nanocomposites[J]. Polym Compos, 2014, 35:127–136.
- [26] Yousef S, Visco A M, Galtieri G, et al. Wear characterizations of polyoxymethylene (POM) reinforced with carbon nanotubes (POM / CNTs) using the paraffin oil dispersion technique[J]. JOM, 2016, 68:288–299.
- [27] Zhang Y, Song P A, Fu S, et al. Morphological structure and mechanical properties of epoxy / polysulfone / cellulose nanofiber ternary nanocomposites[J]. Compos Sci Technol, 2015, 115:66–71.
- [28] Guo X, Zhang J, Huang J. Poly(lactic acid) / polyoxymethylene blends: Morphology, crystallization, rheology, and thermal mechanical properties[J]. Polymer, 2015, 69:103–109.
- [29] He M, Zhang D, Guo J, et al. Mechanical, thermal, and dynamic mechanical properties of long glass fiber-reinforced thermoplastic polyurethane / polyoxymethylene composites[J]. Polym Compos, 2014, 35:2 067–2 073.
- [30] Kummara S, Tashiro K. Isotope effect on the structural evolution process in the isothermal crystallization phenomenon of polyoxymethylene[J]. Polymer, 2016, 90:76–88.
- [31] Guo X, Liu H, Zhang J, et al. Effects of polyoxymethylene as a polymeric nucleating agent on the isothermal crystallization and visible transmittance of poly (lactic acid)[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53:16 754–16 762.
- [32] Pielichowska K, Król K, Majka T M. Polyoxymethylene-copolymer based composites with PEG-grafted hydroxyapatite with improved thermal stability[J]. Thermochim Acta, 2016, 633:98–107.
- [33] Tao D, Higaki Y, Ma W, et al. Chain orientation in poly (glycolic acid) / halloysite nanotube hybrid electrospun fibers[J]. Polymer, 2015, 60:284–291.
- [34] Maksimkin A V, Kharitonov A P, Mostovaya K S, et al. Bulk oriented nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene reinforced with fluorinated multiwalled carbon nanotubes with nanofibrillar structure[J]. Compos B, 2016, 94:292–298.