

低挥发份聚甲醛的制备及其性能研究

胡朝辉^{1,2*}, 张广发^{1,2}, 李武斌^{1,2}, 杨艳兵^{1,2}, 乔方方^{1,2}, 韩元培^{1,2}

(1. 开封龙宇化工有限公司, 河南 开封 475200;

2. 开封市聚甲醛基新材料重点实验室, 河南 开封 475200)

摘要:研究了聚甲醛制备过程中引发剂质量分数、物料配比及反应温度等对聚甲醛中低分子甲醛的影响,并最终制备出低挥发份聚甲醛。研究表明,在反应温度为 89℃、引发剂质量分数为 50 μg/g 时,聚甲醛 GM 最低,同时,采用引发剂与二氧五环先期进行聚合,能够有效降低聚甲醛中的小分子甲醛,提升聚甲醛的热分解温度,此时,聚甲醛性能比研究前具有明显提升,拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度分别达到 61.3、90.3、6.71 MPa;聚甲醛 GM 为 78 μg/g,能够满足汽车等行业对于低挥发份聚甲醛的要求。同时,封端剂及封端剂用量对聚甲醛的 GM 具有较大影响,当封端剂质量分数为 1 300 μg/g 时,活性中心及不稳定末端基基本达到完全钝化的目的。

关键词:低挥发份;聚甲醛;三氟化硼;三聚甲醛;二氧五环

中图分类号:TQ316.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)01-0154-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.01.032

Preparation and properties of POM with lower volatile matters

HU Zhao-hui^{1,2*}, ZHANG Guang-fa^{1,2}, LI Wu-bin^{1,2}, YANG Yan-bing^{1,2},
QIAO Fang-fang^{1,2}, HAN Yuan-pei^{1,2}

(1. Kaifeng Longyu Chemical Co., Ltd., Kaifeng 475200, China;

2. Kaifeng Key Laboratory of POM-based New Materials, Kaifeng 475200, China)

Abstract: Polyoxymethylene (POM) with lower volatile matters is prepared and the effects of the mass content of initiator, the ratio of raw materials and reaction temperature on low molecular formaldehyde in prepared POM are investigated. It is shown that the content of low molecular formaldehyde in prepared POM can reach the minimum when reaction temperature is set at 89℃ and the content of initiator is 50 μg·g⁻¹. Meanwhile, the pre-polymerization between initiator and dioxolane can reduce effectively the content of low molecular formaldehyde in prepared POM and enhance the decomposition temperature of POM. Through these improvements, POM performance improves significantly, and the tensile strength, notched impact strength and flexural strength of samples are 61.3 MPa, 90.3 MPa and 6.71 MPa respectively. The content of low molecular formaldehyde is as low as 78 μg·g⁻¹, which can meet the requirements from the automotive and other industries. It is found that the type and dosage amount of blocking agent has a great impact on the content of low molecular formaldehyde in POM. The active center and the unstable terminal group are completely passivated when the dosage amount of blocking agent is 1 300 μg·g⁻¹.

Key words: low volatile matters; polyoxymethylene; boron trifluoride; trioxymethylene; dioxolane

聚甲醛作为一种没有支链的高结晶度、高熔点、高强度的工程塑料,具有优异的自润滑性、耐磨性和耐化学药品性,在汽车门把手、安全带卡扣、转动齿轮、电子电器等方面得到越来越多的应用^[1-3],但是由于聚合产生的聚甲醛树脂中的一部分分子末端由于是半缩醛基或甲酰基,对热极不稳定^[4],在现有高分子材料中热稳定性较差,在挤出造粒或成型加工时易分解产生甲醛,不仅存在环境问题,而且产生的甲醛易被氧化形成甲酸,成型加工时易产生气泡或银纹,发生质量问题^[5-8]。

2005年,国外先进聚甲醛生产厂商先后推出了一系列低 VOC 聚甲醛产品,而国内由于聚甲醛产业起步较晚,甲醛气味问题一直是制约国内产品在高端市场无法有效拓展的原因之一^[9-11]。为进一步缩小国内聚甲醛产品与国外先进厂家技术及产品的差距,笔者从聚合反应入手,研究不同反应条件及钝化

处理等对聚甲醛裂解产生甲醛的影响,以期降低聚甲醛中小分子挥发份含量,提升聚甲醛的热稳定性,使其在汽车等高端领域打破国外厂商垄断,促进国内聚甲醛产业向高端化发展,减少由于聚甲醛裂解产生甲醛对于环境的污染。聚甲醛中低挥发份以游离甲醛为主,因此降低聚甲醛中低挥发份主要措施是抑制甲醛的产生^[12-14]。聚甲醛 GM 值是表征聚甲醛中游离甲醛质量分数的主要参数^[15],通过对聚甲醛中甲醛产生的机理及过程分析,确定了最佳的聚甲醛生产工艺参数和反应条件,减少了甲醛的产生和聚甲醛的裂解。

1 实验部分

1.1 原材料

三聚甲醛,开封龙宇化工有限公司生产;二氧五环,开封龙宇化工有限公司生产;甲缩醛,安徽省绩

收稿日期:2018-05-04;修回日期:2018-11-06

作者简介:胡朝辉(1985-),男,本科,工程师,主要从事聚甲醛生产及研究工作,通讯联系人,hchhere@163.com。

溪三明精细化工有限公司生产;三氟化硼,巴斯夫股份公司生产。

1.2 实验设备

捏合机,S15型,栗本铁工所株式会社生产;精密烘箱, DN4101C型,日本雅马拓公司生产;电子天平, CPA2245型,德国赛多利斯集团生产;高压反应釜, PARR4767型,美国PARR公司生产;注塑机, ENGEL VICTORY 80T型,奥地利恩格尔机械集团生产;冲击测试试验仪, QTM1000型,深圳三思纵横科技股份有限公司生产;万能材料试验机, CMT4304型,珠海市三思泰捷电气设备有限公司生产;鼓风机干燥箱, PH050A型,上海一恒科技仪器有限公司生产。

1.3 样品制备

三聚甲醛与甲缩醛充分混合均匀后,通入三氟化硼与二氧五环混合所形成的预聚体中混合,然后将混合物料放入捏合机,在90℃条件下进行聚合反应制备聚甲醛。

1.4 测试与表征

按照 GB/T 1043—2008、GB/T 1040—2006、GB/T 9341—2000 分别测试材料的拉伸性能、弯曲性能及冲击性能。

GM的测定方法:准确称取5 g POM放入熔融指数测定仪料筒内,置于熔融指数测定仪底部,组装完成集气瓶装置,观察蠕动泵继续抽气,转速固定在400 r/min左右,而且保证吸收瓶内一直有气泡产生,吸收瓶水位大约在70%~80%,以吸收甲醛气。抽气结束,将吸收瓶内甲醛水溶液转移至500 mL容量瓶内,并加水至刻度,振荡摇匀,得到待测溶液。各取5 mL待测溶液于2个25 mL比色管中,然后加水稀释到25 mL刻度线,并分别加入2.5 mL显色剂,摇匀后置于(60±2)℃水浴锅中保温15 min,结束后冷却至室温,用1 cm比色皿于波长414 nm处测其吸光度A,GM的计算式为:

$$GM = (K \times A \times 500) / (5 \times m)$$

其中: m 为聚甲醛质量,g; K 为标准曲线的系数; A 为样品测定的吸光度值。

2 结果分析

2.1 反应温度对聚甲醛GM值的影响

在各种物料相同、其他反应条件不变的情况下,反应温度对聚甲醛GM的影响如图1所示。

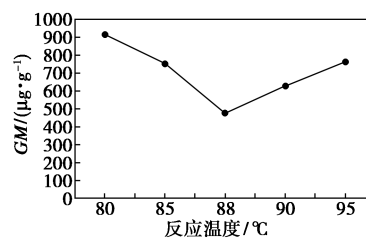


图1 反应温度对聚甲醛GM的影响

从图1可以看出,随着反应温度的升高,聚甲醛GM随之降低,当反应温度为80℃时,聚甲醛GM为912 μg/g;反应温度升至88℃时,聚甲醛GM为475 μg/g;当反应温度超过88℃时,聚甲醛GM随着反应温度升高有升高的趋势。这主要是因为,在反应温度较低时,引发剂活性较低,造成不能参加反应的小分子过多,而反应单体主要为三聚甲醛,在此条件下,三聚甲醛出现解聚而生成甲醛,造成GM较高;随着反应温度的升高,引发剂活性随之升高,不参加反应的三聚甲醛单体减少,从而降低了甲醛的产生;但当反应温度超过90℃时,分子运动剧烈,副产物产生较多,较高分子质量的聚甲醛分子链容易发生裂解,从而生成小分子,引起聚甲醛GM值升高,同时,反应温度过高时,副产物对引发剂活性具有抑制作用,活性变低。因此,反应温度控制在88℃时有利于聚甲醛产品中甲醛分子的产生,降低聚甲醛的GM。

2.2 引发剂质量分数对聚甲醛GM的影响

引发剂质量分数对聚甲醛GM的影响如图2所示。

(上接第153页)

[11] Dou Y, Liao T, Ma Z, et al. Graphene-like holey Co₃O₄ nanosheets as a highly efficient catalyst for oxygen evolution reaction[J]. *Nano Energy*, 2016, 30: 267-275.

[12] Lu X, Zhao C. Electrodeposition of hierarchically structured three-dimensional nickel-iron electrodes for efficient oxygen evolution at high current densities[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 6616.

[13] Chen Y, Hu J, Diao H, et al. Facile preparation of ultrathin Co₃O₄/nanocarbon composites with greatly improved surface activity as a highly efficient oxygen evolution reaction catalyst[J]. *Chemistry*, 2017, 23(16): 4010-4016.

[14] Wang W, Kuai L, Cao W, et al. Mass-production of mesoporous Mn-Co₂O₄ spinels with manganese(IV)- and cobalt(II)-rich surfaces for superior bifunctional oxygen electrocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(47): 14977-14981.

[15] Xu L, Jiang Q, Xiao Z, et al. Plasma-engraved Co₃O₄ nanosheets with oxygen vacancies and high surface area for the oxygen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2016, 55(17): 5277-5281.

[16] Wang H Y, Huang S F, Chen H Y, et al. In operando identification of geometrical-site-dependent water oxidation activity of spinel Co₃O₄[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(1): 36-39. ■

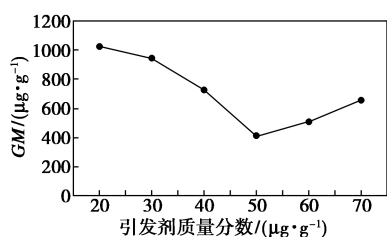


图 2 引发剂质量分数对聚甲醛 GM 的影响

由图 2 可以看出,当引发剂质量分数为 20 μg/g 时,聚甲醛的 GM 值为 1 026 μg/g,随着引发剂质量分数的增加,聚甲醛的 GM 值随之减小,当引发剂质量分数为 50 μg/g 时,聚甲醛的 GM 值为 410 μg/g,当引发剂质量分数超过 50 μg/g 时,聚甲醛的 GM 值又出现上升趋势。原因是当引发剂质量分数不足时,引发剂不足以引发全部反应单体参与聚合反应,导致没有参加反应的单体出现解聚现象,从而引起甲醛质量分数增加;当引发剂质量分数过大时,活性中心过多,反应热聚集,引起聚甲醛发生裂解现象,部分分子链裂解成为甲醛单体,引起聚甲醛的 GM 值升高。

2.3 二氧五环质量分数及添加方式对聚甲醛 GM 的影响

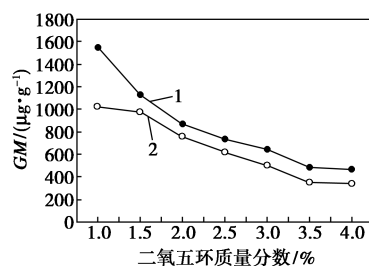
利用三聚甲醛与二氧五环共聚制备聚甲醛,由于二氧五环与三聚甲醛相比,反应活性较低,反应速率相差较大,特别是二氧五环中 C—C 键含量较多,对聚甲醛的热稳定性具有较大影响,研究了 2 种不同二氧五环添加方式及不同质量分数对聚甲醛 GM 的影响。

添加方式 1:二氧五环与三聚甲醛充分混合,然后加入引发剂三氟化硼(BF₃)在捏合机中进行引发聚合。

添加方式 2:先将引发剂三氟化硼(BF₃)加入到二氧五环单体中,形成活性种,然后加入到三聚甲醛单体中,在捏合机中进行引发聚合。

不同二氧五环添加方式及质量分数对聚甲醛 GM 的影响如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着二氧五环质量分数的增加,聚甲醛的 GM 随之降低,当二氧五环质量分数达到 3.5% 之后,聚甲醛的 GM 值趋于平稳。这主要是由于随着二氧五环质量分数的增大,缩醛转移化的结果,平均分布在大分子链上的 C—C 键增加,导致大分子两端不稳定的集团减少,得到的产物热稳定性较好,降低了聚甲醛分子链裂解,抑制了由于裂解产生的甲醛单体。同时,采用二氧五环添加方式 2



1—添加方式 1 的 GM 值;2—添加方式 2 的 GM 值

图 3 不同二氧五环添加方式及质量分数对聚甲醛 GM 的影响

制备的聚甲醛 GM 比添加方式 1 制备的聚甲醛 GM 明显减少,主要是由于二氧五环与三聚甲醛相比,分子质量较大,反应活性较低,采用添加方式 1 时,二氧五环参与聚合反应不充分,大量 C—C 键以游离方式存在,并没有参与聚合反应,导致整体热稳定性不足,从而引起 GM 偏高。

2.4 封端剂对聚甲醛 GM 的影响

聚甲醛聚合反应属于典型的阳离子聚合反应,当采用引发剂三氟化硼时,其反应机理主要是三氟化硼与水反应形成阳离子活性中心,然后引发单体进行聚合反应,反应后阳离子活性中心一直存在,造成大分子链极不稳定。同时,聚合产生的聚甲醛树脂中的一部分分子末端由于是半缩醛基或者甲酰基,对热极不稳定,因此,必须对引发剂形成的活性中心进行钝化处理和在不稳定的半缩醛基或者甲酰基进行封端处理,笔者采用化学方法对聚甲醛不稳定末端基进行封端和钝化处理反应活性中心,主要采用的化学试剂为三乙基胺(TEA),封端剂质量分数对聚甲醛 GM 的影响如图 4 所示。

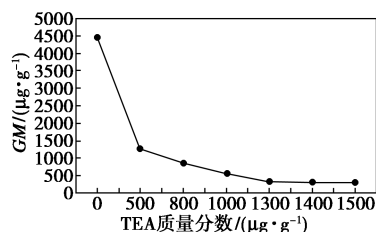


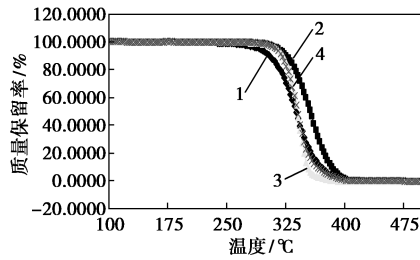
图 4 TEA 质量分数对聚甲醛 GM 的影响

由图 4 可以看出,随着 TEA 质量分数的增加,聚甲醛 GM 随之减少,当 TEA 质量分数超过 1 300 μg/g 之后,聚甲醛 GM 下降趋势减缓,主要是因为在此条件下,活性中心及不稳定末端基基本被钝化反应完毕,由于 TEA 最终还要排放回收回去,其用量也不宜太高。

2.5 热分解温度

工艺优化前后的聚甲醛热失重曲线如图 5

所示。



1—1#样品;2—2#样品;3—3#样品;3—4#样品

图5 样品的热失重曲线分析

从图5中可以看出,1#~4#样品的热分解温度分别为289、314、309、312℃,2#样品的初始热分解温度最高,此时聚甲醛的制备条件为:反应温度为89.2℃,引发剂三氟化硼质量分数为50 μg/g,二氧五环质量分数为3.5%,采用添加方式2进行样品制备。聚甲醛热分解温度比工艺优化之前的289℃高25℃。

3 产品性能分析

前面所述聚甲醛均为未添加任何助剂情况下,各种反应条件及反应物配比对聚甲醛GM的影响,聚合反应是影响聚甲醛性能的基础,但是各种助剂对聚甲醛也有重要影响,聚甲醛常用助剂包含润滑剂、抗氧化剂、甲醛吸收剂等,通过添加相同助剂,考察了聚甲醛反应条件优化前后性能及GM,结果如表1所示。

表1 反应条件优化前后制备的聚甲醛性能对比表

检测项目	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	断裂标称应变/%	缺口冲击强度/MPa	GM/(μg·g ⁻¹)
优化前	59.8	85.6	25.3	6.19	78
优化后	63.3	90.3	32.8	6.71	289

由表1可以看出,制备的聚甲醛力学性能各项指标均比优化前有较大提升,特别是GM由289 μg/g下降到78 μg/g,能够满足国内汽车等行业面对环保及健康意识越来越高的用户需求。

4 结论

(1)采用二氧五环与引发剂先期发生聚合反应,能够降低聚甲醛中小分子的产生,提高聚甲醛的热稳定性,在反应温度为89℃,引发剂质量分数为50 μg/g时,聚合反应达到最优,此时,制备的聚甲醛性能最稳定,特别是低挥发份质量分数最低。

(2)封端剂质量分数对聚甲醛的GM具有较大影响,当封端剂质量分数达到1300 μg/g之后,聚甲醛基本完成封端剂活性中心钝化要求。

(3)工艺条件优化后,最终制备的聚甲醛GM为78 μg/g,能够满足国内相关行业对于低挥发份聚甲醛的产品要求。

参考文献

- [1] Uthaman R N, Pandurangan A, Majeed S S M A. Blends of polyacetal and ethylene-octene elastomer: Mechanical, dynamic mechanical and morphological properties [J]. *Journal of Polymer Research*, 2007, 14(6): 441-447.
- [2] Ignatova M. Synthesis of copolymer brushes endowed with adhesion to stainless steel surfaces and antibacterial properties by controlled nitroxide-mediated radical polymerization [J]. *Langmuir*, 2004, 20(24): 10718-10726.
- [3] 申宏鹏, 孟永智, 方伟, 等. 煤基共聚甲醛增韧改性研究 [J]. *工程塑料应用*, 2013, 41(11): 35-38.
- [4] Celik F E, Kim T J, Bell A T. Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 270(1): 185-195.
- [5] Burger J, Siebert M, Strofer E, et al. Poly(oxyethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: Properties, synthesis and purification concepts [J]. *Fuel*, 2010, 89(11): 3315-3319.
- [6] 李朝艳. 煤研石增韧聚甲醛树脂的研究 [J]. *天然气化工*, 2014, (6): 21-24.
- [7] 钱志强. 聚甲醛的增强、耐磨及增韧改性技术的研究与开发 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- [8] 吴保章, 王彦辉, 李豪, 等. 膨胀蛭石填充聚甲醛复合材料的制备与性能 [J]. *化学研究*, 2017, 28(2): 236-240.
- [9] 卢波, 邹光继, 季君晖, 等. 聚甲醛/水镁石纤维复合材料的制备与表征 [J]. *合成树脂及塑料*, 2015, 32(5): 32-35.
- [10] Echhard S, Hans H, Sergej B. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: US, 7671240 [P]. 2010-03-02.
- [11] Burger J, Strofer E, Hasse H. Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxyethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(39): 12751-12761.
- [12] 曲敏杰, 张金东, 马春, 等. 聚氨酯/纳米二氧化硅/POM 复合材料的研究, *塑料工业*, 2011, 39(4): 58-61.
- [13] 凌绳, 王秀芳, 吴友平. 聚合物材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [14] 龙春光, 吴茵, 华煜煜. 聚甲醛多元复合材料的力学性能和承载能力 [J]. *功能材料*, 2005, 36(5): 684-686.
- [15] 蔡菁菁, 张明非, 蔡绪福. 弹性体和刚性粒子对聚甲醛的增韧改性研究 [J]. *中国塑料*, 2012, 26(8): 26-30. ■