

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.006

聚酰胺6/短切碳纤维复合材料制备及力学性能

田银彩,胡凌霄

(河南工程学院材料工程学院,河南省稀土复合材料国际联合实验室,郑州 451191)

摘要: 为了提高聚酰胺(PA6)树脂的力学性能,以短切碳纤维(CF)为增强相,采用双螺杆挤出机和注塑机制备PA6/CF复合样条,研究不同CF含量对复合样条结构和力学性能的影响。结果表明:CF经浓硝酸和硅烷偶联剂处理后表面引入活性官能团;CF的添加使得PA6产生新的 α 晶型特征峰,当CF质量分数低于10%时,随着CF含量的增加, α 晶型特征峰越来越明显;随着CF含量的增加,复合样条的熔融温度、结晶温度和结晶度均增加;CF质量分数低于10%时,CF在PA6基体中均匀分散,裸露的CF表面黏附有PA6树脂,当CF质量分数高于10%时,CF出现聚集现象;复合材料的储能模量逐渐增大, $\tan\delta$ 先减小后增大;当CF质量分数为10%时,拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大,分别为213.05 MPa和3.15 GPa,与纯PA6样条相比,分别提高了108.4%和183.8%。

关键词: 短切碳纤维;聚酰胺6;复合材料;力学性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0030-06

Preparation and Mechanical Properties of Polyamide 6/Short Carbon Fiber Composites

Tian Yincui, Hu Lingxiao

(College of Materials Engineering, Henan International Joint Laboratory of Rare Earth Composite Materials,
Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

Abstract : Chopped carbon fiber (CF) was used as the reinforcement phase in order to improve the mechanical properties of polyamide 6 (PA6) resin, and PA6/CF composite splines were prepared by twin-screw extruder and injection molding machine. The effect of different CF contents on the structure and mechanical properties of composite splines were investigated. The results show that the surface of CF is treated with concentrated nitric acid and silane coupling agent in order to introduce active functional groups. A new characteristic peak of α crystal form is produced with the addition of CF. When CF content is lower than 10%, the characteristic peaks of α crystal form is more and more obvious with the increase of CF content, the melting temperature, crystallization temperature and crystallinity degree of the composite splines increase with the increase of CF content. When the CF mass fraction is lower than 10%, CF is uniformly dispersed in the PA6 matrix, and PA6 resin is adhered to the surface of exposed CF. When the CF content is higher than 10%, CF aggregates, the storage modulus of the composite increases gradually and the $\tan\delta$ decreases firstly and then increases. When the mass fraction of CF is 10%, the tensile strength and Young's moduli reach the maximum at 213.05 MPa and 3.15 GPa, respectively, which are 108.4% and 183.8% higher than that of pure PA6 splines respectively.

Keywords : short carbon fiber ; polyamide 6 ; composite ; mechanical property

尼龙6(PA6)树脂由于具有低密度、耐磨损、自润滑、良好力学性能、易加工成型等优点,成为一种重要的工程塑料,但因为尺寸稳定性差、易吸水等缺陷一定程度限制其应用^[1-3]。为了改善其缺陷,常采用纤维增强的方法进行改性,扩展PA6在汽车轻量化、航空航天、电子、海洋科技等方面的应用^[4-5]。

碳纤维(CF)由于具有质轻、高强度、高模量、耐高温、可设计、可复合等一系列优良性能,常被用于热塑性或热固性树脂复合材料的增强体^[6-7]。但是,由于CF表面光滑且缺少活性官能团与树脂的复合相容性较差,所以需要对CF表面进行改性。CF常见的表面改性方法有涂层法、等离子体处理法、气

通信作者: 田银彩,博士,讲师,主要研究方向为高性能纤维及复合材料

收稿日期: 2022-08-05

引用格式: 田银彩,胡凌霄. 聚酰胺6/短切碳纤维复合材料制备及力学性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 30-35.

Tian Yincui, Hu Lingxiao. Preparation and mechanical properties of polyamide 6/short carbon fiber composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 30-35.

相氧化、液相氧化、电化学氧化、化学接枝法等^[8-11]。冯楠等^[12]采用浓硝酸和环氧树脂对不同型号的回收碳纤维进行表面改性后增强 PA6 树脂,研究发现 T-300 型碳纤维对 PA6 增强效果最显著,拉伸强度高 179.15 MPa。张雪等^[13]采用氨基硅烷偶联剂对 CF 进行表面改性,研究改性前后 CF($w=30\%$)与 PA66 树脂界面结合强度,结果表明改性后的 CF 表面粗糙度增加,与 PA66 树脂的结合强度显著增强,复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高了 30 MPa 和 424 MPa。

研究结果表明,浓硝酸氧化和硅烷偶联剂处理后的 CF 表面引入大量活性官能团且表面粗糙度增强,笔者研究目的在于通过研究不同含量改性后的 CF 对 PA6 树脂结构和力学性能的影响,确定最佳 CF 含量。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF:T700SC 12K 型,日本东丽株式会社;

PA6 粒料:B3EG7 型,德国巴斯夫有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):天津市富宇精细化工有限公司;

浓硝酸:浓度 68%,洛阳昊华化学试剂有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550 型,南京创世化工助剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机:SJSZ-10A 型,武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

注塑机:SZS-25 型,武汉瑞鸣塑料机械制造公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS5 型,美国赛默飞世尔科技公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D8 ADVANCE 型,德国 Bruker 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20 型,美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta 250 型,捷克 FEI 公司;

动态热机械(DMA)仪:Q800 型,美国 TA 公司;

电子万能试验机:5965 型,美国 Instron 公司。

1.3 试样制备

将长度为 5 mm 的短切 CF 置于 DMAc 溶液中,用索氏提取器 70℃ 下抽提 4 h 退浆,用去离子水清

洗后置于真空烘箱中干燥。然后采用浓硝酸 70℃ 下酸化 4 h,用去离子水水洗至中性,真空烘箱干燥。最后将酸化后的 CF 置于浓度为 2% 的 KH-550 型硅烷偶联剂的乙醇溶液中,70℃ 下回流冷凝 2 h,然后 80℃ 置于烘箱中反应 1 h,水洗未反应的硅烷偶联剂,真空烘箱干燥后待用。

共混前将 PA6 粒料 80℃ 下置于真空烘箱中干燥 6 h。之后,将干燥后的 PA6 粒料和处理过的短切 CF 按一定的质量分数混合均匀(见表 1)。然后采用双螺杆挤出机混炼,并对熔融挤出物进行铸带切粒,其中螺杆的进料段、压缩段和计量段的温度分别为 200,220,230℃,螺杆转速为 20 r/min。为了使 CF 和 PA6 充分混合,二者在双螺杆挤出机内进行两次共混,之后再物料送入注塑机内注塑规格为 60 mm×5 mm×2 mm 的样条,其中料筒温度为 240℃,模具温度为 25℃,注射压力为 0.8 MPa,注射时间为 10 s,保压压力为 0.5 MPa,保压时间为 10 s。

表 1 CF 增强 PA6 材料质量配比 %

编号	CF	PA6
1 [#]	0	100
2 [#]	2.5	97.5
3 [#]	5	95
4 [#]	7.5	92.5
5 [#]	10	90
6 [#]	15	85
7 [#]	20	80

1.4 性能测试

采用 FTIR 仪的 ATR 全反射附件表征 PA6/CF 复合材料的分子结构,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm⁻¹,扫描次数 64。

采用 XRD 仪表征 PA6/CF 复合材料的晶体结构,其中管电压和电流分别为 40 kV 和 30 mA,扫描速度为 2°/min,扫描范围为 10° ~ 30°。

采用 DSC 仪在 N₂ 氛围下表征 PA6/CF 复合材料的热行为,以 10℃/min 的扫描速度在 40 ~ 240℃ 范围做升降温扫描。

采用以下公式计算 PA6 的结晶度(X_c):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times \alpha} \times 100\%$$

式中: ΔH_m 是样品熔融焓; ΔH_m^0 是理论上 PA6 完全结晶的熔融焓,为 230 J/g; α 是 PA6 的质量分数。

采用 SEM 表征 PA6/CF 复合材料的断面形貌。将样条置于液氮中淬断,然后将断面置于样品台上进行喷金处理,其中测试电压为 15 kV,放大倍数为

5 000倍。

采用DMA仪表征PA6/CF复合材料的动态热力学性能。夹具类型选取单悬臂夹具,扫描模式为多频应变扫描,温度范围30~150℃,升温速率为5℃/min,频率为1 Hz。

采用电子万能试验机表征PA6/CF复合材料的力学性能,以GB/T 1447-2005为标准,拉伸速率为20 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 不同处理阶段CF表面官能团

图1为CF不同阶段表面处理FTIR谱图。由图1可知,经过退浆、浓硝酸氧化和KH550硅烷偶联剂处理CF表面的官能团出现明显变化。CF退浆后3 446, 1 615 cm^{-1} 处分别归属于—OH和—C=O的吸收峰消失,说明CF表面的羟基和羰基来源于上浆剂中。退浆后2 920 cm^{-1} 和2 847 cm^{-1} 处分别出现归属于—CH和—CH₂振动吸收峰。经过浓硝酸氧化后在3 416 cm^{-1} 和1 381 cm^{-1} 处出现归属于—OH的伸缩振动吸收峰,在1 634, 1 103, 810 cm^{-1} 处分别出现归属于—C=O, —C—O和C—O—C的伸缩振动吸收峰^[12,14],说明浓硝酸处理后在CF表面产生大量活性官能团。经硅烷偶联剂处理后,位于3 437, 2 930, 2 859, 1 614 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显增强,这主要是由于一方面硅烷偶联剂上带有大量的—OH,所以位于3 427 cm^{-1} 处的特征峰强度明显加强,另一方面CF氧化后表面的—COOH官能团与硅烷偶联剂上的—OH和—NH₂反应,其中2 930, 2 859 cm^{-1} 处的特征峰是C—O—Si, —CH和—CH₂伸缩振动峰叠加的结果^[15-16],1 614 cm^{-1} 处的特征峰是硅烷偶联剂中氨基上的—NH和—C=O伸缩振动峰叠加的结果。

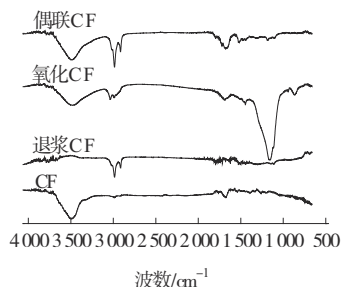


图1 CF不同阶段表面处理的红外光谱图

2.2 PA6/CF复合材料晶体结构

PA6作为重要的工程塑料之一,有两种常见的晶型,分别为 α (20°和24°)和 γ (21.5°)。

图2为CF不同质量分数的PA6/CF复合材料的XRD谱图。由图2所知,纯PA6样条在 $2\theta=21.5^\circ$ 处的特征峰归属于 γ 晶型。向其添加CF后,在 $2\theta=23.1^\circ$ 处出现归属于 α 晶型的特征峰。添加少量CF后PA6衍射峰的强度明显增强,且 α 晶型特征峰越来越明显,说明CF的添加促进PA6结晶。与 γ 晶型相比, α 晶型结构更稳定,说明少量CF的添加使得体系结晶结构更加稳定且完善。但当CF质量分数超过10%后,PA6晶体特征峰衍射强度稍有降低,表明过量CF阻碍了PA6分子链的运动,抑制其结晶。

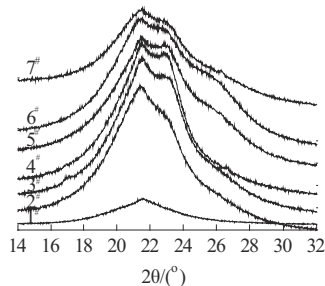


图2 不同质量分数CF的PA6/CF复合材料XRD谱图

2.3 PA6/CF复合材料热行为

表2为不同质量分数CF的PA6/CF复合材料的熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)。由表2可知,与纯PA6样条相比,CF的添加使得PA6/CF复合材料的结晶度升高,随着CF质量分数的增加,PA6/CF复合材料的结晶度出现先升高后降低的趋势,这主要是因为CF诱导PA6在其表面成核后结晶。当CF质量分数高于10%时,过多的CF阻碍了PA6分子链段的运动使得其结晶度略有降低。

表2 不同质量分数CF的PA6/CF复合材料的结晶度

CF质量分数/%	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
0	51.16	22.24
2.5	53.79	23.99
5	55.87	25.57
7.5	60.49	28.43
10	59.45	28.72
15	53.86	27.55
20	49.89	27.11

图3为CF不同质量分数的PA6/CF复合材料的DSC曲线。由图3a熔融曲线可知,纯PA6样条的熔融温度为220℃,而CF的添加使得PA6/CF复合材料的熔融温度升高,这说明CF的添加使得PA6结晶的完善程度提高。由图3b不同质量分数CF的PA6/CF复合材料结晶曲线可知,CF的添加使得PA6的结晶温度升高,主要是由于CF诱导PA6在其表面成核后结晶,使得PA6在较高温度下就可以结晶。

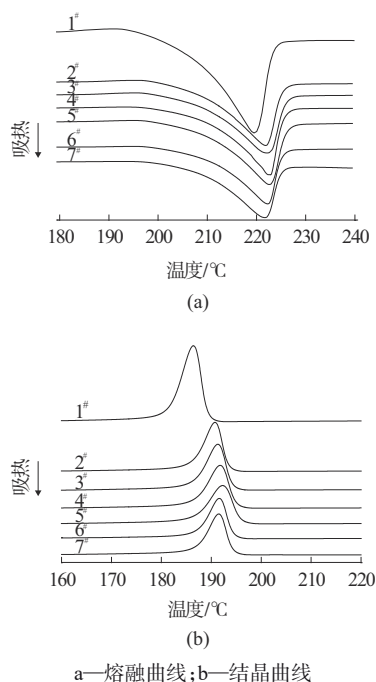
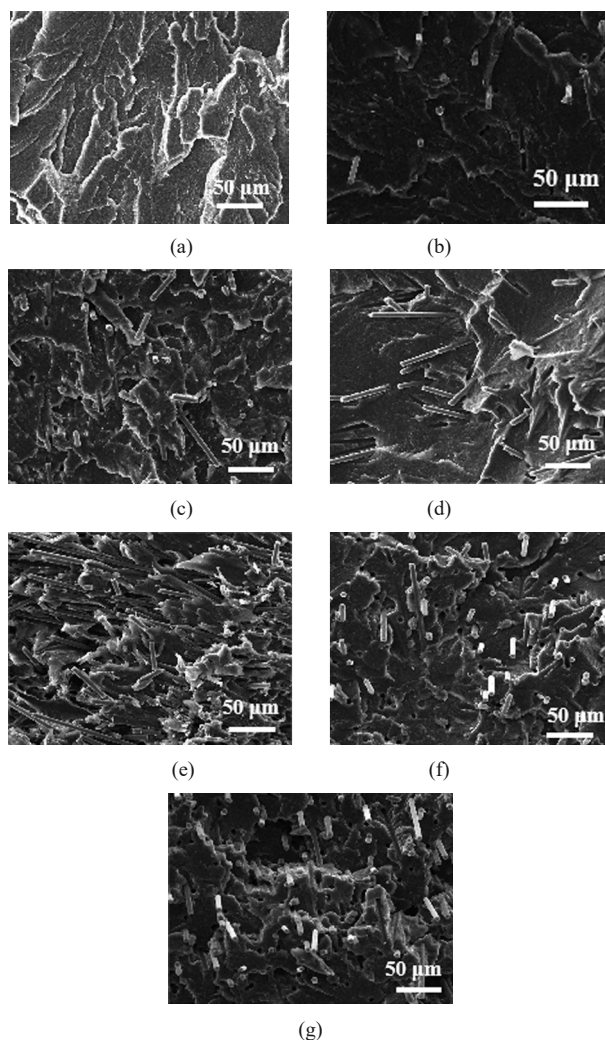


图3 CF不同质量分数时PA6/CF复合材料熔融和结晶曲线

2.4 PA6/CF 复合材料断面形貌

短切CF增强PA6树脂复合材料是由增强相短切CF和PA6树脂基体两部分组成。PA6树脂和CF分别起到传递应力和承担载荷的作用。

图4为CF不同质量分数的PA6/CF复合材料断面形貌。由图4a可知,纯PA6树脂基体在液氮中淬断,断面光滑,表明发生的是脆性断裂。由图4b~4d可知,当CF质量分数低于10%时,CF在PA6基体中均匀分散,只有少量CF被拔出后留下的孔洞,断面光滑,裸露的CF表面黏附有PA6树脂,样条表现为整体断裂破坏。这可能是由于经过硝酸氧化和KH550硅烷偶联剂处理后CF表面极性基团羟基和羧基与PA6分子链上的羧基和氨基发生化学反应,提高二者的界面结合力,另一方面CF经过硝酸氧化后表面被刻蚀进而提高二者的机械嵌合作用^[17]。由图4e可知,断面粗糙,PA6树脂有明显的拉伸现象,这可能是由于二者有较强的界面黏结强度,淬断时复合材料较高的弹性模量抵抗外界破坏使得破坏时复合材料发生一定程度的拉伸。由图4f~图4g可知,断面上有许多CF被拔出后留下的孔洞,部分区域出现CF聚集现象,这可能是由于CF质量分数高时,熔融挤出过程中熔体流动性变差,使得CF在PA6基体中分布不均匀造成的。



a—0%;b—2.5%;c—5%;d—7.5%;e—10%;f—15%;g—20%

图4 CF不同质量分数时PA6/CF复合材料断面形貌

2.5 PA6/CF 复合材料力学性能

图5为CF不同质量分数时PA6/CF复合材料储能模量和 $\tan\delta$ 曲线。由图5a可知,与纯PA6样条相比,添加CF样条的储能模量均增加,且随着CF含量的增加,储能模量逐渐增大,说明CF改性后提高了材料的刚性。由图5b可知, $\tan\delta$ 在玻璃化转变温度(T_g)处获得最大值,随着CF质量分数的增加, T_g 处 $\tan\delta$ 值先减小后增大,当CF质量分数为10%时, $\tan\delta$ 最小,说明复合材料的界面粘结强度最好。且随着CF质量分数的增加, T_g 略有升高,说明CF纤维的增加阻碍了PA6分子链段的运动。

表3为CF不同质量分数时PA6/CF复合材料的力学性能。由表3可知,随着CF含量的增加,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量先增加后降低,当CF质量分数为10%时,拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大,分别为213.05 MPa和3.15 GPa,与纯PA6样

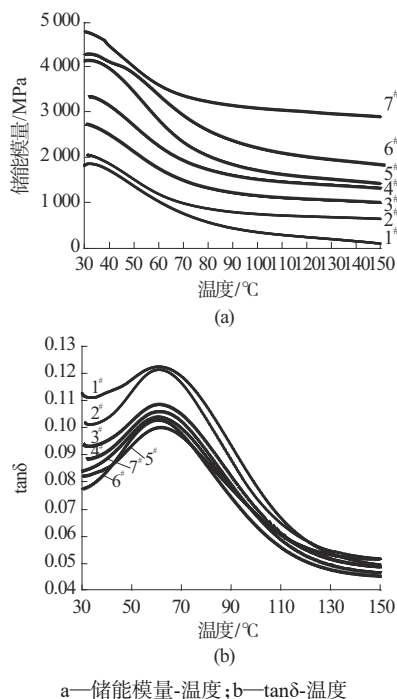


图5 CF不同质量分数时PA6/CF复合材料储能模量和 $\tan\delta$ 曲线

条相比,分别提高了108.4%和183.8%。而断裂伸长率随着CF含量的增加逐渐减小。这主要是因为CF主要起到承担载荷和PA6起到传递载荷的作用,CF表面经过硝酸氧化和硅烷偶联剂处理后,显著提高了CF与PA6之间的界面粘合力,而且CF作为刚性体起到增强作用。但是过量CF的添加,使得CF的分散均匀性变差,出现团聚现象,造成应力集中,使得力学性能出现一定程度的降低。

表3 CF不同质量分数时PA6/CF复合材料的力学性能

CF质量分数/%	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
0	102.24±6.24	1.11±0.016	291.58±23.82
2.5	111.51±4.02	1.28±0.25	10.07±0.37
5	130.61±9.11	2.05±0.54	9.64±2.1
7.5	185.36±5.05	2.30±0.28	8.86±0.75
10	213.05±3.50	3.15±0.52	8.51±0.83
15	146.81±6.41	1.71±0.37	6.64±0.37
20	144.05±7.65	1.19±0.16	5.58±0.13

3 结论

(1) 经浓硝酸和硅烷偶联剂处理后CF表面引入—OH, C=O, NH₂等活性官能团。

(2) 与纯PA6相比,CF添加促使PA6形成新的 α 晶型,当CF质量分数低于10%时,随着CF含量的增加, α 晶型的特征峰越来越明显。

(3) 当CF质量分数低于10%时,CF均匀分散,且裸露的CF表面黏附由PA6树脂,当CF含量高时,

出现聚集现象。

(4) 随着CF含量的增加,PA6的熔融温度、结晶温度、结晶度、储能模量逐渐增大, $\tan\delta$ 先减小后增大,拉伸强度和杨氏模量先增加后减小,当CF质量分数为10%时,达到最大值,分别为213.05 MPa和3.15 GPa,断裂伸长率逐渐减小。

参考文献

- [1] 周佳慧,李金焕,肖军,等.碳纤维增强尼龙6复合材料的阴离子聚合反应注射成型工艺[J]. 复合材料学报,2021,38(12):4 172-4 179.
Zhou Jiahui, Li Jinhuan, Xiao Jun, et al. Anionic polymerization reaction injection molding process of carbon fiber reinforced nylon 6 composite[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2021, 38(12):4 172-4 179.
- [2] 丁剑峰,王伟,刘耀,等.无机成核剂改性聚酰胺6/碳纤维复合材料的结构与性能[J]. 中国塑料,2020,34(12):8-16.
Ding Jianfeng, Wang Wei, Liu Yao, et al. Structure and properties of polyamide 6/carbon fiber composites modified with inorganic nucleating agents[J]. China Plastics, 2020, 34(12):8-16.
- [3] 孙鹏,金涛,田帅,等.硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强PA6研究[J]. 化工新型材料,2016,44(1):205-207.
Sun Peng, Jin Tao, Tian Shuai, et al. Study on reinforcement of PA6 by glass fiber treated with silane coupling agent[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(1):205-207.
- [4] 李艳,尹洪峰,秦月,等.尼龙6基复合材料的抗冲击性能与协同增强效应[J]. 复合材料科学与工程,2020(12):84-90.
Li Yan, Yin Hongfeng, Qin Yue, et al. Impact properties and synergistic effect of nylon 6 based composites[J]. Composites Science and Engineering, 2020(12):84-90.
- [5] 李宏福,王淑范,孙海霞,等.连续碳纤维/尼龙6热塑性复合材料的吸湿及力学性能[J]. 复合材料学报,2019,36(1):114-121.
Li Hongfu, Wang Shufan, Sun Haixia, et al. Water absorption and mechanical property of continuous carbon fiber/polyamide 6 composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2019, 36(1):114-121.
- [6] Park S J. Carbon fibers: precursors and manufacturing of carbon fibers[M]. London: Springer Series in Materials Science, 2015.
- [7] 方忆超,刘媛,刘新领,等.多巴胺表面改性碳纤维对PVDF/CF复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报,2018,31(4):366-373.
Fang Yichao, Liu Yuan, Liu Xinling, et al. Effect of carbon fiber surface dopamine modification on the properties of PVDF/CF composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(4):366-373.
- [8] 韩文佳,赵传山,陈克复,等.碳纤维的改性及其纸基功能材料性能的研究[J]. 中华纸业,2010,31(4):22-26.
Han Wenjia, Zhao Chuanshan, Chen Kefu, et al. A research on modification of carbon fiber and the performance as paper-based functional material[J]. China Pulp and Paper Industry, 2010, 31(4):22-26.

- [9] 姚明,刘志雷,周建萍,等. 碳纤维表面改性最新研究进展[J]. 材料导报,2012,26(7):74–78.
Yao Ming, Liu Zhilei, Zhou Jianping, et al. The latest research of carbon fiber's surface modification[J]. Materials Reports, 2012, 26(7):74–78.
- [10] 杜帅,何敏,刘玉飞,等. 碳纤维表面改性研究进展[J]. 纺织导报,2017(6):58–61.
Du Shuai, He Min, Liu Yufei, et al. Research progress on surface modification of PAN carbon fiber[J]. China Textile Leader, 2017(6):58–61.
- [11] 任明伟,刘莲英,范广宏,等. 碳纤维表面改性结构与重建技术的研究进展[J]. 化工新型材料,2018,46(10):40–43.
Ren Mingwei, Liu Lianying, Fan Guanghong, et al. Recent research of surface modification and reconstruction of carbon fiber[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(10):40–43.
- [12] 冯楠. 回收碳纤维增强尼龙6复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
Feng Nan. Preparation and characterization of recycled carbon fiber reinforced nylon-6 composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [13] 张雪,刘媛,杨斌,等. 碳纤维表面改性对复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报,2017,30(4):444–449.
Zhang Xue, Liu Yuan, Yang Bin, et al. Effect of carbon fiber surface modification on properties of composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2017, 30(4):444–449.
- [14] 张景新. 表面接枝MgO的碳纤维/尼龙6导热绝缘复合材料的制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
Zhang Jingxin. Preparation of MgO nanoparticles-grafted carbon fibers/nylon 6 composites and research of its thermal conductive and insulating properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [15] Wang S R, Liang R. Effective amino-functionalization of carbon nanotubes for reinforcing epoxy polymer composites[J]. Nanotechnology, 2006, 17:1 551–1 557.
- [16] 柳柏杨. 二氧化硅纳米粒子/碳纳米管杂化纳米增强体的制备及其对CFRP增强效应的研究[D]. 北京:北京化工大学,2013.
Liu Baiyang. Study of preparation and reinforcing effect of silica nanoparticle-MWCNT hybrid reinforcement on CFRP[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [17] Jiang J, Yang H J. The effect of surface treatment on performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(9):2 297–2 303.

(上接第24页)

- [10] Shao Z B, Deng C, Tan Y, et al. An efficient mono-component polymeric intumescent flame retardant for polypropylene: preparation and application[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(10):7 363–7 370.
- [11] Ma C, Yu B, Hong N N, et al. Facile synthesis of a highly efficient, halogen-free, and intumescent flame retardant for epoxy resins: thermal properties, combustion behaviors, and flame-retardant mechanisms[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(41):10 868–10 879.
- [12] Hu Z, Zhong Z Q, Gong X D. Flame retardancy, thermal properties, and combustion behaviors of intumescent flame-retardant polypropylene containing (poly) piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31:2 701–2 710.
- [13] Shi T, Zhang S D, Shi X X. Oxidized regenerated celluloses to fabricate high fire safety for epoxy resin with super expansion char layer[J]. Cellulose, 2021, 28(5):2 995–3 015.
- [14] Chen R, Hu K X, Tang H, et al. A novel flame retardant derived from DOPO and piperazine and its application in epoxy resin: Flame retardance, thermal stability and pyrolysis behavior[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 166:334–343.
- [15] Zhu C J, He M S, Liu Y, et al. Synthesis and application of a mono-component intumescent flame retardant for polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 151:144–151.
- [16] Li B, Xu M J. Effect of a novel charring-foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(6):1 380–1 386.