

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.12.008

永久型抗静电 PA6 制备及性能

赵振伦¹,姜立忠²,潘宇²,胡纲²,杨留杰¹

(1. 沧州旭阳化工有限公司,河北沧州 061113; 2. 北京旭阳科技有限公司,北京 100071)

摘要:利用永久抗静电剂 A 与聚酰胺 6(PA6) 制备了永久抗静电 PA6 复合材料。考察了抗静电剂 A 含量对抗静电 PA6 复合材料表面电阻、体积电阻率、缺口冲击强度、热变形温度、结晶温度和流变性能的影响。结果表明,PA6/抗静电剂 A 复合材料的表面电阻和体积电阻率最低分别达到 $1.1 \times 10^9 \Omega$ 和 $1.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$; 导电渗透阈值为 15%; 缺口冲击强度最高达到 10.96 kJ/m^2 ; 热变形温度基本稳定在 $(48.5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内; 结晶温度随抗静电剂 A 加入量的增加而降低。储能模量、耗能模量随频率的增加而增加并且与未添加抗静电剂的 PA6 呈现相似的流动行为。

关键词:抗静电聚酰胺 6; 永久型抗静电剂; 结晶温度; 流变性能

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)12-0036-05

Preparation and Properties of Permanent Antistatic Polyamide 6

Zhao Zhenlun¹, Jiang Lizhong², Pan Yu², Hu Gang², Yang Liujie¹

(1. Cangzhou Risun Chemical Co. Ltd., Cangzhou 061113, China; 2. Beijing Risun Science and Technology Co. Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract: Polyamide (PA) 6 / antistatic agent A composites were prepared by new nylon 6-based permanent antistatic agent A. The effects of antistatic agent content on surface resistivity, volume resistivity, notched impact strength, thermal deformation temperature, crystallization temperature and rheological property of PA6 / antistatic agent A composite were investigated. The minimum surface resistance and volume resistivity are $1.1 \times 10^9 \Omega$ and $1.3 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$, respectively. The conductive penetration threshold of PA6 / antistatic agent A composite is 15%. The notched impact strength is up to 10.96 kJ/m^2 . The hot deformation temperature is basically stable in the range of $(48.5 \pm 2)^\circ\text{C}$. The crystallization temperature decreases with the increase of antistatic agent A. The energy storage modulus and energy loss modulus increase with the increase of frequency and the flow behavior is similar to that of PA6 without antistatic agent.

Keywords: antistatic polyamide 6; permanent antistatic agent; crystallization temperature; rheological property

聚酰胺 (PA)6 由美国 Dupont 公司在 1939 年实现了工业化,至今已经有 80 多年的生产使用历史。PA6 具有优异的综合性能,包括力学性能、耐热性能、自润滑性和耐化学药品性,是工程塑料中使用最广泛的材料之一。其广泛应用于汽车行业、机械行业、电子电器、日常用品、包装行业等。PA6 具有很高的绝缘电阻 (表面电阻为 $1 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \Omega$),这会导致 PA6 制品表面积累的电荷无法导出而产生静电。限制了 PA6 在电子电器、化工设备、煤矿等需要抗静电领域的应用^[1-4]。为了降低 PA6 的电阻率、增强抗静电性能,研究人员常用涂覆法和共混

法来制备抗静电 PA6,取得了不错的效果^[5-9]。

笔者选用沧州旭阳化工有限公司生产的 PA6 型永久抗静电剂,采用共混法制备了永久抗静电 PA6,并研究了该抗静电剂用量对 PA6 复合材料物理力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA6 树脂: 相对黏度 2.75, 石家庄化纤有限责任公司;

永久抗静电剂 A: PA6 型嵌段共聚弹性体, 沧州旭阳化工有限公司;

通信作者: 姜立忠, 博士, 高级工程师, 主要从事高分子材料合成和应用开发工作 E-mail: jianglz@risun.com

收稿日期: 2020-10-11

引用格式: 赵振伦, 姜立忠, 潘宇, 等. 永久型抗静电 PA6 制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12): 36-40.

Zhao Zhenlun, Jiang Lizhong, Pan Yu, et al. Preparation and properties of permanent antistatic polyamide 6[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12): 36-40.

抗氧剂 1098:德国巴斯夫公司。

1.2 仪器及设备

鼓风干燥箱:DUG-9246A 型,上海精宏实验设备有限公司;

恒温恒湿试验箱:ZH-QTH-80B 型,东莞市正航仪器设备有限公司;

双螺杆挤出机:HK-36 型,南京科亚化工成套装备有限公司;

注塑机:UN120SM 型,伊之密精密机械有限公司;

万能拉伸试验机:BTC-EXMULTI.PAC2 型,德国 ZWICK 公司;

缺口制样机:ZNO 型,德国 ZWICK 公司;

冲击试验机:HIT50P 型,德国 ZWICK 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC214 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

电阻测试仪:HC200SV 型,北京华测实验仪器有限公司;

平板流变仪:HAAKE MARS 60 型,美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 试样制备

按试验要求准确称量干燥好的原料质量,混合均匀后在双螺杆挤出机中挤出造粒。抗静电剂 A 的质量分数分别为 0%,5%,10%,15%,20%,25%。改性粒子干燥后用注塑机注塑为标准样条。

工艺流程为:干燥样品(PA6 和永久抗静电剂 A 分别干燥)→初步混合(PA6,抗静电剂 A,抗氧剂 1098)→挤出造粒→干燥→注塑制样。

挤出工艺条件:加料段 190℃,压缩段 230℃,均化段 225℃,口模 220℃;挤出速度为 350 r/min,喂料速度为 14 r/min。

注塑工艺条件:加料段 190℃,中间段 235℃,浇口 230℃。

1.4 性能测试

表面电阻/体积电阻率测试:注塑制备厚度为 2 mm 方板,试样注塑后在恒温恒湿箱中放置 48 h 再测试电阻率。恒温恒湿箱条件设定为湿度 50%,温度 25℃。

热变形温度按 GB/T 16340-2004 测试,升温速率为 120℃/min。

DSC 测试:在氮气气氛下测试,升降温速率约为 20℃/min,测试温度 35~230℃。

流变性能测试:设定测试温度为 225℃,应力为

1.000 Pa,测试频率为 0.01~100 Hz。

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试,拉伸速率为 50 mm/min,试样注塑后在恒温恒湿箱中放置 24 h 再测试。恒温恒湿箱条件设定为湿度 50%,温度 25℃。

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试,试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm,缺口为 A 型,试样注塑后在恒温恒湿箱中放置 24 h 再测试。恒温恒湿箱条件设定为湿度 50%,温度 25℃。

2 结果与讨论

2.1 抗静电性能

图 1 为不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料体积电阻率和表面电阻。

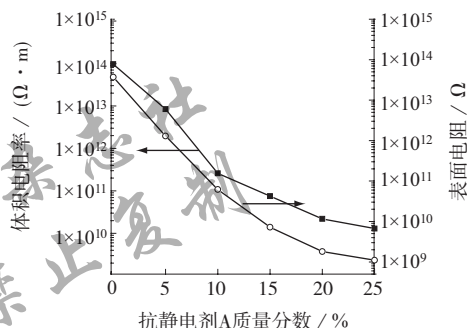


图 1 不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料体积电阻率和表面电阻

由图 1 可知,永久抗静电 PA6 复合材料的体积电阻率和表面电阻随着抗静电剂 A 加入量的增加而降低。当其质量分数不超过 15% 时,体积电阻率和表面电阻降低幅度可达一个数量级。质量分数超过 15% 时,体积电阻率和表面电阻降低幅度明显减小。当抗静电剂 A 的质量分数由 0% 提高到 15% 时,体积电阻率由 $9.6 \times 10^{13} \Omega \cdot m$ 降低到 $7.5 \times 10^{10} \Omega \cdot m$,表面电阻由 $3.7 \times 10^{13} \Omega$ 降低到 $7.2 \times 10^{10} \Omega$,降幅达三个数量级。这是由于抗静电剂 A 与 PA6 基体有较好的相容性,随着抗静电剂含量的增加,其均匀地分散在 PA6 基体中。当抗静电剂 A 的含量增大到形成导电通路时,电子便在整个复合材料内部传导,因而复合材料的体积电阻率和表面电阻急剧降低。抗静电剂 A 质量分数为 15% 时,复合材料的体积电阻率和表面电阻急剧降低,可以认为抗静电 PA6 复合材料的“渗透阈值”为电阻率发生突变时对应的抗静电剂 A 添加量,即 15%。抗静电剂 A 的质量分数由 20% 提高到 25% 时,体积电阻率由 $2.2 \times 10^{10} \Omega \cdot m$ 降低到 $1.3 \times 10^{10} \Omega \cdot m$,表面电阻由 $1.8 \times 10^9 \Omega$ 降低到 $1.1 \times 10^9 \Omega$;电阻率和电阻的降低幅度都在 40% 以内,抗静电效果远小于

之前的数据。当抗静电剂A含量超过渗透阈值之后,抗静电PA6复合材料的电阻率和电阻随抗静电剂含量的增加,降低幅度趋于缓慢。这主要是因为导电网络形成后,抗静电剂A含量的增加只是增大了导电网络的密度,故提高幅度有限^[10-11]。

2.2 拉伸性能

不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料的拉伸强度、断裂伸长率如图2所示。从图2可知,随着抗静电剂A含量的增加,抗静电PA6复合材料的拉伸强度逐渐降低,当其质量分数达到20%后抗静电PA6复合材料的拉伸强度的下降趋势渐缓。抗静电剂A的质量分数为0%时抗静电PA6复合材料的拉伸强度为67.8 MPa,而当抗静电剂A的质量分数达到25%时抗静电PA6复合材料的拉伸强度为51.6 MPa,比纯PA6的拉伸强度降低了23.9%。这主要是因为抗静电剂A是PA6型嵌段共聚弹性体,其玻璃化转变温度低、韧性好、强度低,它的加入使得PA6基体拉伸强度降低。

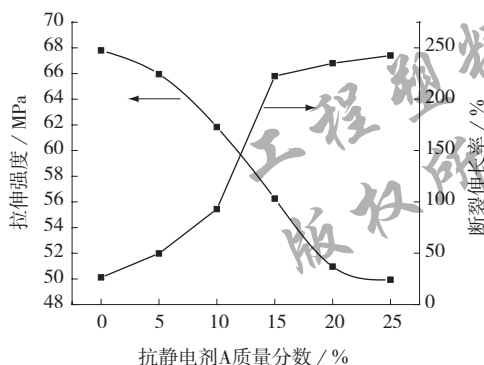


图2 不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料拉伸性能

从图2可知,抗静电PA6复合材料的断裂伸长率随着抗静电剂A添加量的增加逐渐增大。抗静电剂A的质量分数达到10%~15%时断裂伸长率增长趋势最大,而质量分数超过15%后断裂伸长率增长趋势逐渐平缓。抗静电剂A质量分数为0%时,抗静电PA6复合材料的断裂伸长率为26.5%,抗静电剂A的质量分数为15%时抗静电PA6复合材料的断裂伸长率为222.5%,提高了7.4倍。当抗静电剂A质量分数为25%时抗静电PA6复合材料的断裂伸长率为242.5%,相比于质量分数为15%,仅提高了9%。这主要是因为抗静电剂A具有良好的韧性和断裂伸长率,同时也与基体材料PA6有较好的相容性,可以大幅提高PA6基体断裂伸长率。

2.3 缺口冲击强度

不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料

缺口冲击强度见图3。由图3可知,抗静电PA6复合材料的缺口冲击强度随抗静电剂加入量的增大先增大后降低,在抗静电剂A质量分数为20%时,抗静电PA6复合材料出现极大值10.96 kJ/m²比纯PA6的缺口冲击强度5.46 kJ/m²提高了86.8%。抗静电剂A在PA6中起到了橡胶增韧的作用。橡胶相的粒径在一定范围内越大对抗静电PA6复合材料的增韧效果越明显。当橡胶相粒径太大时,橡胶相和连续相接触面积会下降,诱发的银纹数目减少,从而使得增韧效果降低^[12-14]。

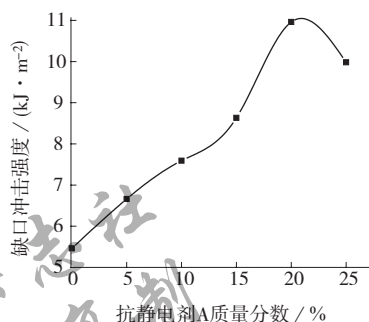


图3 不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料缺口冲击强度

2.4 热变形温度

材料的耐热性能与其热变形温度有密切联系。热变形温度是指对试样施加一定的载荷,以一定的速率升温,达到规定形变时对应的温度。热变形温度是衡量聚合物或高分子材料耐热性优劣的指标之一,与熔融温度相比,热变形温度作为塑料的使用上限温度更为合理。

不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料的热变形温度如图4所示。

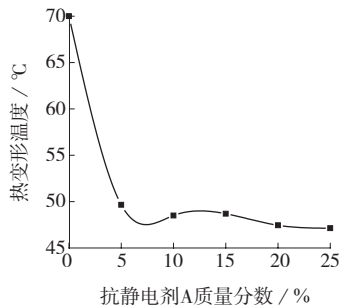


图4 不同抗静电剂A含量的抗静电PA6复合材料的热变形温度

从图4可知,随着抗静电剂A的加入,抗静电PA6复合材料的热变形温度大幅降低。抗静电剂A质量分数为0%时抗静电PA6复合材料的热变形温度为70℃,当抗静电剂A质量分数为5%时抗静电PA6复合材料的热变形温度为49.65℃,降低了29%。这是因为抗静电剂A为PA6热塑性弹性体,与PA6有一定的相容性,同时其热变形温度为

41.6℃,远低于 PA6 的热变形温度。

抗静电剂 A 的质量分数由 5% 逐步增加到 25% 的过程中,抗静电 PA6 复合材料的热变形温度在 $(48.5 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内波动,可以认为,抗静电 PA6 复合材料的热变形温度与抗静电剂 A 加入量无必然联系。抗静电剂 A 的加入会使复合材料热变形温度降低,但是降低的幅度保持在一定范围内且不随抗静电剂 A 加入量的增加而改变。

2.5 结晶温度

PA6 是典型的结晶性工程塑料,其力学性能、热性能、阻隔性能等都与其结晶行为有密切联系^[15-17]。抗静电剂 A 的结晶性能要远弱于 PA6,其加入量会对 PA6 基体的结晶性能造成影响。

将纯 PA6 和抗静电 PA6 复合材料升温到 230℃ 保温 10 min,再以 20℃/min 的降温速率降至室温, DSC 降温曲线如图 5 所示。由图 5 可知,纯 PA6,抗静电剂 A 质量分数为 5%,10%,15%,20%,25% 的抗静电 PA6 复合材料的结晶峰温度分别为 188.13,151.33,144.55,140.88,135.78,132.22℃。随着抗静电剂 A 添加量的增加,抗静电 PA6 复合材料的结晶温度逐渐降低,这说明抗静电剂 A 含量的增加会使 PA6 结晶减速,使其结晶峰值温度降低,即延迟结晶。抗静电 PA6 复合材料的结晶温度随抗静电剂 A 加入量的增加而向低温区偏移的同时,其结晶峰半峰宽比纯 PA6 要宽,这说明抗静电剂 A 的加入降低了 PA6 的结晶能力,使得 PA6 在较低温度下才能结晶。这主要是因为抗静电剂 A 的接枝软段为非晶聚合物,它会增加分子链段的缠结,增加分子链规整排列的难度,进而影响抗静电 PA6 复合材料的结晶性能。

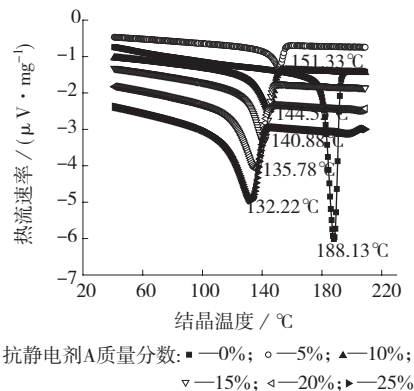


图 5 不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料 DSC 降温曲线

2.6 流变性能

流变学是研究材料在应力、应变、温度、湿度等

条件下与时间因素有关的变形和流动规律,而聚合物流变学研究的是聚合物及其熔体的变形和流动特性^[18]。聚合物在不同温度下的多重转变依次对应着动态黏弹谱图上的损耗峰,这一热力学行为本质反应的是分子内部不同尺寸单元的运动。笔者主要研究了储能模量 (G')、损耗模量 (G'') 这两个参数。

(1) G' 。

图 6 给出了不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料体系的 G' -频率 (f) 曲线。各体系 G' 随 f 线性增加,这说明抗静电剂 A 的加入并未改变 G' 对 f 的依赖性, PA6 分子链段运动未受到抗静电剂 A 的影响,与未添加抗静电剂的 PA6 呈现相似的流动行为。在低频区 ($f < 5 \text{ Hz}$), G' - f 曲线随抗静电剂 A 加入量的增加而向高储能模量方向偏移即在相同的 f 时, G' 随抗静电剂 A 加入量的增加而增加。在 $1 \text{ Hz} < f < 5 \text{ Hz}$ 时,各条 G' - f 曲线重合。在高频区间 ($5 \text{ Hz} < f < 100 \text{ Hz}$) 时 G' - f 曲线随抗静电剂加入量的增加而向低储能模量方向偏移,即在相同的 f 时 G' 随抗静电剂加入量的增加而降低。

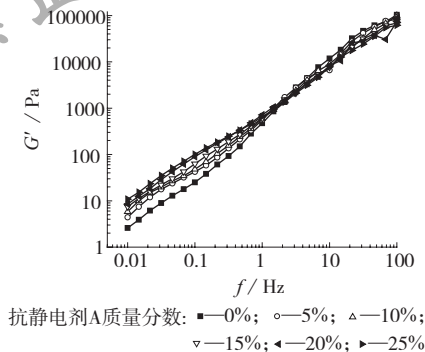


图 6 不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料 G' - f 曲线

(2) G'' 。

图 7 给出了不同抗静电剂 A 含量的抗静电 PA6 复合材料的 G'' - f 曲线。由图 7 可见,各体系 G'' 随 f 增大而增大并且与未添加抗静电剂的 PA6 呈现相似的流动行为,这说明抗静电剂 A 的加入并未改变 G'' 对 f 的依赖性, PA6 分子链的链段运动未受到抗静电剂 A 的影响。在低频区 ($f < 0.1 \text{ Hz}$),不同抗静电剂添加量的抗静电 PA6 复合材料的 G'' - f 曲线基本重合。在高频区间 ($0.1 \text{ Hz} < f < 100 \text{ Hz}$) 时 G'' - f 曲线随抗静电剂添加量的增加而向低损耗模量方向偏移,即在相同的 f 时 G'' 随抗静电剂加入量的增加而降低。这说明在低频率区抗静电剂加入量不影响抗静电 PA6 复合材料的损耗模量,在高频率区体系的损耗模量随抗静电剂加入量的增大而降

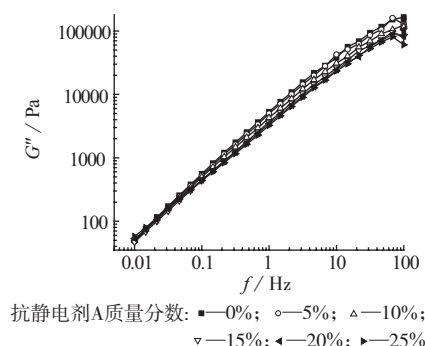


图7 抗静电PA6复合材料 G' - f 曲线

低。这是因为抗静电剂A的加入使得抗静电PA6复合材料的黏弹性发生变化,黏性增加,弹性减弱。

3 结论

(1) 永久型抗静电剂A能够有效降低PA6的体积电阻率和表面电阻,达到抗静电复合材料的要求。

(2) 抗静电PA6复合材料的导电渗透阈值为15%。

(3) 抗静电剂A质量分数不超过20%时,抗静电PA6复合材料的缺口冲击强度随抗静电剂A加入量的增大而增大。当抗静电剂A质量分数超过20%以后,缺口冲击强度反而降低。

(4) 抗静电剂A质量分数为5%时,抗静电PA6复合材料的热变形温度降低了29%,继续增加抗静电剂A用量,抗静电PA6复合材料的热变形温度不再降低,基本保持稳定。

(5) 抗静电剂A的加入会降低PA6的结晶能力,使得结晶峰温度向低温区移动。

(6) 储能模量、耗能模量随频率的增加而增加并且与未添加抗静电剂的PA6呈现相似的流动行为。

参考文献

- [1] 董建勋,何泽涵,杨光杰.我国尼龙6和尼龙66发展研究[J].能源与环保,2018,40(6):162-164.
Dong Jianxun, He Zehan, Yang Guangjie. Study on development of nylon 6 and nylon 66 in China[J]. China Energy and Environmental Protection, 2018, 40(6):162-164.
- [2] 孙振华.聚酰胺改性技术及改性产品研究进展[J].纺织科学与工程学报,2018,35(4):163-166.
Sun Zhenhua. Research progress of polyamide modification technology and modified products[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(4):163-166.
- [3] 李俊,张弘,张家晖,等.聚酰胺改性研究进展[J].化工新型材料,2019,47(11):29-31.
Li Jun, Zhang Hong, Zhang Jiahui, et al. Research progress on the modification of polyamide[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11):29-31.

- [4] 谢承鹏.聚酰胺导电纤维的制备及其性能研究[D].青岛:青岛科技大学,2017.
Xie Chengpeng. Preparation of polyamide conductive composite fiber and the characterization of their properties[D]. Qingdao:Qingdao University of Science & Technology, 2017.
- [5] 杨崇岭,陈根根,游革新,等.基于SPE的PA6基永久抗静电复合材料研究[J].工程塑料应用,2015,43(5):18-22.
Yang Chongling, Chen Gengen, You Gexin, et al. Synthesis and characterization of PA6 matrix permanent antistatic composites based on SPE[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):18-21.
- [6] 闫东广,张远,周昱,等.一步法制备聚酰胺聚醚弹性体及其在抗静电ABS材料中的应用[J].高分子材料科学与工程,2020,36(2):155-160.
Yan Dongguang, Zhang Yuan, Zhou Yu, et al. Preparation of polyamide-block-polyether copolymer based on one-step method and its application in permanent antistatic ABS[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(2):155-160.
- [7] 侯婷婷,赵明娟,朱慧鑫. PA6/CF/EG导电复合材料的制备与性能[J].工程塑料应用,2017,45(3):36-40.
Hou Tingting, Zhao Mingjuan, Zhu Huixin. Preparation and properties of PA6/carbon fiber/thermal expanded graphite ternary composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):36-40.
- [8] 张绍贻. PA6/碳纳米管共混导电单丝的制备和性能研究[J].合成纤维工业,2018,41(2):22-25.
Zhao Shaoyi. Preparation and properties of PA6/Carbon nanotubes blended conductive monofilament[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(2):22-25.
- [9] 任业伟,张学峰,何杰,等. RGO改性MC尼龙导电复合材料的制备及表征[J].工程塑料应用,2018,46(3):117-121.
Ren Yewei, Zhang Xuefeng, He Jie, et al. Preparation and characterization of RGO modified MC nylon conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):117-121.
- [10] 宁南英,刘苏亭,赵柔.高弹性高导电稳定性炭黑/碳管/硅橡胶复合材料的设计与制备[J].科学通报,2018,63(34):3677-3685.
Ning Nanying, Liu Suting, Zhao Rou. Design and preparation of carbon black/carbon nanotubes/silicone elastomer composites with high elasticity and high electrical conductivity stability[J]. Science China Press, 2018, 63(34):3677-3685.
- [11] 高小龙.空间限域强制组装法制备高性能聚合物基导电复合材料机理的研究[D].北京:北京化工大学,2017.
Gao Xiaolong. The mechanism of a novel method of Spatial Confining forced network assembly for preparation of high-performance conductive polymeric composites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2017.

- process for domestic T700S carbon fiber reinforced composite pressure vessels[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):62-68.
- [9] 邓杰,成敏苏. 大尺寸 CFRP 固体火箭发动机壳体湿法缠绕用树脂配方研制 [J]. 宇航学报, 2010, 31(2):556-561.
- Deng Jie, Cheng Minsu. Research on resin formula of CFRP solid rocket engine shell with big dimension for wet winding[J]. Journal of Astronautics, 2010, 31(2):556-561.
- [10] 刘亚男,顾铁卓,李敏,等. 不同种类碳纳米管浸润剂对碳纤维 / 环氧树脂界面性能的影响 [C] // 第十七届全国复合材料学术会议论文集. 北京: 中国力学学会, 2012:1 057-1 062.
- Liu Yanan, Gu Yizhuo, Li Min, et al. Effects of different types of carbon nanotube wetting agents on interfacial property of carbon fiber / epoxy composites[C] // The seventeenth composite materials conference proceedings. Beijing: Chinese Society of Theoretical and Applied Mechanics, 2012:1 057-1 062.
- [11] 支建海,钱鑫,张永刚,等. 国产碳纤维增强树脂基复合材料的界面结合性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2018, 41(4):14-17.
- Zhi Jianhai, Qian Xin, Zhang Yonggang, et al. Study on interfacial bonding strength of China-made carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2018, 41(4):14-17.
- [12] 郑益飞,申明霞,段鹏鹏,等. 含 MWCNTs 玻璃纤维增强复合材料的力学和界面性能的研究 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2019(12):83-88.
- Zheng Yifei, Shen Mingxia, Duan Pengpeng, et al. Study on mechanical and interfacial properties of glass fiber reinforced composites containing MWCNTs[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2019(12):83-88.
- [13] 管培强,李艳霞,李敏,等. 碳纤维 / 环氧界面相准静态纳米压痕表征方法分析 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2012(6):23-27.
- Guan Peiqiang, Li Yanxia, Li Min, et al. Characterization on the interphase of carbon fiber / epoxy resin composites using the nanoindentation method[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012(6):23-27.
- [14] 张世杰,王汝敏,廖英强,等. T800HB 碳纤维复合材料壳体量化等强度补强技术 [J]. 宇航材料工艺, 2018(3):51-55.
- Zhang Shijie, Wang Rumin, Liao Yingqiang, et al. Quantitative isostrength reinforcement of composite case made of T800HB carbon fiber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2018(3):51-55.
- [15] 林松,张琳,高志琪,等. 国产 T700 碳纤维复合材料发动机壳体强度设计及成型工艺 [J]. 固体火箭技术, 2018, 41(5):614-620.
- Lin Song, Zhang Lin, Gao Zhiqi, et al. Strength design and fabricated technology of domestic carbon fiber T700 composite motor case[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2018, 41(5):614-620.
- [16] 林松,王俊峰,穆晗,等. 缠绕张力对薄壁金属内衬复合材料气瓶性能影响 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2015(10):26-30.
- Lin Song, Wang Junfeng, Mu Han, et al. Study of the influence of winding tension to the thin wall metal lining composite gas cylinder[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(10):26-30.

(上接第 40 页)

- [12] 张冰,闫维鹏,王博,等. 抗冲聚苯乙烯橡胶相粒径分布对光泽度及冲击性能的影响 [J]. 弹性体, 2020, 30(3):30-34.
- Zhang Bing, Yan Weipeng, Wang Bo, et al. Effect of particle size distribution of HIPS on glossiness and impact properties[J]. China Elastomerics, 2020, 30(3):30-34.
- [13] 陈奇海,方良超,霍绍新,等. 尼龙 11 的增强增韧改性研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2019, 31(1):25-28.
- Chen Qihai, Fang Liangchao, Huo Shaoxin, et al. Study on strengthening and toughening modification of nylon 11[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2019, 31(1):25-28.
- [14] 金栋,崔小明. POE 增韧改性研究进展 [J]. 塑料助剂, 2018(6):11-13.
- Jin Dong, Cui Xiaoming. Research progress in the toughening modification of POE[J]. Plastics Additives, 2018(6):11-13.
- [15] 文健. 氧化石墨烯 / 尼龙 6 复合材料结晶动力学及增韧改性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
- Wen Jian. Crystallization kinetics and toughening modification of graphene oxide/nylon 6 composites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [16] Huang Juncheng, Lan Jianwu, Lin Shaojian. Synthesis and nonisothermal crystallization kinetics of thermoplastic polyamide - 6 elastomers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019. DOI:org/10.1002/app.47388.
- [17] Wang Yu, Kang Hongliang, Wang Rui. Crystallization of polyamide 56 / polyamide 66 blends: Non - isothermal crystallization kinetics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018. DOI:10.1002/app.46409.
- [18] 吴其桦,巫静安. 高分子材料流变学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- Wu Qiye, Wu Jingan. Polymer rheology[M]. Beijing: Higher Education Press, 2002.