

聚合反应对共聚甲醛不稳定末端基的影响研究

张广发^{1,2}

(1.开封龙宇化工有限公司,开封 475200;2.开封市聚甲醛基新材料重点实验室,开封 475200)

摘 要 研究了聚甲醛生产过程中的反应温度、引发剂三氟化硼用量、反应物配合比、反应物二氧五环添加方式及聚合方式等对聚甲醛不稳定末端基(HO)的影响,研究表明,在反应温度为 89℃,引发剂用量为 50×10^{-6} ,采用引发剂与二氧五环单体先期聚合条件下,不稳定末端基含量最低,为 0.86%,此时聚甲醛的热稳定性最好,初始热分解温度为 314℃,二氧五环的加入,能够有效地提高聚甲醛分子链的热稳定性,减少不稳定末端基,聚甲醛不稳定末端基对聚甲醛的热分解温度具有较大影响,随着不稳定末端基的升高,聚甲醛的热分解温度随之降低,热稳定性下降;经过对反应条件研究优化后,聚甲醛的热分解温度比原先提高了 25℃。

关键词 聚甲醛,不稳定末端基,二氧五环,热分解温度,三氟化硼

Influence of reaction condition on the unstable end group of POM

Zhang Guangfa^{1,2}

(1.Kaifeng Long Yu Chemical Co.,Ltd.,Kaifeng 475200;

2.The Key Laboratory of Polyformaldehyde Materials In Kaifeng,Kaifeng 475200)

Abstract The effect of reaction temperature, the dosage of initiator BF_3 , reactant ratio, DOX addition method and polymerization method on POM unstable end group were studied. The results showed that the reaction temperature was 89℃, the amount of initiator was 50×10^{-6} , the prepolymerization with initiator and DOX monomer was carried, unstable end groups were the lowest of 0.86%. At this time, POM had the best thermal stability, the initial decomposition temperature was 314℃. Through adding DOX, can effectively improve the thermal stability of high POM molecule chain, reduced unstable end groups.

Key words POM, unstable end group, DOX, decomposition temperature, BF_3

聚甲醛(POM)由于其优异的机械性质、耐化学药品性及滑动性,且易于加工,作为代表性的工程塑料在电气、电子部件和机动车部件等领域被广泛应用^[1-3],聚甲醛按照聚合单体不同分为共聚甲醛和均聚甲醛,共聚甲醛以环状聚合体和环状缩甲醛为原料,均聚甲醛以甲醛或其环状聚合物为原料,在催化剂的作用下进行引发聚合而制得^[4-5]。聚甲醛作为一种没有侧链、高结晶性的线型聚合物,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,在挤出造粒或者成型加工时易分解产生甲醛^[6],不仅在环境上有问题,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者银纹,发生品质问题^[7-8]。随着汽车、电子等工业的发展,对聚甲醛产品物理机械性能的要求越来越高,对相关易挥发分排放的要求更是未来不可

忽视的因素,国外先进厂商在本世纪先后推出了系列低挥发性有机化合物(VOC)聚甲醛新产品^[9-11],而聚甲醛 VOC 的排放高低,一方面取决于热稳定剂、抗氧化剂等助剂行业的进展,更重要的是在聚合反应阶段的优化控制,聚合反应阶段产生的原料情况更具有基础及决定性意义,因此控制聚甲醛不稳定末端基的产生或者数量对聚甲醛整个行业具有较大意义^[12-14]。我国研究如何控制聚甲醛不稳定末端基(HO)主要集中在后处理抑制 HO 的分解,而从源头聚合反应阶段开始控制 HO 产生的原因及机理很少进行研究^[15-18],本研究基于 HO 初始反应阶段产生的原因,优化聚合反应条件,以期从聚合反应阶段减少 HO 的产生,从而扩大聚甲醛的应用范围,减少由于聚甲醛裂解产生的甲醛对环境的污染^[19-20]。研究了反应温度、引发剂用量等聚合反应

条件及不同单体之间的不同聚合方式对聚甲醛 HO 的影响,通过优化反应条件及聚合方式,降低了聚甲醛产品中的 HO,提升了聚甲醛热性能。

1 实验部分

1.1 材料

三聚甲醛、二氧五环,开封龙宇化工有限公司;甲缩醛,安徽省绩溪三明精细化工有限公司;三氟化硼,巴斯夫股份公司。

1.2 设备

捏合机(S15 型),栗本铁工所株式会社;精密烘箱(DN4101C 型),日本雅马拓公司;电子天平(CPA2245 型),德国赛多利斯集团;熔融指数测定仪(MP600 型),锡莱亚太拉斯有限公司;高压反应釜(PARR4767 型),美国 PARR 公司;热重分析仪(TGA,TA Q500 型),美国 TA 仪器公司。

1.3 样品的制备

称取三聚甲醛 5kg 与甲缩醛 7.5g 充分混合均匀后,通入三氟化硼 0.25g 与二氧五环 175g 混合所形成的预聚体中混合,然后将混合物料采用捏合机(S15 型,栗本铁工所株式会社)90℃ 条件下进行聚合反应,即制得聚甲醛。根据 HO 含量分别为 2.01% (wt, 质量分数,下同)、0.86%、1.53%、1.02%,制得的聚甲醛分别记为 1[#] 样品、2[#] 样品、3[#] 样品、4[#] 样品。

1.4 样品的测试

熔体质量流动速率(MFR)按照 GB/T 3682—2000 标准,采用熔融指数测定仪(MP600 型,锡莱亚太拉斯有限公司)对样品进行测试。热分解温度按照 GB/T 27761—2011 方法,采用热重分析仪(TGA,TA Q500 型,美国 TA 仪器公司)对样品进行热重测试。

HO 的测试:采用高压反应釜(PARR4767 型,美国 PARR 公司)对样品进行测试,分析样品在高温高压条件下,末端基先和氨水溶液反应生产甲醛物质,然后甲醛再和亚硫酸钠作用生成氢氧化钠,生成的氢氧化钠用盐酸进行滴定分析,以确定 HO 的最终含量。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响

聚甲醛粉料的 HO 含量在挤出过程会分解成甲醛或甲醛的聚合物,造成聚甲醛产品性能不稳定,

同时,造成聚甲醛产品中游离甲醛过多,从而影响到下游切粒和客户的使用,特别是在环保要求越来越高时,游离甲醛含量更是一项重要指标。反应温度对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响见图 1。从图可以看出,反应刚开始时随着反应温度的升高,HO 含量(见图中 A 谱线)呈降低态势,在反应温度为 89℃,引发剂(三氟化硼)用量为 50×10^{-6} 条件下,HO 含量最低为 0.86% (wt, 质量分数,下同),此时,聚甲醛的热稳定性最好;在反应温度超过 90℃ 条件下,HO 含量呈增长态势,这主要是由于在温度较低条件下,引发剂活性较低,不能够使小分子完全参加聚合反应,造成小分子过多,从而使 HO 较多,随着温度升高,引发剂活性增大,提高了反应速度,HO 含量随之下降,在温度超过 90℃ 条件下,副反应开始增加,从而影响到引发剂活性,造成 HO 含量开始增加;同时,MFR(见图中 B 谱线)也与 HO 出现了基本相同的趋势,这主要是由于随着反应温度的升高,反应能量增加,分子运动剧烈,引发剂活性随之增加,提高了反应速度。链转移速率增大,低分子量的产物增大,但随温度的升高,同时也促进副产物的发生,较高分子量的聚合物裂解成较低聚合物,影响到引发剂活性,从而使引发剂的稳定性变差寿命变短,活性降低,在反应温度为 88℃ 条件下,MFR 最低为 8.7g/10min,此时分子链结构最为稳定,在温度超过 90℃ 条件下,由于 HO 含量提升,导致分子链裂解,分子量降低,MFR 增加较快。

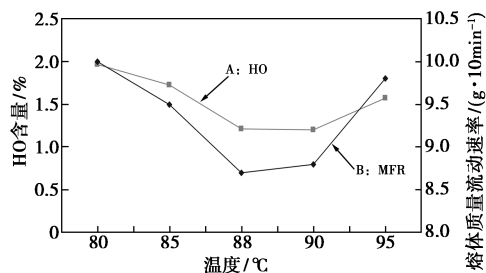


图 1 反应温度对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响

2.2 引发剂用量对 HO 及 MFR 的影响

引发剂用量增多,直接表现为活性中心增加,聚合速率加快,活性中心的增加,对聚合度产生直接影响,从而影响到加工阶段的熔体质量流动速率,同时对不稳定末端基造成影响,为后续引发剂钝化造成影响,在其他条件不变的情况下,引发剂用量对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响见图 2。从图可以看出,随着引发剂用量的增加,聚甲醛 HO 含量(见图中 A 谱线)增加较快,特别是在引发剂含量达到 50×10^{-6}

之后,HO 含量急剧增加,在引发剂用量为 70×10^{-6} 条件下,HO 含量为 2.01%,此时反应热急剧聚集,导致小分子增多,反应极不稳定;同时,随着引发剂用量的增加,MFR(见图中 B 谱线)出现增加现象,这主要是由于随着引发剂用量的增加,活性中心增多,导致分子量降低引起的,特别是在引发剂用量达到 60×10^{-6} 之后,一方面活性中心增加,同时反应热聚集,导致部分分子链发生裂解,MFR 下降幅度较快,综合后期产品品质及产品转化率考虑,在引发剂用量为 50×10^{-6} 条件下,HO 含量最低为 0.86%,MFR 达到 8.89g/10min,聚甲醛品质达到最优。

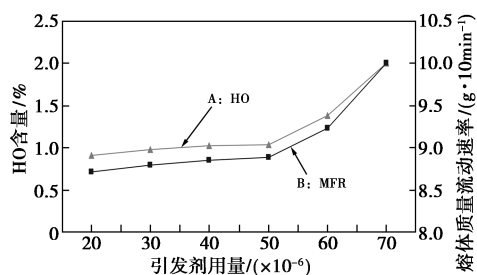


图2 引发剂用量对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响

2.3 二氧五环添加量及添加方式对 HO 及 MFR 的影响

共聚甲醛主要共聚单体为三聚甲醛与二氧五环,由于二氧五环与三聚甲醛相比,活性较低,反应速率相差较大,在聚合反应发生时二氧五环的添加方式对聚甲醛的 HO 有较大影响。本研究主要采用 2 种不同的二氧五环添加方式,研究了二氧五环对聚甲醛 HO 和 MFR 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(BF_3)采用捏合机(S15 型,栗本铁工所株式会社)进行引发聚合。添加方式(2):先将引发剂三氟化硼(BF_3)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,采用捏合机(S15 型,栗本铁工所株式会社)进行引发聚合。

二氧五环添加量及添加方式对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响见图 3。从图可以看出,随着二氧五环添加量的增加,聚甲醛的 HO 含量(见图中 A 谱线)呈减少态势,二氧五环添加量为 3.5% 条件下,聚甲醛的 HO 含量最低为 1.2%[(二氧五环添加方式(2)],在二氧五环添加量超过 3.5% 条件下,HO 含量变化不大,这主要是因为随着二氧五环的加入量增加,由于缩醛转移化的结果,均匀分布在大分子链上的 C—C 键也增加,导致大分子两端不稳定基团

减少,得到的产物热稳定较好;但是 C—C 键的增加也会影响聚甲醛分子的规整性,会导致结晶度下降;同时,从图可以看出,随着二氧五环添加量的增加,聚甲醛的 MFR 随之下降,主要是因为随着聚甲醛 HO 含量减少及 C—C 键的增加,分子链热稳定性随之提升,聚甲醛裂解随之减少,分子量上升,导致 MFR 下降。

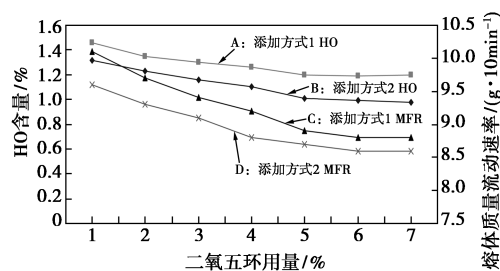


图3 二氧五环添加量及添加方式对聚甲醛 HO 和 MFR 的影响

从图还可以看出,二氧五环添加方式(2)(见图中 B 谱线),聚甲醛的 HO 含量明显低于添加方式(1)(见图中 A 谱线),主要是由于二氧五环与三聚甲醛相比,分子量较大,反应活性较低,采用添加方式(1)条件下,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,这是 HO 含量较多造成的,从 MFR 的趋势上也印证了这一点,因此采用添加方式(2)优于添加方式(1)。

2.4 热分解温度分析

样品的热失重曲线见图 4。从图可以看出,1# 样品、2# 样品、3# 样品、4# 样品的热分解温度分别为 289°C 、 314°C 、 309°C 、 312°C ,随着 HO 含量的升高,聚甲醛的热分解温度随之降低,热稳定性下降,其中 1# 样品(见图中 A 谱线)是采用二氧五环添加方式(1)制备的,其余 3 个样品均是采用二氧五环添加方式(2)制备的,从样品的热分解曲线也可以看出,二氧五环添加方式对聚甲醛最终产品的热性能影响较大,在反应温度为 89°C ,引发剂添加量为

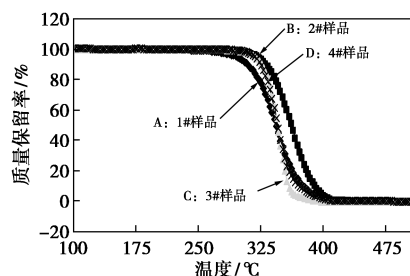


图4 样品的热失重曲线图

50×10^{-6} , 二氧五环添加方式(2), 添加量为 3.5% 条件下, 2# 样品(见图中 B 谱线)的热稳定性最好, 热分解温度达到 314℃, 比 1# 样品的热分解温度 289℃提高了 25℃。

3 结论

对聚甲醛生产过程中的反应温度、引发剂三氟化硼用量、反应物的配合比、反应物二氧五环添加量及添加方式、聚合方式等, 对聚甲醛不稳定末端基的影响进行探究。

(1) 在反应温度为 89℃, 引发剂三氟化硼加入量为 50×10^{-6} 条件下, 聚甲醛不稳定末端基的含量最低为 0.86%, 此时聚甲醛最为稳定。

(2) 采用二氧五环与三氟化硼先期聚合, 能够有效降低聚甲醛中的不稳定末端基含量, 增强聚甲醛分子链的热稳定性。

(3) 减少不稳定末端基含量, 能够有效提升聚甲醛产品的耐热稳定性, 在不稳定末端基含量为 0.86% 条件下, 聚甲醛的初始热分解温度为 314℃。不稳定末端基含量对聚甲醛耐热稳定性具有较大影响。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Burger J, Siegert M, Strofer E, et al. Poly (oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: properties, synthesis and purification concepts [J]. Fuel, 2010, 89 (11): 3315-3319.
- [3] 邓立伟. 聚甲醛生产中的挥发分脱除[J]. 合成树脂及塑料, 2017, 34(1): 52-55.
- [4] 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.
- [5] 李朝艳. 煤矸石增韧聚甲醛树脂的研究[J]. 天然气化工, 2014, 39(6): 21-24.
- [6] 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.
- [7] 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[J]. 塑料工业, 2011, 39(4): 58-61.
- [8] 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.
- [9] 凌绳, 王秀芳, 吴友平. 聚合物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Echhard S, Hans H, Sergej B. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: US, 7671240[P]. 2010-03-02.
- [13] 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.
- [14] Burger J, Strofer E, Hasse H. Chemical equilibrium and reaction kinetics of the heterogeneously catalyzed formation of poly(oxymethylene) dimethyl ethers from methylal and trioxane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(39): 12751-12761.
- [15] 杨大志, 贾伟艺, 马小丰, 等. 二异氰酸酯增容 POM/TPU 共混体系的研究[J]. 塑料科技, 2014, 42(5): 114-117.
- [16] 汪晓东, 张强, 崔秀国. 离聚体增韧聚甲醛体系的力学性能与亚微相态研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 97-100.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 王亮亮, 陈科宇, 商亚东, 等. 成核剂对聚甲醛结构与性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(6): 84-87.

收稿日期: 2018-03-28

修稿日期: 2019-05-18

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org