

# POM 共聚单元的序列结构及其对热稳定性和结晶行为的影响

于 建 刘慧璐 韩向民 胡 平 郭朝霞 王志春

(清华大学化工系高分子研究所, 北京 100084)

**摘要** 采用核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )分析了几种具有代表性的聚甲醛(POM)分子链中共聚单元的序列结构特征,并考察了其序列结构与热稳定性及结晶速率的关系。结果表明,共聚单元中亚氧甲基-亚氧乙基-亚氧甲基(MEM)链段含量越小,则共聚 POM 耐热性越差,且在热经时处理的条件下,半结晶时间( $t_{1/2}$ )增加越显著;随热经时处理时间变长,共聚 POM 的结晶速率变慢与热分解导致的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 含量相对提高有关,而均聚 POM 的结晶速率变慢与热分解导致的端基含量增加有关;由各种 POM 分子中 MEM 单元含量所导致的耐热性变化与结晶速率变化的规律完全一致。

**关键词** 聚甲醛 序列结构 热稳定性 结晶性能

聚甲醛(POM)树脂具有很高的刚性和硬度、非常好的耐疲劳性和耐磨性、较小的蠕变性和吸水性、良好的尺寸稳定性和化学稳定性等,是一种综合性能良好、用途广泛的工程塑料。按其生产方式的不同可分为均聚 POM 和共聚 POM。一般情况下共聚 POM 的热稳定性、化学稳定性、成型加工可控性比均聚 POM 要好,而均聚 POM 结晶度高,熔点和力学强度均高于共聚 POM。

POM 主链主要是由 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 链段组成,分子量一般可达几万到十余万,且因其没有侧链,分子结构规整对称,而具有较高的密度和结晶度。但 POM 的分子主链仅由纯的 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 链段组成时,其热稳定性极差,往往会在光、热、氧和强酸作用下发生急剧的脱甲醛链式反应而使整个高分子链完全解聚,使产品性能极度下降。因此,一般在 POM 的聚合过程中,通过添加少量的共聚单体在其分子主链上引进亚氧乙基链段(即 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )来改善其热稳定性。共聚单体通常采用二氧戊环或环氧乙烷,用量一般在 3% 左右,由于共聚单体的导入,其 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 单元可以成为 POM 降解反应的终止点,使解聚过程只能进行到最相邻的亚乙氧基单元,阻止脱甲醛的链式反应的继续进行,所以共聚 POM 比均聚 POM 热稳定性好。

对 POM 树脂的生产、加工和使用过程而言,热稳定性的好坏是其最重要和最基本的性质。尽管世界上大部分 POM 生产厂家均采用导入二氧戊环、环氧乙烷或其它共聚单体的方法生产共聚 POM,但由于各自在采用的共聚单体的种类、聚合工艺、热稳定化处理方式等方面的不同,造成了其生产的共聚 POM 在热稳定性上存在着较大的差异。虽然人们

不可能掌握有关厂家在聚合方面的技术情况,但如果能够通过某些手段分析其分子链结构的特征,并透过分子链结构特征所提供的信息,了解 POM 热稳定性和其它性能的关系,则可以对 POM 树脂的生产和加工提供有意义的参考。笔者采用核磁共振方法,在分析了若干种具有代表性的共聚 POM 和均聚 POM 的分子链结构特征的基础上,考察了其分子中共聚单元的序列结构与热稳定性及其结晶性能的关系,在揭示 POM 分子结构与性能的关系方面进行了一定的尝试。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

所采用的 POM 样品均为市售。其中  $1^\# \sim 3^\#$  样品为共聚 POM,分别为欧洲和日本产; $4^\#$  样品为均聚 POM,为美国产。以上各样品具有相近的熔体流动速率(MFR),一般 MFR 为 9~10 g/10 min。聚乙二醇(PEG)为日本产,分子量为 1 万左右。全氟丙酮半倍水合物为上海有机氟研究所产。

### 1.2 核磁共振氢谱分析

以全氟丙酮半倍水合物作为 POM 的溶剂(30 mg POM/2 mL)。使用瑞士 Bruker 仪器有限公司生产的 AC 200P 型核磁共振谱仪,频率为 200 MHz,在常温下以 4 s/次的速度积分 100 次获得所需要的谱图。由于所用的溶剂中含有水,所以在测试过程中要经过一个去水峰的处理,并将水峰作为内标而固定于  $4.88 \times 10^{-6}$ 。

### 1.3 结晶速度测定

使用辽宁营口测试仪器厂生产的 JJY-1A 型

结晶速度仪,在熔化炉温度 210℃,结晶炉温度 147℃,温度误差 ±0.5℃条件下,测得样品的等温结晶曲线,并根据曲线计算出各结晶参数。测定时先将 POM 样品分别在 210℃下经过一定处理,此时熔化时间即对应的热经历处理时间。

结晶曲线的处理:先按横坐标对应的格数在曲线上取 10 ~15 个点,在开始和斜率较大的阶段取点密些。横坐标对应的时间 = 格数 ×记录仪的走纸速度,纵坐标为记录纸格数,直接从曲线读出纵坐标为最大值一半时对应的半结晶时间  $t_{1/2}$ 。

1.4 热重分析

使用美国 TA 公司 2050 型热重分析仪,对 POM 样品进行热重分析。采集了两种数据:①等速升温过程中的 POM 的质量保留率,升温速度为 5℃/min,曲线纵坐标为质量保留率,横坐标为温度;② 220℃等温条件下 POM 的质量保留率,曲线纵坐标为质量保留率,横坐标为时间。在这两种曲线上采集数据点进行比较。

2 结果与讨论

2.1 各种 POM 分子中共聚单元的序列结构

POM 是一种常温难溶的聚合物,常温氘代试剂溶液很难获得,因此对 POM 序列结构的研究一般采用高温核磁氢谱或者常温碳谱,而高温核磁往往给研究工作带来诸多不便,笔者则采用全氟丙酮半倍水合物为溶剂实现了 POM 序列结构的常温表征。

在共聚 POM 的分子链中存在两种结构单元:亚氧甲基 (—CH<sub>2</sub>—O—,用 M 表示) 和亚氧乙基 (—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O—,用 E 表示)。为了揭示序列结构对 POM 结晶性能的影响,考察了几种聚合物的核磁氢谱作为参考,其中包括代表 EEE 结构的 PEG。图 1 为 2<sup>#</sup>共聚 POM 的 H-NMR 谱图。

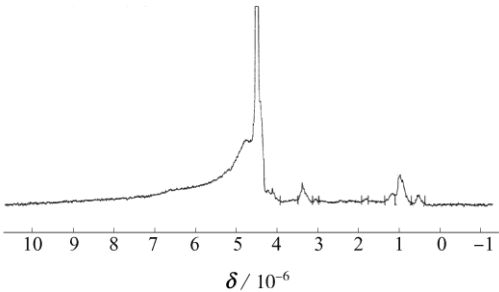


图 1 2<sup>#</sup>共聚 POM (M90) 的 H-NMR 谱图

以亚氧乙基为中心的单元组的出峰位置位于  $3.2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$  [1,2]。这些峰将被用来分析 POM 的分子结构。在这里只讨论以亚氧乙基为中心的三单元组 (EEE, MEE 或 EEM, MEM)。各三单

元组的百分含量  $P$  可以用峰面积  $S$  比来表示。各三单元组的百分含量为:

$$P_{EEE} = S_{EEE} / (S_{EEE} + S_{MEE} + S_{MEM})$$

$$P_{MEE} = S_{MEE} / (S_{EEE} + S_{MEE} + S_{MEM})$$

$$P_{MEM} = S_{MEM} / (S_{EEE} + S_{MEE} + S_{MEM})$$

而亚氧乙基的序列长度  $N_e$  可表示为:

$$N_e = (P_{EEE} + P_{MEE} + P_{MEM}) / (P_{MEM} + P_{MEE} / 2)$$

根据文献 [1]、[2] 的数值和笔者的试验数据,可以确认含有以上三种三单元组的共聚 POM 在  $3.2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$  之间是明显的六重峰,它们可以被分为三组,两边的两个单峰和中间的一组四重复峰。化学位移从高到低分别代表 MEM、MEE、EEE。1<sup>#</sup>和 2<sup>#</sup>POM 中 EEE 单元组的化学位移  $\delta$  与 PEG 的单峰位移有良好的符合。试验结果见表 1。为了减小试验方法带来的系统误差,表 1 还列出了各样品三单元组的化学位移与其主峰 MMM 的化学位移之差。可以看到各三单元组出峰的位置基本一致。在确定了亚氧乙基序列的化学位移范围之后,可以计算各三单元组的百分含量及 E 单元的序列长度,计算结果见表 2。

表 1 由亚氧乙基而引起的化学位移的变化<sup>1)</sup>

| 序列  | 1 <sup>#</sup> POM        |             | 2 <sup>#</sup> POM        |             | 3 <sup>#</sup> POM        |            |
|-----|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|------------|
|     | $\delta / \times 10^{-6}$ | 与 MMM 峰的差值  | $\delta / \times 10^{-6}$ | 与 MMM 峰的差值  | $\delta / \times 10^{-6}$ | 与 MMM 峰的差值 |
| MMM | 4.52                      |             | 4.48                      |             | 4.49                      |            |
| MEM | 3.54                      | 0.98        | 3.48                      | 1.00        |                           |            |
| MEE | 3.48 ~ 3.39               | 1.04 ~ 1.13 | 3.45 ~ 3.33               | 1.04 ~ 1.16 | 3.41                      | 1.09       |
| EEE | 3.32                      | 1.20        | 3.29                      | 1.20        |                           |            |

注:均聚 POM (4<sup>#</sup>) 化学位移为  $4.52 \times 10^{-6}$ ; PEG 化学位移为  $3.34 \times 10^{-6}$ 。

表 2 各三单元组的含量和亚氧乙基的序列长度

| POM            | 三单元组含量 / % |       |      | 序列长度 ( $N_e$ ) |
|----------------|------------|-------|------|----------------|
|                | MEM        | MEE   | EEE  |                |
| 1 <sup>#</sup> | 1.20       | 92.34 | 6.45 | 2.11           |
| 2 <sup>#</sup> | 2.55       | 90.95 | 6.51 | 2.08           |
| 3 <sup>#</sup> | 0          | 100   | 0    | 2.00           |

因工业上常以三聚甲醛作单体、以二氧化环或环氧乙烷等作共聚单体制备共聚 POM,目的是利用均匀分散在 POM 分子链中的 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 有效地阻断脱甲醛反应的继续,因而原则上应尽可能使 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 处于单分散状态,即希望 MEM 序列含量越高越好。但实际上,这些共聚单体在聚合过程中都将优先于三聚甲醛反应,而生成分散不均的共聚物,这就是在 POM 分子上 MEM、MEE 或 EEE 同时存在的原因 [3,4]。从表 2 可以看出,1<sup>#</sup>和

2<sup>#</sup>基本上符合这种情况, 但 3<sup>#</sup> 分子基本上 100% 地由 MEE 序列组成, 由此推断, 3<sup>#</sup> 聚合时有可能采用了完全不同的共聚单体, 或采用了特殊的控制共聚合的技术。

2.2 各种 POM 的热稳定性

表 3 和表 4 分别是 220℃ 恒温不同时间时各种 POM 的质量保留率及 220℃ 的失重速率。由表 3 和表 4 可以看出, 在 220℃ 下热经时处理 25 min 后, 已经能明显看出三种共聚 POM 的质量保留率均高于均聚 POM, 而在 50 min 的时候三种共聚 POM 的质量保留率仍然在 99% 以上, 4<sup>#</sup> 的质量保留率则已经低于 95%, 说明共聚 POM 的热稳定性确实比均聚 POM 好。而对各种共聚 POM 而言, 在 300 min 以内, 质量保留率高低的次序为 2<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup>, 而失重速率(即失重曲线的斜率) 大小的次序则表现为 3<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup>, 说明 2<sup>#</sup> 的热稳定性最好, 1<sup>#</sup> 次之, 而 3<sup>#</sup> 最差。

表 3 220℃ 恒温不同时间时各种 POM 的质量保留率

| POM            | 恒温时间 / min |        |        |        |        |        |        |
|----------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                | 25         | 50     | 100    | 150    | 200    | 250    | 300    |
| 1 <sup>#</sup> | 99.66      | 99.36  | 98.82  | 98.20  | 97.50  | 96.65  | 95.69  |
| 2 <sup>#</sup> | 99.83      | 99.66  | 99.25  | 98.76  | 98.29  | 97.83  | 97.34  |
| 3 <sup>#</sup> | 99.55      | 99.14  | 98.12  | 96.74  | <95.00 | <95.00 | <95.00 |
| 4 <sup>#</sup> | 97.85      | <95.00 | <95.00 | <95.00 | <95.00 | <95.00 | <95.00 |

表 4 各种 POM 在 220℃ 恒温条件下的失重速率

| POM                                             | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
|-------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 失重速率 / 10 <sup>-3</sup> · % · min <sup>-1</sup> | -12.16         | -9.45          | -20.47         | -180.00        |

表 5 是在相同升温速率条件下, 各样品在分解时的质量保留率与 其对应的温度。由表 5 可知, 在同等的质量保留率下共聚 POM 的对应温度比均聚 POM 高 10 ~ 20℃ 左右, 且共聚 POM 的热稳定性次序也和表 3 完全一致。

表 5 各种 POM 在分解时不同质量保留率的对应温度 ℃

| POM            | 质量保留率 / % |       |       |       |       |
|----------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
|                | 99        | 98    | 97    | 96    | 95    |
| 1 <sup>#</sup> | 287.1     | 296.2 | 299.4 | 301.2 | 304.2 |
| 2 <sup>#</sup> | 292.4     | 298.2 | 303.0 | 306.8 | 310.8 |
| 3 <sup>#</sup> | 274.3     | 282.0 | 287.3 | 291.8 | 294.6 |
| 4 <sup>#</sup> | 271.1     | 275.9 | 278.9 | 281.2 | 283.4 |

2.3 各种 POM 在热经时条件下的结晶行为

以上 POM 具有不同序列结构, 这不同的序列结构在对材料热稳定性产生较大影响的同时, 也导致材料结晶性能的变化。为了考察以上各 POM 样品序列结构和热稳定性、结晶性能的关系, 笔者先将 POM 样品分别在 210℃ 先经过一定时间的热经时处理, 而后测定其对应的结晶动力学参数。

表 6 为热经时处理条件下各种 POM 的半结晶时间  $t_{1/2}$ 。由表 6 可知, 各种 POM 的结晶行为存在着明显的差异。随着热经时处理时间的延长, POM 的结晶速率都有变慢的倾向, 表现为  $t_{1/2}$  的增加, 但均聚 POM 的  $t_{1/2}$  增加速度比三种共聚 POM 都要快, 且各种共聚 POM  $t_{1/2}$  增加的趋势和程度也有较大不同。其中 2<sup>#</sup> 的  $t_{1/2}$  变化很小, 1<sup>#</sup> 在初期急剧增加, 20 min 之后趋于稳定, 而 3<sup>#</sup> 的  $t_{1/2}$  一直以接近均聚 POM 的速度增加, 且在相同的结晶温度下, 经过相同时间的热经时处理, 各种共聚 POM 的  $t_{1/2}$  的增加次序为 3<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup>, 说明 2<sup>#</sup> 的结晶速率最快, 1<sup>#</sup> 次之, 3<sup>#</sup> 最慢。

表 6 在热经时处理条件下各种 POM 的半结晶时间  $t_{1/2}$  s

| POM            | 热经时处理时间 / min |      |      |     |      |
|----------------|---------------|------|------|-----|------|
|                | 2/3           | 10   | 20   | 30  | 40   |
| 1 <sup>#</sup> | 18.5          | 35.5 | 61   | 72  | 80   |
| 2 <sup>#</sup> | 10.5          | 11.2 | 11.5 | 12  | 12.3 |
| 3 <sup>#</sup> | 33            | 72   | 93   | 115 | 141  |
| 4 <sup>#</sup> | 35            | 73   | 98   | 136 | 166  |

注: 热经时处理温度为 210℃; 结晶温度为 147℃。

2.4 序列结构与热稳定性及结晶速率的关系

众所周知, 在 POM 分子中 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 单元的导入可以在很大程度上改善其热稳定性, 且 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 共聚单元的含量在很大程度上决定着 POM 的结晶特性, 一般随共聚单体含量的增加, POM 的结晶速率降低<sup>[5]</sup>。1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 共聚 POM 中 MEM 三单元组含量分别为 1.20%、2.55%、0%, 相应均聚 POM 和共聚 POM 的热稳定性大小依次为 2<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup> > 4<sup>#</sup>, 而这一次序又恰好和热经时处理条件下各种 POM 的  $t_{1/2}$  增加(即结晶速率变慢)的次序 4<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup> 相反, 说明 POM 的序列结构与热稳定性及结晶速率变化之间也应有着某种必然的关系。

笔者认为, POM 的序列结构与热稳定性及结晶速率变化之间的关系可以从两方面来认识。首先, 在共聚单元含量基本相同, 且在 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 单元序列长度 ( $N_e = 2 \sim 2.1$ ) 差别不大的情况下, 共聚 POM 中 MEM 含量越大, 说明在其分子链中 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 单元的分布越多, 而和 MEE 与 EEE 相对比, MEM 结构增多, 无疑是在同等 —CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>—O— 含量下防止共聚 POM 链式降解的最好方式, 这相当于更有效地增加了阻止其降解反应的终止点, 对共聚 POM 耐热性的提高是有利的。以上各种 POM 的耐热性则客观上反映出了这

种基本规律。另一方面,在热经时处理条件下,随处理时间延长, POM 分解导致  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  含量的相对提高,将造成对 POM 的结晶阻碍作用相对变大,因此 POM 热稳定性变差,其  $t_{1/2}$  增加,各种共聚 POM  $t_{1/2}$  增加的次序也符合其热稳定性的规律,而其中均聚 POM 分子链中虽然没有  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  单元,但由于热稳定性差,其  $t_{1/2}$  的变化应与较快分解速度导致的端基含量的迅速增加有关。

在此应指出的是,除  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  共聚单元的含量和以上证明的  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  单元的序列结构外, POM 的分子量、端基种类与含量、热稳定性添加剂等条件,也将对其热稳定性和结晶性能产生较大的影响。对此,由于笔者采用的各种 POM 分子量相近,端基种类与含量也相近,且均添加了相同的热稳定性添加剂,尽管其热稳定性添加剂的含量有一定的差别,但与热稳定性添加剂种类的组成相比,其含量的差别对 POM 的热稳定性影响相对较小<sup>[6]</sup>。加之笔者考察 POM 与其结晶性能关系时,采用的是结晶速率的变化而不是结晶度,因此,以上讨论的条件应是合理的。

### 3 结论

(1) 在共聚单元含量基本相同,且在  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  单元序列长度 ( $N_s = 2 \sim 2.1$ ) 差别不大的情况下,共聚甲醛中 MEM 含量越小,则其耐热性越差,且各种共聚甲醛的耐热性的好坏和其 MEM 含量大小的规律完全一致。

(2) 在热经时处理的条件下,随处理时间的延长,热分解导致共聚甲醛中  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  含量相对提高,将造成对其结晶阻碍作用相对变大,表现为结晶速率变慢,即  $t_{1/2}$  增加。

(3) 各种聚甲醛中共聚单元的序列结构与其热稳定性及结晶速率变化之间有着明确的相关关系,由分子中 MEM 含量所导致的耐热性变化及  $t_{1/2}$  变化的规律完全一致。

(4) 和共聚甲醛相比,均聚甲醛因分子中不含  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  单元,其热稳定性最差,而且也随热经时处理时间的延长表现出结晶速率变慢的倾向,被认为与其较快分解引起的端基含量的迅速增加有关。

### 参考文献

- 1 Toshio O. Proton-NMR studies of polyacetal copolymers. Journal of Applied Polymer Science, 1989, 38: 87
- 2 Dietrich F, Rolf C S. NMR-Untersuchungen an polyacetal 3: Sequenzanalyse bei 1, 3, 5-trioxan/1, 3-dioxolan-copolymeren durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. Die Makromolekulare Chemie, 1975, 176: 677
- 3 苏诚伟,张德震,徐承德,等.聚甲醛的热重分析研究.功能高分子学报, 1994, 7(2): 165
- 4 Toshio O. Fractionation and characterization of polyacetal copolymers by column elution method. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 40: 1519
- 5 吴万年,胡正中.聚甲醛的裂解催化——气相色谱/质谱分析.塑料工业, 1989(6): 44
- 6 韩向民.聚甲醛结晶行为的研究: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学, 1997.

## SEQUENCE STRUCTURE OF COPOLYMERIZATION MONOMERS AND ITS EFFECT ON THE THERMOSTABILITY AND CRYSTALLIZATION OF POM

Yu Jian, Liu Huilu, Han Xiangmin, Hu Ping, Guo Zhaoxia, Wang Zhichun

(Institute of Polymer Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**ABSTRACT** The sequence structure of copolymerization monomers in several kinds of representative polyoxymethylene (POM) were analyzed by means of H-NMR technique, and the relationship between the sequence structure and the thermostability or the crystallization rate of POM was investigated. The results indicated that the less the content of MEM units among copolymerization monomers, the lower the thermostability of POM; moreover, with less MEM units, the crystallization rate became lower, i. e.,  $t_{1/2}$  markedly increased when POM was placed under the same condition of temperature and time. For co-POM, the decrease in crystallization rate was related to the relative increase in  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  content due to thermal decomposition; however, as to homo-POM, it was related to the increase in the content of end groups due to thermal decomposition. As a result of varied content of MEM units, the changing tendencies of heat-resistance and crystallization rate were verified to be coincident for various POM macromolecules investigated.

**KEYWORDS** polyoxymethylene, sequence structure, thermostability, crystallization

### 电视机用无卤阻燃 PC/ABS 问世

陶氏化学公司日前推出了一种超高流动性、无卤阻燃的 PC/ABS, 可用于制造阻燃要求达 UL 94 V-0 级的电视机外壳。

该产品主要针对新的平板及大屏幕的电视机外壳而开发, 适应于加工过程中材料流程较长的要求, 其弯曲弹性模量达 2.8 GPa, 悬臂梁缺口冲击强度为 533.8 J/m, 屈服伸长率为 4%, 另外材料的颜色浅, 有利模塑时着色。(毅佳)