

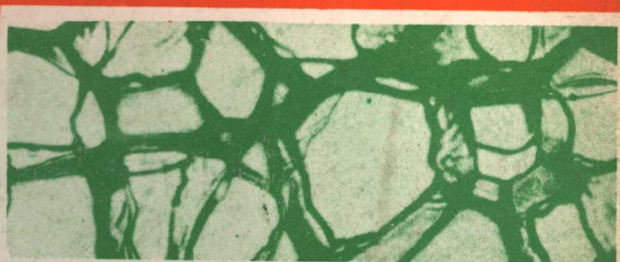
化學叢書

聚碳酸脂樹脂 PC

原理與實用

(日本化工講座之一)

松金幹夫 著
田原省吾
加藤修士
賴耿陽 譯著



復漢出版社印行

中華民國六十八年五月一日出版

聚碳酸脂樹脂原理與實用

原著者：松田金
藤原省幹

譯著者：賴加耿
修

出版者：復漢出版

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

地址：台南市安平路五五六號

打字者：克林照相植字排版打字行

地址：台南市海安路和平街一二七巷一二號

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

版權所有
翻印必究

平裝 B
精裝
元

序

聚碳酸酯 (Polycarbonate) 以 “ Nail-hard Plastic Drives for Tough Jobs ” 的標題介紹於 Chem. Week 雜誌後，日本的聚碳酸酯也國產化，發展神速，在各種塑膠中鞏固工程塑膠的地位，原料製造廠、樹脂製造廠、加工機製造廠及用戶分別努力，使人們認識聚碳酸酯的特性，今後的每年成長率將遠超過經濟的成長。

本書編輯各業務間的資料，針對聚碳酸酯的製造法、材料特性、成形、商品設計及用途等盡量網羅過去的資料，有限的篇幅雖無法網羅如此龐大的研究成果，但本書若對業界有所助益，實著者望外之喜，誤謬之處祈諸位先進不吝指正。

編者

1979年3月8日

聚碳酸酯樹脂／目次

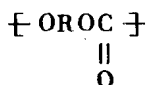
第 1 章 聚碳酸酯的歷史	1
第 2 章 聚碳酸酯的化學	7
2.1 聚碳酸酯的合成.....	7
2.1.1 用光氣的反應.....	7
2.1.2 用 dioxy 化合物的 bischloro formate 之反應.....	8
2.1.3 用 dioxy 化合物的 monochloro formate.....	9
2.1.4 用碳酸二酯的反應.....	10
2.1.5 用 dioxy 化合物的 biscarbonate 之 反應.....	10
2.1.6 用 dioxy 化合物的 單碳酸酯之反應.....	11
2.1.7 用環狀碳酸酯的反 應.....	11
2.1.8 其他反應.....	12
2.2 聚碳酸酯的種類.....	14
2.2.1 脂肪族聚碳酸酯.....	15
2.2.2 芳香族 - 脂肪族聚 碳酸酯.....	15
2.2.3 芳香族聚碳酸酯.....	15
2.3 變性聚碳酸酯.....	17
2.3.1 共聚合物.....	17
2.3.2 混合.....	28
2.3.3 網狀聚合.....	30
2.4 聚碳酸酯的製造法.....	34
2.4.1 原料.....	34
2.4.2 酯交換法.....	47
2.4.3 光氣法.....	51
2.4.4 分析法.....	60
第 3 章 材料特性	63
3.1 構造.....	63
3.1.1 結晶構造.....	63
3.1.2 光譜.....	69

3.1.3 溶液特性·····	75	3.1.5 力學特性·····	87
3.1.4 轉移現象·····	83		
3.2 性質·····			94
3.2.1 一般性質·····	94	3.2.4 化學性質·····	111
3.2.2 機械性性質·····	95	3.2.5 光學性質·····	114
3.2.3 熱的性質·····	101	3.2.6 電氣性質·····	120
第4章 成形·····			123
4.1 水分的影響·····			123
4.1.1 水分所致的性能降低·····	123	4.1.2 預備乾燥·····	123
4.2 流動特性·····			124
4.3 射出成形·····			126
4.3.1 漏斗 (hopper)·····	126	4.3.6 成形方法·····	129
4.3.2 圓缸 (cylinder)·····	126	4.3.7 成形應變的除去法·····	133
4.3.3 螺桿 (screw)·····	127	4.3.8 圓缸的清掃·····	133
4.3.4 噴嘴·····	127	4.3.9 成形條件與成形品的品質·····	134
4.3.5 金屬模·····	128		
4.4 押出成形·····			136
4.4.1 押出機·····	136	4.4.4 押出操作·····	137
4.4.2 模子·····	136	4.4.5 管及棒的成形·····	137
4.4.3 濾網·····	136	4.4.6 膜及板的成形·····	138
4.5 吹入成形·····			140
4.5.1 押出機·····	140	4.5.3 金屬模·····	141
4.5.2 機頭與模子·····	140	4.5.4 成形操作·····	141
4.6 壓縮成形·····			142
4.7 粉末成形·····			143
第5章 製品設計及用途·····			144
5.1 前言·····			144
5.2 需要與價格的推移·····			144

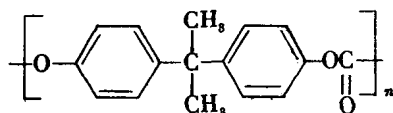
5.3	用途分類	147
5.4	各成形方法的使用狀況	147
5.5	商品要求的特性	149
5.6	今後的用途	149
5.6.1	利用分解	149
5.6.2	素材	151
5.6.3	成形方法	152
5.7	製品的設計	152
5.7.1	設計上的基本特性	153
5.7.2	實用上的問題	160
5.7.3	構造設計	168
5.7.4	金屬模設計	176
5.7.5	整修、二次加工	183
5.7.6	成形機的選定	190
5.8	製品例	194
5.8.1	製品化的統計	194
5.8.2	分野加工法別用途	195
5.8.3	特殊的素材與用途	206

1. 聚碳酸酯的歷史

現在工業上生產的聚碳酸酯 (Polycarbonate) 為 bisphenol A 型，由 Bayer 公司的 Schnell 發明，聚碳酸酯是分子主鏈中有碳酸酯結合的高分子總稱，在本書定義為以下示一般式定義者

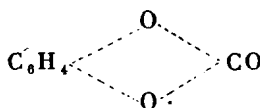


因而可依 R 的種類而分為脂肪族聚碳酸酯、芳香族聚碳酸酯、脂肪族 - 芳香族聚碳酸酯。bisphenol A 型碳酸酯是下示的芳香族聚碳酸酯



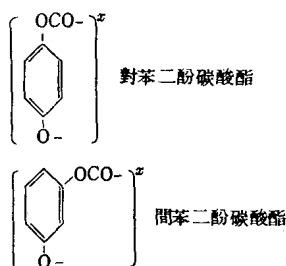
聚碳酸酯在分子化學史中的聚縮合物方面占重要地位。

芳香族聚碳酸酯的歷史約開始於 90 年前，Birnbaum 及 Lurie 於 1881 年，在吡啶 (Pyridine) 存在下，由間苯二酚 (Resorcinol ，雷瑣辛) 與光氣 (Phosgene) 得縮合生成物，稱為碳酸次苯酯，表成下式



此乃聚碳酸酯方面的最初研究。

Einhorn 擴大 Birnbaum 的研究，1889 年在吡啶存在下進行苯二酚 (Dihydroxy benzene) 的三異性體與光氣的反應，主張來自間苯二酚及對苯二酚 (Hydroquinone) 的生成物為聚合物。來自對苯二酚的生成物為不溶性，融點為 280°C，來自間苯二酚的生成物為不溶性，在 190°C 分解，他將這些生成物表成下式



Bischoff 及 Hedenstrom 於 1902 年進行苯二酚的三異性體與碳酸苯酯 (Diphenyl carbonate) 的酯交換反應，與 Einhorn 約略同樣，從間苯二苯得融點 202°C 的生成物，從對苯二酚得融點 320°C 以上的生成物，再確認它們為聚合物。

後來到 1956 年的約 50 年間，未見有關芳香族聚碳酸酯的報告。

另一方面，對於脂肪族聚碳酸酯，Carothers 等人研究聚合和環生成，1930 年 Carothers 及 Natta 進行脂肪族 dioxy 化合物與碳酸二酯 (diethyl carbonate) 的酯交換反應或脂肪族 dioxy 化合物的環狀碳酸酯之開環聚合，首先合成低融點、低分子量聚碳酸酯。

du Pont 公司的 Peterson 進一步發展 Carothers 研究，進行 hexamethylene glycol 與碳酸二丁酯 (dibutyl carbonate) 的複雜酯交換反應，完成有纖維形成能、膜形成能的高分子量聚碳酸酯，取得專利，但此種脂肪族聚碳酸酯為低融點，在工業上無重要意義。

Carothers 的線狀聚酯 (polyester) 為脂肪族聚酯，在工業上不是有用的素材，未見發展，1941 年 Winfield 及 Dickson 發見高融點高分子量 polyethylene terephthalate，很有助於後來發見新芳香族聚碳酸酯。bisphenol A 型聚碳酸酯的發明者 Bayer 公司 Schnell 及同時期發表此聚碳酸酯的 General Electric 公司 Fox 都受 polyethylene terephthalate 的發見而刺激研究熱衷。

bisphenol A 型聚碳酸酯的發明以此種狀況為背景，1953 年 10 月 16 日 Bayer 公司、1955 年 7 月 5 日 General Electric 公司分別在自己的國家申請專利，前者 1954 年在比利時、後者 1959 年在澳洲發表。1956 年 Schnell 在 Hamburg 詳細發表此新芳香族聚碳酸酯的研究成果，其特異構造的物理、化學性質為有用的構造材料，也可說今

天的聚碳酸酯誕生於此時。

由前示的一般式可知改變R可得多種聚碳酸酯，但拘於原料價格、製品物性、加工性等，可工業生產者只限於特定構造者。bisphenol A型的聚碳酸酯乃由4,4'-dihydroxy diaryl alkane導出的新型聚碳酸酯，比其他聚碳酸酯，有最平衡的性質，原因是易得原料，故最早工業化，今後也將繼續代表聚碳酸酯。

Bayer公司依據研究室開發的製造法，在Uerdingen設廠，1958年聚碳酸酯膜命名Makrofol、1959年成形材料命名Makrolon (S型及E型)開始生產。bisphenol A型聚碳酸酯是1960年Mobay Chem.公司在New Martinsville (West Virginia)命名Merlon而開始生產。General Electric公司也以獨自的技術1960年用Mount Vernon (Indiana)的設備命名Lexan而開始生產。日本則是1960年帝人化成、三菱江戶川化學、出光石油化學三公司分別開發光氣法的獨特技術，命名胖萊特、優匹隆、塔福隆，開始工業生產，後來帝人化成、三菱江戶川化學從Bayer公司導入酯交換法的聚碳酸酯製造技術，前者在1964年、後者在1965年開始工業生產。此外，美國PPG公司開發新碳酸酯Nuclon，蘇俄開發Diflon。

表1.1 聚碳酸酯的生產能力

公 司	商 品 名	製 法	能力噸/月
三菱江戶川化學 出光石油化學 帝人化成	優匹隆 塔福隆 胖萊特	M*, S* S M, S	M法 200 S法 800**
Bayer	Makrolon	M, S	M法 650, S法 300
GE Mobay PPG	Lexan Merlon Nuclon	S S S	S法 1000
蘇 俄	Diflon	M, S	

注) * M: 熔融法 S: 熔劑法

** 增設完了後

經此工業化過程，世界上聚碳酸酯廠的生產能力如表1.1所示。

聚碳酸酯市售品大別分為射出成形用及押出成形用，也陸續開發特殊用等級，表1.2～表1.7為其詳細品種，這些品種主要依分子量而區別，在製造和加工過程添加第三成分，諸如着色者、對紫外線安定化者

表1.2 帝人胖萊特 (帝人化成)

品 名	特	色
L-1225	射出成形用 低粘度型	光氣法丸粒
L-1250	“ 中粘度型	“
L-3230	“ 低粘度型	酯交換法丸粒
L-3250	“ 中粘度型	“
L-3270	“ 高粘度型	“
K-1285	押出成形用 低粘度型	光氣法丸粒
K-1300	“ 中粘度型	“
K-3300	“ “	酯交換法丸粒
C-1400	“ 高粘度型	光氣法丸粒
LW-1250	光氣法粉末	
KW-1300	“	
T-1650	注型用 光氣法薄片	
G-1030	加玻璃纖維 長纖維型	
G-3130	“ 分散型	
E-65	加P E	

表1.3 〈優匹隆〉 (三菱江戶川化學)

品 名	特	色
S-1000	射出成形用 高粘度型	光氣法丸粒
S-2000	“ 中粘度型	“
S-3000	“ 低粘度型	“
MS-1000	“ 高粘度型	酯交換法丸粒
MS-2000	“ 中粘度型	“
MS-3000	“ 低粘度型	“
E-1000	押出成形用 高粘度型	光氣法丸粒
E-2000	“ 中粘度型	“
ME-2000	押出成形用	酯交換法丸粒
GS-1020	加玻璃纖維	
GS-1030	“	
GS-1040	“	
LS-2010	加氟素樹脂	
LS-2020	“	
LS-2030	“	

表1.4 <塔福隆> (出光石油化學)

品 名	特 色
P-3000 S	射出成形用丸粒
P-3000	〃
A-2200	射出成形用 低粘度型 丸粒
A-2500	〃 中粘度型 〃
A-3000	押出成形用丸粒
F-6500	注塑用 粉末
M-22	熔射用 粉末
M-60	流動浸漬法，海斯拉法粉末
M-120	〃
M-200	靜電塗裝用粉末

表1.5 <Makrolon> (Bayer公司)

品 名	特 徵	備 考
3000	射出成形用丸粒	着色品
3000W	〃	自然色輕微着色
3000L	〃	自然色幾乎無色
3000L S	〃	加紫外線吸收劑
3100	押出成形用丸粒	
3100W	〃	
3100L	〃	
3100L S	〃	加紫外線吸收劑
4000L	〃 高粘度型	
4000L S	〃	加紫外線吸收劑
9005Z	注塑用	
7505Z	〃	
G V-20	加玻璃纖維	
G V-30	〃	

、有耐氧化性（耐熱性）者、可塑化者、改變末端基構造者、混入玻璃纖維者、混合其他樹脂者、或成共聚合物等的特殊改良品，今後勢將增加品種。

表1.6 <Lexan>

(General Electric公司)

品種表示	品 種 內 容	用 途	射出成形	射出成形	押出成形	充氣成形
		等級表示	140	100	130	150
		等級內容	低 粘 度	中 粘 度	高 粘 度	
		M I	11~7	6~4	3~1	
000-111	自然色				○	
001-111	耐熱自然色		○	○	○	○
001-112	耐熱blueing		○	○	○	○
001R-112	耐熱離形blueing		○			
003-111	耐熱耐候自然色					○
003-112	耐熱耐候blueing			○	○	○
004-112	耐熱blueing		○	○	○	

只生產標○者 例：141R-112…耐熱性，離模性良好的blueing射出用丸粒

153-111…耐熱性，耐候性良好的自然色充氣用丸粒

表 示 法	內 容
3312—131	加長纖維玻璃 20%
3314—131	“ 40%
3412—131	分散性改良型加玻璃纖維 20%
2014—116	加難燃劑
145	注塑用粉末

表1.7 <Merlon> (Mobay Chem.公司)

品 名	特 色
M-40	射出成形用丸粒，低粘度 (MI 10~7) 型
M-50	“ 中粘度 (MI 6~4) 型
M-60	“ 高粘度 (MI 3~1) 型
M-40 F	M-40 相當品 F D A 合格
M-50 F	M-50 相當品 “
M-60 F	M-60 相當品 “
M-60 N	射出成形用丸粒
M-90	注塑用粉末

2. 聚碳酸酯的化學

2.1 聚碳酸酯的合成

Schnell 報告聚碳酸酯的合成法有四：

(a) 從單官能性芳香族或脂肪族 oxy 化合物所得的碳酸二酯與 dioxy 化合物的酯交換反應。

(b) dioxy 化合物與其本身或其他 dioxy 化合物的 bisalkyl 或 bisaryl carbonate 的酯交換反應。

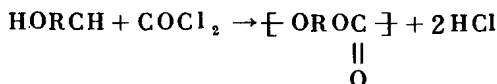
(c) 在酸結合劑的存在下，dioxy 化合物與光氣的反應。

(d) 在酸結合劑的存在下，dioxy 化合物與 dioxy 化合物之二氯碳酸酯 (bischloroformate) 的反應。

後來世界各國陸續推出新法，聚碳酸酯的合成法在酯肪族聚碳酸酯與芳香族聚碳酸酯未必一致，本節主要說明芳香族聚碳酸酯的合成法。

2.1.1 用光氣的反應

反應的一般式如下示



此反應在無酸結合劑存在時，芳香族或脂肪族 dioxy 化合物都不會生成高分子量聚碳酸酯。

此反應又依酸結合劑的種類而區分為四。

(a) 用鹼劑水溶液為酸結合劑的反應

此方法對聚碳酸酯有溶解性，在對反應不活性而不溶水性有機溶劑的存在下，使光氣作用於 dioxy 化合物的鹼劑水溶液或懸濁水溶液，合成聚碳酸酯，限為芳香族聚碳酸酯。用二氯甲烷 (methylene chloride) 為有機溶劑的方法在工業上很有用，通常稱為光氣法，bisphenol

A 型的聚碳酸酯大都以此方法生產，適當選擇溶劑，即成特異的製造法

(b) 用吡啶爲酸結合劑的方法

吡啶爲生成的聚碳酸酯之溶劑，故有完全不用其他溶劑，只用大量吡啶爲酸結合劑及溶劑的方法與只用適量吡啶爲酸結合劑而用其他廉價溶劑爲溶劑的方法，用吡啶的方法可用於脂肪族或芳香族 dioxy 化合物，通常以均勻液狀進行反應，所以反應速度比用鹼劑水溶液爲酸結合劑的方法快，用鹼劑水溶液時不易合成的 dioxy 化合物所衍生的聚碳酸酯，也易用此方法簡單合成，吡啶法也是工業上可行的有用方法。

(c) 用第 3 級氨基醇水溶液爲酸結合劑的方法

在前記的吡啶法中，若有水存在，不易得高分子量聚碳酸酯，水溶液用第 3 級胺爲酸結合劑時，第 3 級氨基醇比吡啶適當。

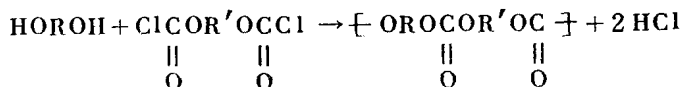
(d) 以非水系用無機塩基爲酸結合劑的方法

酸結合劑用鹼或鹼土金屬的氫氧化物、碳酸塩、重碳酸塩或磷酸塩，連同 dioxy 化合物分散於不活性有機溶劑中的漿體 (slurry) 若導入光氣，即可合成聚碳酸酯。

此方法的反應混合物中沒有水性相，故只靠瀟別操作，即可精製聚碳酸酯溶液。

2.1.2 用 dioxy 化合物的 bischloro formate 之反應

先有依下示一般式的反應



此反應在脂肪族時，若能從反應系迅速除去高溫下生成的 HCl，則可生成聚碳酸酯，但爲了獲得高分子量聚碳酸酯，與用光氣的反應同樣，宜用酸結合劑，用 dioxy 化合物的 bischloro formate 取代光氣，所以下示方法都可用於此反應。

(a) 用鹼劑水溶液的方法

(b) 用吡啶的方法

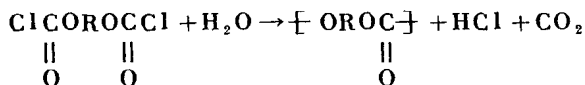
(c) 以非水系用無機塩基的方法

此方法與其說是合成單獨聚碳酸酯的方法，不如說是改變 R 與 R'，

合成交互共聚碳酸酯的方法。

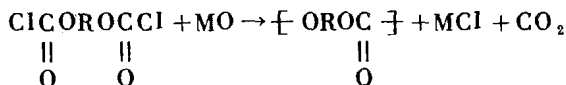
脂肪族聚碳酸酯如前所述，在高溫下，藉脫 HCl 而得低分子量者。最近，芳香族在高溫度用適當的催化劑，也可生成聚碳酸酯。催化劑宜用 Be, Ca, St 或 Mn 與 dioxy 化合物的塩或福立迪爾克拉夫特催化劑 (UCC 專利)。此方法也適用於 dioxy 化合物與光氣的反應。

dioxy 化合物的 bischloroformate 單獨以酸結合劑的水溶液或金屬氧化物處理，即可生成聚碳酸酯，前者的反應如下：



此反應是 dioxy 化合物的 bischloroformate 一部份加水分解，成為氫氧基，以與 chloroformate 基的反應縮合酸結合劑的水溶液是用鹼劑水溶液或吡啶水溶液。

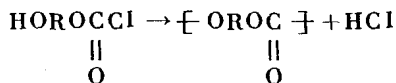
後者的反應依據下式：



此反應以非水系進行，金屬氧化物是用 Ca, St, Mg 或 Ba 的氧化物。

2.1.3 用 dioxy 化合物的 monochloro formate

依下示一般式反應

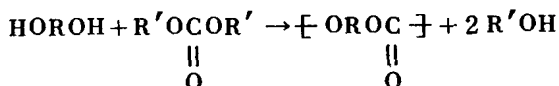


dioxy 化合物的 monochloroformate 以前無法單離，不過，Dow Chem. 公司在稀鹼劑水溶液中，在 0 ~ 100°C 使芳香族 dioxy 化合物與光氣反應，每 1 莫耳 dioxy 化合物用 1.0 ~ 1.5 莫耳光氣，鹼劑用量至少為 dioxy 化合物的當量，成功單離 dioxy 化合物的 monochloroformate 為不溶水的固體。在鹼土金屬的氧化物、氫氧化物、強塩基

性離子交換樹脂的氫氧化物存在下，自己縮合，合成聚碳酸酯。

2.1.4 用碳酸二酯的反應

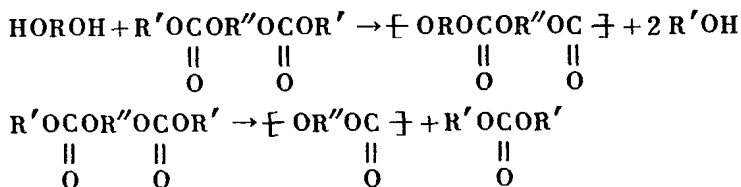
依下示一般式反應：



碳酸二酯可用 dialkyl carbonate、dicycloalkyl carbonate、diaryl carbonate，又以 diaryl carbonate 特別理想。在高溫 100~300°C 熔融 dioxy 化合物與 diaryl carbonate，除去減壓下生成的 monooxy 化合物，並進行酯交換，合成聚碳酸酯，此方法為工業上有用的方法，通稱酯交換法，bisphenol A 型的聚碳酸酯也以此方法進行工業生產，因是 monooxy 化合物的脫離反應，dioxy 化合物中含 monooxy 化合物也無妨，因而，bisphenol A 與酚的附加化合物（bisphenol A 約 60%）也可用為酯交換法的原料。

2.1.5 用 dioxy 化合物的 biscarbonate 之反應

此反應有下式兩種方法：



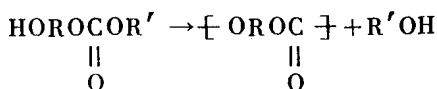
前者的反應如同用 dioxy 化合物的 bischloroformate 取代光氣，用 dioxy 化合物的 bisalkyl carbonate、biscycloalkyl carbonate 或用 bisaryl carbonate 取代碳酸二酯，在熔融狀態進行酯交換反應，反應條件與使用碳酸二酯時差不多。此方法也是合成交互共聚碳酸酯的反應。

後者的反應是從 dioxy 化合物的 biscarbonate 脫離中性碳酸二酯的自己縮合反應，因自己縮合，不需過剩的原料組成物，過剩的原料

組成不殘留聚合物中，可得品質良好的製品，比起脫離 monooxy 化合物的反應，中性的碳酸二酯沸點高於 monooxy 化合物，稍難除去，聚縮合速度慢是其缺點。

2.1.6 用 dioxy 化合物的單碳酸酯之反應

依下示一般式反應：



以往，dioxy 化合物的單碳酸酯 (monocarbonate) 無法單離，Bayer 公司以 dioxy 化合物與等莫耳量碳酸二苯酯的反應、或 dioxy 化合物與等莫耳量氯甲酸苯酯的反應，適當選擇條件，完成 dioxy 化合物的碳酸一苯酯之分離，在減壓下加熱，極易自己縮合，生成高分子量聚碳酸酯。

2.1.7 用環狀碳酸酯的反應

大於 5 圓環的脂肪族環狀碳酸酯開環聚合之事由 Carothers 研究得知，芳香族環狀碳酸酯也已合成數種類，究明其開環聚合所致聚碳酸酯的生成反應。例如 dioxdiaryl alkane、cycloalkane、ether、thioether、sulfo oxide、sulfone 所得主要由四量體形成的環狀碳酸酯在 200°C 以上，在少量水或有機 oxy 化合物的存在下加熱，可得高分子量聚碳酸酯。如此所得聚碳酸酯的分子量分佈比以往酯交換法所得者更均勻。其他可開環聚合的環狀碳酸酯之例如下示。

