



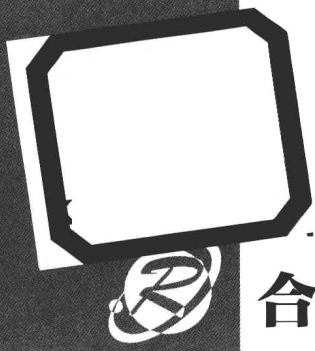
“十二五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

聚甲醛树脂 及其应用

■ 胡企中 编著



化学工业出版社



“九五”国家重点图书
合成树脂及应用丛书

聚甲醛树脂 及其应用

■ 胡企中 编著



化学工业出版社

·北京·

本书较为系统、全面地介绍了聚甲醛树脂各方面的内容, 主要包括: 聚甲醛树脂的发展历史及现状; 聚甲醛树脂的制造、性能、后加工、应用领域的要求及发展展望。重点介绍了聚甲醛树脂的性能及后加工工艺。

本书内容丰富, 以大量图表反映了聚甲醛树脂相关的性能及应用方面的要求, 对于从事聚甲醛树脂应用的技术人员有很好的参考价值。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚甲醛树脂及其应用/胡企中编著. —北京: 化学工业出版社, 2012.9
(合成树脂及应用丛书)
ISBN 978-7-122-14752-3

I. ①聚… II. ①胡… III. ①聚氧化甲烷-聚合树脂
IV. ①TQ325

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 147280 号

责任编辑: 仇志刚
责任校对: 洪雅姝

装帧设计: 尹琳琳

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 17½ 字数 337 千字 2012 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

Preface 序



合成树脂作为塑料、合成纤维、涂料、胶黏剂等行业的基础原料，不仅在建筑业、农业、制造业（汽车、铁路、船舶）、包装业有广泛应用，在国防建设、尖端技术、电子信息等领域也有很大需求，已成为继金属、木材、水泥之后的第四大类材料。2010年我国合成树脂产量达4361万吨，产量以每年两位数的速度增长，消费量也逐年提高，我国已成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。

近年来，我国合成树脂在产品质量、生产技术和装备、科研开发等方面均取得了长足的进步，在某些领域已达到或接近世界先进水平，但整体水平与发达国家相比尚存在明显差距。随着生产技术和加工应用技术的发展，合成树脂生产行业和塑料加工行业的研发人员、管理人员、技术工人都迫切希望提高自己的专业技术水平，掌握先进技术的发展现状及趋势，对高质量的合成树脂及应用方面的丛书有迫切需求。

化学工业出版社急行业之所需，组织编写《合成树脂及应用丛书》（共17个分册），开创性地打破合成树脂生产行业和加工应用行业之间的藩篱，架起了一座横跨合成树脂研究开发、生产制备、加工应用等领域的沟通桥梁。使得合成树脂上游（研发、生产、销售）人员了解下游（加工应用）的需求，下游人员了解生产过程对加工应用的影响，从而达到互相沟通，进一步提高合成树脂及加工应用产业的生产和技术水平。

该套丛书反映了我国“十五”、“十一五”期间合成树脂生产及加工应用方面的研发进展，包括“973”、“863”、“自然科学基金”等国家级课题的相关研究成果和各大公司、科研机构攻关项目的相关研究成果，突出了产、研、销、用一体化的理念。丛书涵盖了树脂产品的发展趋势及其合成新工艺、树脂牌号、加工性能、测试表征等技术，内容全面、实用。丛书的出版为提高从业人员的业务水准和提升行业竞争力做出贡献。

该套丛书的策划得到了国内生产树脂的三大集团公司（中国石化、中国石油、中国化工集团），以及管理树脂加工应用的中国塑料加工工业协会的支持。聘请国内 20 多家科研院所、高等院校和生产企业的骨干技术专家、教授组成了强大的编写队伍。各分册的稿件都经丛书编委会和编著者认真的讨论，反复修改和审查，有力地保证了该套图书内容的实用性、先进性，相信丛书的出版一定会赢得行业读者的喜爱，并对行业的结构调整、产业升级与持续发展起到重要的指导作用。

袁晴棠

2011 年 8 月

Foreword 前言



聚甲醛是没有分支的高密度、高结晶性的线型聚合物。聚甲醛具有良好的力学性能、耐磨性、耐有机溶剂性等突出优点，可部分替代铜、锌、铝、钢等金属广泛用于汽车、机械制造、精密仪器、办公家用电器、军工等行业。

聚甲醛与通用工程塑料及通用塑料主要不同之处在于它是泛用的结构性材料。之所以能如此广泛地使用是由于加工工艺、配方和改性方面的许多新技术，以此产生许多设计加工方面的个性要求。本书是一本关于聚甲醛基本知识的读本，编者在长期技术积累的基础上，整理了已经发表的资料和文章，参考国内外关于聚甲醛及其应用技术的专著及论文编写而成，总结了聚甲醛树脂的合成及应用技术。考虑到本书主要的读者对象是下游从事聚甲醛加工与应用的技术人员，书中收集了大量聚甲醛力学、热学等方面性能数据，便于读者在实际应用中参考。

随着国内煤化工产业的发展，人们对于聚甲醛树脂的关注也越来越多，希望作者对于聚甲醛行业的认识能供他们参考。由于水平有限，书中难免不当之处，请读者批评指正。

谨以此书献给我的父亲、著作等身的地理教育家和地理学家胡焕庸先生。

编者
2012年5月



Contents 目录

第 1 章 绪言 1

1.1 聚甲醛树脂的发展历史	2
1.1.1 欧美国家	2
1.1.2 东欧各国	5
1.1.3 前苏联	6
1.1.4 国内情况	6
1.2 聚甲醛树脂的性能	7
1.3 聚甲醛树脂的品种与牌号	8
1.3.1 早期的次级分类	9
1.3.2 主要生产厂家的技术及品级	10
1.4 聚甲醛树脂的产量及应用	16
1.4.1 产能与产量	16
1.4.2 聚甲醛的应用	20
参考文献	22

第 2 章 聚甲醛树脂的制造 23

2.1 引言	23
2.2 单体与其制备催化剂	25
2.2.1 均聚体系	25
2.2.2 共聚体系	26
2.3 聚合化学反应与工程	35
2.3.1 相关结构概念的辨析	35
2.3.2 聚合化学要点	36
2.3.3 均聚物稳定化过程的化学	36
2.3.4 共聚物的聚合化学	37
2.4 聚合工艺	40
2.4.1 均聚体系	40
2.4.2 共聚体系	41
2.5 树脂稳定化、造粒与包装	43
2.5.1 均聚体系	43
2.5.2 共聚体系	43

2.6 生产线设备与控制	44
2.6.1 单体制备技术中的腐蚀及反应器材质	44
2.6.2 聚合工艺对硬件的要求	46
2.7 产品质量标准与控制	49
2.8 生产工艺的新发展	49
2.8.1 新聚合催化剂	49
2.8.2 新单体合成催化剂及工艺	49
2.8.3 汽车工业对聚甲醛树脂品质的要求	50
2.8.4 其它新品级	50
2.8.5 降低公共工程消耗和原料单耗	52
参考文献	52

第3章 聚甲醛树脂的结构性能 **53**

3.1 引言	53
3.2 聚甲醛树脂的结构与性能及其表征	54
3.2.1 结构及基本物性	54
3.2.2 聚甲醛性能的比较	60
3.2.3 性能分述	65
3.3 聚甲醛树脂的改性	119
3.3.1 以稳定剂及其他添加剂进行改性	119
3.3.2 填料增强品级	121
3.3.3 共混与合金化	122
3.4 品种技术和加工技术的创新	122
参考文献	124

第4章 聚甲醛树脂的后加工 **125**

4.1 引言	125
4.2 聚甲醛树脂的后加工原理	126
4.2.1 流动性的几种描述	126
4.2.2 收缩特性及其影响因素	133
4.2.3 热稳定性	149
4.3 聚甲醛的后加工	154
4.3.1 吹塑	154
4.3.2 注塑	156
4.3.3 挤出成型	181
4.4 聚甲醛树脂的二次加工	196
4.4.1 表面装饰	196
4.4.2 连结与结合	202
4.4.3 机械加工	211

4.5 制品设计	213
4.5.1 明确对性能的要求	213
4.5.2 材料选择	213
4.6 聚甲醛树脂加工工艺的新发展	214
4.6.1 滚塑	215
4.6.2 合金	215
4.6.3 聚甲醛泡沫材料	216
参考文献	219

第5章 聚甲醛树脂的应用领域及对树脂的要求————— **220**

5.1 不同国家和地区的应用分布	221
5.1.1 应用开发的三个阶段	221
5.1.2 各地区应用量分布	222
5.2 划分用途分类所依据的实用功能特点	225
5.3 聚甲醛在各行业的应用情况	227
5.3.1 汽车部件	228
5.3.2 电子电气领域	231
5.3.3 工业部件	235
5.4 应用领域的新要求	236
5.5 聚甲醛树脂的毒性及使用安全	236
5.6 聚甲醛树脂生产和加工中的安全与防护	237
5.7 聚甲醛树脂及其复合材料的循环利用	239
参考文献	240

第6章 聚甲醛树脂的最新发展及展望————— **241**

6.1 概况	241
6.1.1 全球的宏观背景	241
6.1.2 中国近期情况	242
6.1.3 世界近期情况	243
6.1.4 亚洲其他地区	244
6.1.5 制造技术新的提升	245
6.2 树脂工业面临的挑战与机遇	246
6.2.1 路线竞争	246
6.2.2 聚甲醛的新起点	246
6.2.3 关于过热之议	247
6.2.4 建装置只是博弈的开始	248
6.2.5 创新能力的建设是现实的需要	249
6.3 工业新进展及发展展望	249
6.3.1 技术层面	249

6.3.2 展望	252
参考文献	253

附录 **254**

附录一 旭化成均聚甲醛树脂牌号及性能	254
附录二 杜邦公司聚甲醛树脂牌号及性能	261
附录三 宝理公司共聚甲醛树脂牌号及性能	263
附录四 三菱瓦斯公司共聚甲醛树脂牌号及性能	266

第 1 章 绪言

聚甲醛是五大工程塑料之一，是主链具有 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 结构的均聚物和共聚物的总称，这个总称的对应英文是 Acetal resins（直译“缩醛树脂”）。习惯简称 POM，出自 Polyoxymethylene，此学名对应的中文名称，仅聚氧化丙烯或聚氧亚甲基属规范学名，但亦仅见于有限场合。“聚甲醛”字面上的直译 Polyformaldehyde，美国《化学文摘》以之涵盖分子量范围不同的、该类结构的物质。当为检索或类似目的力求不致发生遗漏时还会使用。而在高分子的一端即工程塑料聚甲醛被规范于 Acetal resins 一词、低端的同系物固体甲醛低聚甲醛规范于 Paraformaldehyde 以后，一般场合已经废弃。与此相同，中文共聚甲醛和均聚甲醛两个词也没有直接对应的英语词。只有 Acetal homopolymers（缩醛均聚物）和 Acetal copolymers（缩醛共聚物）两种说法。

德国的塑料杂志每年都有各大品种塑料的趋势性综述文章，在 2008 年综述中是这样谈到聚甲醛的，即：“无论是金属和任何其它聚合物都不可能提供这样一种机械性能的组合”。以往的文字材料中经常使用“综合性能”优越、“具有均衡的性能”之类说法。即它的强度指标都比较高，而这一点又与以下几项性能有着极其有利的配合：刚性、耐疲劳、低摩擦系数、高的抗磨损特性、优良的介电性能、低的蠕变倾向以及和钢相仿的弹性行为。因此，近几年来聚甲醛开始取代其它通用工程塑料品种在一些场合得到应用。

此外，聚甲醛还可以用玻纤、矿物材料及导电纤维、润滑剂与其它材料进行改性，例如，20 世纪 60 年代聚甲醛就开始用于小模数齿轮，而为了节约空间和重量，齿轮和其他驱动件正在变得越来越小。当塑料齿轮直径变小的时候，负荷、磨损和摩擦就会有所上升。为此科研人员研制出带有复合润滑剂的专用聚甲醛，它除能够改善滑动行为、抗磨损性外，还减低了释放噪声的水平。所以也适合制造传送带，例如灌瓶厂的传送带，使得运行消耗较少的功率，同时可少用或不用外加的润滑剂。

聚甲醛是一种对于许多新兴产业十分重要的材料，在问世 50 年后的今天，它的应用，还在走上坡路（而价格还在下行），而且可以预料会在相当长的时间内继续看好。因此应该在较长的时间尺度上看待它的重要性及其发展问题。在 21 世纪，它的应用领域将开始超出目前所理解的工程塑料的概念，作为碳—化学的代表性聚合物，被当成大宗的通用型的材料来使用，这

个状况是在近十年中不知不觉中发生的。这是由它实际的相对价格定位所决定的。在中国经济的长远发展中，它作为合成工程材料中的大路货，会在工业和民用领域更广泛地应用。

1.1 聚甲醛树脂的发展历史

关于聚甲醛树脂结构的一些概念的形成，以及相关化学知识的积累，实际上是有有机化学特别是高分子化学的学科早期历史中的重要内容。

1859 年俄国化学家布特列洛夫在发现甲醛的同时得到了它的聚合物。1920 年高分子学科奠基人、德国科学家斯道丁格尔开始了高分子科学的早期工作。他是把甲醛的聚合体的研究当成重要标本之一，来建构这个学术领域最早的一些基础性认识的。比如 1926 年他在大分子学说方面的工作，就是把 1920 年后对甲醛聚合物的研究的所得作为基础的。

与产业化相关的历史进程始于稳定化的均聚物的研制，发端于美国杜邦公司的活动。

1.1.1 欧美国家

1948 年杜邦公司的研究者发现了甲醛聚合物具有优良的耐溶剂性，在聚甲醛已经成为一个成熟的工程塑料品种的今天，其出色的耐溶剂性仍然是在许多应用场合选择它的重要理由。

1956 年杜邦公司研发的均聚甲醛产品被命名为“Delrin”，制备均聚甲醛的聚合过程专利被确认，并宣布了西弗吉尼亚州的装置投入建设，次年建成。这个产品的销售实现于 1960 年。也是在这一年，塞勒尼斯公司宣称将它的共聚甲醛产品“Celcon”产业化。

杜邦均聚甲醛树脂的制造除美国本土以外，建于荷兰的装置也占重要比重。

1962 年塞勒尼斯在德克萨斯州比肖普（Bishop）的共聚甲醛工厂开始生产“Celcon”树脂。这一年美国塞勒尼斯公司还与日本大赛璐公司宣布建立合资企业 Polyplastic。开始输入美国树脂，使用合资企业的商品名 Duraccon 出售（实际公司法律上成立的日期是 1964 年）。这个局面一直延续到 1968 年 9 月日本本土装置产出产品。在中国一直按字面含义把这家公司称为聚合塑料公司。“宝理公司”的中文名称则是其经营活动大举进入大中国地区、在日本境外建立相应地区机构时，由公司自己宣布使用的中文公司名称，其首次出现应是 1994 年宝理塑料（中国）有限公司（香港）的成立。

1963 年，德国的赫斯特公司（Hoechst）与塞勒尼斯在法兰克福建立的合资企业开始出售其产品“Hostaform-C”。C 的含义是用以表明它是共聚

物。前面的 Hosta 则是赫斯特公司按惯例使用的合成树脂产品系列的前缀。在赫斯特的公司概念已经不再存在的今天，该商品现在的名称 Hostaform[®] 成为这个曾经的化工巨子留下的仅有一点印记。

1987年，德国赫斯特公司收购了美国塞勒尼斯公司，自此 Ticona 成为赫斯特集团的工程塑料部门的名字。塞勒尼斯公司的进入在化纤、有机化学产品和特殊化学产品方面大大加强了赫斯特的实力。20世纪最后几年中，在赫斯特产业调整的整合过程中，全部工程塑料业务又回到了美国塞勒尼斯公司。而 Ticona 这个名称成为塞勒尼斯公司下专注于高性能树脂的子公司的名称，其中文名字为泰科纳。

至此，欧美两个主要聚甲醛制造商变成一家。

Celanese AG 1999年成为在纽约及法兰克福上市的独立的有限公司。从2004年开始，美国规模最大的上市投资管理公司黑石集团收购了塞勒尼斯公司。两年里以此为题进行了新一轮的财务运作，2005年最近一代的塞勒尼斯公司再次成为纽约上市的公司。

杜邦和塞勒尼斯之后，一系列其它公司推出了自己的聚甲醛产品。除了各自的开发之外，这些产品的推出是以下多种因素的结果：许可证协议的签订、或者是合资、或者是由于保护基本组成与工艺技术的专利到期。德国德固赛（DEGUSSA）与 BASF 创立的品牌 Ultraform 是它们中的第一个。德国德固赛公司独立开发了制造技术，并与 BASF 合资建成了 Ultraform 公司，以此为商品名生产共聚甲醛。仅由 BASF 公司方面负责制造和营销。由于与较早的制造商发生专利诉讼，被判在专利时限之前不得扩产。在对该产品销售地域严格规定之余，直到1971年有关时效结束后，才立即开始扩产。除了路德维希港的一万吨规模装置运行多年后的扩产之外，Ultraform 于1988年在美国建厂，但是1999年德固赛退出了合资。于是 Ultraform 成为 BASF 一家公司拥有的产品和公司，其在美国的装置大致在同时停产（经过扩建，此时其能力已与建于德国的装置相同）。

杜邦与日本的昭和电工1962年发表了日本合资制造均聚甲醛的计划，1965年该计划终止。法国和意大利都由国有公司完成初步的开发之后放弃了向产业化继续努力。英国通过英美合作进入发展的早期计划，但最终也放弃了这个品种制造方面的合作举措。

1963年塞勒尼斯与英国帝国化学公司 ICI 宣布合作以 Kematal 商品名在欧洲出售共聚甲醛，此项合作下文如何，没像宣布开始时那样多地见于报道。

日本是目前世界上唯一有多家大公司生产聚甲醛的国家。1968年宝理公司的7500吨/年装置投产，日本产的 Duracon 开始销售，次年便发表产能倍增计划。通过此后若干年内的扩能，它成为当时世界上在一个工厂里聚甲醛制造规模最大（达到十万吨/年）的公司。最后一次的扩能于1995年进行。

1969 年旭化成的均聚甲醛计划发布, 1972 年投入生产, 该公司是世界上唯一既生产均聚甲醛又生产共聚甲醛的公司。其研发团队完成了共聚树脂的量产准备后, 于 1985 年推出规模装置的产品。在 20 世纪 80~90 年代, 旭化成在公开文献上发表了其独特技术的开发概况, 它是世界上唯一采用甲缩醛氧化制浓醛用于聚甲醛生产的公司; 也是所有公司里面唯一在专利公告以外的公开出版物里面由公司的研发团队系统披露研发成果的共聚甲醛制造商。

日本业界把 1987 年旭化成推出 Tenac-LA 嵌段聚合物也当成发展史中一件值得记录的事件。这是基于均聚物结构改性所得的产物, 可看成是拓展均聚基本树脂应用的一个举措。

三菱瓦斯公司是世界上唯一拥有所有五个工程塑料品种的大公司, 它的共聚甲醛投产于 1981 年, 在泰国和韩国的独资或合资公司也已运行多年, 并参与了南通的项目。

甲醛与固体甲醛 (Paraformaldehyde) 的制造大国西班牙, 在主要的生产企业 (Derivados Forestales) 中, 也开展过共聚甲醛的研制, 但未走上量产的轨道就搁置了, 该公司已于 2006 年易主, 成为另一家西班牙公司 Er-cros SA 的下属公司。

BASF 在美国的聚甲醛停产之后第二个停产案例则是韩国的 LG 公司, 其根源在日本。

日本的宇部兴产开发了独特的以甲醛为聚合单体制造共聚甲醛的技术。在中国化工部的考察团前往了解该技术之前, 研发团队放弃了溶剂体系中的共聚合工艺, 采取了以粉体为循环载体的双螺杆设备中进行的气相聚合工艺, 并以该技术向中国推销。在中国考察团否定此案以后, 该技术被韩国 LG 公司买去。建设过程完成以后, 试车一年多, 才使装置投入运行, 建设单位从专利商购买技术建设的聚甲醛规模装置建成后不能顺利投产, 这是第一家。在作出较大投入改进技术之后, LG 公司 2003 年还是放弃了这个产品。其间曾试图将其转让中国未果。之后这套装置 (现称 15000t/a) 出手到了卡塔尔。而改进成果实际上是三聚甲醛路线技术。现已流入中国的所谓 PI&D 技术即出自这项工作。

宝理经过多年扩能, 在本土的富士工厂实现了十万吨规模。继而在塞勒尼斯与中国就合资建厂进行的第一轮接触搁浅后, 参与了外方 (此时是赫斯特拥有塞勒尼斯) 与中国台湾的长春集团合资所建高雄两万吨装置的合作。1988 年建立合资企业台湾工程塑胶股份有限公司 (现在变成了台湾宝理塑胶股份有限公司), 这个建于高雄的两万吨装置在 1992 年投入生产。

亚洲金融危机之前, 日本已经投产的三家公司都宣布了东南亚建厂的计划。三菱在泰国率先建成投产; 宝理三万吨装置随后在马来西亚建成。其间虽略有延搁, 装置还是于 2000 年投用了。旭化成在新加坡建成了两万吨装置之后, 随即宣称不能赢利, 并宣布了放弃该套装置的决定; 有关媒体作

了报道，设备拟进入旧设备市场的安排也已经在业界传开。这套硬件后来被拿到张家港，为杜邦与旭化成在华的合资项目所用，2002年成立合资公司，2004年建成投产。名为“杜邦-旭化成聚甲醛（张家港）有限公司”。其产品商品名是“特塑强™”（TYSTRON®）。

东丽共聚甲醛技术未在本土建厂，20世纪末与韩国Kolon公司合资建厂，此后曾有国内销售商称，在亚洲金融危机之中，韩方退出了合资。此说法未经其他来源的证实，只见到日韩两个商品名的产品继续存在（商品名分别为Amilus和Kocetal）。这家名为KTP的日韩合资公司，是Kolon与Toray的合资企业。产品出来之前，其公布的售价具有冲击性。当时（1997年）还在赫斯特与中方（上海华谊集团）第三轮合作之议进行之中，外方举出这个市场上未来的竞争者的价格数字是1.5美元/公斤时，甚为忧虑。合资公司采用边缘的价格作为进入市场的策略，在危机背景下，遇到较大的财务问题完全可能。相比之下BASF关掉美国装置，LG断臂式的退出，都是相当极端的终局。据了解2009年KTP企业已更名，技术也已被韩方买断，不再是合资企业，规模2011年底将达5.4万吨/年。

1.1.2 东欧各国

前苏联和经互会国家曾有聚甲醛开发方面的合作。涉及的国家至少包括捷克斯洛伐克、波兰和前苏联。到前苏联解体为止，未有建成规模装置的成果发表。中国化工部曾有波兰聚甲醛的考察之行，带回的资料表明当时还没有完成现在规模装置所用技术（特别是聚合后处理）的开发。早期波兰技术曾有过两个向中国台湾和韩国输出的协议，均在执行前期（基本上应属于软件包阶段）就搁置了。

此后，波兰在华沙和布瓦威两个研究所实施的研发工作得到产业化的机遇。这种机遇表现在：从企业成事的能力上讲，研发成果恰能够在塔尔诺夫氮肥厂（ZAT）的工程部设计团队实现工程化。从财力条件上讲，氮肥厂的产品当时赢利不错，恰有足够资金能够启动建设项目。从体制上讲，作为国企的内部，当时的领导和决策核心团队恰已有权力决策及领导实施这样规模的项目。而前苏联和俄罗斯迄今始终都没有建成自己的规模装置。

建成万吨框架之下的5000t装置能力之后，ZAT还得到向中国转让的机会。目前已经在云天化集团实现了总量9万吨/年的装置建成的结果。自身的制造规模也达到了当前的12000t/a（一说15000t）。

只是在其后体制上的某种变化之后，仍为国企的ZAT，已无权继续独立按企业自己的意志，做出向国外转让技术的决定。这曾影响到了中国企业发展聚甲醛设想的实施进程。对老客户继续扩产的许可证发放也不是十分顺畅。但该技术转让到阿克苏地区库车县新疆联合化工厂的协议合同有了后续的进展。这个4万吨共聚甲醛项目2010年已重新启动。

1.1.3 前苏联

前苏联的化学理论水准及化工技术研发能力都是颇受学术界和业界重视的。早在 20 世纪 70 年代就有《聚甲醛化学及工艺学》一书的出版，但却不见产业化成果问世。就多组中国技术人员出访所见，PPO 是如此，POM 也是如此。前苏联的化工部曾有代表团来访，也有过对华输出聚甲醛技术的初步步骤，但是出访与来访的结果表明，作为工业技术的开发，当时其总体水准尚未达到产业化的地步。主要工序聚合的开发，还止于溶剂法工艺（3000t/a）以及静态本体聚合（每年数百吨），这些只能算是早期用过的一种中试阶段的实践类型。就各步工艺选择而言，除在三聚甲醛合成方面，合成釜气相进料算是在节能方面略有些特点的思路之外，整体上尚未达到国际上一般产业化技术开发成功阶段的应有水准。

综合出访及来访所得，俄罗斯从前苏联继承下来的科研综合体，20 世纪末在莫斯科曾保有均聚甲醛的百吨级开发装置，大一些的共聚中试装置则在东部。一处是在伊尔库茨克，有静态本体连续化聚合的实践，数百吨的规模。在乌拉尔地区的下塔基尔（Нижнийдогил）石化综合体里面有产量 3000t 的工厂，采用溶剂聚合工艺。

1.1.4 国内情况

国内聚甲醛工艺主要基于中科院长春应化所聚甲醛课题组的系统成果，前化工部系统在吉林与上海两个单位都有后续开发工作，研发持续到 20 世纪 90 年代末或 21 世纪初。此外尚有沈阳化工研究院，晨光化工研究院，浙江、安徽的化工研究所等一批院校和工厂（约二十多家）做过过程的初步研发。它们中针对全流程开展工作的，基本上止于 50t/a 规模的中试。还有些单位如原华东化工学院针对技术的一些部分开展过工作，有的也得到过相对完整的局部研发成果。但仅有吉林、上海两个地方的全流程中试工作规模有过不同程度的提升。在开发进程中向国内市场最终提供了约 20000t 商品树脂（其中 15000t 树脂来自上海）和一定的单体，甚至成集装箱的出口到中国台湾和欧洲。

所以说我国已经形成运转规模足够大的、持续改进中的中试装置，但部分因缺乏对于工程化过程的协调、指导及全部资源的统筹利用，尽管中试平台的规模不比波兰小，但还未能整合出技术开发的完整成果，继而形成基础设计，也没形成软件包阶段的成果。加上其它一些因素，失去了产业化的机会，国内规模装置的建设于是只能基于其他技术来源。

沙斯基打公司（Salzgitter）系统的化学工程公司，曾想基于乌拉尔千吨级装置的技术，将俄罗斯工艺形成一个基础设计，与中国山东一家企业

(当时的德州化肥厂) 签约, 建设万吨级共聚甲醛生产线。在杜邦与原化工部新材料公司、上海焦化厂等单位草签合资协议后, 该企业放弃了这个合同。但后来上海的杜邦合资项目没有通过国家计委的评审, 也随即终止。云天化引进国外技术的工作最终导致使用波兰技术的 10000t 装置在水富建成, 其总能力继水富建成 3 万吨能力、长寿建成 6 万吨能力之后达到了 9 万吨/年。

中国化工集团蓝星总公司下属上海蓝星化工新材料厂 (建于奉贤星火工业区)、渤海化工有限责任公司天津碱厂 (建于塘沽滨海工业区) 和河南永煤集团开封龙宇化工有限公司 (建于开封杞县葛岗镇楚中村) 采用五环科技公司的设计各建设了一套 4 万吨/年装置。技术来源相同的宁夏神华宁煤集团聚甲醛厂 (建于宁东能源化工基地) 规模是 6 万吨/年, 进度略迟。其中“蓝星钢”共聚甲醛已投产两年, 并开始拓宽瓶颈; 另外三家在 2010 年底前进入试车或基本建成, 永煤集团还开始了二期工程。

中海油由成达公司以 EP 方式实施的海油呼和浩特天野化工厂的 6 万吨/年共聚甲醛项目已于 2010 年底投料试车。

山西阳煤丰喜肥业 (集团) 有限责任公司 (建于运城市临猗县), 兖矿集团鲁南化肥厂和唐山开滦集团年产 4 万吨聚甲醛项目已列入计划建设。最终建成时加上境内外资企业的 8 万吨/年能力, 加上上海蓝星的四改六, 今后 2~3 年内国内产能有可能接近 55 万吨/年。

1.2 聚甲醛树脂的性能

聚甲醛的性能主要与几个因素有关: 结构类型、分子量、结晶度、添加剂类型与浓度。

聚甲醛能够在许多应用里面替代金属, 正是由于其出色的综合性能、比较低的体积成本、较轻的重量、加工工艺简单、获得附加的必要性能的可能性和相当好的利润成本比例。

聚甲醛作为一种工程热塑性树脂, 能够在各种条件下提供可以预见到的性能, 这已经有近 50 年的记录。聚甲醛不但能长时期工作于要求低摩擦和耐磨耗的环境, 其自润滑特性更为无油环境或容易发生早期断油的工作环境下摩擦副材料的选择提供了独特的价值。它不仅作为传统材料的一般替代材料, 而且特别作为摩擦副材料的一种较新的选择进入了各个领域。由于聚甲醛是一种高结晶性的聚合物, 具有较高的弹性模量、硬度与刚度; 可以在 $-40\sim 100^{\circ}\text{C}$ 环境下长期使用; 而且耐多次重复冲击, 强度变化很小; 不但能在反复的冲击负荷下保持较高的冲击强度, 同时强度值 (在一个有意义的温度范围之内) 不受温度变化的影响。聚甲醛是热塑性材料中耐疲劳性最为优越的品种, 其抗疲劳性主要取决于温度、负荷改变的频率和加工制品中的