

抗氧剂对聚甲醛加工热稳定性的影响分析

任晓东

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司甲醇分公司

DOI:10.32629/jpm.v7i8.9015

[摘要] 聚甲醛是力学性能、耐磨性优良的工程塑料，广泛应用于机械制造、汽车工业及电子领域。但其在高温和氧气作用下易发生热氧化降解，导致材料性能降低。加入抗氧剂可有效延缓分子链断裂和氧化反应，提高加工热稳定性。本文以聚甲醛 MC90 为研究对象，设定抗氧剂 245 的七个添加量水平（0.25%~0.402%，步长约 0.025%），经双螺杆挤出机多次造粒，考察了抗氧剂添加量对 b 值（黄蓝指数，值越大表示黄色程度越高，反映热降解程度）、熔融指数、氧化诱导期及力学性能的影响。结果表明，抗氧剂添加量对聚甲醛热稳定性影响显著。在本实验条件下，受阻酚类抗氧剂 245 在 MC90 体系中的有效添加量下限约为 0.30%，为生产配方优化提供了实验依据。

[关键词] 聚甲醛；抗氧剂；热稳定性；热氧化降解；加工性能

Analysis of the Effect of Antioxidants on the Processing Thermal Stability of Polyoxymethylene

Ren Xiaodong

Methanol Branch, Ningxia Coal Industry Co., Ltd., State Energy Group

[Abstract] Polyoxymethylene is an engineering plastic renowned for its excellent mechanical properties and wear resistance, and it is widely used in the machinery manufacturing, automotive, and electronics industries. However, it is susceptible to thermal oxidative degradation when exposed to high temperatures and oxygen, which leads to a decline in material performance. The addition of antioxidants can effectively delay molecular chain breakage and oxidative reactions, thereby enhancing the processing thermal stability of the material. This study focuses on polyoxymethylene MC90 and investigates seven different loading levels of antioxidant 245 (ranging from 0.25% to 0.402%, with increments of approximately 0.025%) through multiple granulation cycles using a twin-screw extruder. The effects of antioxidant loading on the b-value (Yellow-Blue Index; a higher value indicates a greater degree of yellowing, reflecting the extent of thermal degradation), melt flow rate, oxidative induction period, and mechanical properties were examined. The results demonstrate that the antioxidant loading level has a significant impact on the thermal stability of polyoxymethylene. Under the experimental conditions employed, the minimum effective loading level of the hindered phenolic antioxidant 245 in the MC90 system is approximately 0.30%, providing an experimental basis for the optimization of production formulations.

[Key words] polyoxymethylene; antioxidant; thermal stability; thermal oxidative degradation; processing performance

引言：

聚甲醛具有高强度、高刚性、低摩擦等特点，属于重要的工程塑料材料。但是聚甲醛在高温加工的时候容易被氧化作用影响，引起分子链降解和性能下降，从而限制了它的使用范围。抗氧剂是改善聚合物稳定性的关键助剂，可以减缓热氧化反应的速度，提高材料加工过程中的稳定性。所以研究抗氧剂对聚甲醛热稳定性的影响，对于改进材料配方、提高加工质量以及扩大应用领域有着十分重要的意义。本文结合 MC90 聚甲醛的多次挤出实验数据，系统分析了受阻酚类抗氧剂 245 添加量对

聚甲醛加工热稳定性的影响规律。

一、聚甲醛加工过程中热稳定性问题分析

（一）聚甲醛材料的性能特点及加工要求

聚甲醛属于高结晶度热塑性工程塑料，分子链结构规整，使材料具有良好的机械强度、尺寸稳定性、耐疲劳性以及较低的摩擦系数。在工业上用作齿轮、轴承、汽车零件和精密零件等，对加工过程中的稳定性提出了更高的要求。聚甲醛熔融加工一般是在较高的温度下进行的，在此过程中温度的控制、停留时间的长短、剪切速率的不同都会影响到材料的性能。

(二) 聚甲醛加工过程中热氧化降解现象分析

聚甲醛在熔融加工过程中受高温影响时,分子链容易发生断裂反应,形成低分子化合物和甲醛等降解产物。热氧化降解主要是氧气参与的,氧分子与聚合物链段发生反应产生自由基,加速分子结构破坏。随着加工温度升高或者受热时间变长,降解程度也会不断增大,使得聚甲醛出现熔体黏度降低、力学性能下降以及颜色变化等现象^[1]。注塑、挤出等加工方式中设备内部高温环境和机械剪切作用会进一步加快氧化反应的速度,造成材料稳定性受到影响。控制热氧化降解过程就是提高聚甲醛加工质量的重要环节。

(三) 影响聚甲醛热稳定性的主要因素

聚甲醛热稳定性会受到材料结构、加工条件、外部环境等各方面的影响。加工温度是影响热稳定性的重要因素,温度过高会使分子链断裂加快,降解产物增多。加工设备中停留时间、剪切强度、氧气含量也会对材料的降解程度造成影响。除此之外,抗氧剂的种类和添加量对热稳定性能具有直接影响。以受阻酚类抗氧剂 245 为例,在 MC90 聚甲醛配方中,其添加量从 0.402%递减至 0.25%时,材料的初始颜色和多次加工后的性能保持率均出现明显差异,这说明抗氧剂含量是决定材料热稳定性的关键变量之一。

二、抗氧剂改善聚甲醛热稳定性的作用机制

(一) 抗氧剂的类型及作用特点

抗氧剂按作用机理分为受阻酚类抗氧剂、亚磷酸酯类辅助抗氧剂等。受阻酚类抗氧剂(如抗氧剂 245,软化点 76~81℃,有效含量≥99.0%,分子量 586;抗氧剂 1010,熔点 110~125℃,纯度≥98%)通过捕获自由基中断氧化链式反应,提供长期热稳定性;亚磷酸酯类抗氧剂(如抗氧剂 168,熔点 183~187℃,纯度≥99%,酸值≤0.3)可分解过氧化物,减少其对分子链的破坏,适用于高温加工环境。两类抗氧剂作用机理互补,工业上常将二者复配使用。但需说明的是,本研究所用 MC90 配方中仅添加了受阻酚类抗氧剂 245,未加入辅助抗氧剂,目的是单独考察抗氧剂添加量的影响规律。

(二) 抗氧剂对聚甲醛分子结构稳定性的影响

抗氧剂可对聚甲醛分子结构稳定性产生正向影响。聚甲醛在热氧环境中易发生断链反应,导致分子量降低和性能劣化。抗氧剂通过降低氧化活性物质浓度,减少链断裂频率,使聚合物链段保持较完整的结构状态;受阻酚类抗氧剂还可减缓端基分解速率,提高分子结构耐热能力^[2]。在 MC90 五次挤出实验中,添加抗氧剂 245 的样品经多次挤出后,熔融温度稳定在 169.1~171.0℃之间,结晶温度保持在 138.7~140.4℃范围内,波动幅度较小,表明材料的晶体结构和分子链规整性未因反复热加工而发生实质性改变。抗氧剂的有效作用可改善聚甲醛熔体稳定性、力学性能保持率及反复加工可靠性。

三、不同抗氧剂添加量对聚甲醛加工性能的影响分析

本节所述 1#~7#配方对应的抗氧剂 245 添加量分别为 0.402%、0.375%、0.35%、0.325%、0.30%、0.275%、0.25%。

(一) 抗氧剂对聚甲醛热稳定性的改善作用

为明确抗氧剂 245 添加量对聚甲醛加工热稳定性的具体影响,实验固定加工温度、螺杆转速及停留时间等工艺参数,仅改变抗氧剂添加量,以排除其他变量干扰。受阻酚类抗氧剂 245 是聚甲醛稳定化体系中的核心成分,主要通过抑制自由基反应降低材料在加工过程中的氧化速度。该抗氧剂具有较强的自由基捕获能力,能够与聚甲醛热降解过程中形成的活性自由基结合,减少氧化链式反应的扩散。在高温熔融加工环境下,抗氧剂 245 能够延缓分子链断裂过程,使聚甲醛保持较高的分子量和结构完整性。同时,该抗氧剂还能降低加工过程中甲醛气体释放量,改善熔体稳定性,减少材料因热降解产生的性能变化。在 MC90 配方实验中,当抗氧剂 245 添加量为 0.402% (1#配方) 时,第一次挤出后样品的 b 值为 1.02,颜色明显优于其他配方;而当添加量降至 0.25% (7#配方) 时,同样条件下 b 值升至 5.10,肉眼可见样品色泽发黄。合理应用抗氧剂 245 能够提高聚甲醛的加工适应能力,使其在注塑、挤出等成型过程中保持较好的流动状态和力学性能。

(二) 抗氧剂添加量对材料加工性能的影响

抗氧剂添加量直接影响聚甲醛加工稳定性。添加量不足时,活性自由基无法有效控制,热氧化降解持续发生,导致熔体不稳定和性能下降;添加量增加,抑制作用增强,热稳定性改善^[3]。在未添加辅助抗氧剂的单一体系下,抗氧剂 245 的绝对添加量是决定保护效能的关键变量。MC90 七组配方实验表明,添加量从 0.402%降至 0.30%时(1#~5#配方),氧化诱导期差异不大,最低值 23.4 min 与 6#配方的最高值 23.5 min 基本持平,二者处于同一水平;继续降至 0.275%和 0.25%时(6#、7#配方),氧化诱导期均值明显降低至 19.0~23.5 min 区间。但添加量过高可能影响熔体流动性,增加加工难度。因此,需根据加工温度、设备条件及使用要求确定适宜添加比例,在本实验条件下,MC90 中抗氧剂 245 的有效添加量下限约为 0.30%。

四、提升聚甲醛加工热稳定性的抗氧剂应用优化

(一) 抗氧剂种类选择与配方优化方法

抗氧剂种类选择需结合材料结构特点、加工温度及使用环境综合考虑。受阻酚类抗氧剂具有较强的自由基捕获能力,适用于抑制氧化链式反应;亚磷酸酯类抗氧剂能有效分解过氧化物,降低其对分子链的影响。单一抗氧剂在某些条件下难以满足长期稳定加工需求,但本实验为准确考察抗氧剂 245 的作用规律,未引入辅助抗氧剂复配体系。MC90 配方中,抗氧剂 245 常与润滑剂 EBS (分子量 621,粒径 200 目)、甲醛吸收剂三聚氰胺 (分子量 126.12, GB/T9567 合格品) 配合使用。其中三聚氰胺作为甲醛吸收剂,可捕捉聚甲醛降解产生的游离甲醛,与抗氧剂 245 抑制降解的作用机制形成互补,共同提升材料的热稳定性。实验表明,抗氧剂 245 添加量为 0.30%~0.402% 时力学性能保持较好;降至 0.25% 时,第五次挤出简支梁缺口冲击强度降至 5.79 kJ/m²,明显低于其他配方的 6.01~6.56 kJ/m²,韧性小幅下降。配方优化还需控制抗氧剂与树脂基体

的相容性,避免分散不均影响性能。

(二) 抗氧化剂添加工艺对反复加工稳定性的影响

抗氧化剂的添加工艺会影响其在聚甲醛基体中的分散状态和作用效果。均匀分散的抗氧化剂能够充分接触聚合物分子链,提高对氧化活性物质的捕获效率,增强热稳定保护作用。在熔融混合过程中,温度、搅拌强度以及混炼时间都会影响抗氧化剂的分布情况^[4]。加工温度过高可能导致部分抗氧化剂提前消耗,降低后续稳定效果;混合不足则容易造成局部抗氧化剂浓度不均,使部分区域发生热降解。从 MC90 的五次挤出实验来看,所有配方的熔融指数均随挤出次数增加而逐次增大,以 1#配方为例,其熔融指数从第一次挤出的 9.41 g/10 min 升至第五次的 16.67 g/10 min,说明即使抗氧化剂添加量充足,反复的高温剪切加工仍会造成一定程度的热氧降解,抗氧化剂也在持续消耗。采用合理的加入方式和加工参数,可以提高抗氧化剂利用效率,减少聚甲醛在熔融、成型过程中的性能损失。同时,控制加工过程中的氧气接触程度,也有助于降低热氧化反应发生概率。

(三) 提高聚甲醛长期使用性能的应用策略

在反复加工稳定性得到保障的基础上,进一步提升聚甲醛的长期使用性能也是配方设计的重要目标。需说明的是,本实验的五次挤出数据主要反映反复加工稳定性,长期使用性能的准确评价仍需通过烘箱热老化实验进一步验证。提高聚甲醛长期使用性能需从抗氧化剂体系设计和应用环境控制等方面优化。长期服役中,聚甲醛受温度、氧气及机械应力影响,易发生分子链老化和性能衰减。建立稳定的抗氧化体系可减缓氧化反应速度,提高耐热老化能力;实际应用中应根据工作温度、受力情况及使用周期调整抗氧化剂配比。在未来的配方设计中,可考虑引入高分子量抗氧化剂(如抗氧化剂 1010,熔点 110~125℃)以降低加工挥发损失,并配合大分子吸醛剂(如 8310,无色透明颗粒,熔点 170~205℃),通过多组分协同作用进一步提升复杂工况下的结构保持能力。力学性能对比表明,抗氧化剂添加量在 0.30%以上的配方组(1#~5#)经五次挤出后性能下降幅度较小,而 7#配方(0.25%)简支梁缺口冲击强度从 5.96 kJ/m² 降至 5.79 kJ/m²,下降幅度相对更大。

五、抗氧化剂应用效果对聚甲醛加工质量提升的影响

(一) 抗氧化剂对聚甲醛热降解控制效果分析

抗氧化剂在聚甲醛加工过程中能有效降低热降解反应速率,保持材料加工状态稳定。高温熔融条件下,聚甲醛分子链易受热氧作用产生链断裂和降解产物,导致熔体性能变化。抗氧化剂通过捕获自由基,降低分子链损伤程度,减少甲醛释放和性能下降^[5]。从 MC90 的 b 值测试结果看,1#至 7#配方经五次挤出后 b 值均随挤出次数增加而增大,其中 1#配方从 1.02 增至 7.58,7#配方从 5.10 增至 8.63。b 值增长一方面源于抗氧化剂在高温混炼过程中的消耗,另一方面反映了聚甲醛作为热敏性材料在反复剪切下降解的累积效应。合理应用抗氧化剂体系可降

低热降解不良影响,保持熔融稳定性,提高加工连续性和产品质量。

(二) 抗氧化剂对材料性能保持能力的影响

抗氧化剂能够改善聚甲醛加工及长期使用中的性能保持能力,减少热氧老化导致的性能衰减。聚甲醛经高温加工后,分子结构易受氧化破坏,表现为力学强度降低、韧性下降及尺寸稳定性变化。抗氧化剂通过保护分子链结构,降低氧化反应影响,使材料保持较高机械性能和耐久性。MC90 实验中,1#至 7#配方第一次挤出样品拉伸强度介于 57.1~61.7 MPa 之间,第五次挤出样品介于 57.5~61.2 MPa 之间,整体保持稳定,未出现明显下降;但拉伸断裂应变方面,第五次挤出样品普遍低于第一次,5#配方从 45.1%降至 28.2%,7#配方从 43.4%降至 29.9%,表明多次加工后材料韧性储备有所下降。

(三) 抗氧化剂应用对聚甲醛加工稳定性的综合评价

抗氧化剂的应用效果主要体现在改善聚甲醛熔融加工状态、降低降解风险以及提高产品质量稳定性等方面。合理的抗氧化剂体系能够减少加工过程中因热氧作用引起的黏度变化,使熔体保持较好的流动性能,有利于注塑、挤出等成型工艺稳定运行。合理设置抗氧化剂添加量可以进一步提高材料对高温环境的适应能力,降低加工过程中出现变色、气体释放以及性能波动等问题的可能性。综合七组配方的对比分析,抗氧化剂 245 添加量在 0.30%以上时综合性能变化不大,低于该值则外观颜色和冲击韧性均出现明显下降,表明有效添加量下限约为 0.30%,建议在 0.30%~0.40%范围内进一步验证最优添加比例。

结语:

聚甲醛在高温加工过程中容易受到热氧作用影响,发生分子链断裂和性能下降现象,抗氧化剂的应用能够有效改善这一问题。本文通过 MC90 聚甲醛的七组梯度配方实验,系统验证了受阻酚类抗氧化剂 245 的添加量对热稳定性的影响规律。结果表明,抗氧化剂 245 的有效添加量下限约为 0.30%,低于此值时材料的热稳定性和力学性能出现明显衰减。该结论为聚甲醛加工过程中的抗氧化剂配方优化和工艺参数调整提供了实验依据和数据参考。

[参考文献]

- [1]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.
- [2]孙亚楠,方伟,张彩霞,等.新助剂体系对聚甲醛 MC90 热稳定性能的影响[J].合成材料老化与应用,2020,49(4):47-48.
- [3]李宁.共聚甲醛在高效挤出脱挥发过程中的热稳定性研究[J].化工设计通讯,2024,50(7):21-23.
- [4]陈业中,龚德君,欧阳春平,等.抗氧化剂对 PBAT/PLA/碳酸钙共混物力学性能与散发性能的影响[J].化工新型材料,2025,53(8):161-166.
- [5]刘辉,梁宇翔,王玉睿涵,等.芳胺低聚物型润滑油抗氧化剂的制备与性能研究[J].石油炼制与化工,2024,55(6):154-159.