

聚甲醛的耐热稳定化研究

赵 聪 张 靖 (山东能源集团兖矿鲁南化工有限公司, 山东 枣庄 277500)

摘要: 随着我国科学技术的不断进步与提升, 对于聚甲醛的研究已经持续了较长的一段时间, 同时形成较为成熟的理论并应用于实践之中, 同时获得了业内的一致认可。在实际的工业化生产中, 不但要考虑在生产中稳定使用, 以及其在中间发挥的协同或者相反作用, 还要考虑到产品的各方面性能, 成本是影响产品质量的重要因素, 因此选择合适的稳定剂能够有效提升产品的质量。虽然目前我国的高效稳定剂在开发与应用中已经能够独当一面, 但是为了适应社会的发展以及人们对于物质方面的需求上升, 发展与改进是其发展的必然措施。

关键词: 聚甲醛; 耐热稳定化; 研究

随着我国对于综合性能较强的工程塑料应用越来越广泛, 滋润好型塑料逐渐出现在人们的视野中, 该种材料在该领域的发展与应用中, 棒材、板材占有比例相对较大, 其在稳定性能方面的要求也十分巨大, 本实验通过热稳定剂对聚甲醛进行改性, 制备了稳定性较好的聚甲醛产品, 同时对各项性能进行评估。具有磨损承受强度高、质地轻便、抗压能力强, 以及稳定性能较高等特性, 其被广泛应用与生产生活中。本文主要就聚甲醛的耐热稳定化进行深入研究, 了解其各方面性能与化学反应, 是为了能够在未来的发展中, 将这种材料充分合理的应用, 同时为相关技术人员作为参考。

1 聚甲醛分解特征及热稳定性评价方法

在我国聚甲醛加工工艺发展以及应用的同时, 在特点的热以及氧的特定环境作用下, 断链的产生与自由基息息相关。继而可能引发连续性较强脱甲醛作用。脱甲醛反应激素的原因, 主要是由于甲醛氧化产生的, 在此过程中生成甲酸, 虽然数量较少, 但是也会带来一定的影响, 进而发展成热分解状态, 生成反应, 在聚甲醛的大分子连分解耗尽的同时, 一同结束。热性在本质上来说是一个涉及范围较广的概念, 一般可以根据物质的实际情况进行定义。表1为熔体耐热性测量方法, 除此之外, 成型物耐热性测量方法包含耐热老化性以及热变形性两个方面, 其测定方法需要利用到烘箱以及软化点试验机、耐热仪等装置进行测定。

表1 熔体耐热性测量方法

熔体耐热性	
分解温度	可有热分析装置测定
质量保持率	可有热分析装置或者加热装置进行测定
熔体流动速度	转矩流变仪进行测定
臭气发生量	滴定法或者气象色谱仪进行测定
模垢量 (模具型腔表面上的堆积物)	找想法或重复景法

2 添加剂对于聚甲醛热稳定化作用

聚甲醛自身热稳定性在改善的具体操作应用中, 一方面, 是从分子处进行推进, 另一方面, 可以再起的构成方面进行研究, 第一种是采用封端以及共聚两种技术

形式, 另一种是利用稳定剂与该材料相融合, 第一种利用化学制剂对于聚甲醛进行处理, 防止端基分解。共聚法一般是一共聚单体的形式将在分子链上的个别单体作为自由即降落的终止点, 阻断甲醛分裂。甲醛在特殊环境下极易分解, 但是在这种环境下聚甲醛较为稳定, 同时该种塑料制品性能下滑。在聚甲醛中常用的材料主要有给中酚类康养剂、氨类化合物、碱金属或者碱土类金属化合物等, 这些元素能够起到中和的效果。

3 老化时间对聚甲醇的力学性能上的影响

根据图1所示, 转接总结得出, 拉伸轻度与冲击强度息息均发生增加的变化, 这主要是由于在没有经过处理的举家迁长期老化的过程中, 结晶程度提升。除此之外, 在结晶度不断提升的情况下, 材料的韧性有所降低, 易折断的情况屡见不鲜, 在老化时间相同的环境下福抗氧剂168以及其他化学制剂共同作用下, 聚甲醛、与未经过处理的聚甲醛在一些性质上比较相似, 但是断裂度后者相较于前者数值较低, 说明试剂的选择至关重要, 试剂的质量能够辅助该产品提升质量。在热与氧方面达到最好。

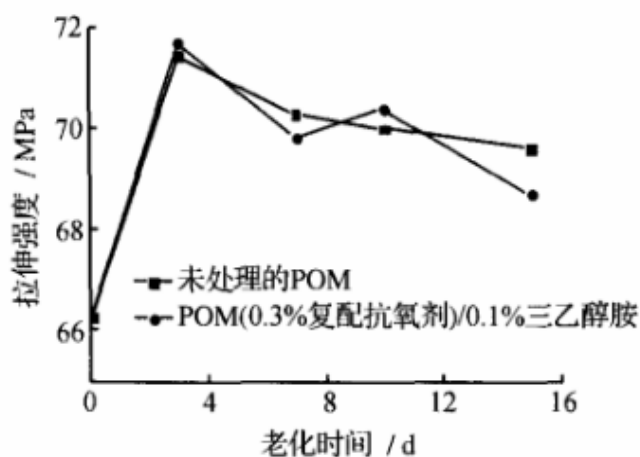


图1 老化时间对于聚甲醇拉伸强度的影响

4 改善聚甲醛热稳定的方法

由于聚甲醛在热与氧的环境下, 按照自由的分解方式进行分解, 因此, 如何提升抗氧化剂捕捉自由基的作用效率, 对从根本上改善聚甲醛的稳定性至关重要。提升抗氧化剂的捕捉效率, 可以将组分类抗氧化剂和阻胺类稳定

剂并用的方法。抗氧剂分子中，一个组酚类单元理论上可以捕捉两个自由基但是由于维族结构的差异，其反应也千差万别，自由基地捕捉往往不超过 2 个，光稳定剂在聚甲醛体系中除了能够起到分解作用，还能捕捉体系内的自由基。在二者并用的情况下，体系内的抗氧分子、光稳定剂分子、自由基、大自由分子自由基等之间的相互作用，可以将失活的抗氧剂再次活化，进而提升抗氧剂在多种环境下对于自由基的捕捉率。

一般情况下，大分子自由基的产生一般在抗氧剂捕捉在热分解过程中，在相应的标准下将聚合物的热稳定性进行增强，利用该理论，可以使用与之相符合的化合物来进行改善。再根据相关人员对于抗氧性以及多种化合物来对预期稳定性进行改善，双键化合物可以捕捉聚甲醛的大分子自由基，改善其热稳定性的效果。相较于其他种类的化合物，双键数目不同特点，是双键化合物特有的特征之一。且部分多元双键化合物都对聚甲醛的热稳定化融合的作用，但是部分多元双键化合物也并没有此种性能。例：在多元双键化合物代替抗氧剂的同时，以扭矩表示的聚甲醛粘度仅能达到康养体系的 60% 左右，如果想要发生反应，分子中双键的个数，以及活性就显得至关重要。

在实验中分别将抗氧剂，多元双键化合物以及各种类型的甲醛消除剂与甲酸捕捉剂起到相互补充作用的同时，在一定条件下用双螺杆挤出机对聚甲醛进行热处理，期试验数据可观看表 2 中数据。从数据上可以反映出，用 ABS、EGDMA、等多元双键化合物，只要甲醛消除剂和甲酸捕捉时机选择相当，其熔体流速完全可以达到抗氧剂体系的目标值，且在基础过程中，起步法神任何分解、发泡或者变色现象。同时，三乙醇胺具有对于聚甲醛的热分解抑制的效果，最佳用量不能大于所有含量的 99%。能够有效地抑制聚甲醛制品在热、养存在下的降解，维持较高的力学性能。

表 2 各种抗氧剂或含双键化合物对聚甲醛热稳定化处理效果

热稳定化体系		MFR/g	变色或发泡
热稳定剂	质量分数 /%		
抗氧剂 245	0.5	9.6	无
抗氧剂 1010	0.5	9.6	无
EGDMA	0.5	9.6	无
TEGDMA	0.5	9.6	无
	0.5	9.3	无
	0.5	9.8	无
NBR	0.5	9.3	无

注：

- ①各式样中均配合了其他相适应的添加剂；
- ②两种体系中配合的其他添加剂种类不同。

聚甲醛的热分解过程中分解出的化学物质至关重要，其能够产生有毒的甲醛物质，同时，使用各种甲醛消除剂是实验与生产中常见的手段，其对改善聚甲醛热稳定性也十分有效。在其中的化学元素胺类衍生物均有一定的捕捉作用，用作捕捉剂的同时，该体系中的发泡现象能够有效被抑制。但是这些甲醛消除剂，与其他类型捕捉剂、消除剂配合时会因种类不同进而发生关联效应，引起化学变化，使用可以不用针对每种抗氧剂或甲酸捕捉剂的情况合理的选用。

由于 PA 分子中的大量酰胺对于甲醛有着良好的加成作用，其作为捕捉剂是十分有效果的，其添加量在合理的范围内进行添加即可，但是一般的 PA 不适用于在聚甲醛体系中应用，一方面是 PA 的融温度较高，而是在 PA 中的化学物质极易分解。为了将该缺点在最大程度上缩小，其在单元有序性上做出了努力，为了减少氢键的密度，以共聚法进行推动，将熔融的温度向下调节，供聚甲醛中的甲醛捕捉及使用提供环境。

通过人们对于聚甲醛热稳定性的指数，以及各种 PA 值活性端基含量之间的关系，在甲醛发气量的表示中，聚甲醛的稳定性相对较稳定，且变化较为平稳，如果热稳定指数在不断的上升，则表明聚甲醛的热定性因为活性端基含量的增加而造成质量的差距。由此说明，PA 低聚物对于聚甲醛的热稳定化效果较为明显，其与共聚酰胺中的单体种类没有关联。使用甲酸捕捉剂时可严格添加其相关的化学反应制剂添加量，如果在实际使用过程中，甲酸捕捉剂超过预计强度，熔体粘度上，虽然聚甲醛能够较好地保持，不过发泡的现象是一种常见的状态，与此同时，熔体粘度会与反应成正比逐渐降低。

5 结束语

综上所述，聚甲醛的分级一般情况下发生在高温以及高氧的环境下，如出现这种环境条件。因此，在聚甲醛中稳定性的提升方面，可以利用抗氧剂形式推进，同时，以及阻胺类光稳定剂在其中应用能更好地提升其效果，在改善热稳定性方面，或者可以采用不添加双键化合物等措施改善。聚集圈对于我国的发展来说具有重要意义，因此，在市场经济发展的环境中，我国可以在多方面提升对于聚甲醛的支持力度，以最高的效率突破其中的各项难题，为聚甲醛企业的发展提供方法论以及实践数据支持。作为一种工程塑料制品，其在材质上具有一定的刚性以及力学上的性能，能够抵抗多种条件下的腐蚀，其性能仅次于金属，在设备、仪器、工业等方面被广泛利用。所以热稳定性是保障其质量的关键。

参考文献：

- [1] 刘经纬，郭朝霞，于建. 丙烯腈——苯乙烯共聚物对聚甲醛的热稳定化作用 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36 (09): 1853-1858.
- [2] 郭建鹏. 聚甲醛的耐热稳定化研究 [J]. 城市建设理论研究 (电子版), 2016(12): 2205-2205.