

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.027

聚甲醛合成及热稳定改性研究进展

李艳红¹, 关礼争², 李响², 刘若凡¹, 王亚涛², 李洪娟², 伍一波¹, 金玉顺¹

[1. 北京石油化工学院新材料与化工学院特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 开滦(集团)有限责任公司开滦煤化工研发中心, 河北唐山 063018]

摘要: 回顾了聚甲醛(POM)热分解机理、热降解动力学方面的研究历史, 介绍了 POM 热稳定性改性方面的研究现状。然后从引发体系、共聚单体以及后处理工艺等方面详细综述了热稳定性 POM 的合成研究进展, 引发体系包括路易斯酸、质子酸、杂多酸及其它引发体系, 共聚单体包括环氧乙烷、二氧戊环、二氧庚环及其它共聚单体, 后处理方法包括非均相碱液处理法、均相碱液处理法、熔融法。最后介绍了国内外 POM 的生产现状。

关键词: 聚甲醛; 合成; 热稳定性; 生产现状

中图分类号: TQ326.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)11-0149-09

Research Progress on Synthesis and Thermal Stability Modification of Polyoxymethylene

Li Yanhong¹, Guan Lizheng², Li Xiang², Liu Ruofan¹, Wang Yatao², Li Hongjuan², Wu Yibo¹, Jin Yushun¹

[1. Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2. Hebei Kailuan Coal Chemical R & D Center of Kailuan (Group) Co., Ltd., Tangshan 063018, China]

Abstract: The research history of the thermal decomposition mechanism and kinetics of polyoxymethylene (POM) were reviewed, and the recent research progress of thermal stability modification of POM was introduced. The latest research updates on the synthesis of thermally stable POM were reviewed in detail, which involved initiation systems, comonomers, and post-treatment methods. The initiation systems included Lewis acid system, proton acid system, heteropoly acid system and other initiation systems. The comonomers included ethylene oxide, dioxolane, dioxoheptane, etc. The post-treatment methods included heterogeneous alkali solution treatment, homogeneous lye solution treatment and melting treatment. Finally, the worldwide production status of POM was introduced.

Keywords: polyoxymethylene; synthesis; thermal stability; production status

聚甲醛(POM)是一种大分子主链主要为(CH₂O)_n的线性高分子化合物,其整体结构规整,几乎无侧链^[1]。这种独特的分子链构型赋予了 POM 优异的综合性能,它具有很高的刚度和硬度、优异的物理力学性能等特性,可以取代铜、铝、锌等金属材料,因此有“金属塑料”之称,是一种广为应用的热塑性工程材料,如应用于汽车工业、机械制造、电子电气、日用品等行业^[2]。然而,由于 POM 分子链两端均为半缩醛基团(—OCH₂OH),末端羟基中的活性氢会使 POM 在光、热、氧等条件下持续分解释放甲醛气体发生拉链式解聚,导致分子量下降, POM 热稳定性差的缺点严重地影响了它的使用条件和广泛应用^[3]。

POM 根据生产工艺不同可分为均聚甲醛(HPOM)与共聚甲醛(CPOM)^[4],合成路线如图 1 所示。工业上多采用

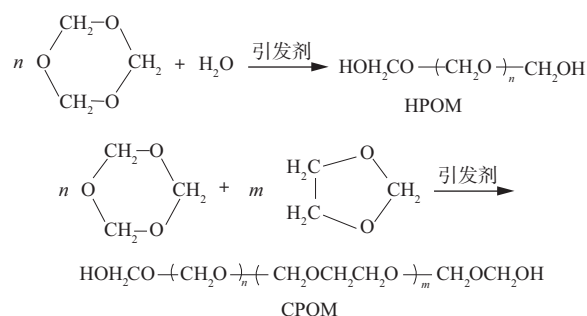


图1 HPOM与CPOM的合成路线

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52073033),北京市优秀人才培养项目(青年拔尖个人项目),开滦(集团)有限责任公司项目(GH2019-09)

通信作者: 金玉顺,博士,副教授,主要研究方向为高分子材料

收稿日期: 2021-09-01

引用格式: 李艳红,关礼争,李响,等. 聚甲醛合成及热稳定改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2021,49(11): 149-157.

Li Yanhong, Guan Lizheng, Li Xiang, et al. Research progress on synthesis and thermal stability modification of polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 149-157.

三聚甲醛 (TOX) 通过阳离子开环聚合制备 POM, 通过引入少量共聚单体如环氧乙烷 (EO), 1,3-二氧戊环 (DOX), 1,3-二氧庚环 (DXP) 等环氧化合物作为第二单体与 TOX 共聚制备 CPOM, 在 $-(CH_2O)_n-$ 中引入 C—C 键结构单元从而提高 POM 的热稳定性^[5]。

1 POM 热稳定改性研究现状

由于 POM 分子结构比较特殊, 容易受热分解并释放出甲醛气体, 不仅对环境有较大的影响, 并且限制了 POM 的应用范围, 早期研究的 POM 由于热稳定性差很难实现工业化应用^[6]。1859 年 Butlerov 首次发现将甲醛溶液通过真空蒸馏可分离出较脆的白色甲醛聚合物, 这种聚合物为低分子量 POM, 由于非常容易分解, 因此其实用化的实现是非常困难的^[7]。1920 年, 高分子学科奠基人——德国科学家 H. Staudinger 开始研究 POM, 他把甲醛聚合后的结构当作重要目标, 发现聚合物末端存在大量羟基, 是导致热稳定性差的原因, 所以 POM 仍没能得到广泛应用。1922 年, D. L. Hammick 用 TOX 合成白色线型甲醛聚合物, 但由于所得聚合物分子量低, 且热稳定性极差, 难以在实际工业生产中有效地综合应用^[8]。因此, POM 的热稳定性差是限制了 POM 工业应用的最大弊端。

为了实现 POM 的工业化应用, 必须针对 POM 的解聚行为和易解聚原因进行机理性理论深度研究, POM 的降解机理是其热稳定性研究的一个重要方面, 因此有关 POM 降解理论机理研究从 20 世纪五、六十年代起就开始了。

1960 年 V. W. Kern 与 H. Cherdron^[9] 提出了迄今为止最全面、最著名的 POM 热分解理论, 证明了端基解聚机理。由于 POM 分子链两端均为半缩醛基团 ($-OCH_2OH$), 末端羟基中的活性氢会使 POM 在 100℃ 以上从分子链端开始发生拉链式脱甲醛解聚反应; POM 的主链为 $(CH_2O)_n$, 其中相邻两个氧原子会对亚甲基的氢原子有较强的活化作用, 因此会造成 POM 在熔融加工和使用中具有明显的解聚倾向^[10]; 在氧气存在的条件下, POM 会被氧化而形成氧自由基链端, 加速 POM 的解聚, 解聚产生的甲醛进一步被氧化成甲酸, 引起 POM 的无规酸解反应^[11]; 降解体系中的 H^+ 会引发 POM 的酸解和水解; 高温会直接导致 POM 分子链的无规断裂, 分子量严重下降^[12]。这些因素导致了 POM 的热稳定性较差, POM 的热稳定化是 POM 生产和使用时最核心的技术方法。

2004 年潘广勤和李惠林^[13] 研究了三种 CPOM (B-M90S, D-90EM 和 Y-M90) 的热降解行为及动力学, 采用 Freeman-Carroll 方法研究发现 CPOM 在空气和氮气两种气氛中的热分解反应活化能和反应级数有一定的差异, 造成这种现象的原因是在不同气氛下 CPOM 的降解机制不同, 并且通过热重分析表征发现不同气氛下 CPOM 的热降

解特征温度差距较大, 在氮气中的热分解温度比空气中高 70 ~ 100℃, 这种现象进一步证明了 POM 热分解理论, 空气气氛中由于氧的存在, 加速了 CPOM 的氧化分解和进一步氧化的酸解水解。

2021 年庞元金等^[14] 对 POM 在低温状况下的解聚进行了研究, 探究了 CPOM 在 100℃ 烘箱中 1, 2, 3, 5, 7, 10, 14, 21 d 的热氧化老化以及早期热氧化老化对 CPOM 结构和性能的影响。根据研究结果, 发现 CPOM 的早期热氧化老化可分为三个区域。区域 I 是最初的 3 d, 在该区域, 部分分子链重排, 由于晶体结构的完善, 导致内应力松弛, 结晶度和晶粒尺寸增大; 直链晶体 (ECC) 和折叠链晶体 (FCC) 都增加, ECC 比 FCC 生长得更快。区域 II 从 3 d 到 10 d, 在该区域, 非晶区发生分子链断裂并导致化学结晶。区域 III 是 10 d 后, 在这一区域, CPOM 的结构和性能在这一阶段达到稳定状态。据报道^[15], POM 的老化将首先被氧化, 然后断链和脆化。庞元金等的研究表明, 在整个低温研究过程中, 没有出现稳定剂消耗及 CPOM 的脆化现象。

目前, 为了提高 POM 的热稳定性, 有三种改性方法: 封端法、共聚法和共混法。前两种方法是从分子结构入手, 采用封端法和共聚法对 POM 结构改性, 最后一种方法是从组成着手, 在 POM 体系中添加各种稳定剂, 即利用各种稳定剂对体系中产生的自由基、甲醛及甲酸进行捕捉^[16]。

封端法是在聚合反应结束后加入脂肪族或芳香族酸酐等进行封端, 如乙酸酐使 POM 末端由 $-CH_2OH$ 变成 $-CH_2OCOCH_3$ 可防止因端羟基的活化能较低所引起的端基分解^[17]。1963 年何勤功^[18] 详细阐述了 POM 的热稳定原理, 并且说明了 POM 结构中半缩醛不稳定端基的生成是由于聚合过程中水的存在, 通过 POM 末端的醚化、酯化、氨基甲酸酯化、三甲基氯硅烷处理进行端基封锁, 从而避免了端羟基的解聚作用, 提高了 POM 的热稳定性。

1999 年冯定松、崔慧敏等^[19] 研究了利用封端剂来提高 CPOM 的热稳定性, 在 CPOM 制备过程中采用甲缩醛或二乙氧基甲烷为封端剂, 可以得到大分子链末端为甲氧基或乙氧基的聚合产物, 产物后处理过程中的损失少, 并且对热碱稳定产物的收率提高 3% 左右。

共聚法是在 POM 聚合时引入少量第二单体 (多为 1, 3-二氧戊环) 与 TOX 进行阳离子开环共聚, 在 POM 链中引入 $-CH_2CH_2O-$ 结构单元, 使 POM 由于链端不稳定成分引起的拉链式分解反应达到共聚物的 C—C 键处被阻断, 从而提高 POM 的热稳定性^[10]。

2004 年于建等^[20] 采用 DOX 为共聚单体与 TOX 共聚制备 CPOM, 并探讨了 CPOM 的序列结构及共聚单体含量对 POM 热稳定性与结晶性能的影响。结果发现, 在热稳定

性方面 HPOM 明显逊于 CPOM,这是因为 HPOM 的分子链中不含 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 结构单元;并且发现 CPOM 的结晶速率变慢与热分解温度的升高与 POM 主链中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 结构单元的含量提高有关。同样在 2004 年,潘广勤等^[21]通过实验证明,提高 CPOM 中乙氧基结构单元的含量有利于 CPOM 热稳定性的提高。

因此 CPOM 比 HPOM 的热稳定性好,在 CPOM 生产的过程中,通过聚合方面的控制提高 CPOM 中 C—C 结构单元的含量可提高 POM 的热稳定性能。2019 年张广发^[22]报道了关于聚合反应对 CPOM 对不稳定末端基的影响,研究了 POM 生产过程中反应温度、引发剂三氟化硼用量、反应物配合比、反应物 DOX 添加方式及聚合方式等对 POM 不稳定末端基(HO)的影响。研究结果表明,反应温度超过 90℃,不稳定末端基含量随着温度的增加而增加;并且随着引发剂的量增加,不稳定末端基含量也逐渐增加;共聚单体的加入能够有效提高 POM 分子链的热稳定性,并且减少不稳定末端基;采用 DOX 与三氟化硼先期聚合,再与 TOX 共聚,能够有效地降低 POM 中的不稳定末端基含量,增强 POM 分子链的稳定性,并且随着共聚单体 DOX 的用量增加,CPOM 中的 $-\text{C}-\text{C}-$ 结构单元含量有所上升。

2 POM 的合成研究进展

为满足 POM 更为广泛的、更高要求的应用领域,应不断改善 POM 的综合性能,而 POM 的性能与其结构、分子量、结晶度、改性添加剂的类型等有着直接的影响,因此需探究 POM 合适的生产工艺与改性技术从而满足现代社会对 POM 的性能与应用的更高要求。

2.1 引发体系

POM 的合成一般通过 TOX 阳离子开环聚合制备,引发剂可选用路易斯酸、Brønsted 酸、高氯酸、杂多酸等^[23]。1998 年,陈信忠等^[24]研究了多种引发剂对 TOX 与 DOX 共聚的影响。研究结果发现,不同的引发剂由于活性不同,在制备 CPOM 所使用的量不同,聚合速率、转化率、共聚物的分子量和热碱值都有一定的差异,因此选择合适的高效引发剂对 POM 的制备有着至关重要的作用。

(1) 路易斯酸类引发剂。

路易斯酸类化合物具有亲电子性,可以用来引发 TOX 的开环共聚反应。三氟化硼体系引发剂是研究较多、工业上比较成熟的一种 POM 生产催化体系。1973 年 S. Penzcek 等^[25]研究了一种基于三氟甲基磺酸衍生物的 TOX 和 DOX 共聚的新型高效引发剂,不仅聚合速率可观,而且可制备出聚合度高且不稳定组分含量低的聚合物。1981 年 G. L. Collins 等^[26]进行了用三氟化硼二丁醚酸酯引发 TOX 与 EO 共聚反应机理的探索,提出了一个综合的反应机理,从而

解释 TOX 与 EO 的实验现象,之后陆续有科学家对三氟化硼催化体系引发聚合的机理进行探索,得出统一的结论是微量的水与三氟化硼络合物平衡反应形成 Bronsted 酸,从而引发聚合。1994 年,崔慧敏和谢洪泉^[27]研究了 TOX 与 EO 的 本体聚合,所用引发剂为三氟化硼乙醚络合物,并探索了引发剂用量对聚合的影响。结果发现,随着引发剂用量增加,聚合速率逐渐增大,这是因为体系中活性中心增多;聚合收率逐渐增加至引发剂用量增加到 0.015% 时趋于平稳;但聚合物分子量直线下降,共聚物的热碱稳定部分下降,这是因为引发剂除了能引发聚合,还会起到酸解的作用。2000 年, N. Yamasaki 等^[28]采用三氟化硼丁醚络合物($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$)引发 TOX 与环氧乙烷聚合,发现引发剂残留物的灭活完全程度对聚合产物的稳定性有一定的影响,完全失活的聚合物的热不稳定组分含量低于 0.5%。

(2) 质子酸类引发剂。

应用强质子酸作为 TOX 开环聚合的报道不多,查阅资料发现有用高氯酸引发体系来制备 POM,但与三氟化硼引发体系相比,采用高氯酸引发体系的报道相对较少。2009 年 K. Sharavanan 等^[29]报道了采用高氯酸引发体系制备 CPOM,发现所需引发剂不仅用量很少,并且聚合速率非常快,只需几秒甚至更短(几十分之一秒)便可完成,其诱导期与三氟化硼引发体系(几分钟到数小时)相比,明显快很多,并且作者采用极性不同的三种催化剂稀释剂 2,5,8,11-四氯化萘、1,4-二噁烷、甲苯,研究发现 TOX 开环聚合的诱导期与引发剂的浓度无关,而与引发剂的溶剂密切相关。这不仅说明质子酸的引发效率非常高,而且选用合适的引发剂溶剂对 POM 的研究有着很大的促进意义。

(3) 杂多酸引发剂。

杂多酸(HPA)^[30]是由杂原子(如 P, Si, Fe, Co 等)和多原子(如 Mo, W, V, Nb, Ta 等)通过特定氧原子桥联配位组成的一类含氧多酸^[31]。杂多酸具有强酸性、高活性、较好的热稳定性和低腐蚀性等优点,是阳离子聚合的有效引发剂,且可溶于多种有机溶剂^[32]。目前,使用较多的是 Keggin 结构的杂多酸^[33]。1989 年 M. Bednarek 等^[34]报道了用磷钼酸在 70℃引发 TOX 和 DOX 的本体聚合,发现对比三氟化硼引发剂的量(至少 0.005%),杂多酸引发剂的量降至很低(0.00025% 以下)时聚合仍然很快。近些年,也有专利^[3]报道采用杂多酸引发 TOX 和 DOX 本体聚合的研究,也发现非常少量的引发剂仍可引发共聚反应,并且会抑制产生不稳定末端基,有利于改善产品的稳定性,改善产品质量。2016 年 M. A. Hajihashemi 等^[35]用磷钨酸引发 TOX 和 DOX 的本体聚合,并将四氢呋喃作为缓凝剂增加了 CPOM 的稳定性,发现这种引发剂在聚合过程中需要的量非常少。除经济外,还能

减少解聚、断链等不良反应,避免过量不稳定端基的产生。

(4) 其它引发剂。

在 CPOM 的研究中,也有一些科学家用其它的催化方式研究 TOX 的阳离子开环过程。1990 年, S. Kucukyavuz 等^[36]用辐射诱导的方法(钴-60 的伽马射线进行照射)进行 TOX 和马来酸酐的共聚,最终以高产率形成纤维状高分子量的 POM。2003 年 E. Lindner 等^[37]用过渡金属-含钼配合物 $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{OTf}](1\text{a}), [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{X}][\text{X}=\text{F}_3\text{CSO}_3(2\text{a}), \text{F}_3\text{CCO}_2(2\text{b}), \text{BF}_4(2\text{c})]$ 和 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{OTf}](3\text{a})\}$ 成功引发 TOX 阳离子开环聚合,发现催化剂 2a 还能够使 TOX 与 DOX 共聚,得到热稳定的共聚物。2006 年 M. L. Sagu 和 K. K. Bhattacharwa^[38]用钴-60 辐射诱导 TOX 和 DOX 共聚,最终得到了高收率的共聚物。2009 年 K. Beloufa 等^[39]使用了一种新型无毒的阳离子引发剂 Maghnite- H^+ 引发 TOX 与 DOX 的共聚反应,研究发现随着 Maghnite- H^+ 用量的增加聚合产率增加,且 Maghnite- H^+ 用量达到最优点时产率为 42%,虽然产率不高,但这种催化剂有个很大优点是很容易从共聚产物中分离出来,在 100℃ 以上可加热再生,不仅能简化 POM 产物后处理,并且可实现催化剂的循环再生利用,符合绿色化学的方向。

综上所述,引发剂对 POM 生产的影响有着密切的关系。质子酸类如高氯酸引发体系引发速率非常快,导致诱导期太短,不利于深层次的研究分析诱导阶段的特征和影响,而且反应太快会造成瞬间放热量较大,对工业化的实现是一个巨大的挑战。相对于质子酸,路易斯酸类三氟化硼及其络合物引发体系反应温度适中,反应速率适合,反应热在连续生产时被有效移除,保证了聚合生产的稳定性,工业上用此类引发体系较多。但是该类引发剂加入过少会出现聚合转化率,聚合物软化,进而出现湿料的现象,为了避免这种现象,目前该体系加入的引发剂量较大(基于总体量为 0.005% 或者更多),聚合后催化剂的失活处理进行得十分困难,即使失活处理,由于来自催化剂中的物质残留,也会促进 POM 分解,还会出现末端存在相当量的不稳定端基而需要繁杂的稳定化工序,从而增加了企业的生产成本。相较于三氟化硼引发体系,杂多酸引发体系由于很少的量就可以引发聚合,从而弥补了三氟化硼体系的缺陷,可以简化 POM 的后处理工序,并且杂多酸引发聚合反应的速率较快,所合成的共聚产物的热稳定性和单体的转化率都有所提高。但是目前杂多酸体系在工业上的应用还有待进一步的探索研究,可以作为未来 POM 工业化生产研究的方向和重点。在其它催化体系中,钴-60 辐射诱导、过渡金属及氢化蒙脱土硅酸盐(Maghnite- H^+) 提供了 CPOM 生产的新方法,对企业的生产与开发具有一定的指导意义。

2.2 共聚单体

由于 POM 易受热发生拉链式解聚,因此通过添加少量第二单体与 TOX 共聚引入 C—C 结构单元,从而提高 CPOM 的热稳定性。共聚单体的不同会导致 CPOM 结构与性能有所差异,直接影响其使用范围,因此根据 POM 实际需求和方向,要选择合适的共聚单体。制备 CPOM 可用的单体有环醚、环状缩醛、内酯、环状酸酐类化合物等^[23]。目前,研究较多的是 EO, DOX, DXP 等环氧类化合物与 TOX 共聚,其它单体由于共聚能力低等原因,研究比较少。

(1) EO。

EO 与 TOX 的共聚研究较多。1967 年 S. Rsinger 等^[40]进行了 TOX 与 EO 的实验探索,观察到诱导期要比在均聚物的情况下长得多,提出了 TOX 最初分解为甲醛,然后甲醛与 EO 反应形成 DOX,作为和 EO 共聚的起始机理。随后 1981 年 G. L. Collins 等^[41]报道了用三氟化硼二丁醚引发 TOX 和 EO 的共聚机理,证实 EO 被转化为三氧七环和二氧戊环。但他们认为 EO 与 TOX 的直接反应是不可能的,因为 TOX 的碱性很弱。直到 1998 年 J. Masamoto 等^[42]发现了 TOX 与 EO 的直接产物,并提出了新的聚合机理,但 TOX 与 EO 直接反应生成新的环氧产物,并从新的环氧产物中形成三氧七环和二氧戊环。1995 年 H. Nagahara 等^[43]进一步明确了 TOX 与 EO 直接反应生成 1,3,5,7- 四环环乙烷(TOCN)和 1,3,5,7,10- 五环环十二烷(POCD), TOCN 生成三氧七环,三氧七环生成二氧戊环,二氧戊环和 TOX 共聚形成 POM。1994 年崔慧敏等^[27]研究了共聚单体 EO 用量对聚合的影响,发现产物的热稳定性部分、分子量、稳定物收率都随 EO 用量的增加而增加,并在 EO 用量为 5% 时达到最大值,而聚合反应的收率随着 EO 用量增加表现出下降的趋势。2000 年 H. Nagahara 等^[44]报道了 TOX 与 EO 的探索,发现随着 EO 含量降低,诱导期时间缩短,共聚物的稳定性下降。

(2) DOX。

常温下 EO 为气体且易燃易爆,操作困难,因此工业上常采用 DOX 作为与 TOX 共聚的单体^[23]。1968 年 M. Baccaredda 等^[45]报道了通过结晶-聚合方法获得高产率、高分子量和热稳定性良好的 TOX 与 DOX 的共聚物。发现随着 D/T 值(DOX/TOX) 的升高,聚合速率有所下降,但是热稳定性有所上升,这是因为产品热稳定性的提高是由于聚合物主链中存在 DOX 单元。1972 年 I. Ishijaki 等^[46]通过辐射诱导的方法研究了 TOX 与 DOX 的共聚,发现加入 DOX,即使在较低含量下(1% 以下)较 HPOM 也会大大提高产物的热稳定性。崔慧敏等^[27]发现 EO 与 DOX 的用量都为 5% 相比,前者所需引发剂大约需要 0.015%,而 DOX

共聚单体大约需要 0.005%, 可能原因是 EO 活性中心与 TOX 发生链增长可能较 DOX 难一些, 并且发现共聚单体为 EO 较 DOX 的热稳定性高一点。也有专利报道了采用 3.6% DOX 共聚单体来提高 CPOM 的热稳定性^[3]。2016 年 M. A. Hajhashemi 等^[35]用磷钨酸引发 TOX 和 DOX 的本身聚合。结果表明, 结晶度随共聚单体含量的增加而降低。此外, 与未添加缓凝剂的样品相比, 添加缓凝剂的样品使共聚单体进入链内的数量增加, 提高了 POM 的热稳定性。

(3) DXP。

目前, 与 EO 与 DOX 相比, DXP 作为共聚单体研究相对较少。1999 年徐云梅等^[47]研究了 TOX 与 DXP 的阳离子开环共聚反应, 结果显示随着共聚单体用量增加, 反应速度变慢, 但却对共聚物的分子量没有显著的影响, 共聚产物的结晶度会降低; 此外, 不同的共聚单体对共聚物的性能也造成了一定的区别, 最终结果表明用二氧庚环制备的 CPOM 热稳定性和力学性能均优于用 DOX 制备的 CPOM。2009 年 K. Sharavanan 等^[29]报道了采用高氯酸引发 TOX 和 DXP 的本身聚合, 随着 DXP 用量增加, 共聚物诱导期显著增加, 且当 TOX/DXP 质量比为 8/2 甚至更低时, 反应体系呈现溶胶状或者不反应状态。并且当 DXP 的初始浓度 (<5%) 低于其平衡浓度时, DXP 不能均聚, 基本上作为孤立单元插入, 诱导期较短, 对于 DXP 的初始浓度 (<5%) 高于其平衡浓度时, 诱导期形成的可溶性聚合物可能是 DXP 是均聚体, 或是 DXP 高富集共聚物。固化步骤只有在 DXP 的浓度降低到平衡浓度, 并使聚亚甲基序列 $[\text{CH}_2-\text{O}]_n$ 达到其临界结晶长度后才能开始, 因此诱导期相对延长。

(4) 其它共聚单体。

为探索 CPOM 产品的多样性, 赋予 POM 更多的性能, 科学家尝试了一些其它共聚单体与 TOX 的聚合反应。以下列举了一部分共聚单体与 TOX 共聚的研究。

①三氯乙醛。

1977 年 M. A. Holmstro 等^[48]研究了在 4℃ 和 -15℃、无溶剂体系中用溴化铝作为引发剂制备三氯乙醛和 TOX 的共聚物, 发现共聚物的聚合度约为 40, 虽然该方法是为了在多氯链中引入氧亚甲基单元, 提高其柔韧性和化学稳定性, 但也为我们提供了一种共聚的方法。

②多官能度化合物。

文献报道, 通过聚合技术在聚合物链的侧链分支或链段可以引入具有一 CN, $-\text{COOR}$, $-\text{OR}$ 等基团的共聚物, 这些基团可以水解成 POM 离聚物^[23]。进一步发现 TOX 与多官能度化合物, 如二缩水甘油醚、双环氧合物等进行阳离子聚合, 可以得到微交联 POM^[49]。也有专利报道^[50], POM 聚合时加入少量多官能度的缩水甘油醚可以制得具有交联

结构的 POM, 可以明显改善 POM 的力学性质^[23]。1978 年 L. Demejo 等^[51]报道了通过气相方法进行 TOX 和缩水甘油酸乙酯的共聚, 制备了具有羧酸酯基团的共聚物。1984 年 A. Donald 等^[52]报道了 TOX 与 DOX 及 10,11-环氧癸酸甲酯或 7,8-环氧辛酸甲酯的阳离子三元共聚, 得到的共聚产物热稳定性更好。

③马来酸酐 (MAH)。

有报道称, 如果在 55℃ 的溶剂-非溶剂混合物中加入 10%~20% 的 MAH 使 TOX 辐射诱导聚合, 会以高产率形成纤维状高分子量的 POM。1990 年 S. Kucukyavru 等^[53]报道了用辐射诱导方法使 TOX 与 MAH 共聚。元素分析和红外光谱结果表明, MAH 以相对较小的比例掺入共聚物中, 并且共聚物的熔点为 170~172℃, 低于 HPOM 200℃, 其共聚产物的晶体结构观察到环状和放射状球晶, 明显不同于单体和 POM 的晶体结构。

④八甲基环四硅氧烷 (D4)。

1996 年 R. B. Mario 等^[54]研究了以微量三氟甲磺酸为引发剂, 通过 TOX 和 D4 的阳离子开环共聚, 最终得到了由 POM 提供硬链段 $[-(\text{OCH}_2)_n-]$ 和聚二甲硅氧烷提供软链段 $[-(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_m-]$ 的嵌段共聚物, 通过引入 D4 共聚单体, 使得 POM 这种结晶性强的分子链段引入了柔性基团, 具备了热塑性弹性体的性质, 进一步增加了 POM 功能性应用的可能。

⑤七元环碳酸酯 (7CC)。

2008 年长井大介等^[55]研究了 TOX 与七元环碳酸酯 (1,3-二氧六烷-2-酮) 的阳离子开环共聚行为。在 30℃ 下, 用三氟甲烷磺酸作为引发剂, 在不同的进料比下对 TOX 和 7CC 进行阳离子共聚, 7CC 的消耗速度比 TOX 快, 并且伴随着脱羧反应得到了相应的含羧 (氧四亚甲基) 单元的聚缩醛-聚碳酸酯型共聚物。发现通过改变投料比可以控制共聚物的组成, 其 TOX 含量在 6%~81% 之间。共聚物的组成对溶解度有显著影响, 即低 TOX 含量的共聚物具有较高的溶解度。分析表明, 该共聚物成功地形成了由 7CC 单元段和 TOX 单元段组成的梯度共聚物。所得聚缩醛-聚碳酸酯型共聚物可作为新型易回收工程塑料, 其主链在碱性和酸性条件下具有生物降解性和化学降解性。

⑥环氧环己烷 (CHO)。

2012 年, 李化毅和贺丽娟等^[56]通过专利报道了一种高热稳定的 CPOM 的制备方法, 采用 BF_3 或 HClO_4 为引发剂, 引发环氧环己烷与 TOX 在无水无氧 70℃ 的条件下聚合反应 4~6 h, 聚合后的粗产品经过均相碱液后处理的方法得到了一种热稳定性高于共聚单体为二氧戊环的 CPOM, 且 CHO 为共聚单体时, 成本也较二氧戊环低一些。

⑦ 3-(烷氧基甲基)-3-乙基氧杂环丁烷(ROX)。

2013年万晓波^[57]等以 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 为引发剂,通过TOX与ROX阳离子共聚,合成了新型支化POM共聚物。对四种不同侧链长度(1~6个碳)的氧烷衍生物进行了共聚试验。结果发现,ROX侧链长度对ROX在共聚物中的掺入率有显著影响,即侧链越长,共聚物中的ROX单元越少。分析表明,共聚物中ROX单元的掺入率和共聚单体的侧链长度对共聚物的热力学性能和结晶度有很大的影响。支链POM的熔融温度和热稳定性的变化是氧基单元掺入率和共单体侧链长度共同作用的结果。侧链长度较短的共聚物不仅表现出较高的热稳定性,而且显示出较低的熔融温度。

综上所述,不同的共聚单体对CPOM的性能影响有很大的差异,同一共聚单体因含量不同也会影响CPOM的结构,就常用的三种共聚单体来说,EO与DOX研究较多,相对技术较成熟,其中EO成本最低,但是由于操作不易,精制困难;DOX常温下为液体,易操作,且聚合速率适中,因此工业上采用DOX作为共聚单体的较多。不仅可以生产线性聚合物,采用不同共聚单体与TOX的尝试,可制备交联结构的POM、纤维状POM、嵌段POM、长支链型POM等。但是,为了满足市场对POM性能不断提高的要求,需不断地探究新的共聚单体,从分子结构上本质性改善POM的性能,提高CPOM热稳定成分,减少解聚,从而满足人民生活需要。

2.3 后处理

通过共聚法制备CPOM,虽然在大分子链中引入 $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ 结构单元,可阻止POM在高温下发生拉链式的解聚,但是在 $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$ 键至大分子链末端间还存在着不稳定部分,且聚合后残留的引发剂会促进共聚物的分解,对CPOM的热稳定性有着较大的影响,因此在CPOM合成后必须进行后处理,设法除去聚合体系中残留的微量引发剂、单体及POM中的不稳定部分,进一步提高POM的热稳定性。后处理方法有以下三种^[58]。

(1) 非均相碱液处理法。

非均相碱液法是利用碱性水介质中碱性物质经过加热处理进入到悬浮在碱性水介质POM粒子中,促使POM不稳定端基分解而达到稳定化的目的^[58]。2008年杨锋等^[59]分别采用三乙胺、胆碱、四乙基氢氧化铵的水溶液三种碱性溶剂作为CPOM处理液进行稳定化处理,发现三乙胺的稳定化效果最好。2006年孙天举等^[60]采用氨水、三乙胺、三乙醇胺等胺类化合物对POM进行热稳定化处理,结果发现三种碱性溶剂均在一定程度上对POM稳定化起效果,其中,三乙醇胺稳定化处理效果最好,可能原因是其沸点较高。

(2) 均相碱液处理法。

均相碱液法是将碱性物质加入有机溶剂中形成均相溶

液,然后再将POM粉料添加至这种均相溶液通过加热彻底分解POM的不稳定成分^[58]。李化毅等^[56]在研究TOX与环氧环己烷合成CPOM时,在产物的后处理时采用均相碱液法,即先将三乙醇胺溶于二甲基甲酰胺,再加入粉末状的POM粗产品后在160℃下热煮0.5 h得到的CPOM热稳定性性能优良。

(3) 熔融法。

熔融法是指在POM熔融状态中添加适量碱性物质通过热分解来消除其不稳定成分^[59]。同时加入甲醛吸收剂、甲酸吸收剂与抗氧剂等稳定剂,使热稳定性差的部分被分解后及时除掉来达到CPOM稳定化的目的^[61]。

2020年徐一麟等^[62]发表专利采用磺胺甲噁唑、5-苯基-1,3,4-噁二唑-2-硫醇、磺胺二甲异唑和2-甲巯基苯并噁唑1:1的混合物、2-甲巯基苯并噁唑和6-氯-2-巯基苯并噁唑1:1的混合物和三苯基膦作为CPOM熔融法灭活剂进行对比研究,发现含硫官能团的噁唑衍生物的失活效果对增强树脂热稳定性的贡献优于常规失活剂三苯基膦。

Polly, Wagman等研究者通过实验验证发现聚酰胺和聚氨酯对POM的热稳定性有明显的改善作用^[63]。Novak^[64]合成了一种含有胺基和羟基的化合物,然后利用这种物质对CPOM进行热稳定性改性,结果发现这种物质的胺基和羟基发挥协同作用,可以大量地吸收CPOM在合成中产生的甲醛,从而明显地提高CPOM的热稳定性。

根据POM的热分解机理,选用合适抗氧剂有助于改善POM的稳定化效果。查阅资料发现,胺类、酚类抗氧剂与POM相容性好,但由于胺类抗氧剂会影响POM制品外观颜色,所以酚类抗氧剂在POM生产中使用较多^[65]。2014年任德财等^[66]发现采用合适比例的复配抗氧剂(抗氧剂245与辅助抗氧剂168)明显地改善了POM的热稳定性。

甲醛吸收剂是POM稳定体系中至关重要的组成部分。这是因为POM分解产生的甲醛不仅对生产环境有较大的影响,并且经过进一步氧化会加速POM的分解,因此需要添加甲醛吸收剂及时地消耗掉体系中的甲醛来抑制POM的进一步解聚。目前,使用最广泛的甲醛吸收剂为三聚氰氨^[67]。2013年吴桂波等^[68]发现共聚酰胺作为甲醛吸收剂可明显提高CPOM的热稳定,相同条件下比三聚氰氨的作用效果更好,但是会增加其黄色指数,对POM颜色要求不高的产品可以选用此类稳定剂。

使用甲酸捕捉剂对提高POM的耐热性也有一定作用,但必须选择碱性适当的化合物并严格地控制其添加量。2014年王亮亮等^[69]研究了甲酸吸收剂对POM热稳定性的影响,选用硬脂酸钙、硬脂酸锌、氧化锌、硬脂酸镁、氧化镁和甲醛吸收剂H通过双螺杆挤出机分别加入POM中,结果

发现甲酸吸收剂 H、氧化锌和硬脂酸镁的加入可以有效提高 POM 的热稳定性能,使 POM 热失重 5% 的时间变长,降低了 POM 表面甲醛与不稳定端基含量,尤其以甲酸吸收剂 H 对 POM 的热稳定效果最佳。氧化锌的吸收甲酸效果最好,而甲酸吸收剂 H 的吸甲醛效果最好,其可通过吸收大量甲醛避免其转化为甲酸来提高 POM 的热稳定性能。

由于聚合物中残留的共聚单体、催化剂成分、POM 中的不稳定部分等对其稳定性有很大的影响,失活工序是保障 POM 具备高热稳定性的关键工序,目前 CPOM 催化剂灭活方法主要有均相/非均相碱液法(湿法灭活)、熔融后处理法(干法灭活)。非均相碱液法虽然成本较低,但是由于 POM 粉末只能悬浮在碱性水溶液中,完全水解难度大,不稳定端基的消除不彻底;均相碱液法虽然可完全溶解,但是溶剂的使用量大不仅增加企业成本,且实现后续物料分离的难度也有所增加;熔融后处理法不仅操作简单,并且可与造粒同时进行,稳定化效果好。因此采用熔融后处理法不仅有利于降低生产成本,提高产品质量,同时能减少有机溶剂的使用,符合国家倡导的绿色发展,适合大规模连续化工业生产。

3 国内外 POM 生产现状

目前,POM 生产的核心技术掌握在一些发达国家(如美国、日本、韩国等)手中,这些国家 POM 产品质量和销售量都位列世界前列。据统计,目前全球 POM 年产能约 110 万 t,其中生产的 POM 大约 80% 是国外产品,赫斯特、杜邦、巴斯夫、宝理这些公司主宰着世界 POM 的市场^[70]。同时,国外有很多发达国家建有万吨级 POM 的生产装置,其 POM 生产产能及商品名如表 1 所述^[71]。

表 1 国外 POM 主要生产商的基本情况

生产企业	产能/(kt·a ⁻¹)	商品名
美国杜邦	100	Delrin(均聚)
美国塞拉尼斯	110	Celcon
德国赫斯特-塞拉尼斯	140	Hostaform
日本旭化成	45	Tenac, Tenac-C
日本宝理	100	Duracon, TEPCON
日本三菱瓦斯	20	Iupital
德国巴斯夫	55	Ultraform
韩国工程塑料公司	55	Kepital

随着我国经济的上升,各行业的迅速发展,各应用领域对 POM 的需求量逐年增加,虽然我国开始 POM 研究的时间与杜邦公司差不多,但是由于面临技术瓶颈,POM 行业发展缓慢。之后我国引进国外技术装置,如波兰 ZAT 技术等,但是这些技术并未触及至 POM 的核心,加之操作经验欠缺、生产工艺落后等原因,导致国内生产的 POM 质量较国外 POM 有较大差异,只能生产中低端领域的通用 POM,并且在耐热性、耐碱性和成型时的热稳定性方面存在诸多缺陷^[72]。表 2 为国内现阶段生产 POM 的公司及产能与商品名^[73]。

表 2 国内 POM 主要生产商的基本情况

生产企业	产能/(kt·a ⁻¹)	商品名	工艺技术
宝泰菱(南通)	60	Duracon, Celcon, Jupital	宝理、三菱瓦斯、韩国工程
杜邦-旭化成(张家港)	20	TYSTRON(强耐特)	杜邦与旭化成
云天化	90	云天化 POM	波兰 ZAT
上海蓝星	40	蓝星钢	香港富艺
神华宁煤	60	神华 POM	香港富艺
开封龙宇	40	龙宇钢	香港富艺
唐山中浩	40	开滦刚	韩国 P&ID
天津碱厂	40	永利钢	香港富艺

我国 POM 大多为通用型号产品,主要应用于工业配件、家电、杂货等中低端领域。目前,我国 POM 存在的主要问题是掌握 POM 生产的核心技术,生产工艺落后,产品质量差且牌号有限,低端产能过剩,导致 POM 不仅价格低,且装置开工率低,部分企业装置目前已处在停产状态,而在高端领域,进口依赖度依然很高^[74]。为了摆脱对国外高端领域的进口压力,突破 POM 生产瓶颈,开发具有自主知识产权的 POM 技术,增强我国在 POM 生产领域的核心竞争力,研究开发高质量、高性能的 POM 对我国 POM 行业的发展刻不容缓。

4 结语

POM 由于性能优良在很多领域得到广泛应用,特别是电子电气和汽车制造业等支柱产业市场潜力巨大,POM 工程塑料的需求量逐年增加。但是目前 POM 生产过程中存在着一系列的问题,重点是 POM 在耐热性、耐碱性和成型时的热稳定性方面存在诸多缺陷,因此我国要加大 POM 的研究,研究高效合适的引发体系,不断探索引入新的共聚单体,通过改变 POM 的分子链构型来生产性能优良的 POM 产品,加强 POM 改性产品研究开发,改善 POM 的热稳定性能,提高 POM 的使用质量,拓展 POM 的应用领域,争取在高端 POM 产品行列占有一席之地。不断研发并掌握 POM 制备的核心技术对增强我国科研创新能力和企业竞争力具有一定的指导意义,对我国阳离子开环聚合领域的发展有一定的促进意义,对我国经济的发展和减少国外进口压力具有迫切的现实意义。

参考文献

- [1] 于健. 工程塑料应用, 2001, 29(3): 41-44.
Yu Jian. Engineering Plastics Application, 2001, 29(3): 41-44.
- [2] 刘斌, 张文祥. 银法甲醛制备 POM// 中国甲醛行业协会年会暨国内外技术交流会 [C]. 中国甲醛行业协会, 2008.
Liu Bin, Zhang Wenxiang. Preparation of polyoxymethylene from silver formaldehyde// annual meeting of China Formaldehyde Industry Association and technical exchange meeting at home and abroad [C]. China Formaldehyde Industry Association, 2008.

- [3] 山本薰. CN101525404[P].2009-09-09.
Yamamoto Fumigation. CN101525404[P].2009-09-09.
- [4] 狄清林,等. 广州化工,2014,42(4):148-150.
Di Qinglin, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(4):148-150.
- [5] 李传江. 煤炭与化工,2010,33(2):18-19.
Li Chuanjiang. Coal and Chemical Industry, 2010, 33(2):18-19.
- [6] 李虎,等. 橡塑技术与装备(塑料),2015,41(24):110-114.
Li Hu, et al. Rubber and Plastic Technology and Equipment (Plastics), 2015, 41(24):110-114.
- [7] 陈果. 聚甲醛脱挥工艺的优化研究[D]. 长春: 吉林大学,2017.
Chen Guo. Study on optimization of polyoxymethylene devolatilization process[D]. Changchun:Jilin University, 2017.
- [8] 彭骏. 针对 POM 产品甲醛释放量及产品颜色改进研究[D]. 长春: 吉林大学,2018.
Peng Jun. Study on formaldehyde emission and product color improvement of polyoxymethylene products[D]. Changchun:Jilin University, 2018.
- [9] Kern V W, et al. Macromolecular Chemistry & Physics, 1960:101-117.
- [10] 石坚. POM 的稳定化与行为的研究[D]. 湘潭: 湘潭大学,2009.
Shi Jian. Study on stabilization and behavior of polyoxymethylene [D]. Xiangtan:Xiangtan University, 2009.
- [11] 段怡飞. POM 的热降解和稳定化研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
Duan Yifei. Study on thermal degradation and stabilization of poly oxymethylene[D]. Chengdu:Sichuan University, 2004.
- [12] 薛挺. 科技视界,2012(24):351-352.
Xue Ting. Science and Technology Horizon, 2012(24):351-352.
- [13] 潘广勤,等. 高分子材料科学与工程,2004(1):149-152.
Pan Guangqin, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2004(1):149-152.
- [14] Pang Y J, et al. Royal Society Open Science, 2021.doi:10.1098/rsos.210034.
- [15] Fayolle B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 111(1):469-475.
- [16] 徐保明,等. 塑料科技,2014,42(6):113-116.
Xu Baoming, et al. Plastics Science and Technology, 2014, 42(6):113-116.
- [17] 陈群文. 甲醛与甲醇,2001(2):13-21.
Chen Qunwen. Formaldehyde and Methanol, 2001(2):13-21.
- [18] 何勤功. 化学世界,1963(12):545-548.
- He Qingong. Chemical World, 1963(12):545-548.
- [19] 冯定松,等. 高分子材料科学与工程,1999(1):153-155.
Feng Dingsong, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 1999(1):153-155.
- [20] 于建,等. 工程塑料应用,2004,32(6):46-49.
Yu Jian, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 32(6):46-49.
- [21] 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.
- [22] 张广发. 化工新型材料,2019,47(8):193-196.
Zhang Guangfa. New Chemical Materials, 2019, 47(8):193-196.
- [23] 贺丽娟,等. 高分子通报,2011(12):11-16.
He Lijuan, et al. Polymer Bulletin, 2011(12):11-16.
- [24] 陈信忠,等. 塑料工业,1998,26(4):6-7.
Chen Xinzong, et al. China Plastics Industry, 1998, 26(4):6-7.
- [25] Penczek S, et al. Die Makromolekulare Chemie, 1973(1):243-247.
- [26] Collins G L, et al. Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, 1981, 19(7):1597-1607.
- [27] 崔敏慧,等. 高分子材料科学与工程,1994(3):31-35.
Cui Minhui, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 1994(3):31-35.
- [28] Yamasaki N, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(7):1069-1074.
- [29] Sharavanan K, et al. Macromolecules, 2009, 42(22):8702-8710.
- [30] 闫鹏飞,等. 精细化学品化学[M]. 北京: 化学工业出版社,2004.
Yan Pengfei, et al. Fine chemical chemistry[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004.
- [31] 罗峥. 杂多酸催化炔丙基取代反应研究[D]. 南昌: 江西师范大学,2013.
Luo Zheng. Study on propargyl substitution catalyzed by heteropoly acids[D]. Nanchang:Jiangxi Normal University, 2013.
- [32] 王恩波,等. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社,1997.
Wang Enbo, et al. Introduction to Polyacid Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [33] 邓杭军. 磷酸引发四氢呋喃阳离子开环聚合研究[D]. 杭州: 浙江大学,2014.
Deng Hangjun. Study on tetrahydrofuran cationic ring opening polymerization initiated by phosphotungstic acid[D]. Hangzhou:Zhejiang University, 2014.
- [34] Bednarek M, et al. Die Makromolekulare Chemie, 1989, 190(5):929-938.

- [35] Hajihashemi M A, et al. *Designed Monomers and Polymers*, 2016,19(4):361–368.
- [36] Kucukyavuz S, et al. *European Polymer Journal*, 1990,26(4):485–487.
- [37] Lindner E, et al. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 681(1–2):12–23.
- [38] Sagu M L, et al. *Journal of Macromolecular Science:Part A—Chemistry*, 2006,22(9):1 325–1 332.
- [39] Beloufa K, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 115(5):2 820–2 827.
- [40] Rsinger S, et al. *Journal of Polymer Science Part A - 1:Polymer Chemistry*, 1967.doi:10.1002/pol.1967.150050117.
- [41] Collins G L, et al. *Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition*, 1981,19(7):1 597–1 607.
- [42] Masamoto J, et al. *Fiber*, 1998,54(3):167–171.
- [43] Nagahara H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995,34(7):2 515–2 519.
- [44] Nagahara H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000,39(7):2 275–2 280.
- [45] Baccaredda M, et al. *Journal of Polymer Science Part A-1:Polymer Chemistry*, 1969,7(1):209–216.
- [46] Ishigaki I, et al. *Journal of Polymer Science Part A-1:Polymer Chemistry*, 1972,10(3):751–762.
- [47] 徐云梅,等. 复旦学报:自然科学版,1999(6):696–700.
Xu Yunmei et al. *Journal of Fudan University:Natural Science Edition*, 1999(6):696–700.
- [48] HolmstroM A, et al. *European Polymer Journal*, 1977,13(10): 815–818.
- [49] Mainz R K, et al. US4181685[P].2008-01-01.
- [50] Shimoda A, et al. US7619020B2[P].2009-11-17.
- [51] Demejo L, et al. *Polymer*, 1978,19(8):956–962.
- [52] Donald A, et al. *Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition*, 1984,22(11):3 263–3 288.
- [53] Kucukyavuz S, et al. *European Polymer Journal*, 1990,26(4):485–487.
- [54] Mario R B, et al. *Polymer Bulletin*, 1996,36(2):173–180.
- [55] Nagai D, et al. *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 2008,46(2):733–739.
- [56] 李化毅,等.CN102649836A[P].2012-08-29.
Li Huayi, et al. CN102649836A[P].2012-08-29.
- [57] Mu Y, et al. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2013, 214(23):2 752–2 760.
- [58] 徐保明,等. 塑料科技,2014,42(6):113–116.
Xu Baoming, et al. *Plastics Science and Technology*, 2014,42 (6):113–116.
- [59] 杨锋,等. 塑料工业,2008,36(6):38–40,50.
Yang Feng, et al. *China Plastics Industry*, 2008,36(6):38–40,50.
- [60] 孙天举,等. 塑料工业,2006,34(6):50–53.
Sun Tianju, et al. *China Plastics Industry*, 2006,34(6):50–53.
- [61] 余常兴,等. 塑料工业,1982,10(2):23.
Yu Changxing, et al. *China Plastics Industry*, 1982,10(2):23
- [62] 徐一麟,等.CN111484585A.2020-08-04.
Xu Yilin, et al. CN111484585a.2020-08-04.
- [63] 张雨,等. 化工管理,2016(26):79.
Zhang Yu, et al. *Chemical Management*, 2016(26):79.
- [64] Novak. *Encyclopedia of chemical technology[M]*. 4th ed. A Wiley-Interscience Publication, 1998.
- [65] 李昕,等. 塑料制造,2007(1):77–80.
Li Xin, et al. *Plastics Manufacturing*, 2007(1):77–80.
- [66] 任德财,等. 黑龙江大学工程学报,2014,5(1):47–50.
Ren Decai, et al. *Journal of Engineering of Heilongjiang University*, 2014,5(1):47–50.
- [67] 赵晓文. POM 高效热稳定剂研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
Zhao Xiaowen. Study on high efficiency heat stabilizer of polyoxy methylene[D]. Chengdu:Sichuan University, 2006.
- [68] 吴桂波,等. 应用化工,2014,43(6):1 074–1 077.
Wu Guibo, et al. *Applied Chemical Industry*, 2014,43(6):1 074–1 077.
- [69] 王亮亮,等. 工程塑料应用,2014,42(7):100–103.
Wang Liangliang, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014,42(7):100–103.
- [70] 因滢. 黑龙江科技信息,2015(23):77.
Yin Ying. *Heilongjiang Science and Technology Information*, 2015(23):77.
- [71] 牟玉强,等. 化学工程与装备,2021(1):211–212.
Mou Yuqiang, et al. *Chemical Engineering and Equipment*, 2021(1):211–212.
- [72] 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.
- [73] 刘珊,等. 精细石油化工进展,2020,21(6):45–48.
Liu Shan, et al. *Progress of Fine Petrochemical Industry*, 2020,21 (6):45–48.
- [74] 彭亮亮. 中国化工贸易,2015,7(16):170.
Peng Liangliang. *China Chemical Trade*, 2015,7(16):170.