

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.04.008

双酚 AF 型聚碳酸酯的制备与性能

鄂永胜, 吕萍, 刘彬, 杨芳

(辽宁科技学院生物医药与化学工程学院, 辽宁本溪 117004)

摘要:以三光气和双酚 AF 为原料,采用界面缩聚法合成双酚 AF 型聚碳酸酯,得到最佳的聚合条件为:三光气和双酚 AF 的物质的量之比为 1.3 : 3, 催化剂三乙胺的用量为双酚 AF 质量的 4%, 反应温度为 35℃, 反应时间为 60 min。通过傅里叶变换红外吸收光谱、乌氏黏度计、同步热分析仪、热变形/维卡软化温度测试仪及极限氧指数测定仪对制备样品进行了结构和性能表征,结果表明,制备样品为双酚 AF 型聚碳酸酯,样品的黏均分子量为 32 000。玻璃化转变温度为 164.3℃,热失重 5% 的温度为 440.8℃,热变形温度为 149℃、维卡软化温度为 157℃,具有较好的耐热性能;极限氧指数为 29.5%,具有较好的阻燃性能。样品经碱溶液浸泡后质量损失率较小,耐碱腐蚀性能较好。样品在很多有机溶剂中都有很好的溶解性。

关键词:聚碳酸酯; 双酚 AF ; 三光气; 制备; 性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)04-0041-05

Preparation and Properties of Bisphenol AF Polycarbonate

E Yongsheng, Lyu Ping, Liu Bin, Yang Fang

(School of Biomedical and Chemical Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China)

Abstract : Using triphosgene and bisphenol AF as raw materials, bisphenol AF polycarbonate was synthesized by interfacial polycondensation method. The optimal conditions for the reaction were obtained. The ratio of amount of substance of triphosgene and bisphenol AF is 1.3 : 3, the amount of catalyst (triethylamine) is 4% of the mass of bisphenol AF, the reaction temperature is 35℃, the reaction time is 60 min. The structure and properties of the product were characterized by Fourier transform infrared absorption spectroscopy, Ubbelohde viscometer, synchronous thermal analyzer, thermal deformation/Vicat softening temperature tester and limiting oxygen index tester. The results show that the prepared sample is bisphenol AF polycarbonate, and the viscosity average molecular weight of the sample is 32 000. The glass transition temperature is 164.3℃, the temperature of 5% thermal weight loss is 440.8℃, the thermal deformation temperature is 149℃, and the Vicat softening temperature is 157℃, which has good heat resistance. The limiting oxygen index is 29.5%, which has good flame retardancy. The mass loss rate of the sample soaked in alkali solution is small, and the alkali corrosion resistance is good. The sample has good solubility in many organic solvents.

Keywords : polycarbonate ; bisphenol AF ; triphosgene ; preparation ; property

聚碳酸酯(PC)主要指双酚 A(BPA)型 PC(BPA-PC),是分子链中含有碳酸酯基的一类性能优良的热塑性工程塑料,被广泛应用于汽车、照明、电子电气、建筑、通讯设备、包装等领域^[1-3]。但随着 PC 在诸如航空航天、高分子薄膜和光导材料等高性能材料领域的应用,对其性能提出了更高的要求。

含氟聚合物通常具有良好的耐热性、耐寒性、

电绝缘性、耐化学腐蚀性和力学性能,是优良的耐高温材料和绝缘材料,尤其具有出色的耐候性,其应用也越来越广泛^[4]。以双酚 AF(BPAF)为原料合成双酚 AF 型 PC(BPAF-PC),在 PC 中引入氟元素,增加了分子间的作用力,提高了分子链的刚性,可使 PC 的多重性能得到有效改善,具备很大的开发前景和应用价值。

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目(20180550114),辽宁省教育厅科学研究经费项目(LJKZ1057)

通信作者: 鄂永胜,副教授,研究方向为高分子材料的合成

收稿日期: 2022-01-13

引用格式: 鄂永胜,吕萍,刘彬,等. 双酚 AF 型聚碳酸酯的制备与性能[J]. 工程塑料应用,2022,50(4):41-45,57.

E Yongsheng, Lyu Ping, Liu Bin, et al. Preparation and properties of bisphenol AF polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(4):41-45, 57.

表 1 不同聚合条件下制备 BPAF-PC 样品的黏均分子量

序号	物质的量之比 ($n_{\text{三光气}} : n_{\text{BPAF}}$)	催化剂 用量 /g	反应 温度 /℃	反应 时间 /min	黏均 分子量
1	1.1 : 3	0.6	35	60	24 800
2	1.2 : 3	0.6	35	60	28 300
3	1.3 : 3	0.6	35	60	32 000
4	1.4 : 3	0.6	35	60	30 100
5	1.3 : 3	0.3	35	60	25 100
6	1.3 : 3	0.4	35	60	27 000
7	1.3 : 3	0.5	35	60	29 800
8	1.3 : 3	0.7	35	60	32 000
9	1.3 : 3	0.6	20	60	25 400
10	1.3 : 3	0.6	25	60	29 100
11	1.3 : 3	0.6	30	60	30 900
12	1.3 : 3	0.6	40	60	31 200
13	1.3 : 3	0.6	35	30	22 000
14	1.3 : 3	0.6	35	40	27 300
15	1.3 : 3	0.6	35	50	29 800
16	1.3 : 3	0.6	35	70	32 000

由反应原理可知,三光气和 BPAF 的理论物质的量之比为 1 : 3,但由于三光气在碱性条件下会发生水解反应而消耗了一部分三光气,因而三光气应适当过量以维持实际的物料平衡。由表 1 第 1~4 组实验数据可知,当物质的量之比为 1.3 : 3,即三光气用量为 5.79 g (19.5 mmol) 时,样品的黏均分子量最高,达到 32 000。当继续加大三光气的用量,导致实际的三光气也是过量的,聚合度下降,样品黏均分子量降低。

三乙胺是较好的催化剂。由第 3,5~8 组实验数据可知,样品黏均分子量随着催化剂用量的增加而增大,但当催化剂用量达到 0.6 g,即 BPAF 质量的 4% 以后,催化效果已达到饱和,继续提高催化剂的用量,样品黏均分子量提高已不明显,所以催化剂的最佳用量为 BPAF 质量的 4%。

三光气和 BPAF 的反应属于放热反应,低温有利于反应的进行,但由于三光气的反应活性低于光气,温度低,反应速度慢、反应时间长,并不能得到高黏均分子量的聚合物;而温度过高,副反应加剧,BPAF 氧化也会使样品颜色变黄。由第 3,9~12 组实验数据可知,随着反应温度的提高,样品黏均分子量变大,当反应温度达到 35℃ 时,样品黏均分子量最高,继续提高反应温度,水解、氧化等副反应加剧,样品黏均分子量变小,颜色发黄。

从滴入第一滴三光气的二氯甲烷溶液于 BPAF 的碱性溶液中,反应就开始了,三光气全部滴完后,需要继续反应一段时间来增加聚合度,这里的反应时间指从第一滴滴入直到反应完全结束,即三光气的滴加时间加上滴完继续反应的时间。滴加速度不

宜太快,因为在缩聚过程中还同时发生着三光气的水解反应,虽然以缩聚反应为主,但当滴加速度过快、滴加时间过短时,三光气局部浓度过高,部分还来不及与 BPAF 反应的三光气在碱性条件下水解,导致物质的量之比发生变化,影响样品的黏均分子量。通过实验发现,30 min 滴加完成是合适的滴加速度。第 13 组实验为滴完后马上停止反应,这时样品的黏均分子量很小。由第 3,13~16 组实验数据可知,随着滴完后反应时间的持续延长,黏均分子量逐渐增大,当滴完后继续反应 30 min,即总反应时间为 60 min 时,样品黏均分子量基本不再提高,继续延长时间已没有意义。

碱的浓度和用量对反应影响较小,但要保证 BPAF 全部转化为负离子,这样可使反应活性大幅提高,有利于反应进行,笔者使用 70 g 质量分数为 6% 的氢氧化钠溶液可以得到很好的实验结果。适当增加搅拌速度可以增大两相接触的界面面积,有利于缩聚反应进行,因此,笔者采用快速搅拌。二氯甲烷分两部分加入,一是在滴加三光气前加入 20 mL,保证一开始的反应有足够的界面面积;二是配成三光气二氯甲烷溶液,随着三光气的滴加进入反应体系中,实验表明,将 5.79 g 三光气溶于 80 mL 二氯甲烷比较合适。由于二氯甲烷对三光气、BPAF-PC 的溶解性都非常好,这些用量已能使原料和产物全部溶解,保证反应顺利进行。

BPAF-PC 的溶解性好于 BPA-PC,常规的丙酮或甲醇沉淀法收率太低,因而,笔者采用溶解度更小的无水乙醇作为洗涤溶剂,用量为 20 mL,这样得到的样品收率较好。

综上,最佳聚合条件为:15.13 g BPAF 溶于 70 g 质量分数为 6% 的氢氧化钠溶液中,同时加入 20 mL 二氯甲烷,快速搅拌,升温到 35℃,加入 0.6 g 三乙胺,缓慢滴加三光气二氯甲烷溶液(5.79 g 三光气溶于 80 mL 二氯甲烷中),30 min 滴完,继续反应 30 min,取下层二氯甲烷溶液,回收溶剂,剩余白色固体用 20 mL 无水乙醇洗涤,得到产物。

2.2 样品结构表征

BPA, BPAF, BPA-PC 和 BPAF-PC 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

对比图 2 中的 BPA 和 BPAF 谱图可知,3 355 cm^{-1} 处的吸收峰是—OH 振动吸收峰,两者都有;2 965 cm^{-1} 处为—CH₃ 的伸缩振动峰,BPA 有,

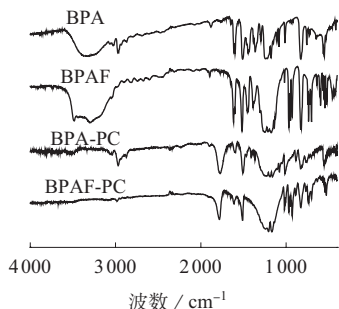


图2 BPA, BPAF, BPA-PC 和 BPAF-PC 的 FTIR 谱图

而 BPAF 没有; 1611 cm^{-1} 和 1509 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动吸收峰, 两者都有; $1300\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 的伸缩振动吸收峰, 两者都有; 1016 cm^{-1} 和 825 cm^{-1} 处为对位芳环的指纹峰^[15], 两者都有; $968\sim 929\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰只有 BPAF 有, 而 BPA 没有, 应该为—CF₃ 的特征峰。

对比图 2 中的 BPA-PC 和 BPAF-PC 谱图可知, 2965 cm^{-1} 处的一CH₃ 伸缩振动峰在 BPA-PC 中有, 而 BPAF-PC 中没有; 1774 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动的特征吸收峰, 两者都有; 苯环骨架振动吸收峰、C—O 伸缩振动吸收峰和对位芳环指纹峰两者都有; $968\sim 929\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰只有 BPAF-PC 中有, 而 BPA-PC 没有^[16-17]。

通过 4 个 FTIR 谱图的详细比照可知, 所得 BPAF-PC 具有 C=O, C—O 和苯环等 PC 的典型特征, 同时还含有一CF₃ 结构, 但没有—CH₃, 表明所得产物为 BPAF-PC。

2.3 耐热性能分析

BPA-PC 和 BPAF-PC 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, BPA-PC 的 T_g 为 147.5°C , 而 BPAF-PC 的 T_g 为 164.3°C , 提高了 16.8°C , 说明 BPAF-PC 的耐热性能较 BPA-PC 有所提高。

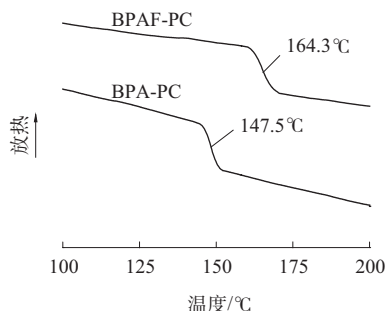


图3 BPA-PC 和 BPAF-PC 的 DSC 曲线

BPA-PC 和 BPAF-PC 的 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出, BPA-PC 热失重 5% 的温度为 409.9°C , 而 BPAF-PC 的热失重 5% 的温度为 440.8°C , 提高了 30.9°C , 说明 BPAF-PC 的热稳定性

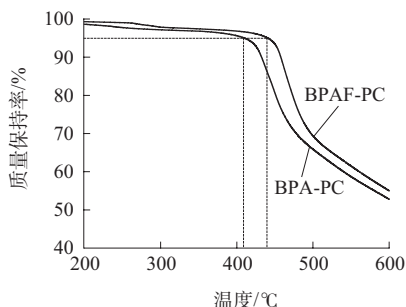


图4 BPA-PC 和 BPAF-PC 的 TG 曲线

较 BPA-PC 好。

BPA-PC 和 BPAF-PC 的热变形温度和维卡软化温度见表 2。由表 2 可知, 无论是热变形温度还是维卡软化温度, BPAF-PC 都高于 BPA-PC, 说明 BPAF-PC 的耐热性能更好。

表2 BPA-PC 和 BPAF-PC 的热变形温度和维卡软化温度 $^\circ\text{C}$

样品	热变形温度	维卡软化温度
BPA-PC	135	148
BPAF-PC	149	157

氟元素的引入, 提高了分子链的刚性, 使分子链段运动所需的能量提高, 从而提高了 BPAF-PC 的耐热性能。

2.4 阻燃性能分析

样品测试结果表明, BPA-PC 的 LOI 为 25.2%, 属于可燃材料, 而 BPAF-PC 的 LOI 为 29.5%, 已经属于难燃材料, 阻燃性能有了一定程度的提高。这是由于氟难以与氧结合, 不会燃烧, 由氟代替氢提高了聚合物的阻燃性能。

2.5 耐碱腐蚀性能分析

BPA-PC 和 BPAF-PC 在不同质量分数氢氧化钠溶液中浸泡不同时间后的质量变化率见表 3。

表3 BPA-PC 和 BPAF-PC 在不同质量分数氢氧化钠溶液中

氢氧化钠质量 分数 /%	浸泡不同时间后的质量变化率 %					
	浸泡时间 /h					
	12		24		36	
	BPA-PC	BPAF-PC	BPA-PC	BPAF-PC	BPA-PC	BPAF-PC
10	0	0	0	0	-0.06	0
20	-0.22	0	-0.32	0	-0.43	0
30	-2.62	0	-4.81	-0.04	-6.46	-0.11
40	-3.72	-0.47	-6.12	-1.09	-8.86	-1.68

由表 3 可以看出, BPAF-PC 在相同质量分数的氢氧化钠溶液中浸泡相同时间后的质量损失率都小于 BPA-PC, 说明 BPA-PC 的耐碱腐蚀性较差, 而 BPAF-PC 由于氟元素的引入, 使其耐碱腐蚀性能有较大程度的提高, 其耐碱腐蚀性能较好。

2.6 溶解性能分析

氟元素的引入, 使分子链极性增大, 提高了在有机溶剂中的溶解度。实验结果表明, BPAF-PC 在

很多有机溶剂,诸如二氯甲烷、氯仿、*N,N*-二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮、甲苯、二甲苯、氯苯和丙酮等中都有很好的溶解性。

3 结论

(1) 以三光气和 BPAF 为原料,通过界面缩聚法制得 BPAF-PC,实验的最佳反应条件为:三光气和 BPAF 的物质的量之比为 1.3 : 3,催化剂三乙胺的用量为 BPAF 质量的 4%,反应温度为 35℃,总反应时间为 60 min,得到 BPAF-PC 的黏均分子量为 32 000。

(2) FTIR 分析表明,制备产物为 BPAF-PC。BPAF-PC 的 T_g 为 164.3℃,失重 5% 的温度为 440.8℃,热变形温度为 149℃,维卡软化温度为 157℃,证明 BPAF-PC 具有较好的耐热性能。BPAF-PC 的 LOI 为 29.5%,阻燃性能较好。BPAF-PC 在碱溶液中浸泡后的质量损失率较小,耐碱腐蚀性能较好。BPAF-PC 在很多有机溶剂中都有很好的溶解性。

参考文献

- [1] 张桂华,牛建洲,郭兴田.我国聚碳酸酯生产及市场应用前景分析[J].化学工业,2018,36(5):45-51,56.
Zhang Guihua, Niu Jianzhou, Guo Xingtian. Analysis of polycarbonate production and market application prospect in China[J]. Chemical Industry, 2018, 36(5):45-51, 56.
- [2] 顾书英,许乾慰,张懿.聚碳酸酯板的特性及其在建筑领域的应用[J].工程塑料应用,2013,41(1):105-108.
Gu Shuying, Xu Qianwei, Zhang Yi. Characteristics of polycarbonate sheets and their applications in construction fields[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):105-108.
- [3] 邢海波,张东军.聚碳酸酯在汽车 LED 前照明系统中的应用现状[J].合成树脂及塑料,2020,37(4):96-98,102.
Xing Haibo, Zhang Dongjun. Application of polycarbonate in automotive LED front lighting system[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2020, 37(4):96-98, 102.
- [4] 单松高,杨学忠,杨亮侠.含氟聚碳酸酯的合成及其物性研究[J].武汉工业大学学报,1994,16(2):33-36,67.
Shan Songgao, Yang Xuezhong, Yang Liangxia. The synthesis and properties of the fluoropolyesters[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994, 16(2):33-36, 67.
- [5] 王田田,常雪松,田恒水.熔融酯交换法合成异山梨醇型聚碳酸酯[J].工程塑料应用,2016,44(5):39-42.
Wang Tiantian, Chang Xuesong, Tian Hengshui. Synthesis of poly(isosorbide carbonate) by melt-transesterification process[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):39-42.
- [6] 王金.熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体[J].工程塑料应用,2021,49(10):39-43.
Wang Jin. Synthesis of prepolymer of polycarbonate through melt transesterification process[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(10):39-43.
- [7] 邓成,姜慧敏,郑艳春,等.熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体的研究[J].合成树脂及塑料,2017,37(2):12-15.
Deng Cheng, Jiang Huimin, Zhen Yanchun, et al. Synthesis of PC prepolymer via melt transesterification[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2017, 37(2):12-15.
- [8] 范海平,耿子龙,宋淑群,等.熔融酯交换合成聚碳酸酯预聚体的动力学[J].合成树脂及塑料,2012,29(5):34-38.
Fan Haiping, Ji Zilong, Song Shuqun, et al. Kinetics of synthesizing polycarbonate prepolymer via melt transesterification[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2012, 29(5):34-38.
- [9] 王兆鄰,赵玻研,金仁成,等.聚碳酸酯的生产技术进展[J].合成树脂及塑料,2016,33(5):64-67.
Wang Zhaolin, Zhao Boyan, Jin Rencheng, et al. Research progress of polycarbonate production process[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(5):64-67.
- [10] 陈宇宏,杜力鹏,王凯,等.4,4-(9-芴)二苯酚型聚碳酸酯的合成及其耐高温性能研究[J].高分子学报,2016(9):1 273-1 280.
Chen Yuhong, Du Lipeng, Wang Kai, et al. Studies on synthesis and thermal properties of polycarbonate derived from 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(9): 1 273-1 280.
- [11] 姚日生,豆海华,尤亚华,等.三光气法超高分子量聚碳酸酯的结构与性能表征[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):193-196.
Yao Risheng, Dou Haihua, You Yahua, et al. The characterization of the ultra high molecular-weight polycarbonate with triphosgene[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2005, 21(5):193-196.
- [12] 陈晓婷,李恺军,唐旭东.三光气界面缩聚法合成高分子质量聚碳酸酯[J].天津科技大学学报,2007,22(3):48-50.
Chen Xiaoting, Li Kaijun, Tang Xudong. Synthesis of the high molecular weight polycarbonate by interfacial polycondensation of bisphenol a and triphosgene[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2007, 22(3):48-50.
- [13] 金日光,华幼卿.高分子物理[M].2版.北京:化学工业出版社,2000,92.
Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer physics[M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2000, 92.
- [14] 王啸宇,陈玫君,崔杨.聚碳酸酯分子量与黏度关系研究[J].甘肃科技,2013,29(12):18-19,35.
Wang Xiaoyu, Chen Meijun, Cui Yang. Study on the relationship between molecular weight and viscosity of polycarbonate[J]. Gansu Science and Technology, 2013, 29(12):18-19, 35.
- [15] 宁永成.有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M].2版.北京:(下转第 57 页)

参考文献

- [1] 刘辉,陆根生. 聚氨酯电缆护套料的性能及其挤出工艺[J]. 光纤与电缆及其应用技术,2008(5):17-18,25.
Liu Hui, Lu Gensheng. Properties and extrusion process of TPU cable sheath compound[J]. Optical Fiber & Electric Cable and Their Applications,2008(5):17-18,25.
- [2] Burk S. Overmolding circular connectors in cable assemblies[J]. Connector Specifier,2000,16(7):32-33.
- [3] Brachmann M. Durable protection for electronic components[J]. Adhesion Adhesives & Sealants,2014,11(1):34-37.
- [4] Thomas R, Rapp R J, Spalding M A, et al. Technology in undersea cable systems: 50 years of progress[J]. Marine Technology Society Journal,2015,49(6):88-109.
- [5] 陈妍. 注塑成型工艺参数的优化研究进展[J]. 合成树脂及塑料,2020,37(3):87-90.
Chen Yan. Optimization for parameters of injection molding process[J]. China Synthetic Resin and Plastics,2020,37(3):87-90.
- [6] Prabhakar M M, Saravanan A K, Lenin A H, et al. A short review on 3D printing methods, process parameters and materials[J]. Materials Today:Proceedings,2021,45(7):6108-6114.
- [7] Singh T, Kumar S, Sehgal S. 3D printing of engineering materials:A state of the art review[J]. Materials Today:Proceedings,2020,28:1927-1931.
- [8] 蒋龙,姚晓彤. 浅析3D打印成形方法及在机械加工制造中的优势[J]. 内燃机与配件,2020(23):112-113.
Jiang Long, Yao Xiaotong. A discussion of 3D printing forming method and its advantages in machining and manufacturing[J]. Internal Combustion Engine & Parts,2020(23):112-113.
- [9] 王莉莉,汤荣燕. 浅论3D打印技术对注塑产品研发的影响及其智能化趋势[J]. 工程技术,2018(1):316-317,319.
Wang Lili, Tang Rongyan. A discussion of the effects of 3D printing technology on injection molding product developments and its intelligent trends[J]. Engineering Technology,2018(1):316-317,319.
- [10] Boros R, Rajamani P K, Kovács J G. Combination of 3D printing and injection molding:Overmolding and overprinting[J]. Express Polymer Letters,2019,13(10):889-897.
- [11] Fuenmayor E, O' Donnell C, Gately N, et al. Mass-customization of oral tablets via the combination of 3D printing and injection molding[J]. International Journal of Pharmaceutics,2019,569. DOI:10.1016/j.ijpharm.2019.118611.
- [12] Ferreira J C, Mateus A. Studies of rapid soft tooling with conformal cooling channels for plastic injection moulding[J]. Journal of Materials Processing Technology,2003,142(2):508-516.
- [13] 刘雷. 基于3D打印的快速模具关键技术研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2017.
Liu Lei. Research on key technology of rapid tooling based on 3D printing[D]. Shijiazhuang:Hebei University of Science & Technology,2017.
- [14] 井石磊. 3D打印技术在模具制造中的应用[J]. 百科论坛电子杂志,2019(3):266-267.
Jing Shilei. Application of 3D printing technology in mold manufacturing[J]. Encyclopedia Form,2019(3):266-267.
- [15] Dizon J R C, Valino A D, Souza L R, et al. 3D printed injection molds using various 3D printing technologies[C]//Materials Science Forum. [S. l.]:Trans Tech Publications Ltd,2020,1005:150-156.
- [16] 刘斌,谭景焕,吴成龙. 基于3D打印的随形冷却水道注塑模具设计[J]. 工程塑料应用,2015,43(10):71-74.
Liu Bin, Tan Jinghuan, Wu Chenglong. Design of injection mould with conformal cooling channel based on 3D printing[J]. Engineering Plastics Application,2015,43(10):71-74.
- [17] 谭景焕,刘斌,吴成龙. 基于Moldflow和3D打印的注塑模具随形冷却水道设计[J]. 塑料工业,2015,43(12):45-48,77.
Tan Jinghuan, Liu Bin, Wu Chenglong. Design of conformal cooling channel of injection mold based on moldflow and 3D printing[J]. China Plastics Industry,2015,43(12):45-48,77.
- alkylene and arylene diacetates with alkylene and arylene diphenyl dicarbonates[J]. Molecules,2010,15(5):3661-3682.
- [17] 郭燕芬,陶友季,马坚,等. 聚碳酸酯自然老化的红外光谱研究[J]. 工程塑料应用,2012,40(12):77-80.
Guo Yanfen, Tao Youji, Ma Jian, et al. Study on the natural aging of polycarbonate by FTIR[J]. Engineering Plastics Application,2012,40(12):77-80.

(上接第45页)

科学出版社,2000,332-340.

Ning Yongcheng. Structural identification of organic compounds and organic spectroscopy[M]. 2nd ed. Beijing:Science Press,2000,332-340.

- [16] Sweileh B A, Al-Hiari Y M, Kailani M H. Synthesis and characterization of polycarbonates by melt phase interchange reactions of