

聚 碳 酸 酯

晨光化工厂 编

52

燃料化学工业出版社

聚 碳 酸 酯

晨光化工厂 编

燃料化**钢铁研究**出版社

内 容 提 要

本书讨论了聚碳酸酯合成的化学原理，反应过程的影响因素。重点叙述了光气化法和酯交换法双酚A型聚碳酸酯的生产，及其树脂的各种成型加工方法。对树脂的增强、改性及新型聚碳酸酯的研究也作了简要地介绍。

本书可供从事聚碳酸酯科研、生产及加工部门的工人及技术人员阅读。

聚 碳 酸 酯

晨光化工厂 编

(只限国内发行)

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 × 1092¹/₃₂ 印张 9

字数 195 千字 印数 1—10,000

1973年3月第1版 1973年3月第1次印刷

书号 15063·内632(化-102) 定价0.66元

毛主席語录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

人类总得不断地总结經驗，有所发现，有所发明，有所創造，有所前进。

编 者 的 话

聚碳酸酯是六十年代发展起来的一种热塑性工程塑料。它具有良好的介电性能、耐冲击韧性、耐热耐寒性，透光率也较高。聚碳酸酯的成型加工性能亦好，可用注射、挤出等成型方法制得各种制品、管棒型材，也可用吹塑、流延等方法制成薄膜，以适应各种不同的需要。其模塑制品尺寸精确度好，通常不必再进行二次机械加工，有利于提高劳动生产率。

由于聚碳酸酯的综合性能优良，在仪器、仪表、纺织机械等工业部门中广泛地用它来代替铜或其他有色金属材料。如制成机械工业中使用的高强度、耐冲击的零件及构件，电子及电器工业中各种元件，电器设备的绝缘材料、仪器、仪表等。

聚碳酸酯树脂的工业生产方法主要有光气化法和酯交换法两种，国内外均有生产。1970年世界总生产能力达七万吨左右，其中主要是双酚A型聚碳酸酯，主要原料可从氯碱、炼焦及石油综合利用中得到。

在毛主席无产阶级革命路线的指引下，我国工人阶级和革命知识分子狠批了刘少奇一类骗子所推行的反革命修正主义路线，发扬了“自力更生”“艰苦奋斗”的革命精神，使我国聚碳酸酯的生产从无到有，从小到大地迅速发展起来，并已在工农业生产及国防建设事业中发挥越来越大的作用。

为了配合聚碳酸酯这种工程塑料的发展，满足从事聚碳酸酯生产的工人及技术人员的需要，特编写了此书。在编写过程中得到很多生产厂及科研单位的大力支持，在此表示感谢。由于我们水平所限，书中不免有些缺点或错误之处，敬希广大读者给予批评指正。

一九七二年十二月

目 录

第一章 聚碳酸酯合成化学	1
第一节 脂肪族及脂肪族-芳香族聚碳酸酯的合成和性能	2
一、脂肪族聚碳酸酯的合成	2
二、脂肪族-芳香族聚碳酸酯的合成	4
三、脂肪族及脂肪族-芳香族聚碳酸酯的性能	4
第二节 芳香族聚碳酸酯的合成方法	6
一、光气化法	7
二、酯交换法	16
三、各种方法的比较	20
第三节 界面缩聚法合成聚碳酸酯的主要影响因素及反应历程	20
一、有机相惰性溶剂问题	20
二、催化剂问题	21
三、克分子比问题	23
四、分子量控制问题	24
五、搅拌速度及其他	25
六、反应历程	25
第四节 酯交换法合成聚碳酸酯的主要影响因素	27
一、催化剂问题	28
二、克分子比问题	30
三、反应温度问题	31
四、真空度问题	32
第五节 新型聚碳酸酯和聚碳酸酯共缩聚物	32

一、卤代双酚 A 聚碳酸酯	33
二、有机硅-聚碳酸酯共缩聚物	35
三、用具有空间立体结构的双酚制备的聚碳酸酯	37
第二章 聚碳酸酯树脂的主要原料	40
第一节 双酚 A	40
一、双酚 A 的性质	40
二、双酚 A 的合成	42
三、双酚 A 的精制	64
四、双酚 A 的分析	68
第二节 光气	71
一、光气的性质	72
二、光气的合成	74
三、光气的分析	79
四、光气的毒性及其检验方法	84
第三节 碳酸二苯酯	86
一、碳酸二苯酯的性质	86
二、碳酸二苯酯的合成	88
三、碳酸二苯酯的精制	91
四、碳酸二苯酯的分析	93
第三章 双酚 A 型聚碳酸酯的工业生产	95
第一节 光气化法合成双酚 A 型聚碳酸酯的工业 生产	95
一、光气化法合成聚碳酸酯的工艺流程	96
二、光气化法合成聚碳酸酯的操作控制	103
三、光气化法合成聚碳酸酯生产条件的选择	106
第二节 酯交换法合成双酚 A 型聚碳酸酯的工业 生产	110
一、酯交换法合成聚碳酸酯的工艺流程	112
二、酯交换法合成聚碳酸酯的主要设备	115

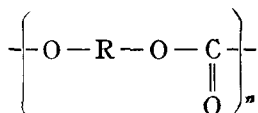
三、酯交换法合成聚碳酸酯的操作控制	118
四、酯交换法合成聚碳酸酯生产条件的选择	120
第三节 聚碳酸酯的技术条件	124
一、生产控制检验	124
二、聚碳酸酯产品的技术条件	128
第四节 聚碳酸酯生产的安全技术与卫生条件	128
一、原料的毒性及其防护	128
二、电气安全	130
三、防爆	131
四、聚碳酸酯生产的卫生条件	132
第四章 聚碳酸酯的结构和性能	134
第一节 聚碳酸酯的结构	134
一、化学结构	134
二、分子量和分子量分布	144
第二节 聚碳酸酯的性能	152
一、机械性能	152
二、电性能	161
三、耐化学试剂性能及吸水性	163
四、热性能	167
五、耐老化性能和耐燃性	169
六、光学性能和耐辐射性能	171
七、透气性	174
八、与其它树脂的混熔性	175
九、聚碳酸酯的交联问题	175
第五章 聚碳酸酯的成型加工	177
第一节 聚碳酸酯性质对成型的影响	177
一、热性能和结构的影响	177
二、高温下水解的影响	178
三、流变学性质的影响	181

四、高温下降解的影响	186
第二节 注射成型	190
一、优缺点及适用范围	190
二、注射机	191
三、模具	195
四、树脂与成型工艺	208
五、保证制品高质量高精度的条件	221
六、注射带嵌件制品问题	222
七、特薄壁件的注射成型	223
八、制品热处理及内应力检查	224
第三节 挤出成型	226
一、优缺点及适用范围	226
二、挤出机	226
三、挤塑工艺	230
四、型材挤出	232
五、吹塑空心制品	238
第四节 薄膜的制造	241
第五节 其他成型方法	244
一、热压制	244
二、片材的再成型	246
三、挤入模塑	248
四、旋转成型	248
五、热挤冷压	249
六、冷成型	249
七、涂层	250
第六节 制品的后加工	251
一、焊接与胶合	251
二、机械加工	254
三、其他	255

第七节 聚碳酸酯的着色	256
第八节 聚碳酸酯的应用	258
第六章 聚碳酸酯的增强和改性	261
第一节 增强聚碳酸酯	261
一、增强聚碳酸酯的性能	267
二、增强聚碳酸酯的注射成型	270
第二节 改性聚碳酸酯	276

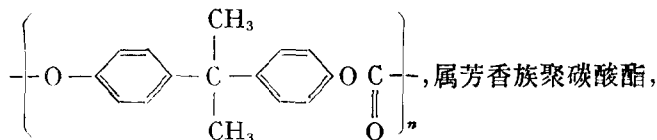
第一章 聚碳酸酯合成化学

碳酸是一种极弱的无机二元酸，与其相应的聚酯总称为聚碳酸酯，对于二羟基化合物的线型结构聚碳酸酯多用如下通式表示：



式中R代表二羟基化合物 $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ 的母核，随着R基团的不同，可以分成脂肪族或芳香族聚碳酸酯。例如R为 $(\text{CH}_2)_m$ ，则结构式为 $\left\{ \text{O}(\text{CH}_2)_m\text{O}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right\}_n$ ，属脂肪族聚碳酸酯。

如果R为 $\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—}\langle\text{C}_6\text{H}_4\rangle\text{—}$ ，则结构式为



这便是双酚A型聚碳酸酯。它是目前产量最大，用途最广，已为人们所熟悉的一个品种。自1953年以来，研究了多种化学结构不同而性能各异的聚碳酸酯，且已发现了许多有价值的

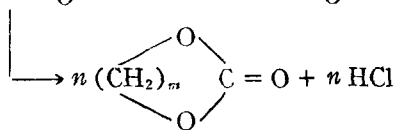
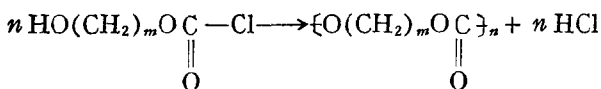
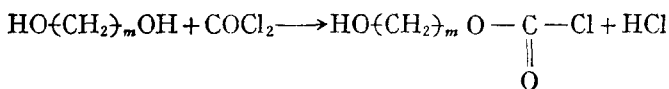
新品种。现在，聚碳酸酯已发展成为聚酯系统中的一个重要分支。

第一节 脂肪族及脂肪族-芳香族 聚碳酸酯的合成和性能

一、脂肪族聚碳酸酯的合成

1. 利用光气化反应

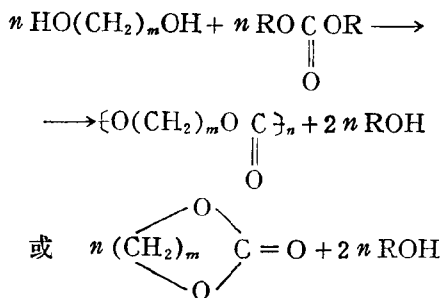
一般采用溶液缩聚法，脂肪族二羟基物溶于惰性溶剂中，在吸酸剂存在之下与光气作用，便得到脂肪族聚碳酸酯。光气化反应的最终产物取决于所用的脂肪族二羟基物及所控制的反应条件。其主要反应过程如下：



首先，将脂肪族二羟基物溶于氯仿与吡啶的混合液中，吡啶的用量为二羟基物克分子的2倍，然后在室温或更低温度下通入1克分子光气，反应结果得到的粘稠液体，先后用稀盐酸和水洗涤，并除去溶剂，最后进行干燥而得成品。

2. 通过酯交换反应

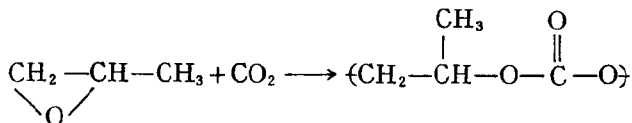
脂肪族二羟基物与碳酸二酯的酯交换反应是制备脂肪族聚碳酸酯的重要方法。其主要反应如下：



根据所用的脂肪族二羟基物及控制的反应条件，反应结果可得链状或环状聚碳酸酯或二者的混合物。例如使18.3份重量的1,6-己二醇和32.1份重量的碳酸二苯酯，在无氧、搅拌以及180—220℃和真空度为100—0.4毫米汞柱下，进行酯交换反应，反应中形成的酚作为副产物排除，历时4小时后，得到一种无色的熔融物，它冷固后呈不透明角质状。将其以二氯甲烷配制成0.5%的溶液，于25℃测得的相对粘度是1.414，其熔融范围是55—60℃，玻璃化温度为-5℃。

3. 利用二氧化碳与环氧化物反应

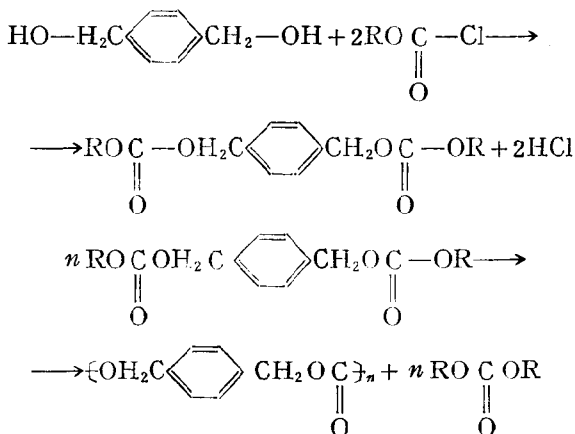
在催化剂存在下，环氧化物与二氧化碳作用便得到脂肪族聚碳酸酯。其主要反应举例如下：



催化剂是乙基锌或丁基锌，在制备时，将乙基锌溶解在甲苯中，并与水混合形成絮状沉淀物。然后，在50—60大气压和30℃下加入二氧化碳和环氧化物进行反应，制得聚碳酸酯。单程收率10%，聚合物软化温度为200℃，该聚碳酸酯有望用于制造纤维和薄膜。

二、脂肪族-芳香族聚碳酸酯的合成

在脂肪族聚碳酸酯的主链中尚含有芳香环，称之为脂肪族-芳香族聚碳酸酯，利用光气化反应或酯交换反应均可制得。例如，将对苯二甲醇与氯代甲酸酯在吡啶中制得对苯二甲醇的双烷基或双芳香基碳酸酯，然后在钛催化剂存在下，在250℃进行熔融缩聚反应，分离出双烷基或双芳香基碳酸酯，就可获得高分子量的聚碳酸酯。



其他一些脂肪族-芳香族二羟基物也能用上述方法制备聚碳酸酯。

三、脂肪族及脂肪族-芳香族聚碳酸酯的性能

1. 脂肪族聚碳酸酯的性能

在室温下，脂肪族聚碳酸酯一般是粘稠的液体或是熔融温度低的微结晶物，其熔融范围也相当狭窄。低分子量的聚碳酸酯，其熔点完全随分子量的增大而提高，只有当分子量超过一特性值后，熔点才不受分子量的影响。多数脂肪族聚碳酸酯在120℃以下即熔融，而且玻璃化温度低。

由于脂肪族聚碳酸酯分子间力小，故导致了其熔融温度低，溶解度高的特征。它能溶于二氯甲烷、氯仿，而不溶于乙醇和脂肪烃等。由其高分子量聚合物制得的纤维和薄膜可拉伸取向，但这些纤维和薄膜的机械强度都是很低的，到目前为止，还没有发现脂肪族聚碳酸酯作为工程塑料的应用价值。其根本原因是由于它的熔点低、溶解度高、亲水以及热稳定性普遍低所致。

2. 脂肪族-芳香族聚碳酸酯的性能

芳香环的引入使其熔融温度要比脂肪族聚碳酸酯大为提高。但与芳香族聚碳酸酯相比，仍显很低。例如对苯二酚聚碳酸酯在 300°C 以上熔融并分解，而在对苯二酚的芳香环和羟基之间若引上一个 $-\text{CH}_2-$ 基，则熔融温度降至 239°C ；若引上一个 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基，则熔融温度降至 215°C 。脂肪族-芳香族聚碳酸酯的熔融温度与其二羟基物之间的依赖关系，在二苯基衍生物的聚碳酸酯中也可以看出。

连续的 $(\text{CH}_2)_m$ 次甲基链段是柔性链，随着 m 的减少，刚性增加，相应聚酯熔融温度提高，所以一般聚碳酸酯熔融温度，依下列次序增高：脂肪族 $<$ 脂肪族-芳香族 $<$ 芳香族。

在脂肪族-芳香族聚碳酸酯中，许多具有很大的结晶趋势，通常，将其熔融物冷固后得一种不透明的，而且常常是脆性的微结晶物。从其各自的熔融体还能抽出可拉伸取向的纤维。而且高度的结晶能使取向得以固定。脂肪族-芳香族聚碳酸酯在高温下，特别是有碱性化合物存在时是不稳定的。高度结晶的脂肪族-芳香族聚碳酸酯不溶于最普通的有机溶剂。

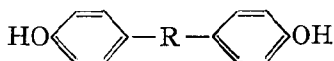
虽然脂肪族-芳香族聚碳酸酯熔融温度比脂肪族聚碳酸酯大为提高，但由于结晶趋势大，性脆，机械强度差，迄今

为止，还未发现它作为工程塑料的实用价值。

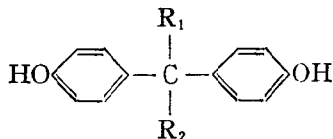
第二节 芳香族聚碳酸酯的合成方法

从上节的叙述可知，脂肪族聚碳酸酯和脂肪族-芳香族聚碳酸酯，到目前为止，还未发现它们具有用做工程塑料的实用价值。虽然在60多年前，由对苯二酚或间苯二酚制得的芳香族聚碳酸酯，但至今也未能得到应用。1953年德国拜尔公司以4,4'-二羟基二苯基链烷与碳酸的衍生物反应得到了具有热塑性高熔点的线型聚碳酸酯，才使芳香族聚碳酸酯有了实用价值。

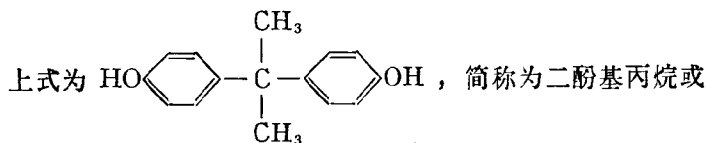
芳香族聚碳酸酯，就是羟基直接连于芳环上的二羟基物形成的聚碳酸酯。常用的二羟基物有如下的结构：



R代表烷基，其中4,4'-二羟基二苯基甲烷的衍生物易于制取，其通式如下：



R₁、R₂代表氢、烷基或芳香基，如R₁、R₂均为CH₃一



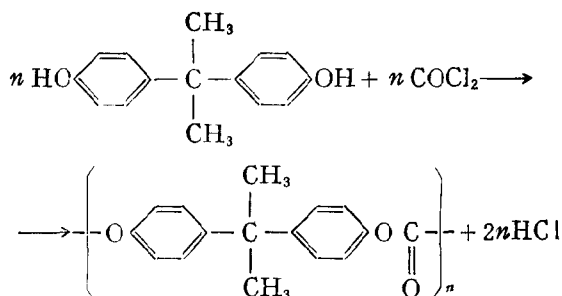
双酚A，它可由苯酚和丙酮缩合而得。由于其起始原料易得，又易于制取，现今仍然是芳香族聚碳酸酯制备中最重要

的二羟基物。由于技术经济的综合因素，双酚A型聚碳酸酯具有重要的工业价值，在以后的叙述中均指以双酚A为原料合成的芳香族聚碳酸酯。

在实验室或工业生产中所采用的合成芳香族聚碳酸酯的方法，基本上可分为两种，即光气化法及酯交换法。

一、光气化法

在催化剂、溶剂及除酸剂的存在下，双酚A与光气反应：



反应过程中生成的低分子聚碳酸酯，将其溶于有机溶剂中（例如卤代烷烃等），继续进行缩聚反应，所生成的副产物氯化氢需即时排除，以利反应继续进行。一般是加入除酸剂（例如吡啶、氢氧化钠等），即可达此目的。

光气化法，根据通入光气时溶剂的不同，除酸剂的不同，又分为溶液缩聚法和界面缩聚法。这两种方法均需在反应完毕后，将溶液中的杂质洗净，并使高聚物从溶液中析析出来。

1. 溶液缩聚法

溶液缩聚法通常是指吡啶法及部分吡啶法。其他也可以在惰性溶剂存在下，用三乙胺或其他叔胺代替吡啶进行光气