

综 述

聚甲醛合成的研究进展

贺丽娟¹, 张辽云^{1*}, 李化毅^{2*}, 任士通¹, 常贺飞¹, 党小飞²

(1. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 2. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100080)

摘要:从聚甲醛的制备出发, 综述了引发剂、共聚单体的研究成果, 进而概述了聚甲醛的结构以及性能方面的研究进展。重点强调了聚甲醛的高性能化研究, 即在合成过程中通过共聚单体来引入侧基, 以改善聚甲醛的韧性、热稳定性等性能。通过优化共聚单体的分子结构, 调节共聚单体的含量来合成高性能化的聚甲醛树脂, 以适应高速、高温、高压的工作环境。

关键词: 聚甲醛; 高性能化; 阳离子开环聚合; 热稳定性; 韧性

引言

聚甲醛(POM)是主链主要由(—CH₂O—)单元组成的均聚甲醛和共聚甲醛的总称。聚甲醛分子链结构规整, 而且分子链主要由 C—O 键构成, C—O 键的键长比 C—C 键的键长要短, 聚甲醛沿分子链方向的原子密集度较大, 因此聚甲醛具有极高的强度和刚性、优异的自润滑和耐磨性、良好的抗蠕变、耐疲劳以及尺寸稳定性等性能, 被广泛应用于电子电器、机械仪表、五金建材、日用轻工等领域。目前聚甲醛已经成为铜、铝等有色金属及合金制品理想的替代品, 是重要的工程塑料之一。

聚甲醛的研究始于 19 世纪中期, 当时合成的聚甲醛分子量较小, 而且聚甲醛分子链端为不稳定的半缩醛结构, 使得聚甲醛在光、热、酸、碱等条件下容易发生分子链端的解聚(见图 1)以及分子链中间的断裂而降解(见图 2), 严重影响其使用性能。为了提高聚甲醛的稳定性, 人们进行了不断的探索, 稳定化方法不断地被改进^[1~3], 比如通过添加稳定剂或者封端的方法来提高聚甲醛的稳定性。1960 年美国 Celanese 公司首次研发出了稳定的共聚甲醛, 并于 1962 年实现了工业化生产。

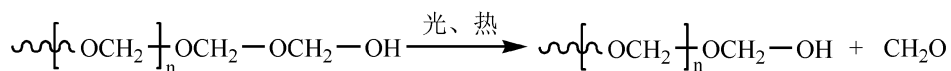


图 1 在光热作用下聚甲醛的解聚

Figure 1 Depolymerization of POM under light and heat

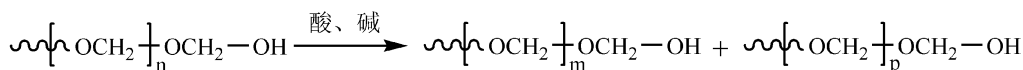


图 2 聚甲醛的断链机理

Figure 2 Degradation of POM chain

最初, 聚甲醛由气体甲醛制备, 然而所得聚合物的分子量较小。另外, 由于气态甲醛不稳定, 工业化

收稿: 2011-04-07; 修回: 2011-05-16;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51073170, 50703044);

作者简介: 贺丽娟(1985—), 女, 中国科学院研究生院硕士研究生, 主要从事聚甲醛化学研究;

* 通讯联系人: zhangly@gucas.ac.cn; liweike@iccas.ac.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

难度大,后来使用三聚甲醛(三氧六环)作为原料来制备聚甲醛。在制备热稳定的共聚甲醛时,开始主要使用环氧乙烷为共聚单体,但是这种单体在常温下容易气化,工业化难度大。现在,热稳定的共聚甲醛是在螺杆挤出机中通过三聚甲醛和二氧五环本体连续共聚来制备的,分子主链以 $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ 单体单元为主,其间杂以少量的 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ 单元,聚合结束后经过碱液处理,以除去引发剂和共聚聚甲醛不稳定的链端部分,最终得到端基为羟乙基结构的聚合物^[4](见图 3)。由于羟乙基的碳碳键能够有效阻止解聚反应的发生,因此得到的聚甲醛具有良好的热稳定性。

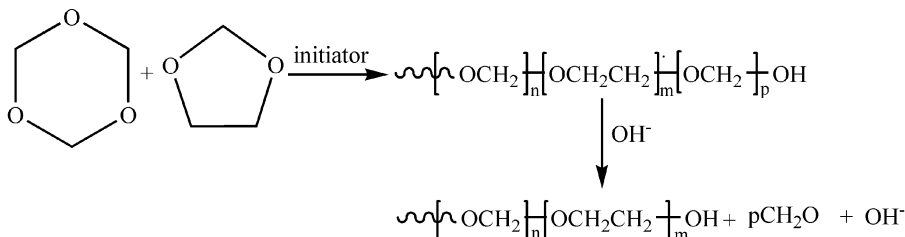


图 3 端基为羟乙基结构的稳定的共聚甲醛

Figure 3 Stable polyoxymethylene copolymer with hydroxyethyl as end group

另外,以三聚甲醛为唯一的反应单体,可以制备出高分子量的均聚甲醛,由于分子量大,端基含量少,其降解速度非常慢,也常常被认为是热稳定的。现在全世界只有杜邦公司供应均聚甲醛。均聚甲醛的熔点高于共聚甲醛。目前,共聚甲醛的市场占有量在 80% 以上^[5]。

本文主要综述共聚甲醛的研究进展,重点介绍了引发剂、共聚单体以及嵌段聚甲醛、支化聚甲醛的研究成果。着重指出,通过优化共聚单体的分子结构可以合成高性能化的共聚甲醛树脂。

1 引发剂

现在,聚甲醛一般通过三氧六环开环聚合制备,其聚合机理为阳离子开环聚合。引发剂一般为酸性化合物,其可以影响聚合反应速率、单体转化率以及聚合物的分子量等,因此引发剂的选择是非常重要的。含质子的化合物或者亲电子化合物通常可以作为三聚甲醛的引发剂^[6],如质子酸高氯酸^[7],亲电子的三氟化硼及其络合物(如醚、醇、硫醚、羧酸等络合物)、 TiCl_4 ^[8]、 $\text{CH}_3\text{COClO}_4$ ^[9]等。

1.1 路易斯酸类引发剂

亲电子的路易斯酸类化合物可以引发三聚甲醛的开环聚合反应。华中理工大学崔敏慧等^[10]采用三氟化硼乙醚络合物,在 65°C 下引发了三聚甲醛与环氧乙烷的本体聚合反应。研究表明,该聚合反应会经历长达数分钟的诱导期。随着催化剂用量的增加,聚合收率逐步增加,聚合物分子量直线下降。陈信忠等^[11]研究了三氟化硼丁醚络合物($\text{BF}_3 \cdot \text{OBu}_2$)、高氯酸、高氯酸苯甲酯、氟磺酸、磷钨酸等引发剂对三氧六环与二氧五环共聚的影响。研究发现,不同的引发剂引发三氧六环与二氧五环共聚反应的合适用量各不相同,聚合结果有相当大的差异。磷钨酸引发时,聚合反应的诱导期相对较短,单体的转化率、共聚物的分子量、热碱稳定性以及稳定聚合物的含量均较高。

1.2 质子酸类引发剂

与路易斯酸类引发剂相比,强质子酸作为三聚甲醛开环聚合引发剂的报道相对较少。Sharavanan^[7]等采用高氯酸水合物,在 80°C 下引发三聚甲醛与 1,3-二氧庚环进行本体聚合。该聚合反应在数秒种甚至更短时间内即可发生,这相对于 BF_3 或其乙醚络合物作为引发剂时,明显缩短了诱导期而使聚合物沉淀提前析出。作者还发现,诱导期的长短与引发剂的浓度无关,而与引发剂的种类有着密切的关系。据报道,即使使用比 $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ 浓度低 100~300 倍的质子酸,聚合反应速率仍然很高,诱导期也很短(几秒钟)^[12],这就说明质子酸的引发效率非常高。

Beloufa 等^[13]提出了一种引发三聚甲醛共聚的新方法,即采用氢化蒙脱土硅酸盐(Mag-H^+)引发三氧六环与二氧五环的共聚反应。蒙脱土硅酸盐黏土进行质子交换得到的 Mag-H^+ 是一种新型的无毒的

阳离子引发剂, 可以作为乙烯基单体和杂环化合物阳离子开环聚合的引发剂^[14~17]。与 BF_3 及其衍生物^[18]等引发剂相比, 该引发剂具有以下优点: 容易与聚合产物分离; 在 100°C 以上加热后可以再生^[14]; 聚合温度较低, 在 40°C 下就可以引发聚合反应; 共聚物的产率随着 Mag^+H^+ 用量的增加而提高, 并且产率都较高; 操作也比较方便。

从以上所述研究可以看出, 引发剂的种类及引发剂的用量对共聚反应的诱导期以及共聚甲醛的分子量会有一定的影响。质子酸类引发剂的引发诱导期非常短, 这会使得引发阶段的分析表征变得困难, 另外, 引发快会造成反应瞬间放热量大, 反应的控制性差。由于路易斯酸类的 BF_3 及其乙醚/丁醚的络合物引发聚合反应的温度适中, 反应速率适合, 反应后容易与产物分离, 因此, 大多数常规的三聚甲醛的聚合反应都采用 BF_3 及其乙醚/丁醚的络合物来引发。另外, BF_3 体系的诱导期可以长达数分钟或者数小时, 这样就有足够的时间分离中间体或者进行原位 NMR 分析^[7]。新型的氢化蒙脱土硅酸盐作为引发剂时, 聚合温度较低, 反应容易进行, 而且该引发剂无毒, 可以再生, 这符合绿色化学的发展要求, 是引发剂的发展新方向。

2 线性共聚甲醛的制备

三聚甲醛共聚遵循阳离子开环聚合机理。根据聚合机理, 能与三聚甲醛发生开环聚合的共聚单体有环醚、环状缩醛、内酯、乙烯基类单体、环状酸酐类化合物等。其中环氧化合物和环状缩醛化合物共聚性能最好, 如环氧乙烷、二氧五环、1, 3-二氧庚环和 1, 3, 6-三氧辛环, 而且得到的是线性结构的共聚甲醛。其它单体的共聚能力低, 或单体转化率低, 或聚合物分子量低, 很少有研究。共聚单体不同, 共聚甲醛的结构以及性能不同, 导致其用途也有所差异。由此看来, 共聚单体的选择尤其重要。目前, 已有大量文献报道三聚甲醛与环氧乙烷(见图 4)、二氧五环的共聚反应(见图 5), 工业生产上大多数都选择二氧五环作为共聚单体来生产聚甲醛树脂。

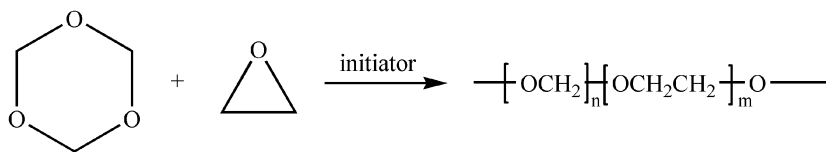


图 4 三聚甲醛与环氧乙烷的共聚反应

Figure 4 Copolymerization of trioxane with dioxolane

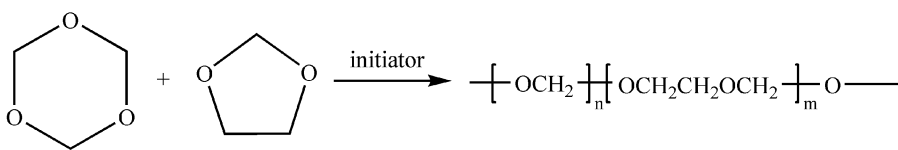


图 5 三聚甲醛与二氧五环的共聚反应

Figure 5 Copolymerization of trioxane with ethylene oxide

2.1 环醚类共聚单体

三聚甲醛和环氧乙烷的阳离子开环聚合反应研究最多。崔敏慧等^[10]在研究环氧乙烷与三聚甲醛本体共聚时发现, 环氧乙烷占总单体质量分数的 $1\sim 7\%$ (wt) 时, 随着环氧乙烷用量的增加, 聚合反应的收率逐步下降, 产物热碱稳定部分逐渐增加; 当环氧乙烷用量为 5% (wt) 时, 稳定物收率出现峰值, 聚合物分子量也是如此; 当环氧乙烷用量超过 5% (wt) 时, 产物热碱稳定部分趋于恒定。在比较了不同共聚单体对聚合反应以及聚合产物的影响后, 他们认为, 当共聚单体环氧乙烷与二氧五环的用量相同时, 前者所需引发剂的量较多, 共聚物的分子量更高, 然而共聚产率相差不大, 但是产物的热碱稳定部分则环氧乙烷较二氧五环的高。他们认为, 可能是由于二氧五环的竞聚率较环氧乙烷的高, 亦即其自聚能力较强, 导致二氧五环在大分子链内分布的均匀性较环氧乙烷要差, 因而链端不稳定部分较多。这与早期 Masamoto

等^[19]的研究报道是一致的。

2.2 环状缩醛类共聚单体

环状缩醛是指缩醛碳原子与相邻的两个氧原子或者其中一个氧原子都在环内的缩醛类化合物。5~8 元环状缩醛化合物都可以与三聚甲醛发生开环聚合反应。目前,五元的二氧五环和七元的 1,3-二氧七环作为共聚单体的研究居多。

Beloufa 等^[13]在研究二氧五环与三聚甲醛的共聚反应时发现,随着二氧五环摩尔百分数的增加,聚合产率相应地增加并趋于稳定。二氧五环的含量达到 2.5% 时,产率可以达到 65%~77%,然而分子量较小,作者认为这是由于三聚甲醛与二氧五环的消耗速率不同造成的。

到目前为止,对三聚甲醛与环氧乙烷和二氧五环共聚的研究较多^[20,21],而对三聚甲醛与 1,3-二氧庚环共聚的研究相对较少。徐云梅等^[22]探索了三氧六环与 1,3-二氧庚环的阳离子开环共聚反应。研究发现,随着 1,3-二氧庚环含量的增加,反应速度变慢,表现为固化期明显延长。二氧五环作为共聚单体时,也有此规律。改变 1,3-二氧庚环的含量(2wt%~6wt%)对共聚物的分子量没有显著的影响。然而随着催化剂用量的增加,共聚物的分子量随之下落。此外,研究结果表明,1,3-二氧庚环与三氧六环共聚得到的线性共聚甲醛的断裂伸长率为 3.1%,拉伸强度为 35.5MPa;而由相同质量分数的二氧五环得到的共聚甲醛的相应值分别为 3.1% 及 29.5MPa。由此看来,1,3-二氧庚环与三氧六环共聚得到的共聚甲醛的力学性能优于由二氧五环得到的共聚甲醛的性能。Sharavanan 等^[7]也研究了不同重量比的三聚甲醛与 1,3-二氧庚环的本体聚合。研究发现,当共聚单体比例在 97/3~90/10 范围内变化时,随着共聚单体 1,3-二氧庚环浓度的增加,诱导期会明显延长;而当共聚单体质量比例为 80/20 甚至更低时,反应体系呈现溶胶状态或者不发生反应。

由于聚甲醛分子链结构对称规整,因此结晶能力很强,虽然共聚甲醛中有 2%~3% 的共聚单元,其结晶能力仍然可以达到 60%~70%^[23]。在徐云梅等^[22]的研究中,1,3-二氧庚环和二氧五环分别与三氧六环共聚时,由于 C—C 链节的引入,使聚合物链的规整性有某种程度的下降,从而降低了结晶的完善性,而且结晶度随共聚单体引入量的增加而降低。对退火样品的球晶观察发现,尽管引入了 C—C 链,所得到的两种共聚甲醛的结晶形态没有明显的变化。

此外,聚甲醛的溶解性与其结构有密切的关系。均聚甲醛和含有少量共聚单体的共聚甲醛在常温下不溶于常见溶剂,就目前所知,只溶于六氟异丙醇;在高温下可溶于酚类、N,N-二甲基甲酰胺、氯代烷烃等多种溶剂^[23]。当共聚单体增加后,共聚甲醛在常温下可溶于丙酮^[7]和氯仿^[13]。

由此看来,共聚单体种类和用量不同,聚合反应的速率、聚合产物的热碱稳定部分的含量、稳定物收率以及共聚甲醛的分子量将会发生明显变化。共聚单体二氧五环与 1,3-二氧庚环的用量增加时,聚合反应速度明显变慢,但聚合物分子量变化不大。从原料成本来看,环氧乙烷最低;从操作难易看,环氧乙烷在室温是气体,易燃易爆,较难操作;从精制来看,环氧乙烷最难精制^[6]。因此,二氧五环作为三聚甲醛的共聚单体是比较合适的选择。目前,成熟的工业化生产工艺中也采用二氧五环作为共聚单体来生产共聚甲醛树脂。

3 聚甲醛嵌段共聚物的制备

RodriguezBaeza 等^[24]发明了一种合成具有甲醛和二甲基硅氧烷链节的嵌段共聚物的新方法。他们采用微量的三氟甲基磺酸(CF₃SO₃H)引发三聚甲醛与八甲基环四硅氧烷的阳离子开环聚合反应。FTIR 和 NMR 分析结果表明,他们得到了含有甲醛和二甲基硅氧烷单元的嵌段共聚物。在该嵌段共聚甲醛中,由结晶性非常高的三聚甲醛提供刚性链段,由含有柔性基团的八甲基环四硅氧烷提供柔性链段,这样的结构使得该聚合物具备了热塑性弹性体的性质。

4 微交联共聚甲醛的制备

为了进一步改善聚甲醛的性能,通过三聚甲醛、环状化合物(环氧乙烷等)与多官能度化合物(二缩水

甘油醚、双环氧化物等)^[25~29]进行阳离子聚合,或者在三官能度或四官能度的醇类化合物作为链转移剂^[30,31]的情况下进行甲醛的阴离子聚合,可以得到支化结构的聚甲醛(长链支化聚甲醛或微交联聚甲醛)。

美国专利^[32]报道,三聚甲醛与多官能度的化合物,如多缩水甘油醚(0.5~10%)或多取代环缩醛聚合,可以得到微交联结构的聚甲醛。

也有专利^[33]报道,在线性共聚甲醛中加入多官能度的缩水甘油醚(0.02~1%)可以得到交联结构的共聚甲醛,其力学性能非常好,是传统共混改性所不能达到的。对于聚合物,交联度不同,性能也不同。适当的交联度,获得的共聚甲醛的弹性较好;当交联度较大时,弹性变差;过度交联,反而会使聚合物的硬度增加而失去弹性,变为脆性材料^[34]。因此,要得到微交联结构的聚甲醛就要严格控制共聚单体的用量。

在对聚甲醛早期的研究中,Kern 等^[35]就报道了微交联聚甲醛比线性聚甲醛的球晶更小,力学性能更好。在此基础上,Kawaguchi 等^[36]研究发现,线性聚甲醛为球晶结构,球晶尺寸为 5~10 μm ,而支化聚甲醛为直径为 2 μm 的球晶结构。随着剪切粘度的增加,微交联聚甲醛在流动方向上会发生晶形(球晶、被拉长的球晶、串晶)转变。串晶结构的支化聚甲醛比球晶聚甲醛的拉伸强度和模量高 20%。这是由于串晶中大量的纤维状晶体具有自增强作用所致。

微交联聚甲醛由于支化分子的存在,破坏了分子的规整性,使其结晶度大大降低,发生脆性断裂的可能性降低,有望提高其韧性,但是其流动性较线性聚甲醛要差。聚甲醛发生微交联后,分子之间不能滑动,因此有很大的弹性变形,长期应力作用下不会发生永久变形,容易生产加工,制品的尺寸稳定性较好。

5 展望

聚甲醛是发现最早的聚合物之一,但是其发展速度与其它聚合物相比较慢。聚甲醛的刚性好,但是其韧性非常差,聚甲醛的耐酸碱性也较差,这是制约聚甲醛发展的重要因素。通过环氧化物和环缩醛化合物共聚可以有效改善聚甲醛的热稳定性,但是对其力学性能的改善不明显。因此,要制备综合性能更好的聚甲醛,必须引入新的共聚单体,改善聚甲醛的分子链结构和聚集态结构。新单体的设计,要满足共聚性能好,对聚甲醛热性能损失小,力学性能(尤其是韧性)改善程度大的要求。

近年来,在煤化工的推动下,我国聚甲醛工业蓬勃发展,工业规模不断扩大,但是生产技术还比较落后,产品几乎全部是以三聚甲醛和二氧五环制备的共聚聚甲醛,产品品种单一,产品性能普通。另一方面,我国聚甲醛化学的研究相对较少,研究广度和深度远远不能满足工业和市场的发展需要。为了进一步发展聚甲醛材料,提高其综合性能,同时推动我国聚甲醛工业和市场的发展,需要加强聚甲醛化学的基础研究,获得理论上的突破,为高端产品的研制和开发奠定良好的技术基础。

参考文献:

- [1] Koch J A, Lindvig P E. *J Appl polym Sci*, 1959, 1(2), 164~168.
- [2] Schweitzer C E, MacDonald R N, Punderson J O. *J Appl polym Sci*, 1959, 1(2), 158~163.
- [3] Iwabuchi S, Jaacks V, Kern W. *Chem*, 1976, 177, 1829~1832.
- [4] 庞绍龙, 林桂芳. *化学工程与装备*, 2010, (3), 120~122.
- [5] 陈显立, 李洋. *四川化工*, 2008, 11(2), 19~21.
- [6] 中国科学院吉林应用化学研究所. *聚甲醛*. 北京: 燃料化学工业出版社, 1972, 101.
- [7] Sharavanan K, Ortega E, Moreau M, et al. *Macromolecules*, 2009, 42(22), 8702~8710.
- [8] Bell R P, Skinner, B G. *J Chem Soc (London)*, 1952, 2955.
- [9] Kern W, Jaacks V. *J Polym Sci*, 1960, 48, 1520.
- [10] 崔敏慧, 谢洪泉. *高分子材料科学与工程*, 1994, (3), 31~35.
- [11] 陈信忠, 王平, 张祥福. *塑料工业*, 1998, 26(4), 94~95.
- [12] Burg K, Schlaf H, Cherdron H. *Markromol Chem*, 1971, 145, 247~258.
- [13] Beloufa K, Sahli N, Nabahat S, et al. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(5), 2820~2827.

- [14] Belbachir M, Bensaoula A. USP, 7, 094, 823 B2. 2006.
- [15] Mekki H, Belbachir M. Express Polym Lett, 2007, 8, 495.
- [16] Yahiaoui A, Hachemaoui A, Belbachir M. J Appl Polym Sci, 2007, 104, 1792.
- [17] Ballantine J A, Davies M, Purnell H. Chem Commun, 1981, 427.
- [18] Penczek S, et al. Makromol Chem, 1973, 172, 243.
- [19] Masamoto J, Iwaisaka T, Matsazaki K. J Macromol Sci Pure and Appl Chem, 1992, A29(6), 441.
- [20] Penczek S, Kubisa P, Allen G, et al. In Comprehensive Polymer Science: The Synthesis, Characterization, Reactions, & Applications of Polymers. New York: Pergamon Press, 1989, 3, 787~812.
- [21] Masamoto J. Prog Polym Sci, 1993, 18, 1~84.
- [22] 徐云梅, 何军坡, 黄秀云, 等. 复旦学报(自然科学版), 1999, 38(6), 696~700.
- [23] 苏诚伟, 张德震, 徐种德, 等. 功能高分子学报, 1994, 7(1), 18~23.
- [24] RodriguezBaeza M, Zapata M. Polym Bull, 1996, 36(2), 173~180.
- [25] Weisssermel K, Fischer E, Gutweiler K, et al. Kunststoffe, 1964, 54, 410.
- [26] Park I K. Makromolek Chem, 1968, 118, 375.
- [27] Prichard J H, Wissbrun K F. J Appl Polym Sci, 1969, 13, 233.
- [28] Heinz W E, McAndrew F B. JP, 45-25114. 1970.
- [29] Mateva R, Sirashki G, Glavchev I. J Appl Polym Sci, 1996, 61, 2151.
- [30] Matsuzaki K, Masamoto J. JP, 60-54985 (1985).
- [31] Nagasaki K, Hata T, Matsuzaki K. Polym Prepr Jn, 1990, 39, 253.
- [32] Mainz R K, Frankfurt M H S, Naurod K B, et al. USP, 4181685. 1980.
- [33] Schimoda A, Iketani H. USP, 7619020B2. 2009.
- [34] 符若文, 李谷, 冯开才. 高分子物理. 北京: 化学工业出版社, 2005, 31.
- [35] Kern R, Schmidt H, Burg K H, et al. JP, 55-19942. 1980.
- [36] Kawaguchi K. J Appl Polym Sci, 2006, 100(4), 3382~339.

Advances in the Synthesis of Polyoxymethylene

HE Li-juan¹, ZHANG Liao-yun^{1*}, LI Hua-yi^{2*},
REN Shi-tong¹, CHANG He-fei¹, DANG Xiao-fei¹

(1. Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

2. Beijing National Laboratory for Molecular Science(BNLMS), Key Laboratory of Engineering
Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China)

Abstract: This paper reviewed research achievements of initiator and comonomer in the preparation of polyoxymethylene, and then summarized their research progress in structure and performance. It was pointed out that we must synthesize high performance polyoxymethylene such as introducing comonomers with sidegroups in order to improve toughness and thermal stability of polyoxymethylene. By optimizing molecular structure of comonomer, adjusting the amount of comonomer, we could gain high performance polyoxymethylene resin to adapt to the high speed, high temperature and high pressure working environment.

Key words: Polyoxymethylene; High performance; Cationic ring-opening polymerization; Thermal stability; Toughness