

Discussion on the Synthesis Process of Co-paraformaldehyde in China

Xianghua Dong

Baoting Ling Engineering Plastic (Nantong) Co., Ltd., Nantong, Jiangsu, 226009, China

Abstract

This paper mainly focuses on the characteristics of co-paraformaldehyde in China, the research status of co-paraformaldehyde in China, the process flow of co-paraformaldehyde in China and the technical difficulties in the synthesis process of co-paraformaldehyde in China.

Keywords

co-paraformaldehyde; synthesis; process

浅谈中国共聚甲醛合成工艺

董祥华

宝泰菱工程塑料（南通）有限公司，中国·江苏南通 226009

摘 要

论文主要围绕中国共聚甲醛特性、中国共聚甲醛研究现状、中国共聚甲醛工艺流程以及中国共聚甲醛合成工艺的技术难点，四个方面进行探究，以供参考。

关键词

共聚甲醛；合成；工艺

1 引言

当下我们在进行中国共聚甲醛合成工艺分析时发现，它的热稳定性差、缺口敏感性大、成型收缩率较高。由于共聚甲醛，它的热稳定性差，在生产过程中容易发生分解，出现空洞、鼓包、留痕以及脱模困难，散发出刺鼻的甲醛气味，能够严重影响人体的身体健康。大型的加工件以及复杂的组合件无法完成注塑工艺，只能依托板材或棒材，进入以后方可进行切割和组合。由于共聚甲醛，它的结晶度高分子量分布宽，缺口敏感性大，成型收缩率高，容易导致收缩不均匀，会产生形变。尤其是在加工大型的板材和棒材时，容易发生以上现象。共聚甲醛，它具有优良的综合性能，常见的有喷室外的灌溉喷头、组合件等，也在汽车内外装饰中广泛使用。由于长时间暴露在室外，受到紫外线照射时容易发生老化，会导致后期力学性能严重下降。详细如下。

2 中国共聚甲醛特性

共聚甲醛的分子结构较为规整、洁净度高、具有优异

的物理性能、拉伸强度和质量成正比，远远的超过了钢铁材料，具有金属塑料的美誉。共聚甲醛在生产过程中工艺复杂，中国成为世界上共聚甲醛为数不多的生产基地之一。共聚甲醛它是一种分子，主链中至少含有 1000 个以上的氢氧化甲基重复单元结构。它是一种高密度高结晶聚合物的物质。高密度和高结晶度是共聚甲醛具有优良性能的主要原因之一。它的硬度大，尺寸稳定，性能好，抗多重冲击性好。耐疲劳、耐化学介质的腐蚀，共聚甲醛分子，它的主链上有两个相邻氧原子对亚甲基氢原子具有较强到活化作用，此结构又决定了共聚甲醛分子容易发生解聚反应。由于它的热稳定性不佳在熔融加工时，会出现明显的解聚现象，容易发生断链。

3 中国共聚甲醛研究现状

第一，现阶段我们在进行共聚甲醛改性研究现状分析时，针对稳定性较差的特征。我们可以在后期的处理工具中添加各种助力剂，能有效地改善产品的稳定性能，确保助剂满足高纯度、热稳定性的需求。首先，我们可以在生产过程中使用抗氧剂。常见的抗氧剂为链终止型抗氧剂，常见有受阻酚，它最主要的作用就是和过氧自由基发生反应，生成活

【作者简介】董祥华（1967-），男，中国江苏南通人，本科，工程师，从事工程塑料的工艺技术管理研究。

性较低的苯氧自由基，不会产生新的自由基链，能有效地避免共聚甲醛的降解，此种抗氧化剂容易被空气中的氮化物消化形成不稳定的渐消结产物，最后会形成黄色的物质。其次，在共聚甲醛生产过程中还可以添加一定的甲醛，吸收剂常见的有三聚氰氨、双氰胺，以乙氨类化合物为主的物质，甲醛吸收剂它的主要作用机理是通过氨基上的氢对甲醛进行加成反应，能有效地捕捉甲醛物质。甲醛吸收剂通常呈现出碱性，能有效地中和甲酸环酸降解。常见的吸收剂是三聚氰氨。最后，需要使用甲酸吸收剂。在碱性环境中使用适当的碱金属或者是碱性金属化合物。例如：氢氧化镁、氢氧化钙，或者是金属锰等，以上物质的金属离子能有效地中和甲酸。以金属硬脂酸盐为例，站在现有的分子角度，金属硬脂酸盐，它具有一个电荷强烈分离到无机中心，能够将硬酯盐酸能够有效地作用在硬酯酸盐中，具有较高的润滑性和亲水性。

第二，为了有效地解决共聚甲醛韧性不足的问题。一方面，我们可以在工艺生产过程中加入弹性体共聚甲醛。我们在分析共聚甲醛的分子结构时发现，共聚甲醛分子主链没有侧基，也没有动能性基团。共聚甲醛和其他化合物之间的相容性较差，给增韧改性带来了巨大的阻碍。另一方面，在工艺生产过程中还可以添加晶核剂添加金合计的共聚甲醛。能有效地降低结晶速率，使得内部应力减小，这有利于提高他的冲击强度和韧性^[1]。

第三，针对共聚甲醛耐候性问题进行改善，共聚甲醛溶液受紫外线照射的影响，产生白花和龟裂。为了更好地满足共聚甲醛在室外的使用性能需求，许多学者将改性研究的焦点逐步的转向抗紫外线，大力的发展耐候型共聚甲醛。目前，可以在共聚甲醛生产过程中添加阻胺类的光稳定剂或者是紫外线吸收剂，能有效地提高他的耐候性。值得注意的是，为了提高共聚甲醛的脱模性能，我们也可以在工业生产中添加一定的润滑剂^[2]。

4 中国共聚甲醛工艺流程

目前中国的共聚甲醛装置产能大约每年是 43 万吨，常见的共聚甲醛装置厂家有上海蓝星、神华宁煤、河南龙宇、天津天碱、杜邦一旭化成、宝泰菱、云天化以及内蒙古天野。我们在进行美国 Celanese 公司共聚甲醛工艺流程分析时，发现它是世界上最早进行共聚甲醛工艺研发的公司，使用的是间歇釜式反应器，全流程包括 100、200、300、400 单元，常见的设置如图 1 所示。

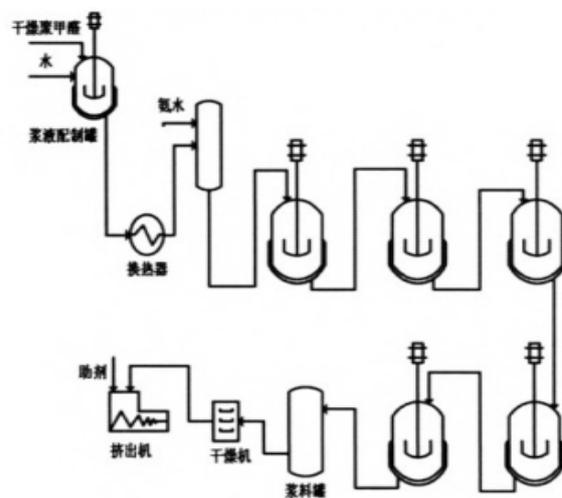


图 1 常见的 400 单元（安定化工段）

中国香港富艺工艺它是台湾在 20 世纪 70 年代引进的美国泰高纳聚甲醛工艺，在进行化学反应时，主要由甲醛合成、三聚甲醛合成以及二氧五环合成，使用此工业的厂家主要有上海蓝星、神华宁煤以及河南龙宇^[3]。

当下，我们在进行不同的共聚甲醛技术工艺分析时发现，美国 Celanese 公司最早开发出的共聚甲醛以及云天化及香港富艺工艺聚合部分使用的是捏合机连续反应挤出工艺，前者操作较为灵活，可以使用小批量的生产。在进行牌号切换过程中较为便利，我们可以根据市场需求及时的调节产品的产量。然而，它也有一定的缺点，每次在进行聚合操作时，它的周期过长，不利于进行大规模的生产，且不同批次产品质量波动较大。在聚合过程中溶剂很难回收，也不利于环境保护。而对于后者来说，使用的是本体法基础工艺反应单体在融化以后，在相关催化剂的作用下反应挤出，方便连续生产。然而它在使用时也有一定的缺点，就是在进行投资时成本高，切换牌号会产生材料的浪费^[4]。

在进行共聚单体选择时，美国 Celanese 公司使用的是共聚单体，美国所使用的共聚单体为环氧乙烷。云天化及香港富艺工艺使用的是二氧五环，云天化，它的聚合工艺，分子量调节剂使用的是丁缩醛单元合成的丁缩醛香港富艺工艺使用的是分子量调节剂即为甲缩醛。在进行三聚甲醛提纯，使三者的方式也是不同的。云天化采用的是结晶法而富艺工艺使用的是萃取法

在进行共聚甲醛合成工艺分担方式分析时。发现云天化共聚甲醛，它的稳定化处理使用的是热熔封端，采用加热的方式。而香港富艺工艺使用的是司法封端，常用乙醇氨进行处理，使得甲醛分子最终安定^[5]。

在进行甲醇制备时，主要有沸石负载银催化剂以及铁

铂金属氧化物。前者方法在使用过程中会有部分的甲醇未转化,形成甲醛和甲醇的水溶液福尔马林,而后者甲醇可能会被空气氧化,形成甲醛^[6]。

5 中国共聚甲醛合成工艺的技术难点

我们在进行共聚甲醛生产装置技术难点探究时,主要围绕以下几个方面:

一是在进行甲醛浓缩,使甲醛和水容易形成共沸物,导致在提取过程中难以分离,此时不能使用简单的物理蒸馏,而是要使用工艺要求达到60%~70%的甲醛溶液浓缩,常用的是真空加热浓缩工艺。甲醛液体在溶缩器内靠外部提供的高压气体旋转,从而达到浓缩的目的。

二是在共聚甲醛聚合过程中,它形成的聚合物分子链端具有半缩醛结构,在反应时存在解聚合的可能。聚合反应过程中的温度合适,但是不能过高,在聚合完成以后需要进行封端处理^[7]。

三是针对甲醛到合成温度,它在化学反应时会形成甲酸。副产物甲酸,它对普通的钢材容易发生腐蚀。在进行共聚甲醛合成工艺分析时需要做好内衬处理。

四是共聚甲醛它在常温下是晶态,在输送过程中需要保温伴热,通常需要50℃~60℃的热水进行伴热,温度不能过低也不能过高。与此同时,在进行聚合反应时,它的类型为阳离子反应。常见的催化剂为三氟化硼,或者是三氟化硼乙醚。络合物反应速度较快,聚合物的分子量不容易被控制,为了得到合适分子量的共聚甲醛,我们要严格地管控反应温度、反应的停留时间^[8]。

6 结语

综上所述,虽然目前中国共聚甲醛合成工艺处于初始阶段,高性能产品市场主要依靠进口或独资的跨国公司进行掌控,然而伴随着汽车、通信、电子等产业不断发展,通过改性研究能够有效地提高产品的性能,扭转中国共聚甲醛合成工艺的发展态势。我们还要不断地引进先进的技术,以此为依据进行创新,提高产品的生产效率,提高企业的综合实力,为共聚甲醛赢得更广阔的市场。

参考文献

- [1] 高新日.论新时期国内共聚甲醛合成工艺[J].化工管理,2019(26):271.
- [2] 方伟,袁炜,雷国权,等.国内共聚甲醛合成工艺分析[J].精细石油化工进展,2012,13(2):44-48.
- [3] 余建荣.国内化工行业共聚甲醛合成工艺探究[J].中国化工贸易,2020,12(3):67-69.
- [4] 方伟,袁炜,雷国权,等.国内共聚甲醛合成工艺进展[C]//2012中国能源化工金三角高峰论坛论文集,2019.
- [5] 张少利,朱止阳,李建阳,等.国内聚甲醛生产工艺对比分析[J].河南化工,2020,37(12):1-3.
- [6] 钟振声,薛万博,励雯波.棉织物无甲醛防皱整理剂MA-1A-AA共聚物的合成及性能[J].精细化工,2020,22(2):145-148.
- [7] 王雪莹,韩健.苯酚-尿素-甲醛共聚树脂合成及其在胶合板中的应用[J].林产工业,2019,43(6):14-16+28.
- [8] 吴绍祖,方占民,王栋民,等.共聚羧酸高效减水剂的合成与性能评价(第二部分)[J].应用基础与工程科学学报,2021,10(3):226-233.