

分子筛增强增韧 MC 尼龙的研究

杨柳青^{1,2}, 窦 涛^{1,3*}, 吕志平¹, 屈 玲¹, 闫子春¹

(1. 太原理工大学精细化工研究所, 太原 030024; 2. 扬州大学化学化工学院, 扬州 275002;
3. 石油大学 CNPC 催化重点实验室, 北京 102200)

摘要:简介了 MC 尼龙作为工程塑料的优缺点, 提出了对其在实际应用中的改性要求, 以无机刚性粒子改性聚合物机理为背景, 结合分子筛独特的结构特点及其当前在聚合物中的应用, 并根据实验实践, 首次提出了分子筛增强增韧 MC 尼龙一系列的模型及机理, 并展望了分子筛改性整个聚合物体系的美好前景。

关键词:分子筛; MC 尼龙; 增强增韧

引言

MC 尼龙, 又称单体浇铸尼龙, 英文名称为 Monomer Casting Nylon, 是采用碱催化聚合法使己内酰胺、直接在模具内聚合成型, 聚合和成型同时完成。MC 尼龙作为一种通用工程塑料, 因它具有聚合温度低、工艺简单、结晶度高、分子量大、机械强度高、耐磨耗、自润滑、减震消音、耐油脂、耐化学药品、使用温度范围较宽等独特性能而在各机械行业广泛应用, 它可以替代铜等有色金属及其合金, 达到以塑代钢的目的, 在国民经济建设中发挥着重要的作用。

但是, 在实际应用中, 作为一种塑料与铜、铝等金属材料相比, 强度模量较低, 难以承受重载荷; 在长期使用过程中受热、紫外线、空气中的氧等的影响, 逐渐发生老化, 特别是由于酰胺基能与水分子形成氢键, 具有较大的吸水性, 造成产品尺寸的稳定性差, 物理机械性能下降等缺点。针对这一情况, 人们利用 MC 尼龙制造工艺的特点对其进行了各种物理及化学改性研究^[1]。诸如添加玻璃纤维、矿物粉或润滑剂等, 以提高刚性、硬度和耐热性, 并改进形状尺寸稳定性降低磨擦系数; 通过嵌段、接枝共聚等降低结晶度, 提高冲击韧性。但传统的改性剂及方法都只能改善 MC 尼龙某一方面的性能, 并在一定程度上以削弱别的性能为代价。例如添加矿物粉在增韧的同时, 经常使强度降低; 玻纤增强时又通常使韧性降低; 而添加、接枝共聚弹性体增韧往往是以牺牲材料宝贵的刚性、尺寸稳定性、耐热性为代价的。所以有必要将各种改性剂复合或寻找一种改性剂, 提高 MC 尼龙的综合性能。鉴于分子筛特殊的结构特点, 结合当前其在聚合物中的应用, 本文对分子筛在改性 MC 尼龙时的作用进行了阐述。

1 分子筛简介

分子筛(也叫沸石分子筛)是一类由 SiO_4 和 AlO_4 四面体通过氧桥连接而成的具有高度有序晶体结构的硅铝酸盐, 如与其他无机材料(如炭黑、白炭黑、 CaCO_3 等)相比不仅具有均匀可调的粒度, 可以改性的表面(由于硅羟基的存在); 而最独特的是它具有规整的晶体结构、空阔可调的孔道体系、较大的比表面积; 同时晶内有较大的仓库场和极性作用, 以及表面上存在可流动的、能被交换的补偿阳离子。正是由于分子筛结构的多元与可调性决定了其种类的多样性, 从各种不同的角度可将分子筛分为不同的种类。如按孔径的大小可将分子筛分为三类: 第一类为微孔晶体材料(孔径 $< 2\text{nm}$), 如 4A、X、Y 等传统沸石; 第二类为上世纪 90 年代以来发现的 MCM-41、SBA-1、SBA-2 等介孔材料(孔径在 $2\text{-}50\text{nm}$ 之间); 第三类为孔径

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476060; 50273025);

作者简介:杨柳青(1980-), 女, 硕士研究生, 主要从事无机刚性粒子改性 MC 尼龙的研究;

* 通讯联系人, 联系电话: 0351-6010550 转 7

大于 50nm 的大孔材料。按孔道的维数可分为:一维孔道结构分子筛,如方沸石、MCM-41 等;二维孔道结构沸石,如丝光沸石等;三维的有 4A、X、Y 型等沸石。由于纳米分子筛具有巨大的比表面积,更加丰富的表面羟基等独特的物理化学性质,所以按照粒度大小又可将分子筛分为常规分子筛(平均粒径 $>100\text{nm}$)和纳米分子筛(平均粒径 $<100\text{nm}$)。而且随着对沸石分子筛合成机理的研究,以及纳米技术的快速发展,新型的分子筛不断问世。作为一种无机材料,分子筛结构的独特性和种类的多样化提供了其作为聚合物改性剂的一些基础和应用前景。

2 从 MC 尼龙的聚合工艺及改性要求看分子筛改性 MC 尼龙的可能性和实现途径

MC 尼龙的制备是典型的本体聚合过程,是将原料 ϵ -己内酰胺,在碱性催化剂及活化剂的条件下,直接浇铸到模具之中,聚合、结晶、固化而制成。此种方法如图 1 所示:

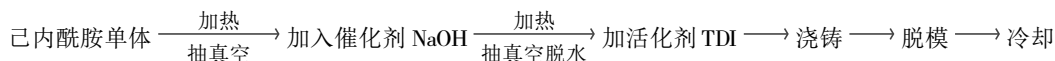


图 1 MC 尼龙的生产工艺流程简图

Figure 1 The production technology of MC nylon

常用的催化剂有^[1]:金属钠或其氢化物油剂、醇钠、氢氧化钠、碳酸钠等。常用的活化剂为各种异氰酸酯、氨基甲酸酯衍生物、碳酸酯、磺酸酯等。作者在实验中为采用氢氧化钠催化剂,活性剂则采用甲苯二异氰酸酯(TDI-100)。由于 MC 尼龙其特殊的边聚合边成型的工艺,其合成过程中各种反应条件的变化对制品形态与性能将产生很大的影响。这种碱催化聚合反应的特点是:(1)己内酰胺在强碱性试剂的存在下加热聚合,反应必须在无水条件下进行。反应即使有副产物如水、醇等的生成,必须借助于沸腾、惰性气体或减压等方法除去。在进行聚合反应时,有时结果不能重复,甚至不能聚合,最主要的原因就是微量杂质或水分没有除尽;(2)催化剂的用量主要影响聚合反应速度。用量增加,将会加快聚合反应速度,而对生成聚合体的分子量影响较不显著。但在碱量过多的情况下,往往会使产品易于老化变黄,并且在反应过程中发生热降解;(3)助催化剂用量控制了聚合物的分子量,用量增加,不仅加快聚合反应速度,而且会显著降低聚合物的分子量,从而会影响到产品的机械强度;(4)成型浇铸温度(即浇铸时的起始物料温度)。随着催化剂、活化剂的用量及种类的不同而不同。具体要根据实际操作条件和设备模具条件进行摸索和调整。如果浇铸温度过高,则倾向产生缩孔和孔道;起始温度过低,例如 120°C 以下,则由于瞬时分离出来的聚合物在单体中的不完全溶解,结果造成微孔。

由于己内酰胺的阴离子开环聚合反应的特性,在对其进行改性时,无论添加何种填料一般应满足下列 4 项基本要求:(1)无阻聚(含有自由水、羟基、羧基等)的组分,在 220°C 下不分解;(2)粒径在 $10\mu\text{m}$ 以下,且有较均匀的分布;(3)密度尽量与己内酰胺的熔体密度接近;(4)与熔体的亲和力较强,不出现分离现象。

工业生产的常规分子筛的平均粒径在 $3\sim 5\mu\text{m}$ 之间,如经激光粒度仪测定工业级 4A 型分子筛的平均粒径为 $4.58\mu\text{m}$, 13X 型分子筛为 $3.97\mu\text{m}$,且两者的粒径分布较窄,可见其粒径及粒径分布均满足条件(2)。工业级的 4A 或 13X 的堆密度为 $6.7\sim 7.3\text{g}/\text{cm}^3$,而己内酰胺 70°C 熔体的密度为 $1.023\text{g}/\text{cm}^3$,两者密度相差不大。分子筛由于其表面的硅羟基和晶内库仑场的存在使其与极性聚合物相界面有较好的相容性,在实验过程中通过搅拌将 4A 分子筛均匀地分散在己内酰胺熔体中,停止搅拌,保温 1h,不发生明显的分层现象,说明其与熔体的亲和力较强。由上述分析可知分子筛能较好地满足后三个条件。但由于分子筛表面丰富的硅羟基和骨架上阳离子的存在,使其与水的亲和力也非常强,在其表面和晶孔内附有大量的自由水,如果将分子筛不加任何处理添加进去,无疑会阻聚。所以使用前要将分子筛在 550°C 焙烧数小时,充分除去其表面和晶孔内的附着水分,并且焙烧后立即使用。作者在实验中发现,经过处理的 4A 分子筛在己内酰胺中的含量高达 30% 时都不影响聚合。但为了防止残余的微量水分的影响,有必要采取特殊的工艺流程,保证分子筛的加入不会阻聚。经过实验摸索探讨,为了把原料单体己内酰胺、分子筛

中所含的微量水分以及氢氧化钠反应时生成的水去除干净, 可将单体按适当比例分成两份, 一份加入催化剂, 一份加入分子筛, 加热到一定温度, 同时抽真空脱水, 然后混料, 加入活性剂, 引发浇铸聚合(如图 2 所示)。

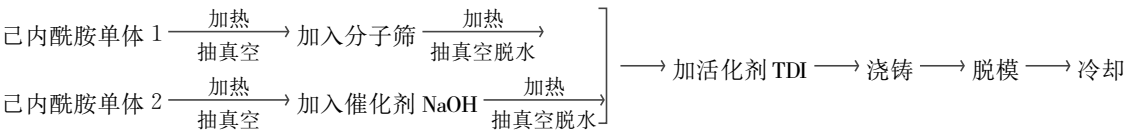


图 2 分子筛改性 MC 尼龙的工艺流程简图
Figure 2 The production technology of MC nylon modified by zeolites

3 分子筛改性铸型尼龙

3.1 增强增韧

MC 尼龙的增韧补强可分为弹性体增韧改性、嵌段共聚增韧改性以及非弹性体增韧改性^[2]。前两种方法已被证实是行之有效的方法, 但往往会降低材料的刚性、尺寸稳定性和耐热性, 而且成本较高。非弹性体增韧又可分为刚性有机粒子增韧改性和刚性无机粒子改性。分子筛即属于刚性无机粒子的范畴, 它无可置疑地可以提高制品的刚性、硬度, 它会不会损害制品的韧性甚至强度呢? 非弹性体增韧机理认为: 只要无机粒子的粒径合适, 而且粒子与树脂基体结合紧密, 即界面粘结良好, 刚性无机粒子也可产生增韧补强效果。分子筛表面丰富的硅羟基和晶内较大的库仑场, 使它可以通过氢键作用和电场-偶极作用与极性的己内酰胺单体及其聚合物基体间形成较强的界面结合力, 从而达到综合的改性效果。由于分子筛结构的多元化, 用分子筛改性 MC 尼龙的具体实施方法也多种多样, 现分别讨论如下:

3.1.1 分子筛作为成核剂加入(含量<1%)-成核剂增韧增强 结晶高聚物的球晶结构对高聚物的冲击强度影响很大^[3], 如果在缓慢冷却和退火的过程中生成了大的球晶的话, 那么高聚物的冲击强度就要显著下降。因此, 在有些结晶性高聚物成形过程中加入成核剂, 使它生成微晶而不生成球晶, 以提高高聚物的冲击强度。MC 尼龙在聚合成型时, 加入晶核试剂的作用就是使聚合物球晶微细、均匀^[1]。MC 尼龙通常使用的晶核剂有酞菁蓝和炭黑, 其粒径控制在 10 μm 以内, 含量在 1% 以下。而传统的分子筛如 4A、X、Y 型的平均粒径为 3~5 μm , 应该成为良好的成核剂, 作者的实验结果也证明了这一想法, 当 4A 型分子筛的添加含量在 1% 以下时, 材料的冲击强度和拉伸强度都有较大的提高, 如表 1 所示。

表 1 分子筛用量(<1%)对 MC 尼龙机械性能的影响

Table 1 Effect of different content (<1%) of 4A zeolite on the mechanical properties of MC nylon

分子筛用量/(%) (wt)	0	0.01	0.03	0.05	0.08	0.1
冲击强度(缺口)/(J·m ⁻¹)	32.0	36.1	38.8	46.1	42.0	30.2
拉伸强度/MPa	91.5	93.2	97.25	102.3	97.4	93.6

注: 拉伸强度按 GB1040-79 执行, 仪器精度: 0.5 KN; 冲击强度按 GB1043-79 执行。仪器精度: 0.1 kg·cm。

3.1.2 分子筛作为活性刚性无机填料加入(含量>1%)—无机刚性粒子填料增强增韧 由于分子筛本身结构复杂性和种类的繁多, 作为无机填料, 不同的分子筛有不同的改性效果。即使是同种分子筛由于用于不同的聚合物体系, 也会得到不同的结果。如阳范文等^[4]采用天然沸石 FS-1 填充聚丙烯, 当将未改性的 FS-1 与聚丙烯共混时, 填充体系的冲击强度下降而拉伸强度增加。通过浓硫酸、硬脂酸酯偶联剂改性过的 FS-1 添加到聚合物基体中时, 材料的冲击强度, 拉伸强度和弯曲强度同时都有了较大的提高。陈南春等^[5]将未改性的天然红辉沸石填充到聚丙烯中, 增强了拉伸强度而略微降低了冲击强度和弯曲强度。另外还可以将分子表面进行改性, 使其与聚合物基体间有更强的结合力, 从而达到良好的增强补韧效果。已报道的有硫醇、硅烷偶联剂^[6]、钛酸酯偶联剂、硬脂酸^[4]等高分子量的脂肪酸。表 2、3 分别为未改性的 4A 分子筛和经过硅烷偶联剂 KH-550 改性后的 4A 分子筛对 MC 尼龙机械性能的影响。可见

未改性的 4A 分子筛在很大范围内能够保强保韧,而改性后的分子筛在提高基体抗冲强度的同时,使基体的拉伸强度有所降低。

表 2 未改性的分子筛用量对 MC 尼龙机械性能的影响

Table 2 Effect of different content of unmodified 4A zeolite on the mechanical properties of MC nylon

未改性的 4A 分子筛用量/%(wt)	0	4	6	8	10	20	30
冲击强度(缺口)/(J·m ⁻¹)	32.0	31.8	32.0	39.4	21.6	20.2	21.0
拉伸强度/MPa	91.5	93.2	101.7	93.2	97.0	91.8	82.4

表 3 改性的 4A 分子筛用量对 MC 尼龙机械性能的影响

Table 3 Effect of different content of modified 4A zeolite on the mechanical properties of MC nylon

硅烷偶联剂改性的 4A 分子筛用量/%(wt)	0	2.5	5	7.5	10
冲击强度(缺口)/(J·m ⁻¹)	32.0	39.2	60.5	111.1	30.5
拉伸强度/MPa	91.5	92.4	89.6	60.2	86.5

袁小芳等^[7]利用分子筛表面丰富的硅羟基对其进行 TDI (甲苯二异氰酸酯)接枝改性(如图 3、4 所示),图 5 中曲线 2 是 TDI 改性的 4A 分子筛并经甲苯多次洗涤后所做的 FTIR 谱图,与曲线 1 对比(未改性的 4A 分子筛),除了存在原有的骨架吸收峰外,还在 1647cm⁻¹、1554cm⁻¹ 处存在氨基甲酸酯的吸收峰,在 2280cm⁻¹ 处存在 -NCO 的吸收峰。这些均表明了 TDI 与 4A 分子筛表面上的 Si-OH 基确实发生了反应,TDI 确实接枝到了 4A 分子筛上。经过这样改性的分子筛又可以直接作为 MC 尼龙浇铸过程中的助催化剂,即改善了分子筛与聚合物间的相容性,又无需加入第三种改性剂。还有就是由于分子筛骨架中流动的能被交换的补偿阳离子^[8],使有机阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵等)也可能作为一种改性剂。

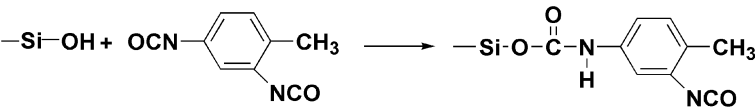
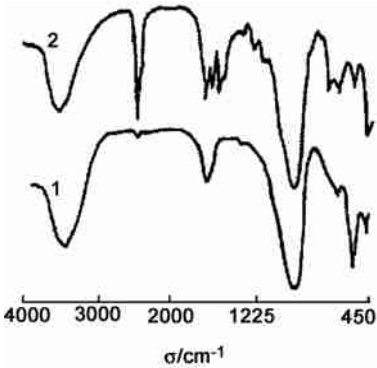


图 3 TDI 改性分子筛的机理

Figure 3 The mechanism of zeolites modified by TDI

3.1.3 M41S 类介孔分子筛的特殊用法-穿孔剥离增强增韧 屈玲等^[9]将 MCM-41 填 76 充在 MC 尼龙中,由复合材料的 XRD 衍射图谱(如图 5 所示)看出,MCM-41 的 100 面尖锐的衍射峰已完全消失,表明 MCM-41 原有的六方有序结构在聚合过程中已被破坏。并对复合材料进行 SEM 扫描测试,发现分散相 MCM-41 的尺寸从原来的 15.8μm 减小到聚合后的 200nm(如图 6 所示),说明 MCM-41 被充分剥离成超微结构单元并均匀分散 MC 尼龙的基体中。经力学性能测试,当添加量为 2.5% 时,效果最好,其冲击强度(缺口)为 7.15kJ/m²,拉伸强度为 91.12MPa。与纯样相比,拉伸强度(纯样:91.48MPa)几乎保持不变,而缺口冲击强度(纯样:4.57)提高了 64.1%。之所以会出现这一特殊的现象主要归结于 MCM-41 分子筛无定型孔壁的水热不稳定性。MCM-41 与己内酰胺单体熔融液共混时,己内酰胺单体进入到其孔道内,当在 160℃ 左右用助催化剂引发聚合时,由于聚合放热和体系粘度激增,使整个聚合体系内部温度压力剧增,致使 MCM-41 分子筛亚稳定的孔壁剥离崩塌成超微碎屑而均匀分散在聚合物基体中,从而形成了一种特殊的“穿孔剥离分子筛”增韧补强机理和途径。



1—改性前; 2—改性后

图 4 4A 分子筛的红外谱图

Figure 4 The IR spectra of 4A zeolite

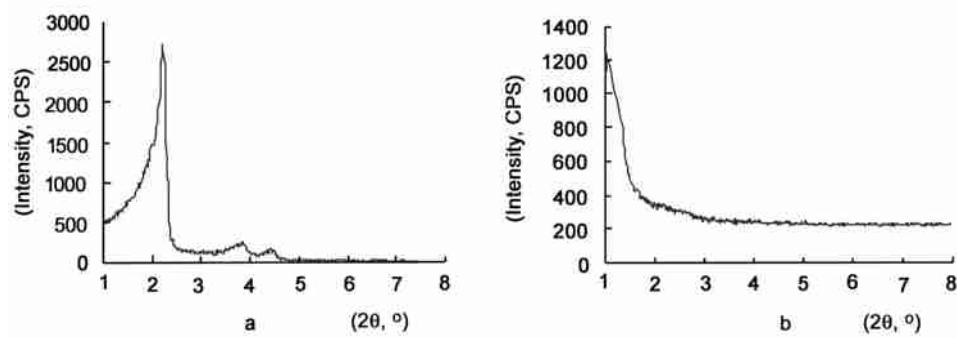


图 5 a: MCM-41 的 XRD 衍射图谱; b: 剥离型 MCM-41/MC 尼龙复合材料的 XRD 衍射图谱

Figure 5 a: The XRD spectra of MCM-41 b: The XRD spectra of peeling MCM-41/MC nylon composite

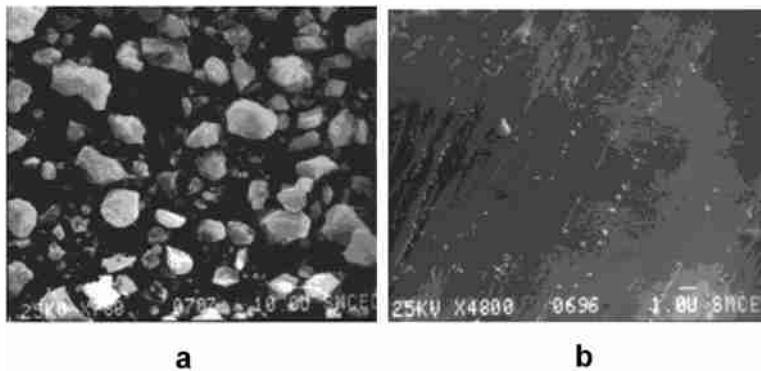


图 6 a: MCM-41 的扫描电镜照片 b: 剥离型 MCM-41/MC 尼龙复合材料的扫描电镜照片

Figure 6 a: The SEM observation of MCM-41 b: The SEM observation of peeling MCM-41/MC nylon composite

3.1.4 利用分子筛的孔道效应-弹性体载分子筛增强增韧 未改性分子筛由于其表面的硅羟基和晶内库仑场的存在使其与极性聚合物相界面有较好的相容性;表面改性后的分子筛利用其改性剂的亲油端可以与聚合物相界面达到良好的浸润性。然而分子筛结构的最大特点是具有均匀可调的孔道及容量较大的晶穴。如何利用这些孔道、晶穴使分子筛与聚合物相更加牢固地结合,是分子筛作为刚性无机粒子改性剂的最大亮点。主要的方法之一就是使某些单体在分子筛孔道内进行原位穿孔聚合,然后再将这种分子筛/聚合物主客体杂化材料(有关此杂化材料的报道见表 4)接枝或嵌段共聚在铸型尼龙中,这样就相当于将分子筛“套”在聚合物链上,而且由于分子筛孔道的多维性,还可能起到一定交联作用。这样,分子筛不但利用比表面能、表面硅羟基,和骨架极性与聚合物相界面进行结合,而且通过分子链嫁接在聚合物链上,与聚合物更加牢固地结合,不仅可以大幅度提高 MC 尼龙的韧性和强度,还可不牺牲制品的刚性、硬度和耐热性。另外一方法就是选择合适的单体形成上述杂化材料,再将此材料作为弹性体填充到 MC 尼龙中,同时增强增韧。这也开辟了刚性微粒与橡胶弹性体微粒同时增强增韧聚合物的又一新途径。

3.1.5 纳米分子筛的特殊增强增韧机理 纳米分子筛是指粒径在 1~100nm 之间的分子筛。随着人们对分子筛合成机理的深入研究,相继实现了各种不同类型分子筛的纳米化。王亚军等^[18]详细综述了纳米沸石合成的现状。这里之所以将纳米分子筛单独作为一节来进行阐述,是因为作为刚性无机粒子改性剂,纳米分子筛除了具有上述常规分子筛的特点以外,还具有纳米粒子特殊的表面效应、体积效应、量子尺寸效应、及宏观量子隧道效应。由于纳米分子筛的表面积大、表面能高、表面硅羟基丰富,与 MC 尼龙基体的粘接强度高,在外力的作用下,粒子易产生更多的微裂纹而不脱粘,从而吸收更多的能量;此外,在纳米分子筛的晶界区,由于扩散系数大且存在大量的短程快速扩散途径,受外界冲击时,粒子之间可以通过晶界区的快速扩散产生相对滑动,使初发的微裂纹迅速弥合,从而提高材料的强度和韧性,达到增强补韧的目的^[19]。另外纳米分子筛添加到聚合物中还有以下三方面的作用:(1)耐老化性:纳米粒子本身具有大颗粒材料不具备的特殊光学性能,普通存在“蓝移”现象,即光吸收带移向短波方向。把它添加在材料中,能够吸收紫外、反射红外,对材料起到屏蔽作用,达到抗紫外老化和热老化的目的;(2)稳定性:利用

纳米粒子的逾渗作用,深入到高聚物不饱和键附近并与不饱和键电子云发生一定作用,从而提高高聚物的热稳定性、光稳定性和化学稳定性;(3) 刚性、硬度和表面光洁度:由于纳米粒子粒径小、比表面积大,纳米粒子容易渗入高聚物大分子链,并与之相容、吸附和键合,使高聚物变得更致密,从而提高高聚物的刚性、硬度和表面光洁度。利用纳米粒子的逾渗作用,深入到高聚物不饱和键附近并与不饱和键电子云发生一定作用,从而提高高聚物的热稳定性、光稳定性和化学稳定性。

表 4 分子筛/聚合物主客体杂化材料实例
Table 4 Examples of zeolites/polymer host-guest hybrid polymer materials

客体单体	无机主体	引发剂	参考文献
苯胺	MCM-41	自由基	10
苯胺	Y 型沸石	氧化-还原	11
苯乙烯	13X 沸石	自由基	12
甲基丙烯酸甲酯	MCM-41	自由基	13
甲基丙烯酸甲酯	沸石, β 沸石	自由基	14
乙烯醚	HY 沸石	阳离子	15
乙烯	MCM-41	茂金属	16
乙烯醚	MCM-41	阳离子	17
N-乙烯基吡唑	MCM-41	阳离子	17

虽然纳米分子筛比常规分子筛改性 MC 尼龙有很大的优越性,但也存在着一些问题,一是目前尚未实现纳米分子筛生产的工业化;二是能否将纳米分子筛在高粘、高温的热熔体中进行均匀分散是能否达到理想改性目的关键所在。

3.2 分子筛在增强增韧的同时还可以改善 MC 尼龙其它性能

分子筛作为辅助改性剂改善聚合物的其他性能时有报道。这些改性的机理同样也适用于 MC 尼龙。

3.2.1 耐阻燃性 kocsis^[20]、Bressan^[21]、Lee 等^[22]相继把未改性的分子筛或经离子交换改性的分子筛(如 A、X、Y 型沸石等)添加到聚苯乙烯、聚碳酸酯等热塑性树脂中,以分子筛的稀释抑烟作用与其他阻燃剂相协同不仅达到了良好的阻燃效果,而且克服了只用传统阻燃剂毒性高的缺点,使聚合物在高温下使用时能保持稳定的机械性能。韦平等^[23]证实了在高温下,分子筛可作为膨胀阻燃体系的催化剂,能促进体系的交联和成炭,从而使体系的阻燃行为得到改善。作者在实验中发现用未改性的 4A、13X 改性的 MC 尼龙的耐热性要优于同含量的纳米碳酸钙(硬脂酸改性),图 7 为它们改性 MC 尼龙后的热重曲线(在空气气氛下进行测定)比较图。表 5 为由图 7 读出的各种填料改性 MC 尼龙后的热失重起始温度,分别添加 5%(wt)的 4A

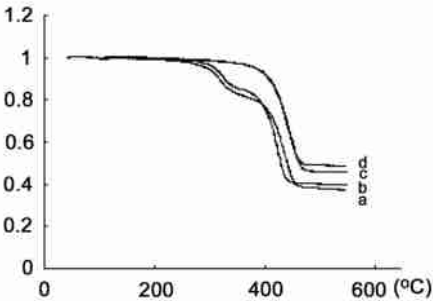


图 7 无机填料/MC 尼龙复合材料的 TG 图
a: 纯样 b: CaCO₃-5% c: 13X-5% d: 4A-5%
Figure 7 The TG curves of inorganic rigid fillers /MC nylon composite
a: pure MC nylon b: CaCO₃-5% c: 13X-5% d: 4A-5%

和 13X 型分子筛,将 MC 尼龙的热失重起始温度提高了将近 100℃,而碳酸钙只提高了十几度。而且从图 7 还可以看到,纯 MC 尼龙和碳酸钙改性 MC 尼龙的 TG 曲线都有一明显转折,据有关文献^[24]报道,在氮气气氛中,纯尼龙的降解应该是一步降解,在空气气氛中由于氧化交联为两步降解。可见,分子筛的加入,可以改变 MC 尼龙的有氧降解历程,从而大大提高了 MC 尼龙的热失重起始温度,提高了 MC 尼龙的耐热性。

表 5 热失重起始温度比较
Table 5 Comparing of the beginning temperature of weight loss

无机填料	纯 MC 尼龙	CaCO ₃ -5%	13X-5%	4A-5%
热失重起始温度/℃	296	316	394	394

3.2.2 防老化 Kaufman^[25]将镁型、钙型、以及镁钙、钠钙型沸石作为生胶稳定剂的一组分，混入未硫化的橡胶中。沸石的孔腔结构将较小的聚合物链诱捕在其内，防止了由光、氧引起的老化作用，提高了生胶的保存期限。

另外由于分子筛为白色，对有害的紫外光也起到一定的反射作用。

3.2.3 抗潮耐磨 Anelli^[26]将孔径为 3-4A 的分子筛添加到光纤的塑料包层中，利用分子筛的吸水干燥性，降低了电缆最内层区域的相对湿度，从而防止了光纤与包层的分离。Ogata 等^[27]将补强纤维、2~5% (wt)的分子筛、0.8% (wt)~2.0% (wt)的锑白、0.2 (wt)~1% (wt)的聚合物、润滑剂及粘合剂加入到耐磨材料中，这种耐磨材料可以降低刹车噪音，更突出的一点是这种材料可以用于刹车垫板和刹车衬里因受潮而引起的蠕变噪音。

MC 尼龙在使用时与空气中的水分接触，由于酰胺基团的存在易吸水分解，大大降低制品的力学性能。如果将分子筛添加进去，可以预见，作为无机粒子，分子筛不但会阻隔空气中的水分进入聚合物基体中，而且会将水分吸附进气孔腔内，从而在一定程度上防止 MC 尼龙制品的水解老化，保持其优良的物理机械性能，并且可以提高材料的耐磨性。

4 结语

综上所述，由于分子筛特殊的结构特点，作为无机刚性粒子，它可以在保强保韧甚至提高强度韧性的前提下提高 MC 尼龙的硬度、耐磨、耐热及防老化等性能，使其在改性 MC 尼龙时具有其它无机材料无可比拟的优越性。用此种改性方法生产的铸型尼龙可制成轴套或齿轮，一方面随着制品表面硬度和耐磨性的提高可以提高制品的 *pV* 值；另一方面尼龙等工程塑料的导热性不好，摩擦生成的热易于积蓄，而分子筛的改性可以大大提高其耐热性能，不仅可以延长制品的使用时间，而且可以提高制品使用的外部环境温度，延长使用寿命。

在作者的探索性实验实践中，分子筛作为无机填料的优异性初见端倪，从而有必要从基体、各类分子筛的具体结构、分子筛与基体的相界面出发，系统地分析研究分子筛改性聚合物体系。作者相信，通过理论分析，选择合适的聚合物基体与适当的分子筛相匹配，并且利用分子筛的独特结构，开发多种途径实现分子筛与聚合物的结合，将为人类的生活提供更多的性能优异的新材料。

参考文献：

[1] 王有槐,王新华,朱培.铸型尼龙实用技术.北京:中国石化出版社,1994; 69~84.
[2] 李昕,黄力强,邱庆文.中国塑料,2001,15(2); 16~18.
[3] 何曼君,陈维孝,董西侠.高分子物理.上海:复旦大学出版社,1998;315.
[4] 阳范文,赵耀明,刘红阳.塑料工业,2000,28(4);19~20.
[5] 陈南春,余石金.中国非金属矿业导刊,2002,2;13~15.
[6] Abdelhamid S, Safia H. Chem Mater, 2001, 13(10); 3151~3168.
[7] 袁小芳,吕志平,等.太原理工大学学报,2002,33(6); 660~662.
[8] 李颖,佟钰,等.沈阳建筑工程学院学报,1999,15(3); 247~250.
[9] 屈玲.分子筛/聚合物纳米复合材料的制备\纳米相结构及性能的探索性研究.2003,太原理工大学,硕士毕业论文;38~52.
[10] Wu C G, Bein T. Chem Mater, 1994, 6(8); 1109~1112
[11] Enzel P, Bein T. J Phys Chem, 1989, 93; 6270~6272
[12] Frisch H L, Mark J E. Chem Mater, 1996, 8(8); 1735~1738
[13] Moller K, Bein T, Fischer R X. Chem Mater, 1998, 10(7); 2950~2963.
[15] Graeser A, Spange S. Chem Mater, 1998, 10(7); 1814~1819.
[16] Lehmus P, Rieger B. Science, 1999, 285; 2081~2082.
[17] Spange S, Zimmermann Y, Graser A. Chem Mater, 1999, 11(11); 3245~3251.
[18] 王亚军,唐顺,王星东.石油化工,2002,31(3); 217~223.
[19] 胡圣飞,徐声钧,李纯清.塑料,1998,4; 13~16.

当前科技在迅猛发展,作为发展载体的名词必须作相应的配合,而有规范的流通更是相辅相成的条件,为此我国首部高分子命名原则的制定,是具有一定意义的。本书的出版对高分子化学命名进行了规范化和系统化,为广大从事高分子研究工作的科技人员的交流提供了方便。与国际通用命名原则接轨,有利于与国外进行学术交流。我们注意到,国际上规模最大的化学情报期刊——美国化学文摘基本上采用 IUPAC 的结构基础命名法体系。同时高分子化学作为基础学科,已成为继无机化学、有机化学、分析化学、生物化学和结构化学之后又一大化学门类。且聚合物数量大,应用广,品种多,已渗透到每一个科学技术领域和部门之中,因此高分子命名的规范化对于许多相关行业与领域的人士也是具有很强的实用性的。

参考文献:

- [1] 张中岳.光明日报科技周刊,1999,6,22.
当时张中岳针对社会上将毒物“二噁英(Dioxane)”滥称为“二噁英”的不规范现象进行了评述并提出应纠正的意见,但据悉因为人们对科技名词严肃化的无知而且电子字库中未列入之故,至今该文收效颇低。
- [2] IUPAC Organic Division, Commission on Nomenclature of Organic Chemistry: Nomenclature of Organic Chemistry Section A B C D E F G H, 1979 Edition Pergamon Pressd Ed, 1979 年科学技术出版社中译本。
- [3] 丘坤元,张中岳,高分子通报,1992,4,193.
- [4] 张中岳,丘坤元.高分子通报,2001,2,69.

(上接第 87 页)

- [20] Kocsis, et al. USP 4464504, 1984—08—07.
- [21] Bressan, et al. USP 5149735, 1992—09—22.
- [22] Lee, et al. USP 5952408, 1999—09—14.
- [23] 韦平,王建祺.高分子材料科学与工程,2002,18(5);124~127.
- [24] 朱诚身,张西林.高分子学报,1995,2;141~146
- [25] Kaufman. USP 6080805, 2000—06—27.
- [26] Anelli, et al. USP 6205276, 2001—03—20.
- [27] Ogata, et al. USP 6447917, 2002—09—12.

Investigation of MC Nylon Reinforced and Toughened by Zeolites

YANG Liu-qing^{1,2}, DOU Tao^{1,3 *} LV Zhi-ping¹, QU Ling¹, YAN Zi-chun¹
(¹Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; ²Yongzhou University, Yongzhou 225002, China;
³ University of Petroleum, Beijing 102200, China)

Abstract: In this paper, the advantage and disadvantage of MC nylon as one type of engineering plastics were briefly introduced and the aim of modification of which in practical applications was discussed. Based on modified mechanism of rigid inorganic particles on polymer, with the special structure characteristics of zeolites and its now applications in polymer, a series of model and mechanism of MC nylon reinforced and toughened by zeolites were firstly proposed. In addition, the prospect of polymers modified by zeolites were outlined.

Key words: Zeolites ; MC nylon; Reinforced and toughened