

高分子科学与工业

聚碳酸酯合成工艺开发的新进展

黄振豪

(化工部成都有机硅研究中心, 成都, 610041)

提要 本文从工艺开发的角度, 简要评介了目前聚碳酸酯两大工业生产工艺, 即光气化界面缩聚工艺和熔融酯交换缩聚工艺的研究开发新动向。

关键词 聚碳酸酯, 光气化界面缩聚工艺, 熔融酯交换缩聚工艺, 环状碳酸酯齐聚物的开环聚合, 非光气酯交换缩聚工艺

前言

90年代以来, 在5大工程塑料中, 聚碳酸酯(polycarbonate, PC)的发展始终保持上升的态势。尤其是在亚太地区, PC的生产能力迅速增长。至1992年, 世界PC的总消费量为63.5万t。在我国, 美国通用电气公司(General Electric Co., GE)已与我国政府商定, 在中国建立“GE塑料中国公司”, 并将以合资或独资的形式, 在我国筹建4万t/年双酚A(BPA)工厂和4~5万t/年PC工厂, 德国拜耳公司(Bayer)也拟与上海氯碱化工股份有限公司合资建1.2万t/年PC工厂。

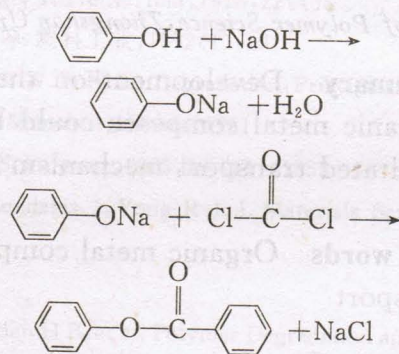
PC的生产技术开发, 近年来呈现十分活跃的现象。其中, 出现了不以光气为原料为特征的所谓“非光气法”(non-phosgene routes)的工艺以及由环状碳酸酯齐聚物(cyclic carbonate oligomers)通过开环聚合(ring-opening polymerization)制取超高分子量($\bar{M}_w = 5 \sim 70$ 万)PC树脂或制品的新工艺。与此同时, 传统的光气化界面缩聚工艺和熔融酯交换缩聚工艺也有若干实质性的研究和开发成果, 其中已有部分成功地应用于工业生产上。

1 非光气酯交换法*(non-phosgene transesterification process)的工艺评述

* 非光气酯交换法与传统酯交换法, 在酯交换和缩聚反应的生产工艺基本相似, 均为连续生产工艺, 故本文对此叙述从略。

非光气酯交换法是指在熔融酯交换缩聚工艺中, 无论是树酯合成或碳酸二苯酯(DPC)的合成, 均不以光气为原料。这是对传统酯交换工艺的突破。由于这一新工艺的出现, 可能会改变酯交换工艺在PC工业生产中的地位。

DPC的工业生产, 目前大多采用光气界面法(传统法), 具有如下反应:

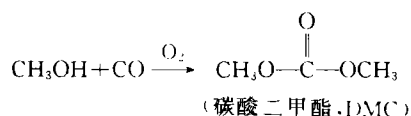


而以非光气法生产DPC时, 系将 CH_3OH 与CO反应, 先合成碳酸二甲酯(DMC)**(见下页注)然后通过下述反应, 合成DPC:

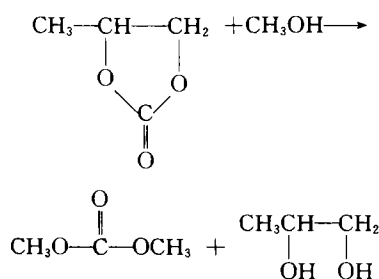
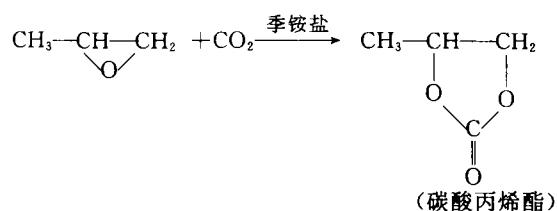


黄振豪 男, 1935年生, 1957年毕业于中山大学化学系, 同年参加化工部沈阳化工研究院塑料合成工艺研究工作。一直从事工程塑料树脂合成的研究和工业技术开发。现为化工部成都有机硅研究中心(化工部晨光化工研究院成都分院)教

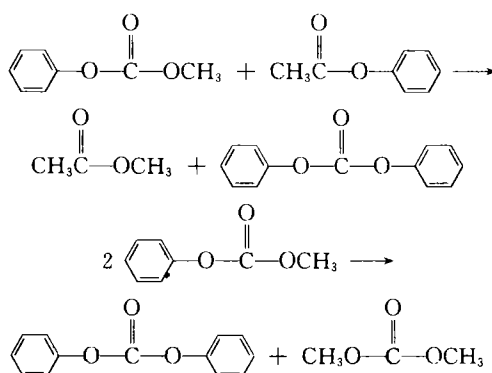
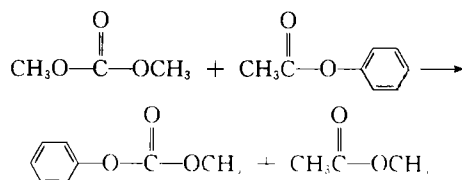
授级高级工程师, 并受聘为国家受力结构工程塑料工程技术研究中心工程技术委员会委员



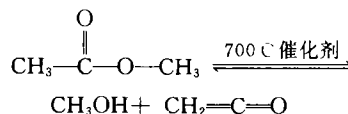
DMC 也可由环氧乙烷或环氧丙烷与 CO_2 在催化剂存在下制得^[2]:



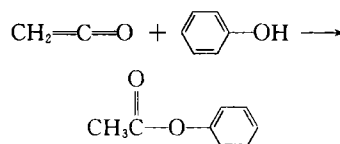
DMC 再与乙酸苯酯反应:



副产物乙酸甲酯, 可由热裂解转化为 CH_3OH 与乙烯酮:

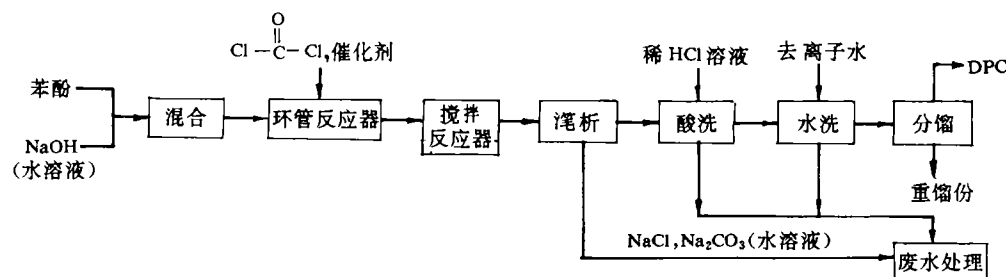


CH_3OH 回收后可用于合成 DMC, 而乙烯酮与苯酚反应, 生成乙酸苯酯, 又可循环使用:



与上述两种工艺的生产主流程对比, 可示意如下。

传统的 DPC 合成工艺:

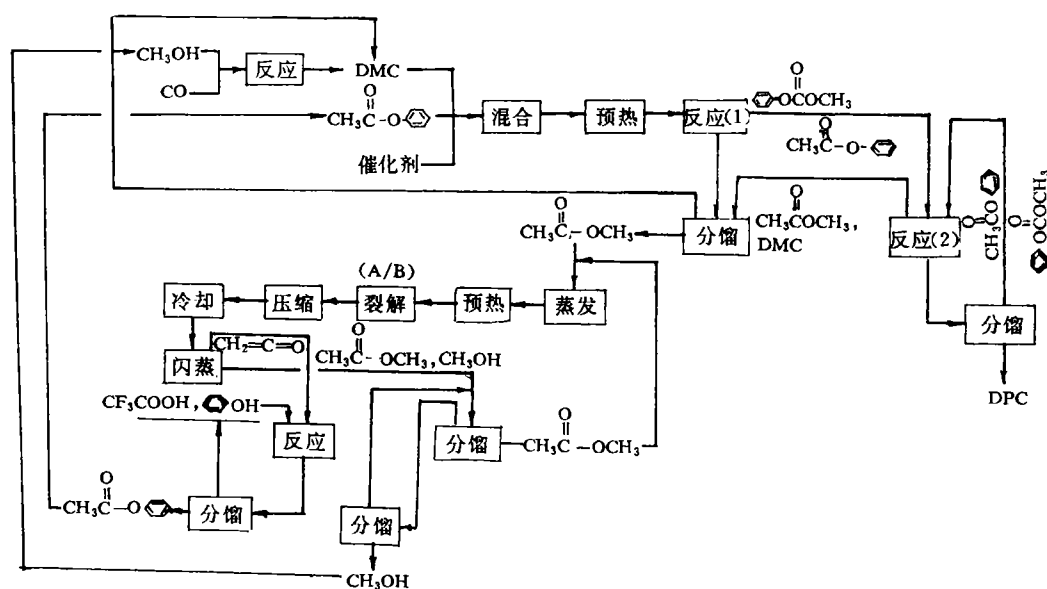


非光气法的 DPC 合成工艺见下页。

由传统法合成 DPC 时, 反应可在常压下进行, 反应温度约 $87 \sim 89^\circ\text{C}$ (DPC 的熔点以上), 两段总反应时间约为 25 min, 苯酚及光气的单程转化率接近 100%; 而非光气法合成 DPC, 除

了主反应的反应温度较高 (220°C) 及需要 0.1 MPa 和 1.48 MPa (1 kg/cm^2 和 15 kg/cm^2) 的反应压力、两段总反应时间约 120 min 之外, 副产物乙酸甲酯的裂解回收的工艺过程相当复杂, 裂解反应温度约为 700°C , 裂解压力为 0.1

* * 意大利埃尼合成化学公司 (Enichem Synthesis) 已于 1989 年在 Ravenna 建立了能力为 8800t/年的 DMC 工厂, 1991 年该公司又与日本三井石油化学 (Mitsui Petrochemical) 联合建立 Mitecs 公司, 生产 DMC, 此外, 日本 Daical 与德国 Huels 也计划于 1991 年在日本 Aboshi 建造 6000t/年 DMC 工厂^[1]。



MPa,而且乙酸甲酯裂解为乙烯酮的单程转化率仅为35%。

在公用工程消耗(界区内)方面,非光气酯交换法也较传统酯交换法为高。如冷却水、蒸汽及惰性气体的消耗。前者比后者均约增加5~6倍,天然气消耗约增加3倍,电消耗约增加1.2倍。

根据有关资料计算,非光气酯交换法的原料费约增加40%,基本建设投资约增加23.2%,生产成本约增加28.5%。

由此可知,相对于传统酯交换法,非光气酯交换法在工艺上和经济上的竞争性并不有利。但是,在产品性能上,据称非光气酯交换法有明显的改善,如光学性能、流动性、色相等均有所改善,其产品分子量为1.7万至3.0万,可用作光盘基材和透明板材(具体性能指标尚不详)。如果这一情况得到证实的话,那么,这是对传统酯交换法的有力挑战,再加上不以光气为原料,对于不具备光气生产条件的工厂来说,这是很大的优势。

至于非光气酯交换法与光气化界面缩聚法在工艺上的比较,各有利弊。光气化界面缩聚法在生产工艺上已相当成熟,其优良的产品质量

和性能,已广泛为用户所接受,但它有较为复杂的后处理过程,并且需要附设一个光气生产工厂。在经济上(基本建设投资和生产费用),非光气酯交换法也仍高于光气化界面缩聚法,因此,只有在非光气酯交换法的产品质量超过光气化界面缩聚法,或者在不可能生产光气的条件下建厂,非光气酯交换法才能显示其优越性。

作者认为,目前对非光气酯交换法作出明确的结论,可能为时尚早,因为它是近年来出现的一种新的工艺技术,值得我们对它的发展加以密切的注视。

2 光气化界面缩聚法合成工艺开发的新进展

以光气化界面缩聚方法生产PC的合成工艺,应用于大型工业生产装置上的,除了传统的二步法工艺和著名的一步法工艺之外,近年来的新发展,表现在以下两个方面。

(1)减少反应溶剂、简化后处理工艺的改进界面法;

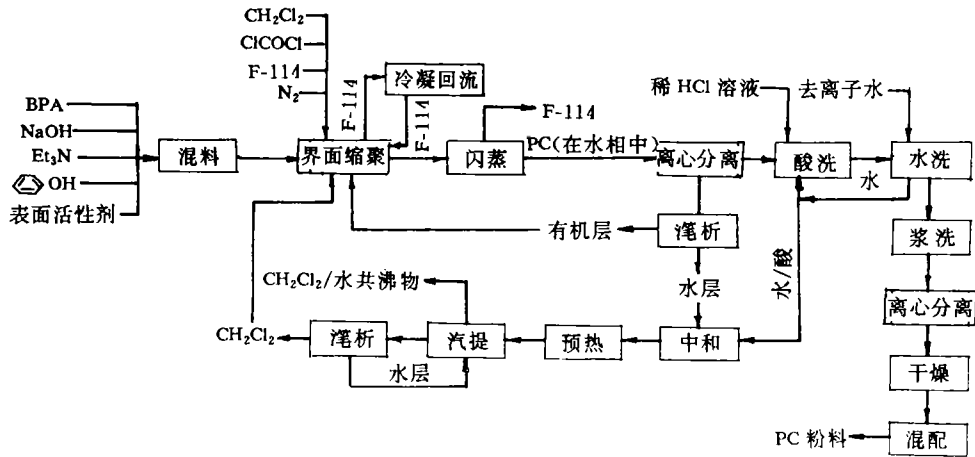
(2)环状碳酸酯齐聚物的开环聚合。

2.1 改进的界面缩聚工艺

改进的界面法与传统的界面法的区别在于,CH₂Cl₂的用量大幅度减少(约为传统法的5%~40%),且反应所生成的PC树脂,几乎全部在水相中沉析出来。因此,对于界面法通常需要的较为复杂的后处理过程,即可简化为除了

洗涤固体的PC树脂和干燥之外,就不再需要其他的后处理过程(如蒸发溶剂及使聚合物从其有机溶液中分离出来等复杂的步骤),聚合物从反应介质中的分离,为简单的固液分离。其生产工艺主流程示意如下:

界面缩聚反应可在15~25℃下进行,



CH₂Cl₂与水相的体积比约为0.04:1~0.2:1, BPA与NaOH的摩尔比约为2.1:1~3.5:1,光气的用量约为理论量的1.05~1.15倍,系统中的pH应保持在12~13.5之间。据报道,比改进的界面法存在如下两个弱点:(1)聚合物在水相中沉析时,有发生形成粘团和结块的倾向,尤其是当有机相与水相之比大于0.08:1时,常有此现象发生;(2)生成的PC分子量偏低。因此,在反应中,必须保持碱的较高摩尔比,这样才能有利于防止聚合物在水相中沉析时形成粘团。如果加入表面活性剂,如在水相中加入(400~600)×10⁻⁶(相对PC树脂量)的月桂基硫酸钠或溴化十二烷基三甲铵、十二烷基硫酸钠之类的离子型表面活性剂,可使PC的[η]由0.3~0.5dl/g提高到0.4~1.0dl/g(一般商品PC树脂的[η]0.5~1.0dl/g)。但是,表面活性剂的加入,必然增加树脂中杂质,且易引起树脂溶液的乳化,使相分离发生困难。缩聚过程中产生的反应热,利用反应釜的冷却夹套,仅可排除17%左右的热量。因此,必须利用溶剂的蒸发和回流冷

凝,以带出大部分反应热,这样才能保持反应温度稳定在25℃左右。如果加入1,1-二氯四氟乙烷(F-114),并藉F-114的蒸发,排散反应热,效果更佳(反应后,F-114由闪蒸回收)。

显然,改进的界面法,在工艺上的优越性是生产流程大大简化了,尤其是对后处理过程,更加简单了。其次,溶剂回收量大幅度地减少了。如果它的质量能够保持界面法原有的水平,那末,这种改革具有扬长避短的意义。在经济上,设备投资和原料费明显降低,从而其生产成本肯定会更低(对比数字略)。

2.2 环状碳酸酯齐聚物的开环聚合

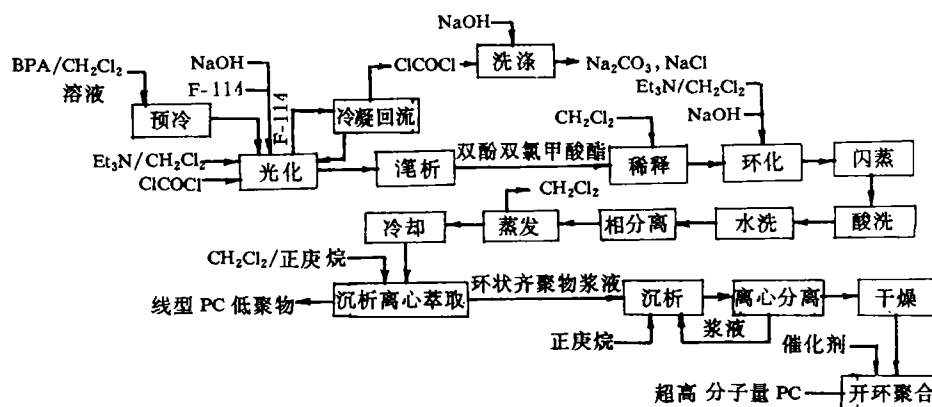
合成工艺分二个阶段:

(1)由BPA与光气通过界面缩聚反应,先合成双酚氯甲酸酯,然后在碱、催化剂(Et₃N)和溶剂(CH₂Cl₂)存在下,双酚双氯甲酸酯即闭环成为低分子量的环状碳酸酯齐聚物(结构单元链节数n≈5左右),副产物为氯化钠等无机盐;

(2)在催化剂存在下,环状碳酸酯齐聚物开

环聚合,合成超高分子量的线型聚合物($n \approx 50 \sim 1000$),无副产物产生。

生产工艺主流程示意如下:



在光化反应时,系统的 pH 应控制在 2~5 范围内,这是因为, pH 过高,反应在强碱介质中,易生成双酚碳酸酯重复单元多达 15 的低聚物,这样长的链是不可能生成环状物的。光化后的产物中,双酚双氯甲酸酯约占 67%,其余为二聚物、三聚物、四聚物、双酚单氯甲酸酯等,其中,六聚物以上的低聚物,仅占 6%。光化反应时,光气应过量,如光气与 BPA 的摩尔比可达 5:1,其目的是为了抑制较高分子量的低聚物的生成。为了控制系统中较低的 pH 值,故 BPA 就不能以其钠盐水溶液的形式加入,而必须预先配制成 BPA 的 CH_2Cl_2 溶液加入光化反应器。光化温度约为 15~20℃,这样有利于提高双酚双氯甲酸酯及其二聚体的收率。反应中反应热的排除靠加入 F-114 来解决。在双环反应中,催化剂 Et_3N 与双酚双氯甲酸酯的摩尔比,应保持在 0.15:1~0.4:1 之间,这是为了减少线型低聚物的生成,因此,有机相中胺的浓度约为 0.07~0.20 mol/L,双酚双氯甲酸酯的浓度不大于 0.7 mol/L。碱与双酚双氯甲酸酯的摩尔比约为 1.5:1~3:1。环化反应中,可采用适中的搅拌强度,而且反应时间不能太长。环化物的收率约为 85%~90%,环状碳酸酯齐聚物的 $M_w = 1300 \sim 2000$,其粗制品中约含 10%~15% 的线型低聚物, M_w 大约为 4000~10000,此开环聚

合反应的特点是反应速度极快,不产生任何低分子副产物,而且此齐聚物的粘度很低(225℃下的熔体粘度约为 1 Pa·s)。因此,这个反应可直接在模具中进行,以得到分子量很高及性能优良的 PC 模制品。开环聚合反应的聚合热很小,几乎不存在反应热的排散困难。在反应产物中,环状物的残留量不大于 1%,开环聚合反应为阴离子催化剂所引发,如酚基锂、四丁铵四苯基硼酸钠、苯乙酸锂等。开环聚合反应的分子量调节剂有酚类(如苯酚、多羟基酚等)、二芳基碳酸酯(如苯基碳酸酯、二硝基苯基碳酸酯等)等。开环聚合反应时间,视催化剂的种类和用量而定,可在数分钟内完成,也可长达数小时。催化剂的用量与聚合物的分子量成正比。此开环聚合反应还具有“活的”加成聚合反应的特征^[3~6]。

超高分子量的聚碳酸酯树脂,是一类特殊的品种,其中还包括多种共聚物。据报道,生产高强度的 PC 薄膜时,就需要使用超高分子量的 PC 树脂为原料。因此,此种树脂适于在有特殊要求的场合下使用。其次,由于这一开环聚合反应具有加成聚合反应的特征,在聚合过程中不产生任何低分子副产物,而且环状碳酸酯齐聚物的熔融粘度很低,故当在模具中直接模塑时,即可很容易地获得高分子量的(从而具有很好的性能)形状复杂的模制品。这是用通常方法

生产的 PC 树脂所不可能具备的特性,因为,PC 的熔融粘度极高,且其熔融粘度随聚合物的分子量的提高而陡增。所以,通常高分子量的 PC 树脂,很难应用诸如注射模塑的方法加工成制品。而由环状碳酸酯齐聚物直接在模具中开环聚合制得制品,即可成功地改变上述 PC 在成型加工中的不足。无疑,这一点在某些特殊的场合,将有特殊的意义。

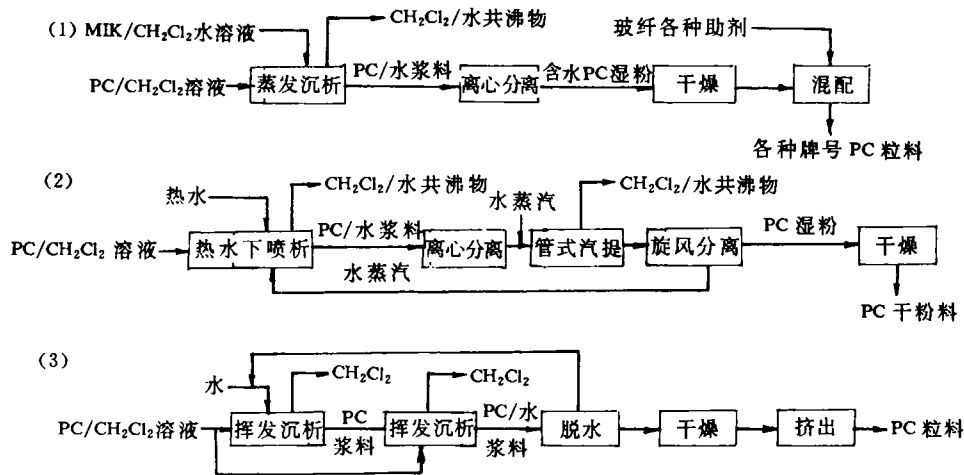
3 光气化的界面缩聚法后处理

技术开发的新动向

近年来,光气化界面缩聚法后处理技术开发的最新发展趋势是将蒸发和沉析相结合,开发出新的一步法后处理工艺,并已成为开发研究的热点。

3.1 GE(General Electric Plastics)技术

GE 开发的后处理技术,有代表性的有如下3种,其工艺过程示意如下:

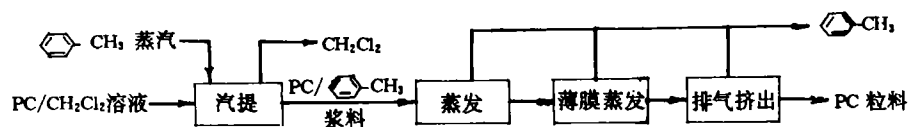


上述3种工艺,都是基于在蒸发溶剂的同时,PC 树脂在水相中以 PC 与水组成浆料的形式沉析出来,然后再进行简单的固-液分离和干燥,即可获得 PC 粉(粒)料。其中第(1)种工艺主要是加入一种所谓“抗溶剂”(antisolvent)〔如甲基异丁基甲酮(MIK)等〕,调节抗溶剂的配比,就可找到最佳的蒸发沉析工艺(抗溶剂与聚合物的重量比可在10:1 ~1:1之间调节)。此法优点是,在蒸发 CH₂Cl₂时,PC 不会形成大粘团。第(2)种工艺则是藉水相液面下的 PC/CH₂Cl₂溶液进料喷嘴,把 PC/CH₂Cl₂溶液均匀的、大面积的与热水接触,并同时蒸发 CH₂Cl₂。所以,对喷嘴的结构有特殊的要求,它必须防止物料的结聚,同时还必须控制析出的 PC 颗粒的粒度,粒度过大,易发生结聚,粒度过小,PC

颗粒的堆积密度太低,不适于挤出选粒。此外,在管式汽提器中,水蒸汽的耗量可能会大一些。至于第(3)种工艺,则是用两台串联的搅拌式挥发釜代替喷嘴和喷析釜,在釜的底部送入 PC/CH₂Cl₂溶液,同时从釜的上部加入水,水/胶的体积比约为20:3,为了使物料得到充分的接触,在釜内设有折流板。为了提高 PC/水浆料中 PC 的含量,在第二挥发釜中,可补充送入 PC/CH₂Cl₂溶液。

3.2 Bager 技术

在甲苯汽提塔中,PC/CH₂Cl₂溶液与甲苯蒸汽以逆流方式进行汽提,几乎全部的 CH₂Cl₂在此塔中被除去〔在 PC/ c1ccccc1C 浆料中,仅含有 250×10^{-6} (相对 PC 树脂量)的 CH₂Cl₂〕,然后蒸除甲苯,经过薄膜蒸发器处理后,可获得



PC 含量大于80%(重量比)的 PC/ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 熔融体,可直接送入排气式挤出机,脱净残留的甲苯。由于 PC 几乎不溶于甲苯中(微溶),故在蒸发 CH_2Cl_2 时,PC 即沉析于甲苯中,形成 PC/

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 浆料,所以,这一新工艺与溶剂蒸发-凝胶成粉-排气挤出的工艺略有差别。

3.3 三菱化成技术



三菱化成的后处理技术,基本上与上述工艺类似,只是增加了湿磨工艺,其目的是为了阻止聚合物的结块。据称,此法的能源消耗可能略高。

上述3种工艺,都是蒸发和沉析相结合的一步法后处理新工艺。这种技术的特征,相对于以前的单纯非溶剂沉淀法,或热水析和汽析法,或直接蒸发溶剂法,均有工艺简单的特点。一般来说,沉析法的优点是可以藉溶剂和沉析剂以除去某些可溶性杂质,对树脂有提纯作用,故对提高树脂质量有利。当然,它们也均包含有混合溶剂的回收工序,也需消耗一定的能源,因此,它们的优缺点的多少,需视具体条件而定。对于混

合溶剂回收工程,如能充分合理地利用资源和能源,则也可获得可观的补偿。所以,对此也不能一概加以否定。但是,无论如何,这些技术的集中出现,至少说明了它们代表当前研究开发的新动向,这一点是十分重要的。

4 参考文献

- 1 PROMT,1990,82(16):289,1.
- 2 张少钢等. 化学反应工程与工艺,1991,7(1):10~18
- 3 Brunelle D J. Polymer Preprints,1989,30(2):569
- 4 Boden E P. Polymer Preprints,1989,30(2):571
- 5 Evans T L. Polymer Preprints,1989,30(2):573
- 6 Brunelle D J. Polymer Preprints,1990,31(1):14

The New Progress of Polycarbonate Synthesis Technology Development

Huang Zhenhao

(Chengdu Silicone Research Centre, The Ministry of Chemical Industry, Chengdu 610041)

Summary A review of the current development new progress of polycarbonate by interfacial polymerization process and melt transesterification process. The show study and technology development of polycarbonate was very lively.

Key words Polycarbonate, Interfacial polymerization process, Melt transesterification process, Ring - opening polymerization of cyclic carbonate oligomers, Non - phosgene transesterification process