

## 催化脱脂型粘结剂组分的相容性

刘文胜, 龙路平, 马运柱

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘 要:** 对催化脱脂型粘结剂组分的相容性进行研究, 对催化脱脂型粘结剂组元的溶解度参数进行热力学计算, 采用 DSC 和扫描电镜分别对粘结剂进行热分析和端口形貌观察来表征粘结剂组元的相容性。结果表明: 粘结剂主要组元聚醋酸乙烯(EVA)分别与聚甲醛(POM)和高密度聚乙烯(HDPE)均具有较好的相容性;  $m(\text{POM})/m(\text{HDPE})/m(\text{EVA})$  为 75/5/1 时表现出良好的工艺相容性; 设计了以 75POM-5HDPE-1EVA(质量分数)为主要组元, 同时添加一定量改性剂(石蜡(PW)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)和硬脂酸锌(ZS))的催化脱脂型粘结剂, 该粘结剂与 93W-Ni-Fe 复合粉经混炼制得了均一、稳定的喂料。

**关键词:** 催化脱脂; 聚醛基粘结剂; 相容性

**中图分类号:** TF124

**文献标志码:** A

## Compatibility of catalytic debinding ingredients

LIU Wen-sheng, LONG Lu-ping, MA Yun-zhu

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The compatibility of the catalytic debinding ingredients was studied, the solubility parameters of catalytic debinding ingredients were thermodynamically calculated, the thermal analysis and fracture morphology of binders were used to characterize compatibility of the catalytic debinding ingredients by DSC and SEM, respectively. The results show that the ethylene-vinyl acetate (EVA) which is the main component of binder has good compatibility with high density polyethylene (HDPE) and polyoxymethylene (POM), respectively; POM/HDPE/EVA shows good technique compatibility with the mass ratio of 75/5/1; the catalytic debinding binder was designed with the 75POM-5HDPE-1EVA (quality score) as main components while adding a certain amount of the modifier (paraffin wax (PW), dioctyl phthalate (DOP), and stearic acid zinc (ZS)), the feedstocks produced by mixing binder and 93W-Ni-Fe powder are found to be homogeneous and stable.

**Key words:** catalytic debinding; POM-based binder; compatibility

粉末近净成形工艺中, 大厚度试样的脱脂一直是制约其发展的关键<sup>[1-4]</sup>, 溶剂脱脂和热脱脂是应用最广泛的脱脂工艺<sup>[5]</sup>。在溶剂脱脂过程中, 大厚度试样极易发生溶胀开裂。而采用直接热脱脂, 由于大厚度试样中的分解气体无法顺利逸出, 在坯体内产生较大的应力, 导致鼓泡和开裂等缺陷。催化脱脂是德国 BASF 公司于 20 世纪 90 年代初开发的一种粘结剂脱除方法<sup>[6]</sup>, 综合了热脱脂和溶剂脱脂的优点, 利用直

接气-固界面反应, 快速且不易产生缺陷和变形<sup>[7]</sup>, 对产品的尺寸限制小, 特别适合厚度较大的成形坯, 是大棒材脱脂领域新的发展方向。

对催化脱脂工艺的研究, 德国 BASF 公司不仅是该技术的开发者, 同时也是积极推广者, 早在 1992 年, BASF 公司的研究人员<sup>[8-10]</sup>已开发出催化脱脂型粘结剂, 应用于金属粉末的注射成形领域, 并获得了满意的催化脱脂效果。近年来, 国内的研究者也对催

化脱脂技术进行了探讨,李笃信等<sup>[7]</sup>研究了以  $\text{HNO}_3$  为催化剂的催化脱脂体系以及各种因素对催化脱脂效果的影响;陈静等<sup>[11]</sup>考察了催化脱脂在陶瓷注射成形领域的应用,研究了催化脱脂机理和喂料的流变行为;STRINGARI 等<sup>[12]</sup>研究了 POM 的相对分子质量分布对 POM 基粘结剂流变性和力学性能的影响。这些理论对完善催化脱脂理论及工艺的发展起到了很大的作用,但是,目前鲜有关于催化脱脂型粘结剂设计方面的系统报道,同时由于喂料配方及混炼技术的高度保密,也在很大程度上限制了该技术的发展,故对粘结剂的设计以及喂料制备进行进一步研究十分必要。

催化脱脂型粘结剂以 POM 作为基本组元,分子链无侧基无功能性官能团<sup>[13]</sup>,也难以形成氢键,POM 这种特殊的分子结构导致其难以与其他聚合物相容,而提高 POM 与其余组元之间的相容性是获得均一喂料的基础。本文作者以催化脱脂型粘结剂为研究对象,用组元相容性、SEM 形貌作为综合评价指标,对粘结剂配方进行优化,开发出一种性能优良的适应于本体系的催化脱脂型粘结剂,并制备出均一稳定的喂料。

## 1 粘结剂组分共混相容性

### 1.1 相容性判据

对于组成粘结剂的低分子和高分子物质,GERMAN<sup>[14]</sup>指出粘结剂组分要具有部分相容性。粘结剂主要是聚合物-聚合物共混,存在 3 种水平的相容性<sup>[15]</sup>:第一种是热力学相容,聚合物能形成分子水平的均相结构;第二种是聚合物链段能相容;第三种相容性又称工艺(广义)相容性,宏观上是均相的,而微观上是非均相的。

大多粘结剂为热力学不相容或部分相容体系,其相态结构从热力学观点来看是不稳定的,但又不像低分子体系那样容易发生进一步的相分离,实际上处于一种准稳定态<sup>[13]</sup>。如果两物质的相容性太差或者不相容,则形成非均相的混合物,宏观上发生相分离,混炼后得不到均匀的喂料;如果热力学相容,形成均相的混合物,则不能同时发挥两组分各自的优越性,且对粘结剂的分步脱除造成困难;当两组分具有工艺相容时,各组分仍然保持各自的特性,且为整个共混物提供新的宏观性质。因此,热力学相容性不能作为粘结剂组分是否恰当的判据,但适当的热力学相容性是工艺相容性的基础。

在等温等压条件下,粘结剂组元 A 和 B 混合能自

发进行的必要条件是  $\Delta G < 0$ , 即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (1)$$

式中:  $T$  是混合温度;  $\Delta S$  是混合熵;  $\Delta H$  是混合热,由于在混合过程中,分子的排列趋于混乱,一般  $\Delta S > 0$ ,即混合熵项总是支持混合的。 $\Delta H$  减小或  $T\Delta S$  增大均有利于热力学相容性增加。

混合过程的熵变为

$$\Delta S = -R(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B) \quad (2)$$

式中:  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$  分别为物质 A 和 B 的体积分数;  $n_A$  和  $n_B$  分别为 A 和 B 的物质的量。

对于聚合物的共混,借用溶剂-聚合物的处理方式,从晶格模型出发推导高分子溶液的混合热,并引入 Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$ <sup>[16]</sup>,得到混合热的两个表达式,即式(3)和(4)

$$\Delta H = RT\chi n_A \varphi_B \quad (3)$$

$$\Delta H = V(\delta_A - \delta_B)^2 \varphi_A \varphi_B \quad (4)$$

式中:  $\delta_A$  和  $\delta_B$  为两组分溶解度参数;  $V$  为混合后的总体积。通过式(3)和(4)可以推出

$$\chi = \frac{\Delta H}{RTn_A \varphi_B} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2 \varphi_A V}{RTn_A} = \frac{(\delta_A - \delta_B)^2 V_A}{RT} \quad (5)$$

由混合熵变和混合焓变可得到混合吉布斯自由能的变化

$$\Delta G/T = R(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B + \chi n_A \varphi_B) \quad (6)$$

因此,  $\Delta G < 0$  是热力学相容性的前提;由式(4)可以看出,共混时随着 A 和 B 溶解度参数差值的减小,  $\Delta H$  减小,热力学相容的几率增加,因此,常用  $|\delta_A - \delta_B|$  作为相容性判据,一般认为,当  $|\delta_A - \delta_B| < 1.5$  时,两者具有良好的相容性;此外,Flory-Huggins 相互作用参数  $\chi$  也可以用来表征组元的相容性,对于一定相对分子质量的两物质混合,存在一临界相互作用参数  $\chi_c$ ,当  $\chi < \chi_c$  时两者相容,反之不相容。

### 1.2 催化脱脂型粘结剂组分共混热力学计算

以催化脱脂型粘结剂为研究对象,聚甲醛(POM)由于具有酸解性以及良好的综合性能,是催化脱脂型粘结剂的基本组元。HDPE 由于相对分子质量高、分解温度高、黏度高和化学稳定性好,常被用作主要骨架组元。EVA 具有良好的分散性及相容性,不仅可以防止粘结剂相分离,还可以使粘结剂与粉末的结合性更好。此外,在催化脱脂型粘结剂中,还需加入一些

相对分子质量低的填充剂、增塑剂和表面活性剂, 以改善喂料的流动性, 提高粘结剂的综合性能。因此, 实验用催化脱脂型粘结剂以 POM 为主组分, HDPE 为主要骨架组元、EVA 作为基本组分, 各组元的性质如表 1 所列。考察二组分组的相容性时,  $m(\text{POM})/m(\text{HDPE})$  分别为 15/1、16/1 和 17/1,  $m(\text{POM})/m(\text{EVA})$  分别为 75/1、80/1 和 85/1, 固定  $m(\text{HDPE})/m(\text{EVA})$  为 5/1, 分别记为 F1~F7。取混合体系的总量为 1 mol, 计算不同相容性判据下的热力学数据, 结果见表 2。

表 1 粘结剂主要组分的性质

Table 1 Properties of main components of binder

Component	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Relative molecular mass, $M$	$\delta$	$t_m/^\circ\text{C}$
POM	1.41	30 000	11.08	178
HDPE	0.95	20 000	8.41	135
EVA	0.96	2 000	9.80	80

表 2 聚醛基粘结剂混合过程的热力学计算结果

Table 2 Thermodynamic calculated results of POM-based binders in mixing step

Sample	$ \delta_A - \delta_B $	$\chi$	$(\Delta G/T)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
F1			25.68
F2	2.67	40.17	23.66
F3			22.42
F4			-4.35
F5	1.28	9.23	-4.20
F6			-4.10
F7	1.39	12.00	-8.77

工艺相容性不仅与共混物质本身的性质和比例有关, 还与具体的工艺操作有关<sup>[17]</sup>。粘结剂各组元的相容性问题, 原则上与溶剂-高分子体系的情况类似, 都必须由热力学原则出发。从表 2 可知, POM 与 HDPE 的溶解度参数相差 2.67, 表明两者理论上不能实现热力学相容, 而 EVA 与 POM 的溶解度参数相差 1.28, 与 HDPE 的溶解度参数之差为 1.39, 说明 EVA 与两者均具有一定的相容性, EVA 的溶解度参数介于 POM 和 HDPE 的溶解度参数之间, 其侧基又具有一定的极性, 与 POM 相似<sup>[18]</sup>, 因此, EVA 对 HDPE 和 POM 的混合可起到增容剂的作用, 有助于两者的均匀混合。

临界相互作用参数  $\chi_c$  的设定与具体的工艺条件有关, 对于同一体系, 由式(5)可知,  $\chi$  判据与  $|\delta_A - \delta_B|$  判

据在本质上是相同的, 本研究中,  $\chi < 12.68$  时工艺相容。为了消除温度的影响, 以  $\Delta G/T < 0$  作为相容性的判据, 从计算结果可知, POM/EVA 以及 EVA/HDPE 的共混体系在本实验条件下的  $\Delta G/T$  均小于 0, 符合相容的热力学条件。POM/HDPE 共混体系的  $\Delta G/T$  随着 POM 含量的增高逐渐减小, 3 种配比下的  $\Delta G/T$  均大于 0, 从热力学分析不相容, 对于粘结剂体系, 只要要求各组分间具有工艺相容性, 热力学相容性与其存在一定的区别, 由于聚合物-聚合物共混体系的黏度很大, 大分子的运动实际上处于一种被冻结的状态, 因此, 这种热力学上不稳定的状态有可能得以维持下来, 并稳定存在。故在 EVA 的增容作用下, POM/HDPE/EVA 三元共混物最终能否形成均一混合物, 有必要利用混合实验进行进一步考察。

## 2 粘结剂组分相容性的验证

### 2.1 混合实验

混合实验是表征聚合物相容性最为直观的方法。粘结剂的混炼在自制的混炼装置中加热搅拌下进行, 混炼温度为 178  $^\circ\text{C}$ 。根据上述热力学分析, 同时结合混合物黏度随 POM 含量增加而增大的关系, 初步确定 POM 基粘结剂的  $m(\text{POM})/m(\text{HDPE})/m(\text{EVA})$  固定为 75/5/1, 按此配比制备的混合物记为 F8。对混合物 F1、F4 和 F8 的相容性进行验证。用差示扫描量热法 (DSC) 以及扫描电镜对粘结剂的相容性进行分析。

### 2.2 DSC 谱分析

DSC 是定性判定聚合物相容性最有效的一种方法<sup>[15]</sup>, 其基本原则如下: 若两组分热力学相容, 共混物为均相结构, 则只有一个熔点温度; 若两组分完全不相容, 形成界面明显的两相结构, 就有两个熔点, 分别等于两组分的熔点; 部分相容体系介于上述两种极限情况之间。

本实验的 DSC 分析温度为 0~200  $^\circ\text{C}$ 、升温速率为 10 K/min、气氛为  $\text{N}_2$ , 所用仪器为 NETZSCH STA 449C 热分析仪。图 1 所示为聚醛基粘结剂主要组元混合后的 DSC 谱, 表 3 所列图中的熔融峰位置。

由图 1 的 DSC 谱可知: POM 和 HDPE 混合后, 与两组分熔点基本相同, 说明两者相容性较差; POM 和 EVA 混合后, 两个吸热峰介于 POM 和 EVA 的熔点之间, 两者具有部分相容性即工艺相容性; 对于 POM/HDPE/EVA 的三元共混体系, DSC 谱图上只表现出两个吸热峰, 且介于聚合物极限熔点之间, 说明

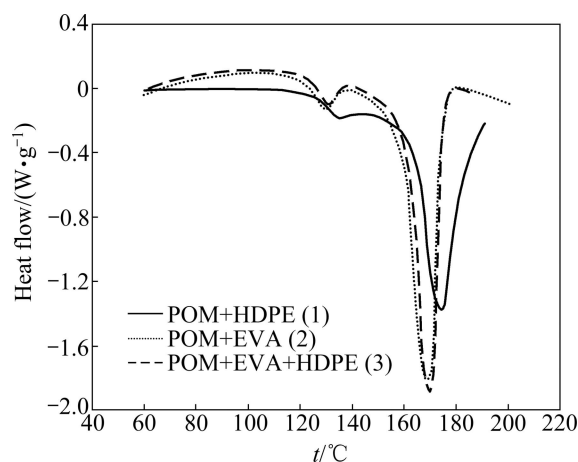


图 1 聚合物共混物的 DSC 谱

Fig. 1 DSC spectra of polymer blends

表 3 聚合物共混物的 DSC 谱分析结果

Table 3 DSC spectra analysis results of polymer blends

Polymer blend	$t_{m1}/^{\circ}\text{C}$	$t_{m2}/^{\circ}\text{C}$
POM/HDPE	135.1	174.3
POM/EVA	129.6	168.8
POM/HDPE/EVA	131.0	169.8

EVA 和 HDPE 热力学相容, 而 POM 对应的熔融峰值温度稍向低温偏移, 这说明在熔融状态下, 共混物有一定的相容性, EVA 的加入使熔融后的两相在分子级上达到了一定的互溶。DSC 谱图分析与前面理论计算的结果一致。

### 2.3 SEM 形貌表征

POM/EVA 共混物经液氮低温脆断喷金后断面形貌如图 2 所示。可以看出, 断面形貌均匀一致, 分子链有效缠结, 说明 POM 与 EVA 混合后能得到相结构均匀的混合物, 二者之间具有良好的相容性, 与热力

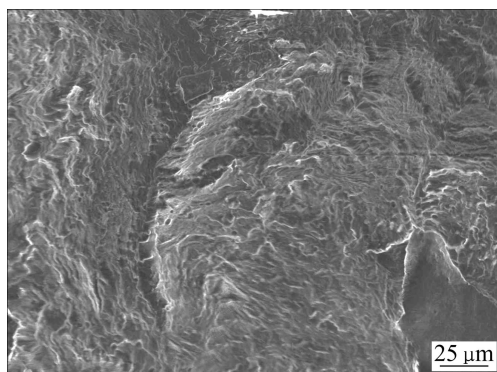


图 2 POM/EVA 共混物脆断面的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of POM/EVA blends crisp cross-section

学计算结果一致。

POM/HDPE 和 POM/HDPE/EVA 共混物经液氮低温脆断喷金后断面形貌如图 3 所示。由图 3(a)可以看出, EVA 未加入之前, HDPE 的次级粒子不能有效熔融, 粒子呈不规则形状, 大小不等且分布不均匀, 此时存在粒子和分子的混合流动, 这种流动的不均匀性直接导致了聚合物的相分离。加入增容剂 EVA 之后(见图 3(b)), POM/HDPE/EVA 体系各组分分布均匀, HDPE 粒子分散趋于均匀、颗粒细小且呈球状, 不仅增大了分散相粒子与基体的接触面积, 而且减小了粒子间距。表明增容剂 EVA 的加入减小了界面张力, 抑制了分散相聚集引起的尺寸增大, 增加了聚合物相界面的粘结强度, 改善了 POM 与 HDPE 之间的相容性, 三者虽没有实现分子级的热力学相容, 但具有一定的工艺相容性。因此, 可确定当催化脱脂型粘结剂质量比  $m(\text{POM})/m(\text{HDPE})/m(\text{EVA})$  为 75/5/1 时, 符合粘结剂组分相容性的基本要求。

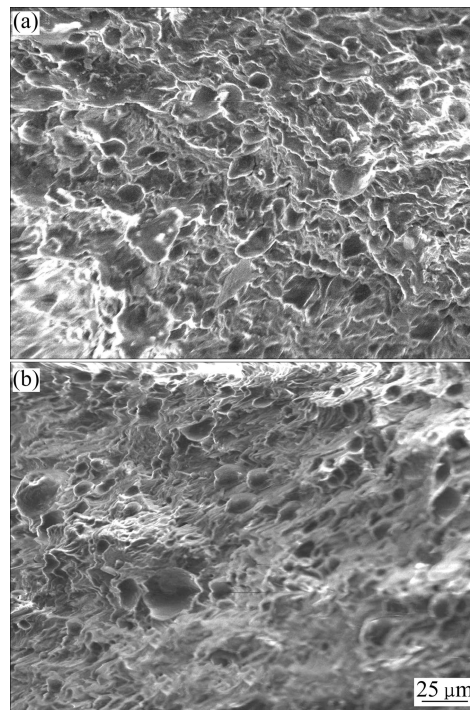


图 3 POM/HDPE 和 POM/HDPE/EVA 共混物脆断面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of POM/HDPE (a) and POM/HDPE/EVA (b) blends crisp cross-section

## 3 粘结剂配方的确定

通过相容性的表征初步确定了粘结剂基本组元的配比, 而性能优异的粘结剂除上述组分外, 还需加入

一定量添加剂。其中:以石蜡(PW)为填充剂,填充于颗粒之间的间隙,降低喂料的黏度,提高流动性;以DOP为增塑剂改善喂料的流变特性,提高成形性;以ZS为表面活性剂,促进粉末与粘结剂的均匀混合,同时由于ZS呈中性,不会对POM的酸催化分解特性产生影响。

将设计的粘结剂与93W-Ni-Fe复合粉进行混炼,粉末含量为90%(质量分数),先将混料器加热到高熔点组元的熔化温度,待其完全熔化后分批加入粉末和低熔点组元,最终制备的喂料的SEM像如图4所示。从图4可以看出,粉末颗粒表面均匀包裹着一层粘结剂,颗粒间隙也被粘结剂填充,整个体系分布均匀一致。喂料是粉末近净成形工艺中一个重要的中间载体,由粘结剂配方优化后制得的喂料经充分混合形成的混合物均一稳定。

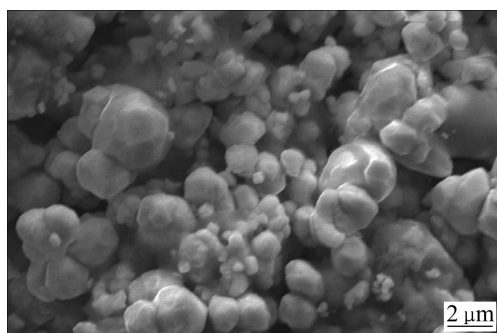


图4 催化脱脂型喂料脆断面的SEM像

Fig. 4 SEM image of catalytic debinding feedstocks crisp cross-section

## 4 结论

1) 粘结剂组元间热力学相容性判据为 $\Delta G/T < 0$ 、 $|\delta_A - \delta_B| < 1.5$ 和 $\chi < \chi_c$ 。通过热力学计算,催化脱脂型粘结剂POM/HDPE为热力学不相容体系,在POM/HDPE共混体系中加入增容剂EVA后,改善了POM与HDPE之间的相容性,三者虽没有实现分子级的热力学相容,但具有一定的工艺相容性。

2) 所制备的催化脱脂粘结剂中 $m(\text{POM})/m(\text{HDPE})/m(\text{EVA})$ 为75/5/1,并添加少量PW、DOP和ZS为改性剂,与93W-Ni-Fe复合粉充分混合制得了均一稳定的喂料。

## REFERENCES

[1] 刘文胜,蔡青山,马运柱.大厚度钨基合金正挤压棒坯的溶剂脱脂特性[J].中国有色金属学报,2011,21(2):364-370.

LIU Wen-sheng, CAI Qing-shan, MA Yun-zhu. Solvent debinding characteristics for forward extrusion parts of tungsten heavy alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2): 364-370.

[2] 周继承. 增塑粉末挤压成形原理与工艺研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1999: 1-121.

ZHOU Ji-cheng. Principles and technology of plasticizing powder extrusion molding [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1999: 1-121.

[3] 李祖德, 李松林, 赵慕岳. 20世纪中、后期的粉末冶金新技术和新材料(1)—新工艺开发的回顾[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11(5): 253-261.

LI Zu-de, LI Song-lin, ZHAO Mu-yue. New P/M technology and materials developed in late-20th century (1): Review of new technique development [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2006, 11(5): 253-261.

[4] 高建祥, 周兴灵, 曲选辉. YT5硬质合金注射成形新型溶剂脱脂工艺研究[J]. 硬质合金, 2007, 24(3): 153-157.

GAO Jian-xiang, ZHOU Xing-ling, QU Xuan-hui. Study of solvent debinding process of multicomponent binder in YT5 powder injection molding [J]. Cemented Carbide, 2007, 24(3): 153-157.

[5] 孙丹, 李广生, 林春芳, 杜玉国, 孙卫权. 超细硬质合金棒料挤压成形剂预脱除工艺研究[J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(4): 262-265.

SUN Dan, LI Guang-sheng, LIN Chun-fang, DU Yu-guo, SUN Wei-quan. Research on pre-debinding process of binders for ultrafine cemented carbide bar extrusion molding [J]. Powder Metallurgy Technology, 2010, 28(4): 262-265.

[6] 郑礼清. 末注射成形催化脱脂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 1-66.

ZHENG Li-qing. Study on catalytic debinding of powder injection molding compacts [D]. Changsha: Central South University, 2009: 1-66.

[7] 李笃信, 黄伯云, 曲选辉, 李益民, 林健凉, 冯一雷. 新型金属注射成形催化脱脂型粘结剂的催化快速分解研究[J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(3): 256-258.

LI Du-xin, HUANG Bai-yun, QU Xuan-hui, LI Yi-min, LIN Jian-liang, FENG Yi-lei. Catalytic debinding of metal injection molding [J]. Materials Science and Technology, 2001, 9(3): 256-258.

[8] STERZEL H, SCHAUERNHEIM Z F. Preparation of thermoplastic compositions filled with ceramic powders and oxidic sinter additives: USA, 5073319 [P]. 1991-12-17.

[9] BLOEMACHER M, WEINAND D. Injection molding of stainless steel powders with a new binder technique [C]// Proceedings of Powder Injection Molding Symposium. Princeton: MPIF, 1992: 99-117.

- [10] PETZOLDT F, VELTL G, KUNZE H D. Investigations of different stainless steel MIM feedstocks with a novel binder system [C]// Proceedings of Metal Injection Molding Symposium. San Francisco: PIMS, 1992: 155.
- [11] 陈 静, 郭宝华, 司文捷. 聚甲醛在新型陶瓷注射成型催化脱脂工艺中的应用[J]. 中国塑料, 2002, 16(6): 47-50.  
CHEN Jing, GUO Bao-hua, SI Wen-jie. Application of POM in catalytic debinding of a novel ceramic injection molding feedstock [J]. China Plastics, 2002, 16(6): 47-50.
- [12] STRINGARI G B, ZUPANČIČ B, KUBYSHKINA B, von BERNSTORFF B, EMRI I. Time-dependent properties of bimodal POM—Application in powder injection molding [J]. Powder Technology, 2011, 208: 590-595.
- [13] 孙洪利, 苑会林. 聚甲醛合金的增容改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9): 83-85.  
SUN Hong-li, YUAN Hui-lin. Research progress of compatibilizing modification of POM alloys [J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9): 83-85.
- [14] GERMAN R M. Powder injection molding [C]// Proceedings of 1990 MPIF. Princeton: MPIF, 1997: 120-127.
- [15] 刘素红. TiH<sub>2</sub> 粉末注射成形技术研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2009: 1-55.  
LIU Su-hong. Investigation of TiH<sub>2</sub> powder injection molding [D]. Changsha: Hunan University, 2009: 1-55.
- [16] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990: 120-128.  
HE Man-jun, CHEN Wei-xiao, DONG Xi-xia. Polymer physics [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1990: 120-128.
- [17] 钟 宏, 李海普, 祝爱兰. 水溶性 MIM 粘结剂组分相容性的预测方法[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(5): 14-18.  
ZHONG Hong, LI Hai-pu, ZHU Ai-lan. Method for predicting the consistency of ingredients in water-soluble MIM binder [J]. Powder Metallurgy Industry, 2007, 17(5): 14-18.
- [18] 张秀斌, 房桂明. POM 共混增韧改性研究[J]. 塑料科技, 2004, 164(6): 9-13.  
ZHANG Xiu-bin, FANG Gui-ming. Toughened and modified POM through blending [J]. Plastics Science and Technology, 2004, 164(6): 9-13.

(编辑 陈卫萍)