

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.003

NCC-g-ECH 的制备及增强 EP 性能研究^{*}

巩桂芬,王培洋,兰健,王磊

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150040)

摘要: 首先用酸水解法制备纳米纤维素(NCC),通过接枝环氧氯丙烷(ECH)提高了其在环氧树脂(EP)中的分散性,将NCC-g-ECH以不同用量掺入到EP中测试其性能。结果表明,NCC-g-ECH用量为4%时,EP的冲击强度达到38 kJ/m²,弯曲强度为119.11 MPa,掺混后EP的热稳定性也得到了增强。

关键词: 纳米纤维素;环氧氯丙烷;接枝;环氧树脂

中图分类号: TQ323.5 ; TQ352.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0012-04

Preparation of NCC-g-ECH and Properties of EP Reinforced by NCC-g-ECH

Gong Guifen, Wang Peiyang, Lan Jian, Wang Lei

(School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract : Firstly, nano cellulose was prepared through acid hydrolysis method, which solubility in epoxy resin was improved by grafting epoxy chloropropane on the surface, then grafted nano cellulose with different dosages was incorporated into epoxy resin. Finally the performances of the composites were characterized. The results showed that the impact strength of the composites reached 38 kJ/m² while the content of nano cellulose was 4%, and the bending strength reached 119.11 MPa. At the same time, the thermal stability of the epoxy resin was enhanced.

Keywords : nano cellulose ; epoxy chloropropane ; grafted ; epoxy resin

纳米纤维素(NCC)也叫纤维素纳米晶须,通过强酸水解植物、细菌、动物纤维和微晶纤维素可制备出长度10~1000 nm,横截面尺寸5~20 nm,长径比为1~100的NCC^[1-3]。NCC作为一种可持续发展的纳米生物材料,与天然纤维素以及微晶纤维素相比,具有许多优良的性能,如高聚合度、高纯度、高拉伸弹性模量、高结晶度、高强度、超细结构、高透明度等^[4-7]。因此,可应用在复合材料的增强相、组织工程构架和过滤介质等方面^[8-9]。

环氧树脂(EP)作为具有优异综合性能的材料,在电子电气和航空航天等领域都得到了广泛应用^[10]。采用不同形状和尺寸的纳米材料改性EP时,由于界面结构不同,对EP的改性机理亦有所不同。早期用于改性EP的无机纳米组分主要为片层和粒状纳米材料^[11-13],这类纳米组分改性EP的机理较为明确。纳米材料独特的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应等使其具备了传统材料所不具备的诸多优点^[14-15]。笔者在NCC表面羟基上接枝环氧氯丙烷(ECH)单体,使NCC具有与EP相似的结构单元,支链舒展进入四周的溶剂介质,从而改良NCC与EP的相容性,获得韧性、强

度均得到提高的EP。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP:南通星辰合成材料有限公司;
98%浓硫酸:天津市恒兴化学试剂有限公司;
无水乙醇:天津富宇精细化工有限公司;
ECH:天津市天力化学试剂有限公司;
氢氧化钠(粒):天津市东丽区天大化学试剂厂;
二乙烯三胺:天津市致远化学试剂有限公司;
异丙醇:天津富宇精细化工有限公司;
丙酮:台山市众城化工有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热恒温水浴锅:DSY-1型,金坛市江南仪器厂;
涡旋混合器:QL861型,上海一恒科学仪器有限公司;

^{*} 国家自然科学基金项目(51372128)

联系人:巩桂芬,教授,主要从事纳米纤维素改性、锂离子电池隔膜研究

收稿日期:2015-11-09

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

电动离心分离机: 800 型, 金坛市金城国胜仪器厂;

冲击试验机: K-12 型, 承德试验机有限责任公司;

电子万能试验机: ACS-J 型, 日本岛津公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-CT0648 型, 美国 TA 仪器公司;

热重 (TG) 分析仪: 美国 Perkin Elmer 公司。

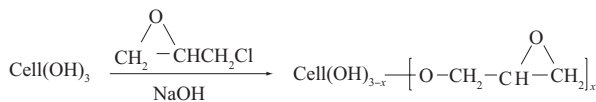
1.3 试样制备

(1) NCC 的制备。

配制浓度为 40% 的硫酸溶液, 用电子天平称量一定质量的医用脱脂棉, 撕碎置于三口瓶中, 将 40% 的硫酸倒入三口瓶中; 在 60℃ 水浴下搅拌 2 h, 超声振动 1 h, 将三口瓶中的稳定悬浮液均匀分置于三个小离心管中, 并用涡旋机震荡均匀, 在离心机中离心 10 min, 试剂分层, 将上层清液倒出, 用去离子水反复洗涤至 pH 呈中性 (pH 试纸测定), 装入透析袋中透析 2~3 d, 测定电导率稳定在一定范围内即可使用。

(2) NCC-g-ECH 的制备。

NCC 结构中含有大量羟基基团, 碱性条件下羟基中的活性氢与 ECH 发生接枝反应, 使得 NCC 长链上带有环氧基团。根据相似相容原理, 同样含有环氧基的 NCC 能较好地分散于 EP 中, 有效提高了 NCC 与 EP 基体的相容性。NCC-g-ECH 的制备原理如图 1 所示。



Cell 代表 NCC 的重复单元

图 1 NCC-g-ECH 的制备原理

制备过程如下: 取一定量透析过的 NCC 倒入三口瓶, 加入 95% 的乙醇溶液和 2% 的 NaOH 溶液; 在 65℃ 水浴下搅拌 1 h; 用针管取一定量的 ECH, 注入三口瓶, 继续搅拌 2 h; 用 70% 的异丙醇溶液反复洗涤接枝过的 NCC; 将洗好的白色沉淀倒入干净的小烧杯中干燥。

(3) EP 的共混及固化。

取适量丙酮稀释 EP, 加入研磨成粉末状的

NCC-g-ECH, 边搅拌边加入固化剂二乙烯三胺, 将混合物浇入模具中, 放入 50℃ 的烘箱中固化。

1.4 性能测试与表征

TG 测试: N₂ 环境, 初始温度为 40℃, 以 20℃ / min 的升温速率升温至 600℃。

DSC 测试: N₂ 环境, 初始温度为 40℃, 以 10℃ / min 的升温速率升温到 300℃。

冲击强度采用冲击试验机按 GB/T 1043-2008 测试。

弯曲性能采用电子万能试验机按 GB/T 1043-2008 测试, 测试速率 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 NCC 和 NCC-g-ECH 的 FTIR 分析

图 2 为 NCC 和 NCC-g-ECH 的 FTIR 谱图。在波数为 3333 cm⁻¹ 处均出现较强的吸收峰, 这是 NCC 表面的羟基, 对比发现 NCC-g-ECH 的峰较平缓, 这是因为一部分羟基与 ECH 发生接枝。NCC-g-ECH 在 896 cm⁻¹ 处出现吸收峰, 这是环氧基的伸缩振动峰。由此可以看出, NCC 上接枝了环氧基。

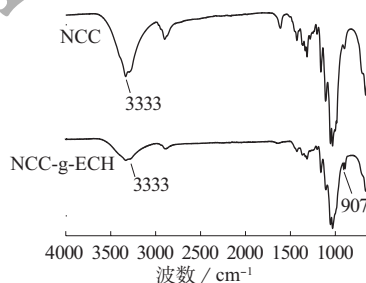


图 2 NCC 和 NCC-g-ECH 的 FTIR 谱图

2.2 NCC-g-ECH 改性 EP 的力学性能

图 3 示出 NCC-g-ECH 不同用量时改性 EP 的冲击强度。从图 3 可以看出, 随着 NCC-g-ECH 用量的增加, EP 的冲击强度逐渐增大。并且在 NCC-g-ECH 用量为 4% 时冲击强度明显升高, 达到 38 kJ / m², 是未掺混 NCC-g-ECH 时的 2 倍多, EP 的韧性得到提高。

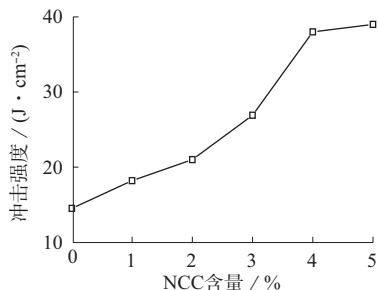


图 3 NCC-g-ECH 不同用量时改性 EP 的冲击强度

图4示出NCC-g-ECH不同用量时改性EP的弯曲强度。从图4可以看到,随着NCC-g-ECH用量的增加,EP的弯曲强度逐渐增大。并且在NCC-g-ECH用量为4%时弯曲强度迅速升高,达到119.11 MPa,是未掺混NCC-g-ECH时的3倍多。

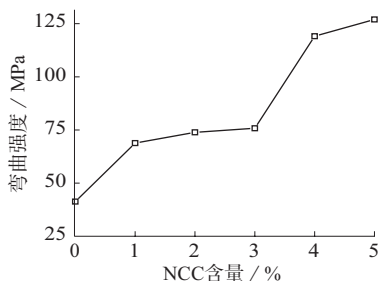


图4 NCC-g-ECH不同用量时改性EP的弯曲强度

NCC-g-ECH和EP都具有环氧基,两者的环氧基都会与固化剂二乙烯三胺发生反应,因此,加入NCC-g-ECH后固化物的力学性能比EP有所增强。

2.3 NCC-g-ECH增强EP的热性能

图5是纯EP和4% NCC-g-ECH改性EP的DSC曲线。由图5可以看出,纯EP的峰值即固化温度在57.04℃附近,而NCC-g-ECH改性EP的固化温度为56.71℃,说明掺入NCC-g-ECH后固化温度有所降低。这是由于NCC-g-ECH与固化剂之间的反应更容易进行,从而降低了最佳的固化温度。

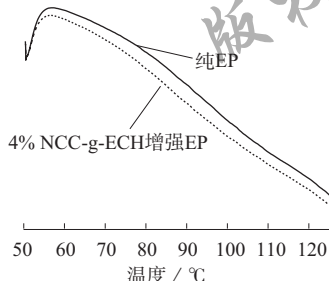


图5 纯EP和NCC-g-ECH改性EP的DSC曲线

图6是纯EP和4% NCC-g-ECH改性EP的TG曲线。从图6可以看出,纯EP在350℃左右开始分解,而NCC-g-ECH改性EP在370℃左右才开始分解,并且两者都在375~450℃区间失重速率较大。结果表明,纯EP在失重2%时的初始分解温度(T_d)为381.85℃,而掺混4% NCC-g-ECH的EP的 T_d 为384.92℃。掺混后EP的失重变小,热分解温度升高,证明该掺混EP的热稳定性变好。这是由于NCC-g-ECH的环氧基会与二乙烯三胺发生交联固化反应形成更多交联点,进一步提高了交联密度,化学键作用也在一定程度上阻碍了分子链裂解时所产生小分子的扩散和挥发。因此,掺混后的固化产

物热稳定性得到一定程度提高。

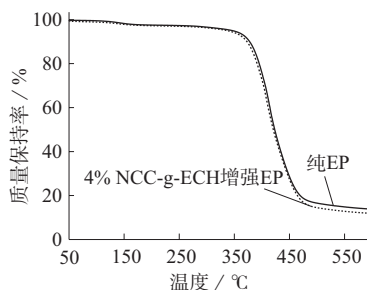


图6 纯EP和NCC-g-ECH改性EP的TG曲线

3 结论

成功制备了NCC-g-ECH,随着NCC-g-ECH掺入量的增加,改性EP的冲击强度和弯曲强度均增大,并在掺入量为4%时,力学性能迅速升高,冲击强度达到38 J/cm²,是不掺混NCC-g-ECH时的2倍多;弯曲强度达119.11 MPa,是不掺混NCC-g-ECH时的3倍多。热性能测试表明,掺混NCC-g-ECH后EP的热稳定性得到增强。

参考文献

- [1] Grunert M. Cellulose nanocrystals: Preparation, surface modification, and application in nanocomposites[D]. New York: State University of New York, 2002.
- [2] Beck-Candanedo S, Roman M, Gray D G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(2): 1048-1054.
- [3] Bondeson D, Mathew A, Oksman K. Optimization of the isolation of nanocrystal cellulose by acid hydrolysis[J]. Cellulose, 2006, 13(2): 171-180.
- [4] 卿彦. 纤维素纳米纤维研究进展[J]. 林业科学, 2012, 48(1): 145-151.
- [5] Qing Yan. Study progress on cellulose nanofibril[J]. Scientia Silvae Sinicae, 2012, 48(1): 145-151.
- [6] George J, Sreekala M S, Thomas S. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2001, 41(9): 1417-1485.
- [7] Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A N, et al. Optically transparent nanofiber paper[J]. Advanced Materials, 2009, 20: 1-4.
- [8] Lee S Y, Yang H S, Kim H J, et al. Nanocellulose reinforced PVA composite films: Effects of acid treatment and filler loading[J]. Fibers and Polymers, 2009, 10(1): 77-82.
- [9] 叶代勇. 纳米纤维素的制备[J]. 化学进展, 2007, 19(10): 1568-1575.
- [10] Ye Daiyong. Preparation of nanocellulose[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(10): 1568-1575.
- [11] 张力平, 陈国伟, 唐焕威. 纤维素微纳晶体制备复合超滤膜材料

- 的研究[J]. 北京林业大学学报, 2008, 30(4):1-6.
- Zhang Liping, Chen Guowei, Tang Huanwei. Preparation of composite ultrafiltration membrane made of cellulose micro nano crystal[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2008, 30(4):1-6.
- [10] 尹术帮, 杨杰, 刘新东, 等. 环氧树脂增韧改性方法及机理研究进展[J]. 热固性树脂, 2013, 28(4):46-52.
- Yin Shubang, Yang Jie, Liu Xindong, et al. Research advances in toughening modification methods and mechanism of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2013, 28(4):46-52.
- [11] 张明艳, 孙婷婷, 张晓虹, 等. 蒙脱土改性环氧树脂复合材料的制备及性能研究[J]. 电工技术学报, 2006, 21(4):29-34.
- Zhang Mingyan, Sun Tingting, Zhang Xiaohong, et al. Study of preparation and properties of organo-montmorillonite modified epoxy nanocomposite[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006, 21(4):29-34.
- [12] 谈晓林, 周兴平, 解孝林. 聚合物纳米复合材料韧性和破坏行为[J]. 塑料工业, 2007, 35(4):47-51.
- Tan Xiaolin, Zhou Xingping, Xie Xiaoli, et al. Toughness and fracture behaviours of polymer-matrix nano-meter composite[J]. China Plastics Industry, 2007, 35(4):47-51.
- [13] 季根忠, 刘维民, 齐陈泽, 等. 刚性粒子增韧聚合物机理研究[J]. 高分子通报, 2005(1):50-54.
- Ji Genzhong, Liu Weimin, Qi Chenze, et al. Research on the mechanism of rigid particles toughen polymer[J]. Polymer Bulletin, 2005(1):50-54.
- [14] 郑亚平, 宁冗长, 乔生儒. 环氧树脂基纳米复合材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2001, 28(3):17.
- Zheng Yaping, Ning Rongchang, Qiao Shengru. Progress of epoxy nanocomposites[J]. New Chemical Materials, 2001, 28(3):17.
- [15] Yuyama H, Yamamoto K. Effects of moisture on properties of epoxy molding compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(10):2237-2245.

全塑发动机采用 3D 打印聚酰胺

在全新前瞻性汽车全塑发动机项目 Polimotor-2 中, 将采用选择性激光烧结 (SLS) 工艺 (一种三维打印技术) 制造发动机的进气歧管部分。而在这一尖端技术的背后, 索尔维提供的 Sinterline® Technyl® 聚酰胺 6 (PA6) 粉末功不可没。该材料中含有的 40% 玻璃微珠, 能有效提高零部件的尺寸稳定性。

Polimotor-2 这个举世瞩目的汽车全塑发动机项目, 由传奇汽车工程师 Matti Holtzberg 主持设计, 旨在开发出新一代汽车全塑发动机, 并计划于 2016 年最先安装于赛车中。而索尔维正是该创新项目的主要材料技术供应商。

项目创始人 Holtzberg 评价道: “Polimotor-2 延续了 20 世纪 80 年代第一代 Polimotor 发动机的设计理念, 强调采用开创性的聚合物技术, 打破汽车的设计常规, 彻底改变汽车性能及相关制造工艺。” Holtzberg 同时还担任总部位于美国佛罗里达州西棕榈海滩的 Composite Castings 公司的总裁。

他补充说: “Polimotor-2 发动机的进气歧管最初准备沿用第一代发动机进气歧管的注塑制造工艺, 但后来我们发现用 Sinterline Technyl PA6 材料通过三维打印工艺制造出的进气歧管具有更加优异的可靠性, 完全可以经受赛车使用环境中的各种严苛考验。”

基于索尔维 Technyl 聚酰胺系列特有的树脂化学技术, Sinterline PA6 粉末材料专门应用于各种适合三维打印工艺的 PA 塑料件的制造。选择性激光烧结等三维打印工艺无须预先制作模具或原型件, 就能迅速将数字化设计转换成真正的零件, 从而大幅缩短了设计周期并减少了加工成本, 有效提高了整体生产效率。因此此类技术可显著加快产品投放整车和零部件制造市场的速度。

激光烧结工艺通过高精度激光扫描仪来施加能量, 逐层对 Sinterline Technyl PA6 粉末进行熔合, 最终形成功能出色

的三维立体零部件, 并具有极强的力学性能和耐热性能。由于是逐层连续打印的方式, 激光烧结工艺还能轻易实现内部结构和功能要求均很复杂的零部件。

索尔维工程塑料 Sinterline 项目总监 Dominique Giannotta 表示: “作为首款专为选择性激光烧结工艺设计的 PA6 粉末, Sinterline 系列材料能实现各种前卫设计, 同时制成的部件性能可与 PA 注塑成型件相媲美, 这无疑将三维打印技术又向前推进了一大步。而这一尖端技术在 Polimotor-2 发动机中得到了应用验证, 这也是对索尔维工程塑料多年来坚持积极创新的有力证明, 同时彰显出这种先进材料在攻克商业化汽车与赛车设计难题方面的巨大潜力。”

汽车进气歧管是实现气流在发动机进气口和气缸之间均匀分布的加压结构部件。Polimotor-2 发动机的进气歧管与目前已经工业化生产的、采用 PA 材料注塑成型的传统汽车进气歧管类似: 壁厚为 2~3 mm, 能经受 0.2~0.4 MPa 的正压。

采用 Sinterline Technyl PA6 粉末打印而成的零部件在传统金属涡轮增压发动机中热辐射高温下亦表现出稳定的性能。需要说明的一点是: 由于 Polimotor-2 发动机的主要零部件均由低导热塑料制成, 因此其进气歧管周围的温度相对较低, 一般为 66~93℃。

极具创新意义的 Polimotor-2 项目致力于开发一款全塑料的顶置双凸轮四缸发动机, 质量为 63~67 kg, 较典型的传统汽车发动机减轻约 41 kg。除目前已成功应用的进气歧管以外, 索尔维的先进聚合物技术还将应用于这一开创性项目中数十个其他零部件, 包括水泵、油泵、进水口/出水口、节流阀体、油轨等高性能配件。其他用于该项目的索尔维聚合物包括 Amodel® 聚邻苯二甲酰胺、KetaSpire® 聚醚醚铜、AvaSpire® 聚芳酮醚、Radel® 聚苯砜、Ryton® 聚苯硫醚以及 Tecnoflon® VPL 含氟弹性体。

(塑新网)