

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.12.026

POM生产技术与改性研究进展

王敏^{1,2}, 李西春², 廖广明^{1,2}

[1. 富海集团(上海)新材料科技有限公司, 上海 201601; 2. 富海(东营)新材料科技有限公司, 山东东营 257400]

摘要: 聚甲醛(POM)分为均聚甲醛和共聚甲醛,介绍了国内外均聚甲醛和共聚甲醛的生产技术及产品特点,概述了均聚甲醛和共聚甲醛的工艺流程及技术特点,围绕甲醛制备、三聚甲醛制备、共聚甲醛聚合、共聚甲醛稳定化处理进行了技术分析。通过国内外生产现状分析,指出了国内POM生产中存在差距及问题,并从增强、耐磨、增韧、阻燃及增强耐候性等方面综述了POM改性研究进展,同时对我国POM行业的发展从技术、改性、产研合作、产业布局等角度提出了建议。

关键词: 聚甲醛; 生产技术; 改性

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)12-0155-08

Research Progress in Production Technology and Modification of POM

Wang Min^{1,2}, Li Xichun², Liao Guangming^{1,2}

[1. Fuhai Group (Shanghai) Adv Material Tech Co. Ltd., Shanghai 201601, China;

2. Fuhai (Dongying) Adv Material Tech Co. Ltd., Dongying 257400, China]

Abstract : Polyoxymethylene (POM) is divided into homopolymer and copolymer. The production technology and product characteristics of homopolyoxymethylene and copolyformaldehyde in China and abroad, and outlines the process and technical characteristics of the production of homopolyoxymethylene and copolyformaldehyde, focusing on the preparation of formaldehyde, the preparation of trioxane, the polymerization of copolyformaldehyde, and the stabilization of copolyformaldehyde were introduced. By analyzing the production status at home and abroad, the gaps and problems in the production of POM in China were pointed out, and the research progress of POM modification from the aspects of reinforcement, wear resistance, toughening, flame retardance and enhanced UV resistance were summarized. At the same time, some suggestions were put forward for the development of China's POM industry from the perspectives of technology, modification, industry research cooperation and industrial layout.

Keywords : polyoxymethylene ; production technology ; modification

聚甲醛(POM)又名聚缩醛,也称聚氧亚甲基,主要结构单元为 $-\text{CH}_2\text{O}-$,是一种高结晶聚合物,性能优良,是用量仅次于聚酰胺和聚碳酸酯的第三大通用工程塑料。POM具有良好的理化性能,优越的耐摩擦性,其力学性能良好,是最接近金属材料的工程塑料之一,目前已在高端电子电器、汽车配件、机械零件、齿轮等领域广泛使用^[1]。

POM具有较宽的使用温度范围($-40\sim 120^\circ\text{C}$),在较苛刻的使用条件下亦可保持抗蠕变、耐疲劳、耐磨和耐化学腐蚀性。其所具有的耐化学腐蚀性、自润滑性、易着色性及成本优势使其可替代黄铜、铝、锌等有色金属材料用于齿轮、电器外壳等汽车配件行业及高端电子电器行业,被称为“塑料中的金属”,有“塑钢”、“超钢”之称^[2-5]。

笔者介绍了目前均聚甲醛和共聚甲醛生产技术与工艺流程,对共聚甲醛制备过程中的甲醛制备、三聚甲醛制备、共聚甲醛聚合、共聚甲醛稳定化处理进行了技术分析,综述了国内外生产现状以及POM改性研究进展。

1 POM生产技术

以甲醇为原料,甲醇经氧化生成甲醛,甲醛经过精制后,通过聚合反应制得POM。根据聚合单体的不同,POM有均聚物和共聚物两种形式。均聚物最早由杜邦公司于1960年生产,而后不久塞拉尼斯通过甲醛和环醚(如环氧乙烷)的共聚开发出共聚物,目前二氧戊环是共聚甲醛的常用共聚单体。这两种形式的POM均有不同黏度的产品。

均聚甲醛是由甲醛作为单体,在惰性溶剂中催化聚合并

通信作者: 李西春,硕士,中级工程师,主要从事高分子材料合成开发,塑料改性及加工等相关工作

收稿日期: 2022-11-17

引用格式: 王敏,李西春,廖广明. POM生产技术与改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(12): 155-162.

Wang Min, Li Xichun, Liao Guangming. Research progress in production technology and modification of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12): 155-162.

末端而成,主链由—CH₂O—单一结构单元组成。而共聚甲
 醛是通过三聚甲醛和二甲氧环开环聚合而成,重复单元为—
 CH₂O—和—CH₂CH₂O—^[6]。均聚甲醛和共聚甲醛生产技术
 对比见表1。

表1 均聚甲醛和共聚甲醛生产技术对比

名称	工艺类型	原料说明	工艺特点	产品特点
均聚甲醛	甲醛氧化聚合	生产乙基己基半水甲醛溶液,经精制处理得到高纯度甲醛	生产工艺流程长且甲醛提纯工艺复杂、稳定化处理难度大,生产成本较高	结晶度高、抗蠕变性好、热膨胀率低,耐磨性好、力学强度高、刚性高;热稳定性差、耐化学腐蚀性差,加工范围窄
	本体聚合	高纯三聚甲醛、二甲氧环和引发剂三氟化硼乙醚络合物	操作方法的简单,聚合不使用溶剂,转化率相对较高,产物分子量分布均匀,是目前国外厂商普遍使用的方法	
共聚甲醛	溶液聚合	甲醛溶液、二甲氧环、三氟化硼乙醚络合物溶液	产物具有良好的热稳定性	熔点低、热稳定性好、耐碱性好、耐水解性好和加工范围宽
	气相聚合	甲醛气体、三聚甲醛、环氧乙烷、三氟化硼乙醚络合物	工艺复杂,生产成本高,尚未广泛使用	

高彦静等^[7]通过对全世界 POM 专利进行剖析,发现 POM 的核心技术专利主要掌握在德国巴斯夫、美国塞拉尼斯、日本旭化成和美国杜邦公司手中。

1.1 均聚甲醛

目前,杜邦和旭化成掌握了成熟的均聚甲醛生产技术,是典型的均聚甲醛生产企业。在全球大约 20 家企业工业化生产中,只有杜邦和旭化成有能力生产均聚甲醛产品,国内外其它企业的产品均为共聚甲醛。

均聚甲醛以甲醛为聚合单体。甲醛由甲醇制备,经过浓缩、精制处理,除去水和杂质等从获得高纯度甲醛,将高纯度甲醛通入惰性溶液中,在阳离子型催化剂的作用下进行催化聚合,可得到均聚甲醛,再采用乙酸酐将端羟基酯化封端,可制得热性能较为稳定的均聚甲醛,造粒时加入固化剂、抗氧化剂等助剂,制成均聚甲醛产品。均聚甲醛生产工艺流程如图 1 所示。

旭化成公司不断进行新技术开发,形成了独特的生产技

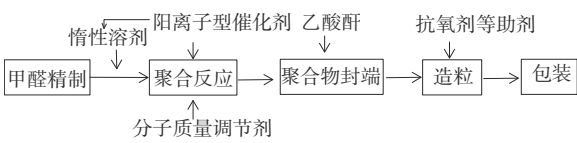


图1 均聚甲醛生产工艺流程

术,掌握了均聚甲醛和共聚甲醛的生产技术,可生产带嵌段结构的具有超润滑性能的均聚甲醛^[8]。其均聚甲醛生产工艺主要流程由图 1 可见,且配套溶剂回收单元,该工艺的特点是在聚合单元及聚合物封端单元可以连续操作,挤出造粒技术也是旭化成专有的。

1.2 共聚甲醛

掌握共聚甲醛生产技术的企业较多,其中塞拉尼斯公司的技术最具代表性,还有杜邦、巴斯夫、三菱瓦斯化学公司、日本旭化成、香港富艺、韩国 P&ID、波兰 ZAT、北京瑞泽星等公司^[9]。目前国内可获得的技术主要有香港富艺、北京瑞泽星、波兰 ZAT 和韩国 P&ID 公司。表 2 列出了 4 家公司工艺技术对比^[10-12]。

表2 4种共聚甲醛工艺技术区别

生产厂家	二甲氧环制备	三聚甲醛制备单元			聚合工段		钝化溶液	干燥工艺
		催化剂	萃取方式	转化率	研磨方式	封端方式		
塞拉尼斯	无	硫酸	液液萃取	高	湿式	甲醇和水	三乙胺	转桶式干燥机
中国香港富艺	有	硫酸	液液萃取	低	湿式	甲缩醛	三乙胺和水	转桶式干燥机
波兰 ZAT	有	硫酸	熔融冷冻	高	干式	丁缩醛	三乙醇胺和乙酸镁水溶液	板式干燥器
韩国 P&ID	无	硫酸	气液萃取	高	干式	甲缩醛	—	—

共聚甲醛合成工艺主要有甲醛制备、三聚甲醛制备、共聚甲醛聚合和稳定化处理等单元组成。

(1)甲醛制备。

甲醇气相氧化法是甲醛制备的主流技术^[13],根据催化剂的不同,甲醛制备工艺分为:银法和铁钼法。以金属银为催化剂称为银法,以铁、钼等的氧化物为催化剂称为铁钼法。与银法相比铁钼法具有催化剂寿命长、操作易控、三废产生少等优点;缺点是其投资约为银法的 2 倍,同时副产的甲酸含量略高,对设备产生较强的腐蚀性,能耗较高,催化剂不可

再生且价格偏贵。两种甲醛制备方法工艺对比见表 3^[14]。

目前国内采用的生产技术生产的甲醛纯度较低,需要经过浓缩提纯得到高纯度的甲醛。甲醛的高纯度有利于减少三聚甲醛合成时间,提高转化率和产品质量。目前国内企业在生产高纯度甲醛时存在蒸汽消耗量大、能耗较高等问题。日本旭化成公司通过不断技术革新,开发出甲缩醛氧化新工艺,可直接制备高浓度甲醛^[8],是甲醛生产工艺的重大革新,减少了浓缩等步骤,缩短了工艺流程,显著降低了能耗和成本。

等。结果表明最佳控制温度为80~90℃。

孙文超等^[26]研究了反应条件对共聚甲醛聚合反应的影响,研究发现最佳反应条件为:反应温度88℃,引发剂BF₃用量50×10⁻⁶,二氧戊环占整个物料比例为3.5%。

(4)共聚甲醛稳定化处理。

由于POM特殊的分子结构,共聚甲醛分子链中主要含有一CH₂—O—重复单元,其在一定温度下,会发生连续的脱甲醛反应,呈现拉链式分解^[27-29]。虽然国内POM技术研究开始很早,也引进了一些国外工艺技术,但是这么多年来,核心技术仍然没有突破,与国外公司相比还存在较大差距^[30-31],特别是对聚合反应机理等基础性研究严重不足^[32-35]。Kern等^[36]证明了端基解聚机理,是迄今为止最全面、最著名的POM热分解理论。

当二氧戊环不能完全参与反应时,会造成POM热稳定性降低^[37-38]。共聚甲醛树脂的聚合物链末端具有热不稳定的重复单元,可通过水解法提高聚合物热稳定性,随后经复配和后续加工制备最终产品。

在稳定化技术方面,工业生产中有两种水解形式,熔融水解和溶液水解。在水解过程中,不稳定的POM端基在高温下断裂,导致链末端重复单元顺序分解或“解链”,直到遇到由二氧戊环单体引入稳定的—CH₂—CH₂—键停止解链。该部分聚合物的解链导致甲醛、甲酸等杂质引入水解聚合物中。在熔融水解工艺中,大部分杂质残留在POM产品中,在后加工过程中导致产品颜色加深、气味加重。在溶液水解工艺中,挥发性和非挥发性杂质停留在聚合物析出的溶液中,产品更加干净,使最终POM产品性能更好,同时在处理过程中挥发物质排放更少。因此,溶液水解拥有发展潜力。熔融水解与溶液水解工艺特点对比见表5。

表5 熔融水解与溶液水解工艺特点对比

熔融水解		溶液水解	
优点	缺点	优点	缺点
投资和操作成本低	产品质量低	产品质量高(颜色、稳定性和相容性好)	投资和操作成本高
能耗低	加工和储存过程中挥发性物质多(气味)	没有非挥发副产物杂质	需要压片便于加工
不使用甲醇	产品颜色会更深	加工条件下更稳定,气味小,颜色浅	工艺设备多
复配进料容易(体积密度高)		高价值产品	

熔融水解工艺与溶液水解工艺相比,制备的共聚甲醛产品质量相对较差,限制了其应用,但是熔融水解工艺投资和操作成本较低。国内生产厂家基本采用熔融水解工艺。塞拉尼斯是最早同时开发并且具有熔融水解和溶液水解工艺生产共聚甲醛树脂技术的公司。其熔融水解工艺和溶液水解工艺目前也都在运行。

各个公司所开发的共聚甲醛生产技术具有不同的特点。旭化成公司通过不断技术革新研发了甲缩醛氧化法合成甲醛新工艺,制备的甲醛浓度可直接达到70%;三聚甲醛合成中采用非腐蚀性固体酸作为催化剂,有效促进了工艺进步。宇部兴产公司开发了气相法制备共聚甲醛工艺,具有流程简单、腐蚀性小等特点。其它公司在单体精制、稳定化处理等过程中采用的不同工艺各具特色。

李艳红等^[39]综述了热稳定性POM的合成研究进展,并指出要加大研发高效适用的引发体系、探索新的共聚单体、改性产品研究开发,不断研发并掌握POM制备的核心技术。

2 国内外POM生产现状

据不完全统计,2020年全球POM年产能约150万t。国外POM主要产能情况列于表6^[40],塞拉尼斯和杜邦是世界上产能较大的公司。国内POM生产企业与国外公司相比,国内产品牌号单一,国外产品牌号丰富。国外POM生产企业90%以上配套了改性处理,主要对外销售改性后的产品,提高了产品性能及功能,使产品具有较高的附加值。

表6 国外POM主要生产企业基本情况

生产企业	商品名	产能/万t	生产国
塞拉尼斯	Celcon, Hostaform	11	美国
		7	韩国
		14	德国
杜邦公司	Delrin	6.5	美国
		9.5	荷兰
日本宝理公司	Duracon, TEPCON	12.3	马来西亚
日本旭化成公司	Tenac, Tenac-C	12	日本
日本三菱工程塑料公司	Jupital	8	日本
泰国三菱聚甲醛公司	Jupital	4.5	泰国
三菱瓦斯化学	Kepital	7	韩国
德国巴斯夫公司	Ultraform	4	德国
合计		115.4	

注:2022年4月2日,塞拉尼斯正式宣布,完成对韩国工程塑料株式会社的重组,塞拉尼斯和三菱瓦斯化学各持有该公司50%的股份。

近年来,我国POM产业发展比较稳定,总的产能变化不大,有新建装置也有退出装置。国内云天化2002年开始生产POM时间较早,产品质量相对较好。截止到2022年6月,在国内正常生产POM的企业(包括中外合资)共计8家,总产能为45万t/a,具体情况见表7。

国内所采用的技术还远远低于目前国外生产商所使用的技术,主要体现为:物耗能耗较高,产品牌号少、产品质量稳定性差,产品质量低于国外生产商的产品,价格低廉,国内企业利润较低甚至亏损。目前POM生产技术主要掌握在国外手中,并且核心技术不对我国转让。目前国内采用的技术装置有波兰ZAT技术、中国香港富艺技术、韩国P&ID技术等,这些技术都不是其最新技术,并未触及POM的核心。由于操作人员操作经验不足、生产工艺落后等原因,导致国内生产的POM产品质量与国外POM产品相比有较大差异,只

表7 国内POM产能分布

企业	技术来源	原料甲醛工艺	地点	产能 万 t/a	占比/%
云天化	波兰 ZAT	银法	云南、重庆	9	20
兖矿鲁化	韩国 P&ID	银法	滕州	8	18
神华宁煤	中国香港富艺	银法	宁夏	6	13
内蒙古天野	波兰 ZAT	铁钼法	内蒙古	6	13
开封龙宇	香港富艺	银法	开封	4	9
唐山中浩	韩国 P&ID	铁钼法	唐山	4	9
南通宝泰菱	宝理技术	—	南通	6	13
杜邦-旭化成	杜邦及旭化成技术	—	张家港	2	5
产能合计				45	

注:数据来源中国化工信息。

能应用在中低端领域,并且国内改性研究比如耐热性、耐碱性和成型时的热稳定性等方面存在诸多不足^[15]。有些技术难题比如高效催化剂、稳定化处理以及高能耗等问题无法得到解决,产品质量缺乏核心竞争力。国内厂家生产的大部分 POM 产品应用在中低端领域,还不能满足国内高端应用需求,且供应严重大于需求。而国内高端市场仍严重依赖进口,每年进口量约 30 多万 t,尤其是在汽车及高端电子电器行业,国内生产的 POM 产品应用较少,存在“结构性过剩”与“结构性短缺”等问题。

国内 POM 产品质量也在提高,竞价权也在慢慢追赶国外,但是和塞拉尼斯、日本宝理等国外产品还是有差距;虽然国内外产品分子量等数据相差不大,但实际应用过程中有明显差距,比如板棒材出现空心,齿轮出现磨沟,使用寿命短,气味大等。国内主要应用还是在拉链、马桶等中低端产品;汽车用 POM 需要满足德国 VDA275 标准,对无气味要求很高,现在国产 POM 在汽车等高端产品的应用还较少。

据隆众资讯统计,未来国内 POM 拟建装置较多,大多集中在煤炭原产地,如新疆、内蒙古等煤炭资源丰富的地区,且蒸汽成本低,可利用充足的煤炭来生产甲醇,然后将其用于生产甲醛,因其原料方便运输,产品成本较低。

3 POM 改性的研究进展

POM 结构决定性质,原子密集度较大、结晶度高、耐磨性较好。但 POM 也存在一定缺点,如冲击韧性低、耐热性差、阻燃性差、不耐日光紫外线辐射、成型收缩率高、制品易产生内应力等^[41],这些缺点也限制了其拓展应用领域。因此对 POM 改性研究是十分必要的。

目前主要通过化学改性和物理改性两种手段对 POM 进行改性。化学改性主要是在聚合反应过程中,添加其它单体或组分进行共聚,以此改变分子结构,从而获得改性产品的方法。物理改性是指共混改性,根据特定的配方,在 POM 中加入不同类高分子聚合物或添加剂进行共混,得到不同性能 POM 产品的方法。相比而言,共混改性方法是目前研究最多、最易实现、应用最广的 POM 改性方法^[42]。

下游应用对 POM 的性能要求越来越高,为了更好地适应下游用户的需求,需进一步提高 POM 的力学性能、冲击韧性、耐摩擦性能、耐候性能等。

3.1 POM 增强改性

填充改性和玻璃纤维(GF)增强是常用的改性方法。填充改性又分为无机填料和有机填料。填充改性可降低原料成本,牺牲某些方面的性能得到想要提高的性能。玻纤增强能通过纤维承受一定应力,使复合材料的力学强度增强、尺寸稳定性得到改善等,但会损失一定的耐磨性。

GF 与 POM 相容性较差,一般通过加入增容剂来提高 GF 与 POM 基体的相容性^[43]。张志坚等^[44]研究了增容剂对 GF 改性 POM 复合材料性能的影响。结果表明,当加入质量分数 0.7% 的二苯基亚甲基二异氰酸酯(MDI)时,POM 复合材料的拉伸强度、弯曲强度较 POM 原料提高了近 1 倍。危学兵等^[45]考察了长 GF 含量与 POM 力学性能的关系,发现长 GF 含量与力学性能呈正比关系。

宋美丽等^[46]研究了无机填充物晶须对 POM 增强改性,结果发现晶须含量与 POM 复合材料的弯曲弹性模量呈正比关系。

李刚健等^[47]对 GF 改性 POM 进行了研究,结果表明,GF 的质量分数为 25% 时,其改性 POM 综合性能最优。

3.2 POM 耐磨改性

POM 的耐磨改性分为化学改性和物理改性。化学方法是通过在聚合阶段加入新的单体,使其分子链上接枝具有润滑性的分子链段,提高 POM 的耐磨性。化学反应过程复杂难以控制,加之成本较高,一般研究较少。常用的改性为物理共混改性,该方法操作简单,改性效果较好。物理共混改性通常通过添加助剂来提高 POM 的耐磨性,一般添加剂有如下几类:

(1)添加功能高分子材料。其特点为耐磨性高,添加后可降低共混体系的摩擦系数。如聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯树脂等。

(2)添加一些常见的金属粉末。也是目前常用的一种提高 POM 耐磨性的方法。

(3)添加硅油、矿物油、油脂等润滑材料。利用一定方法,把润滑材料带到 POM 中,降低共混体系的磨耗量。

PTFE 是 POM 最常用的耐磨改性添加材料。由于 PTFE 分子结构特点,可提高自润滑性^[48]。

陈曦等^[49]对 PTFE 纤维改性 POM 进行了研究,以聚氧化乙烯(PEO)作为增容剂,结果表明,POM 共混体系中添加质量分数 8% 的 PTFE 纤维,其耐磨性能最佳,摩擦系数为 0.181;再加入质量分数 15% 的 PEO,其改性材料的摩擦系数低至 0.169,缺口冲击强度提高了 173%,达到了较好的耐磨效果。

陈威等^[50]对超细 PTFE 粉末改性 POM 进行了研究。研究表明,添加 PTFE 微米级粉末,其材料耐摩擦性能、刚性和成型收缩率得到很大的提高,但是其拉伸强度、韧性、表面硬度及加工流动性降低。

3.3 POM 增韧改性

由于 POM 韧性不足,在加工零件时易断裂,因而需要对

POM进行增韧改性。目前,POM的增韧改性常用方法有两种,一种是弹性体改性;另一种是非弹性体改性。其中主流的是弹性体增韧改性,但是此方法进行的增韧改性会损失POM的一部分力学性能;非弹性体增韧改性如尼龙或共聚丙烯效果较好。

国内外研究报道的适于改善POM韧性及耐低温性的功能高分子材料有热塑性聚氨酯(TPU)、热塑性聚酯弹性体(TPEE)、三元乙丙橡胶(EPDM)、丁苯橡胶(SBR)、丙烯酸酯弹性体(ACE)、聚烯烃弹性体(POE)等,在这些功能高分子中,POM/TPU和POM/ACE是目前研究最多、技术最成熟的POM增韧体系,且已商业化生产^[51]。

目前,TPU是如今公认为最有效的POM弹性体类增韧剂,由于TPU与POM形成氢键,与其它材料相比,相容性较好^[52]。

殷利敬^[53]研究了TPU与nano-CaCO₃刚性粒子复合增韧POM的效果,结果表明,POM共混中加入TPU,提高了POM韧性,但是强度和刚性下降;加入质量分数10%和3%的TPU和nano-CaCO₃与POM共混时,冲击强度、断裂伸长率有明显提高且强度变化不大,得到较好的增韧效果,且成本较低。

杨金兴等^[54]研究了TPU、活性碳酸钙和低温抗冲击改性剂对POM的增韧改性,结果表明,添加质量分数30%的TPU时POM冲击性能最优;活性碳酸钙质量分数小于3%时,缺口冲击强度略有提高,大于3%时,冲击性能下降;低温抗冲击改性剂与TPU复合改性POM时,POM低温冲击强度得到明显改善。

3.4 POM阻燃改性

POM的极限氧指数(LOI)仅为14.9%,属于易燃物质,POM易燃的缺点亟待解决。

POM的阻燃改性目前是一个比较难的课题,目前行业内也没有出现规模化的POM阻燃剂。POM阻燃改性还存在以下诸多问题和挑战。

(1)热稳定性差。由于其自身的结构,在受热时接触氧化物质时容易发解拉链降解反应,分解脱出甲醛分子,甲醛氧化成甲酸又会加剧其降解反应。

(2)阻燃性差。通常添加一些阻燃剂对POM进行改性,由于一些添加剂会促进POM分解,导致POM力学性能下降,很难在保证力学性能的前提下提高阻燃性。国外公司如塞拉尼斯和杜邦公司采用氨基聚磷酸铵(APP)盐来改善POM的阻燃性。

(3)相容性差。由于POM分子结构的特点,阻燃剂很难与其形成氢键。

目前比较适合POM的阻燃剂为聚磷酸铵、三聚氰胺和季戊四醇双磷酸酯三氯氰胺盐三种盐的复配使用。

鲁世科等^[55]对改性APP、成炭剂、吸醛剂复配改性POM进行了研究,考察了两种硅烷偶联剂KH550和KH560改性APP对阻燃POM复合材料阻燃性能的影响,结果表明,硅烷改性APP的阻燃性能优于未改性APP,KH560优于KH550,当改性配方中KH560改性APP的质量分数为20%、成炭剂为4%、吸醛剂为6%时,阻燃POM复合材料的UL94等级达到V-0,LOI达到58.2%。

陆华阳等^[56]研究了经有机硅树脂材料改性处理的Al₂O₃纤维和三聚氰胺对POM的阻燃改性,研究表明,改性Al₂O₃纤维质量分数为30%,三聚氰胺质量分数为5%时,阻燃POM复合材料的UL94等级达到V-1,LOI达到42%。

3.5 POM耐候性改性

POM耐候性是终端客户越来越关注的指标。由于紫外线照射会使POM材料产生一些缺陷,比如发白、龟裂等,直接影响了材料的使用寿命。提高POM的耐候性目前有加入抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂这三种形式。

(1)抗氧化剂。通过抑制产生的自由基活性来提高POM稳定性。

(2)热稳定剂。与因热老化而产生的自由基结合,得到更稳定的化学键来提高POM稳定性。

(3)光稳定剂。一种方式是加入紫外线吸收剂,吸收紫外线,保护POM不被紫外线侵入,另一种是采用含有氮氧自由基的受阻胺光稳定剂,氮氧自由基可以与因光老化而产生的自由基结合,从而起到保护POM的作用。

谢云峰等^[57]对POM进行了高韧耐候改性,结果表明,经紫外光老化1 000 h后,改性POM复合材料保持了力学性能的同时,耐候性和韧性得到增强。王亚涛等^[58]采用不同自由基捕获剂对POM进行耐候性改性,对其改性结果进行研究,结果表明,自由基捕获剂GW622,GW944复配,耐候性POM复合材料的耐光照性能更优。

4 结语及建议

随着国内POM下游应用领域的不断升级与进步,对POM材料的要求越来越高,对POM的需求也在不断扩大,因此,国内生产企业要不断提升POM材料的品质,满足其应用需求。POM高端生产技术都掌握在塞拉尼斯、杜邦、旭化成等国外公司手里,不对国内进行转让。面对我国POM生产行业“不大也不强”的现状,若想提高国内POM产品市场竞争力,拓展高端应用市场,应该做好以下几个方面:

(1)加强POM生产技术攻关,加大研发投入,解决瓶颈问题。国内企业应该积极采取措施,在引进、消化、吸收国外技术的基础上,进行技术改造升级,优化生产工艺,突破“卡脖子”技术瓶颈,重点解决影响产品质量、生产成本和产品稳定性的问题。

(2)重点加强高浓度甲醛制备工艺、离子液体催化剂、稳

定化处理等关键技术的研发,提高POM产品质量,同时降低生产成本,提高国内POM产品竞争力。

(3)重视POM产业链向改性延伸,将POM产品改性作为突破口,加大高端改性POM材料的研发投入。从产品端进行改性提升POM材料的附加值,生产出高性能POM材料,拓展高端应用领域。

(4)企业与高校和科研院所加强合作,建立共同研发机制,充分利用各自优势,深入催化剂体系研究开发、工艺包技术开发等研究,快速实现科技成果转化。

(5)优化产业布局,充分利用资源优势,降低生产成本,提高市场竞争力。

参考文献

- [1] 赵香歌. 化工设计通讯, 2019, 45(11): 136–137.
Zhao Xiangge. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(11): 136–137.
- [2] 李传江. 河北化工, 2010, 33(2): 18–19.
Li Chuanjiang. Hebei Chemical Engineering and Industry, 2010, 33(2): 18–19.
- [3] 牛磊, 等. 化学工程师, 2012, 197(2): 47–49.
Niu Lei, et al. Chemical Engineer, 2012, 197(2): 47–49.
- [4] 柳杨华. 当代化工, 2011, 40(6): 1–2.
Liu Yanghua. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(6): 1–2.
- [5] 牟玉强, 等. 化学工程与装备, 2021(1): 211–212.
Mou Yuqiang, et al. Chemical Engineering & Equipment, 2021(1): 211–212.
- [6] 王延峰, 等. 河南化工, 2022, 39(2): 46–47.
Wang Yanfeng, et al. Henan Chemical Industry, 2022, 39(2): 46–47.
- [7] 高彦静, 等. 化工新型材料, 2017, 45(10): 49–51.
Gao Yanjing, et al. New Chemical Materials, 2017, 45(10): 49–51.
- [8] 刁锡华. 河北化工, 1993(2): 34–38.
Diao Xihua. Hebei Chemical Engineering and Industry, 1993(2): 34–38.
- [9] 郭莉, 等. 石油化工应用, 2008, 27(4): 12–15.
Guo Li, et al. Petrochemical Industry Application, 2008, 27(4): 12–15.
- [10] 陈胜华. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(11): 35–36.
Chen Shenghua. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2017, 37(11): 35–36.
- [11] 徐秀兵. 石化技术, 2014, 21(3): 19–21.
Xu Xiubing. Petrochemical Industry Technology, 2014, 21(3): 19–21.
- [12] 张少利, 等. 河南化工, 2020, 37(12): 1–3.
Zhang Shaoli, et al. Henan Chemical Industry, 2020, 37(12): 1–3.
- [13] 于建. 工程塑料应用, 2001, 29(3): 41–44.
Yu Jian. Engineering Plastics Application, 2001, 29(3): 41–44.
- [14] 聂琦. 化工管理, 2014(15): 195.
Nie Qi. Chemical Management, 2014(15): 195.
- [15] 马炜婷. 在非水体系中合成三聚甲醛的研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
Ma Weiting. Experimental and theoretical studies on the trioxane synthesis in non-aqueous system[D]. Beijing: China University of Petroleum(Beijing), 2020.
- [16] 王军, 等. 煤炭与化工, 2016, 39(7): 17–19.
Wang Jun, et al. Coal and Chemical Industry, 2016, 39(7): 17–19.
- [17] 陈鹏. 化肥设计, 2020, 58(3): 9–11.
Chen Peng. Chemical Fertilizer Design, 2020, 58(3): 9–11.
- [18] 王亚涛. 聚甲醛合成、加工及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2020.
Wang Yatao. Synthesis, processing and application of polyoxymethylene[M]. Beijing: Science Press, 2020.
- [19] Sharavanan K, et al. Macromolecules, 2009, 42(22): 8 702–8 710.
- [20] 陈信忠, 等. 塑料工业, 1998, 26(4): 94–95.
Chen Xinzong, et al. China Plastics Industry, 1998, 26(4): 94–95.
- [21] Hajihashemi M A, et al. Designed Monomers and Polymers, 2016, 19(4): 361–368.
- [22] Sagu M L, et al. Journal of Macromolecular Science: Part A—Chemistry, 2006, 22(9): 1 325–1 332.
- [23] Beloufa K, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(5): 2 820–2 827.
- [24] 贺丽娟, 等. 高分子通报, 2011(12): 11–16.
He Lijuan, et al. Polymer Bulletin, 2011(12): 11–16.
- [25] 卢宏山. 化工管理, 2019(35): 36–38.
Lu Hongshan. Chemical Management, 2019(35): 36–38.
- [26] 孙文超, 等. 化学研究, 2018, 29(4): 401–404.
Sun Wenchao, et al. Chemical Research, 2018, 29(4): 401–404.
- [27] 李建华. 塑料工业, 2015, 43(6): 111–113.
Li Jianhua. China Plastics Industry, 2015, 43(6): 111–113.
- [28] 潘广勤, 等. 塑料工业, 2004, 32(5): 31–33.
Pan Guangqin, et al. China Plastics Industry, 2004, 32(5): 31–33.
- [29] 于建. 工程塑料应用, 2001, 29(4): 28–30.
Yu Jian. Engineering Plastics Application, 2001, 29(4): 28–30.
- [30] Ignatova M. Langmuir, 2004, 20(24): 10 718–10 726.
- [31] 张建强, 等. 化学反应工程与工艺, 2015, 31(1): 65–75.
Zhang Jianqiang, et al. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2015, 31(1): 65–75.
- [32] Celik F E, et al. Journal of Catalysis, 2010, 27(1): 185–195.
- [33] Burger J, et al. Fuel, 2010, 89(11): 3 315–3 319.
- [34] 李丽英, 等. 塑料工业, 2014, 42(12): 21–24.
Li Liying, et al. China Plastics Industry, 2014, 42(12): 21–24.
- [35] 王亮亮, 等. 工程塑料应用, 2013, 41(6): 84–87.
Wang Liangliang, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6): 84–87.

- [36] Kern V W, et al. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1960, 40 (1):101-117.
- [37] Echhard S, et al. Method for producing polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and formaldehyde: US7671240[P]. 2010-03-02.
- [38] Burger J, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(39):12 751-12 761.
- [39] 李艳红,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(11):149-157.
Li Yanhong, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(11): 149-157.
- [40] 王亚涛. 聚甲醛的改性、加工及应用研究[D]. 北京:北京化工大学, 2017.
Wang Yatao. Study on the modification, processing and application of polyoxymethylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [41] 曾毅成,等. *工程塑料应用*, 2019, 47(11):156-161.
Zeng Yicheng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47 (11):156-161.
- [42] 陈曦. 聚甲醛耐磨增韧改性技术研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
Chen Xi. Study on the abrasion resistance and toughening modification of polyoxymethylene[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [43] Hsu C I, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(16):2 402-2 412.
- [44] 张志坚,等. *工程塑料应用*, 2009, 37(4):6-9.
Zhang Zhijian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2009, 37 (4):6-9.
- [45] 危学兵,等. *塑料*, 2014, 43(2):23-26.
Wei Xuebing, et al. *Plastics*, 2014, 43(2):23-26.
- [46] 宋美丽,等. *塑料工业*, 2014, 42(7):28-30.
Song Meili, et al. *China Plastics Industry*, 2014, 42(7):28-30.
- [47] 李刚健,等. *合成材料老化与应用*, 2019, 48(6):21-23, 71.
Li Gangjian, et al. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2019, 48(6):21-23, 71.
- [48] 吴周安,等. *中国塑料*, 2001, 15(6):42-45.
Wu Zhouan, et al. *China Plastics*, 2001, 15(6):42-45.
- [49] 陈曦,等. *塑料工业*, 2020, 48(4):153-156.
Chen Xi, et al. *China Plastics Industry*, 2020, 48(4):153-156.
- [50] 陈威,等. *天津化工*, 2017, 31(3):34-36.
Chen Wei, et al. *Tianjin Chemical Industry*, 2017, 31(3):34-36.
- [51] 方伟,等. *合成树脂及塑料*, 2021, 38(4):71-75.
Fang Wei, et al. *China Synthetic Resin and Plastics*, 2021, 38(4): 71-75.
- [52] Chiang W Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 1989, 38(5):951-968.
- [53] 殷利敬. *广州化工*, 2020, 48(3):52-54.
Yin Lijing. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(3):52-54.
- [54] 杨金兴,等. *天津化工*, 2021, 35(3):56-58.
Yang Jinxing, et al. *Tianjin Chemical Industry*, 2021, 35(3):56-58.
- [55] 鲁世科,等. *塑料科技*, 2022, 50(4):50-54.
Lu Shike, et al. *Plastics Science and Technology*, 2022, 50(4): 50-54.
- [56] 陆华阳,等. *化工新型材料*, 2018, 46(7):74-77.
Lu Huayang, et al. *New Chemical Materials*, 2018, 46(7):74-77.
- [57] 谢云峰,等. *工程塑料应用*, 2021, 49(4):119-122.
Xie Yunfeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(4): 119-122.
- [58] 王亚涛,等. *塑料工业*, 2016, 44(10):96-99.
Wang Yatao, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(10):96-99.