

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180118001

增韧剂对尼龙 6/碳纤维复合材料性能的影响

李姝喆, 王伟, 夏浙安, 李欣欣

(华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 分别以马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-*g*-MAH)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)、马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS-*g*-MAH)为增韧剂,采用双螺杆挤出机制备了 3 种增韧改性尼龙 6/碳纤维(PA6/CF)复合材料。采用力学性能、扫描电子显微镜(SEM)、差示扫描量热分析(DSC)、X-射线多晶衍射分析(XRD)等手段对复合材料的界面结构和性能进行研究。结果表明:增韧后,PA6/CF 复合材料的力学性能提高,其中,EPDM-*g*-MAH 增韧改性的 PA6/CF 复合材料(PA6/CF/EPDM)的拉伸强度和冲击强度相对于 PA6/CF 分别提高了 7%和 16%,碳纤维与基体间的界面结合力显著增强;同时,增韧改性后的 PA6/CF 复合材料中的尼龙 6 的结晶度增加并且更易形成稳定的 α 晶型。另外,尼龙 6 基体的熔点略微降低。

关键词: 碳纤维; 尼龙 6; 热塑性复合材料; 增韧剂; 结晶

中图分类号: TQ327.3

文献标志码: A

Influence of Flexibilizers on the Properties of Polyamide 6/Carbon Fiber Composites

LI Shu-zhe, WANG Wei, XIA Zhe-an, LI Xin-xin

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Three kinds of flexibilizers, maleic anhydride-grafted ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM-*g*-MAH), maleic anhydride-grafted ethylene-octene copolymer (POE-*g*-MAH) and maleic anhydride-grafted hydrogenated styrene-butadiene-styrene (SEBS-*g*-MAH), were used to toughen the polyamide 6/carbon fiber (PA6/CF) composites by melt-extrusion. The mechanical properties, morphology, crystalline structure, nonisothermal crystallization and subsequent melting behavior of PA6/CF composites were investigated. It is found that incorporation of flexibilizers improves the mechanical properties of PA6/CF composites. For PA6/CF/EPDM, the tensile strength and impact strength increase by 7% and 16%, respectively. The scanning electron microscopy (SEM) indicates that modification with flexibilizers not only improves the toughness of the matrix resin but also enhances the interfacial adhesion between the carbon fiber and PA6 matrix. It is observed from nonisothermal crystallization behaviors and subsequent melting behaviors characterized by differential scanning calorimetry (DSC) that the onset crystallization temperature (T_{on}), crystallization peak temperature (T_p), crystallization enthalpy (ΔH_c)

收稿日期: 2018-01-18

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(222201717001)

作者简介: 李姝喆(1993-), 女, 山东菏泽人, 硕士生, 研究方向为功能高分子材料加工。E-mail: wendylisz@163.com

通信联系人: 李欣欣, E-mail: xinxinli@ecust.edu.cn

and crystallinity (χ_c) of PA6 in PA6/CF composites increase after incorporation of flexibilizers and multiple melting behaviors owing to the existence of various crystalline forms in nylon 6. Simultaneously, a slight decrease in temperature of melting peak (T_m) of PA6/CF composites toughened by flexibilizers is observed compared with PA6/CF. The X-ray diffraction analysis (XRD) results show that the α -form crystalline structure is favorable in the composites when the PA6/CF composites is toughened by the flexibilizers, which demonstrates the multiple melting behaviors of PA6/CF composites.

Key words: carbon fiber; polyamide 6; thermoplastic composite; flexibilizer; crystallization

碳纤维(CF)具有轻质、高强度、高模量、耐高温等特性,作为增强体在汽车、航天、航空等先进复合材料领域有着重要应用^[1-2]。有关CF增强复合材料,特别是增强热固性树脂已有大量报道^[3-5],但是热固性复合材料存在易挥发有害气体、废弃物回收困难等问题,而热塑性复合材料具有可回收、韧性好、成型加工周期短和成本低等优势,因而近年来越来越受到关注^[6-8]。

尼龙6(PA6)是半结晶聚合物,具有力学强度高、自润滑性好、加工性能好、耐磨损性能优良等特点,是目前应用广泛的工程塑料^[9-10]。碳纤维增强尼龙复合材料具有优良的综合力学性能并且易于成型加工,在汽车行业具有很大的应用潜能^[11-12]。Jin等^[12]在CF表面涂覆苯氧基树脂改善CF增强PA6复合材料的界面性能,Li等^[9]利用O₃对CF进行表面处理促进CF和PA6的界面结合;Montes-Morán等^[13]利用 γ -射线处理CF表面并研究复合材料的宏观性能。目前的研究主要集中在对CF进行表面改性,从而改善CF和基体之间的界面结合作用,提高复合材料的性能,而对PA6/CF复合材料的增韧研究还鲜有报道。

本文分别以马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-*g*-MAH)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-*g*-MAH)、马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS-*g*-MAH)为增韧剂,采用双螺杆挤出熔融共混的方法制备了PA6/CF/增韧剂复合材料。研究了不同增韧剂增强PA6/CF复合材料的力学性能、微观形貌、结晶性能、热性能和结晶结构,以期CF增强PA6复合材料的应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

短切CF:日本三菱丽阳株式会社,牌号TR06UL,纤维长度6 mm,纤维直径7 μ m;PA6:拜耳公司,牌号210;EPDM-*g*-MAH:美国杜邦,牌号Fusabond® N416,熔融指数为2.3 g/min(280 $^{\circ}$ C, 2.16 kg);SEBS-*g*-MAH:东莞市塑展塑胶有限公司,牌号SG60F,熔融指数为0.3 g/min(190 $^{\circ}$ C, 2.16 kg);POE-*g*-MAH:美国陶氏,牌号M2265,熔融指数为0.3 g/min(190 $^{\circ}$ C, 2.16 kg)。

1.2 测试与表征

力学性能测试:采用电子万能材料试验机(深圳新三思技术有限公司,CMT6104)测试PA6/CF复合材料的拉伸性能和弯曲性能,拉伸性能按照GB/T 1040—2006进行测试,拉伸速率为10 mm/min;用悬臂梁冲击仪(意大利CEAST公司,CEAST 9050)按照GB/T 1043—2008测试复合材料缺口冲击性能。

差示扫描量热(DSC)分析:采用差示扫描量热分析仪(美国TA仪器公司,modulated DSC2910, 1090B),首先将5 mg左右样品从25 $^{\circ}$ C加热到260 $^{\circ}$ C,保温3 min;然后分别以5、10、15、20 $^{\circ}$ C/min的速率降温到100 $^{\circ}$ C,并在100 $^{\circ}$ C保温3 min;最后以10 $^{\circ}$ C/min的升温速率将试样加热到260 $^{\circ}$ C,进行下一个循环。记录所有样品在不同降温速率时的结晶与熔融热流曲线,整个测试过程氮气吹扫。

断面形貌分析(SEM):将测试过的冲击样条断面喷金处理后,用扫描电子显微镜(日本日立,S-4800)观察断面形貌。

X-射线衍射分析(XRD):用X射线多晶衍射仪(日本理学电机株式会社,D/MAX 2550 VB/PC)分析样品的晶体结构,在250 $^{\circ}$ C模压制得厚度约为1 mm的薄片,扫描速率为2 $^{\circ}$ /min,扫描范围为10 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 。

1.3 实验步骤

实验前,将PA6粒子在100 $^{\circ}$ C下干燥8 h。将干燥好的PA6、CF、EPDM-*g*-MAH、POE-*g*-MAH、SEBS-*g*-MAH按照表1比例配好,经高速混合机(江苏贝尔机械有限公司,SHR-10A型)混合均匀后,通过双螺杆

挤出机(南京橡塑机械厂,SJSH-30)熔融挤出后水冷造粒;将得到的粒料用注塑机(宁波海天塑料机械有限公司,HTL90-F5B)制成标准力学性能测试样条。挤出机的加热段、熔融一区、熔融二区、熔融三区、熔融四区各段温度分别为210、240、250、250、250℃。挤出螺杆转速为120 r/min。注塑机的加热一段、二段、三段、喷嘴各段温度分别为230、240、260、260、240℃,模温为80℃。

表1 实验配方
Table 1 Experimental formulation

Sample code	$w(\text{PA6})/\%$	$w(\text{CF})/\%$	$w(\text{EPDM-}g\text{-MAH})/\%$	$w(\text{POE-}g\text{-MAH})/\%$	$w(\text{SEBS-}g\text{-MAH})/\%$
PA6/CF	90	10	—	—	—
PA6/CF/EPDM	85.5	10	4.5	—	—
PA6/CF/POE	85.5	10	—	4.5	—
PA6/CF/SEBS	85.5	10	—	—	4.5

2 结果与讨论

2.1 增韧改性 PA6/CF 复合材料的力学性能

表2为不同增韧剂对PA6/CF复合材料拉伸性能和冲击性能的影响。3种增韧剂的加入均提升了PA6/CF复合材料的拉伸强度和冲击强度,说明增韧剂的加入提高了CF和PA6之间的界面结合力。由于纤维和基体之间的界面结合力会降低聚合物的流动性,防止纤维从基体中拔出^[14],所以当材料受到外力作用时,应力可以在碳纤维和基体之间有效传递。对比3种增韧剂改性PA6/CF复合材料的力学性能可知,PA6/CF/EPDM的拉伸强度和冲击强度分别为

表2 PA6/CF复合材料的力学性能

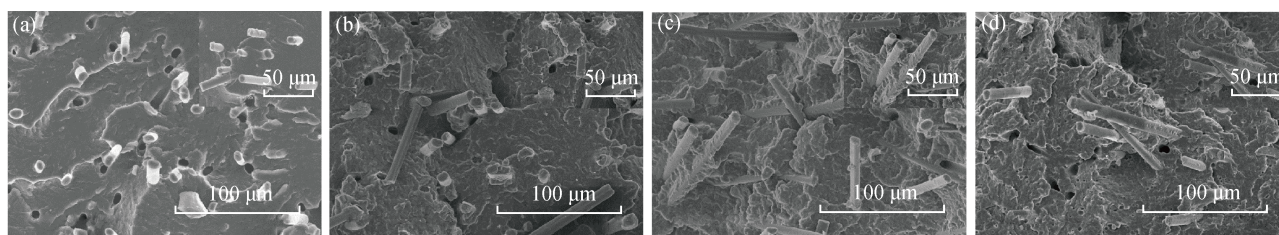
Table 2 Mechanical properties of PA6/CF composites

Samples	Tensile strength/MPa	Impact strength/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
PA6/CF	111.8	6.2
PA6/CF/EPDM	119.4	7.2
PA6/CF/POE	116.3	9.0
PA6/CF/SEBS	124.8	6.3

119.4 MPa和7.2 kJ/m^2 ,比PA6/CF分别提升了7%和16%;PA6/CF/SEBS的拉伸强度达到124.8 MPa,比未增韧PA6/CF复合材料提高了12%,对拉伸强度的提升最为明显;PA6/CF/POE的冲击强度达到9.0 kJ/m^2 ,比未增韧PA6/CF复合材料提高了45%。3种增韧剂改性的PA6/CF复合材料表现出不同的力学性能,表明复合材料的界面性能不仅与增韧剂接枝的马来酸酐基团和PA6反应形成化学链接有关,还与弹性体的种类有关。Liao等^[15]在SEBS增韧改性PA6/蒙脱土复合材料的研究中也有类似的报道。

2.2 增韧改性 PA6/CF 复合材料的微观形貌

图1为增韧改性PA6/CF复合材料的冲击断面微观形貌图。从图1可以看出,PA6/CF冲击断面基体表面光滑,存在大量纤维拔出后的孔洞,并且纤维表面光滑,树脂黏附很少,说明纤维和树脂之间的界面结合力较差。加入增韧剂后,基体断面粗糙,纤维拔出明显减少,并且纤维表面有明显树脂附着物,纤维和树



a—PA6/CF;b—PA6/CF/EPDM;c—PA6/CF/POE;d—PA6/CF/SEBS

图1 不同增韧剂增强PA6/CF复合材料的断面形貌

Fig. 1 SEM images of PA6/CF composites with different flexibilizers after impact test

脂的界面结合力得到很大改善。冲击断面中 PA6 和增韧剂没有明显的相分离,基本呈连续相,说明增韧剂和 PA6 基体相容性良好。这可能是由于增韧剂的接枝基团中的酸酐键可以与 PA6 分子链中的氨基进行反应生成酰亚胺键。与 Lim 等^[16]的研究结果一致,增韧剂的加入不仅提高了基体材料的韧性,也提高了复合材料中碳纤维和 PA6 的相容性。

2.3 增韧改性 PA6/CF 复合材料的非等温结晶行为和熔融行为

作为半结晶聚合物,PA6 材料的物理和力学性能依赖于加工过程中的结晶行为和形态,所以对 PA6/CF 复合材料结晶和熔融行为的研究对于理解加工与结构性能的相互关系具有重要意义。图 2 和图 3 是不同增韧剂改性的 PA6/CF 复合材料的 DSC 分析结果,表 3 记录了 DSC 测试过程中的详细参数。

表 3 PA6/CF 复合材料非等温结晶和熔融参数
Table 3 Nonisothermal crystallization and melting parameters of PA6/CF composites

Sample	$\Phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_{\text{on}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\chi_{\text{c}}/\%$	$T_{\text{m1}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{m2}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
PA6/CF	5	195.8	193.1	2.7	-54.1	19.2	—	219.6	41.1
	10	190.3	187.0	3.3	-49.8	18.7	215.9	221.1	40.3
	15	186.9	183.1	3.8	-47.4	18.2	214.4	221.1	39.4
	20	184.4	180.3	4.1	-46.6	17.7	213.7	221.1	38.3
PA6/CF/EPDM	5	196.4	193.8	2.6	-50.7	20.9	216.1	220.1	42.8
	10	191.1	187.9	3.2	-49.6	20.3	214.1	220.2	41.6
	15	188.2	184.9	3.3	-47.8	19.6	212.7	220.4	40.2
	20	186.2	182.6	3.6	-46.8	19.3	211.8	220.4	39.7
PA6/CF/POE	5	196.6	194.2	2.4	-51.7	21.7	217.2	221.3	44.6
	10	192.8	189.8	3.0	-48.6	21.2	215.6	221.9	43.4
	15	190.0	186.7	3.3	-47.7	20.6	214.0	222.1	42.3
	20	187.8	184.2	3.6	-46.0	20.1	213.3	222.1	41.2
PA6/CF/SEBS	5	196.2	194.8	1.4	-56.9	22.4	216.7	220.1	45.9
	10	192.1	189.2	2.9	-55.9	21.7	214.5	220.8	44.5
	15	189.4	186.1	3.3	-54.4	21.3	213.1	220.8	43.7
	20	187.2	183.8	3.4	-53.5	20.8	211.8	220.8	42.6

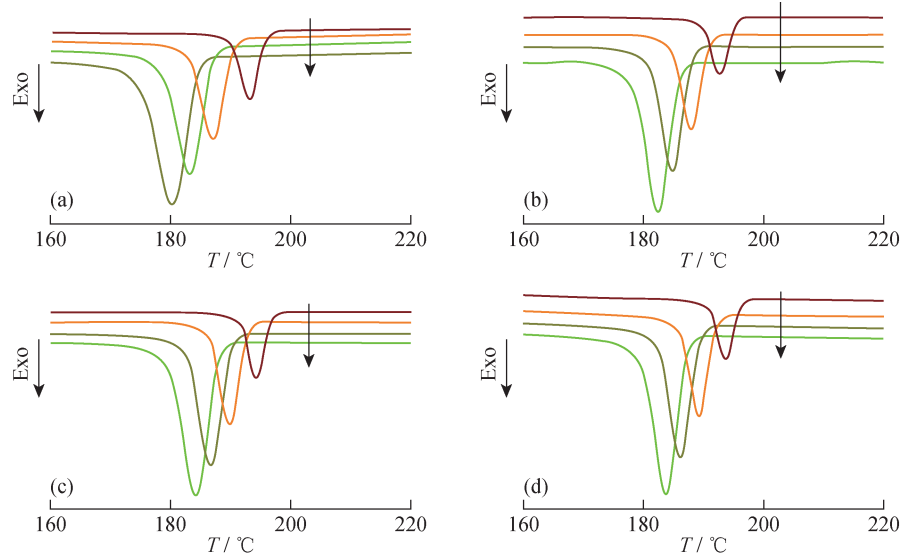
图 2 是 PA6/CF、PA6/CF/EPDM、PA6/CF/POE 和 PA6/CF/SEBS 的非等温结晶曲线。可以看出,随着降温速率(Φ)的增加,所有样品的结晶放热峰和起始结晶温度(T_{on})均向低温方向移动,并且结晶温度区间随着 Φ 的加快而变宽。从表 3 可以看出,随着 Φ 的增加, T_{on} 、结晶峰温度(T_{p})和结晶焓(ΔH_{c})均降低,这种变化趋势与 Li^[17]在弹性体增韧 PA6/CF 复合材料的研究中的结果是一致的。这是因为在较高的 Φ 下,聚合物体系的过冷度增加,分子链的链段运动受到限制,导致成核速率和结晶速率降低。观察 PA6/CF 复合材料的起始结晶温度和结晶峰温度可知,在相同的 Φ 下,增韧剂的加入提高了 PA6 的 T_{on} 和 T_{p} ,说明马来酸酐接枝增韧剂的加入加快了结晶过程。这是因为 EPDM-*g*-MAH、POE-*g*-MAH、SEBS-*g*-MAH 与 PA6 分子有较好的相容性,能进入 PA6 分子间,从而减少酰胺分子间的氢键,减弱 PA6 分子间的作用力,使分子链的运动能力增加,晶体熔融的能垒降低,更加容易结晶^[18]。

复合材料的结晶度(χ_{c})通过公式(1)计算得出:

$$\chi_{\text{c}}(\%) = \frac{\Delta H_{\text{m}}}{w\Delta H_{\text{m}}^0} \times 100 \quad (1)$$

其中: ΔH_{m} 为试样的实际熔融焓; ΔH_{m}^0 为单位质量结晶度为 100% 时的 PA6 的熔融焓,取其值为 240 J/g; w 为 PA6/CF 复合材料中 PA6 的质量分数^[19]。

Li^[17]认为 PA6 的端胺基会和增韧剂上的酸酐基团发生强化学作用,从而阻碍基体 PA6 的结晶。表 3 中数据表明,增韧剂的加入提高了复合材料 χ_{c} 。这可能是因为少量的增韧剂与 PA6 端胺基的反应对 PA6 分子链运动阻碍作用不大,而强界面处的 PA6 分子链段运动受阻,易吸附 PA6 树脂分子链段异相成核促进



a—PA6/CF; b—PA6/CF/EPDM; c—PA6/CF/POE; d—PA6/CF/SEBS

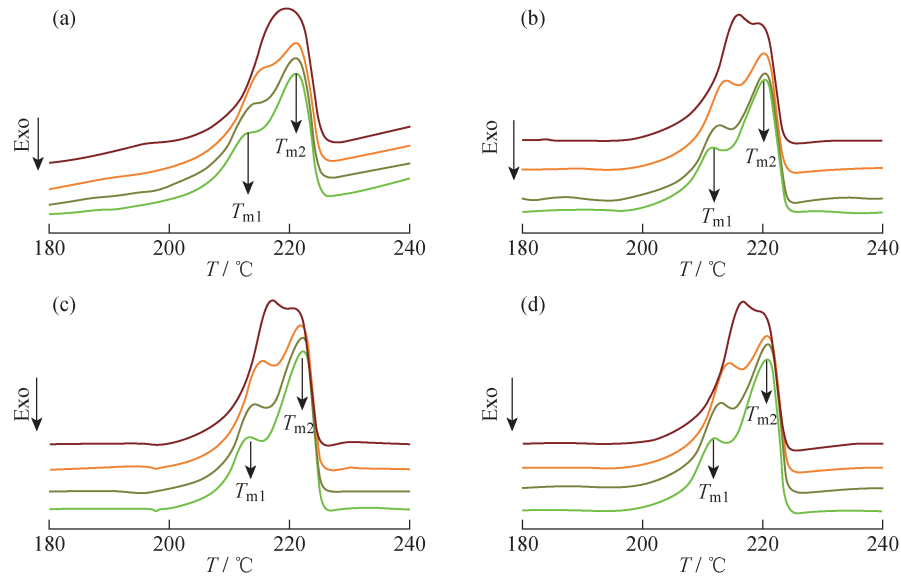
From up to down, the cooling rates are 5, 10, 15, 20 °C/min, respectively

图2 PA6/CF 复合材料非等温结晶曲线

Fig. 2 Nonisothermal crystallization curves of PA6/CF composites

PA6 结晶,从而提高 PA6 树脂的结晶度^[20]。张玲艳等^[21]研究表明,结晶度对聚酰胺的力学性能和热性能有重要影响。结晶度增加会提升聚酰胺的拉伸强度,降低冲击强度。从 PA6/CF/EPDM、PA6/CF/POE 和 PA6/CF/SEBS 的 χ_c 可以看出,PA6/CF/SEBS 的 χ_c 提高最多。由此可以推测,PA6/CF/SEBS 的拉伸强度最高,冲击强度最小。这与 PA6/CF/SEBS 的力学性能结果是相一致的。

图 3 是不同增韧剂改性 PA6/CF 复合材料的非等温结晶后的熔融曲线。PA6 是多晶聚合物,主要有 2 种晶体形式: α 晶型和 γ 晶型,熔点分别在 225 °C 和 215 °C 左右。其中, α 晶型在热力学上更稳定,而 γ 晶型容易受到分子链运动能力、 Φ 、水分等的影响^[22]。从图 3 可以看出,所有样品都表现出 2 个熔融峰:在 200~230 °C 的主熔融区,2 个熔融峰的熔点分别为 T_{m1} (215 °C) 和 T_{m2} (220 °C)。这是因 DSC 测试时的循环加热



a—PA6/CF; b—PA6/CF/EPDM; c—PA6/CF/POE; d—PA6/CF/SEBS

From up to down, the cooling rates are 5, 10, 15, 20 °C/min, respectively

图3 PA6/CF 复合材料非等温降温后的熔融曲线

Fig. 3 Melting curves of PA6/CF composites after nonisothermal crystallization

过程使 PA6 重结晶导致的多重熔融现象,其中, T_{m1} 和 T_{m2} 分别对应 PA6 的 γ 晶型和 α 晶型。所有样品的次熔融峰 T_{m1} 都随结晶时 Φ 的加快向低温方向移动,而主熔融峰 T_{m2} 并不随 Φ 的增加而改变。这是因为, α 晶型热稳定性较好,而不同降温速率下形成的 γ 晶型的结晶完善度不同。这与 Augustine^[23] 在 EPDM-g-MAH 增韧 PA6/碳纳米管复合材料的研究结果相似。从表 3 可以看出,与 PA6/CF 的熔融峰温度相比,PA6/CF/EPDM、PA6/CF/POE 和 PA6/CF/SEBS 的次熔融峰 T_{m1} 温度较低,这可能是由于增韧剂的加入阻碍了 γ 晶型的形成,使 PA6 的 γ 晶型结晶完善程度降低,从而使次熔融峰 T_{m1} 降低。

2.4 增韧改性 PA6/CF 复合材料的晶体结构

图 4 为样品的 XRD 谱图。由图可知, $2\theta=20^\circ$ 和 24° 是 α 晶型形成的双衍射峰, 2θ 为 21° 是 γ 晶型形成的衍射峰,加入增韧剂后,PA6 的 γ 晶型衍射峰明显变小, α 晶型的衍射峰强度增加。这个现象表明,增韧剂的加入会阻碍 γ 晶型的形成,促进 PA6 形成更稳定的 α 晶型。这与 PA6 熔融过程中出现的多重熔融现象是一致的。

3 结 论

(1) 以 EPDM-g-MAH、POE-g-MAH 和 SEBS-g-MAH 为增韧剂,采用双螺杆挤出制备了一系列不同增韧剂改性的 PA6/CF 复合材料。增韧剂的加入增强了碳纤维和 PA6 基体之间的界面结合力,从而提高了 PA6/CF 复合材料的力学性能。其中,PA6/CF/EPDM-g-MAH 的拉伸强度和冲击强度比 PA6/CF 分别提高了 7% 和 16%。

(2) 3 种增韧剂均能提高 PA6 的结晶度,并且诱导 PA6 晶型发生转变促进其形成更稳定的 α 晶型。此外,与 PA6/CF 相比,增韧剂的加入略微降低了树脂基体的熔点。

参考文献:

- [1] REZAEI F, YUNUS R, IBRAHIM N A, *et al.* Development of short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composite for car bonnet[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D. Reviews in Polymer Processing*, 2008, 47(4): 351-357.
- [2] 贺福. 碳纤维及石墨纤维[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [3] VARELIDIS P C, MCCULLOUGH R L, PAPASPYRIDES C D. The effect on the mechanical properties of carbon/epoxy composites of polyamide coatings on the fibers[J]. *Composites Science & Technology*, 1999, 59(12): 1813-1823.
- [4] 张学忠, 黄玉东, 王天玉, 等. CF 表面低聚倍半硅氧烷涂层对复合材料界面性能影响[J]. *复合材料学报*, 2006, 23(1): 105-111.
- [5] YOKOZEKI T, IWAHORI Y, ISHIWATA S. Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs)[J]. *Composites: Part A. Applied Science & Manufacturing*, 2007, 38(3): 917-924.
- [6] SHI P P, WU W, CHEN Y, *et al.* Influence of fiber surface treatment on mechanical properties of CF/PET composites[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B*, 2012, 51(8): 1485-1497.
- [7] WANG X, XU D, LIU H Y, *et al.* Effects of thermal residual stress on interfacial properties of polyphenylene sulphide/carbon fibre (PPS/CF) composite by microbond test[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(1): 334-343.
- [8] 戈翔, 田华峰, 刘茜, 等. 相容剂对聚丙烯/碳纤维复合材料性能的影响[J]. *塑料*, 2016, 45(1): 4-6.
- [9] LI J. Interfacial studies on the O_3 modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255(5): 2822-2824.
- [10] BOTELHO E C, REZENDE M C. Monitoring of carbon fiber/polyamide composites processing by rheological and thermal analyses[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part D. Reviews in Polymer Processing*, 2006, 45(1): 61-69.
- [11] KARSLI N G, AYTAC A. Tensile and thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. *Composites: Part B. Engineering*, 2013, 51(51): 270-275.

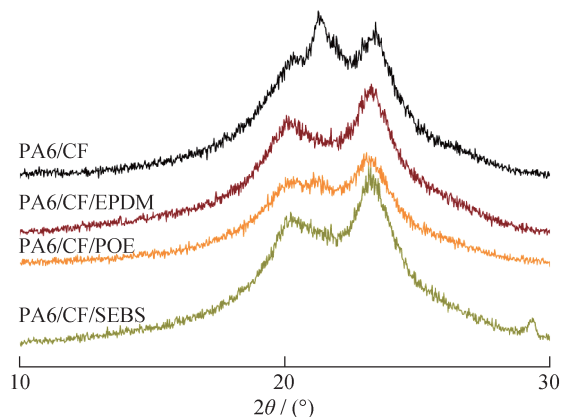


图 4 PA6/CF 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectra of PA6/CF composites

- [12] JIN W Y, LEE W, DONG G S, *et al.* Effect of phenoxy-based coating resin for reinforcing pitch carbon fibers on the interlaminar shear strength of PA6 composites[J]. *Composites: Part A. Applied Science & Manufacturing*, 2016, 87: 212-219.
- [13] MONTES-MORÁN M A, HATTUM F W J V, NUNES J P, *et al.* A study of the effect of plasma treatment on the interfacial properties of carbon fibre thermoplastic composites[J]. *Carbon*, 2005, 43(8): 1795-1799.
- [14] LÓPEZ M M A, ARROYO M, BIAGIOTTI J, *et al.* Enhancement of mechanical properties and interfacial adhesion of PP/EPDM/flax fiber composites using maleic anhydride as a compatibilizer[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 90(8): 2170-2178.
- [15] LIAO C Z, TJONG S C. Mechanical and thermal behaviour of polyamide 6/silicon carbide nanocomposites toughened with maleated styrene ethylene butylene styrene elastomer[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2012, 35(1): 56-63.
- [16] LIM S H, DASARI A, YU Z Z, *et al.* Fracture toughness of nylon 6/organoclay/elastomer nanocomposites[J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(14): 2914-2923.
- [17] LI Y, XU J, WEI Z, *et al.* Mechanical properties and nonisothermal crystallization of polyamide 6/carbon fiber composites toughened by maleated elastomers[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35(11): 2170-2179.
- [18] 王小斌, 陈根宝, 胡佳勋, 等. 增塑剂对 PA6 性能影响的研究[J]. *中国塑料*, 2015, 29(5): 25-29.
- [19] ILLERS K. Polymorphie, kristallinität und schmelzwärme von poly(ϵ -caprolactam), 2. Kalorimetrische untersuchungen [J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1978, 179(2): 497-507.
- [20] 赵清香, 王玉东, 刘民英, 等. 尼龙 1212/SEBS-g-MA/DIDP/BSBA 共混体系的结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(2): 145-148.
- [21] 张玲艳. 尼龙 6/聚丙烯合金结构与性能的研究[D]. 山东:青岛科技大学, 2005.
- [22] FORNES T D, PAUL D R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories[J]. *Polymer*, 2015, 44(17): 4993-5013.
- [23] AUGUSTINE J M, MAITI S N, GUPTA A K. Mechanical properties and crystallization behavior of toughened polyamide-6/carbon nanotube composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(S1): 478-485.