

聚碳酸酯的生产、应用及前景展望

吕恩年, 李洪利, 司丹丹

(河南心连心化肥有限公司, 河南 新乡 453731)

摘要:叙述了聚碳酸酯(PC)的性质和几种生产工艺,概括了国内外PC生产技术情况,对聚碳酸酯的发展前景进行了展望。

关键词:聚碳酸酯; 研究; 应用; 前景

中图分类号:TQ323.41 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-3467(2011)01-0029-04

Production Process, Application Research and Prospect of Polycarbonate

LV En-nian, LI Hong-li, SI Dan-dan

(Henan Xinlianxin Fertilizer Co. Ltd, Xinxiang 453731, China)

Abstract: The properties and production process of polycarbonate are introduced, the production technology of polycarbonate at home and abroad are summarized. The development prospects of polycarbonate are prospected.

Key words: polycarbonate; research; application; prospect

1 前言

聚碳酸酯简称PC,是一种无定型、无臭、无毒、高度透明的无色或微黄色热塑性工程塑料,具有优良的物理机械性能,尤其是耐冲击性优异,拉伸强度、弯曲强度、压缩强度高;蠕变性小,尺寸稳定;具有良好的耐热性和耐低温性,在较宽的温度范围内具有稳定的力学性能,尺寸稳定性,电性能和阻燃性,可在 $-60\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下长期使用;无明显熔点,在 $220\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 呈熔融状态;由于分子链刚性大,树脂熔体黏度大;吸水率小,收缩率小,尺寸精度高,尺寸稳定性好,薄膜透气性小;属自熄性材料;对光稳定,但不耐紫外光,耐候性好;耐油、耐酸、不耐强碱、氧化性酸及胺、酮类,溶于氯化烃类和芳香族溶剂,长期在水中易引起水解和开裂,缺点是因抗疲劳强度差,容易产生应力开裂,抗溶剂性差,耐磨性欠佳。

2 聚碳酸酯的生产工艺

2.1 溶液光气法

溶液光气法是以光气和双酚A为原料,在碱性水溶液和二氯甲烷(或二氯乙烷)溶剂中进行界面

缩聚,得到的PC胶液经洗涤、沉淀、干燥、挤出造粒等工序制得PC产品。此工艺经济性较差,且存在环保问题,已完全淘汰。

2.2 酯交换熔融缩聚法

酯交换熔融缩聚法简称酯交换法,又称本体聚合法,是一种间接光气法工艺。以苯酚为原料,经光气法反应生成碳酸二苯酯(DPC);然后在微量卤化锂或氢氧化锂等催化剂和添加剂存在下与双酚A在高温、高真空下进行酯交换反应,生成低聚物;再进一步缩聚制得PC产品。该工艺流程短,无溶剂,全封闭,无污染,生产成本略低于光气法;但产品光学性能较差,催化剂易污染,副产品酚难以去除,产品分子量低,应用范围有限;再加上搅拌、传热等问题的限制,难以实现大吨位工业化生产。

2.3 界面缩聚光气法

界面缩聚光气法是目前工业上应用较为广泛的工艺,双酚A首先与氢氧化钠溶液反应生成双酚A钠盐;后加入二氯甲烷,通入光气,使物料在界面上聚合,生成低分子量PC,然后经缩聚分离得到高分子量PC产品。此工艺路线技术成熟,产品质量高,不用脱除溶剂,成本较低,适合大规模和连续生产,

而且产品纯净、易加工、分子量高、能满足各种用途性能要求,在PC生产工艺中占绝对优势,目前世界上约有90%的PC生产采用该工艺;但由于生产中使用剧毒光气,且要用到二氯甲烷溶液并副产氯化钠,对环境有影响,目前也处于限制发展状态。近年来,对该法的主要改进体现在环状齐聚物的开环聚合和后处理工艺方面^[1]。

2.4 非光气酯交换熔融缩聚法

首先,以甲醇羰基化法或碳酸乙烯酯(或碳酸丙烯酯)与甲醇酯交换生产碳酸二甲酯(DMC);再与醋酸苯酯交换生成碳酸二苯酯(DP);然后在熔融状态下与双酚A进行酯交换、缩聚制得PC产品。该法的副产物醋酸甲酯经热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,从而有效地降低生产成本。该工艺为绿色工艺^[2],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,且碳酸二苯酯的纯度进一步提高,对聚合更为有利,是PC工艺的发展方向。

3 PC 生产技术研究概况及国内生产现状

目前只有国外几个公司拥有PC生产技术,分别是德国拜耳、日本旭化成、日本帝人化学、日本三菱、美国陶氏化学、美国GE、韩国LG,国内有几个研究院正在研究非光气法PC生产技术,其中天津大学已于2006~2008年完成10t中试,产出产品已

达光学级,与拜耳的产品级别相当,由于资金问题未进行扩大;中科院长春应用化学研究所与甘肃聚银化工有限公司合作开发改良光气法生产工艺,成功开发出具有我国自主知识产权的500t聚碳酸酯产业化新技术。该成果填补了国内一步光气界面法聚碳酸酯生产技术的空白,总体技术达国际先进水平,打破了国外对中国聚碳酸酯生产技术的垄断,为今后开发万吨级聚碳酸酯工艺技术并加速实现规模产业化奠定了重要的技术基础^[3]。

“九五”期间,中蓝晨光化工研究院承担“500~1000t/a酯交换法PC连续缩聚新工艺工业性技术开发”,并于1998年完成百吨级中试,1999年建立千吨级连续化试验装置,成功地解决了缩聚反应器和高温负压下连续输送黏稠物料及反应过程中传热、传热等关键技术,生产出合格产品。

2002年全球PC总生产能力约230万t/a,生产主要集中在美国、西欧和日本,上述产地生产能力约占世界总能力的90%。目前世界聚碳酸酯工业发展呈现两大特点,一是生产更趋集中和垄断,德国拜耳公司、美国GE化学公司、道化学公司及日本帝人公司的生产能力占世界总能力的80%左右,这几大公司控制着世界聚碳酸酯的生产与市场,主宰着世界聚碳酸酯的命运。二是亚洲发展迅速,中国、印度经济持续稳定发展,对工程塑料的需求越来越强劲,世界著名聚碳酸酯生产商纷纷来亚洲投资建厂,近几年建设情况如表1所示。

表1 国内PC生产情况表

公司名称	未来产能/万t	工厂地点	进展情况	目前进度
铜陵金泰化工实业有限公司	0.3	铜陵市	2006年投产	已开车
重庆诚丰化工有限公司	0.5	重庆市	2005年投产	已开车
蓝星天津化工有限公司	1	天津市	2009年投产	已开车
绵阳晨光发达实业有限公司	5	绵阳市	2008年计划扩产	动工中
帝人聚碳酸酯有限公司	19	嘉兴市	2009年扩产	动工中
三菱工程塑料公司	6	北京市	预计2011年春季完工	动工中
镇江奇美有限公司	7.5	镇江市	预计2012年完工	计划中
拜耳聚合物有限公司	50	上海市	总部搬到上海计划扩能	计划中
蓝星沈阳石化有限公司	28	沈阳市	扩产,预计2011年完工	动工中
中沙石化有限公司	10	天津市	预计2012年完工	环评中
菱优工程塑料有限公司	8	上海市	预计2011年秋季完工	动工中

4 聚碳酸酯的应用

4.1 应用领域

PC的三大应用领域是玻璃装配业、汽车工业和

电子、电器工业,其次还有工业机械零件、光盘、包装、计算机等办公室设备、医疗及保健、薄膜、休闲和防护器材等^[4-5]。PC可用作门窗玻璃,PC层压板广泛用于银行、使馆、拘留所和公共场所的防护窗,用于飞机舱罩,照明设备、工业安全挡板和防弹玻

璃。PC板可做各种标牌,如汽油泵表盘、汽车仪表盘、货栈及露天商业标牌、点式滑动指示器,PC被应用用作接线盒、插座、插头及套管、垫片、电视转换装置,电话总机、配电盘元件,继电器外壳,PC可做低载荷零件,用于家用电器马达、真空吸尘器,洗头器、咖啡机、烤面包机、动力工具的手柄等。PC瓶(容器)透明、质量轻、抗冲性好,耐一定的高温和腐蚀溶液洗涤,作为可回收利用瓶(容器)。PC及PC合金可做计算机架、外壳及辅机、打印机零件。改性PC耐高能辐射杀菌,耐蒸煮和烘烤消毒,可用于采血标本器具,血液充氧器,外科手术器械,肾透析器等,PC可做头盔和安全帽、墨镜和运动护眼罩。PC薄膜广泛用于印刷图表、医药包装、膜式换向器。

4.2 应用前景

目前全球PC应用已向高功能化、专业化方向发展,鉴于我国PC生产能力和市场需求均呈现快速发展局面,尤其是国内多套规模化装置的建设,加上汽车工业迅猛发展拉动,未来几年我国PC工业进入一个新的发展阶段,国内生产企业应充分利用国内生产能力增加和在塑料改性及塑料合金方面积累的经验,加快PC合金等复合材料的开发、生产及应用,其中最为重要的是:

①PC/ABS合金。PC与ABS共混物可以综合PC和ABS的优良性能,一方面可以提高ABS的耐热性、抗冲击和拉伸强度,另一方面可以降低PC成本和熔体黏度,改善加工性能,减少制品内应力和冲击强度对制品厚度的敏感性。目前PC/ABS合金发展迅速,全球产量约为85万t/a,我国需求量约为20万t/a。世界各大公司纷纷开发推出PC/ABS合金新品种,如阻燃、玻纤增强、电镀、耐紫外线等品种,主要用于汽车工业、计算机、复印机和电子电气部件等。国内主要研究与生产公司有上海杰事杰公司、中科院长春应用化学所、兰州大学等单位。

②PC/PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)合金。将PBT与PC共混制得合金材料可以提高PC流动性、改善加工性能和耐化学药品性。日本科研人员用PC和PBT在酯交换催化剂存在下,制得PC/PBT共混物,综合性能良好,而且具有较好透明性;用与PC折光率相近的玻璃纤维增强PC/PBT,不但体系综合性能优良,而且具有很好的透明性,可以作玻璃代替材料。

③PC/PS(聚苯乙烯)合金、PC/PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)合金、液晶聚酯改性PC、PET/PCL

(由乙二醇、低分子量聚己内酯和对苯二甲酸共聚而成的多嵌段共聚酯)与PC共混改性、聚(1,4-环己烷二甲酸-1,4-环己烷二甲醇)酯改性PC等值得关注和研究开发。其次应紧跟国际发展潮流,加之PC合金材料的研究不断进展,PC的应用范围不断扩大,要加快PC消费领域的拓展。

④宽波透光的光学器械。PC片材特别适宜于制作眼镜镜片,在PC分子链中引入硅氧基团,可以提高其硬度及耐擦伤性。PC作为高折射率塑料,用于制作耐高温光学纤维的芯材,在PC分子链中的C—H链被C—F链所取代,对可见光的吸收则减少,能有效降低传递途中的信号损失。另外PC有良好透光性,在透明窗材、高层建筑幕墙、机场和体育场馆透明建筑材料等方面应用非常普遍并具有潜力,今后重点是提高表面硬度和抗静电性。

⑤阻燃环保的通信电器。今后应重点开发阻燃PC用于通信电器领域中,因此无污染阻燃PC材料成为开发重点,溴系阻燃剂由于毒性大使用在减少,而无卤环保磷系阻燃剂会明显降低PC的热变形温度和冲击强度,因此比较适宜的是有机硅系阻燃剂。另外随着通信电器轻量小型化,对PC材料提出更高要求,目前PC/ABS合金就特别适宜在通信电器及航空航天工业中应用。

⑥表面金属化的汽车部件。PC表面金属化后具有良好的金属光泽及高强度,广泛应用于各种汽车零部件中,但是电镀过程会降低它的冲击韧性,因此采用弹性体与PC进行共混改性,所含弹性体分散了致开裂应力,虽经电镀也不会降低其冲击韧性,因此电镀级PC树脂非常具有开发前景。另外表面金属化的PC还可以作为电磁波的屏蔽材料,应用于计算机中。

⑦低残留有害物的食品容器。工业合成PC是双酚A型,由于合成时候有微量未反应的单体双酚A残留在树脂中,在作为饮用水桶和食品容器时,易被溶出从而影响人体健康,因此要开发卫生级的PC树脂,用于饮用水桶和其他食品容器的生产与使用。

⑧防开裂脆化的医疗器械。PC具有诸多优异性能,目前已经应用医疗器械中,由于其耐化学品性较差,在化学药品存在下易引起内应力开裂,如PC在人工透析器、人工肺等医疗器械中应用要解决高温消毒导致裂纹的老化现象,若克服这些缺点,PC在医疗器械中应用可迅速扩大。

5 聚碳酸酯的前景展望

目前全球聚碳酸酯发展呈现新的特点。各国纷纷开发非光气法环保工艺,发展非常迅速,预计今后新建装置以非光气法为主。装置规模大型化,依赖规模获取效益,增强市场竞争力。

PC生产商主要是通过装置脱瓶颈改造和新建10万~20万t/a装置来提升PC产能,预计未来几年全球PC产能年均增速为5%~6%。2010年,全球PC产量可能达到400万t。

亚洲地区聚碳酸酯发展迅速,预计未来五年亚洲聚碳酸酯的需求与发展将呈现较高的速度发展,亚洲将掀起聚碳酸酯建设的热潮。世界聚碳酸酯的应用研究开发工作非常活跃,向多功能化、专用化方面发展,尤其是光盘级聚碳酸酯的应用研究备受各国的重视。

世界聚碳酸酯生产和消费结构正在迅速发生变

化,由以往的欧洲和北美市场转移到了亚洲市场,需求则以东亚和中国为重心。目前全球聚碳酸酯的消费结构为:玻璃/板材约占19%、光学材料约占24%,汽车约占13%,电子电气约占19%,其他约占25%。预计未来几年,聚碳酸酯发展较快的地区将在远东,美国、日本、韩国和中国台湾仍是聚碳酸酯的主要出口国家和地区。我国将是主要的进口国,消费量随着IT行业和汽车产业的不断发展。

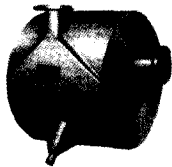
参考文献:

- [1] 肖扬,吴元欣,王存文,等. 双酚A型聚碳酸酯合成技术进展[J]. 化工新型材料,2008,(10):13-15,77.
- [2] 岳晓东,何良年. 聚碳酸酯的绿色合成工艺研究进展[J]. 化学研究,2005,(16):94-98.
- [3] 中国科学网,2009.
- [4] 钱知勉. 聚碳酸酯的改性方向及其应用[J]. 广东塑料,2005,(8):37-38.
- [5] 郑文华,武秀霞. 聚碳酸酯(PO)阳光板的发展[J]. 职业圈,2007,(8):170-177.

无锡市兴宇化工装备有限公司



反应锅



螺旋板式换热器



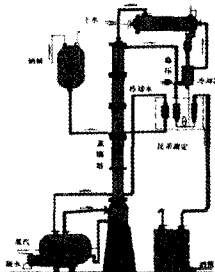
波纹填料



外盘管反应锅



列管式冷凝器



回收塔

产品介绍

1. 反应釜(电加热、外盘管、蒸汽导油器)
2. (不饱和聚酯树脂设备、减压浓缩罐)、耙式干燥干燥机。
3. 列管冷凝器、螺旋板式换热器。
4. 蒸馏釜回收塔(甲醇、乙醇、丙酮)。
5. 新型高效波纹填料网孔、丝网、孔板、压延、鲍尔环、丝网除沫器。
6. LG离心式刮板薄膜蒸发器、切片机、同时承接其他非标设备。

本厂专业生产化工设备、有专业工程师设计、安装、调试一条龙服务,以上部分产品有现货供应。

总经理:朱国兴

地址:无锡市宜兴周铁工业区兴达路6号

邮编:214261

电话:0510-87506838

传真:0510-87507981转8005