

PA6/PEPA 复合物的制备及结构性能研究

蔡 倩 王 锐* 董振峰 杨 憬 朱志国

(北京服装学院材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 采用熔融共混的方法,制备系列共混组成比的聚酰胺 6/季戊四醇磷酸酯(PA6/PEPA)复合物,并对其结构和性能进行分析。结果表明,PEPA 在与 PA6 熔融共混过程中并未发生化学反应,并均匀分散于 PA6 基体中;PEPA 对 PA6 具有一定的增塑作用,复合物的玻璃化转变温度、冷结晶及热结晶温度均降低,复合物的结晶度下降。在 PEPA 用量低于 10%(wt,质量分数,下同)时,复合物的断裂强度基本不变,其后随着 PEPA 用量的增加,断裂强度逐渐降低,但断裂伸长率呈明显上升的趋势;动态力学分析表明复合物的弹性模量和 T_g 均呈下降趋势;阻燃测试结果表明,PEPA 可以提高 PA6 的阻燃性能。当其用量为 20%时,复合物的残炭量增加至 17.9%,LOI 提高至 27%,燃烧时复合物的总释放热、质量损失速率和总燃烧时间降低,但并未改善 PA6 的抗熔滴性能。

关键词 磷系阻燃剂,季戊四醇磷酸酯,PA6,阻燃性能

Preparation, structure and property of PA6/PEPA composite

Cai Qian Wang Rui Dong Zhenfeng Yang Jing Zhu Zhiguo

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract The structure and property of polyamide 6, melt processed with various amounts of PEPA, was examined. It was concluded that there was not chemical reaction between PA6 and PEPA during melt blending, it was homogeneously dispersed in PA6 matrix. PEPA had a certain plasticizing effect on PA6, which lead to the reduction of T_g , T_c and T_{cc} , as well the crystallinity of composites were decreased. The fracture strength was not changed when the mass fraction of PEPA was less than 10%, but the stiffness was decreased and the elongation at break was increased along with the increasing of PEPA. The additives were also shown to pull down the elasticity modulus and T_g in the dynamic mechanical analysis. PEPA also exerted a positive effect on the flame retardancy of PA6, led the solid residue and LOI reach to 17.9% and 27% with 20% PEPA. However, the total heat release, mass loss rate and total combustion time were all decreased during combustion, but did not improving the performance of PA6 anti-droplet.

Key words phosphorus-based flame retardant, pentaerythritol octahydrogen tetraphosphate (PEPA), polyamide-6(PA6), flame retardant property

聚酰胺 6(PA6)由于具有良好的机械性能、质轻、韧性好、耐化学腐蚀和耐久性好等优点,广泛应用于工程塑料和化学纤维领域。但易燃的缺点限制了其在电器元件、公共场所和家纺等领域的应用,因此 PA6 阻燃改性是一个必然趋势^[1-2]。目前 PA6 常用阻燃剂有卤系、磷系、氮系和无机阻燃剂等,卤系阻燃剂在燃烧过程中产生大量的烟和腐蚀性气体而被限制使用^[3],而磷系阻燃剂在阻燃过程中添加量少,燃烧过程中产生磷酸酐或磷酸,对环境危害小,具有低毒、低烟、无卤和高阻燃性等特点,符合阻燃剂的发展方向,在 PA6 阻燃中的应用越来越广泛^[4-5]。

季戊四醇磷酸酯(PEPA)是一种磷系阻燃剂,常用于阻燃 PP 或环氧树脂^[6-7],而其用于 PA6 阻燃还未见报道。PEPA 含磷量高,是一种优异的成炭剂^[8]。本研究将 PEPA 与 PA6 通过熔融共混的方法制备了 PA6/PEPA 复合物,以期获得阻燃性能优良的阻燃 PA6。通过红外、X 射线衍射、热重分析、差示扫描量热分析、INSTRON 万能电子材料试验机、动态热机械分析、极限氧指数、垂直燃烧和锥形量热等测试手段研究了 PEPA 对 PA6 的分子链结构、结晶性能、热性能、力学性能及其阻燃性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PA6 切片(相对黏度为 2.8,注塑级),广东新会美达锦纶股份有限公司;PEPA(磷质量含量为 16.7%~17.5%,工业级),恒桥产业股份有限公司。

1.2 样品制备

将 PA6 切片在 100℃ 下真空干燥 12h,PEPA 在 100℃ 鼓风干燥箱干燥 2h,然后按表 1 配比通过熔融纺丝机共混挤出,室温水冷却得到 PA6/PEPA 复合物铸带。挤出机 1—4 区温度分别设定为 180、235、235 和 230℃,螺杆转速为 20r/min。

表 1 复合物配比(wt,质量分数,下同)

样品名称	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PA6/%	100	95	90	85	80
PEPA/%	0	5	10	15	20

将挤出得到的 PA6/PEPA 复合物切粒后,于 100℃ 真空干燥 10h,在注塑机上(HAAKE MiniJet II,美国 Thermo Scientific 公司)注塑成待测标准样条,注塑温度为 235℃,模具温度为 40℃,注塑压力为 400bar。

1.3 测试与表征

(1)红外光谱测试。采用傅里叶红外光谱仪(Nicolet Nexus 670 型,美国热电尼高力仪器公司)进行测试,扫描次数为 64 次,扫描波数为 400~4000cm⁻¹,分辨率为 16cm⁻¹。

(2)扫描电子显微镜测试,将样品用液氮冷冻淬断。采用扫描电子显微镜(JSM-7500F 型,日本电子公司),观察其截面形貌。

(3)XRD 测试。采用 X 射线粉末衍射仪(dmax-d 型,日本理学电机公司)进行测试,X 射线发生器为铜靶镍过滤,管电压为 40kV,管电流为 50mA,扫描范围为 6~50°,扫描速率为 6°/min。

(4)差示扫描量热测试。首先在熔融热台上于 240℃ 加热后骤冷消除热历史,然后在 DSC 测试仪(Q2000 型,美国 TA 公司)上测试,测试温度范围为 0~250℃,升温速率为 10℃/min,然后降温至 25℃,降温速率为 10℃/min。

(5)热失重(TG)测试。采用 TG 测试仪(Netzsch TG 209 F1 型,德国耐驰公司),在 N₂ 气氛下测试,测试温度为 30~800℃,升温速率为 10℃/min。

(6)动态热机械测试。采用动态热机械分析仪

(Q800 型,美国 TA 公司)进行测试,频率为 1Hz,温度为 0~150℃,扫描速率为 5℃/min。

(7)力学性能测试。采用万能电子材料试验机(Instron 5966 型,美国 Instron 公司)按照标准 GB/T 1040—92 进行测试,测试试样标距为 25mm,拉伸速率为 10mm/min。

(8)极限氧指数(LOI)测试。采用氧指数测试仪(Dynisco 型,美国 Dynisco 公司)按照标准 GB/T 2406.2—2009 进行测试,样条尺寸为 80mm×6.5mm×3mm。

(9)锥形量热(CONE)测试。采用锥形量热仪(标准锥形量热仪,英国 Fire Testing Technology 公司)按照标准 ISO 5660-1 进行测试,测试热辐射功率为 35kW/m²,样品尺寸为 100mm×100mm×3mm。

(10)垂直燃烧(UL-94)测试。采用水平垂直燃烧仪(CZF-3 型,南京市江宁区分析仪器厂)按照标准 GB/T 2408—2008 进行测试,测试样条尺寸为 130mm×13mm×3mm。

2 结果与讨论

2.1 PA/PEPA 复合物结构分析

图 1 分别为纯 PA6 和添加 5% PEPA 的 PA6/PEPA 复合物的红外光谱图。由图 1 可知,纯 PA6 的特征谱带在 3296、3082cm⁻¹ 处出现 N—H 伸缩和弯曲振动峰,1634cm⁻¹ 处出现酰胺 I 带,1539cm⁻¹ 处出现酰胺 II 带吸收峰。PEPA 的特征谱带在 3387cm⁻¹ 处出现—OH 伸缩振动峰,1291cm⁻¹ 处出现 P=O 弯曲振动峰。PA6/PEPA 复合物与纯 PA6 的特征峰基本相同,在 1298cm⁻¹ 出现了 P=O 双键伸缩振动峰,这说明 PA6 与 PEPA 在共混过程中并没有发生反应生成新的基团。

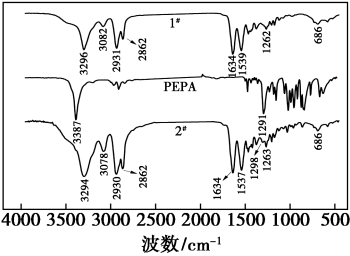


图 1 纯 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的红外光谱图
[(1[#])纯 PA6;(2[#])添加 5%PEPA 的 PA6/PEPA 复合物]

2.2 PA/PEPA 复合物 SEM 分析

为研究 PEPA 在 PA6 基体中的分散情况,对 PA6/PEPA 复合物的截面进行了扫描电子显微镜

分析,结果见图 2。由图可知,纯 PA6(1[#])截面较为光滑,当添加阻燃剂后出现 PEPA 颗粒,当 PEPA 用量小于 10% 时,PEPA 颗粒含量较少;随着 PEPA 含量的增加,颗粒数量越多,尺寸越大。当 PEPA 含量为 20%(5[#])时,PEPA 较均匀分散于 PA6 基体中,并未发生团聚现象。同时发现 PA6 切片边缘部分 PEPA 分散较多,这可能与共混加工过程有关。

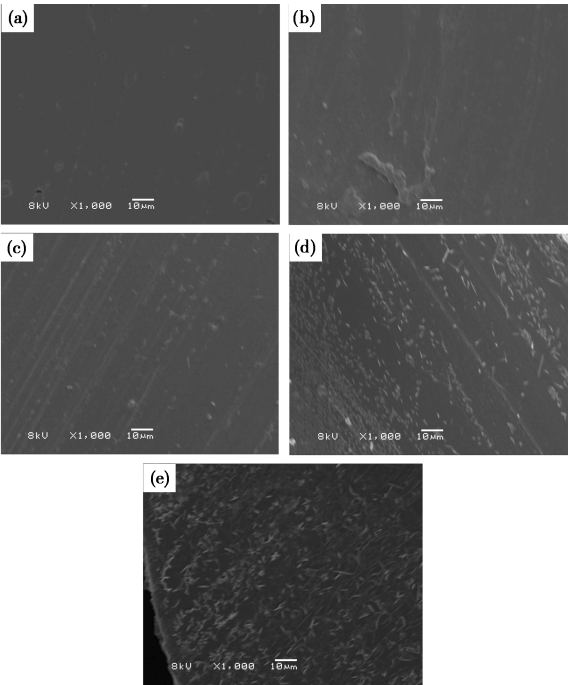


图 2 纯 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的 SEM 图
[(a)1[#];(b)2[#];(c)3[#];(d)4[#];(e)5[#]]

2.3 PA/PEPA 复合物的结晶性能

图 3 为纯 PA6(1[#])和添加 20% PEPA 的 PA6/PEPA 复合物的 XRD 谱图。由图可知,纯 PA6 在 21.5° 出现了一个大而尖锐的 γ 峰^[9],其结晶度为 61.6%;添加 PEPA 后, γ 峰的强度降低,结晶度降低为 52.9%,说明 PEPA 的加入使复合物的结晶度下降。

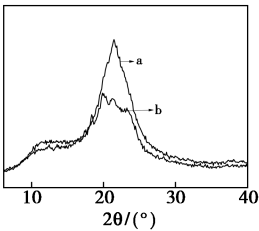


图 3 纯 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的 XRD 谱图
[(a:纯 PA6;b:添加 20% PEPA 的 PA/PEPA 复合物]

复合物结晶度的变化可能与 PEPA 分子和 PA6 分子链之间形成的结构有关。图 4 为 PA6/

PEPA 复合物的结构示意图。PA6 分子链之间由于酰胺键的存在会以氢键的形式形成许多联接点。PEPA 分子中含有一个 $\text{P}=\text{O}$ 基团和一个 OH , 加入 PEPA 后,PA6 与 PEPA 分子间通过氢键而插入高分子之间,从而破坏了聚合物与聚合物之间的联接点,使分子间作用力减弱,使得 PA6 分子间不易形成氢键而诱导 PA6 分子链结晶,因此复合物的结晶度降低。

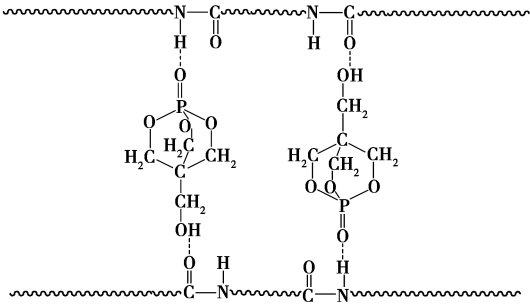


图 4 PA6/PEPA 复合物的结构示意图

2.4 PA/PEPA 复合物的热性能

图 5 为纯 PA6 和 PA6/PEPA 复合物的 DSC 曲线图。由图 5(a)可知,随着 PEPA 用量的增加,复合物的 T_g 由 34.9℃ 降低至 18.4℃。由 2.3 复合物结晶性能分析可知,添加 PEPA 后,复合物的结晶度下降,所以复合物中的自由体积增加,被结晶束缚的分子链数量随之减少,因此复合物的 T_g 随着 PEPA 添加量的增加而降低。同时,随着 PEPA 添加量增加复合物的 T_{cc} 降低,说明 PEPA 具有一定的增塑作用,提高了 PA6 分子链的运动能力,使结晶可在低温下完成。PEPA 的加入使 PA6 的熔点降低,这是由于 PEPA 破坏了 PA6 分子链段的规整性,提高了大分子链段的运动能力,使 PA6 分子的构象数增加,熔融熵增加。根据 $T_m = \Delta H / \Delta S$ 可知,随着 PEPA 逐渐增加, T_m 逐渐降低^[10]。

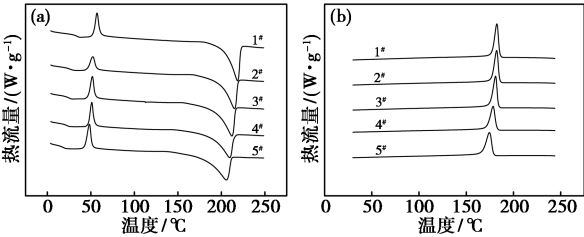


图 5 纯 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的 DSC 曲线图
[(a)升温过程;(b)降温过程]

从图 5(b)可知,复合物的热结晶温度随着 PEPA 增加而降低,即 PA6/PEPA 复合物在较低温度下才开始结晶,说明 PEPA 的加入阻碍了 PA6 的

结晶,阻燃剂粒子限制了 PA6 大分子链的运动能力,从而使得复合物在冷却时,只有在较低温度下结晶过程才能发生。

2.5 PA/PEPA 复合物热分解性能

采用熔融共混法制备复合物,PA6(1[#])的熔点 在 220℃ 左右,其加工温度为 235 ~ 270℃,所以 PEPA 的热分解温度应不低于 PA6 的加工温度。图 6 为 PEPA 和纯 PA6 的 TGA 曲线图。由图 6 可以看出,PEPA 初始分解温度约为 275℃,说明 PEPA 基本可以满足 PA6 的加工要求。PA6 在高温下残炭量较低,800℃ 时残炭量约为 1%,而 PEPA 在 800℃ 时残炭量约为 36%,说明 PEPA 本身具有优异的成炭性。

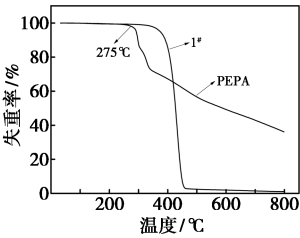


图 6 PEPA 和纯 PA6(1[#]) 的 TGA 曲线图(N₂ 气氛)

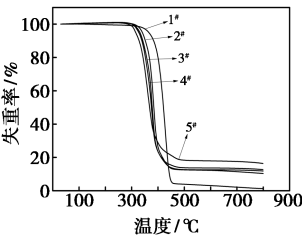


图 7 纯 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的 TGA 曲线图 (N₂ 气氛)

为研究 PEPA 对纯 PA6 的热分解性能的影响,分别对纯 PA6 和 PA/PEPA 复合物进行了热重分析,结果见图 7。由图 7 可以看出,随着 PEPA 的增加,复合物的初始分解温度逐渐降低。这是由于 PEPA 先进行分解并释放出对 PA6 分子中酰胺键具有催化降解作用的聚磷酸,促进了 PA6 的降解^[11],所以初始热分解温度下降。同时,纯 PA6 (1[#]) 在 800℃ 时残炭量很低,添加 PEPA 后,残炭量显著增加。当 PEPA 用量分别为 5%(2[#])、10%(3[#])和 15%(4[#])时,PA6/PEPA 复合物在 800℃ 时残炭量相近;当 PEPA 用量为 20%(5[#])时,800℃ 时残炭量增加至 17.9%。说明 PEPA 具有促进成炭的作用,促进了 PA6 成炭,使 PA6 中累积炭层增加,该炭层具有隔绝氧气、抑制燃烧的作用,可以起到阻燃作用。

2.6 PA/PEPA 复合物的力学性能

PEPA 用量对 PA6 拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率的影响见表 2。由表 2 可知,当 PEPA 用量较小时,复合物的断裂强度基本保持不变,但随着 PEPA 用量的增加,断裂强度逐渐下降。当 PEPA 用量为 20%(5[#])时,PA6 的断裂强度由 62.5MPa

下降至 52.9MPa,下降约 15%。这说明 PEPA 用量的增加使 PEPA 分子在 PA6 分子链间分布不均匀,而形成应力集中点,使复合物的拉伸断裂强度降低。强度下降会影响 PA6 的使用性能,但对于 PA6 纤维制品来说,经过拉伸后分子取向诱导结晶,使强度增加,所以可能会削弱 PEPA 对 PA6 强度的影响。

表 2 PA6 及 PA6/PEPA 复合物的力学性能

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
断裂强度/MPa	62.5	63.5	61.9	54.3	52.9
弹性模量/MPa	1072.1	931.2	237.4	38.8	11.2
断裂伸长率/%	283.2	318.8	382.7	420.1	424.9

从表 2 中还可以看出,随着 PEPA 用量的增加,复合物的断裂伸长率增大。当 PEPA 用量为 20%(5[#])时,断裂伸长率由 283.2% 增加至 424.9%,增加约 50%,说明 PEPA 使 PA6 的韧性增加明显。复合物的弹性模量随着 PEPA 用量的增加明显下降,说明复合物的刚性降低。

2.7 PA/PEPA 动态热机械分析(DMA)

为了研究 PEPA 与 PA6 分子形成的结构对复合物动态力学性能的影响,对 PA6 及其复合物进行了动态热机械分析。结果分别见图 8 和表 3。由图 8(a)可知,较低温度下,纯 PA6(1[#])的储能模量为 3182MPa,加入 PEPA 后,PA6 储能模量均降低。当 PEPA 用量为 20%(5[#])时,PA6/PEPA 的储能模量降低为 2134MPa,这与 PA6/PEPA 力学性能测试结果相同。说明 PEPA 的加入使 PA6 分子链运动能力增加,使 PA6 分子链段变形时所需能量降低^[12]。分析原因可能与 PEPA 的加入导致复合物结晶度下降和自由体积增加有关。

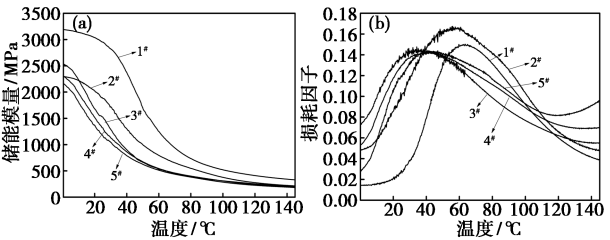


图 8 纯 PA6 及 PA/PEPA 复合物的 DMA 曲线图 [(a)储能模量;(b)损耗因子]

表 3 PA/PEPA 复合物 DMA 数据

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
储能模量/MPa	3182	2294	2514	2268	2134
T _g /°C	63.4	55.9	41.9	39.3	36.9

损耗因子峰值所对应的温度可以表征 T_g 。由图 8(b)可知,随着 PEPA 含量的增加, $\tan\delta$ 峰值均向低温方向移动,当 PEPA 用量为 20%(5[#]),PA6 的 T_g 由 63.4℃降低至 36.9℃。说明 T_g 随 PEPA 用量的增加而降低,这与 DSC 测试得出的结论一致。

2.8 PA/PEPA 复合物的阻燃性能

表 4 为 PEPA 添加量对 PA/PEPA 复合物阻燃性能的影响。由表 4 可知,纯 PA6(1[#])的 LOI 仅为 22%,当 PEPA 用量小于 15%(4[#])时,PA6 的 LOI 增加至 23%,但当 PEPA 用量为 20%(5[#])时,复合物的 LOI 达 27%,说明 PEPA 用量增加可提高复合物的阻燃性能。分析原因可能是 PEPA 在阻燃过程中是一种成炭剂,在 PA6 表面成炭形成保护屏障,通过凝聚相产生阻燃作用。由 2.5 复合物的热分解性能分析中可知,当 PEPA 含量小于 15%时,PA6/PEPA 复合物在 800℃时残炭量相近,当 PEPA 用量为 20%时,800℃时残炭量增加显著。所以当 PEPA 用量为 20%时,PA6 的 LOI 明显提高。

表 4 PEPA 添加量对 PA/PEPA 复合物阻燃性能的影响

样品 编号	LOI/%	UL-94			是否引燃 脱脂棉	阻燃 等级
		t_1/s	t_2/s	$(t_2+t_3)/s$		
1 [#]	22	11.9	24.6	24.6	是	V-2
2 [#]	22	7.4	5.5	5.5	是	V-2
3 [#]	23	5.6	3.1	3.1	是	V-2
4 [#]	23	4.1	1.7	1.7	是	V-2
5 [#]	27	3.6	1.6	1.6	是	V-2

由表 4 中还可知,纯 PA6 和 PA/PEPA 复合物的 UL-94 垂直燃烧等级均为 V-2 级。其中, t_1 、 t_2 分别为第一次和第二次施焰后有焰燃烧时间, t_3 为第二次施焰后无焰燃烧时间。研究发现有焰燃烧时间随阻燃剂用量的增加而逐渐减少,说明 PEPA 起到一定的阻燃作用,但阻燃等级并未提高,这是由于添加 PEPA 会导致复合物的熔点和结晶度降低,在施焰过程中,复合物易于熔融而产生熔滴,并引燃脱脂棉,因此 PEPA 并未使复合物的抗熔滴现象得到改善。

2.9 PA/PEPA 复合物的燃烧性能分析

分别对 PA6 和 PA/PEPA 复合物进行了锥形量热测试,图 9—图 11 分别为燃烧过程中的热释放速率(HRR)、总释放热(THR)和质量损失速率(MLR)曲线图,部分数据结果列于表 5。由表 5 可

知,相比于 PA6,PA6/PEPA 体系的引燃时间(TTI)由 92s 缩短至 56s,这可能是因为 PEPA 分解,并促使 PA6 分解,与 TGA 的分析结果相同,引燃时间降低不利于阻燃。而 PA6 总燃烧时间为 593s。当 PEPA 含量为 20%时,复合物的燃烧时间为 262s,说明 PEPA 促进 PA6 迅速成炭,使复合物的燃烧时间缩短。

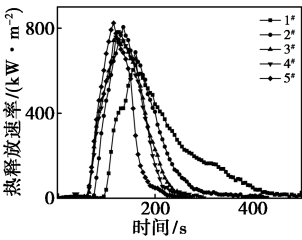


图 9 PA6 及 PA/PEPA 复合物的热释放速率曲线图

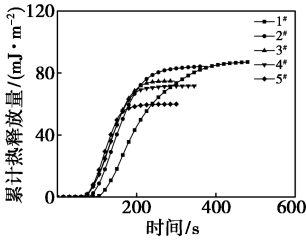


图 10 PA6 及 PA/PEPA 复合物的总释放热曲线图

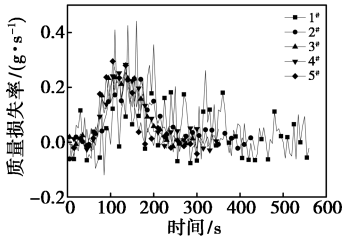


图 11 PA/PEPA 复合物的质量损失速率曲线图

表 5 复合物的锥形量热实验数据

参数	样品编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
引燃时间/s	92	70	61	55	56
燃烧时间/s	593	393	256	306	262
热释放速率峰值/(kW·m ⁻²)	625	804	755	783	824
平均热释放速率/(kW·m ⁻²)	152	231	324	241	244
总释放热/(MJ·m ⁻²)	88.	85	75	71	59
质量损失速率峰值/(g·s ⁻¹)	0.44	0.26	0.25	0.28	0.29

由图 9 可知,随着 PA6 中 PEPA 用量的增加,热释放速率峰值(pHRR)逐渐增大,平均热释放速率(mHRR)出现先增加后减少的趋势,对阻燃具有不利影响,但由图 10 可知,PA6/PEPA 复合物的 THR 由 88 减小为 59MJ/m²,这是因为 PEPA 促进 PA6 形成难以热分解的炭,减少了热释放总量,THR 降低,说明 PEPA 具有一定的阻燃作用。同时,由图 11 可知,PA6 的最大 MLR 为 0.44g/s。当 PEPA 用量为 20%时,PA6/PEPA 复合物的最大 MLR 为 0.29%,这是由于随着 PEPA 用量的增加,PA6 在燃烧过程中形成隔氧隔热的炭层,减缓了聚

合物基体的热分解速度,以上分析说明 PEPA 具有一定的阻燃作用。

3 结论

(1)PEPA 与 PA6 在共混过程中并未发生化学反应,PEPA 分子阻碍了 PA6 分子链的结晶,PA/PEPA 复合物的结晶度降低;(2)PA/PEPA 复合物的断裂伸长率随 PEPA 用量的增加而增加,而弹性模量逐渐降低,在 PEPA 添加量小于 10%时,对复合物的力学性能没有明显影响,其后随着 PEPA 添加量的增加,断裂强度逐渐降低;(3)在 PA6 中加入 20%的 PEPA 后,PA/PEPA 复合物的 LOE 达到 27%,THR 下降,燃烧时间缩短,残炭量有显著提高,但 PA6/PEPA 复合物的初始热稳定性下降,阻燃级别为 V-2 级。

参考文献

- [1] Kiliaris P, Papaspyrides C D, Xalter R, et al. Study on the properties of polyamide 6 blended with melamine polyphosphate and layered silicates[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(7): 1215-1222.
- [2] Butnaru I, Fernández-Ronco M P, Czech-Polak J, et al. Effect of meltable triazine-DOPO additive on rheological, mechanical, and flammability properties of PA6[J]. Polymers, 2015, 7

(8):1541-1563.

- [3] 费国霞,刘渊,王琪.改性酚醛成炭剂的制备及其在氢氧化镁/聚酰胺 6 阻燃体系中的协效阻燃作用[J].高分子学报,2011(10):1195-1201.
- [4] 高虎亮,胡珊,韩宏昌.4A 分子筛对 MPP 阻燃 PA6 性能的影响[J].化工新型材料,2011,39(1):119-121.
- [5] 欧育湘,李建军.阻燃剂——性能、制造及应用[M].北京:化学工业出版社,2008,1-505.
- [6] Zhang W, He X, Song T, et al. The influence of the phosphorus-based flame retardant on the flame retardancy of the epoxy resins[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 109: 209-217.
- [7] Lai X, Qiu J, Li H, et al. Flame-retardant and thermal degradation mechanism of caged phosphate charring agent with melamine pyrophosphate for polypropylene[J]. International Journal of Polymer Science, 2015, 2015(1): 1-11.
- [8] 任荣翠,欧育湘,房晓敏,等.笼状磷酸酯 PEPA 的合成工艺改进[J].塑料助剂,2007(4):33-36.
- [9] 刘思,李艳玲,李忠银,等.PEG 含量对 PA6/PEG 嵌段共聚物结构与性能的影响研究[J].塑料工业,2014,42(1):95-98.
- [10] 周亦辰,汪少朋,刘丽,等.PET-PA6 共聚工艺研究[J].聚酯工业,2015,28(3):15-18.
- [11] 方科益,李娟,柯晨皓,等.超支化聚磷酸酯阻燃剂对尼龙 6 的成炭促进作用[J].高分子学报,2011(1):55-62.
- [12] 陈俊,刘述梅,赵建青,等.氢氧化镁与磷酸酯齐聚物协同阻燃聚酰胺 6[J].合成树脂及塑料,2009,26(1):19-22.

收稿日期:2016-11-08

(上接第 143 页)

与未处理纤维复合材料相比,当冷等离子体的处理条件为 3min-200W 时,复合材料弯曲强度与剪切强度分别提升了 37.0%和 30.5%。

(4)单纤维增强复合材料的剪切强度受到纤维、基体以及界面的共同影响。当处理条件为 2min-150W 时,其复合材料的界面剪切强度达到最大,与未处理单纤维复合材料相比,其单纤维复合材料的剪切强度提升了 54.0%。

参考文献

- [1] 于伟东.纺织材料学[M].北京:中国纺织出版社,2006,17-18.
- [2] 古茜,成玲,王心森.苧麻脱胶率对其复合材料性能的影响[J].天津工业大学学报,2014,33(1):6-14.
- [3] 倪新亮,金凡亚,沈丽如,等.等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J].复合材料学报,2015,32(3):721-727.
- [4] 王洪艳,杜官本.冷等离子体技术在木竹材表面改性中的应用及研究发展[J].化学与粘合,2013,35(1):57-60.
- [5] 刘艳春.等离子体处理改善腈纶纤维的吸湿性及其时效性[J].西安工程大学学报,2009,23(2):280-284.
- [6] Fox H W, Zisman W A. The spreading of liquids on low-ener-

gy surfaces modified tetrafluoroethylene polymers[J]. Journal of Colloid Science, 1952, 7(2): 109-121.

- [7] 江泽慧,陈复明,王戈,等.基于动态接触角分析的竹纤维表面能表征[J].北京林业大学学报,2013,35(3):143-148.
- [8] 王春红,刘胜凯.碱处理对竹纤维及竹纤维增强聚丙烯复合材料性能的影响[J].复合材料学报,2015,32(3):683-689.
- [9] 郑学品,秦树法,马力强,等.剑麻纤维增强胶原基复合材料[J].复合材料学报,2008,25(3):12-19.
- [10] Fang Mingzhao, Tomonaga Okabe, Nobuo Takeda. The estimation of statistical fiber strength by fragmentation tests of single-fiber composites[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(10): 1965-1974.
- [11] Hui C Y, Phoenix S L, Shia D. The single-filament-composite test: a new statistical theory for estimating the interfacial shear strength and weibull parameters for fiber strength[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57(12): 1707-1725.
- [12] Liu X, Cheng L. Influence of plasma treatment on properties of ramie fiber and the reinforced composites[J]. Journal of Adhesion Science & Technology, 2016, 31(15): 1723-1734.

收稿日期:2016-09-28

修稿日期:2016-12-01