

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.07.023

甲酸吸收剂对聚甲醛热稳定性能的影响

王亮亮^{1,2}, 陈科宇¹, 吴桂波¹, 付玉娥¹, 周涛², 王浩飞¹

(1. 中海石油化学股份有限公司, 北京 100029; 2. 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

摘要: 通过双螺杆挤出机将硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锌、氧化镁、氧化锌和甲酸吸收剂 H 分别加入到聚甲醛 (POM) 中, 研究了这 6 种甲酸吸收剂对 POM 黄色指数、热失重 5% 的时间、表面甲醛与不稳定端基含量和力学性能的影响。结果表明, 选用的 6 种甲酸吸收剂中只有甲酸吸收剂 H 和氧化锌对 POM 的白度没有影响; 甲酸吸收剂 H、氧化锌和硬脂酸镁均可有效提高 POM 的热稳定性能, 其中甲酸吸收剂 H 的吸收甲醛效果最好, 其可通过吸收大量甲醛避免其转化为甲酸来中断 POM 的酸解反应, 从而使添加质量分数为 0.1% 的甲酸吸收剂 H 的 POM 热稳定性能最好, 其热失重 5% 的时间由未添加甲酸吸收剂的 39.1 min 提高到 45.2 min, 表面甲醛质量分数和不稳定端基含量分别从 1.446% 和 1870 $\mu\text{g/g}$ 降低到 1.021% 和 1280 $\mu\text{g/g}$, 且力学性能保持不变。

关键词: 聚甲醛; 甲酸吸收剂; 热稳定性能

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)07-0100-04

Effect of Formic Acid Absorber on Thermal Stability of POM

Wang Liangliang^{1,2}, Chen Keyu¹, Wu Guibo¹, Fu Yu'e¹, Zhou Tao², Wang Haoifei¹

(1. China Blue Chemical Ltd., Beijing 100029, China; 2. Polymer Research Institute of Sichuan University, Chendu 610065, China)

Abstract: Calcium stearate, magnesium stearate, zinc stearate, MgO, ZnO and formic acid absorber H were respectively added into POM in twin-screw extruder. Influences of these six kinds of formic acid absorbers on yellow index, required-time of thermal losing 5% weight, surface formaldehyde content, unstable end group content and mechanical properties of POM were investigated. The results show that within the six kinds of formic acid absorbers, only formic acid absorber H and ZnO have no effect on the whiteness of POM. Formic acid absorber H, ZnO and magnesium stearate can remarkably improve thermal stability of POM, especially formic acid absorber H, it can absorb mass formaldehyde to avoid generating formic acid for interrupting acidolysis of POM. Comparing with POM which has no formic acid absorber, the required time of thermal losing 5% weight of POM with 0.1% formic acid absorber H increases from 39.1 min to 45.2 min, the surface formaldehyde and unstable end group content respectively decreases from 1.446% and 1870 $\mu\text{g/g}$ to 1.021% and 1280 $\mu\text{g/g}$, and the mechanical properties remain unchanged.

Keywords: POM; formic acid absorber; thermal stability

聚甲醛 (POM) 是一种无支链、高熔点、高密度、高结晶度的热塑性工程塑料, 具有优异的力学性能、耐磨自润滑性、耐油性、耐化学药品性、抗蠕变性及良好的热、电性能, 吸水率低, 是一种综合性能优良的工程塑料, 被广泛用于汽车、电子电气、家用电器、精密机械和建筑材料等行业^[1]。但由于其特殊的分子结构, POM 热稳定性能较差, 在不添加合适的热稳定助剂情况下无法使用。POM 产品在生产和加工过程中, 在热和氧气共同作用下易发生热氧分解, 分解成甲醛, 甲醛被氧化成甲酸, 甲酸又会促进 POM 分解, 此过程循环往复, 即形成 POM 的酸解反应^[2], 甲酸的酸解反应会使 POM 的热稳定性能进一步降低, 而且甲酸长时间的存在会对生产设备产生很强的腐蚀作用。

采用甲酸吸收剂可以在一定程度上吸收甲酸和甲醛, 并中断酸解反应, 从而提高 POM 的热稳定性能、减小对设备的腐蚀。笔者采用热失重 (TG)、表面甲醛与不稳定端基含量分析等测试方法, 筛选出了能显著提高 POM 热稳定性能的甲酸吸收剂, 并在生产上得到应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM: M90, 粉料, 中海石油天野化工股份有限公司;

抗氧剂 245: 瑞士 Ciba 公司;

联系人: 王亮亮, 博士, 主要从事聚甲醛生产工艺优化及改性技术研究

收稿日期: 2014-05-08

三聚氰胺:天津凯威化工有限公司;
 结晶成核剂:上海聚千化工有限公司;
 硬脂酸钙、硬脂酸锌、硬脂酸镁:溧阳综合化工厂;
 氧化锌:邹平汇苑化工厂;
 氧化镁:邢台镁神化工有限公司;
 甲酸吸收剂 H(以长碳链为主要成分的羧酸钙盐):市售。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:TSE-35 型,南京瑞亚挤出机械有限公司;

精密注塑机:MA900 / 260 型,浙江宁波海天集团;

黄色指数仪:LabScan XE 型,美国 HunterLab 公司;

TG 分析仪:TGA / DSC1 型, Mettler Toledo 公司;

核磁共振波谱仪:600 MHz,德国 Bruker 公司;

万能材料试验机:Z010 型,德国 Zwick / Roell 公司;

摆锤冲击试验机:HIT5P,德国 Zwick / Roell 公司。

1.3 试样制备

将 POM 粉料与各种甲酸吸收剂以及其它助剂用高速搅拌机混匀后,在双螺杆挤出机中挤出造粒,挤出温度为 190 ~ 220℃,将造粒好的 POM 在 90℃ 鼓风干燥箱中干燥 3 h。将干燥好的 POM 粒子放入封口袋中密封,然后放入干燥器中避光保存 20 d 后进行测试。表 1 列出了 POM 中甲酸吸收剂的品种和用量。

表 1 POM 中甲酸吸收剂品种和用量

甲酸吸收剂品种	用量 (每 100 kg POM) / kg
硬脂酸钙	0.10
硬脂酸镁	0.10
硬脂酸锌	0.10
氧化镁	0.10
氧化锌	0.10
甲酸吸收剂 H	0.10

1.4 性能测试与表征

(1) TG 分析。

在 5 L/h 的空气流量下,以 20℃ / min 的升温速度从 40℃ 开始升温,升温至 230℃ 后,在此温度下恒温,测量 POM 失去 5% 质量时所需的时间。

(2) 表面甲醛与不稳定端基含量分析。

在空气氛围下,将 POM 在 150℃ 下加热

50 min,将产生的甲醛气体进行定量吸收,通过测定定量溶液中甲醛的含量评价 POM 的表面甲醛含量;在 N₂ 氛围下,将 POM 在 200℃ 下加热 50 min,将产生的甲醛气体进行定量吸收,通过测定定量溶液中甲醛的含量评价 POM 的不稳定端基含量。

(3) 黄色指数测试。

将 POM 粒料加入到透明测试样杯至其高度的 2 / 3 处,确保透射光不会穿透试样,将样杯放入到黄色指数仪的测样孔上,在样杯上盖黑色杯罩,然后测定黄色指数,以此来表示 POM 偏离白色或发黄的程度。

(4) 力学性能测试。

拉伸性能按 GB / T 1040.2-2006 测试;

冲击性能按 GB / T 1043.1-2008 测试;

弯曲性能按 GB / T 9341-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同甲酸吸收剂对 POM 颜色的影响

对加入不同甲酸吸收剂的 POM 粒料进行黄色指数测定,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,加入甲酸吸收剂后,只有甲酸吸收剂 H 和氧化锌不会使 POM 的白度发生改变;加入氧化镁后, POM 的白度出现降低,黄色指数增加;加入硬脂酸镁、硬脂酸钙和硬脂酸锌的 POM 白度最差,粒料发黄。这说明甲酸吸收剂中的硬脂酸盐类和氧化镁对 POM 颜色产生不利影响,故对 POM 白度要求较高的应用领域来说,硬脂酸盐类不能作为甲酸吸收剂,而甲酸吸收剂 H 和氧化锌较为合适。

表 2 甲酸吸收剂对 POM 黄色指数的影响

甲酸吸收剂品种	黄色指数
无甲酸吸收剂	-15
硬脂酸钙	9
硬脂酸镁	10
硬脂酸锌	8
氧化镁	-9
氧化锌	-15
甲酸吸收剂 H	-14

2.2 不同甲酸吸收剂对 POM 热稳定性能的影响

POM 在 230℃ 的空气气氛下失重 5% 的时间越长, POM 的热稳定性能越好,反之热稳定性能越差。而 POM 表面甲醛与不稳定端基含量是衡量其热稳定性能的另一重要指标^[3-4]。表面甲醛和不稳定端基含量越低,其热稳定性能越好。表 3 为不同甲酸吸收剂对 POM 热失重 5% 的时间、表面甲醛与不稳定端基含量的影响。从表 3 可以看出,不添加甲酸吸收剂时 POM 热失重 5% 的时间为 39.1 min,加

入氧化锌、硬脂酸镁和甲酸吸收剂 H 后, POM 热失重 5% 的时间有不同程度的增加,热稳定性能得到提高,其中以添加甲酸吸收剂 H 的 POM 热失重 5% 的时间最长;而加入硬脂酸钙、硬脂酸锌和氧化镁后,热失重 5% 的时间反而减小,热稳定性能变差,说明其未起到吸收 POM 中甲酸的作用。

表 3 不同甲酸吸收剂对 POM 热稳定性能的影响

甲酸吸收剂 品种	热失重 5% 的时 间 / min	表面甲醛质量分 数 / %	不稳定端基含量 / ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
无甲酸吸收剂	39.1	1.446	1870
硬脂酸钙	38.4	1.568	1770
硬脂酸镁	41.7	1.326	1530
硬脂酸锌	37.2	1.724	1720
氧化镁	38.7	1.539	1710
氧化锌	43.6	1.292	1560
甲酸吸收剂 H	45.2	1.021	1280

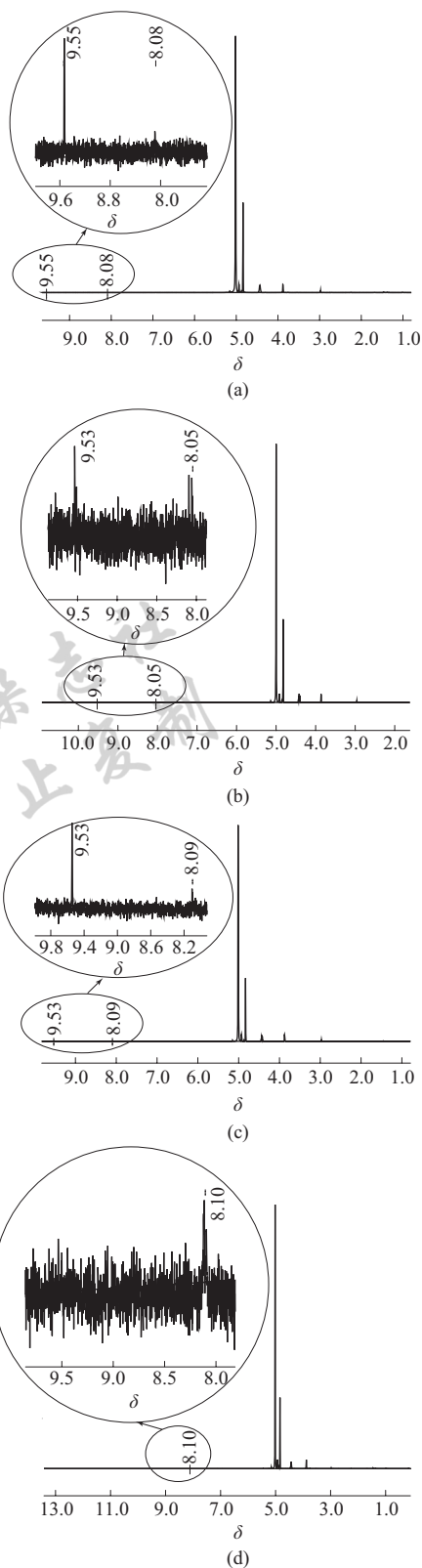
另外,从表 3 还可看出,相对于其它甲酸吸收剂,甲酸吸收剂 H、氧化锌和硬脂酸镁较大幅度地降低了 POM 的表面甲醛与不稳定端基含量,这与失重 5% 时间的分析结果是一致的。尤其是加入甲酸吸收剂 H 的 POM,其表面甲醛质量分数与不稳定端基含量下降幅度最大,分别从 1.446% 和 1870 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降低到 1.021% 和 1280 $\mu\text{g}/\text{g}$,结合热失重 5% 的时间分析结果,可知甲酸吸收剂 H 对 POM 的热稳定效果最佳。

2.3 不同甲酸吸收剂的吸收甲酸和甲醛效果

对于 POM 来说,其一般同时存在有游离甲醛和甲酸,并存在一定的动态平衡,可互相转化,加入有效的甲酸吸收剂后可吸收部分甲酸和甲醛,从而降低甲酸和甲醛含量。在 POM 核磁共振氢谱中,可表现为甲酸和甲醛的峰面积减小甚至消失,因此可以通过 POM 核磁共振氢谱来计算甲酸和甲醛含量,从而检测甲酸吸收剂的吸收甲酸和甲醛效果。以添加硬脂酸镁、氧化锌和甲酸吸收剂 H 的 POM 为例,它们和无甲酸吸收剂的 POM 核磁共振氢谱谱图如图 1 所示,图 1 中甲酸出峰位置在化学位移 $\delta=8.10 \sim 8.00$ 处,甲醛出峰位置在 $\delta=9.60 \sim 9.50$ 处。

分析核磁共振氢谱谱图中甲醛、甲酸、POM 甲氧基和乙氧基的化学位移,通过各自峰面积积分得出各自的摩尔含量,可以计算出其甲酸和甲醛含量^[5]。添加各种甲酸吸收剂的 POM 中甲醛和甲酸含量数据如表 4 所示。

从表 4 可以看出,未加甲酸吸收剂的 POM 中甲酸质量分数为 0.026 5%,甲醛质量分数为 0.016 9%。加入各种甲酸吸收剂后,甲酸含量最低是添加氧化锌的 POM,其甲酸质量分数只有 0.004 9%,其次为



a—无甲酸吸收剂; b—硬脂酸镁; c—氧化锌; d—甲酸吸收剂 H

图 1 无甲酸吸收剂及添加硬脂酸镁、氧化锌和甲酸吸收剂 H 的 POM 核磁共振氢谱谱图

添加硬脂酸镁的,再次为添加硬脂酸钙和甲酸吸收剂 H 的,这两者几乎无差异,其余的甲酸含量均比无

表 4 POM 中甲醛和甲酸含量分析表 %

甲酸吸收剂品种	甲醛质量分数	甲酸质量分数
无甲酸吸收剂	0.016 9	0.026 5
硬脂酸钙	0.065 4	0.010 0
硬脂酸镁	0.014 1	0.007 4
硬脂酸锌	0.200 1	0.073 6
氧化镁	0.045 2	0.025 7
氧化锌	0.011 3	0.004 9
甲酸吸收剂 H	0.001 4	0.010 1

甲酸吸收剂的高;甲醛含量最少的是添加甲酸吸收剂 H 的 POM,其甲醛质量分数仅为 0.001 4%,其次为添加氧化锌的,再次为添加硬脂酸镁的,其余的甲醛含量均比无甲酸吸收剂的高。综合来看,甲酸吸收剂 H,氧化锌和硬脂酸镁的吸收甲酸和甲醛效果较好,这与热失重 5% 的时间、表面甲醛与不稳定端基含量的分析结果是基本吻合的,其中氧化锌的吸收甲酸效果最好,而甲酸吸收剂 H 的吸收甲醛效果最好,分析以上现象原因如下:

(1) 从甲酸含量来看,氧化锌的吸收甲酸效果最好,主要是氧化锌的碱性在这 6 种甲酸吸收剂中最大,与甲酸反应最容易,所以吸收甲酸效果最好。由于 POM 中游离甲醛与甲酸之间存在动态平衡,因此氧化锌在降低甲酸含量的同时,会使部分甲醛转化为甲酸,从而可以在一定程度上降低 POM 中甲醛含量。

(2) 从甲醛含量来看,甲酸吸收剂 H 的吸收甲醛效果最好,这是因为甲酸吸收剂 H 具有片层结构,其可以非常有效地吸收甲醛气体,从而使得 POM 中甲醛含量极低,这样在加工过程中可避免大量甲醛被氧化成甲酸,间接起到了吸收甲酸的作用。另外,添加甲酸吸收剂 H 的 POM 中甲酸含量虽然高于添加氧化锌和硬脂酸镁的,但低于未加甲酸吸收剂的,这说明甲酸吸收剂 H 具有一定吸收甲酸的效果,这是因为甲酸吸收剂 H 的片层结构可以与甲酸进行层间阴离子交换,并可将其所交换的阴离子固定在稳定的晶体结构中,同时置换出 CO_3^{2-} 与甲酸中 H^+ 反应,起到吸收甲酸的作用。综合来看,甲酸吸收剂 H 吸收甲醛的效果优于吸收甲酸的效果,主要依靠吸收大量甲醛避免其转化为甲酸来提高 POM 的热稳定性能。

2.4 甲酸吸收剂对 POM 力学性能的影响

表 5 为不同甲酸吸收剂对 POM 力学性能的影响。由表 5 可知,在 POM 中加入各种甲酸吸收剂,POM 的各项力学性能几乎没有变化,表明加入适量的甲醛吸收剂对 POM 力学性能没有负面作用。

表 5 不同甲酸吸收剂对 POM 力学性能的影响

甲酸吸收剂品种	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)
无甲酸吸收剂	59	53	76	5.7
硬脂酸钙	58	52	75	5.6
硬脂酸镁	59	53	76	5.5
硬脂酸锌	58	52	77	5.7
氧化镁	59	52	76	5.6
氧化锌	59	54	76	5.8
甲酸吸收剂 H	59	53	76	5.7

3 结论

(1) 将硬脂酸盐类甲酸吸收剂加入到 POM 中,会使 POM 粒料发黄,影响 POM 的白度,而甲酸吸收剂 H 和氧化锌对 POM 的白度没有影响。

(2) 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 的热失重 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。

(3) 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。

参考文献

- [1] 胡友亮,叶林,孙建丽. 共聚酰胺对聚甲醛热稳定作用和结晶成核作用研究 [J]. 中国塑料,2004,18(7):58-60.
Hu Youliang, Ye Lin, Sun Jianli. Study on the thermal stabilization and nucleation effect of polyamide on POM[J]. China Plastics, 2004, 18(7):58-60.
- [2] 叶林,刘晓莹,夏昌茂,等. 氧化镁对聚甲醛热稳定作用和成核作用研究 [J]. 中国塑料,2004,18(4):86-89.
Ye Lin, Liu Xiaoying, Xia Changmao, et al. Effect of MgO on thermal stability and nucleation of POM[J]. China Plastics, 2004, 18(4):86-89.
- [3] 于建. 聚甲醛的耐热稳定化研究 [J]. 工程塑料应用,2001,29(4):28-30.
Yu Jian. Study on the thermostabilization of polyacetal[J]. Engineering Plastics Application, 2001, 29(4):28-30.
- [4] 杨锋,王志春,陈晓勇,等. 复配型受阻酚类抗氧化剂对聚甲醛的稳定作用 [J]. 塑料工业,2005,33(6):61-63.
Yang Feng, Wang Zhichun, Chen Xiaoyong, et al. Stabilization of formulated hindered phenolic antioxidant on POM[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(6):61-63.
- [5] Schweitzer C E, Macdonal R N. Thermally stable high molecular weight polyoxymethylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1959, 1(2):158-163.
- [6] 任德财,谢刚,张蕾,等. 聚甲醛热稳定性的研究 [J]. 黑龙江大学自然科学学报,2011,28(1):72-75.
Ren Decai, Xie Gang, Zhang Lei, et al. Effect on thermal stability of polyoxymethylene[J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2011, 28(1):72-75.