

无机颗粒填充复合材料摩擦磨损性能研究进展^{*}

钟明强 孙 莉

郭绍义

(浙江工业大学化工学院高分子材料科学与工程研究所,杭州 310014) (浙江工程学院机械及自动化系,杭州 310012)

摘要 综述无机粒子填充聚合物复合材料的摩擦磨损性能,从磨损类型、机理、填料的摩擦学作用、摩擦副及工况条件(滑动速度、载荷、温度)的影响等几个方面分析了目前填充改性复合材料摩擦磨损性能的研究进展情况。试验证实,填料与聚合物、聚合物与摩擦副、填料与摩擦副均可能发生化学反应。

关键词 聚合物 无机粒子 复合材料 摩擦磨损

聚合物及其复合材料由于具有抗咬合性、低摩擦系数、耐磨性好、良好的顺应性、密度小、比强度高、对异物的包容性好、自润滑、消声吸震等独特的优越性,已被广泛应用于各种承受摩擦的重要零部件。但是聚合物作为摩擦材料必须添加一定的填充物。聚合物与金属不同,聚合物的力学性能变化范围宽,对温度、载荷、滑动速度等有强烈的依赖性。同一聚合物所处温度不同,对应的力学状态也不一样,即使在同一温度下,不同的应力状态聚合物表现出的力学状态也有可能不一样,因此聚合物的磨损过程比金属复杂。

1 磨损的类型

聚合物磨损通常分为4种类型:粘着(转移)磨损、化学磨损、磨粒磨损及疲劳磨损。在实际摩擦过程当中往往是多种磨损机理同时存在,其中一两种占据主要地位。

(1) 粘着(转移)磨损

粘着磨损的重要特征是软的聚合物向硬质金属摩擦副的转移。聚合物的内聚能是控制粘着转移方向的关键因素。A. I. Sviridyonok 等^[1,2]作了聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的对磨试验以观察其转移的方向。几种聚合物的内聚能密度按上述顺序由小到大排列,而试验结果发现,材料转移也是按这个顺序从内聚能较小的一方向内聚能大的一方转移。所以在聚合物与金属对磨时通常看到金属摩擦副上粘着聚合物。当然有时在聚合物—金属摩擦副中,在聚合物表面上也能找到金属磨屑,这主要是由于金属疲劳和表面氧化后剥落造成的。

(2) 化学磨损

聚合物的化学磨损主要是以化学降解和氧化的形式进行。在较苛刻的条件下,滑动界面产生的高温使某些聚合物发生严重降解。在滑动过程中填料与聚合物及聚合物与摩擦副之间发生化学反应,当这种反应使磨损量加大时也是化学磨损的一种形式。借助各种检测手段如X射线能谱(XPS)、俄歇电子谱图(AES)、差示扫描量热仪(DSC)等,国内外的学者已经证实了在非腐蚀条件下存在着化学磨损。D. L. Gong 等^[3]在填充改性后的PTFE复合材料, S. Bahadur 等^[4]在聚醚醚酮(PEEK)复合材料对金属摩擦过程中都发现了聚合物的化学反应。不难理解,如果添加的填料恰好是

聚合物分解的催化剂时将使聚合物的磨损量大大提高。如铜是PE分解的催化剂,而铜又是较好的耐磨填料,但如果将铜作为有较好自润滑性的高密度聚乙烯(HDPE)的填充改性剂,以期提高HDPE的耐磨性,可能长期使用结果不会很理想。

(3) 磨粒磨损和疲劳磨损

两者都是由于粗糙的接触表面所导致,粗糙表面上的凸起引起材料的刮削脱落,从而导致磨粒磨损。这种硬质凸起也会引起材料的局部应力集中,这样在交变应力作用下材料就会发生疲劳磨损。

2 填料的摩擦学作用

在无机粒子作为耐磨填充改性剂的研究中,发现了许多种能改善聚合物摩擦磨损性能的无机粒子。B. J. Briscoe 等^[5]发现PTFE及HDPE在添加了CuO、Fe₃O₄粒子后磨损量大大降低。S. Bahadur 等^[6]发现将CuO、CuS、Pb₃O₄填充HDPE后,能够将HDPE的磨损量降低至1/15。D. L. Gong 等^[7,8]研究了金属及其氧化物的网及粉体对PTFE的减磨性,发现锌、镍、硒、Y₂O₃、SiO₂可以将PTFE的磨损率降低至1/1 000。Tanaka 等^[9,10]报道了青铜粉、ZrO₂、MoS₂及TiO₂也是PTFE的较好减磨粒子。S. Bahadur 研究了CuO、CuS、CuF₂对PEEK的减磨效果。A. Kapoor 等^[11]则就加入35% PbS后的PA11减磨复合材料的转移膜及磨损性能进行了详细的分析。

在摩擦磨损的研究中,国内外学者都对填料的减磨作用进行了分析并提出了各自的观点。D. Cevans 等^[12]认为填充聚合物的耐磨性在于填料承载载荷以及通过填料的磨损对摩擦副的改性。但是这种解释并不能令人信服,因为在填料的硬度和它填充后的聚合物耐磨性方面不存在一个直接的对应关系。Tanaka 认为在PTFE中加入了填料后磨损率的降低是因为填料阻止了PTFE链结构的大规模破坏。B. J. Briscoe 等^[13-16]则认为无机粒子通过增强转移膜初始层与摩擦副的依附强度而降低了PTFE的磨损量。Gong 利用AES检测与锌填充PTFE摩擦的金属摩擦副上形成的转

^{*} 浙江省科技厅重大资助项目(011101619)

收稿日期:2003-05-17

移膜,发现转移膜中锌的含量比其在复合材料中的含量要高,而且其它金属填料也是如此,说明复合材料中的金属填料优先转移到摩擦副上。这主要是由于金属填料对摩擦副的依附性相对较强。而锌比其它转移膜中填充的金属集中性高,这表明锌和 PTFE 的化学反应形成 ZnF_2 增强了转移膜对摩擦副的粘附性,所以含锌的复合材料磨损率大大降低。Yu 等^[17] 在聚苯硫醚(PPS)中填充 Si_3N_4 ,用 XPS 分析转移膜,发现 Si_3N_4 与空气中的水生成 SiO_2 , SiO_2 起到润滑剂的作用也使得 PPS 摩擦系数及磨损量的降低。

3 摩擦副的影响

摩擦副表面粗糙度对聚合物复合材料摩擦磨损性能方面的影响至今还未得到充分认识。通常认为,对于最小的磨损量而言,摩擦副应当具有一个最佳的表面粗糙度,然而一些研究结果却与此相冲突。

D. Dowson 等^[18] 就超高分子量聚乙烯(UHMWPE)在干摩擦状态下对不锈钢摩擦副的磨损研究中发现,在不锈钢的表面粗糙度为 $0.05 \sim 0.10 \mu\text{m}$ 时, UHMWPE 的磨损量最小。K. Tanaka 等^[19,20] 发现 HDPE 及低密度聚乙烯(LDPE)与钢对摩时,最小磨损量是在钢的表面粗糙度为 $0.0254 \mu\text{m}$ 时。因此对于最小磨损量而言,最佳摩擦副的表面粗糙度会因复合材料试样及摩擦副材料的不同而有所不同。就最小磨损量的 UHMWPE 来讲,摩擦副为钢时最佳表面粗糙度是 $0.37 \mu\text{m}$ ^[21],摩擦副为钴-铬合金时是 $0.11 \mu\text{m}$ ^[22],为奥氏体不锈钢时是 $0.03 \mu\text{m}$ 。

Tanaka 还发现摩擦副表面粗糙度高于 $0.01 \mu\text{m}$ 时,在稳定状态下磨损率通常很少依赖摩擦副的表面粗糙度,但是当摩擦副的表面粗糙度低于 $0.01 \mu\text{m}$ 时,聚合物的磨损率通常比表面粗糙度高于该值时的磨损率高。S. Bahadur 等^[23] 试验发现,随摩擦副的表面粗糙度从 $0.04 \mu\text{m}$ 增大到 $0.3 \mu\text{m}$,尼龙(PA)的磨损率增大,但是 CuS 填充 PA 的磨损量在摩擦副的表面粗糙度从 $0.04 \mu\text{m}$ 增大到 $0.11 \mu\text{m}$ 时不发生变化。

对偶面的表面粗糙度对转移膜附着强度有很大影响。若对偶面太粗糙,一方面由于对偶面的犁削作用使聚合物很难形成均匀的转移膜,另一方面转移到对偶面上的聚合物也是不连续的。若对偶面十分光滑,也不易形成牢固的转移膜。

摩擦副与聚合物的化学反应也是影响摩擦磨损性能的一个方面。Yu 等利用 XPS 能谱对 Si_3N_4 填充 PPS 的转移膜进行分析,发现有 FeS 、 FeSO_4 ,认为由于滑动过程中 PPS 分解,与钢摩擦副中的 Fe 发生了化学反应,并且认为生成物有助于增强传递应力层以及转移膜与摩擦副的粘结,所以使得 PPS 在加入 Si_3N_4 后耐磨性增加。

4 工况条件的影响

4.1 滑动速度的影响

改变滑动速度对材料摩擦磨损性能的影响目前研究的不多。P. Dickens 等^[24] 在干摩擦及润滑条件下研究了滑动

速度对聚苯醚(PPO)、PEEK 和 PTFE 摩擦磨损性能的影响,认为滑动速度的影响还取决于几何滑动外形。Y. Uchiyama 等^[25] 则对不同温度下 PTFE 与镀铝的铜盘滑动情况作了研究,得出摩擦速度与磨损量的关系曲线。张招柱等^[26] 在对金属 Cu、Pb、Ni 填充 PTFE 后的摩擦磨损性能的研究中考察了滑动速度对材料摩擦系数及磨损性能的影响,发现填充了 30% Pb 的 PTFE 摩擦系数随速度的增大而减小,但变化幅度不大;磨损量则随速度增大而增加,说明该材料不适宜在高速情况下使用。

4.2 载荷的影响

通常认为载荷增加,聚合物的磨损量就会增加。李飞等^[27] 在纳米 ZnO 填充 PTFE 的试验中研究了在相同滑动速度下,载荷对不同填充量的材料摩擦系数和磨损量的影响,发现当负荷由 50 N 增加到 200 N 时,PTFE 及 PTFE/纳米 ZnO 复合材料的摩擦系数迅速降低,而当负荷分别为 200 N 和 300 N 时,摩擦系数值相差不大。众所周知,粘弹性塑料在低负荷情况下粘着部分的摩擦系数是其摩擦系数的主要部分,随着负荷的增加,粘着部分引起的摩擦系数显著减小,摩擦系数在减小到最低点以后随着负荷的增加而缓慢增加,此时的摩擦系数主要是由变形部分引起的,摩擦系数的最小值可作为从弹性变形到粘弹性变形的过渡点。李飞等认为负荷为 300 N 时基本接近了弹性变形与粘弹变形的过渡点。随着负荷的增大,PTFE 及 PTFE/纳米 ZnO 复合材料的磨痕宽度也逐渐增大(当负荷为 300 N 时,纯 PTFE 样品因磨损而失效)。值得指出的是,当负荷超过 100 N 后,体积含量为 15% 的纳米 ZnO 填充的 PTFE 基复合材料具有最佳的磨损性能。

4.3 温度的影响

聚合物复合材料摩擦和磨损失效破坏,大多与材料性能对温度的高度依赖有关。温度升高,会引起材料发生软化、熔融、环化、交联、降解、分解、氧化、水解等变化。

L. Yu 等^[28] 综述了复合材料的物理性能和力学性能与温度变化的关系,认为随温度升高,复合材料的密度下降,热导率降低,热容量降低。但对聚合物复合材料的摩擦和磨损性能随温度变化的关系,特别在玻璃化温度附近研究较少。Tanaka 等^[29] 在载荷与滑动速度一定的情况下,测试了聚酯(PES)、PEEK、聚酰胺亚胺(PAI)、PTFE 及其复合材料摩擦磨损性能对温度的依赖关系,发现除 PAI 外,其它几种材料在很宽的温度范围(高达 300°C)内摩擦磨损性能对温度的依赖性很小,PTFE 高温下仍能保持良好的耐磨性。丛培红等^[30] 发现连续升温时,聚酰胺亚胺(PI)的摩擦系数先随温度升高而增大至最高值 0.66,继而降低至 0.16;定温试验时,其摩擦系数随滑动时间延长很快上升到最高值,继而急速降低并趋于稳定,PI 的磨损率则随温度升高而增大。这主要是由于环境温度的升高,在摩擦热的作用下 PI 表面层的物理状态发生了改变。在环境温度高于 200°C 的情况下,由于表面形成了低粘度的粘流层而使 PI 具有低而稳定的摩擦系

数和较高的磨损率。

对于外部工况条件对材料摩擦磨损性能的影响, C. Z. Liu 等^[31]利用数理统计的方法得出接触压力、滑动距离、滑动速度对 PA6/UHMWPE、UHMWPE 及 PA6 摩擦磨损性能影响的衰减公式。认为就这 3 种参数, 接触压力的影响最大, 滑动距离的影响次之, 滑动速度的影响最小。当然对具体的材料而言, 参数的影响也不同, 但是 Liu 等利用数学方法来描述工况条件对聚合物复合材料摩擦磨损性能的影响无疑是一个大胆的尝试。

5 结语

减摩耐磨聚合物复合材料的基础和应用研究是一个传统研究课题, 但随着科学技术的发展又面临着新的挑战。从基础研究来看, 聚合物、填料和摩擦副组成的摩擦复合体系中各组元之间的相互关系、摩擦磨损微观机理、宏观条件(温度、润滑、速度等)的影响还有待于进一步研究。当然材料与填料之间的适应性, 不仅是混合时的相容性, 还有具体使用过程中的反应性, 如摩擦过程中发生的化学反应。目前已经证实了填料与聚合物、聚合物与摩擦副、填料与摩擦副及填料与空气介质中的物质均有可能发生化学反应。这种化学反应产物是减磨还是增磨, 不同填料对不同聚合物的化学摩擦反应具体影响如何等都还没有定论。当然如果生成物使转移膜增强或成为摩擦过程中的固体润滑剂, 那么聚合物的摩擦磨损性能就能得到提高, 反之, 若成为摩擦过程产生的聚合物高温降解催化剂, 无疑会加速材料的磨损。另外随着纳米技术的成熟, 纳米级填料对聚合物复合材料的耐磨改性也是一个崭新的课题。

参考文献

- 1 Sviridyonok A I, et al. *Wear*, 1973, 25: 301
- 2 Jain V K, et al. *Wear of Materials 1977*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1977. 487
- 3 Gong D L, et al. *Wear*, 1990, 137: 25
- 4 Bahadur S, et al. *Wear*, 1992, 154: 151

- 5 Briscoe B J, et al. *Wear*, 1974, 27: 19
- 6 Bahadur S, et al. *Polymer Wear and Its Control*. Washington D C: ACS Symp Ser 287, 1985: 253
- 7 Gong D L, et al. *Wear*, 1989, 134: 283
- 8 Gong D, et al. *Wear*, 1990, 137: 267
- 9 Tanaka K, et al. *Wear*, 1982, 79: 221
- 10 Tanaka K. *Composites*. New York: Elsevier, 1986: 137
- 11 Kapoor A, et al. *Tribology International*, 1994, 27 (5) : 323
- 12 Cevans D, et al. *Treatise on Materials Science and Technology*. New York: Academic Press, 1979, 13: 85
- 13 Briscoe B J. *Tribology International*, 1981, 14: 231
- 14 Briscoe B J. *Polymer Wear and Its Control*. Washington D C: ACS Symp Ser 287, 1985. 151
- 15 Cadman P, et al. *Wear*, 1979, 51: 211
- 16 Cadman P, et al. *Wear*, 1978, 54: 57
- 17 Yu Laigui, et al. *Wear*, 1998, 214: 54
- 18 Dowson D, et al. *Polymer Wear and Its Control*. Washington D C: ACS Symp Ser 287, 1985: 171
- 19 K Tanaka, et al. *Wear of Materials 1987*. New York: ASME, 1987: 407
- 20 Tanaka K, et al. *Wear of Materials 1985*, New York: ASME, 1985: 397
- 21 Buckley D H. *Polymer Wear and Its Control*. Washinton D C: ACS Symp Ser 287, 1985: 601
- 22 Santner E, et al. *Tribology International*, 1989, 22: 103
- 23 Bahadur S, et al. *Wear*, 1993, 162 ~ 164: 397
- 24 Dickens P, et al. *Wear*, 1986, 112: 273
- 25 Uchiyama Y, et al. *Wear*, 1980, 58: 223
- 26 张招柱, 等. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(1) : 68
- 27 李飞, 等. *润滑与密封*, 2000(6) : 37
- 28 Yu L, et al. *Composites Part A*, 1997, 28A: 453
- 29 Tanaka, et al. *Journal of Synthetic Lubrication*, 1992, 8(4) : 281
- 30 从培红, 等. *摩擦学学报*, 1997, 17(3) : 220
- 31 Liu C Z, et al. *Wear*, 2001, 249: 311

ADVANCE IN THE RESEARCH OF THE TRIBOLOGY AND WEAR PROGRESS OF INORGANIC PARTICLES FILLED POLYMER COMPOSITES

Zhong Mingqiang, Sun Li

(Institute of Polymer Materials and Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Guo Shaoyi

(Dept. of Mechanical Engineering and Automatization, Zhejiang Institute of Science and Technology, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT The new tribological progress of the polymer and their composites is reviewed. The mechanism of the inorganic fillers filled composites are outlined. Based on the behaviors of fillers, counterface characteristics and work condition(sliding velocity, load and temperature), the progress of inorganic fillers-based composites are reported. At last, the developing tendency of tribological behavior of polymer and their composites is discussed, too.

KEYWORDS polymer, inorganic filler, composite, friction and wear

中国 PET 瓶市场缺口增大

据预测, 到 2005 年, 中国用于碳酸软饮料、矿泉水等行业中的 PET 瓶的需求量将达到 60 万 ~65 万 t, 各种聚酯瓶

坯的消费量也将超过 200 亿只。但是目前中国大规模生产 PET 瓶的企业只有上海紫江企业和珠海中富公司两家, 年生产能力分别为 4.85 亿只和 5.5 亿只。(叶兰)

请 订 阅 塑 料 专 业 书 籍

您可通过邮局或银行汇款向杂志社订阅塑料书籍(订价中均已含书价 10% 的挂号邮资费), 汇款时请注明书籍代号、名、册数、金额、收件人、邮编及详细地址。如需发票, 请来信或电话告知。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031

电话: (0531) 5816706 – 805, 802 5947355

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行八一分理处

帐 号: 1602001209014424079

序号	书 名	出版时间	订价/元	订购册数
A2	塑料工业实用手册(第二版,上中下册)	2000	280	
A4	复合材料大全	2000	185	
A3	合成树脂与塑料牌号手册(第二版,上下册)	2001	160	
A111	塑料技术标准手册	2002	159	
A69	注塑模压工艺与设备	2001	141	
A100	聚氯乙烯(塑料工业手册)	1999	130	
A106	聚氨酯材料手册	2002	124	
A98	聚酰胺(塑料工业手册)	2001	108	
A95	塑料工业企业名录	2001	108	
B33	塑料橡胶成型模具设计手册	2000	108	
B2	实用模具技术手册	2001	105	
A7	化工辞典(第四版)	2000	95	
A1	工程塑料	2001	94	
B1	新型塑料材料、工艺、配方(上下册)	2000	84	
A74	橡塑加工丛书一挤出成型与制品应用	2002	83	
A73	塑料异型材(精华本)	2002	72	
A96	中国塑料橡胶机械企业名录	2001	66	
B5	实用塑料包装制品手册	2000	66	
A11	热固性塑料加工工艺与设备	2001	66	
A12	塑料制品生产工艺手册(第二版)	2000	66	
A13	塑料应用技术	2000	66	
A14	化学建材配方手册	2000	66	
A86	电气电子工程用塑料	2002	64	
B6	塑料合金及塑橡胶共混改性	2000	64	
A64	环氧树脂生产及应用	2001	64	
A15	茂金属催化剂及其烯烃聚合物	2001	62	
A99	聚氨酯(塑料工业手册)	1999	62	
A107	塑料橡胶配方技术手册	2002	61	
B7	改性塑料行业指南	2000	61	
A67	实用着色与配色技术	2001	58	
B34	高分子材料成型加工	2000	57	
A59	注塑成型技术	2000	55	
A17	聚氨酯弹性体手册	2001	55	
A19	塑料添加剂手册	2000	55	
B8	实用注塑模 CAD/CAE/CAM 技术	2000	55	
B10	聚合物加工工程	2001	55	
A109	注射模具制造	2002	55	
A42	热塑性弹性体	2001	53	
A45	功能高分子与新技术	2001	53	
A71	化学建材应用指南	2002	53	
A62	高分子材料的循环利用	2000	53	
B40	塑料配方设计问答	2003	53	
A85	聚合物降解与稳定化	2002	53	
A90	增塑剂及其应用	2002	53	
A72	塑料助剂产供销指南	2002	53	
A102	聚氨酯树脂及其应用	2002	53	
A20	新型功能材料	2001	50	
A46	塑料门窗组装设备原理与维修	2001	50	
A87	聚酯膜塑料生产与成型技术	2002	50	
A89	改性聚丙烯新材料	2002	50	
A105	聚氨酯泡沫塑料(第二版)	2002	50	
B11	聚合物共混改性	2001	50	
B12	塑料改性实用技术	2001	50	
B13	塑料成型工艺学	2000	50	
B18	塑料成型模具	2000	50	
B38	模具 CAD/CAE/CAM 教程	2002	50	
A103	聚乙烯树脂及其应用	2002	47	

序号	书 名	出版时间	订价/元	订购册数
A21	塑料产品设计和加工工程	2001	44	
A112	塑料测试技术	2002	44	
B32	土木合成材料制造技术及性能	2001	44	
A92	颜色技术原理	2002	44	
A93	化学建材生产及应用	2002	44	
A56	泡沫塑料成型	2000	42	
A84	聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践	2002	42	
B14	特种塑料管材	2001	42	
B15	塑料材料	2001	42	
A75	常用合成树脂的性能和应用手册	2002	42	
A97	塑料配方大全	2002	42	
A108	特种性能树脂基复合材料	2002	42	
B17	塑料配方手册	2000	40	
A22	塑料材料的选用	2001	40	
A104	塑料异型材制造原理与技术	2002	40	
A110	玻璃钢制品手工成型工艺	2002	40	
A47	PVC 塑料门窗的装配与安装	2000	39	
B29	塑料包装材料-塑料容器	2001	39	
A113	注塑成型及模具设计实用技术	2002	39	
B37	聚合物材料	2000	39	
B20	塑料填充改性	2000	37	
B21	实用注塑模设计手册	2000	37	
A23	不饱和聚酯树脂及其应用	2001	35	
B30	塑料门窗制造新技术	2000	35	
B22	实用模具制造技术	2000	33	
B23	塑料门窗实用手册	2000	33	
A24	塑料配方设计	2000	33	
A41	塑料注塑制件设计	2001	33	
A43	合成树脂与塑料工艺	2000	33	
A101	ABS 树脂及其应用	2002	33	
B24	高分子物理及化学	2000	31	
B35	聚合物制备工程	2001	31	
A83	纳米材料制备技术	2002	29	
B25	精密注塑模具设计	2001	28	
A51	塑料配制与成型	2001	28	
A52	挤模设计	2000	28	
A57	双向拉伸塑料薄膜	2001	28	
A61	高分子材料成型加工原理	2000	28	
A91	塑料混合工艺及设备	2002	28	
A114	塑料着色配方设计	2002	28	
B27	实用注塑模具设计	2000	25	
A25	塑料着色和色母粒实用手册	2000	23	
B26	塑料着色实用技术	2000	22	
A44	树脂基复合材料制造技术	2000	22	
A53	注塑模具设计要点与用例	2000	22	
A55	模压成型技术	2000	22	
A58	塑料的机械加工(第二版)	2001	22	
A60	双马来酰亚胺树脂	2001	22	
A68	最新塑料制品的开发、配方与工艺手册	2001	22	
B31	快速原型制造技术	2001	22	
B41	吹塑成型技术-制品模具工艺	2002	22	
A88	注塑成型中的故障与排除	2002	20	
A94	短纤维增强塑料手册	2002	20	
B36	聚合物改性	2000	20	
A48	色母粒应用技术问答	2001	17	
A63	废旧高分子材料资源综合利用	2001	17	
A65	超高分子量聚乙烯	2001	17	