

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.09.003

NBR 对 POM 结晶的抑制作用

逯祥洲¹, 王树杰¹, 刘俊卿², 魏继军¹, 吕康辉¹, 薛美玲¹

(1. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042; 2. 山东省塑料研究开发中心, 济南 250002)

摘要: 针对聚甲醛(POM)因其具有结晶速度快、结晶度高、晶体粒径大等特点,而在成型加工大制件时易造成翘曲、凹陷等问题,以丁腈橡胶(NBR)作为抑制剂,抑制和干扰 POM 链的有序排列过程,降低结晶速率以满足快速成型的要求。结果表明, NBR 明显抑制 POM 结晶的成核和生长,结晶温度移向低温,结晶焓显著降低,半峰全宽增加,且球晶生长速率明显下降。NBR 的抑制作用随其用量增加和分散性提高而增强。当 NBR 质量分数为 10% 时, POM 结晶被显著干扰,显示出分步结晶的现象。偏光显微镜结果表明 NBR 被包裹在 POM 微纤之间或被排除在微纤之外,对球晶负光性和晶体结构无影响。

关键词: 聚甲醛; 丁腈橡胶; 结晶行为; 球晶生长速率

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)09-0013-06

Inhibition Effects of NBR on POM Crystallization

Lu Xiangzhou¹, Wang Shujie¹, Liu Junqing², Wei Jijun¹, Lyu Kanghui¹, Xue Meiling¹

(1. College of the Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China;

2. Plastics Research and Development Center of Shandong Province, Jinan 250002, China)

Abstract : According to the problems that the warpage and depression easily occur when polyoxymethylene (POM) is molded to form large size parts due to the POM characteristic including rapid crystallization and high crystallinity as well as large grains, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) was used as an inhibitor to restrain and interfere with the ordered arrangement of POM molecular chains, which forced the crystallization rate to decrease to satisfy the rapid prototyping. The results show that both the nucleation and spherulite growth of POM crystallization are significantly inhibited by NBR, the crystallization temperatures shift to lower temperatures, and crystallization enthalpy decreases significantly, whereas the full width of the half peak increases, and the growth rate of spherulites decreases obviously. The inhibitory effect of NBR increases with the increase of its content and dispersion. The crystallization of POM is significantly interfered when the mass fraction of NBR reaches 10%, which shows the phenomenon of typical fractionated crystallization. The results of polarized optical microscope shows that NBR is encapsulated between the microfibrils of POM spherulite or excluded from the microfibrils, and has no effect on the spherulite optically negative and crystal structure.

Keywords : polyformaldehyde ; nitrile rubber ; crystallization behavior ; spherulite growth rate

聚甲醛(POM)具有高的强度,优良的抗动态疲劳性能、耐磨性、自润滑性和优异的电性能,被称为“赛钢”和“塑料金属”。主要是以塑代钢用作传动元件、插接件、仪器仪表和拉链等,被广泛应用于汽车工业、机械工业和电子电气等领域^[1-2]。但是,由于 POM 在加工过程中的高成型收缩率(3%~3.5%),只能用于直接成型薄壁小尺寸塑料制品,而在成型

厚壁大尺寸塑料制品时易于出现表面凹陷、制件翘曲甚至内部空洞等缺陷,这严重制约 POM 在大型厚壁塑料制品中的应用^[3-6]。

制约这一应用局限的根源是 POM 结晶速率快以及结晶度高。高的结晶速率使得 POM 在成型过程中,其表面熔体在出模后遇冷而快速结晶形成硬壳,同时硬壳内的熔体存在热传导不良现象,从而产

基金项目: 国家自然科学基金项目(51673104, 51173089)

通讯作者: 薛美玲,工学博士,教授 E-mail: meilingxue2003@163.com

收稿日期: 2018-07-10

引用格式: 逯祥洲,王树杰,刘俊卿,等. NBR 对 POM 结晶的抑制作用[J]. 工程塑料应用,2018,46(9):13-18.

Lu Xiangzhou, Wang Shujie, Liu Junqing, et al. Inhibition effects of NBR on POM crystallization[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(9):13-18.

生梯度结晶。成型的制品结晶度高,晶粒粗大,导致收缩率高,易产生翘曲和表面凹陷,同时产生从制品表面向中心方向的拉应力,制品致密性变差,致使厚壁大尺寸 POM 制品形成空洞甚至出现空芯现象^[7-10]。因此若能在成型时对结晶过程实施控制,使结晶速率降低可有效改善 POM 的加工缺陷。

聚合物的结晶速率取决于成核密度、成核速率和生长速率。POM 本征成核速率极为快速,其初始结晶温度仅比熔融温度低约 16℃,与其它结晶聚合物的这两种温度差值(通常初始结晶温度比熔融温度低约 30℃)相比较小,因而无法从成核方面来降低 POM 的结晶速率。那么,抑制球晶生长速率是“使 POM 温和结晶”的最佳并唯一选择。

理论上,可采用与 POM 有相互作用的聚合物,使之与 POM 形成抑制球晶生长的聚集态结构,从而牵制或干扰 POM 分子链的有序排列过程以达到降低 POM 结晶速率的目的^[11]。于建等^[12]研究发现丁腈橡胶(NBR)与 POM 具有较好的相容性,能够有效增韧 POM。受此启发,笔者以 NBR 作为 POM 的结晶抑制剂,从结晶行为、结晶形态以及结晶动力学等角度研究了 NBR 用量和分散对 POM 结晶的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

POM:M90,云南云天化股份有限公司;

NBR:P83,美国固特异轮胎橡胶公司;

双氰胺:分析纯,天津博迪化工股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:RM200C 型,哈尔滨哈普电气技术有限责任公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-204F1 型,德国 Netzsch 公司;

偏光显微镜(PLM):BX-51 型,日本 Olympus 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6700F 型,日本 JEOL 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪:Rigaku D/max 2500 型,日本理学公司。

1.3 试样制备

原料加工前需充分干燥,故将 POM 于 90℃ 下干燥 3 h,将 NBR 于 60℃ 下干燥 2 h。

将干燥备好的 POM 和 NBR 分别按比例称量,并加入质量分数为 0.4% 的双氰胺作为 POM 的稳

定剂,混合均匀后,加入到转矩流变仪中进行混炼,在 185℃ 下混炼 10 min。混炼结束后,迅速将试样取出并于冰水中冷却以统一试样的热历史。将试样干燥后,备用。

1.4 测试与表征

DSC 测试:采用高纯度钢进行温度校正,保护气体为高纯氮气,试样测试质量为 (7.5 ± 0.5) mg;从 0℃ 开始以 10℃/min 的升温速率升至 230℃,然后恒温 5 min 以消除试样的热历史,接着以 10℃/min 的降温速率降至室温,记录 DSC 曲线。

SEM 观察:在液氮环境中对试样进行淬断,将断面喷金,然后进行观察。

球晶生长速率在线录像与球晶形态观察:采用超薄切片机将试样切成厚度 7~8 μm 的样品,并置于两盖玻片之间,在 220℃ 下消除热历史,迅速降温至相应结晶温度下进行等温结晶,在线录像球晶的生长实况,并观察球晶形态。

WAXD 分析:采用 CuK_α 靶(波长为 0.154 nm),电流为 40 mA,电压为 40 kV,步长为 0.02°,扫描区间 $2\theta=15^\circ \sim 65^\circ$ 。

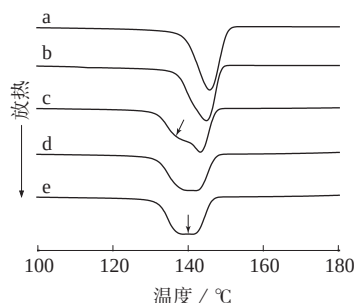
2 结果与讨论

2.1 NBR 对 POM 结晶的抑制作用

(1) NBR 的用量对 POM 结晶的抑制作用。

采用转矩流变仪加工方法,研究了不同用量的 NBR 对 POM 结晶行为的影响,其降温 DSC 曲线和数据如图 1 和表 1 所示(转矩流变仪转速为 100 r/min)。图 1 和表 1 表明,在相同转速下,随着 NBR 用量的增加, POM 的初始结晶温度 T_i 和峰值结晶温度 T_c 均有向低温移动的趋势,结晶焓 ΔH_c 明显降低,半峰全宽(FWHM)却随之增加。这表明 NBR 抑制了 POM 结晶的成核和生长,使其高温成核能力下降,结晶峰移向低温,且结晶度降低;同时, POM 结晶呈现明显的多层次性,达到“温和结晶”的效果。

值得注意的是,当 NBR 质量分数增加到 10% 时, ΔH_c 与 NBR 质量分数为 5% 时相比下降显著,降低了 16.7 J/g, FWHM 则增加了 39.2%。表明 NBR 质量分数达到 10% 时,会显著抑制 POM 结晶。同时, POM 结晶行为发生突变,在 136℃ 附近出现一个与主结晶峰相叠加的低温结晶峰(如图 1 箭头标记处),使结晶行为呈现典型的分步结晶现象。分步结晶的实质是结晶速率出现差别化级分所致,表明质量分数为 10% 的 NBR 在 POM 基体中形成了一个显著抑制 POM 结晶的形态分布阈值,这个形



NBR 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%

图 1 不同 NBR 用量的 POM 结晶曲线

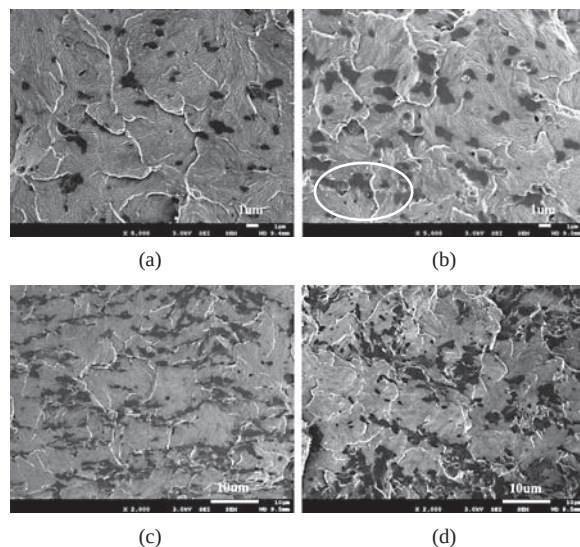
表 1 不同 NBR 用量的 POM 结晶 DSC 数据

NBR 质量分数 / %	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	FWHM / $^\circ\text{C}$
0	152.8	145.7	183.1	6.7
5	150.8	144.9	170.1	7.9
10	150.0	143.2	153.4	11.0
15	149.8	140.7	146.9	11.1
20	149.0	139.8	145.2	10.6

态分布阈值使 POM 结晶行为呈现双峰现象。理论上,结晶行为的这种突变与分散相用量及其相形态有关,是由在分散相边缘处且受分散相影响的 POM 结晶行为与本体 POM 结晶行为出现显著不同所引起。在分散相边缘处且受分散相影响的 POM,其链段运动因受到 NBR 的牵制或干扰,运动能力被削弱,不能有效地在较高温度下进行有序排列,因而只能在更低的温度下结晶,形成一个低温结晶峰。若 NBR 用量继续增加,则 ΔH_c 降低幅度明显减缓。如当 NBR 质量分数达到 15% 时,与 NBR 质量分数为 10% 时相比降低幅度变为 4.2%;而当 NBR 质量分数达到 20% 时,与 NBR 质量分数为 15% 时相比降低幅度仅为 1.2%。

DSC 曲线显示 POM 的分步结晶现象随着 NBR 用量的继续增加而越发显著,表现为低温峰持续地增强。当 NBR 质量分数达到 15% 后,两个结晶峰进一步相互叠加呈现出如图 1 所示的平坦峰顶区(图 1 曲线 d 和 e),且曲线 e 的峰顶区已显示出叠加峰的分峰趋势(箭头标记处)。

为探求 POM 的结晶行为随 NBR 用量变化的原因,通过 SEM 观察不同用量的 NBR 在 POM 中的分布和分散状况,结果如图 2 所示。通过图 2 可以看出, NBR 以分散相呈不规则形状均匀分布在 POM 相中,两相之间界面粘结良好。当 NBR 质量分数为 5% 时,分散相的尺寸大致保持在 $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$,单个相畴或相畴的小聚集体呈现稀疏的分散与分布状态,而 DSC 结果表明该用量的 NBR 明显抑制了 POM 结晶,使其结晶焓显著降低。



NBR 质量分数: a—5%; b—10%; c—15%; d—20%

图 2 不同用量的 NBR 在 POM 中的分散状况

随着 NBR 质量分数增加到 10%, NBR 分散相的数量明显增多,尺寸亦明显增加,为 $1.5 \sim 3 \mu\text{m}$,且分散相开始出现聚并现象,部分聚并严重的区域已形成近连续网络分布(图 2b 中的圆圈区域)。分散相畴数量的增多、界面面积的增大以及局部的近连续分布,使得受 NBR 影响的 POM 比例显著增加,由于其结晶能力与本体 POM 出现明显差别,因而只能在较低温度下结晶,从而在 DSC 曲线上出现一个与主结晶峰相叠加的低温结晶峰。当 NBR 质量分数增加到 15% 时(图 2c),分散相粒子间继续聚并且呈现出趋于类网络的双连续相分布,此时,在 NBR 相边缘处且受其影响的 POM 所占的比例进一步增大,其对应的低温结晶峰显著加强,并与 POM 本体相的结晶峰完全叠加成为一个具有平坦峰顶区的大结晶峰。NBR 质量分数继续增加到 20% 时, POM 相结构没有发生根本性的变化,所以 POM 的结晶行为也没有出现大的变化,依然是两部分结晶速率不同的 POM 结晶峰叠加成一个具有平坦峰顶区的大结晶峰。

(2) NBR 的分散对 POM 结晶的抑制作用。

将转矩流变仪的转速由 100 r/min 提高到 160 r/min ,质量分数为 5% 和 10% 的 NBR 改性 POM 的 DSC 曲线和相关数据如图 3 和表 2 所示。由图 3 和表 2 可见,当 NBR 质量分数为 5% 时,与转速为 100 r/min 时的 DSC 曲线相比,转速为 160 r/min 时的 DSC 曲线结晶峰明显移向低温,峰值结晶温度降低 2.9°C , FWHM 提高约 43%,同时,峰型变得不对称,低温侧峰型拓宽,出现分步结晶趋

势。这些现象表明,剪切提高,NBR分散性提高,其对POM结晶的抑制作用加强。具体体现在受NBR影响的POM比例增大,这部分POM由于链段运动受牵制只能在更低的温度下结晶,与本体POM的结晶温度出现差别。但此用量下 ΔH_c 升高,表明剪切加强导致的NBR分散性提高,在显著抑制结晶生长的同时,也促进了对POM结晶的成核作用。当NBR质量分数为10%时,与低转速下的情况相比,高转速下的 T_i 和 T_c 均有所降低, ΔH_c 降低幅度较为明显,降低了9.6 J/g,且两个结晶峰完全叠加为一个对称的结晶峰,表明在该NBR用量下,剪切提高促进了分散相的网络分布,使受NBR影响的POM比例提高,其结晶峰与本体相POM的结晶峰完全融合为一个更低温度下的结晶峰。

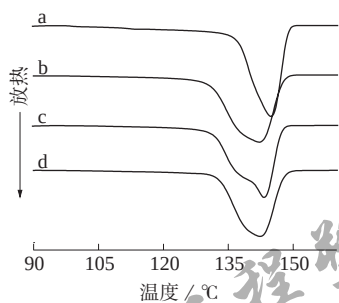


图3 不同NBR用量及转速下POM的结晶曲线
NBR质量分数及转速: a—5%, 100 r/min; b—5%, 160 r/min; c—10%, 100 r/min; d—10%, 160 r/min

表2 不同NBR用量及转速下POM的结晶DSC数据

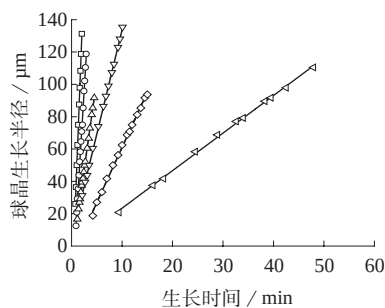
NBR质量分数/%	转速/(r·min ⁻¹)	T_i /°C	T_c /°C	ΔH_c /(J·g ⁻¹)	FWHM/°C
5	100	150.8	144.9	170.1	7.9
	160	150.2	142.0	174.4	11.3
10	100	150.0	143.2	153.4	11.0
	160	149.4	142.4	143.8	9.8

综上所述,在POM中加入NBR可有效抑制POM的结晶,同时这种抑制作用与其用量及相形态分布有关:随着NBR用量增加和分散提高,其对POM结晶的抑制作用明显增强;当NBR质量分数达到10%时,可显著干扰POM相结晶,促使其出现分步结晶现象。

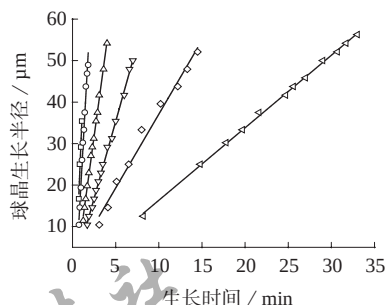
2.2 NBR对POM球晶生长速率的影响

用热台PLM在线跟踪了POM球晶在不同NBR用量及不同结晶温度下生长时,其球晶半径随生长时间的演变情况,如图4所示。

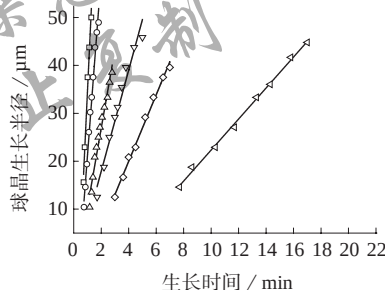
由图4可见,在相同结晶温度和生长时间时,纯POM的球晶半径显著大于加入NBR后的球晶半径。当结晶温度为153℃时,纯POM球晶半径在几十秒内可达130 μm,而在加入NBR后,生长约1 min时



(a)



(b)



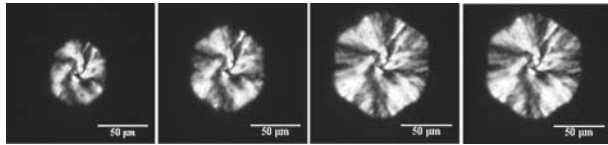
(c)

结晶温度: □—153℃; ○—154℃; △—155℃;
▽—156℃; ◇—157℃; ◀—158℃
NBR质量分数: a—0%; b—5%; c—10%

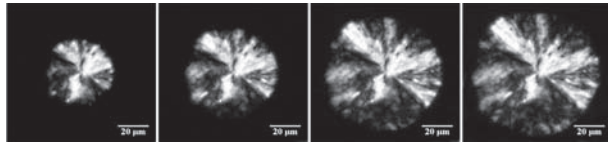
图4 不同NBR用量及不同温度下POM球晶半径与生长时间的关系
球晶半径仅为约50 μm。另外,球晶半径增长对温度极为敏感,当温度为153~155℃时,球晶生长快速,几十秒内可增长至100 μm;温度为156℃时,生长变缓;温度为157℃时,增长显著变缓;温度为158℃时,生长45 min时的球晶半径才约为120 μm。

图5为不同NBR用量的POM球晶形态演变情况。由图5可见,纯POM基体中球晶发展完善,微纤由核心径向发散增长。NBR质量分数为5%时,球晶完善性明显变差,微纤生长需绕过分散相区或被其阻断,方向性及有序性变差,球晶中存在大量无定型区。NBR质量分数为10%时,障碍区域增多,微纤完善性及方向性极差,说明生长时被迫时时改变方向,片晶的有序排列能力显著下降。

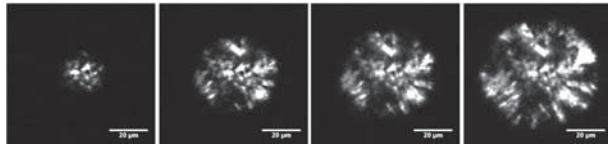
当加入NBR后,球晶半径增长对温度的敏感性及其变化趋势不变,但生长明显变缓。将球晶半径随



纯 POM 于 155°C 的球晶形态演变 (从左至右的时间依次为 4.2, 5, 6, 7 min)



NBR 质量分数为 5% 的 POM 于 158°C 的球晶形态演变 (从左至右的时间依次为 14, 19, 24, 27 min)



NBR 质量分数为 10% 的 POM 于 158°C 的球晶形态演变 (从左至右的时间依次为 5, 7, 8, 10 min)

图 5 不同 NBR 用量的 POM 球晶形态演变情况生长时间的变化作线性拟合,直线斜率即为该温度下球晶生长的速率。表 3 为不同 NBR 用量的 POM 球晶在不同温度下的生长速率。表 3 数据表明,加入 NBR 后,生长速率明显下降,尤其在 153°C 时。但由于实验存在的各种因素及误差,当 NBR 质量分数为 5% 和 10% 时,其用量变化对生长速率的影响却无法体现。在相同 NBR 用量下,随着温度的提高,球晶生长速率均逐渐降低。同时,随着温度的升高,总体上 NBR 对球晶生长速率的影响也在减小,原因是温度升高,分子的本征热运动加剧,链段有序排列困难,弱化了生长环境对生长速率的影响。

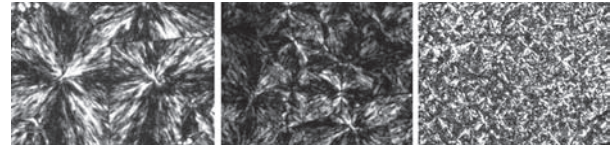
表 3 不同 NBR 用量的 POM 球晶在不同

温度 / °C	温度下的生长速率 μm / min		
	NBR 质量分数 / %		
	0	5	10
153	92.6	51.5	61.2
154	52.1	37.7	38.2
155	22.3	15.6	16.5
156	13.0	7.3	10.7
157	6.9	3.6	7.4
158	2.3	1.8	3.3

2.3 NBR 对 POM 结晶形态和结晶结构的影响

图 6 为不同 NBR 用量的 POM 球晶在不同生长环境中于 165°C 结晶 0.5 h 的球晶形态。由图 6 可见,在纯 POM 基体中球晶生长完善,晶粒粗大,黑十字消光图像明显,微纤径向发散生长,球晶之间相交形成直线边界线,表明各晶粒生长前沿的增长速度相同。插入一级红石膏滤光片(λ 试片)时,球

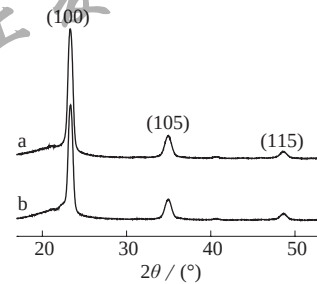
晶的一、三象限为黄色,二、四象限为蓝色,呈典型负光性。加入 NBR 后,晶粒细化,球晶间隙及晶粒内有黑色颗粒状异物出现,说明 NBR 被包裹在 POM 微纤之间或被排除在微纤之外,但仍为负光性。当 NBR 质量分数为 20% 时,晶粒细碎,表明已显著影响了链段的有序排列和球晶的完善性。



(a) (b) (c)
NBR 质量分数: a—0%; b—10%; c—20%

图 6 不同 NBR 用量的 POM 球晶形态 (165°C 结晶 0.5 h)

图 7 为纯 POM 和 NBR 质量分数为 10% 的 POM 的 WAXD 谱图。由图 7 可见,纯 POM 的 (100) 面衍射峰强而尖锐,表明其具有良好的结晶性能。加入 NBR 后, POM 的衍射峰的峰形基本保持不变,也无新的衍射峰出现,表明 NBR 对 POM 晶型无影响,仍为六方晶系^[43]。



NBR 质量分数: a—0%; b—10%

图 7 纯 POM 和 NBR 质量分数为 10% 的 POM 的 WAXD 谱图

3 结论

(1) NBR 的加入明显抑制 POM 结晶的成核和生长: T_i 和 T_c 均逐渐稍稍向低温, ΔH_c 显著降低,半峰全宽增加。这种抑制作用与 NBR 用量及其相形态分布有关: NBR 用量增加,对 POM 结晶的抑制作用增强; NBR 质量分数达到 10% 时, POM 结晶被显著干扰,使之出现典型的分步结晶现象; NBR 在 POM 中的分散性提高,对 POM 结晶的抑制作用加强。

(2) 在 NBR 的抑制下, POM 球晶完善性明显变差,尤其当 NBR 质量分数达到 10% 时,球晶中出现大量无定型相区,球晶微纤有序性极差;加入 POM 球晶生长速率明显降低。

(3) 在 POM 中加入 NBR 后, NBR 被包裹在 POM 微纤之间或被排除在微纤之外,使 POM 晶粒细化,却不影响球晶的负光性,并且 NBR 对 POM

结晶结构无影响。

参考文献

- [1] Pielichowska K, Dryzek E, Olejniczak Z, et al. A study on the melting and crystallization of polyoxymethylene-copolymer / hydroxyapatite nanocomposites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24(3):318–330.
- [2] Bai S, Wang Q. Miscible crystalline / crystalline polymer blends of polyoxymethylene copolymer / poly(ethylene oxide) with interpenetrated spherulites and enhanced properties[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2016, 22(4):479–486.
- [3] Jiang Zhi, Chen Yinghong, Liu Zhuo. The morphology, crystallization and conductive performance of a polyoxymethylene / carbon nanotube nanocomposite prepared under microinjection molding conditions[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(6).doi.org/10.1007/s10965-014-0451-2.
- [4] 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]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2016, 45(6):29–32.
- [5] 李姣, 王策, 韩悦, 等. TPU 对 POM 低温韧性的影响 [J]. *塑料*, 2017(2):83–85.
- Li Jiao, Wang Ce, Han Yue, et al. Effects of TPU on low temperature toughness of POM[J]. *Plastics*, 2017(2):83–85.
- [6] 潘多英. 聚甲醛的注塑成型加工工艺及特性研究 [J]. *合成材料老化与应用*, 2015, 44(2):122–127.
- Pan Duoying. Study on the process and properties of injection molding processing of polyoxymethylene[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2015, 44(2):122–127.
- [7] 赵洋, 陈自安, 王建功, 等. ABS 对 POM 结晶行为及力学性能的影响研究 [J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(1):6–11.
- Zhao Yang, Chen Zian, Wang Jiangong, et al. Effects of ABS on crystallization behavior and mechanical properties of polyformaldehyde[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(1):6–11.
- [8] Yang Sen, Chen Yinghong, Yang Chaonan, et al. The morphology evolution and crystallization behavior of microinjection molded polyoxymethylene / molybdenum disulfide nanocomposite[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 134.doi.org/10.1002/app.44625.
- [9] 曹玉忠, 李建华. 连续玻璃纤维增强聚甲醛复合材料的制备与性能研究 [J]. *塑料工业*, 2014, 42(3):54–57.
- Cao Yuzhong, Li Jianhua. Research on preparation and properties of continuous glass fiber reinforced POM composites[J]. *China Plastics Industry*, 2014, 42(3):54–57.
- [10] 沈佳俊. POM 加工中的结晶控制研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.
- Shen Jiajun. The Study of crystallization control in POM processing[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [11] 陈自安. POM 加工中结晶速率及结晶度的协同控制研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- Chen Zian. The study of the synergistic control between crystallinity and crystallization rate of POM in POM processing[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017.
- [12] 于建, 王书武, 黄国锋, 等. 丁腈橡胶对聚甲醛树脂的增韧机理研究 [J]. *高分子学报*, 2000(1):90–94.
- Yu Jian, Wang Shuwu, Huang Guofeng, et al. Study on the toughening mechanism of POM / NBR blends[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(1):90–94.
- [13] 雷小梅, 罗发亮, 沈志远, 等. 4,4'-二羟基二苯硫醚对聚甲醛结晶和熔融行为的影响 [J]. *应用化学*, 2017, 34(2):180–186.
- Lei Xiaomei, Luo Faliang, Shen Zhiyuan, et al. Effects of 4,4'-thiobisphenol on the crystallization and melting behavior of polyoxymethylene[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2017, 34(2):180–186.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2018 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 19 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元 / 套。

2. 2000 ~ 2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录 2000 ~ 2018 年 19 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 3 400 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>