

ZBIGNIEW WIELGOSZ, JOANNA DOLANOWSKA

Instytut Chemii Przemysłowej  
ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

## Optymalizacja operacji wydzielania poliwęglanu (PC) z roztworu w procesie wytwarzania PC metodą polikondensacji na granicy faz

### OPTIMIZATION OF THE ISOLATION OF POLYCARBONATES FROM SOLUTIONS, PREPARED BY PHASE-BOUNDARY POLYCONDENSATION

**Summary** — Polycarbonate (PC) precipitation (from the organic phase resulting from PC synthesis) and properties of PC isolated from a methylene chloride 10% PC solution were studied in relation to ketone, (chlorinated) hydrocarbons, and alcohols used as the precipitating solvents (nonsolvents) and water added or present in the PC solutions. Acetone, methyl ethyl ketone (MEK), and methyl isobutyl ketone (MIBK) allowed to precipitate PC in a convenient bulky powder form, which was thermally stable and had the desired color. Optimum polymer solution/nonsolvent ratios were established, *viz.*, 1:1.1 (MIBK, Me<sub>2</sub>O) and 1:1.5 (MEK), to minimize the residual PC remaining in the organic phase. MIBK is preferable to acetone as nonsolvent, because PC is easier to recover and fire hazards are lesser. Water in the polymer solution was found to be inadvisable.

**Key words:** precipitation of polycarbonate from solutions, polycarbonate recovery method, nonsolvents.

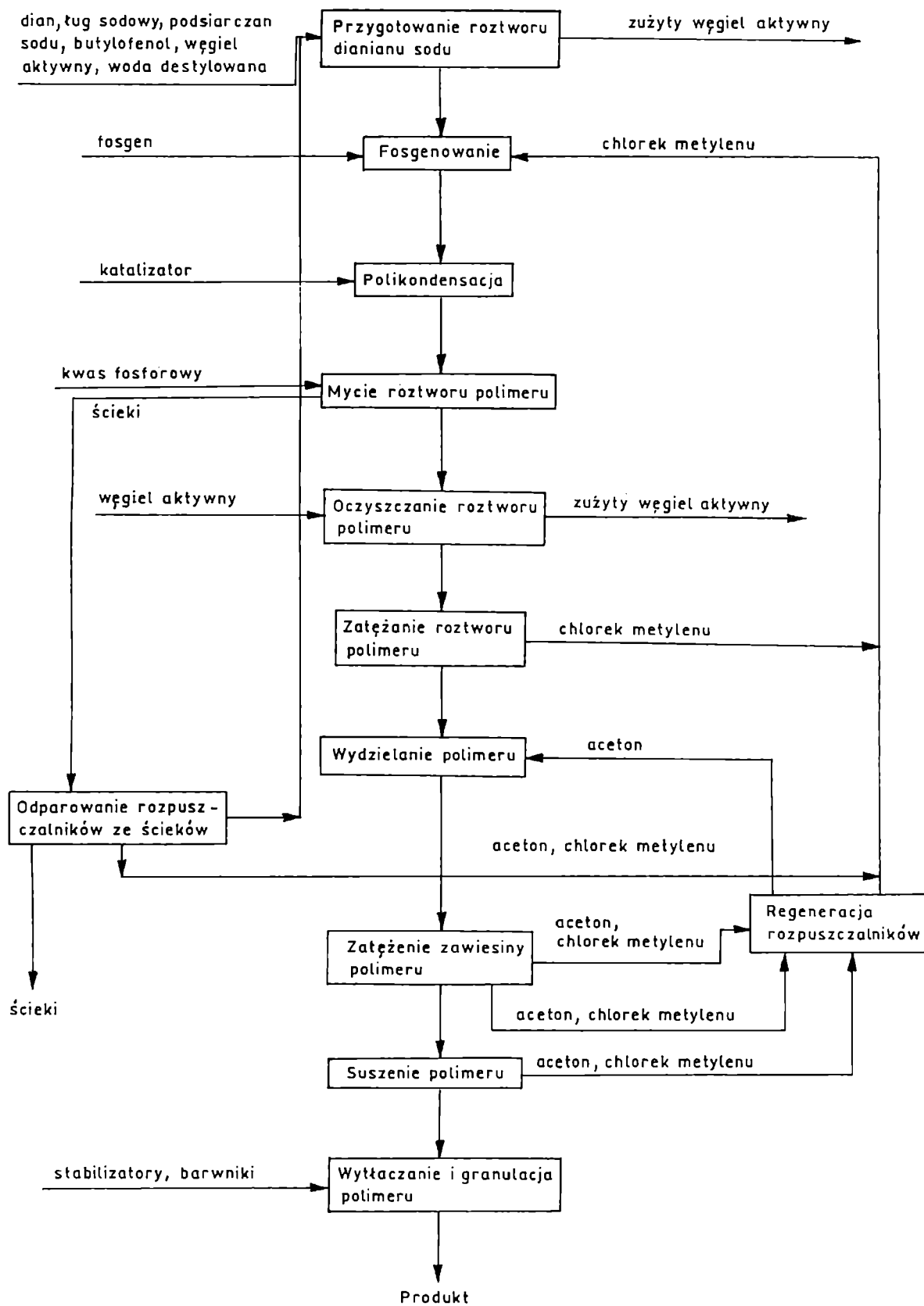
Poliwęglany aromatyczne — otrzymywane najczęściej z 4,4'-dihydroksydifenilopropanu (zwanego często bisfenolem A lub dianem) — są polimerami inżynierskimi o istotnym znaczeniu przemysłowym. Mimo rozwoju nowych metod otrzymywania poliwęglanów (PC), najczęściej dotychczas stosowany klasyczny sposób ich syntezy stanowi polikondensacja fosgenu z bisfenolem A na granicy dwóch niemieszających się faz — wodnej i organicznej; jako fazę organiczną stosuje się chlorek metylenu. Otrzymuje się wówczas polimer w postaci ok. 10-proc. roztworu w tym rozpuszczalniku. W celu uzyskania produktu handlowego (granulatu) wykonuje się operacje wyodrębniania i suszenia polimeru [1—4]. Technologię otrzymywania poliwęglanów tą metodą opracowano w Instytucie Chemii Przemysłowej w latach ubiegłych [5—10]. Schemat blokowy procesu technologicznego przedstawia rysunek 1.

Po zakończeniu procesu fosgenowania otrzymuje się emulsję, w której faza wodna zawiera wodorotlenek, węglan i chlorek sodu, natomiast fazę organiczną stanowi roztwór PC w chlorku metylenu. Po oddzieleniu fazy wodnej, roztwór polimeru zakwasza się, a następnie wielokrotnie przemywa wodą. Oczyszczony roztwór PC można wykorzystać bezpośrednio do otrzymywania folii metodą odlewania lub do impregnacji różnych materiałów. We wszystkich innych przypadkach (np. otrzymywanie granulatu) polimer należy wydzielić z roztworu w postaci stałej.

Wydzielanie polimeru jest ważnym i trudnym etapem procesu technologicznego. Pomimo istnienia wielu metod dotyczących procesu wytrącania, nadal opracowuje się nowe jego rozwiązania. Dobór odpowiedniej metody jest istotny ze względu na postać i właściwości wydzielonego polimeru. Ważne jest, aby był on przyskierem trwałym podczas przetwórstwa, tzn. wykazywał dobrą stabilność termiczną.

Istnieją różne metody wytrącania PC z roztworu, mianowicie: wytrącanie nierozpuszczalnikiem organicznym [11, 12], gorącą wodą lub przegrzaną parą wodną [13—18], a także usuwanie rozpuszczalników w procesie wytlaczania [19, 20]. Największe znaczenie przemysłowe ma metoda wydzielania poliwęglanu z roztworu w wyniku wytrącania nierozpuszczalnikiem, wymaga ona jednak odpowiedniego doboru układu rozpuszczalnik—wytrącalnik.

W dotychczas opracowanej w IChP technologii, wytrącanie poliwęglanu z roztworu chlorku metylenu prowadzi się przy użyciu acetonu. Zajmowano się również modernizacją tej technologii, zastępując aceton innymi nierozpuszczalnikami. Aceton stwarza, jak wiadomo, duże zagrożenie pożarowe i wybuchowe ze względu na niską temperaturę zapłonu i dużą lotność; jest on ponadto trudny do oddzielenia od chlorku metylenu, ponieważ obie te substancje mają zbliżone temperatury wrzenia, co jest niekorzystne w procesie regeneracji rozpuszczalników.



Rys. 1. Schemat blokowy procesu technologicznego otrzymywania poliwęglanu  
 Fig. 1. A block diagram of the polycarbonate production process

W celu doboru innego nierozpuszczalnika, a także optymalnych warunków prowadzenia procesu zbadaliśmy wpływ różnych wytrącalników na postać i właściwości wydzielonego PC. Wybrany wytrącalnik nie może pogarszać właściwości wydzielonego polimeru, np. stabilności termicznej, a także powodować powstawania polimeru w niedogodnej postaci.

Badania obejmowały:

- porównanie właściwości próbek poliwęglanu wytrąconych różnymi nierozpuszczalnikami,
- określenie optymalnego stosunku objętościowego roztworu polimeru w chlorku metylenu do nierozpuszczalnika,
- ocenę wpływu wody na stabilność termiczną i barwę wydzielonego polimeru,
- określenie wpływu sposobu usuwania rozpuszczalników z wydzielonego polimeru na jego właściwości.

#### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### Materialy

W badaniach zastosowaliśmy poliwęglan "Bistan AW" (otrzymany w instalacji pilotowej w Zakładach Chemicznych Organika — Zachem w Bydgoszczy) w postaci proszku o granicznej liczbie lepkościowej ( $GLL$ ) równej 0,585 i liczbie stabilności termicznej [ $LST$  — por. równ. (1)] wynoszącej 0,69. Użyto 10-proc. roztworu PC w chlorku metylenu.

W badaniach zastosowano następujące nierozpuszczalniki PC:

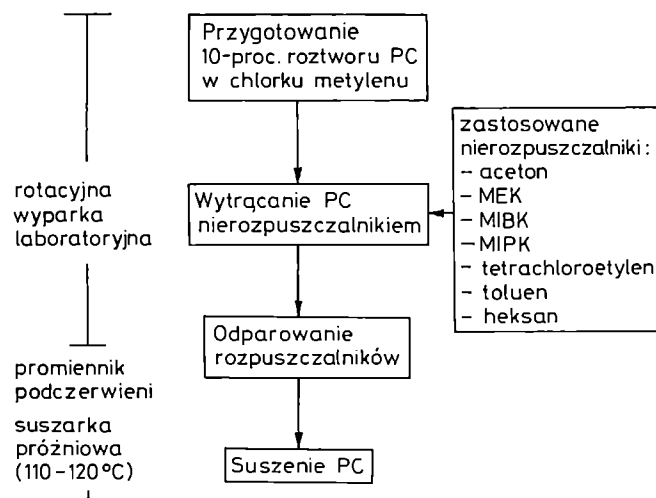
- Aceton cz.d.a. — POCH, Gliwice.
- Keton etylowo-metylowy (MEK) cz. — Chempur, Piekary Śląskie.
- Keton izobutyloowo-metylowy (MIBK) cz. — POCH, Gliwice.
- Keton izopropylowo-metylowy (MIPK) cz. — Aldrich.
- Tetrachloroetylen cz. — POCH, Gliwice.
- Toluen cz. — POCH, Gliwice.
- Heksan cz. — POCH, Gliwice.

##### Metody badań

Wytrącanie prowadziliśmy w dwóch wariantach: a) pełnego wytrącania lub b) wytrącania z oddzieleniem oligomerów.

##### Wariant pełnego wytrącania (a)

Badania wykonywaliśmy w rotacyjnej wyparce laboratoryjnej, prowadząc proces pełnego wydzielania polimeru po jego wytrąceniu w wyniku całkowitego odparowania rozpuszczalników. Zastosowano roztwór PC w



Rys. 2. Schemat laboratoryjnego procesu wytrącania i suszenia poliwęglanu

Fig. 2. Bench-scale precipitation and drying of polycarbonates

chlorku metylenu, do którego dodawano wytrącalnik, całość mieszano w ciągu 30 minut, a następnie oddestylowywano rozpuszczalnik i wytrącalnik. Otrzymany osad suszono w temp. 100—110°C przez 3 h. Rysunek 2 przedstawia schemat tego wariantu.

##### Wariant wytrącania z oddzieleniem oligomerów (b)

W celu ustalenia maksymalnego stopnia wytrącania polimeru przez wybrane wytrącalniki, proces prowadzono w szklanym reaktorze pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Otrzymaną zawiesinę odsączało się na lejku Büchnera pod zmniejszonym ciśnieniem. Polimery, z których po wytrąceniu odsączono fazę ciekłą są pozbawione małowcząsteczkowych frakcji (oligomerów) rozpuszczalnych w mieszaninie chlorek metylenu — wytrącalnik. W celu określenia  $GLL$  oligomerów, przesącz przenoszono do wyparki rotacyjnej, w której oddestylowywano ciecz.

Wytrącony PC charakteryzowano na podstawie pomiaru,  $MFR_5$  i  $MFR_{30}$  (masowych wskaźników szybkości płynięcia po 5 i 30 min ogrzewania w temp. 280°C, obciążenie 2,16 kg) oraz  $GLL$ ,  $GLL_5$  i  $GLL_{30}$  (wartości  $GLL$  po 5 i 30 min ogrzewania w temp. 280°C).

Liczbę stabilności termicznej ( $LST$ ) otrzymanych polimerów obliczaliśmy wg wzoru (1):

$$LST = \frac{MFR_5}{MFR_{30}} \quad (1)$$

Porównywaliśmy przebieg procesu wytrącania PC przy użyciu różnych wytrącalników oraz ich wpływ na właściwości polimeru. W doświadczeniach tych czas wytrącania był stały i wynosił 30 minut; zmieniano natomiast stosunek objętościowy roztworu polimeru do wytrącalnika.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie badań stwierdziliśmy, że aceton, keton etylo-metylowy (MEK) oraz keton izobutylo-metylowy (MIBK) zastosowane jako wytrącalniki PC umożliwiają otrzymanie w dogodnej postaci polimerów o dobrej stabilności termicznej i odpowiedniej barwie. Właściwości poliwęglanu wytrącanego przy użyciu różnych ketonów jako nierozpuszczalników przedsta-

wia tabela 1.

Po wstępnych badaniach wyeliminowaliśmy keton izopropylowo-metylowy (MIPK), który powoduje, że wytrącony poliwęglan po przetopieniu ma ciemną barwę i znacznie gorszą stabilność termiczną. W przypadku MIPK wartość LST zawiera się bowiem w zakresie 0,27–0,33, natomiast w odniesieniu do trzech pozostałych ketonów jest ona znacznie większa (por. tabela 1).

T a b e l a 1. Właściwości poliwęglanu wytrącanego przy użyciu różnych ketonów wg wariantu (a) (objaśnienia symboli w tekście)  
T a b l e 1. Comparison of property data for polycarbonates precipitated with various (variant a) ketones (for symbols see main text)

Lp.	Nierozpuszczalnik	Stosunek obj. r-r PC: nierozp.	GLL	MFR <sub>5</sub>	GLL <sub>5</sub>	MFR <sub>30</sub>	GLL <sub>30</sub>	LST
1	MEK	1:0,5	0,570	10,47	0,510	22,61	0,445	0,46
2		1:0,6	0,590	10,45	0,525	20,53	0,440	0,51
3		1:0,7	0,560	10,30	0,530	27,15	0,444	0,62
4		1:0,8	0,590	11,24	0,515	25,80	0,440	0,43
5		1:0,9	0,580	11,09	0,540	14,57	0,500	0,76
6		1:1,1	0,560	9,67	0,530	24,14	0,440	0,40
7	MIBK	1:0,4	0,555	11,57	0,530	15,42	0,510	0,75
8		1:0,5	0,560	10,37	0,525	17,50	0,495	0,59
9		1:0,6	0,570	10,14	0,515	15,49	0,510	0,65
10		1:0,7	0,580	12,39	0,500	22,09	0,475	0,56
11		1:0,8	0,575	11,44	0,520	19,18	0,460	0,60
12		1:0,9	0,580	10,96	0,525	20,52	0,460	0,53
13	MIPK	1:0,5	0,590	14,65	0,500	54,50	0,360	0,27
14		1:0,6	0,580	14,63	0,500	38,44	0,360	0,38
15		1:0,7	0,570	18,94	0,465	36,46	0,380	0,33
16		1:0,8	0,565	20,75	0,460	63,48	0,350	0,33
17	Aceton	1:0,7	0,585	8,48	0,530	16,28	0,445	0,52
18		1:0,8	0,590	8,68	0,530	33,39	0,410	0,26
19		1:0,9	0,580	10,49	0,510	20,90	0,445	0,50
20		1:1,0	0,570	10,28	0,510	19,48	0,460	0,53

T a b e l a 2. Właściwości poliwęglanu wytrącanego wg wariantu (a) z dodatkiem wody  
T a b l e 2. Property data for polycarbonate precipitated with water (variant a)

Lp.	Nierozpuszczalnik	Stosunek obj. r-r PC: nierozp.:woda	GLL	MFR <sub>5</sub>	GLL <sub>5</sub>	MFR <sub>30</sub>	GLL <sub>30</sub>	LST	Postać wytrąconego PC
1	MEK	1:0,5:0,5	0,56	18,06	0,460	24,96	0,455	0,72	gruba folia trudna do rozdrobnienia
2		1:0,6:0,5	0,56	13,75	0,505	23,57	0,465	0,58	gruba folia trudna do rozdrobnienia
3		1:0,7:0,5	0,56	16,09	0,480	20,55	0,465	0,78	gruba folia dająca się rozdrobnić
4		1:0,8:0,5	0,59	10,55	0,510	13,87	0,490	0,76	proszek
5		1:0,9:0,5	0,55	15,27	0,505	30,41	0,425	0,50	proszek
6	MIBK	1:0,3:0,5	0,56	11,92	0,520	—	—	—	gruba folia trudna do rozdrobnienia
7		1:0,4:0,5	0,56	13,39	0,485	28,52	0,455	0,47	gruba folia trudna do rozdrobnienia
8		1:0,5:0,5	0,56	13,46	0,505	21,19	0,455	0,63	grudki łatwe do rozdrobnienia
9		1:0,6:0,5	0,57	14,04	0,485	25,92	0,465	0,54	proszek
10		1:0,7:0,5	0,56	16,48	0,490	18,39	0,490	0,90	proszek
11	Aceton	1:0,5:0,5	—	—	—	—	—	—	gruba folia nie dająca się rozdrobnić
12		1:0,6:0,5	0,56	18,31	0,475	47,41	0,405	0,38	częściowo zbitą w grudki
13		1:0,7:0,5	0,55	14,88	0,500	37,67	0,420	0,40	dogodna postać
14		1:0,8:0,5	0,55	15,83	0,490	47,41	0,460	0,33	dogodna postać

W celu wytrącenia PC z roztworu chlorku metylenu stosowaliśmy także tetrachloroetylen, toluen i heksan. PC wytrącony za pomocą tetrachloroetyleny wykazuje (w porównaniu z wyjściowym polimerem) gorszą stabilność termiczną i ma po przetopieniu ciemniejszą barwę. Wytrącanie PC z roztworu chlorku metylenu w wyniku zastosowania toluenu powoduje powstawanie osadu w postaci gąbczastej masy, zawierającej dużo części lotnych, trudnych do odparowania. Heksan zaś jest wytrącalnikiem umożliwiającym wprawdzie otrzymanie PC o dobrej stabilności termicznej i właściwej barwie, ale postać wytrąconego osadu nie jest dogodna do przetworstwa (osad pylisty, dużo trudnych do rozdrobnienia grudek).

Zwiększanie objętościowego stosunku wytrącalników do roztworu PC w chlorku metylenu (przy użyciu wyparki rotacyjnej do odpędzania rozpuszczalników) nie wpływa w istotny sposób na przebieg i wydajność procesu, a jedynie — na postać wydzielonego polimeru. Zastosowanie zbyt małej ilości wytrącalnika (w przypadku MEK — próba 1 w tabeli 1, oraz acetonu poniżej stosunku 1:0,6, w przypadku zaś MIBK poniżej stosunku 1:0,5 — próba 7) powoduje powstawanie niedogodnej postaci wytrąconego polimeru (twarde, trudne do rozdrobnienia grudki).

niny wytrącalnika z wodą nie jest korzystne. Poza tym podczas odparowywania rozpuszczalników, osad często przybiera postać grubej folii przylegającej do ścianek kolby (w przypadku MEK poniżej stosunku 1:0,7:0,5 — próby 1 i 2 w tabeli 2, w przypadku MIBK poniżej stosunku 1:0,5:0,5 — próba 6 i 7, natomiast w odniesieniu do acetonu poniżej stosunku 1:0,6:0,5 — próba 11).

Wyniki badań mających na celu ustalenie optymalnego stosunku objętościowego roztworu PC w chlorku metylenu do wytrącalnika przedstawia tabela 3. Ustalono, że najkorzystniejszy (tzn. najmniejszy zapewniający maksymalny stopień wytrącenia) stosunek objętościowy roztworu polimeru do wytrącalnika w przypadku MIBK wynosi 1:1,1 — próba 6 w tabeli 3, podobnie jak w odniesieniu do acetonu — próba 10. Zwiększanie udziału wytrącalnika nie powoduje już istotnego wzrostu wydajności wytrącania. W przypadku MEK dopiero w warunkach stosunku objętościowego wynoszącego 1:1,5 uzyskuje się porównywalną wydajność — próba 4.

Wraz ze zwiększaniem ilości wytrącalnika, wartości GLL oligomerów maleją. Jest to spowodowane wytrącaniem oligomerów o coraz mniejszym stopniu polikondensacji.

T a b e l a 3. Właściwości poliwęglanu wytrącanego różnymi ketonami wg wariantu (b)

T a b l e 3. Precipitation of polycarbonate from methylene chloride solution (PC filtered from organic solvent) (variant b)

Lp.	Nierozpuszczalnik	Stosunek obj. r-r PC:nierozp.	Wydajność %	GLL	GLL oligomerów z przesączu	MFR <sub>5</sub>	GLL <sub>5</sub>	MFR <sub>30</sub>	GLL <sub>30</sub>	LST
1	MEK	1:1,0	70,40	0,620	0,440	7,07	0,530	15,01	0,490	0,47
2		1:1,1	74,13	0,635	0,410	6,52	0,570	11,43	0,520	0,57
3		1:1,3	82,03	0,620	0,150	7,56	0,560	20,36	0,480	0,37
4		1:1,5	94,80	0,610	0,140	7,53	0,555	14,89	0,485	0,50
5	MIBK	1:1,0	91,27	0,605	0,155	7,56	0,555	12,32	0,500	0,61
6		1:1,1	95,50	0,600	0,150	7,47	0,530	20,35	0,475	0,36
7		1:1,3	95,80	0,550	0,150	14,88	0,480	25,03	0,470	0,59
8		1:1,5	95,90	0,590	0,135	12,93	0,550	15,81	0,505	0,82
9	Aceton	1:1,0	83,20	0,585	0,160	8,10	0,545	15,34	0,485	0,53
10		1:1,1	94,13	0,610	0,610	8,06	0,550	16,29	0,475	0,49
11		1:1,2	94,45	0,590	—	7,58	0,550	15,99	0,485	0,47
12		1:1,3	94,46	0,605	0,150	7,55	0,550	13,86	0,500	0,54

W celu określenia wpływu wody na właściwości wytrącanego PC, a także sprawdzenia możliwości zmniejszenia ilości dodawanego wytrącalnika, przeprowadziliśmy próby, w których oprócz tego ostatniego dodawaliśmy stałą objętość wody. Właściwości otrzymanych w ten sposób próbek PC po wytrąceniu za pomocą trzech wybranych ketonów zawiera tabela 2.

Postać i stabilność termiczna polimeru wytrąconego mieszaniną nierozpuszczalnika z wodą są podobne jak w przypadku PC wytrąconego samym nierozpuszczalnikiem. Woda w nieznacznym tylko stopniu zwiększa stopień wytrącania polimeru, natomiast powiększa objętość całego układu. Dlatego też zastosowanie miesza-

## PODSUMOWANIE

Przedstawione przez nas wyniki doświadczalne świadczą o tym, że ketony są lepszymi wytrącalnikami niż pozostałe badane przez nas nierozpuszczalniki PC (heksan, tetrachloroetylen, toluen).

Bardzo dobrymi wytrącalnikami PC są aceton, MEK i MIBK. Ich zastosowanie pozwala na otrzymanie polimeru w postaci proszku, o bardzo dobrej stabilności termicznej i właściwej barwie.

Tabela 4 zawiera porównanie istotnych właściwości wybranych nierozpuszczalników PC oraz chlorku metylenu. Biorąc pod uwagę wyniki badań, a także przed-

T a b e l a 4. Właściwości wybranych nierozpuszczalników

T a b l e 4. Property data on selected nonsolvents

Rozpuszczalnik	Aceton	MEK	MIBK	MIPK	Chlorek metylenu
Właściwość					
Temperatura wrzenia, °C	56,07	79,58	117,40	94,33	39,64
Temperatura zapłonu, °C	-19	-2	14	-1	brak danych
Temperatura samozapłonu, °C	467	514	460	475	605
Granica wybuchowości, % obj.					
dolna	2,5	1,9	1,3	1,8	14,8
górną	13,0	11,5	8,0	9,0	22,0
Rozpuszczalność w wodzie, % mas.	nieograniczona	24	1,7	6,03	1,3
Ceny wg European Chemical News, DM/tona	980	1300—1350	1500—2000	brak danych	1030—1130

stawione w tabeli 4 właściwości nierozpuszczalników, najkorzystniejszym wytrącalnikiem PC jest MIBK. Zastąpienie acetonu przez MIBK eliminuje znaczne straty wytrącalnika podczas prowadzenia procesu, występujące w przypadku acetonu, a także zagrożenie pożarowe. Te wady acetonu są związane, jak już wspomnieliśmy, z jego dużą lotnością i niską temperaturą wrzenia. Zastosowanie MIBK jako wytrącalnika poliwęglanu ułatwia również rozdział regenerowanej fazy ciekłej (duże różnice temperatury wrzenia MIBK i chlorku metylenu), co ogranicza zużycie tych substancji. Omówione tu badania posłużyły do opracowania założeń projektu procesowego uwzględniających zmianę nierozpuszczalnika: aceton w węźle wytrącania zastąpiono MIBK.

Wymiana nierozpuszczalnika na inny spowodowała istotne zmiany w aparaturze. Ze względu na znacznie korzystniejsze warunki rozdzielania mieszaniny chlorek metylenu — MIBK — woda w porównaniu z układem chlorek metylenu — aceton — woda oraz zbędne już stosowanie układu niskotemperaturowej kondensacji odgazów, znacznie uproszczono schemat technologiczny. Zdecydowanemu zmniejszeniu uległy wymiary kolumny wydzielania chlorku metylenu. Ograniczono także zużycie węgla aktywnego w węzłach wydzielania polimeru i utylizacji ścieków. Stwarza to możliwość wyeliminowania konieczności etapów filtracji i wydzielania zużytego węgla. W konsekwencji wprowadzonych zmian znacznie zmniejszono niezbędne nakłady inwestycyjne.

## LITERATURA

1. Praca zbiorowa: "Poliwęglany" (red. Krajewski B.), WNT, Warszawa 1971.
2. Szlezyngier W.: "Tworzywa sztuczne", OWPR, Rzeszów 1996.
3. Pielichowski J., Puszyński A.: "Technologia tworzyw sztucznych", WNT, Warszawa 1998.
4. Praca zbiorowa: "Chemia polimerów" (red. Florjańczyk Z., Penczek S.), tom II, OWPW, Warszawa 1995.
5. *Pat. polski* 72 104 (1971).
6. *Pat. polski* 163 921 (1988).
7. Dobkowski Z., Krajewski B., Wielgosz Z.: *Polimery* 1970, **15**, 428.
8. Wielgosz Z., Dobkowski Z., Krajewski B.: *Eur. Polym. J.* 1972, **8**, 1113.
9. Dobkowski Z., Wielgosz Z., Krajewski B.: *Angew. Makromol. Chem.* 1974, **39**, 7.
10. Wielgosz Z., Dobkowski Z.: *Polimery* 1984, **29**, 233.
11. *Pat. USA* 4 631 338 (1986).
12. *Pat. USA* 4 668 768 (1987).
13. *Pat. USA* 3 267 074 (1966).
14. *Pat. USA* 4 408 040 (1983).
15. *Pat. USA* 4 423 207 (1983).
16. *Pat. USA* 4 546 172 (1985).
17. *Pat. jap.* 06/200 006 A (1994).
18. *Pat. jap.* 08/109 252 A (1996).
19. *Pat. USA* 3 437 638 (1969).
20. *Pat. jap.* 08/073 603 A (1996).

Otrzymano 18 II 1999 r.