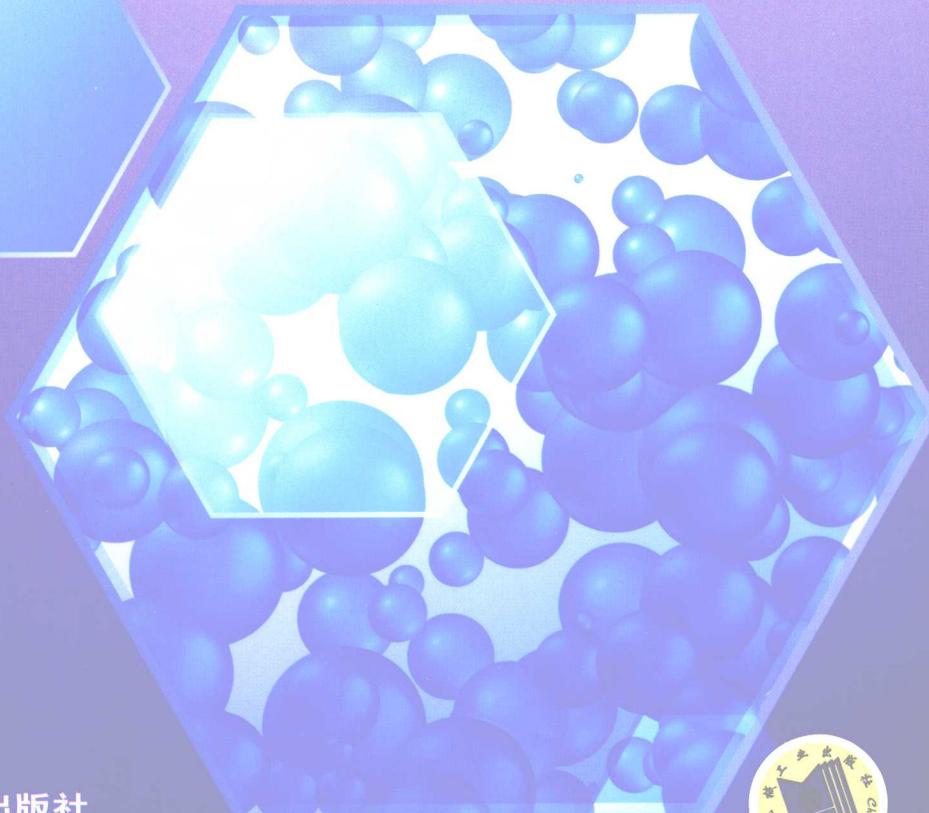


实用工程塑料合金技术与应用丛书

# 聚碳酸酯合金 技术与应用

杨伟 刘正英 杨鸣波 编著



实用工程塑料合金技术与应用丛书

# 聚碳酸酯合金技术与应用

杨 伟 刘正英 杨鸣波 编著

机械工业出版社

本书系统地介绍了聚碳酸酯合金的组成、结构、性能、制备方法及应用。

可供从事塑料研究、开发、生产、应用的科技人员参考。

也可供大专院校师生参考。

同时可供企业管理人员参考。

本书由杨伟、刘正英、杨鸣波编著。

机械工业出版社出版

北京 100037

新华书店北京发行所

北京 100037

邮局代号 2-103

印数 1—10000

开本 880×1230

印张 16

字数 350000

版次 1998年1月第1版

印数 1—10000

书名 聚碳酸酯合金技术与应用

作者 杨伟 刘正英 杨鸣波

定价 25.00元



机械工业出版社

本书在简要介绍聚碳酸酯结构性能关系与共混改性原理的基础上，主要介绍了聚碳酸酯与 ABS、聚苯乙烯、聚烯烃、聚酯及其它聚合物的合金的结构与性能的关系，以及聚碳酸酯及其合金进行增容、增强、阻燃处理的方法、技术进展，合金的应用和成型加工。本书内容全面、翔实，理论性与实践性俱佳，可供从事聚碳酸酯共混改性的科研技术人员等阅读，也可供大专院校相关专业的师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

聚碳酸酯合金技术与应用/杨伟, 刘正英, 杨鸣波编著.  
—北京：机械工业出版社，2008.7

(实用工程塑料合金技术与应用丛书)

ISBN 978 - 7 - 111 - 24673 - 2

I. 聚… II. ①杨…②刘…③杨… III. 聚碳酸酯 - 合金

IV. TQ323. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 105542 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

责任编辑：赵晓峰 版式设计：霍永明 责任校对：张莉娟

封面设计：姚 蓝 责任印制：邓 博

北京京丰印刷厂印刷

2008 年 9 月第 1 版 · 第 1 次印刷

169mm × 239mm · 19.75 印张 · 380 千字

0 001—4 000 册

标准书号：ISBN 978 - 7 - 111 - 24673 - 2

定价：35.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

销售服务热线电话：(010) 68326294

购书热线电话：(010) 88379639 88379641 88379643

编辑热线电话：(010) 88379781

封面无防伪标均为盗版

## 前　　言

高分子材料在现代科学技术和国民经济建设中占有重要地位。作为一门学科，高分子材料科学也已与金属材料科学、无机非金属材料科学并驾齐驱，成为国民经济发展、国防建设不可或缺的重要组成部分。因而，发达国家均将高分子材料科学列入长期重点支持发展的领域。

高分子材料的综合性能优良，适应范围广，适合现代化生产，经济效益显著，因而得到越来越广泛的应用。现在，高分子材料已有通用塑料、工程塑料、特种工程塑料、橡胶、纤维、光电高分子材料、医用高分子材料、生物高分子材料等种类，已经渗透到国民经济发展、国防建设和日常生活的各个领域。

聚碳酸酯是通用工程塑料的重要品种，综合性能优良，具有较高的冲击强度和良好的透明性，能在较宽的温度范围内保持很高的机械强度、良好的电性能、较高的尺寸稳定性和良好的成型加工性能。近年来，聚碳酸酯工业发展迅速，一方面生产能力迅速增长，另一方面随着合金化技术、成型加工手段等方面的进步，应用领域也不断拓展，目前已在电气、机械、光学、医药等工业部门得到了广泛的应用。

聚碳酸酯可与多种通用塑料和工程塑料并用，获得各种聚碳酸酯共混物或合金（严格地讲，聚合物共混物与聚合物合金在意义上有所不同。聚合物合金是指由聚合物与聚合物或聚合物与单体形成的单相、均质的聚合物材料，而聚合物共混物则是指聚合物与聚合物形成的两相或多相聚合物材料。但在工业应用领域，所谓“聚合物合金”与“聚合物共混物”之间并无严格区分。据此，本书也不严格区分共混物及合金）。聚碳酸酯合金是聚碳酸酯工业应用的重要品种。聚碳酸酯的合金化也是聚碳酸酯改性的重要方法，所形成的具有良好综合性能的聚碳酸酯共混物，已经广泛应用于工业生产和国民经济各个领域。聚碳酸酯共混改性技术的不断进步和新型聚碳酸酯共混物的不断出现，进一步推动了聚碳酸酯应用领域的拓展，而应用领域的拓宽也为聚碳酸酯的共混改性提出了更高的要求。

本书旨在综合目前国内外的最新资料，系统地介绍聚碳酸酯合金化技术的基本内容、进展和发展趋势，以及聚碳酸酯合金的应用，为已在本领域工作和将到本领域工作的同仁提供一个导引，共同促进我国聚碳

酸酯合金化技术及其应用的不断发展，同时也可供大专院校相关专业的师生参考。

本书第1章、第2章由刘正英撰写；第3章由杨伟撰写；第4章由杨伟、单桂芳、黄莉、潘敏敏、李尉、唐雪刚撰写；第5章由邹晓轩撰写；第6章由罗文君、杨伟撰写；第7章由尹波撰写。全书由杨伟统稿，杨鸣波审校。

由于水平所限，本书的错误和欠妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编著者

# 目 录

## 前言

### 第1章 绪论 ..... 1

- 1.1 概述 ..... 1
  - 1.1.1 光气界面缩聚法合成聚碳酸酯 ..... 1
  - 1.1.2 熔融酯交换缩聚法合成聚碳酸酯 ..... 3
  - 1.1.3 非光气酯交换熔融缩聚法合成聚碳酸酯 ..... 4
  - 1.1.4 聚碳酸酯合成新工艺 ..... 5
- 1.2 聚碳酸酯的生产与应用 ..... 5
  - 1.2.1 国内外聚碳酸酯的生产 ..... 5
  - 1.2.2 聚碳酸酯的应用 ..... 8
  - 1.2.3 聚碳酸酯市场发展前景 ..... 11

### 参考文献 ..... 14

## 第2章 聚碳酸酯的结构

- 与性能 ..... 15
  - 2.1 聚碳酸酯的结构 ..... 15
  - 2.2 聚碳酸酯的性能 ..... 16
    - 2.2.1 力学性能 ..... 17
    - 2.2.2 电性能 ..... 20
    - 2.2.3 耐化学试剂和耐腐蚀性能 ..... 20
    - 2.2.4 热性能 ..... 21
    - 2.2.5 耐老化和燃烧性能 ..... 22
    - 2.2.6 光学性能 ..... 23
    - 2.2.7 相容性 ..... 23
    - 2.2.8 流动性 ..... 23
    - 2.2.9 耐磨性 ..... 24
- 2.3 聚碳酸酯改性的目的、途径和主要品种 ..... 24

### 参考文献 ..... 25

## 第3章 聚碳酸酯共混改性

- 原理 ..... 27
  - 3.1 概述 ..... 27
  - 3.2 聚合物共混改性的主要方法 ..... 28
  - 3.3 聚合物共混物的相容性 ..... 29
    - 3.3.1 相容性的概念 ..... 29
    - 3.3.2 相容性的理论基础 ..... 30
    - 3.3.3 相容性的判别 ..... 33
    - 3.3.4 改善相容性的途径 ..... 34
  - 3.4 聚合物共混物的相界面 ..... 35
  - 3.5 聚合物共混物的形态结构及其发展演化 ..... 38
    - 3.5.1 聚合物共混物相形态的基本问题 ..... 39
    - 3.5.2 聚合物共混物的形态结构 ..... 44
    - 3.5.3 聚合物共混物在加工过程中的形态演变 ..... 45
  - 3.6 聚合物的填充改性 ..... 47
    - 3.6.1 填充改性粒子的类型与作用 ..... 48
    - 3.6.2 无机刚性粒子的增韧机理 ..... 49
    - 3.6.3 无机刚性粒子增韧的影响因素 ..... 50
- 参考文献 ..... 52

## 第4章 聚碳酸酯合金 ..... 55

- 4.1 PC/ABS合金 ..... 55
  - 4.1.1 PC/ABS合金的形态结构 ..... 56
  - 4.1.2 PC/ABS合金的性能 ..... 61
  - 4.1.3 PC/ABS合金的增容 ..... 76

|                                     |     |                                     |     |
|-------------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| 4.1.4 PC/ABS 合金的应用 .....            | 85  | 5.3.2 纳米 PC 复合材料<br>的应用 .....       | 231 |
| 4.2 PC/PS 合金 .....                  | 91  | 参考文献 .....                          | 232 |
| 4.2.1 简介 .....                      | 91  | <b>第6章 聚碳酸酯及其合金<br/>的阻燃改性 .....</b> | 235 |
| 4.2.2 PC/PS 合金的性能 .....             | 96  | 6.1 PC 及其合金的常规<br>阻燃改性 .....        | 235 |
| 4.2.3 PC/PS 合金的增容 .....             | 107 | 6.1.1 PC 的阻燃改性 .....                | 235 |
| 4.2.4 PC/PS 合金的应用 .....             | 120 | 6.1.2 PC/ABS 合金的阻燃<br>改性 .....      | 237 |
| 4.3 PC/PO 合金 .....                  | 121 | 6.1.3 PC/聚酯合金的阻燃<br>改性 .....        | 241 |
| 4.3.1 概述 .....                      | 121 | 6.2 PC 及其合金无卤阻燃 .....               | 244 |
| 4.3.2 PC/PE 合金 .....                | 123 | 6.2.1 硅系阻燃剂改性 PC<br>及其合金 .....      | 244 |
| 4.3.3 PC/PP 合金 .....                | 142 | 6.2.2 芳香族磺酸盐阻燃 PC<br>及其合金 .....     | 253 |
| 4.3.4 PC/PO 合金的应用 .....             | 149 | 6.2.3 磷及磷酸酯阻燃 PC<br>及其合金 .....      | 255 |
| 4.4 PC/聚酯合金 .....                   | 149 | 6.2.4 磷-氮系阻燃 PC<br>及其合金 .....       | 264 |
| 4.4.1 PC/PET 合金 .....               | 150 | 6.2.5 硼系阻燃 PC 及其合金 .....            | 267 |
| 4.4.2 PC/PBT 合金 .....               | 167 | 6.2.6 无机纳米复合技术阻<br>燃 PC 及其合金 .....  | 271 |
| 4.4.3 PC/聚酯合金的应用 .....              | 180 | 参考文献 .....                          | 274 |
| 4.5 其它聚碳酸酯合金 .....                  | 182 | <b>第7章 聚碳酸酯及其合金的<br/>成型加工 .....</b> | 278 |
| 4.5.1 PC/PMMA 合金 .....              | 182 | 7.1 PC 及其合金的成型加工<br>性能 .....        | 278 |
| 4.5.2 PC/PA 合金 .....                | 186 | 7.1.1 概述 .....                      | 278 |
| 4.5.3 PC/LCP 合金 .....               | 191 | 7.1.2 PC 及其合金的加工<br>性能 .....        | 278 |
| 参考文献 .....                          | 199 | 7.2 注射成型 .....                      | 281 |
| <b>第5章 聚碳酸酯及其合金的<br/>增强改性 .....</b> | 205 | 7.2.1 注塑机特性 .....                   | 281 |
| 5.1 PC 及其合金的增强方法<br>和控制因素 .....     | 205 | 7.2.2 制品设计与模具结构 .....               | 281 |
| 5.1.1 玻纤增强 PC 及其合金 .....            | 205 | 7.2.3 PC 及其合金的注射<br>成型工艺 .....      | 282 |
| 5.1.2 碳纤维增强 PC .....                | 208 | 7.2.4 PC 及其合金注射成型 .....             | 282 |
| 5.1.3 纳米复合增强 PC 及其<br>合金 .....      | 209 |                                     |     |
| 5.1.4 晶须纤维增强 PC .....               | 214 |                                     |     |
| 5.2 增强 PC 及其合金的结构<br>和性能 .....      | 215 |                                     |     |
| 5.2.1 玻纤增强 PC 及其合金<br>的结构与性能 .....  | 215 |                                     |     |
| 5.2.2 纳米增强 PC 及其合金<br>的结构与性能 .....  | 222 |                                     |     |
| 5.3 增强 PC 及其合金的应用 .....             | 228 |                                     |     |
| 5.3.1 玻纤增强 PC 及其合金<br>的应用 .....     | 229 |                                     |     |

---

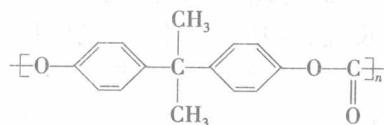
|                               |     |                       |     |
|-------------------------------|-----|-----------------------|-----|
| 过程中的常见问题 .....                | 286 | 挤出 .....              | 296 |
| 7.3 挤出成型 .....                | 287 | 7.4 中空成型 .....        | 297 |
| 7.3.1 PC 挤出用螺杆的结构<br>特点 ..... | 287 | 7.4.1 挤出吹塑成型 .....    | 297 |
| 7.3.2 PC 及其合金管材的<br>挤出 .....  | 288 | 7.4.2 注射吹塑成型 .....    | 299 |
| 7.3.3 PC 及其合金片材的<br>挤出 .....  | 292 | 7.5 其它成型方法 .....      | 301 |
| 7.3.4 PC 及其合金棒材的              |     | 7.5.1 微孔 PC 片材 .....  | 301 |
|                               |     | 7.5.2 选择性激光烧结成型 ..... | 303 |
|                               |     | 参考文献 .....            | 305 |

# 第1章 绪论

## 1.1 概述

聚碳酸酯(PC)是分子链含有碳酸酯基 $-\text{ORO}-\text{C}(=\text{O})-$ 的一类高分子化合物的总称。随着R基种类的不同，可以有脂肪族聚碳酸酯、脂环族聚碳酸酯、芳香族聚碳酸酯之分，此外还有以双酚A为基础的卤代双酚A聚碳酸酯、聚酯聚碳酸酯和有机硅-聚碳酸酯嵌段共聚物等，但到目前为止，只有双酚A型的芳香族聚碳酸酯获得了工业化生产。所以，除非另有所指，一般工程塑料上所称的聚碳酸酯即为双酚A型的聚碳酸酯，英文名称为 Polycarbonate，简写为 PC。

以双酚A为主要原料制成的聚碳酸酯具有如下结构：

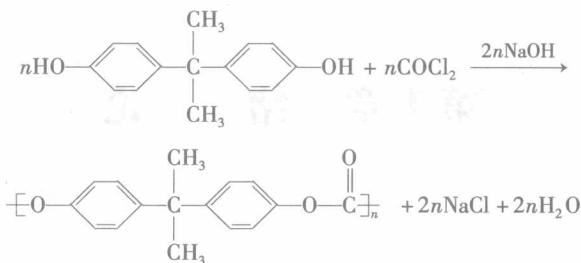


由于聚碳酸酯分子结构中包含了柔性的碳酸酯基与刚性的苯环，从而使其具有许多其它工程塑料所不具备的特殊性能，并因此得到了广泛的应用。由于结构上的特殊性，聚碳酸酯具有优良的透光性、较高的玻璃化温度、理想的可化学修饰性、易于物理改性，以及良好的冲击韧性、抗蠕变性、电绝缘性、耐候性、生理惰性等一系列独特的优点，同时也使其应用范围迅速拓展，成为工程塑料中发展最快的品种并因此受到世界各工业大国的极大关注。

自1889年Einhorn通过二羟基苯在吡啶溶液中进行光气化反应，首次合成出聚碳酸酯后，在聚碳酸酯合成工艺的发展历程中，出现过很多合成方法，如低温溶液缩聚法、高温溶液缩聚法、吡啶法、部分吡啶法、光气界面缩聚法、熔融酯交换缩聚法、固相缩聚法等，但直到目前，成功地应用于工业规模生产的则只有光气界面缩聚法和熔融酯交换缩聚法两种合成工艺。

### 1.1.1 光气界面缩聚法合成聚碳酸酯

光气界面缩聚法又称溶剂法或光气法。它是在常温、常压下，以双酚A钠盐与光气进行界面缩聚反应制得聚碳酸酯。其反应式如下：



反应以溶有双酚 A 钠盐的氢氧化钠水溶液为一相，以有机溶剂（如二氯甲烷）为另一相。将光气通入体系中，在常温常压下，双酚 A 钠盐与光气进行界面缩聚得到聚碳酸酯。上述的氢氧化钠可以用吡啶替代，但由于吡啶成本较高，目前仍多用氢氧化钠。

传统的光气界面缩聚法为二步法工艺，生产过程主要包括以下三个步骤：

(1) 光气化 将配制好的双酚 A 钠盐加入到光气化釜中，随后加入二氯甲烷，同时开始搅拌。当混合物温度降到 20℃ 时，通入光气进行光气化反应。当反应介质的 pH 值为 7~8 时，停止通入光气。

(2) 缩聚反应 将光气化反应后的混合物送至缩聚釜，加入质量分数 25% 的碱液、催化剂（三甲基苄基氯化铵）和相对分子质量调节剂（苯酚）等。将温度控制在 25~30℃ 范围内，反应 3~4h，同时进行搅拌并用冷水降温以吸收反应放出的热量。反应中止后静置分层，除去上层碱液，加入质量分数 5% 的甲酸中和至微酸性，分出上层酸水相。反应溶液经过中和后，再进行后处理。

(3) 后处理 后处理的主要目的：一为除去树脂中的盐分；二为除去树脂中的低分子物和未反应的双酚 A。一般用水洗法除去盐分，至洗涤水中不含氯离子为止。将沉淀剂加入到水洗后的溶液中，使聚碳酸酯呈粉状或粒状析出，从而达到分离低分子物的目的。常用沉淀剂有醇类（甲醇、乙醇等）、酯类（乙酸乙酯等）、酮类（丙酮、丁酮等），以及甲苯、二甲苯等。

光气界面缩聚法转化率高，一般在 90% 以上，但产物聚碳酸酯的相对分子质量高达  $(1.5 \sim 2.0) \times 10^5$ ，使得成型加工困难，因此常用分子量调节剂来控制聚碳酸酯的相对分子质量。

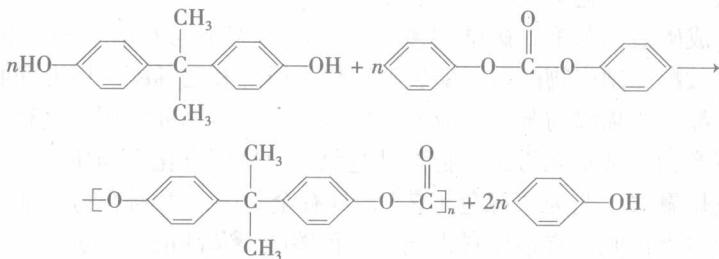
传统的光气界面缩聚法分为光气化和后缩聚两步。光气化阶段需时较长，而齐聚物的后缩聚过程也因反应速率问题耗时较多。另外，双酚 A 钠盐在碱性条件下还存在氧化分解等问题。

作为对二步法工艺的改进，一步法工艺则是将双酚 A 以固体形态悬浮于水溶液中，同时将所需溶剂及添加剂加入，搅拌下逐步加入氢氧化钠溶液并通入光气。其特点为反应体系中光气化反应结束时，缩聚反应也同时结束。该过程降低了原料消耗，同时也避免了双酚 A 钠盐在碱性介质中的氧化分解现象，从而使产

品质量得到提高。

### 1.1.2 熔融酯交换缩聚法合成聚碳酸酯

熔融酯交换缩聚法(简称酯交换法,又称本体聚合法)是在碱性催化剂(碱金属等)存在下,将双酚A和碳酸二苯酯在高温、高真空下反应制得聚碳酸酯。反应如下:



酯交换反应的催化剂有苯甲酸钠、醋酸锂、醋酸铬等。其用量一般为双酚A的0.0025%。

熔融酯交换缩聚法生产主要分为以下三个步骤:

(1) 酯交换 将双酚A、碳酸二苯酯和催化剂加入酯交换釜中熔融,在高真空和175℃高温下进行酯交换第一阶段反应。当反应系统中大量苯酚蒸发后,再升温至200~230℃下蒸出副反应生成的苯酚。反应结束后用氮气将反应物压至缩聚釜。

(2) 缩聚反应 将温度控制在295~300℃,酯交换反应后的混合物在搅拌和真空条件下,进行缩聚反应。脱去苯酚和碳酸二苯酯。随着反应的进行,产物熔体粘度升高,相对分子质量增大。

(3) 后处理 缩聚反应结束后,在惰性气体中于300℃加热,把熔融物料排出,用质量分数10%盐酸溶液浸泡,以除去碱性催化剂的碱金属离子,再用去离子水洗至pH值为7。

熔融酯交换缩聚工艺除了具有原料简单、无需使用溶剂,避免了繁杂的后处理工序等优点外,产品也可直接造粒,但反应要在高温和高真空下进行,反应时间较长,且由于反应物料的粘度大,反应过程中的热量交换和物料混合较为困难,难以得到高相对分子质量产物。为获得预期相对分子质量的聚碳酸酯,必须不间断并尽可能多地从反应物系中移出反应生成的低分子产物苯酚或碳酸二苯酯。因而,高温、高真空及反应后期物系的高粘度,就成为这一方法的显著特点。

聚碳酸酯熔融酯交换缩聚工艺最明显的优势在于其不使用剧毒的光气。近年来,随着人们环保意识的日趋增强和各国环保机构对光气越来越严格的使用限制,使得原先普遍采用光气界面缩聚工艺的世界各大聚碳酸酯生产厂商,都在相

继开发熔融酯交换缩聚新工艺，即非光气酯交换熔融缩聚工艺。

### 1.1.3 非光气酯交换熔融缩聚法合成聚碳酸酯

非光气酯交换熔融缩聚法也称为非光气熔融法。该工艺于 1993 年研究成功，并由美国通用电气公司(GE)率先实现工业化生产。它采用碳酸二苯酯作为羰基催化剂，用氧气和一氧化碳使甲醇氧化羰基化生产碳酸二甲酯；碳酸二甲酯与醋酸苯酯交换生成碳酸二苯酯；碳酸二苯酯在熔融状态下与双酚 A 进行酯交换，缩聚生成聚碳酸酯。副产物醋酸甲酯裂解转化为甲醇和乙烯酮。甲醇回收后用于合成碳酸二甲酯，乙烯酮与苯酚反应生成醋酸苯酯，可循环使用。这种非光气熔融法工艺无副产物，基本无污染，特别是避免了使用剧毒化学物质——光气。

非光气熔融法工艺为“绿色工艺”，具有全封闭、无副产物、基本无污染等特点，从根本上摆脱了有毒原料光气，而且碳酸二苯酯的纯度进一步提高，对聚合更有利，是聚碳酸酯生产工艺的发展方向，预计在未来聚碳酸酯生产中将逐渐占据主导地位。该工艺存在的问题是：在反应条件下聚合物倾向于重排，并生成支链芳基酮。当支链芳基酮在 PC 内的质量分数达到 0.25%~0.3% 时，会导致产品的流变性能变差。GE 公司的最近研究发现，用亚硫酸盐代替碱性金属氢氧化物作为聚合催化剂，可明显减少支链芳基酮的含量。

目前，各大公司均在对苯酚氧化羰基化法合成碳酸二苯酯和双酚 A 氧化羰基化法合成聚碳酸酯进行深入研究。

苯酚氧化羰基化法合成碳酸二苯酯，是直接用苯酚与 CO 及空气中的氧气进行羰基化反应，生成碳酸二苯酯。这种方法是碳酸二苯酯合成技术的发展方向。该反应的工艺条件要求较高，必须在高压反应釜中进行，反应的关键在于选择高活性催化剂。该反应的催化剂研究中，具有代表性的是碱土金属化合物和过渡金属化合物两大类。尽管在催化剂、工艺条件等技术问题上尚有待于进一步研究，但相信在不久的将来，该技术将实现工业化。

双酚 A 氧化羰基化法合成聚碳酸酯以双酚 A 为原料，选择第ⅧB 族金属或其化合物为主催化剂，配合无机(如 Se、Co 等)和有机(如三联吡啶、醌等)助催化剂，并加入提高选择性的有机稀释剂，在一定温度和压力下通入 CO 和 O<sub>2</sub> 进行羰基化反应制得 PC。

非光气法聚合技术依赖于碳酸二苯酯(DCP)与双酚 A 的反酯化。虽然各公司的反酯化技术有不同的工程设计，但大体上相似，重要的区别在于采用不同方法制取碳酸二苯酯和碳酸二苯酯前躯体。日本的旭化成、三菱瓦斯、三菱化学，以及德国的 Bayer 等公司，正在加紧这方面的研究工作。

非光气法制备 PC 的几种工艺路线如下：甲醇氧化羰基化法合成碳酸二甲酯→碳酸二甲酯酯交换法合成碳酸二苯酯→苯酚氧化羰基化法合成碳酸二苯酯→双

### 酚 A 氧化羰基化法合成聚碳酸酯。

甲醇氧化羰基化法合成碳酸二甲酯，以及碳酸二甲酯酯交换法合成碳酸二苯酯的技术已实现工业化。目前，各大公司纷纷投入大量的精力研究苯酚氧化羰基化法合成碳酸二苯酯，以及双酚 A 氧化羰基化法合成聚碳酸酯技术。羰基化法合成聚碳酸酯工艺具有毒性小、无污染、产品质量高等优点，是世界各国争相研究的热点，但尚未见国内羰基化法合成碳酸二苯酯及聚碳酸酯的研究报道。

### 1.1.4 聚碳酸酯合成新工艺

美国 GE 公司采用“环化”技术合成聚碳酸酯，所用原料和合成工艺与光气法相同。工艺过程为：先合成聚碳酸酯环状齐聚物，然后将产物在阴离子催化剂存在下开环聚合物，即制得高相对分子质量或超高相对分子质量的聚碳酸酯。

日本帝人化学公司开发出两类新型的聚碳酸酯树脂，品名为 SP 和 SD。这两种树脂兼具高折射指数和低光学张力。其中折射指数高、光学张力低和流动性高的 SP 系列于 2007 年 3 月上市，SD 则于 2006 年初投入工业生产，其玻璃转化温度超过 180℃。这两类树脂均采用芳烃环化物中富含联苯二酚类作为分子设计的原料，代替传统的双酚 A 制得，都具有耐水解性能。它们优良的流动性使其适合生产较小的透镜和薄壁成型件，与光学玻璃相比较，可降低生产总成本。帝人公司将开拓其在手机透镜、光传感器等光学组件、工业镜头和光学片方面的应用，耐热的 SD 也可开发利用作新闻摄像机的镜头。

中国科学院长春应用化学研究所于 2004 年 6 月开展了“光气界面法制备 PC 技术研究”，解决了原料配比、催化剂用量和相对分子质量控制，以及反应 pH 值控制等一系列光气法生产 PC 的技术难题，获得了自主知识产权。与国内现有技术相比，该技术在反应前不需要配置双酚 A 的水溶液，无需使用抗氧剂，大大简化了流程，使反应流程控制具有较好的稳定性。在此基础上，可以制备出千克级质量优异的 PC 树脂，其力学性能达到或超过进口工程级 PC 的性能指标。该技术在常温常压下反应，设备简单，反应易于控制，对单体要求较低，易于工业化。

## 1.2 聚碳酸酯的生产与应用

### 1.2.1 国内外聚碳酸酯的生产

早在 1881 年，Birnbaum 和 Lurie 首先用间苯二酚和光气制得缩聚产物。1889 年，Einhorn 用对苯二酚、间苯二酚和光气在吡啶中反应制得了聚合物，合成出聚碳酸酯材料。1930 年，Carothers 通过脂肪族二羟基化合物和碳酸二乙酯的酯

交换反应，制得低熔点、低相对分子质量聚碳酸酯。1956年，美国GE公司和德国拜耳公司(Bayer)同时宣布建立工厂生产聚碳酸酯。1959年，拜耳公司生产出了商业化的产品，命名为Makrolon。第二年，GE公司推出了名为Lexan的聚碳酸酯。另外，陶氏公司(Dow)在1984年生产出了聚碳酸酯产品，称之为Calibre。

聚碳酸酯一经推出用量即迅速增长。1970年全世界的聚碳酸酯消费量即达到了1.8万t。2000年全球聚碳酸酯的生产能力约为185万t，2001年为220万t，2002年为265万t，2003年为275万t，2004年增加到290万t，2005年世界生产能力约为326.1万t，年均增长率约为12%左右。2006年，随着GE、帝人化学、拜耳中国等一批新建PC项目的投产，全球PC的生产能力达到358万t。表1-1列出了近几年世界聚碳酸酯的生产能力状况。

表1-1 世界聚碳酸酯生产能力状况 (单位: kt/a)

| 集团/公司      | 厂址  | 2004年 | 2005年 | 2006年 | 2007年以后 |
|------------|-----|-------|-------|-------|---------|
| 三菱瓦斯化学     | 鹿岛  | 100   | 105   | 110   | 110     |
| 三菱化学       | 黑崎  | 40    | 40    | 40    | 40      |
| 泰国聚碳酸酯     | 泰国  | 140   | 140   | 160   | 160     |
| 三菱化成       | 韩国  | 90    | 90    | 100   | 100     |
| 三菱集团       |     | 370   | 375   | 410   | 410     |
| 帝人化成       | 松山  | 120   | 120   | 120   | 120     |
| 帝人聚碳酸酯     | 新加坡 | 200   | 200   | 200   | 200     |
| 帝人聚碳酸酯     | 中国  | —     | 50    | 100   | 100     |
| 帝人集团       |     | 320   | 370   | 420   | 420     |
| 出光兴产       | 千叶  | 47    | 47    | 47    | 47      |
| PC巴西       | 巴西  | 10    | 15    | 15    | 15      |
| 台化出光       | 台湾  | 120   | 120   | 120   | 210     |
| 出光兴产集团     |     | 177   | 182   | 182   | 272     |
| 日本GEP      | 千叶  | 40    | 40    | 40    | 40      |
| GE塑料       | 美国  | 496   | 500   | 520   | 520     |
| GE塑料       | 荷兰  | 140   | 200   | 200   | 200     |
| GE塑料       | 西班牙 | 130   | 280   | 280   | 280     |
| GE塑料集团     |     | 806   | 1 020 | 1 040 | 1 040   |
| Bayer      | 德国  | 230   | 280   | 300   | 300     |
| Bayer      | 比利时 | 180   | 200   | 200   | 200     |
| Bayer      | 美国  | 200   | 220   | 220   | 220     |
| Bayer      | 泰国  | 170   | 200   | 250   | 250     |
| Bayer/上海氯碱 | 中国  | —     | —     | 100   | 100     |
| Bayer集团    |     | 780   | 900   | 1 070 | 1 070   |

(续)

| 集团/公司   | 厂址  | 2004年       | 2005年       | 2006年       | 2007年以后     |
|---------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 住友 Dow  | 新居滨 | 50          | 55          | 55          | 55          |
| Dow     | 美国  | 125         | 84          | 84          | 84          |
| Dow     | 德国  | 130         | 134         | 134         | 134         |
| LG/Dow  | 韩国  | 65          | 75          | 75          | 140         |
| Dow 集团  |     | 370         | 348         | 348         | 413         |
| 旭美化成    | 台湾  | 65          | 66          | 85          | 150         |
| KOS     | 俄罗斯 | —           | —           | —           | 65          |
| PCCI    | 伊朗  | —           | —           | 25          | 25          |
| 湖南石化    | 韩国  | —           | —           | —           | 65          |
| 日本      |     | 397(14%)    | 397(12%)    | 422(12%)    | 422(11%)    |
| 亚洲(除日本) |     | 850(29%)    | 951(29%)    | 1205(34%)   | 1555(40%)   |
| 美国/南美   |     | 831(29%)    | 819(25%)    | 839(23%)    | 839(21%)    |
| 欧洲      |     | 810(28%)    | 1094(34%)   | 1114(31%)   | 1114(28%)   |
| 世界合计    |     | 2 888(100%) | 3 261(100%) | 3 580(100%) | 3 930(100%) |

注：生产能力为各年末累计，2007年以后为计划生产，( )内为构成百分比。

GE 公司和 Bayer 公司是全球聚碳酸酯生产的两大巨头，两家企业控制着全球近 60% 的生产能力，处于第三位的是陶氏化学公司，占 11%；其它生产商占 30%。据统计，1997~2003 年建成投产的聚碳酸酯装置 70% 集中在亚洲地区。2006~2010 年间，全球将有 95 万 t/a 的新增生产能力投产，新增生产能力的 80% 集中在亚洲地区。其中，中国大陆为 42.5 万 t/a，占 44.7%。如果在建、拟建的项目如期投产，2010 年全球聚碳酸酯的生产能力将达到 429.7 万 t/a。2006~2010 年世界主要聚碳酸酯生产商的扩能情况见表 1-2。

表 1-2 2006~2010 年世界主要 PC 生产商的扩能计划(不包括中国大陆)

| 时间     | 生产企业   | 国家/地区 | 新增生产能力/(万t/a) |
|--------|--------|-------|---------------|
| 2006 年 | PPCI   | 伊朗    | 2.5           |
|        | Bayer  | 泰国    | 5.0           |
|        | 三菱化学   | 泰国    | 2.0           |
| 2007 年 | Bayer  | 比利时   | 4.0           |
|        | Bayer  | 德国    | 3.0           |
|        | Dow/LG | 韩国    | 6.5           |
|        | 韩国湖南石化 | 韩国    | 6.5           |
|        | KOS    | 俄罗斯   | 6.5           |
|        | 台塑/出光  | 中国台湾  | 5.0           |

| (续)   |        |       |               |
|-------|--------|-------|---------------|
| 时间    | 生产企业   | 国家/地区 | 新增生产能力/(万t/a) |
| 2008年 | 旭化成/奇美 | 中国台湾  | 7.0           |
|       | PCB/出光 | 巴西    | 3.0           |
|       | Zarya  | 俄罗斯   | 1.0           |
| 合计    |        |       | 52.5          |

我国工程塑料工业起步并不晚，但进展缓慢，聚碳酸酯工业亦如此。我国的聚碳酸酯工业开始于 1958 年，几乎与世界同步，“光气”和“非光气”两种方法都做过较多的研究。但由于种种原因，多年来在 PC 生产技术上未有重大突破，与国外先进水平相比有较大差距。目前，我国聚碳酸酯企业维持正常生产的只有上海申聚化工厂、重庆长风化工厂和常州有机化工厂，生产能力约 5600t/a，且大部分自用。表 1-3 给出近年来我国聚碳酸酯的供需状况。很明显，我国聚碳酸酯的产量与消费量之间存在巨大缺口。

表 1-3 我国聚碳酸酯的供需状况 (单位: 万t)

| 年份    | 2000 年 | 2001 年 | 2002 年 | 2003 年 | 2004 年 | 2005 年 |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 产量    | 0.1    | 0.2    | 0.3    | 0.4    | 0.4    | 3.0    |
| 进口量   | 23.6   | 26.6   | 41.5   | 53.4   | 72.9   | 73.1   |
| 出口量   | 5.4    | 5.4    | 7.3    | 8.9    | 11.1   | 13.2   |
| 表观消费量 | 18.3   | 21.4   | 34.5   | 44.9   | 62.2   | 62.9   |

近年来，世界的聚碳酸酯生产商迅速将投资转向我国市场。2005年，日本帝人公司在我国嘉兴的聚碳酸酯装置建成投产，使国内产量达到3.0万t。德国Bayer公司与上海华谊集团所属氯碱化工公司合资，于2006年建成10万t/a聚碳酸酯装置，2007~2008年二期工程的生产规模将逐步扩大到20万t/a。三菱瓦斯化学公司也计划在中国建设10万t/a的PC装置。美国通用电器公司与燕山石化也准备合资建设年产5万t的PC装置。

本土企业方面，中国蓝星聚碳酸酯项目一期预计年产 28 万 t，建设周期为 2007~2008 年。中国精细化工(常州)开发园区也将建设年产 5kt 的特种聚碳酸酯。

如果以上项目能如期完成，预计 2010 年，国内聚碳酸酯生产能力将达到 51 万 t/a。这将从根本上改变我国聚碳酸酯长期依赖进口的局面，极大地促进国内工程塑料的发展。

### 1.2.2 聚碳酸酯的应用

聚碳酸酯的性能优异，应用广泛。聚碳酸酯按功能特性可分为一系列品级，

如通用级、透明级、医药食品级、阻燃、耐热、耐候、润滑、玻璃纤维增强、无机物填充、电磁屏蔽、抗静电等品级和复合品级。各品级又可进一步细分为更多的具体牌号。聚碳酸酯的应用开发是向高复合、高功能、专用化、系列化方向发展。目前已推出了光盘、汽车、办公设备、箱体、包装、医药、照明、薄膜等多种产品专用的品级牌号。表 1-4 给出了部分近年来各大公司推出的聚碳酸酯牌号及应用。

表 1-4 近年来各大公司推出的聚碳酸酯牌号及应用

| 公司名称  | 牌号                | 类型及性能                             | 应用                   |
|-------|-------------------|-----------------------------------|----------------------|
| GE    | LexanDMX          | 高耐刮擦性能                            | 电器产品等的键盘、外壳、以及其它磨损部件 |
|       | Clear Lexanexl 树脂 | 高透明性、高韧性、高强度                      | 眼镜、水壶、医疗器械、建筑业及照明等   |
| 帝人    | DN-1500B 系列       | 无机填充增强型，具有优良的成型加工性、尺寸稳定性高         | 各种办公自动化设备机架          |
|       | Multilon TN-7000  | 阻燃型 PC/ABS 合金，具有良好的流动性、高阻燃性       | 各种办公自动化设备机架、台板等薄壁产品  |
| Dow   | 201 系列            | 优越的耐热性能、良好的透明度和极高的耐冲击强度           | 食品容器、包装产品、运动用品和婴儿奶瓶等 |
| Bayer | PC2407            | 易于脱模，热稳定性好                        | 汽车零件、电子电器制品          |
|       | PC2805            | 良好的热稳定性                           | 工业配件、汽车零件、电子电器配件     |
|       | MakroblendDP 7665 | 矿物填充 PC/PET 合金，具有 A 级表面效果，优良的力学性能 | 注塑成型扰流板等汽车配件         |

### 1. 光学材料领域

聚碳酸酯质轻，具有良好的耐候性、抗冲击性，以及独特的高透光率、高折光指数，因此使其在光学材料领域应用广泛，可用于制作防弹窗、机器防护罩、照明设备，以及其它一些防护制品。另外，像温室、光学镜头防护罩、太阳能收集器、汽车灯等一些需要透明材料的场合，也会看到聚碳酸酯制品的身影。采用光学级聚碳酸酯制作的光学透镜，不仅可用于制造照相机、显微镜、望远镜及光学测试仪器等，还可以作为儿童眼镜、太阳镜和成人眼镜的镜片材料。如今，人们正在努力开发它在一些新领域的应用，如汽车车窗等。

### 2. 医疗器械及食品工业领域

由于聚碳酸酯制品可经受蒸汽、清洗剂、加热和大剂量辐射消毒，且不发生