

聚 甲 醛

中国科学院吉林应用化学研究所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书较详细地介绍了聚甲醛的原料路线、生产工艺、性能、加工与应用。其主要内容包括原料、聚合、后处理、原料和产物的分析、聚甲醛的性能、聚甲醛的改性、聚甲醛的加工、聚甲醛的应用共八章。内容比较全面。

本书可供从事聚甲醛生产的工人和技术人员使用，也可供干部和有关人员参考。

本书系由中国科学院吉林应用化学研究所总结科研经验的基础上编写的，由谢洪泉、姜炳政、郭明高、陆达天、陈联楷等同志执笔。

聚 甲 醛

(只限国内发行)

中国科学院吉林应用化学研究所 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

北京印刷八厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8^{15/16}$

字数 194 千字 印数 1—7,800

1973年4月第1版 1973年4月第1次印刷

* * *

书号15063·内526 (化-95) 定价 0.72 元

目 录

前 言

第一章 原料	1
第一节 甲醛的来源和两种聚甲醛单体的比较	1
一、甲醛的来源	1
二、两种单体的比较	3
第二节 工业甲醛的浓缩	5
一、甲醛水溶液中的三种转化和平衡	5
二、影响甲醛水溶液浓缩的因素	9
三、甲醛水溶液浓缩的方法	12
第三节 由甲醇直接制备低醇浓甲醛	19
一、“铁-钼”催化剂制备及其催化活性	21
二、氧化反应与控制条件	25
三、无醇甲醛生产工艺	30
第四节 三聚甲醛的合成	37
一、概述	37
二、液相合成	38
三、合成副产物	41
四、分馏	43
五、连续合成	46
六、三聚甲醛合成中的一些问题	50
第五节 三聚甲醛的精制	51
一、概述	51
二、结晶分离及母液回收	54
三、萃取	57
四、碱处理	62
五、分馏和共沸分馏	64
六、化学试剂处理	68

七、吸附	70
八、生产实践中形成的几个精制方法	71
第六节 二氧五环的合成和精制	81
一、二氧五环的合成	81
二、二氧五环的精制	84
第七节 溶剂的精制	86
第二章 聚合	89
第一节 概述	89
第二节 聚合原理	91
一、三聚甲醛的开环聚合	91
二、无水甲醛的加成聚合	97
三、甲醛的缩聚	99
第三节 三聚甲醛的溶液聚合	100
一、催化剂的选择	100
二、共单体的选择	101
三、聚合溶剂的选择	103
四、聚合条件的控制	106
五、降温聚合	117
六、杂质对聚合的影响	119
七、聚合的终止	126
八、单体和溶剂的回收	128
第四节 三聚甲醛的本体共聚合	130
一、恒温静态聚合	132
二、降温静态聚合	138
三、静态聚合设备	140
四、动态聚合	142
第五节 其他聚合方法	143
一、三聚甲醛的气相聚合	143
二、无水甲醛的聚合	145
三、甲醛的水溶液或醇溶液聚合	148

四、三聚甲醛的辐射聚合	151
第三章 后处理	156
第一节 概说	156
第二节 共聚甲醛的后处理	158
一、非均相碱液后处理	158
二、均相碱液后处理	162
三、熔融后处理	165
四、熔融喷料后处理	168
第三节 均聚甲醛的后处理	169
一、聚甲醛的酯化	169
二、聚甲醛的醚化	172
三、在尼龙浆存在下的真空热处理	174
第四章 原料和产物的分析	176
第一节 原料的分析	176
一、微量水分的测定	176
二、微量甲醇的测定	181
三、微量甲醛的测定	182
四、微量甲酸的测定	184
五、常量甲醛的测定	185
六、三聚甲醛含量的测定	186
七、石油醚质量的简单鉴定	189
第二节 聚合物的分析	189
一、聚甲醛溶液粘度的测定	190
二、熔融指数的测定	191
三、聚甲醛的热稳定部分及热稳定性的测定	193
第五章 聚甲醛的性能	197
第一节 一般机械性能	197
第二节 热性能	201
第三节 电性能	202
第四节 其他物理性能	204

第五节	耐老化性能	205
第六节	耐湿、耐化学药品性能	208
第七节	耐疲劳性能	212
第八节	耐蠕变性能	214
第九节	耐磨性能	217
第六章	聚甲醛的改性	221
第一节	玻璃纤维增强聚甲醛	221
一、	玻璃纤维增强聚甲醛粒料的制备	221
二、	玻璃纤维增强聚甲醛的性能	223
第二节	填充耐磨聚甲醛	228
第七章	聚甲醛的加工	230
第一节	聚甲醛的一些助剂	230
第二节	混料、造粒、染色	239
第三节	加工特性	242
第四节	注射成型设备	243
第五节	注射工艺	247
第六节	挤压成型	258
一、	连续挤压成型	258
二、	挤入模塑成型	267
第七节	吹塑成型	267
第八章	聚甲醛的应用	269
第一节	耐磨材料	269
一、	在汽车上的应用	269
二、	在机床上的应用	271
第二节	结构件	272
第三节	耐腐蚀件	274
第四节	电绝缘件	275
第五节	聚甲醛纤维	275

第一章 原 料

聚甲醛的主要原料是甲醛。聚甲醛有两种产品：一种是均聚甲醛，由无水甲醛或三聚甲醛聚合而成；另一种是共聚甲醛，由三聚甲醛和少量共单体共聚而成。其中共聚方法较好，我国目前生产主要采用这种方法。本章先介绍一下甲醛的来源和共聚方法的优点，然后介绍共聚甲醛的单体——三聚甲醛及其共单体——二氧五环的合成和精制，以及有关溶剂的精制。三聚甲醛的合成以浓甲醛水溶液为原料，因此在讲三聚甲醛合成之前，先介绍两种制备浓甲醛的方法，即工业甲醛的浓缩和由甲醇直接制低醇浓甲醛。

第一节 甲醛的来源和两种 聚甲醛单体的比较

一、甲醛的来源

甲醛分子是由一个碳原子，两个氢原子和一个氧原子组成的。甲醛的分子式是 CH_2O 。

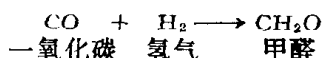
大家知道，空气的主要成分是氮气和氧气。水由氢和氧所组成。煤的主要成分是碳。碳在燃烧时与氧化合成一氧化碳或二氧化碳。这样，我们利用碳烧掉空气中的氧气和水中的氧原子，可以得到氮气和氢气。同时得到副产物一氧化碳气。使氮气与氢气化合得到合成氨，它是基本的化学肥料。

利用一氧化碳气与氢气可制备甲醇，进一步制得甲醛和聚甲醛。

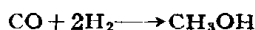
一氧化碳在合成氨原料气中含量约 6 %。本来它对合成氨来说是个有害的杂质，必须预先除去。现在我国将合成氨的原料气通过固体催化剂，使一氧化碳和一部分氢转化成甲醇，然后让剩下的气体再去合成氨。这样一来将坏事变成了好事。有了甲醇，无论是用“铁-钼”催化剂或用银催化剂都容易制备聚甲醛的主要原料甲醛。

所以，聚甲醛可看作是合成氨工业的副产物。为实现我国社会主义农业的机械化和现代化，需要大力发展合成氨工业，而合成氨的大发展就为大力发展聚甲醛提供了丰富的原料。二者互相促进，工农结合，必将为我们伟大的社会主义祖国增添新的光彩，也是落实“备战、备荒、为人民”的重大措施之一。

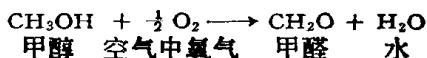
从化学组成看：一个氢分子与一个一氧化碳分子化合正好得到一个甲醛分子。即：



这个反应是存在的，但需要很高的压力才能生成一些甲醛，目前还没有现实性。现在都是用两步合成的办法。第一步让一氧化碳与氢化合成甲醇（ CH_3OH ）：

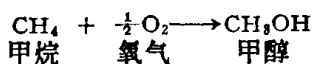


第二步用空气将甲醇氧化成甲醛：



所以制备甲醛的直接原料是甲醇。除了用合成氨的途径制备甲醇外，还可以通过天然气（主要成分是甲烷， CH_4 ）或低

分子的烃类如乙烷 (C_2H_6)、丙烷 (C_3H_8)、丁烷 (C_4H_{10}) 等的氧化来制备甲醇或甲醛。天然气氧化的反应式为：



丁烷氧化的反应式为：



总的说来，烃类的碳链越长，氧化反应越复杂，副产物越多。故烃类的氧化以甲烷最为简单，实用价值较大。我国天然气丰富，其中甲烷含量也高，这方面的研究试制工作正在开展。

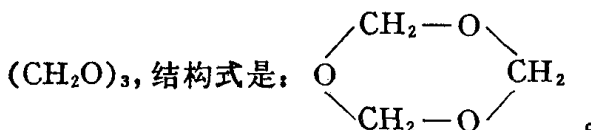
二、两种单体的比较

H

|

甲醛分子的结构是 $H-C=O$ ，即一个碳-氧双键（称羰基）与两个氢原子相连。甲醛容易进行多种化学反应，又易溶解在水中生成水合物。纯甲醛气体极易聚合，所以不能像普通气体那样装在气体钢瓶中贮存和运输。通常将甲醛作成饱和水溶液（俗称“福尔马林”）或固体聚合物（叫“多聚甲醛”）出售。

三个甲醛分子可以结合成一个环状的三聚甲醛分子



在三聚甲醛分子中，原先甲醛分子中的碳氧双键已转化成环状的碳-氧-碳单键。因此三聚甲醛的化学性质比较稳定，而与甲醛不同。但是它的化学成分却与甲醛毫无差别。

它还保存着一些甲醛的性质，例如可将三聚甲醛开环聚合成高分子量的聚甲醛。利用化学性质稳定的三聚甲醛作制备聚甲醛的单体，以取代原先使用的甲醛单体，是一项重大的技术改进。

制备聚甲醛，可以用无水甲醛作单体。由于纯气体甲醛性质太活泼，不能贮存。在聚合之前先得制备高纯度的 α -聚甲醛。在聚合时将 α -聚甲醛加热分解成甲醛气体，通过精制和脱水，然后进入含有少量催化剂（如吡啶）的聚合溶剂（如甲苯）中，在搅拌下聚合成为均聚甲醛。

此法的第一步是要合成高纯度的 α -聚甲醛。通常要求它的甲醛含量 $>99.9\%$ ；游离水 $<0.1\%$ ；灰分 $<0.2\%$ ；熔点范围 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，不含 γ -聚甲醛（即能溶于亚硫酸钠水溶液中的聚甲醛）。

α -聚甲醛是由甲醛水溶液经缩聚反应生成的，结构式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ，其中 $n>100$ （当 $6\leq n<100$ 时，叫多聚甲醛），合成的方法如下：将1体积的浓硫酸慢慢地加到10体积的无甲醇的 $37\sim 42\%$ 甲醛水溶液中去，不断搅拌，保温 $30\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，加完后室温放置冷却。再在 $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 保持48小时至沉淀完全为止。将 α -聚甲醛过滤，并用蒸馏水洗至中性，在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 干燥，产率为 $50\sim 60\%$ 。

α -聚甲醛除含有约 0.1% 游离水外，尚含有约 0.5% 化合水。此种化合水在 α -聚甲醛加热裂解时逸出，与游离水一样会严重地影响聚合。此外，在热裂解时甲醛反应复杂，生成的副产物也会影响聚合。因此，裂解后的甲醛还要经过严格的精制和干燥才能聚合。通常还要使甲醛气在冷冻蛇管中进行部分预聚合以除去杂质，这是容易引起堵管的。所以甲醛的精制是个关键。

此外，聚合溶剂量一般为 α -聚甲醛的7倍以上，聚合收率50%上下，聚合物的分子量难控制，聚合重复性差，得到的聚合物为均聚甲醛，热稳定性低，尚需酯化等。总之这条工艺路线的缺点是相当多的。

最好用三聚甲醛为聚合单体，它有下列优点：

1. 三聚甲醛化学性质稳定，室温为晶态，在室温长期放置也不会分解或聚合，因而利于保存。加热熔化后的三聚甲醛可用管道输送，但要用热水夹套保温。

2. 三聚甲醛在中性和碱性环境下是稳定的，可以用碱脱水 and 精制，也可以升华精制。三聚甲醛易溶于有机溶剂，可利用萃取和结晶提纯。三聚甲醛沸点较高，容易与低沸点杂质分开。共沸脱水也不难。总之，精制三聚甲醛的方法多种多样，但比精制气体甲醛要容易得多。

3. 三聚甲醛能与多种共聚单体共聚合，得到热稳定性较好的共聚甲醛。聚合热较小，聚合过程较易控制，重复性好。

因此，近年来对聚甲醛的研制，多以三聚甲醛为单体。当然三聚甲醛共聚路线也不是没有缺点的。现用的合成三聚甲醛的方法仍然相当麻烦。将来如能由甲醛水溶液或醇溶液直接缩合得高分子量的聚甲醛，就像现在制备多聚甲醛那样简单，那就更好了。

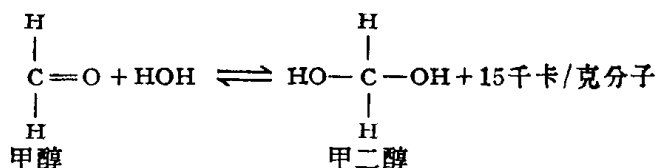
毛主席教导我们说：“中国应当对于人类有较大的贡献。”让我们共同努力去攀登这一技术高峰。

第二节 工业甲醛的浓缩

一、甲醛水溶液中的三种转化和平衡

甲醛在室温时是一种气体，因而具有气体的通性。它能充满整个容器，并对器壁或界面产生压力，又能溶解在同它

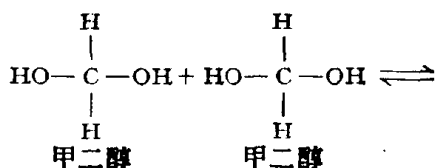
接触的液体中。甲醛在非极性溶剂（如己烷、甲苯）中的溶解度很小，而在极性溶剂（如水、甲醇、乙醇）中的溶解度却非常大。差别在于溶解在非极性溶剂中的甲醛分子仍然是甲醛分子。而溶解在极性溶剂中的甲醛分子大部分已与溶剂分子相化合。甲醛溶解于水的化学反应如下：

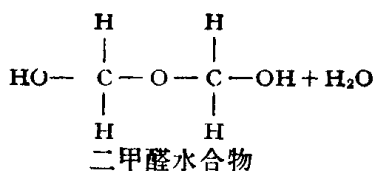


这个反应是可逆的，甲醛分子同水分子化合成甲二醇分子并释放大量的热（正反应），同时甲二醇分子也可以吸热而分解为甲醛分子和水分子（逆反应）。由于正反应较易进行，真正溶解在水里又没有转化成甲二醇的甲醛分子的浓度不过0.1%。这部分甲醛分子既可以逸出水面转移到气相，又可以水合（与水化合）而成甲二醇。这两种趋向同时存在。这种甲醛分子的浓度是真正与气相甲醛压力或浓度成正比的。

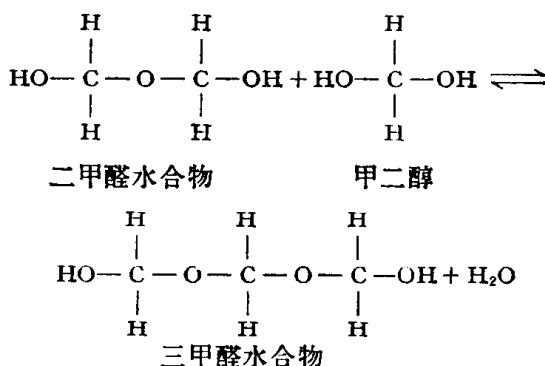
甲二醇的分子结构与乙二醇（ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）相似。二者的性质也相似。乙二醇沸点 197°C ，易溶于水，是合成二氧五环的原料之一。有人推测甲二醇沸点为 176°C 。所不同者，甲二醇性质不稳定，容易脱水成甲醛或多聚甲醛，故不能将甲二醇单独分离出来。

在甲醛水溶液中，甲二醇分子除了单独脱水生成甲醛之外，两个甲二醇分子还可以脱去一个水分子而缩合：

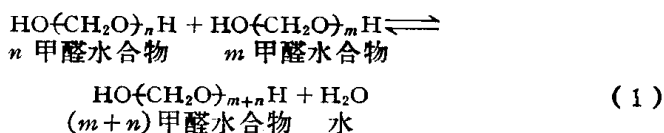




这个反应也是可逆的。二甲醛水合物分子的结构同乙二醇相似，也有两个羟基(—OH)。因此继续可以进行类似的缩合反应：



当然三甲醛水合物也可进行这类缩合反应，得到分子量更大一些的产物。这类缩合反应可用共同的反应式表示于下：



式中的 m 或 n 均为正整数。

当大量水分存在时（在稀甲醛水溶液中），甲醛的缩合反应（(1)式的正反应）难以进行。水合甲醛大多以乙二醇分子存在，还有少量二甲醛水合物和三甲醛水合物等。而在甲醛水溶液浓缩脱水的情况下，由于浓度减小，甲醛水合物分子间的缩合反应跃居主要地位。生成的多甲醛水合物浓度也随甲醛水溶液浓度的增加而增加。这种多甲醛水合物的分

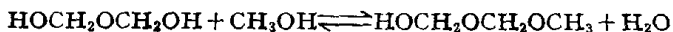
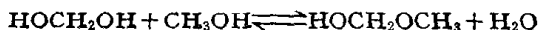
分子量越大者越难溶于水，容易沉淀出来，低温时尤甚。室温时30%以下的甲醛水溶液都是稳定的。大于30%的甲醛水溶液在低于35℃放置时，就会有一部份分子量较大的多甲醛水合物沉淀出来。

甲醛在甲醇中的溶解度更大，含50%甲醛的甲醇溶液在室温放置也不会产生沉淀。甲醛溶解于甲醇的反应是：



在较浓的甲醛醇溶液中还会有分子量较大的半缩甲醛如 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$ 等生成。

与乙二醇相比，半缩甲醛稍微稳定一些，它的分子中只剩一个羟基，进一步缩合成大分子而沉淀的可能性较小。故在37%甲醛水溶液中添加7~12%甲醇（这种溶液就是工业甲醛，常叫“福尔马林”）以防止产生沉淀。其反应式如下：



二甲醛水合物

二甲醛半缩醛

当然，“福尔马林”的稳定性仍然是有限度的，若经年放置，特别是放在隆冬室外，往往在桶底产生一些沉淀甚至结块，整个溶液变浑，甲醛浓度也会降低1~5%。

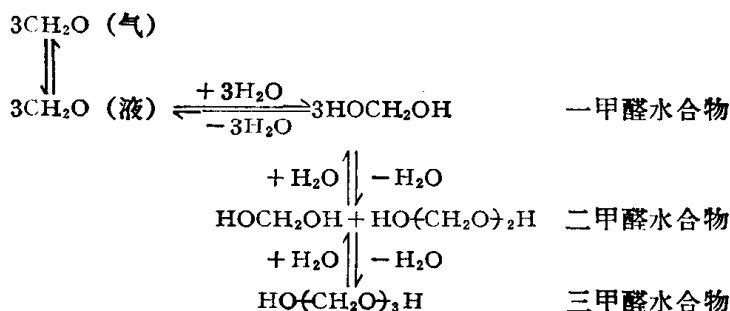
若将商品“多聚甲醛”加水回流，会发生解聚反应如下：



这个反应就是反应（1）的逆反应。在大量加水和加热的条件下，多甲醛水合物逐步水解，直到大部分转化成乙二醇，于是变成了普通的甲醛水溶液。

总之，甲醛水溶液中存在三种转化，已溶解在水中的甲

醛分子可以挥发成气体甲醛分子；同时气体甲醛分子又可以溶解在水中。这是未溶甲醛与已溶甲醛间的相互转化。其次是已溶甲醛与甲二醇间的相互转化。第三是甲二醇和各种聚合度不同的多甲醛水合物之间的相互转化。这三种相互转化在温度较高和静置较久的条件下都会达到平衡。这三种转化和平衡可以举例图示如下：



二、影响甲醛水溶液浓缩的因素

为了把问题说清楚，在正文之前先介绍一下沸点。液体的温度越高，蒸发也越快。液体的蒸气也如气体一样具有压力，叫蒸气压。当液体的蒸气压力增加到等于液体上空的压力（外压）时，液体的蒸发就转变成沸腾。任何液体或溶液沸腾的条件是他们的蒸气压等于外压。液体的蒸气压是随温度升高而升高的。所以任何液体的沸点（沸腾时液体及其蒸气的温度）也总是随液体所受外压的升高而升高或随外压的降低而降低的。也就是说减压蒸馏时沸点降低。敞开沸水（常压）的温度（正常沸点）为 100°C 。工厂里 3 个压力的蒸汽温度为 134°C 。减压至 60 毫米汞柱时水的沸点为 42°C 。

合成三聚甲醛需要甲醛的水溶液浓度为 $60\sim 70\%$ ，而“福尔马林”的浓度约为 37% （重量比）。日常经验告诉我们，

水在沸腾时蒸发得很快。将工业甲醛蒸掉一些水分不就得到浓甲醛了吗？但在蒸的同时溶液中的甲醛蒸气压也相当大，甲醛挥发也很快。例如40%甲醛水溶液在正常沸点时的蒸气压为142毫米汞柱。由它得到的常压蒸馏液含甲醛28%，没有什么实用价值。

按前所述甲醛水溶液中溶解的甲醛浓度只有0.1%左右，就让它全部挥发掉也无关大局。问题是在于当已溶甲醛跑掉之后，破坏了甲醛与甲二醇之间的化学平衡。于是甲二醇就源源不断地分解，而分解生成的甲醛又迅速逃逸。可见，问题的本质是甲二醇的分解。在什么条件下甲二醇比较稳定，可以分解得慢一些呢？甲二醇在生成时放出大量的热。反之，甲二醇在分解时就要吸收同样多的热。根据热力学原理降低温度不利于吸热反应的进行，也就是降温不利于甲二醇的分解。如前所述减压蒸馏可以降低沸点。于是可以利用减压蒸馏以延缓甲二醇的分解。通常在生产上真空度可达到700毫米汞柱（即实际压力或余压为60毫米汞柱），这时甲醛水溶液沸点在40℃左右。甲二醇在这种温度下分解是相当慢的。这样减压蒸馏出来的稀甲醛浓度一般为6~10%。真空度越高，蒸馏温度越低，甲二醇分解就越慢，蒸出来的稀醛含量就越低（表1—1）。在减压浓缩中真空度是决定稀醛浓度的主要因素。真空度越高越好。

表 1—1 真空度对分馏的影响

余压（毫米汞柱）	馏出液中甲醛浓度 （克/100毫升）	浓缩液中甲醛浓度 （克/100毫升）
40	4	70~80
100	6~7	80

在一定温度下蒸馏液中的甲醛浓度，依赖于水和甲醛的相对挥发速度。甲醛的挥发速度决定于甲二醇的分解速度及其在溶液中的总含量。后者是与蒸馏液体积成正比的。另一方面，蒸馏液中水的挥发主要发生在表面液层上。水蒸发速度与表面层水浓度成正比；也与液体总表面积成正比。水汽化时吸热特别多（水汽化潜热540卡/克）。当表面液层中的一批水分挥发掉了之后，给表面液层带来三种不良后果。一种是表面层水浓度变小了，继续蒸发的速度会变慢；第二种是表面层温度降低了，也不利于水的继续蒸发；第三种是表面层甲醛变浓了，粘度变大了。甲醛水溶液的粘度本来就较大。加以甲醛浓度高，减压蒸馏的温度低，蒸馏液的流动性就更差，液体各部分间的对流交换相当困难。于是液面层不能及时更新，影响水的继续蒸发。说得严重些，就像热水表面倒上一层油一样，会大大减少水的蒸发。由此看来，蒸馏液的表面要不断更新以保证表面层温度和水浓度不致偏低。这就要通过搅拌来达到目的。

分馏在减压浓缩中的作用如何呢？简单蒸馏就是将沸腾溶液的气相组份冷凝。故简单蒸馏液的组成就是气相组成。分馏不同于蒸馏之处是从塔顶冷凝回流下来的液体与釜中上升的蒸气流在塔内相遇时发生气液交换，致使两相组成发生新的变化。蒸气中部分甲醛气体溶解到回流液中并与水化合成甲二醇，于是回流液中甲醛浓度增加；而经气液交换后上升蒸气的甲醛含量降低。这种气液交换的次数越多，组成的变化就越大。于是越接近塔顶的气相中甲醛含量越低；越接近塔底的回流液中甲醛含量越高。这样看来，分馏对甲醛的减压浓缩是有利的。在简单蒸馏与30个塔板分馏的对比小实验中证实了这一点（表1—2）。但是在实际生产中似乎分馏