

# 聚甲醛的生产工艺及应用

蒋会杰

(唐山中浩化工有限公司, 河北 唐山 063611)

**摘要** 聚甲醛是一种重要的工程塑料, 随着化工行业的不断发展, 聚甲醛生产技术得到了明显的改进, 产品性能不断提升, 聚甲醛被广泛应用于许多领域。本文首先分析了共聚甲醛的生产工艺, 阐述了共聚甲醛的生产工艺流程、合成原理及生产工艺的控制要点; 其次介绍了聚甲醛在汽车行业、电子电气、机械工业等领域的应用; 最后对国内聚甲醛发展趋势进行预测与展望, 以期为相关人员提供借鉴。

**关键词** 共聚甲醛; 生产工艺; 热稳定性

**中图分类号**: TQ322

**文献标志码**: A

**文章编号**: 2097-3365(2024)07-0055-03

聚甲醛是一种综合性能优良的工程塑料, 具有良好的耐化学品性和机械性能, 是理想的可部分代替铜、锌、铝等金属材料的工程塑料, 优异的综合性能使聚甲醛在汽车行业、电子电气、机械工业等众多领域都有广泛的应用。聚甲醛分为两类: 均聚甲醛和共聚甲醛。均聚甲醛是由三聚甲醛或甲醛聚合而成, 共聚甲醛是由三聚甲醛与共聚单体(如环氧乙烷、二氧戊环等)共聚制备。均聚甲醛的结晶度较高, 虽然其机械性能较共聚甲醛更为优越, 但生产工艺难度较大, 其热稳定性较差, 后处理封端技术有一定难度。共聚甲醛的生产工艺相对简单, 因加入共聚单体, 共聚甲醛的热稳定性得到改善, 是目前主要的应用形式<sup>[1]</sup>。随着聚甲醛生产技术的不断改进, 产品性能不断提升, 使得聚甲醛在很多领域的应用效果越来越好。

## 1 共聚甲醛生产工艺分析

### 1.1 共聚甲醛生产工艺流程简介

共聚甲醛的生产工艺主要包括甲醛制备工艺、三聚甲醛的制备工艺、三聚甲醛与共聚单体聚合工艺、后处理造粒工艺等。以甲醇为原料, 在催化剂作用下, 甲醇转化为甲醛。甲醛溶液(浓度为 60%~70%)在催化剂作用下合成三聚甲醛, 得到三聚甲醛之后, 需要对三聚甲醛进行精制得到高纯度的三聚甲醛, 然后三聚甲醛与共聚单体(如二氧戊环或环氧乙烷等)在催化剂作用下进行聚合反应, 共聚甲醛链端存在不稳定

端基, 需要进行稳定化处理, 添加合适的助剂, 挤出造粒从而得到稳定的共聚甲醛树脂<sup>[2]</sup>。

共聚甲醛工艺流程简图如图 1 所示。

近年来, 我国共聚甲醛生产工艺有所突破和提升, 国内共聚甲醛生产企业通过技术引进和自主研发, 不断改进共聚甲醛生产工艺, 对生产中出现的优化, 使生产技术越来越完善, 形成了各具特色的生产工艺<sup>[3]</sup>。

### 1.2 共聚甲醛合成原理

共聚甲醛的合成反应遵循阳离子聚合反应机理, 具有快引发、易转移和难终止的反应特点。共聚甲醛的合成按照反应过程可分为链引发、链增长、链转移、链终止四个步骤。聚合反应所用的引发剂种类很多, 如路易斯酸、质子酸和杂多酸等, 其中常用的路易斯酸引发剂有三氟化硼及其络合物, 三氟化硼体系引发剂是聚甲醛生产应用较成熟的催化剂, 是目前聚甲醛产业化装置的主流引发剂<sup>[4]</sup>。

以路易斯酸引发剂三氟化硼为例。产业化装置中, 多以三氟化硼为引发剂, 该工艺是比较成熟的引发剂方案。三氟化硼不能单独作为共聚甲醛合成引发剂使用, 在聚合过程中需要微量的水、醇等才能发挥催化作用。三聚甲醛、共聚单体(如二氧戊环)由活性中心引发开始聚合, 通过螺杆行程完成由小分子向大分子的增长过程, 遇到甲缩醛、水、甲醇等发生链转移反应终止高分子链的增长, 生成共聚甲醛粗聚物。在

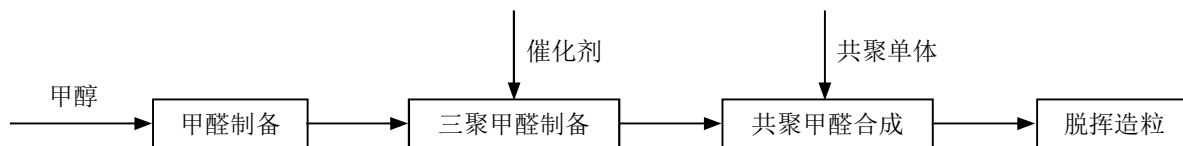


图 1 共聚甲醛工艺流程简图

链转移阶段，通过向体系中加入分子量调节剂，如添加甲缩醛、丁缩醛等，作为主要的链转移剂，可控制共聚甲醛产品的分子量。在链终止阶段，如果不添加终止剂，残留在聚合产物中的活性中心会导致聚合物分子链的降解使聚合物分子量下降，一般加入三乙胺的水溶液，其可以和活性中心发生反应，从而使链增长反应停止<sup>[5]</sup>。

共聚甲醛粗产品中含有不稳定末端基团，热稳定性较差，为了提高产品的质量，需要进行稳定化处理，添加合适的抗氧化剂、吸醛剂、吸酸剂等助剂，经过双螺杆挤出机熔融脱挥，造粒得到性能稳定的共聚甲醛产品。

### 1.3 共聚甲醛生产工艺的控制要点

针对共聚甲醛生产工艺的主要控制要点进行分析，使生产技术越来越完善，共聚甲醛产品质量不断提升。共聚工艺主要分为本体聚合法和溶液聚合法，目前，共聚甲醛工业生产主要采用本体聚合法，控制好聚合反应的影响因素，对提高共聚甲醛产品产量和质量有很大的意义。由于共聚甲醛生产工艺控制要点比较多，举例如下。

#### 1.3.1 三聚甲醛中水、甲酸、甲醇、甲醛等杂质对聚合反应的影响

三聚甲醛中水、甲酸、甲醇、甲醛等杂质对聚合反应有着很大的影响。当反应体系中的水分含量适宜时，水可以起到助催化剂的作用。当三聚甲醛中的水、甲醇、甲酸等杂质含量过高时，会引起聚合物分子发生链转移，导致聚合物末端生成不稳定的端基，生成的共聚甲醛热稳定性较差，影响共聚甲醛产品的质量。三聚甲醛中的甲醛含量对共聚甲醛的聚合反应也有一定的影响，如果甲醛含量过高时，反应体系中氧含量控制不好时，甲醛很容易被氧化形成甲酸对聚合反应产生不利的影响。因此要严格控制三聚甲醛中水、甲酸、甲醇、甲醛等杂质含量，避免杂质含量高而引起共聚甲醛产品质量下降<sup>[6]</sup>。

#### 1.3.2 聚合反应温度对共聚甲醛产品质量的影响

在共聚甲醛的聚合反应中，常会释放热量，当反应温度高时，会增加链增长的反应速率，同样也会增加链转移的速度，但链增长反应速度的增加慢于链转移速度的增加，导致共聚甲醛相对分子量降低。当聚合反应温度控制很低时，反应物不能很好地引发形成阳离子活性中心，聚合转化率降低，不利于聚合工艺流程的控制和稳定生产。共聚甲醛反应效果不好，生成的共聚甲醛产品质量差。共聚甲醛的聚合反应温度应控制在合理的范围内，对提高共聚甲醛生产工艺的

稳定和产品质量至关重要<sup>[7]</sup>。

#### 1.3.3 在聚合反应中，引发剂的使用量对共聚甲醛产品质量的影响

在聚合反应中，引发剂的使用量对聚合反应以及产品的质量起着关键作用。当引发剂用量偏少，可能导致聚合反应效率低，且生产效率也随之下降。然而，若引发剂过量，虽然聚合转化率有所提升，但对分子量的精确调控变得困难。事实上，随着引发剂剂量过大时，共聚甲醛的相对分子质量会降低。综合分析，引发剂的用量对工艺选择和产品质量具有重要影响，因此，引发剂加入量应控制在合适的范围内<sup>[8]</sup>。至于共聚甲醛的热失重率（M值），M值为产品在222℃下的热失重率，其变化与引发剂的使用密切相关，过多的引发剂会导致共聚甲醛分子链端的不稳定末端基团的含量相应增加，热失重率随之上升。M值通常能反映出共聚甲醛中末端基团的含量，较高的M值反映共聚甲醛反应效果很差，这对整个生产过程的稳定性和后处理工艺构成挑战。为了保证共聚甲醛产品的质量，应该精确控制引发剂的加入量。

#### 1.3.4 后处理助剂的选择

目前，在工业装置中多采用直接加热熔融脱挥工艺，使用双螺杆挤出设备进行脱挥，使共聚甲醛不稳定链段分解，同时添加适当的助剂，通常包括抗氧化剂、吸酸剂、吸醛剂、润滑剂、晶核剂等，有效控制共聚甲醛的过渡分解，提高共聚甲醛产品的质量。共聚甲醛生产企业会结合自身生产要求和技术特点选择助剂，应当建立一套合理的助剂体系，不同工艺的助剂体系也不相同，这是共聚甲醛生产工艺中的又一项核心技术<sup>[9]</sup>。

## 2 聚甲醛的应用领域

聚甲醛自诞生以来是目前理想的可部分代替铜、锌和铝等金属材料的工程塑料，由于其具有突出的刚性、很好的自润滑性和耐磨性、良好的耐疲劳性及较好的耐化学品性，具有非常广泛的应用。目前，聚甲醛广泛应用于汽车行业、电子电气、机械工业等多个领域。

### 2.1 汽车行业

由于聚甲醛有优异的加工性能，还具有良好的刚性、耐油性、有良好的润滑性和耐磨性，可应用于汽车行业。随着汽车的轻量化趋势，聚合物置换金属零部件是未来汽车行业的发展方向。由于在性能和价格上的优势，聚甲醛可用于替代铜、铝、锌等金属制造汽车结构件。聚甲醛极佳的耐汽油性使它能在燃油箱盖、燃油泵、燃料过滤器、燃油输油系统中，制成各种性能出色的部件。聚甲醛还可用于制造车用暖风扇、齿轮外壳、开关钮、扬声器网罩、控制杆、制动器、

调节器手柄、散热器旋塞、流量阀、速度表齿轮及数字轮、车身内衬固定用锚固件、座椅安全带部件等。用聚甲醛制作的汽车零件具有优良的性能,例如具有减少润滑点、便于维修、耐磨、简化结构、节约铜材等;可代替铜制作汽车上的半轴、行星齿轮等,不仅可以节约铜材,而且构件的使用寿命也提高了<sup>[10]</sup>。

## 2.2 电子电气领域

随着工业化水平的不断提高,电子电气产品在人们的生产和生活中发挥着越来越重要的作用。在电子电气产品的应用场景中,塑料发挥着重要的作用。由于聚甲醛的介电强度和绝缘电阻较高,还具有电耗较小、耐电弧性等性能,聚甲醛可用来制作电话机、收音机、无线电、传真机的零部件,还可制作电扳手外壳,电源开关、电源插头、洗衣机滑轮等<sup>[11]</sup>。

## 2.3 机械工业

在制造业中,聚甲醛的应用范围丰富多样。由于聚甲醛具有优异的机械性能,较佳的尺寸稳定性、耐磨性、自润滑性等特点,聚甲醛制品在制造业中有着重要的应用,聚甲醛被用于制造滚轮、齿轮、滚动轴承、滑动轴承、弹簧、输送带、蜗轮、凸轮、螺栓、轴销、泵叶轮等工业零部件<sup>[12]</sup>。

## 2.4 日用消费品

由于聚甲醛具有良好的加工性能、高强度、自润滑性能和耐磨性能,可用来制造纽扣、拉链等<sup>[13]</sup>。在日常消费品方面,聚甲醛还多用于制作窗框、窗帘滑轨、洗手盆、水箱、水管接头、水龙头、水表壳体等日常物品。

## 2.5 农业机械

聚甲醛在灌溉喷头中有广泛应用,可用作制造拨水片、转轴等零部件;在农业机械方面,聚甲醛可以用来制造播种机的连接和联运部件,排水和灌溉泵壳体,挤乳机的活动部件,进出水阀座、套管和接头等<sup>[14]</sup>。

## 3 国内聚甲醛发展趋势与展望

虽然我国聚甲醛在生产工艺、改性等方面进行了一系列的研究攻关,通过不断对国外技术的消化吸收和自主研发,聚甲醛的生产技术水平和产品质量较前期有明显的改善,但和国外产品相比仍有很大的差距,高端产品仍需进口的格局仍未改变,鉴于此局面,国内各聚甲醛生产厂商应:

1. 不断优化国内聚甲醛产能结构,加大开发新型聚甲醛及其共聚产品的制备和加工技术的力度,并降低生产成本,逐步靠近国际顶尖聚甲醛生产商的产品性能,提高国产聚甲醛树脂的市场竞争力<sup>[15]</sup>。

2. 加大产学研合作力度,以突破聚甲醛合成关键

技术为目标,提高国内聚甲醛研发水平,创立聚甲醛生产新技术研发平台,打破国外对我国聚甲醛的生产技术的封锁。

3. 拓宽聚甲醛应用领域,积极消耗国内聚甲醛产能,下游应用厂商和原料厂商紧密结合,针对应用开发不同聚甲醛牌号产品,如开发纺丝级、低VOC级等功能性聚甲醛,助力聚甲醛行业高质量发展,延伸煤化工产业链。

## 4 结束语

聚甲醛作为一种重要的工程塑料,尽管我国聚甲醛产业发展前景可期,在合成、改性和应用方面都展现出了广阔的发展前景和巨大的应用潜力。我们也应该意识到,聚甲醛的生产技术开发还有一段较长的路要走,因此,目前聚甲醛的生产工艺、性能改良和应用是需要攻关的关键技术问题,解决生产技术瓶颈,生产出高端聚甲醛产品,不断拓展聚甲醛的应用领域。相信随着科学技术的不断进步和社会需求的不断变化,聚甲醛将会更广泛的领域发挥重要作用。

## 参考文献:

- [1] 王军,殷利敬,谢云峰.聚甲醛生产工艺及国内生产现状[J].煤炭与化工,2016,39(07):17-19.
- [2] 贾镜渤.共聚甲醛制备的工艺管理探究[J].煤炭与化工,2023,46(04):123-125,130.
- [3] 同[2].
- [4] 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.
- [5] 同[2].
- [6] 吕新哲,路运生,段胜利.三聚甲醛单体质量和催化剂对聚甲醛聚合反应的影响分析[J].化工管理,2013(08):140.
- [7] 李宁.共聚甲醛聚合反应影响因素及控制方法分析[J].化工原理,2019(02):41.
- [8] 李宁.关于三聚甲醛单体质量和催化剂对聚甲醛聚合反应的影响研究[J].化工管理,2019(01):183.
- [9] 同[2].
- [10] 姚亚峰,徐泽夕,邱生见,等.浅谈聚甲醛的应用[J].塑料工业,2012,40(05):13-16,52.
- [11] 同[10].
- [12] 张醒.国内化工行业共聚甲醛合成工艺分析[J].科学大众,2021(12):173-174.
- [13] 柳杨华.共聚甲醛生产工艺的研究[J].当代化工,2011,40(06):653-655.
- [14] 同[10].
- [15] 王敏,李西春,廖广明.POM生产技术及改性研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(12):155-162.