

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.05.022

碳纳米管改性环氧树脂 / 碳纤维复合材料的界面性能

郑志才, 肖亚超, 孟祥武, 王尚, 陈艳, 王强, 王明, 魏化震, 王启芬

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要: 采用碳纳米管对环氧树脂体系以及碳纤维进行改性处理, 得到四种试样, 即 CNTs-00 (不添加碳纳米管)、CNTs-01 (碳纳米管与活性分子预反应)、CNTs-02 (碳纳米管与树脂体系直接混合)、CNTs-03 (碳纤维表面生长碳纳米管)。采用视频接触角测量仪以及界面性能测试仪对树脂浸渍国产 T800S 碳纤维单丝形成的微球形态、微球与纤维的界面接触角及界面剪切强度 (IFSS) 等进行了分析表征; 同时采用模压法制备了复合材料单向板, 从宏观尺度表征了其层间剪切强度 (ILSS)。结果表明, 与 CNTs-00 相比, CNTs-01 的树脂界面浸润性以及复合材料 IFSS 有了较大提高, 接触角减小了 3.1° , IFSS 提高了 12.7%, ILSS 提高了 9%; CNTs-02 的树脂界面浸润性略有降低, 接触角增大了 0.9° , IFSS 降低了 8.6%, ILSS 与 CNT-00 基本相同; CNTs-03 的界面浸润性降低, 浸润角增大了 4.5° , IFSS 降低了 5.7%, ILSS 降低了 11.5%。

关键词: 环氧树脂; 碳纤维; 碳纳米管; 复合材料; 浸润性; 界面剪切强度; 层间剪切强度

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)05-0118-05

Interfacial Properties of Epoxy Resin / Carbon Fiber Composite Modified by Carbon Nanotubes

Zheng Zhicai, Xiao Yachao, Meng Xiangwu, Wang Shang, Chen Yan, Wang Qiang, Wang Ming, Wei Huazhen, Wang Qifen

(Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China)

Abstract: The epoxy resin system and carbon fiber were modified by carbon nanotubes, and four samples were obtained, namely CNTs-00 (without adding carbon nanotubes), CNTs-01 (pre reaction of carbon nanotubes with active molecules), CNTs-02 (direct mixing of carbon nanotubes with resin system), CNTs-03 (growth of carbon nanotubes on the surface of carbon fiber). The morphology of microsphere formed by resin impregnated domestic T800S carbon fiber monofilament, the interface contact angle and the interface shear strength (IFSS) of the microsphere and fiber were analyzed and characterized by video contact angle tester and interface performance tester. At the same time, the unidirectional composite plate was prepared by compression molding and its interlaminar shear strength (ILSS) was characterized by macro scale. The results show that, compared with CNTs-00, the resin interface wettability and IFSS of CNTs-01 are greatly improved, the contact angle is reduced by 3.1° , the IFSS is increased by 12.7%, and the ILSS is increased by 9%. The resin interface wettability of CNTs-02 is slightly reduced, the contact angle is increased by 0.9° , the IFSS is reduced by 8.6%, and the ILSS is basically the same as that of CNTs-00. CNTs-03's interface wettability decreases, the contact angle is increased by 4.5° , the IFSS is decreased by 5.7%, and the ILSS is decreased by 11.5%.

Keywords: epoxy resin; carbon fiber; carbon nanotubes; composite; wettability; interface shear strength; interlaminar shear strength

环氧树脂 / 碳纤维复合材料具有高比强度、高比模量等优点, 已广泛应用航空航天、兵器装备、体育器材等领域^[1-3]。其中 T300 及 T700 通用碳纤维及复合材料已经实现产业化发展, 而具有高性能 T800 碳纤维及复合材料处于研究试验阶段。有关

T800 碳纤维复合材料性能研究报道甚少, 与国外成熟的产业链有一定差距。碳纤维增强树脂基复合材料的最终力学性能不仅与纤维和树脂基体各自性能相关, 也与复合材料各组分的界面性能有密切关系^[4-5]。T800 碳纤维的单丝直径小, 表面活性低, 与树

通讯作者: 郑志才, 研究员, 主要研究方向为树脂基复合材料 E-mail: 15966606615@163.com

收稿日期: 2020-02-22

引用格式: 郑志才, 肖亚超, 孟祥武, 等. 碳纳米管改性环氧树脂 / 碳纤维复合材料的界面性能 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5): 118-122, 136.

Zheng Zhicai, Xiao Yachao, Meng Xiangwu, et al. Interfacial properties of epoxy resin / carbon fiber composite modified by carbon nanotubes[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 118-122, 136.

脂的界面结合能力差,因此需要对树脂基体或 T800 碳纤维进行预处理以提高复合材料的界面性能。

为了充分发挥 T800 碳纤维的优异性能,复合材料的界面性能必须得到改善。碳纳米管本身具有高强、高模特性,且比表面积大,可作为复合材料理想的增强体^[6-7]。经过表面活化的碳纳米管能够修饰碳纤维结构,改善树脂的界面结合效应,进而提高复合材料的宏观力学性能。目前,碳纳米管用于制备碳纤维复合材料主要有两种方法,一种方法为碳纳米管与树脂基体进行物理混合,然后对碳纤维进行浸渍,制备复合材料;另外一种方法是采用化学法将碳纳米管附着在碳纤维表面,与基体结合得到复合材料。目前对于这两种方法均有报道,但是对于碳纳米管在微观尺度下如何影响树脂与纤维的界面性能研究较少^[8]。

针对国产高强 T800 (T800S) 碳纤维与树脂基体的匹配性问题,笔者通过选用羧基化碳纳米管改善环氧树脂基体与纤维的界面性能,从微观尺度及宏观尺度分析碳纳米管的加入对复合材料界面剪切性能的影响。探究了碳纳米管的加入方式对复合材料微观界面性能以及宏观性能的影响,分析了不同方式影响复合材料界面性能的机理,为制备高性能碳纳米管/国产 T800S 碳纤维增强树脂基复合材料提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

羧基化多壁碳纳米管:TNIM190F,管径小于 8 nm,管长 10~30 μm ,纯度大于 95%,羧基含量(质量分数)大于 3.86%,中国科学院成都有机化学有限公司;

环氧树脂:TDE-85,天津晶东化学复合材料有限公司;

海因 070 环氧树脂:无锡树脂厂;

活性稀释剂乙二醇二缩水甘油醚:669,无锡树脂厂;

固化剂混合芳香胺类化合物:自制;

促进剂 *N,N*-二甲基苄胺:市售;

国产 T800S 碳纤维:SYT55S-12K,中复神鹰有限公司。

1.2 主要仪器及设备

超声细胞粉碎机:JY99-IIID 型,宁波新芝公司;

真空烘箱:DZF-6021 型,上海恒科有限公司;

纤维排布机:DCP-1 型,西安东川数控技术有

限公司;

平板硫化机:湖州机床厂有限公司;

视频动态接触角测量仪:LSA200 型,德国 LAUDA 公司;

纤维/树脂界面性能测试仪:HM410 型,日本东荣产业株式会社;

万能试验机:Instro-1185 型,美国英斯特朗公司。

1.3 碳纳米管对复合材料的改性处理

环氧树脂体系按以下配方配制:TDE-85,80 份;海因 070,20 份;669,15 份;固化剂,40 份;促进剂,1 份。未加入碳纳米管的环氧树脂体系与碳纤维直接复合作为对比试样,记为 CNTs-00。

(1) 活性分子预处理。

取一定量的碳纳米管溶于活性稀释剂中,加入一定量的苄胺,用超声细胞粉碎机对其进行分散 30 min。将分散好的混合液加热到 120 $^{\circ}\text{C}$,并保持 60 min 左右,当羧基化碳纳米管与活性稀释剂充分反应后,冷却至室温。用高能超声细胞粉碎机对混合液处理 30 min,从而得到分散均匀的活性碳纳米管混合液,然后将该混合液与环氧树脂体系剩余组分进行混合,得到环氧树脂/活性碳纳米管混合液,为了获得较好的力学性能,其中碳纳米管含量为环氧树脂体系质量的 0.1%,由该方法制得的试样记为 CNTs-01。

(2) 物理混合。

取等量的碳纳米管与配好的环氧树脂体系溶液直接混合,用高能超声细胞粉碎机对混合液处理 30 min,得到分散均匀的环氧树脂/碳纳米管混合液,其中碳纳米管含量为环氧树脂体系质量的 0.1%,由该方法制得的试样记为 CNTs-02。

(3) 化学气相沉积。

利用化学气相沉积法在 T800S 碳纤维表面原位生长碳纳米管,得到表面长有较为均匀碳纳米管的碳纤维,环氧树脂体系中未加入碳纳米管,由该方法制得的试样记为 CNTs-03。

1.4 试样制备

取一束碳纤维,其长度 15 cm 左右,分离纤维单丝,将纤维单丝用胶粘剂固定在样品夹上;采用制备试样 CNTs-00, CNTs-01, CNTs-02 时的树脂体系或混合液分别对单丝表面进行涂覆,得到界面接触角测试试样。取制备试样 CNTs-03 时的碳纤维,分离纤维单丝,然后采用未加入碳纳米管的环氧树

脂体系对其表面涂覆,得到界面接触角测试试样。

将测试完成的界面接触角试样放在烘箱里进行固化,固化完成后得到界面剪切强度 (IFSS) 测试试样,其中固化制度为 $90^{\circ}\text{C} / 90\text{ min} + 120^{\circ}\text{C} / 120\text{ min} + 160^{\circ}\text{C} / 180\text{ min}$ 。

将制备好的树脂体系 / 混合液或纤维,用纤维排布机制成树脂 / 碳纤维预浸料;将制备好的预浸料晾干,裁剪成 $250\text{ mm} \times 180\text{ mm}$ 的小块,铺层,然后利用模压工艺制备碳纤维复合材料单向板,以 $90^{\circ}\text{C} / 90\text{ min} + 120^{\circ}\text{C} / 120\text{ min} + 160^{\circ}\text{C} / 180\text{ min}$ 制度固化,加压压力为 8 MPa ,加压点为 $120^{\circ}\text{C} / 25\text{ min}$ 。

1.5 性能测试

(1) 界面接触角测试。

采用视频动态接触角测量仪测定纤维与树脂的界面接触角^[9]。将制备好的样品夹固定在仪器台座上,通过调整仪器得到清晰光学图形,利用软件自动分析得到纤维与树脂的界面接触角。

(2) IFSS 测试。

采用纤维 / 树脂界面性能测试仪,对树脂与纤维的 IFSS 进行测试分析,样品夹移动速度为 0.012 mm/min 。纤维脱粘实验又称纤维单丝拔出实验,可用于测定纤维与树脂基体的 IFSS。采用微珠脱粘法测定 IFSS,基本原理如图 1 所示^[10]。对分离的碳纤维单丝表面涂覆树脂基体,让树脂包裹纤维并固化形成树脂微球,测量树脂微球长度 L 以及纤维单丝直径 d ;上下两刀口固定树脂微球,拉动纤维直至树脂脱粘,测出最大拉力 F ;利用公式 $\text{IFSS} = F / \pi dL$,计算纤维与树脂的 IFSS。

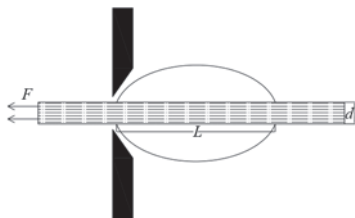


图 1 IFSS 测试原理

(3) 层间剪切强度 (ILSS) 测试。

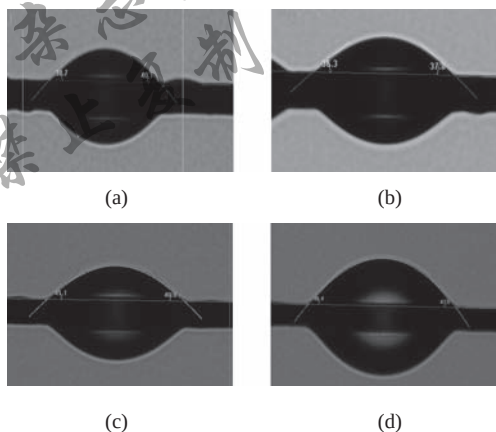
根据行业标准 JC/T 773-2010,采用万能试验机测定复合材料单向板 ILSS,加载速度为 1 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 纤维与树脂界面接触角测量分析

以光学视频接触法测量原理为基础,测定四种不同碳纳米管处理方式下纤维与树脂基体静态界面

接触角,其光学照片如图 2 所示,测得的接触角均值及离散系数见表 1。从图 2 以及表 1 可以看出,通过四种不同的处理方式,纤维与树脂基体形成的接触角均小于 90° ,表明纤维与树脂的浸润性均较好。极性碳纳米管的加入可以降低液体 (树脂体系或混合液) 的表面张力,液体的表面张力越小,在固体 (纤维) 上的接触角越小,表明对纤维的浸润性越好^[11]。CNTs-01 中树脂与纤维的界面接触角均值小于 CNTs-00,减小了 3.1° 。CNTs-01 中碳纳米管经过与活性稀释剂的预反应,较均匀地分散于树脂中,但仍不可避免地存在团聚现象,故其接触角的离散系数要高于 CNTs-00。CNTs-02 中碳纳米管可能出现严重团聚,导致所测试样中碳纳米管分散程度不同,同时影响了树脂与纤维的界面接触,故界面接触角均值与 CNTs-00 相近,仅增加了 0.9° ,但离散系数较大。



a—CNTs-00; b—CNTs-01; c—CNTs-02; d—CNTs-03

图 2 树脂与纤维的静态界面接触角光学照片

表 1 纤维与树脂静态界面接触角测量结果

项 目	CNTs-00	CNTs-01	CNTs-02	CNTs-03
试样数量 / 个	10	10	10	10
接触角均值 / ($^{\circ}$)	39.5	36.4	40.4	44
离散系数 / %	0.14	1.7	2.1	3.1

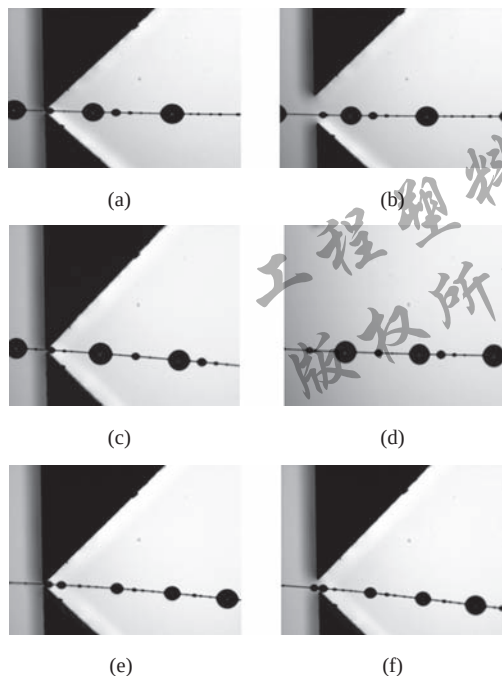
由表 1 可知, CNTs-03 中树脂与纤维的界面接触角及离散系数均大于其它三个,且相差较多,相比 CNTs-00 增大了 4.5° 。这与试样的处理过程有关。CNTs-03 是通过化学气相沉积法将碳纳米管生长在碳纤维表面,一方面这个过程需要加入催化剂在还原气体氛围下进行热处理,催化剂前驱体的沉积与热处理会在一定程度上移除或覆盖碳纤维表面的上浆剂以及活性基团,随后碳纳米管的生长进一步加剧了这种影响,使碳纤维表面极性官能团减少,纤维表面能降低,树脂对纤维的浸润性降低^[12];另一方面,碳纳米管在纤维上的生长提高了碳纤维的比表

面积,在一定程度上有利于树脂对纤维的浸润,但影响较小。限于实验条件以及碳纤维表面局部纹路变化,碳纳米管在碳纤维表面生长得并不均匀,故界面接触角的离散系数很大。

通过对界面接触角的分析可知,羧基化碳纳米管经过活性稀释剂的预处理(即 CNTs-01)可以实现较好的分散性,可以提高树脂与纤维的界面润湿性,与其它处理方式相比更具有优势。

2.2 纤维与树脂 IFSS 测试分析

图 3 为 IFSS 测试前后树脂微珠的形态(对比样 CNTs-00 与其它三个类似,故未列出光学照片)。从图 3 可以观察到,纤维和微球均未破坏,但随着纤维的移动,微珠进行了明显的滑移。这表明微球的脱粘发生在纤维与之接触的界面,因此所测得的 IFSS 可以有效表征树脂与纤维界面的粘结状态。



a—CNTs-01 测试前; b—CNTs-01 测试后; c—CNTs-02 测试前;
d—CNTs-02 测试后; e—CNTs-03 测试前; f—CNTs-03 测试后

图 3 IFSS 测试前后树脂微珠的光学照片

利用微珠脱粘法测试环氧树脂/纤维单丝复合材料界面强度,对载荷峰值数据点进行拟合,假设界面剪切载荷与树脂包埋长度呈线性关系,所拟合的直线斜率即为树脂与纤维的 IFSS^[13],结果见表 2。由表 2 可以看出, CNTs-01 中纤维与树脂的 IFSS 为 85.4 MPa,相较于 CNTs-00 提高了 12.7%。羧基化碳纳米管可参与环氧树脂的交联反应,对复合材料的环氧界面层有增强作用,提高了基体与纤维之间的界面粘结强度。

表 2 环氧树脂/纤维单丝复合材料的 IFSS 和通过扫描电子显微镜测得纤维样品直径平均值

项 目	CNTs-00	CNTs-01	CNTs-02	CNTs-03
IFSS/MPa	75.8	85.4	69.3	71.5
样品数量/个	50	50	50	50
单丝直径平均值/ μm	6.95	6.91	6.94	7.05

与 CNTs-00 相比, CNTs-02 的 IFSS 降低了 8.6%,这主要与碳纳米管在树脂基体中的团聚有关。碳纳米管过量或在基体中分散效果较差时,其在环氧树脂中易出现团聚或缠结现象,无法充分分散被环氧树脂润湿,在复合材料界面可能会形成微观结构缺陷,影响界面结合,并引起应力集中^[14]。

与 CNTs-00 相比, CNTs-03 的 IFSS 下降了 5.7%,下降幅度相对较小,其主要受到纤维与环氧树脂界面化学作用以及物理作用的共同影响。一方面由于热效应以及催化剂前驱体在碳纤维表面沉积,造成碳纤维表面浆剂的去除,从而影响树脂基体与碳纤维化学键的结合,造成纤维/环氧树脂 IFSS 降低;另一方面,碳纳米管在碳纤维表面的生长会增加碳纤维的比表面积,使环氧树脂与纤维的界面接触面积增大,同时增大了碳纤维表面粗糙度,树脂与纤维的机械啮合作用得到提高,促使 IFSS 一定程度上得到提升^[15]。两者的共同作用造成 CNTs-03 的 IFSS 略有降低。此外,碳纤维表面生长的碳纳米管主要通过范德华力与碳纤维相连,导致碳纳米管的增强作用无法体现。

2.3 复合材料宏观力学性能分析

为了考察不同方式处理的碳纳米管对复合材料宏观力学性能的影响,选取了与复合材料界面性能联系紧密的 ILSS 进行了测试分析,结果见表 3。

表 3 复合材料的宏观力学性能

项 目	CNTs-00	CNTs-01	CNTs-02	CNTs-03
ILSS/MPa	78	85	80	69
离散系数/%	2.0	4.6	6.8	9.5

由表 3 可以看出,与 CNTs-00 相比,加入碳纳米管后, CNTs-01 的 ILSS 提高了 9%,而离散系数增大了 1.3 倍,说明碳纳米管在树脂体系中得到了较好的分散,复合材料 ILSS 得到提升,但仍存在部分团聚,造成 ILSS 离散系数增大。碳纳米管的加入可以提高树脂基体的韧性,并且在受力破坏时能够阻碍裂纹的扩展,起到桥联作用,使碳纤维复合材料板力学性能得到改善,提高复合材料的抗破坏能力。由于 CNTs-02 中碳纳米管的分散性较差,出现了较多团聚,故其复合材料的 ILSS 与 CNTs-00

相差不大,但离散系数高于 CNTs-00 及 CNTs-01。CNTs-03 中纤维表面与树脂基体缺乏相应化学键的连接,同时碳纳米管碳纤维表面的生长密度较难控制,导致了其复合材料 ILSS 与 CNTs-00 相比下降了 11.5%,且离散程度增大。通过分析可知, CNTs-03 的宏观界面性能变化率要高于微观界面性能变化率。由于两者的碳纳米管/碳纤维尺度的不同,碳纳米管的存在会影响碳纤维间的距离,从而降低最终复合材料纤维体积含量,进一步降低复合材料宏观界面性能^[16]。

3 结论

(1) 碳纳米管的不同加入方式,对于碳纤维/环氧树脂复合材料界面性能的影响程度有较大差别。

(2) 羧基化碳纳米管通过活性分子的预处理可以在环氧树脂基体中实现较好的分散。混合后的树脂基体对碳纤维具有较好的浸润性,两者界面接触角减小,IFSS 提高 12.7%,复合材料 ILSS 提高了 9%;碳纳米管加入量相同的条件下,复合材料界面性能要优于物理混合法。

(3) 采用化学气相沉积法在碳纤维表面生长碳纳米管,树脂对纤维的浸润性降低,其复合材料的界面受到物理与化学作用的复合影响,IFSS 略有降低。由于复合材料中纤维与纤维之间缺乏化学键的有效连接,且碳纳米管的存在增大了相邻纤维间的距离,降低了纤维体积含量,故复合材料宏观 ILSS 降低较多。

参考文献

- [1] 刘丽,张翔,黄玉东,等.超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J].复合材料学报,2003,20(2):35-40.
Liu Li, Zhang Xiang, Huang Yudong, et al. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2):35-40.
- [2] 兰总金,祖磊,惠鹏,等.基于 NOL 环的高性能纤维与环氧树脂的匹配性研究[J].玻璃钢/复合材料,2018(3):45-51.
Lan Zongjin, Zu Lei, Hui Peng, et al. Study on interface compatibility of high-performance fiber and epoxy resin based on test of NOL rings[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2018(3):45-51.
- [3] 陈小平,王喜占. T800 碳纤维在复合材料压力容器上的应用研究[J].高科技纤维与应用,2017,42(3):45-49.
Chen Xiaoping, Wang Xizhan. T800 carbon fiber in the application of composite pressure vessel research[J]. Hi-Tech Fiber and Application, 2017, 42(3):45-49.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 安振河,魏化震,李莹,等.碳纳米管的分散及其对酚醛树脂热性能的影响[J].工程塑料应用,2006,34(1):19-22.
An Zhenhe, Wei Huazhen, Li Ying, et al. Dispersion of CNTs and effect on heat performance of phenol-formaldehyde resin[J]. Engineering plastic application, 2006, 34(1):19-22.
- [7] Bedi H S, Padhee S S, Agnihotri P K. Effect of carbon nanotube grafting on the wettability and average mechanical properties of carbon fiber / polymer multiscale composites[J]. Polymer Composites, 2018, 39(82):1184-1195.
- [8] Wang Jian, Fuentes C A, Zhang Dongxing, et al. Wettability of carbon fibres at micro-and mesoscales[J]. Carbon, 2017, 120:438-446.
- [9] 罗云烽,杨喆,肇研,等.上浆剂对国产 T700 级碳纤维复合材料界面性能的影响[J].材料科学与工艺,2014,22(4):61-66.
Luo Yunfeng, Yang Zhe, Zhao Yan, et al. Effects of sizing agent on interphase property of domestic T700-grade carbon fiber composites[J]. Materials Science and Technology, 2014, 22(4):61-66.
- [10] 郝名扬,潘复生,刘奇,等.界面强度对玻璃纤维增强不饱和聚酯复合材料静态和动态力学性能影响[J].玻璃纤维,2019(3):14-20.
Hao Mingyang, Pan Fusheng, Liu Qi, et al. Effects of interface strength on static and dynamic mechanical properties of glass fiber reinforced unsaturated polyester composites[J]. Glass Fiber, 2019(3):14-20.
- [11] Zhao Min, Meng Linghui, Ma Lichun, et al. Interfacially reinforced carbon fiber / epoxy composites by grafting melamine onto carbon fibers in supercritical methanol[J]. RSC Advances, 2016, 6(35):29654-29662.
- [12] 李亚锋,郭妙才,洪旭辉.固化剂体系均质化对 EP/GF 复合材料界面性能的影响[J].玻璃钢/复合材料,2019(10):107-112.
Li Yafeng, Guo Miaocai, Hong Xuhui. Effect of homogenizing on the interface and properties of EP / GF composites[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2019(10):107-112.
- [13] Zhao Min, Meng Linghui, Ma Lichun, et al. Layer-by-layer grafting CNTs onto carbon fibers surface for enhancing the interfacial properties of epoxy resin composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 154:28-36.

- Physics, 2013, 214:1 677–1 687.
- [15] 张通, 龙丽娟, 何文涛, 等. 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物衍生物阻燃聚乳酸的性能研究[J]. 高分子学报, 2019, 50(1):71–81.
- Zhang Tong, Long Lijuan, He Wentao, et al. Flame-retardant properties of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide derivatives in poly(lactic acid)[J]. Acta Polymerica Sinica, 2019, 50(1):71–81.
- [16] 钱立军, 佟斌, 支俊格, 等. 磷酸酯类阻燃剂 DOPO 合成工艺的改进[J]. 塑料助剂, 2006(6):16–19.
- Qian Lijun, Tong Bin, Zhi Junge, et al. Improvement on synthetic technology of 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide[J]. Plastics Additives, 2006(6):16–19.
- [17] Wang Yanshai, Wei Zhiyong, Li Yang. Highly toughened polylactide / epoxidized poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) blends with excellent tensile performance[J]. European Polymer Journal, 2016, 85:92–104.
- [18] Wang Sheng, Ma Songqi, Li Qiong, et al. Robust, fire-safe, monomer-recovery, highly malleable thermosets from renewable bioresources[J]. Macromolecules, 2018, 51(20):8 001–8 012.
- [19] 王政芳, 刘伟区, 马松琪, 等. 含硅磷杂化物环氧树脂固化物性能研究[J]. 高分子学报, 2010, 41(6):635–639.
- Wang Zhengfang, Liu Wei-qu, Ma Songqi, et al. Properties of cured epoxy resin containing phosphorus and silica-containing hybrids[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010, 41(6):635–639.
- [20] 陈仕梅, 来方, 李需, 等. 磷杂菲类阻燃剂的合成及其与聚磷酸铵复合膨胀体系对环氧树脂的阻燃性能研究[J]. 高分子学报, 2017, 48(8):1 358–1 365.
- Chen Shimei, Lai Fang, Li Pei, et al. Synthesis of flame retardant based on phosphaphenanthrene and flame retardancy study of epoxy resin modified by intumescent flame retardant system composed of ammonium polyphosphate[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017, 48(8):1 358–1 365.
- [21] Torii H, Musso M, Giorgini M G. Time-domain theoretical analysis of the noncoincidence effect, diagonal frequency shift, and the extent of delocalization of the CO stretching mode of acetone / dimethyl sulfoxide binary liquid mixtures[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(34):7 797–7 804.
- [22] Seibold S, Schäfer A, Lohstroh W. Phosphorus-containing terephthalaldehyde adducts—Structure determination and their application as flame retardants in epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(1):264–271.
- [23] Hamciuc C, Serbezeanu D, Carja I D, et al. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48:8 520–8 529.
- [24] Ciesielski M, Diederichs J, Doring M. Materials and concepts for fire retardancy[M]. Washington D. C.:ACS, 2009:74–190.
- [25] Liu Ting, Jing Jian, Zhang Yan, et al. Synthesis of a novel polyphosphate and its application with APP in flame retardant PLA[J]. RSC Advances, 2018, 8:4 483–4 493.
- [26] Jouibari I S, Haddadi A V, Mirhosseini M M. A novel investigation on micro-phase separation of thermoplastic polyurethanes:Simulation, theoretical, and experimental approaches[J]. Iranian Polymer Journal volume, 2019, 28:237–250.

(上接第 122 页)

- [14] 隋晓东, 熊舒, 朱亮, 等. 国产 T800 级碳纤维 / 环氧树脂复合材料湿热性能[J]. 航空材料学报, 2019, 39(3):88–93.
- Sui Xiaodong, Xiong Shu, Zhu Liang, et al. Hygrothermal properties of domestic T800 carbonfiber / epoxy composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2019, 39(3):88–93.
- [15] Zhao Min, Meng Linghui, Ma Lichun, et al. Stepwise growth of melamine-based dendrimers onto carbon fibers and the effects on interfacial properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2017, 138:144–150.
- [16] Zhang Luman, Wang Jian, Fuentes C, et al. Wettability of carbon nanotube fibers[J]. Carbon, 2017, 122:128–140.