

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.001

MC 尼龙 6 / 纤维素纳米晶复合材料原位制备及性能

张电子¹, 史豪², 张晓潭², 阚泽²

(1. 中国平煤神马能源化工集团有限责任公司, 河南平顶山 467000; 2. 青岛科技大学高分子科学与工程学院, 山东青岛 266042)

摘要: 首先对纤维素纳米晶 (CNC) 分别进行 80℃ 烘箱干燥 24 h 和 120℃ 抽真空除水 48 h 两种预处理, 然后将 CNC 分散到己内酰胺 (CL) 中并选用低碱性的乙基溴化镁作为引发剂, 利用 CL 阴离子开环聚合制备得到单体浇铸尼龙 6 / CNC (MCPA6 / CNC) 复合材料。研究 CNC 不同预处理方式和添加量对复合材料性能的影响。比较复合材料中 CL 的转化率, 发现 MCPA6 / CNC 复合材料中 CL 的转化率比纯 MCPA6 中的低, 而 120℃ 预处理 CNC 能减弱 CNC 对 CL 的阻聚作用。使用差示扫描量热仪研究了复合材料的熔融结晶性能, 在低添加量下, 120℃ 预处理 CNC 改性的 MCPA6 / CNC 复合材料的结晶度有所下降, 但随着 CNC 添加量的继续增加, 复合材料的结晶度呈上升趋势, 结晶温度更高, 半峰宽更窄, 当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数达到 10% 时, 复合材料的结晶度从纯 MCPA6 的 50.7% 提高到 53.8%, 结晶温度比纯 MCPA6 提高量 8.4℃, 半峰宽从纯 MCPA6 的 9.0℃ 减小到 6.3℃。力学性能测试结果表明, 当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时, MCPA6 / CNC 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 80.2 MPa, 111.3 MPa 和 2.8 GPa, 较纯 MCPA6 分别提高了 2.2%, 14.5% 和 16.7%; 当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 10% 时, 复合材料的断裂伸长率提高了 65.3%。

关键词: 纤维素纳米晶; 尼龙 6; 原位聚合; 复合材料

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)07-0001-07

In-situ Preparation and Performance of MC Nylon 6 / Cellulose Nanocrystalline Composites

Zhang Dianzi¹, Shi Hao², Zhang Xiaotan², Kan Ze²

(1. China Pingmei Shenma Energy Chemical Group Co., Ltd., Pingdingshan 467000, China;

2. School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract : The cellulose nanocrystals (CNC) were pretreated by the oven drying at 80℃ for 24 h and vacuum dewatering at 120℃ for 48 h, then, CNC was dispersed in caprolactam (CL) and low-alkaline ethylmagnesium bromide was used as initiator to prepare monomer cast nylon 6 / CNC composites (MCPA6 / CNC) by CL anionic ring-opening polymerization. The influences of different pretreatment methods and addition amount of CNC on the properties of the composites were studied. It is found that the conversion rate of CL in MCPA6 / CNC composite is lower than that in pure MCPA6, and the pretreatment at 120℃ can weaken the inhibitory effect of CNC on CL polymerization. The melting and crystallization properties of the composites were studied by differential scanning calorimetry. The crystallinity of MCPA6 / CNC composites modified by CNC at 120℃ pretreatment decreases at low addition. However, with the increase of the amount of CNC, the crystallinity shows an upward trend, with higher crystallization temperature and narrower half peak width. When the mass fraction of CNC pretreated at 120℃ reaches 10%, the crystallinity increases from 50.7% of pure MCPA6 to 53.8%, the crystallization temperature is 8.4℃ higher than that of pure MCPA6, and the half peak width decreases from 9.0℃ of pure MCPA6 to 6.3℃. The results of mechanical properties test show that when the mass fraction of CNC pretreated at 120℃ is 1%, the tensile strength, flexural strength and flexural elastic modulus of MCPA6 / CNC composite are 80.2 MPa, 111.3 MPa and 2.8 GPa which are 2.2%, 14.5% and 16.7% higher than that of pure MCPA6 respectively. When the mass fraction of CNC pretreated at 120℃ is 10%, the elongation at break of composite is increased by 65.3%.

Keywords : cellulose nanocrystals ; nylon 6 ; in-situ polymerization ; composite

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51803104), 中国博士后科学基金项目 (2019M652154)

通信作者: 阚泽, 博士, 副教授, 主要研究方向为高性能聚合物加工及改性

收稿日期: 2021-04-15

引用格式: 张电子, 史豪, 张晓潭, 等. MC 尼龙 6 / 纤维素纳米晶复合材料原位制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7) : 1-7.

Zhang Dianzi, Shi Hao, Zhang Xiaotan, et al. In-situ preparation and performance of MC nylon 6 / cellulose nanocrystalline composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7) : 1-7.

纤维素是自然界中含量最丰富的有机高分子材料,是人类最宝贵的可再生资源,普遍存在于动植物中。纤维素纳米晶(CNC)是从天然纤维素中直接提取,经处理后得到具有纳米尺寸结构和良好生物相容性以及高结晶度等特性的可再生物质,应用潜力巨大,引起了科研工作者的广泛关注^[1]。CNC作为高科技材料领域一种有前途的材料,在气凝胶和水凝胶^[2-3]、粘合剂和涂料^[4]、包装材料^[5]、塑料薄膜^[6]和聚合物纳米复合材料^[7]等领域有着广泛的应用。特别是CNC作为可生物降解纳米增强材料的研究在聚合物纳米复合材料领域得到了广泛的应用^[8-11]。

MC尼龙6(MCPA6)是单体浇注尼龙的简称,是一种广泛应用的工程塑料。它是在常压下将熔融的己内酰胺(CL)用强碱性的物质作催化剂,与活化剂等助剂一起,直接注入预热到一定温度的模具中,通过碱性阴离子引发聚合而成的。与其它聚合方法得到的尼龙6(PA6)相比,MCPA6具有生产工艺简单、结晶度高、分子量大,力学强度高、耐磨损、自润滑等优点^[12]。MCPA6正逐步替代铜、铝、钢铁等多种金属材料制作输送管道、轴套、轴瓦、齿轮、滑轮、螺旋桨等。但是与金属相比,MCPA6还存在强度、弹性模量和热变形温度较低,吸水率大,尺寸稳定性较差,有一定脆性和难以承受重负荷等缺点,因而限制了它的应用范围^[13]。于是,科技工作者对MCPA6进行了各种改性研究。Li Chengjie等^[14]以聚乙二醇为固体润滑剂和增容剂,原位合成了MCPA6/石墨烯纳米复合材料。聚乙二醇的添加使PA6分子更有效地接枝到石墨烯表面,而石墨烯被剥离并均匀分布在基体中。与纯MCPA6相比,添加质量分数0.5%的石墨烯可使拉伸强度提高约12%,冲击强度提高20.6%,而添加质量分数0.7%的石墨烯可使比磨损率降低75%以上,摩擦系数降低13%。Xu Sheng等^[15]通过原位聚合制备了一系列MCPA6/二氧化硅复合材料,复合材料的拉伸强度、储能模量和缺口冲击强度均有所提高,并在二氧化硅质量分数为3%~5%时达到最大值,随着二氧化硅含量的增加,玻璃化转变温度向高温移动,二氧化硅的添加导致熔融和结晶温度以及结晶度增大。

笔者采用原位共混的方法将CNC分散到CL单体中,利用CL阴离子开环聚合制备MCPA6/CNC复合材料,研究不同含量CNC和CNC不同预处理方式对MCPA6/CNC复合材料性能的影响。

为MCPA6/CNC复合材料研究提供一定的理论依据和实验数据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CL:分析纯,德国BASF化工公司;

CNC:粒子尺寸为 $\text{Ø}7.5\text{ nm} \times 150\text{ nm}$,加拿大Cellu Force公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,上海沃凯生物有限公司;

乙基溴化镁(C1)四氢呋喃溶液:含量为 1 mol/L ,上海阿达玛斯有限公司;

双酞化内酰胺-1,6-己二胺(C20):分析纯,德国布吕格曼化工公司。

1.2 主要仪器与设备

哑铃型制样机:ZYZJ-1型,深圳市新三思材料检测有限公司;

型材制样机:XXZ-10型,承德市金建检测仪器有限公司;

缺口制样机:QYJ-1251型,深圳市新三思材料检测有限公司;

数位冲击试验机:GT-7045-MDH型,高铁科技股份有限公司;

电脑伺服万能试验机:GT-TSC-2000型,高铁科技股份有限公司;

电子鼓风干燥箱:DHG型,上海一恒科学仪器有限公司;

自制不锈钢模具:长 120 cm 型,宽 100 cm ,深 4 mm ,中间开孔,用于浇铸,模具分上、下两块用于聚合后开模;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-2500型,美国TA仪器公司。

1.3 CNC的预处理

根据阴离子聚合反应的机理,反应很容易被供质子的杂质终止,例如水分。所以实验对CNC采取了两种不同的预处理方式:(1)CNC在 80°C 烘箱中干燥 24 h ;(2)CNC在 120°C 抽真空除水 48 h 。将不同预处理CNC制备的MCPA6/CNC复合材料分别命名为MCPA6/CNC(80)和MCPA6/CNC(120)。

1.4 MCPA6/CNC复合材料试样的制备

将 200 g CL单体添加到烧瓶中,升温至反应初始温度(T_1)进行熔融,然后抽真空除水 $10\sim 20\text{ min}$ 。之后添加不同含量的预处理CNC并继

续抽真空除水 10~20 min。再添加一定量的引发剂(NaOH 或 C1)并继续抽真空除水 10~20 min。最后再添加活化剂(C20),混合均匀,抽真空 5~10 min。随后立即将预反应液迅速浇铸到已放置在烘箱中预热至聚合温度(T_{pol})的模具中,待预反应液充满模腔后,使其在 T_{pol} 下维持一段时间(t)进行聚合,然后关闭电源,随烘箱冷却至室温,脱模,即得到 MCPA6/CNC 复合材料板材,制备力学性能测试试样。聚合体系的主要工艺参数见表 1。

表 1 聚合体系的主要工艺参数

C1 物质的量 分数/%	C20 物质的量 分数/%	T_1 / ℃	T_{pol} / ℃	t / min
1.2	0.6	120	155	30

注: C1 和 C20 的用量均以 CL 单体的用量为基准。

1.5 性能测试

(1) 力学性能测试。

拉伸性能按照 GB/T 1040.2-2006 测试,测试试样为非标准试样,试样长度为 120 mm,宽度为 10 mm,夹距为 50 mm,测试速度为 10 mm/min,温度为室温测试,每组 5 个试样,测试结果取平均值。

弯曲性能按照 GB/T 9341-2008 测试,测试试样为非标准试样,试样厚度为 4 mm,长度为厚度的 20 倍以上,宽度为 10 mm。测试速度为 2 mm/min,测试温度为室温,每组 5 个试样,测试结果取平均值。

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,测试试样为非标准试样,试样长 80 mm,厚 4 mm,宽 10 mm,缺口宽 2 mm。摆锤能量为 1 J,冲击速度为 3.5 m/s,测试温度为室温,每组 5 个试样,测试结果取平均值。

(2) 转化率测试。

取少量试样磨成粉末后称重(m_{tot}),然后在索氏抽提器中用蒸馏水回流 24 h。在烘箱中干燥后,再对粉末称重(m_{pol})。由于 CL 单体在水中易于溶解,而 MCPA6 在水中不溶,因此,可根据式(1)、式(2)分别计算纯 MCPA6 和 MCPA6/CNC 复合材料中 CL 的转化率^[16],分别记为 DOC 和 DOC'。

$$\text{DOC} = \frac{m_{\text{pol}}}{m_{\text{tot}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{DOC}' = \frac{m_{\text{pol}} - m_{\text{CNC}}}{m_{\text{tot}} - m_{\text{CNC}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_{CNC} ——CNC 质量。

(3) 结晶、熔融行为测试。

取少量试样磨成粉末后在 50℃烘箱中干燥 12 h,然后称取 5~10 mg,在 N_2 保护下以 10℃/min 的升温速率升至 250℃,记录熔融曲线,保温 1 min 后,再以 10℃/min 的降温速率降至 0℃,记录结晶曲线。结晶度按式(3)、式(4)计算^[16],纯 MCPA6 和 MCPA6/CNC 复合材料试样的结晶度分别记为 X_c 和 X_c' 。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \times \frac{1}{\text{DOC}} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_c' = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \times \frac{m_{\text{tot}}}{m_{\text{tot}} - m_{\text{CNC}}} \times \frac{1}{\text{DOC}'} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ΔH_m ——试样的熔融焓;

ΔH_{100} ——试样 100% 结晶时的熔融焓,取 190 J/g^[17]。

2 结果与讨论

2.1 聚合条件的选择

根据上述方法制备复合材料,为了便于观察聚合情况,把预反应液浇铸到透明玻璃试管中。不同反应体系的预反应液黏度开始变大时间(t_{pol})的实验结果见表 2。

表 2 不同反应体系的 t_{pol}

名称	引发剂		T_1 / ℃	T_{pol} / ℃	t_{pol} / min
	物质的量 分数/%	CNC 质量 分数/%			
NaOH	0.6	0	120	120	3
NaOH	0.6	1	120	155	无变化
C1	0.6	0	120	155	14
C1	0.6	1	120	155	16
C1	1.2	1	120	155	7

注: 引发剂和 CNC 的用量均以 CL 单体的用量为基准。

采用 NaOH 作为引发剂时,浇铸到透明玻璃试管中后,纯 MCPA6 的聚合时间比较短,而添加 CNC 的体系浇铸时熔体颜色变黄,浇铸后 30 min 黏度仍没有变化,说明 CNC 对此体系有阻聚作用。Kan Ze 等^[18]研究表明,由于 NaOH、己内酰胺钠等传统引发剂使 CNC 在强碱性和高温条件下发生了剥皮反应,产生的副产物又极易与引发剂反应,因此导致 CL 阴离子开环聚合中起引发作用的氢氧化钠被消耗,从而聚合反应被终止。同时研究发现,低活性和弱碱性的新型引发剂 C1 能使 CNC 发生剥皮反应的程度大大降低,而且其副产物消耗引发剂的反应也有很大程度的减弱,使反应中的阻聚和变色现象得到明显的改善。所以,选择同样是低活性和弱碱性的引发剂 C1 进行实验,可以看到,由于 C1 的碱性较低导致 CL 聚合的时间更长,而添加 CNC 后仍然成功聚合。同时,提高 C1 的用量可减少聚合时间,

这有利于降低聚合过程中 CNC 在重力作用下的沉淀,提高 CNC 在复合材料中的分散。

2.2 转化率测试

不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料中 CL 的转化率见表 3。

项目	MCPA6	MCPA6/CNC(80)		MCPA6/CNC(120)		
CNC 质量 分数/%	0	1	3	1	3	10
转化率/%	93.0	90.2	89.2	92.9	92.0	82.0

从表 3 可以看出,经 80℃ 预处理的 CNC 对 MCPA6/CNC(80) 中的 CL 阴离子聚合具有较大影响,而且随着 CNC 含量的增加, MCPA6/CNC(80) 中 CL 的转化率呈下降趋势。经 120℃ 预处理的 CNC 虽然对 MCPA6/CNC(120) 中的 CL 阴离子聚合也有一定的影响,但较 80℃ 预处理的 CNC 要小。这说明 CNC 表面的活性羟基以及 CNC 上附着的水分对阴离子聚合仍然会产生阻聚作用。120℃ 预处理 CNC 对阴离子聚合的阻聚作用有一定的改善,主要是除去了 CNC 表面更多的水分,而且 120℃ 下 CNC 还可能发生分子内相邻羟基之间的内脱水现象,从而使得 CNC 表面的活性羟基数量减少。

对比制备的 MCPA6 和 MCPA6/CNC 复合材料试样的宏观形貌可以发现,纯 MCPA6 为白色,添加 CNC 后, MCPA6/CNC 复合材料试样颜色变黄,且随着 CNC 含量的增加,颜色逐渐加深,结合 CL 的转化率变化可知,这与 CNC 对阴离子聚合的阻聚作用有关;同时, MCPA6/CNC 复合材料试样的

正面和背面存在颜色差异,而且这种差异随着 CNC 含量的增加表现更加显著,这是由于未改性的 CNC 在 CL 中分散性差导致的。

2.3 热分析

为了分析 CNC 填充改性对 MCPA6 结晶性能的影响,对不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料进行 DSC 热分析, DSC 曲线如图 1 所示,相应数据见表 4。

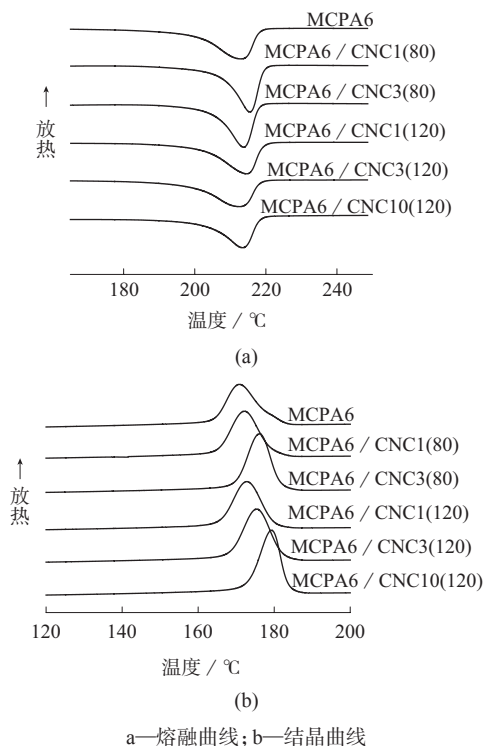


图 1 不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的 DSC 曲线

表 4 不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的结晶参数

试样编号	CNC 质量分数/%	熔点/℃	结晶温度/℃	结晶起始温度/℃	半峰宽/℃	结晶度/%
MCPA6	0	213.1	170.9	179.6	9.0	50.7
MCPA6/CNC1(80)	1	215.5	172.1	179.5	8.4	51.4
MCPA6/CNC3(80)	3	213.8	176.1	181.6	7.0	52.8
MCPA6/CNC1(120)	1	214.6	172.8	180.0	8.4	47.4
MCPA6/CNC3(120)	3	212.7	175.4	182.2	8.2	49.0
MCPA6/CNC10(120)	10	213.5	179.3	183.7	6.3	53.8

从图 1 和表 4 可以看出, MCPA6/CNC 复合材料的熔点较纯 MCPA6 变化不大。相对于纯 MCPA6, 添加 80℃ 预处理 CNC 的 MCPA6/CNC(80) 的结晶度略有增大; 添加 120℃ 预处理 CNC 后, 在低添加量下, MCPA6/CNC(120) 的结晶度有所下降, 但随着 CNC 添加量的继续增加, 结晶度呈上升趋势; 当添加 CNC 质量分数为 10% 时, MCPA6/CNC10(120) 的结晶度高于纯 MCPA6。对于结晶过程, 添加 CNC 后, MCPA6/CNC 复合材料的结晶温度均向高温偏移, 半峰宽变窄, 说明复

合材料的结晶速率均有所增加, 而且随着 CNC 含量的增加, 结晶温度更高, 半峰宽更窄。

通过上述分析认为, 在此体系中对结晶过程的影响因素不仅只有 CNC, 还与复合材料中的低聚物有关。CNC 的添加对阴离子聚合有阻碍作用, 导致体系中含有部分未聚合的单体或低聚物, 而 CNC 添加量越多, 低聚物比例越大。相比于添加 120℃ 预处理 CNC 的 MCPA6/CNC(120), 添加 80℃ 预处理 CNC 的 MCPA6/CNC(80) 中的低聚物含量更多, 由于低聚物的异相成核作用, 使得 MCPA6/

CNC(80) 的结晶度和结晶速率都有所增加。当添加质量分数 1% 和 3% 经 120℃ 预处理的 CNC 时, MCPA6/CNC(120) 的结晶度有所降低, 但结晶温度升高, 说明 CNC 对聚合物的结晶过程有抑制作用; 当添加质量分数 10% 经 120℃ 预处理的 CNC 时, 在 CNC 和低聚物的双重作用下, 聚合物的结晶度和结晶速率均明显增大。

2.4 MCPA6/CNC 复合材料的力学性能

不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的拉伸性能、弯曲性能和缺口冲击强度分别如图 2 ~ 图 4 所示。

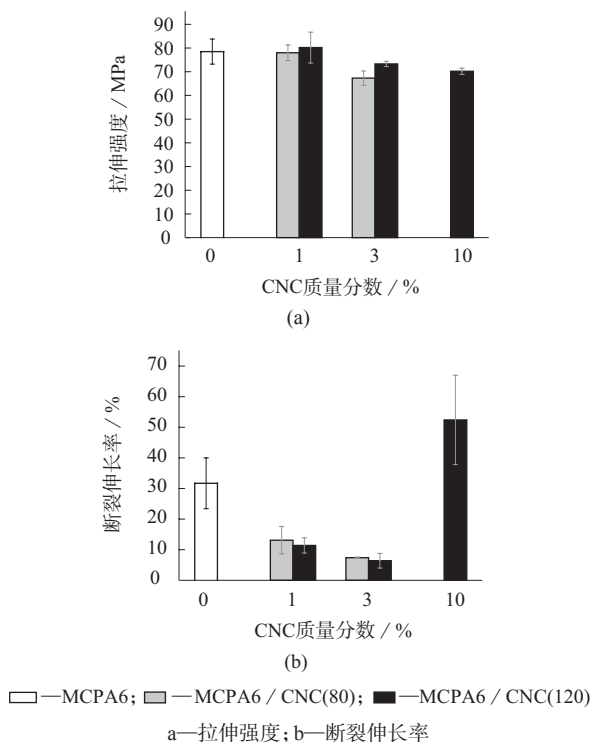


图 2 不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的拉伸性能

从图 2 可以看出, 添加 80℃ 预处理 CNC 后, MCPA6/CNC(80) 的拉伸强度和断裂伸长率均下降。当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时, MCPA6/CNC(120) 的拉伸强度为 80.2 MPa, 高于纯 MCPA6 的 78.5 MPa, 提高了 2.2%, 但是随着 CNC 含量的继续增加, 复合材料的拉伸强度有明显下降, 当添加 CNC 质量分数为 10% 时, MCPA6/CNC(120) 的拉伸强度仅为 70.2 MPa。其中原因一方面是 CNC 的添加对聚合起到阻碍作用, 体系中存在未聚合的单体或低聚物使得拉伸性能下降, 另一方面可能与 CNC 与 MCPA6 的相容性不佳有关。当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数增加到 10% 时, 断裂伸长率显著提高, 达到 52.4%, 这可能与 CNC

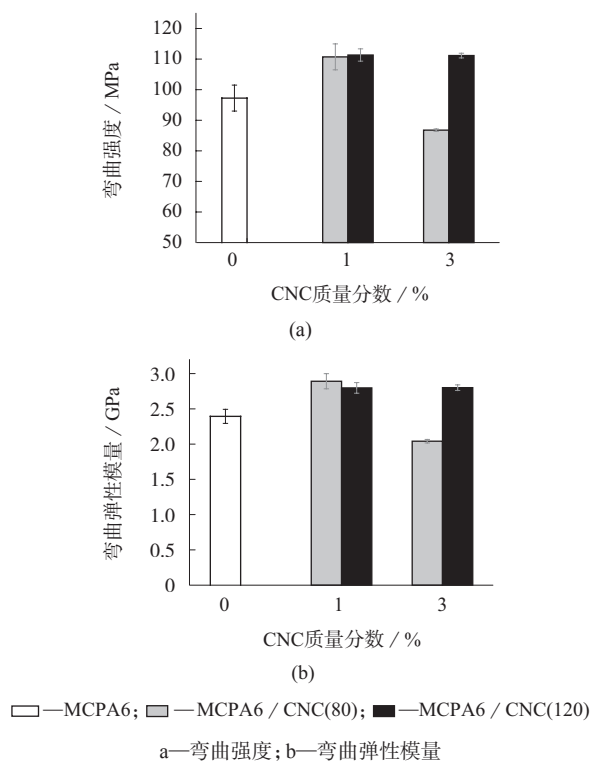


图 3 不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的弯曲性能

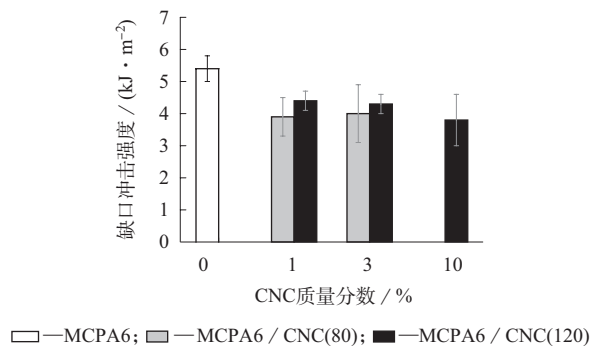


图 4 不同 CNC 含量的 MCPA6/CNC 复合材料的缺口冲击强度

在聚合物中形成了网络结构有关。从图 3 可以看出, 当添加 80℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时, MCPA6/CNC(80) 的弯曲强度和弯曲弹性模量均有显著提升, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 110.7 MPa 和 2.9 GPa, 比纯 MCPA6 的 97.2 MPa 和 2.4 GPa 分别提高了 13.9% 和 20.8%; 当添加 CNC 质量分数为 3% 时, 弯曲强度和弯曲弹性模量大幅度下降。添加 120℃ 预处理 CNC 后, MCPA6/CNC(120) 的弯曲强度和弯曲弹性模量均有所提升, 当添加 CNC 质量分数为 1% 时, MCPA6/CNC(120) 的弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到 111.3 MPa 和 2.8 GPa, 相比纯 MCPA6 分别提高了 14.5% 和 16.7%; 当添加 CNC 质量分数增加到 3% 时, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量

变化不大。说明适量添加 CNC 可以提高复合材料抵抗变形的能力。

从图 4 可以看出,添加 CNC 后,MCPA6/CNC 复合材料的缺口冲击强度明显降低,当添加 80℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时,MCPA6/CNC(80) 的缺口冲击强度为 3.9 kJ/m²,较 MCPA6 的 5.4 kJ/m² 下降了 28%,并且随着 CNC 含量的增加,复合材料的冲击强度变化不大。说明 CNC 的添加导致材料的韧性降低,脆性增大。这是由于 CNC 表面带有极性基团或者水分子,可作为 CL 阴离子聚合的终止剂,导致 MCPA6 的分子量下降,分子间的相互作用降低,吸收能量的效果减弱,导致缺口冲击强度降低。当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时,MCPA6/CNC(120) 的缺口冲击强度为 4.4 kJ/m²,高于添加 80℃ 预处理 CNC 的 MCPA6/CNC(80)。原因可能是 CNC 经 120℃ 抽真空后的含水量较 80℃ 烘箱干燥的少,且 CNC 表面极性基团有些可能已经被破坏,所以聚合程度高,对体系的缺口冲击强度影响小。

由于 CNC 对聚合过程的影响,导致体系随着 CNC 含量的增加,力学性能呈下降趋势。所以对 CNC 的改性势在必行,否则 CNC 无法发挥本身性能的优势。

3 结论

(1) 以 C1 为引发剂, C20 为活化剂, CNC 与 CL 原位聚合制备了 MCPA6/CNC 复合材料。

(2) 添加 CNC 会延长聚合时间,随着 CNC 含量增加,转化率降低,当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 10% 时,CL 的转化率从 MCPA6 的 93.0% 降低到 82.0%, CNC 经 120℃ 预处理后能减轻阻聚程度。

(3) 添加 CNC 后,随着 CNC 含量的增加,MCPA6/CNC 复合材料的结晶度呈上升趋势,结晶温度更高,半峰宽更窄,当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数达到 10% 时,MCPA6/CNC(120) 的结晶度从纯 MCPA6 的 50.7% 提高到 53.8%,结晶温度比 MCPA6 提高量 8.4℃,半峰宽从 9.0℃ 减小到 6.3℃。

(4) 纯 MCPA6 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 78.5 MPa, 97.2 MPa 和 2.4 GPa。当添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 1% 时,MCPA6/CNC(120) 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别为 80.2 MPa, 111.3 MPa 和 2.8 GPa,较纯

MCPA6 分别提高了 2.2%, 14.5% 和 16.7%; 添加 120℃ 预处理 CNC 质量分数为 10% 时,MCPA6/CNC(120) 的断裂伸长率由纯 MCPA6 的 31.7% 提高到 52.4%,提高了 65.3%。

参考文献

- [1] Trache D, Tarchoun A F, Derradji M, et al. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications[J]. *Front Chem*, 2020. doi:10.3389/fchem.2020.00392.
- [2] Xu Yi-Tao, Dai Yiling, Nguyen T D, et al. Aerogel materials with periodic structures imprinted with cellulose nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2018(8). doi:10.1039/C7NR07719J.
- [3] de France K J, Hoare T, Cranston E D. Review of hydrogels and aerogels containing nanocellulose[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29:4 609–4 631.
- [4] Kedzior S, Kiriakou M, Niinivaara E, et al. Incorporating cellulose nanocrystals into the core of polymer latex particles via polymer grafting[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7:990–996.
- [5] Sukyai P, Anongjanya P, Bunyahwuthakul N, et al. Effect of cellulose nanocrystals from sugarcane bagasse on whey protein isolate-based films[J]. *Food Research International*, 2018, 107:528–535.
- [6] Cerqueira J, Penha J, Oliveira R, et al. Production of biodegradable starch nanocomposites using cellulose nanocrystals extracted from coconut fibers[J]. *Polimeros*, 2017, 27:320–329.
- [7] Gwon J G, Cho H J, Lee D, et al. Physicochemical and mechanical properties of polypropylene-cellulose nanocrystal nanocomposites: Effects of manufacturing process and chemical grafting[J]. *BioResources*, 2018, 13(1):1 619–1 636.
- [8] Vatansever E, Arslan D, Sarul D S, et al. Effects of molecular weight and crystallizability of polylactide on the cellulose nanocrystal dispersion quality in their nanocomposites[J]. *Int J Biol Macromol*, 2020, 154:276–290.
- [9] Boujemaoui A, Sanchez C C, Engstrom J, et al. Polycaprolactone nanocomposites reinforced with cellulose nanocrystals surface-modified via covalent grafting or physisorption: A comparative study[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(40):35 305–35 318.
- [10] Zuppolini S, Maya I C, Diodato L, et al. Self-associating cellulose-graft-poly(ϵ -caprolactone) to design nanoparticles for drug release[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2020, 108. doi:10.1016/j.msec.2019.110385.
- [11] Rahimi S K, Aeinehvand R, Kim K, et al. Structure and biocompatibility of bioabsorbable nanocomposites of aliphatic-aromatic copolyester and cellulose nanocrystals[J]. *Biomacromolecules*, 2017, 18(7):2 179–2 194.
- [12] 刘光志, 李伟, 费又庆. 苧麻纤维增强原位阴离子聚合尼龙 6 复合材料的制备及性能研究[J]. *材料导报*, 2018(2):49–54.
Liu Guangzhi, Li Wei, Fei Youqing. Study on the preparation and properties of textile-ramie fiber reinforced in-situ anionic polyamide-6 composites[J]. *Materials Review*, 2018(2):49–54.

- [13] Chen Jia, Volinsky A A, He Wei. Synthesis and characterization of MC nylon / modified yttrium hydroxide nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(17).doi:10.1002/app.43356.
- [14] Li Chengjie, Xiang Meng, Ye Lin. Intercalation structure and highly enhancing tribological performance of monomer casting nylon-6 / graphene nano-composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 95:274–285.
- [15] Xu Sheng, Zhao Xiaowen, Ye Lin. Mechanical and crystalline properties of monomer casting nylon-6 / SiO₂ composites prepared via in situ polymerization[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 53(9):1 809–1 822.
- [16] Shi Hao, Xia Lijian, Guo Zonglei, et al. Manufacture and performance of textile-ramie fiber reinforced anionic polyamide 6 composites[J]. Fiber and Polymer, 2019, 20:1 705–1 715.
- [17] Cartledge H, Baillie C. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon / glass composite Part I The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases[J]. J Mater Sci, 1999, 34(20):5 099–5 111.
- [18] Kan Ze, Yang Mingbo, Yang Wei, et al. Investigation on the reactive processing of textile-ramie fiber reinforced anionic polyamide-6 composites[J]. Compos Sci Technol, 2015, 110:188–195.

投稿须知

1 稿件内容

稿件应注重科学性、实用性及时效性,要求技术新颖,论点明确,论据可靠,数据准确,文字通顺、简练。稿件内容必须真实,避免抄袭,请作者文责自负。引用他人成果时,请按《著作权法》有关规定说明出处。内容应未曾发表过或被其他出版物刊载过,且无一稿多投。

2 稿件要求

凡属于重大科技获奖的论文和重点项目资助的论文,请在来稿第一页注明名称及批准号,我刊将优先刊登。

(1) 题目、作者署名及单位。题目力求简明、醒目,反映出文章的主题,一般不超过 20 个汉字。作者姓名在题目下按序排列,不同工作单位的作者,应在姓名右上角加注阿拉伯数字序号。作者单位须写全称并注明省份、城市和邮政编码。联系人信息(包括姓名,学历或职称,主要研究方向)注在第一页下方。

(2) 摘要及关键词。论文需要同时提供中文和英文摘要,摘要以提供论文的内容梗概为目的,不加评论和补充解释,应简明、确切地论述研究目的、原理和结论,具有相对独立性。中文和英文摘要均要求采用报道性摘要类型。具体要求:中英文摘要均为一段式,内容比较具体,一般需要列举关键数据。中英文摘要内容基本一致,中文摘要以 200~300 字为宜,英文摘要可略详。关键词要求 3~8 个。

(3) 正文。正文各部分都应简洁明了。层次标题一律用阿拉伯数字连续编号,尽量减少层次;不同层次的数字之间用小圆点相隔,末位数字不加标点符号。如“1”,“1.1”等。文中量、单位及符号的使用应符合国际标准和国家标准。

(4) 图表。图表要设计合理,简单自明。每一幅图都应有图序和简短确切的图名,横纵坐标均要注明物理量及其单位,线条图要用矢量格式的图,或将 *.opg, *.dwg, *.eps 等格式的图打包压缩随投稿一起上传。表格请使用三线表,每一表格都应有表序和简短确切的表题。图表标题一律用中文表达。

(5) 参考文献。以作者亲自阅读过的主要原始文献为限,不可引用非公开出版或发表的文献,不能引用其他文章中引用的但未经核对原文的文献,要注意引用最新的文献。参考文献要有一定的数量,研究性论文至少 16 篇。参考文献的著录按文章中引用的顺序依次排列,中文参考文献要有对照英文部分(英文部分不编号)。无论中外文的作者,一律采用姓前名后的形式著录;作者不超过 3 人时可全部著录,超过 3 人时,只著录前 3 位,其后加“等”或“et al”。综述类论文的参考文献著录项目适当简化,可参见本刊相关栏目文章样式。作者对所引文献的准确性和完整性负责。

3 投稿方式

请作者登陆杂志社网站 <http://www.epa1973.net>,点击“作者投稿”后投稿。来稿请注明详细地址、电话、邮箱等信息,便于通知联系。一般一个月左右可以查询稿件审理意见,超过 3 个月未收到修改意见或回复的可自行处理。

4 注意事项

为适应我国信息化建设需要,扩大学术交流渠道,本刊已编入国内外著名数据库。稿件一经录用,将同时被数据库收录,作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意收录,请在投稿时声明,否则将视为同意。