

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.04.001

含 S 双酚 A 型聚碳酸酯的制备与研究^{*}

张利芬^{1,3}, 杨先贵^{1,2}, 张华^{1,2}, 姚洁^{1,2}, 王公应^{1,2}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041; 2. 中国科学院成都有机化学有限公司, 成都 610041; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用熔融酯交换法, 以双酚 S(BPS) 及 4,4'-二羟基二苯硫醚、双酚 A(BPA)、碳酸二苯酯(DPC) 为原料合成主链含 S 的聚碳酸酯(PC)。考察了碱金属的乙酸类化合物及有机胺类化合物的催化作用, 结果显示, 乙酸钠的催化效果较好, 采用碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钠为催化剂时, 其催化效果与乙酸钠相差不大, 催化剂与 BPA 反应生成的钠盐可能真正起催化作用, 其中以碳酸钠为催化剂时所得 PC 的透明性最好。当 BPS, BPA 与 DPC 的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08 时, 得到数均分子量(M_n) 为 24 748、重均分子量(M_w) 为 50 033、多分散系数(PDI) 为 2.02 的 PC。随着 BPS 用量的增加, 难以获得高分子量 PC, 进一步考察了 4,4'-二羟基二苯硫醚对合成 PC 的影响, 结果发现, 与 BPS 相比, 4,4'-二羟基二苯硫醚的反应活性较好, 当其加入量较多甚至全部取代 BPA 时, 仍能得到分子量较高的 PC。

关键词: 聚碳酸酯; 双酚 S; 4,4'-二羟基二苯硫醚; 熔融酯交换

中图分类号: TQ323.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)04-0001-06

Study on Preparing Sulfur-Containing Bisphenol A Polycarbonate

Zhang Lifan^{1,3}, Yang Xiangui^{1,2}, Zhang Hua^{1,2}, Yao Jie^{1,2}, Wang Gongying^{1,2}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract : Sulfur-containing polycarbonate was synthesized by melt transesterification of bisphenol S (BPS), 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide, bisphenol A(BPA) and diphenyl carbonate(DPC). Different catalysts, i.e. alkali metal acetate compounds and organic amine compounds were mainly investigated, in which sodium acetate performed the best catalytic effect. Meanwhile, a series of other sodium salt, i.e. sodium carbonate, sodium methoxide and sodium hydroxide were also studied. The catalytic effect of these sodium salt were similar to sodium acetate, which might be attributed by the reason that a intermediate sodium salt formed by the reaction of catalyst with BPA played a real catalytic role in the reaction. Due to a better transparent properties performed when using sodium carbonate as catalyst, the process condition were investigated using sodium carbonate with the amount of substance ratio of BPS, BPA and DPC being 0.1 : 0.9 : 1.08, and the polycarbonate with number-average molecular weight (M_n) of 24 748, weight-average molecular weight (M_w) of 50 033, polydispersity (PDI) of 2.02 is obtained. Besides, when the content of BPS is increased, it is unavailable to get high molecular weight of PC, so 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide was explored in this melt transesterification copolymerization. Compared to BPS, 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide displays higher reactivity, a high molecular weight is also obtained when the addition amount is much more or completely replacing BPA.

Keywords : polycarbonate ; bisphenol S ; 4,4'-dihydroxydiphenyl sulfide ; melt transesterification

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,具有突出的韧性、尺寸稳定性、较好的耐热性能、优异的电绝缘性、良好的透明性和耐老化性能。由于PC的优良性能,使其在机械、电子电器、汽车制造、建筑等行业获得了广泛的应用,其中阻燃级PC占有的比重越来越大。PC本身具有自熄性,其阻燃性能达到UL94 V-2级,极限氧指数为21%~24%。虽然PC的阻燃性能优于普通塑料,但仍

难以满足许多阻燃要求较高的场合,且PC燃烧时滴落的热熔体易引燃附近的材料,从而在一定程度上限制了它的应用,为此需要改善PC的阻燃性能。

* 十二五国家科技支撑计划(2013BAC11B05),四川省青年科技创新研究团队专项计划(2013TD0010),四川省科技支撑计划(2014GZ0190)

联系人: 杨先贵,研究员,主要从事催化化学与催化新工艺、精细化工方面的研究

收稿日期: 2015-01-22

目前对 PC 阻燃改性有添加型阻燃改性和反应型阻燃改性两种。由于添加型阻燃剂与聚合物基体之间存在着或多或少的不相容,在加工过程中会伴随溢出、分解等现象而影响产品的性质。而反应型阻燃剂是通过共聚的方式将阻燃元素 (Br, Cl, S, P, Si 等) 直接引入聚合物主链或侧链中^[1-4],不仅能达到提高阻燃性的效果,还能够克服添加型阻燃剂从聚合物表面迁移或挥发的缺点,除阻燃性能外,对聚合物的力学、光学等性能影响较小。能用于反应型阻燃改性 PC 的一般是含阻燃元素的双酚、酯基类化合物单体。S. Kratschmer 等^[5]采用 4,4'-联苯二酚 (DOD)、碳酸二苯酯 (DPC) 及双酚 A (BPA),通过熔融酯交换共聚合成了 PC,当 BPA, DOD 与 DPC 的物质的量之比为 0.5 : 0.5 : 1.06 时,得到特性黏度为 1.336 dL/g、透明的 PC 产品。

由于含 S 阻燃剂的阻燃效果较好,双酚 S (BPS) 类阻燃剂与 BPA 结构相似,添加 BPS 类阻燃剂合成的阻燃 PC 与普通 PC 具有一样的结构,在提高 PC 阻燃性能的同时,对 PC 的力学性能、透明性等其它性能可能影响较小。R. A. Bruckdorfer 等^[6]通过光气法将一些含 S 活性单体共聚到 PC 的链上,然而由于光气法使用大量剧毒的光气和有毒易挥发的 CH_2Cl_2 ,目前处于限制发展状态。Liaw Der-Jang 等^[7]首先对 BPS 进行了不同的预处理,得到一系列 BPS 的衍生物,然后在乙酸锌的催化作用下,分别与 DPC 熔融共聚制备了一系列的 PC,但所得 PC 的分子量均不高,且特性黏度最高的仅为 0.29 dL/g。

张廷健等^[8]以 BPS, BPA 和 DPC 为原料,在 KOH 的催化作用下,通过熔融酯交换法共聚制备了阻燃 PC,当 BPS, BPA 与 DPC 的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08 时,所得 PC 的分子量较高且力学性能和热稳定性能均较好,阻燃级别达到 UL94 V-0 级,但透明性较差,且随着 BPS 配比的增加,PC 分子量迅速下降。为此,笔者进一步考察了适用于该反应的其它催化体系及 4,4'-二羟基二苯硫醚对合成 PC 的影响,所得 PC 产品的透明性较好,且发现与 BPS 相比,4,4'-二羟基二苯硫醚的反应活性较好,当其加入量较多甚至全部取代 BPA 时仍能得到分子量较高的 PC。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DPC : 重结晶后使用,重庆长风化工厂;

BPA 及无水乙酸钠、乙酸钾、甲醇钠: 分析纯,

成都市科龙化工试剂厂;

4,4'-二羟基二苯硫醚、BPS : 纯度为 98.0%,梯希爱 (上海) 化成工业发展有限公司;

二水乙酸锂: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水碳酸钠、氢氧化钠、二氯甲烷、三氯甲烷、四氢呋喃: 分析纯,广东光华科技股份有限公司;

氢氧化四甲基胺: 分析纯,25% 水溶液,国药集团化学试剂有限公司;

氢氧化四乙基胺: 分析纯,20% 水溶液,梯希爱 (东京) 化成工业发展有限公司;

氢氧化四丁基胺: 分析纯,20% 水溶液,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

凝胶渗透色谱仪: Waters 1515 型,美国 Waters 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet MX-1X 型,美国 Nicolet 仪器公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC Q200 型,美国 TA 仪器公司;

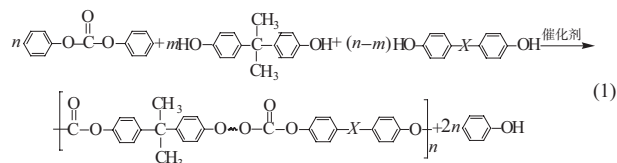
热重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 型,德国 Netzsch 公司;

乌氏黏度计: 1835 型,毛细管内径为 0.37 mm,上海紫一试剂厂;

紫外分光光度计: 722 型,上海菁华科技仪器有限公司。

1.3 PC 的合成

将含 S 单体 (BPS, 4,4'-二羟基二苯硫醚) 和 BPA, DPC 以及催化剂按一定比例加入到 50 mL 三颈圆底烧瓶中,用真空泵排出瓶内空气后,调节体系压力为 4 000 Pa,快速升温至 140℃,待反应物熔化后开启搅拌,全熔后升温至 150℃,维持 50 min,然后逐渐升温,每隔 10 min 升温 20℃,直到温度升至 210℃。在 210℃下维持 50 min 后,将体系的压力降至 130 Pa,然后快速升温至 240℃,反应 10 min 后,快速升温至 270℃,待观察到体系开始缩聚后反应 20 min,停止加热并将体系压力变为常压,得到的产品即为含 S 的 BPA 型 PC,反应方程式如式 (1) 所示,其中 X 为 $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$ 。



1.4 性能测试与表征

数均分子量 (M_n) 及重均分子量 (M_w) 测定: 采用凝胶渗透色谱仪测定。HR4E 型色谱柱, Breeze2 色谱工作站, 四氢呋喃为流动相, 以聚苯乙烯为标准样品, 柱温 30℃, 检测器温度 30℃, 流动相流速 0.55 mL/min, 其中, 多分散系数 $PDI=M_w/M_n$ 。

黏均分子量 (M_v) 测定: 精确配制一定浓度的 PC 的二氯甲烷溶液, 在 25℃ 恒温水浴环境下, 采用毛细管内径为 0.37 mm 的乌氏黏度计测量 PC 的 M_v 。

PC 外观质量测定: 采用紫外分光光度计测定。精确配制一定浓度的 PC 的三氯甲烷溶液, 在三基色光 (445, 555, 600 nm) 中, 通过测量 PC 的三氯甲烷溶液相对于参比物三氯甲烷溶液的透光率, 计算其透明度 (T) 和溶液色差 (ΔC)。

FTIR 分析: 采用 FTIR 仪测定。光谱范围为 400~4000 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

700℃ 下 PC 残炭率测定: 采用 TG 分析仪测定。升温速率为 10℃/min, 从室温扫描到 700℃, 高纯 N_2 为载气。

玻璃化转变温度 (T_g) 测定: 采用 DSC 仪测定。 N_2 氛围, 升温速率为 10℃/min, 从室温扫描到 400℃。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂对 PC 分子量和 PDI 的影响

当 BPS, BPA, DPC 及催化剂的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08 : 1.2×10^{-3} , 反应温度为 140~270℃, 反应压力为 100~4000 Pa, 缩聚反应时间为 20 min 时, 分别以碱金属的乙酸类化合物及有机胺类化合物作为催化剂制备 PC。不同催化剂所得 PC 的分子量及分子量分布结果见表 1。

表 1 不同催化剂对 PC 分子量和 PDI 的影响

催化剂	M_n	M_w	PDI
乙酸锂	12 847	24 597	1.91
乙酸钠	17 535	33 334	1.90
乙酸钾	15 593	32 753	2.10
氢氧化四甲基胺	8 366	20 187	2.41
氢氧化四乙基胺	10 260	19 841	1.93
氢氧化四丁基胺	13 430	26 717	1.99

由表 1 可以看出, 催化剂对最终产物 PC 的分子量和 PDI 均有一定的影响。当以碱金属的乙酸类化合物为催化剂时, 按所得 PC 的 M_n 大小排序依次为: 乙酸钠>乙酸钾>乙酸锂, 其中, 分别以乙酸锂和乙酸钠为催化剂时, 所得 PC 的 PDI 相差不大,

均在 1.90 左右, 以乙酸钾为催化剂时, 所得 PC 的 PDI 为 2.10, 分子量分布相对较宽; 当以有机胺类化合物为催化剂时, 按所得 PC 的 M_n 大小排序依次为: 氢氧化四丁基胺>氢氧化四乙基胺>氢氧化四甲基胺, 其中, 分别以氢氧化四丁基胺和氢氧化四乙基胺为催化剂时, 所得 PC 的 PDI 相差不大, PDI 均在 1.95 左右, 而以氢氧化四甲基胺为催化剂时, 所得 PC 的 PDI 为 2.41, 分子量分布较宽。与有机胺类化合物作为催化剂时所得 PC 相比, 以碱金属的乙酸类化合物为催化剂时, 所制备的 PC 的分子量整体较高。由此可见, 催化剂的催化活性顺序依次为: 乙酸钠>乙酸钾>乙酸锂; 氢氧化四丁基胺>氢氧化四乙基胺>氢氧化四甲基胺, 其中, 以乙酸钠的催化效果为最好, 所制备的 PC 的 M_n 为 17 535, M_w 为 33 334, PDI 为 1.90。进一步考察碳酸钠、甲醇钠和氢氧化钠等含钠的碱性化合物对制备的 PC 的影响, 结果见表 2。

表 2 不同含钠的碱性化合物催化剂对 PC 的分子量及 PDI, ΔC 和 T 的影响

催化剂	M_n	M_w	PDI	$\Delta C/\%$	$T/\%$
乙酸钠	17 535	33 334	1.90	11.6	24.74
碳酸钠	15 696	33 875	2.16	8.5	76.72
甲醇钠	14 536	28 367	1.95	11.2	59.27
氢氧化钠	15 178	30 638	2.01	12.8	35.89

由表 2 可以看出, 碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钠、乙酸钠分别单独用于催化该反应时, 所得 PC 的分子量相差不大, M_n 相差均在 3 000 以内; 按所得 PC 的色差和透明度依次排序为: 碳酸钠>甲醇钠>氢氧化钠>乙酸钠, 其中以碳酸钠为催化剂时所得 PC 的色差最小, 为 8.5%, 且透明度最好, 为 76.72%; 按 PDI 大小依次排序为: 碳酸钠>氢氧化钠>甲醇钠>乙酸钠, 其中, 以碳酸钠为催化剂时, PDI 为 2.16, 虽然以乙酸钠为催化剂时, 所得 PC 的 PDI 最好, 为 1.90, 但 PC 的色差和透明度均较差。综合以上考虑, 碳酸钠的催化效果最好, 同时也说明碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钠、乙酸钠的催化活性相差不大, 这可能是由于乙酸钠、碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钠等分别与 BPA 反应生成乙酸、碳酸、甲醇、水等和双酚钠盐, 乙酸、碳酸、甲醇、水等均为易挥发物质, 很容易在反应过程中脱离反应体系, 而双酚钠盐可能真正起催化作用。

2.2 反应条件对 PC 的 M_v 的影响

(1) 催化剂用量对 PC 的 M_v 的影响。

以碳酸钠为催化剂, 当 BPS, BPA 与 DPC 的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08, 反应温度为 140~

270℃,反应压力为 100~4 000 Pa,缩聚反应时间为 20 min 时,考察碳酸钠用量对 PC 的 M_v 的影响,结果如图 1 所示。

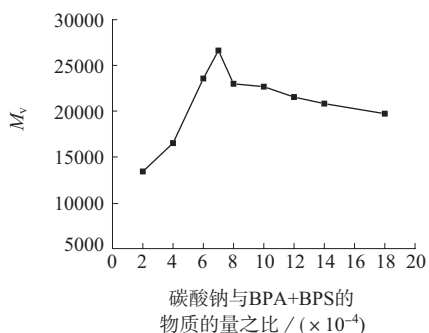


图1 碳酸钠用量对 PC 的 M_v 的影响

由图 1 可以看出,碳酸钠用量对 PC 的 M_v 的影响较大,当碳酸钠与 BPA+BPS 的物质的量之比小于 7×10^{-4} 时,随着催化剂用量的增加,PC 的 M_v 逐渐增大;当碳酸钠与 BPA+BPS 的物质的量之比为 7×10^{-4} 时,PC 的 M_v 最大,为 26 621;当碳酸钠与 BPA+BPS 的物质的量之比大于 7×10^{-4} 时,随着催化剂用量的增加,PC 的 M_v 呈减小的趋势。催化剂的用量过低,其反应速率较慢,影响最终产物 PC 的分子量,而催化剂用量较高,使得 PC 的降解反应速率提高,影响 PC 的最终性能。因此,保证适宜的碳酸钠用量,对得到较高分子量的 PC 很有必要,碳酸钠与 BPA+BPS 的物质的量之比为 7×10^{-4} 时较合适。

(2) 缩聚反应温度对 PC 的 M_v 的影响。

缩聚反应阶段是合成 PC 的最终阶段,决定着 PC 的分子量、透光性等性能。当 BPS, BPA, DPC 与碳酸钠的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08 : 7×10^{-4} ,反应压力为 100~4 000 Pa,缩聚反应时间为 20 min 时,考察缩聚反应温度对 PC 的 M_v 的影响,结果如图 2 所示。

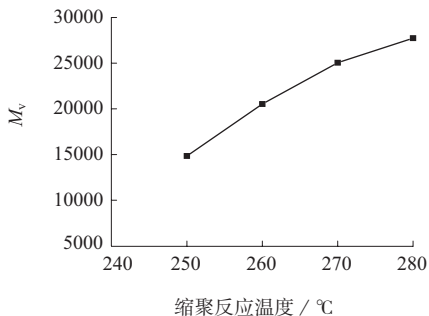


图2 缩聚反应温度对 PC 的 M_v 的影响

由图 2 可知,在缩聚反应阶段,PC 的 M_v 随着缩聚反应温度的上升而增加,当温度到达 270℃时,

所得 PC 的 M_v 为 25 050,已经能够满足生产要求,且由于缩聚反应阶段温度太高会使支化、交联等副反应增加,影响 PC 的力学、加工性能,一般缩聚反应阶段的温度不宜超过 280℃。综合以上考虑,本反应体系缩聚反应阶段温度设置为 270℃。

(3) 缩聚反应时间对 PC 的 M_v 的影响。

在考察催化剂用量、缩聚反应温度对 PC 的 M_v 的影响基础上,考察缩聚反应时间对 PC 的 M_v 的影响。当 BPS, BPA, DPC 与碳酸钠的物质的量之比为 0.1 : 0.9 : 1.08 : 7×10^{-4} ,反应温度为 140~270℃,反应压力为 100~4 000 Pa 时,缩聚反应时间对 PC 的 M_v 的影响如图 3 所示。

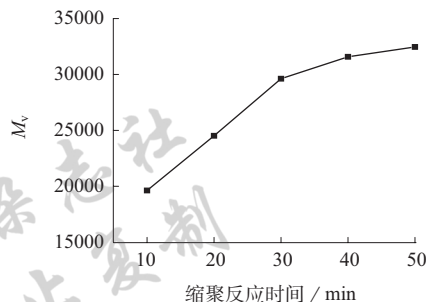


图3 缩聚反应时间对 PC 的 M_v 的影响

由图 3 可以看出,PC 的 M_v 随着缩聚反应时间的增加而增大,但当缩聚反应时间达到 40 min 以后, M_v 的增加趋缓。当缩聚反应时间为 30 min 时,所得 PC 的 M_v 为 29 622,可满足生产要求。

2.3 BPS 与 BPA 的物质的量之比对 PC 的影响

当 BPS+BPA, DPC 与碳酸钠的物质的量之比为 1 : 1.08 : 7×10^{-4} ,反应温度为 140~270℃,反应压力为 100~4 000 Pa,缩聚反应时间为 30 min 时,BPS 与 BPA 的物质的量之比对 PC 分子量和 PDI 的影响见表 3。

表 3 BPS 与 BPA 的物质的量之比对 PC 分子量和 PDI 的影响

BPS 与 BPA 物质的量之比	S 的理论质量分数 / %	M_n	M_w	PDI
10 : 90	1.18	24 748	50 033	2.02
15 : 85	1.76	18 653	36 374	1.95
20 : 80	2.33	12 084	22 179	1.95
30 : 70	3.47	8 651	16 281	1.88
50 : 50	5.69	4 598	5 861	1.27
100 : 0	10.96	3 162	3 334	1.05

由表 3 可以看出,随着 BPS 与 BPA 物质的量之比的增加,PC 的 M_n , M_w 和 PDI 均逐渐下降,当 BPS 与 BPA 的物质的量之比增加至 30 : 70 以上时,BPS 与 BPA 共聚的 PC 的 M_n 已经降至 10 000 以下,当完全使用 BPS 合成时,虽然所得 PC 的 PDI 较小,为 1.05,但 PC 的 M_n 仅为 3 162,这是由于 BPS 中砒

基具有吸电子作用,降低了酚羟基氧原子的亲核性,造成反应活性降低,分子链增长的难度加大,而分子量是影响聚合物力学强度的重要因素,分子量的降低,会引起PC的力学性能如冲击强度和拉伸强度的下降^[8-9]。

2.4 二羟基二苯硫醚、BPA合成PC

由于增加BPS与BPA物质的量之比难以获得 M_n 高于20 000的PC,BPS中的砜基具有吸电子作用,而BPA结构中的丙基具有供电子作用,使得BPS与BPA中酚羟基的亲核反应活性不同,造成反应不平衡,阻碍分子链的增长,故采用4,4'-二羟基二苯硫醚中吸电子能力较弱的硫醚键替代BPS中的砜键,相对增加了酚羟基的亲核性能。当4,4'-二羟基二苯硫醚+BPA,DPC与碳酸钠的物质的量之比为1:1.08:7×10⁻⁴,反应温度为140~270℃,反应压力为100~4 000 Pa,缩聚反应时间为30 min时,4,4'-二羟基二苯硫醚与BPA物质的量之比对合成PC的影响结果见表4,当4,4'-二羟基二苯硫醚全部取代BPA与DPC反应时,所得4,4'-二羟基二苯硫醚型PC的DSC曲线和FTIR谱图分别如图4和图5所示。

表4 二羟基二苯硫醚与BPA合成PC的分子量、PDI及热性能

4,4'-二羟基二苯硫醚与BPA物质的量之比	S的理论质量分数/%	M_n	M_w	PDI	700℃时的残炭率/%	$T_g/℃$
10:90	1.19	28 790	57 000	1.98	23.13	146.96
50:50	6.04	29 738	58 828	1.98	27.37	132.09
80:20	9.77	30 074	69 402	2.31	29.26	117.11
100:0	12.31	不溶于常见有机溶剂			35.38	102.43

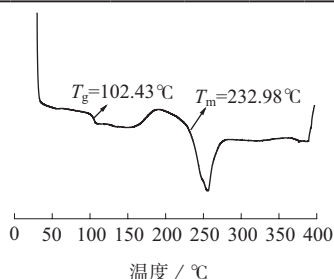


图4 二羟基二苯硫醚型PC的DSC曲线

由表4可知,随着4,4'-二羟基二苯硫醚与BPA物质的量之比的增加,PC的分子量整体变化不大,当4,4'-二羟基二苯硫醚与BPA物质的量之比增加至80:20时,仍能得到分子量较高的PC,其 M_n 为30 074, M_w 为69 402,但所得PC的PDI为2.31,分子量分布较宽。随着4,4'-二羟基二苯硫醚与BPA物质的量之比的增加, T_g 逐渐降低,700℃

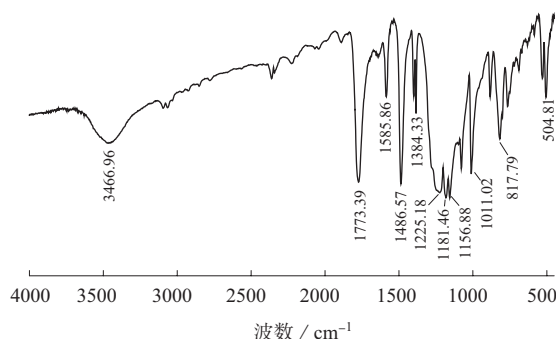


图5 二羟基二苯硫醚型PC的FTIR谱图

时的残炭率逐渐升高。当4,4'-二羟基二苯硫醚全部取代BPA与DPC反应时,PC的性质变化较大,产物不溶于常见有机溶剂,如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺等,并产生一定的结晶,其 T_g 为102.43℃,熔点(T_m)为232.98℃(见图4),700℃下的残炭率为35.38%。由上述结果可知,相对于BPS,4,4'-二羟基二苯硫醚的反应活性较高,与BPA的活性差别不大,能够用4,4'-二羟基二苯硫醚与DPC进行酯交换合成含S的PC,其FTIR谱图(见图5)与PC的典型特征谱图相比,除无甲基(—CH₃)伸缩振动的特征吸收峰外,其它基本一致,因而可以确定其主链是含有PC酯基与苯环的线性结构。

3 结论

(1) 碱金属的乙酸类化合物、有机胺类化合物对BPS,BPA与DPC熔融共聚制备PC都有一定的催化效果,其中乙酸钠的催化效果最好,碳酸钠、甲醇钠、氢氧化钠等其它钠的碱性化合物与乙酸钠的催化效果相差不大,催化剂与BPA反应生成的钠盐可能真正起催化作用,其中以碳酸钠为催化剂时所得PC的透明性最好。

(2) 当BPS,BPA与DPC的物质的量之比为0.1:0.9:1.08时,以碳酸钠为催化剂,考察了催化剂用量、缩聚反应温度、缩聚反应时间等工艺条件对PC的影响,最佳工艺条件为:碳酸钠与BPA+BPS的物质的量之比为7×10⁻⁴,缩聚反应温度为270℃,缩聚反应时间为30 min,所得PC的 M_n 为24 748, M_w 为50 033,PDI为2.02。

(3) 随着BPS配比的增加,PC的分子量逐渐下降,难以获得 M_n 高于20 000的PC,进一步考察4,4'-二羟基二苯硫醚对合成PC的影响发现,相对于BPS,4,4'-二羟基二苯硫醚的反应活性相对较好,当其加入量较多,甚至全部取代BPA时,仍能得到

分子量较高的 PC。

参考文献

- [1] Factor A, Orlando C M. Polycarbonates from 1,1-dichloro-2,2-bis (4-hydroxyphenyl)ethylene and bisphenol A:A highly flame-resistant family of engineering thermoplastics[J]. Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition, 1980, 18(2):579-592.
- [2] Liaw Der-jang, Chang Ping. Preparation and properties of flame-retardant polycarbonates and copolycarbonates from 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol AF and bisphenol A[J]. Polymer, 1997, 38(22):5 545-5 550.
- [3] Wang Chunshan, Shieh J Y. Synthesis and flame retardancy of phosphorus containing polycarbonate[J]. Journal of Polymer Research, 1999, 6(3):149-154.
- [4] 唐旭东,陈晓婷,张明珠,等. 新型含磷双酚 A 型共聚碳酸酯的合成与表征 [J]. 应用化学, 2005, 22(12):1 360-1 362.
Tang Xudong, Chen Xiaoting, Zhang Mingzhu, et al. Synthesis and characterization of a phosphorus-containing polycarbonate with bisphenol-A moiety[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(12):1 360-1 362.
- [5] Kratschmer S, Bunzel L, Deml H. Preparation of copoly-carbonates:US, 6753405B2[P]. 2004-06-22.
- [6] Bruckdorfer R A, Jackson L. Flame retardant copolycarbonates:US, 4195156[P]. 1980-03-25.
- [7] Liaw Der-Jang, Chang Pin. Synthesis and Characterization of Polycarbonates Based on Bisphenol S by Melt Transesterification[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 1997, 35(12):2 453-2 460.
- [8] 张廷健,杨先贵,王公应,等. 双酚 S 和双酚 A 与碳酸二苯酯共聚合成阻燃性聚碳酸酯 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(4):22-25.
Zhang Tingjian, Yang Xiangui, Wang Gongying, et al. Synthesis of flame retardant polycarbonate by melt transesterification copolymerization of bisphenol S, bisphenol A with diphenyl carbonate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(4):22-25.
- [9] Liaw Der-Jang, Chang Ping. Synthesis and characterization of aromatic and brominated aromatic polycarbonates by two-phase phasetransfer-catalyzed polycondensation of bisphenols with trichloromethyl chloroformate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(2):195-204.

巴斯夫塑料科技创新设计将在 2015 国际橡塑展上亮相

巴斯夫将与“CHINAPLAS 2015 国际橡塑展”(第二十九届中国国际塑料橡胶工业展览会)联手于展会期间打造名为“设计 x 创新”的同期活动,成为展览会的一大亮点。活动聚焦在塑料科技如何助力设计以加快产品的革新,帮助企业应对不断变化的市场趋势,包括回应可持续发展的需求及激烈的市场竞争,以及加快产品推出市场所需的时间等。

“设计 x 创新”包括创新科技产品展示、为行业专家而设的公开论坛及体验式活动,让观众深入了解塑料科技在设计上的各种可能性。活动从轻量化、新外观设计、新材料应用等方面探讨创新与设计如何互动,以促进节能环保、满足个性时尚,提升产品性能和用户体验,从而增加与与会者的交流,激发各行业的创意灵感。

巴斯夫特性材料业务部高级副总裁鲍磊伟先生表示,多年来,他们与来自不同行业的客户合作,一起开发创新解决方案。他们希望能提供创新的塑料解决方案,以帮助客户实现其产品设计。巴斯夫将于“设计 x 创新”中展示一系统创新产品及与产品设计师及行业专家一同分享在产品上的经验,为与会者带来更多刺激和新的突破。(代芳)

我国树脂原料乙烯发展趋势分析

尽管产能不断增加(包括煤化工项目),但我国乙烯的对外依存度居高不下,达到 51%。合成树脂对外依存度为 28%。

我国 2014 年乙烯产量 1 704.4 万 t,增长 7.6%;合成树

脂产量 6 950.7 万 t,增长 10.3%。乙烯当量净进口量 1 860 万 t,增长 2.6%;合成树脂进口 3 215.3 万 t,增长 2.9%。在这一年中,乙烯建成产能 80 万 t,在建产能 100 万 t。煤制烯烃产能 453 万 t(含外购甲醇制烯烃 107 万 t),增长 78.3%;产量 236.6 万 t,增长 31.4%。

一方面高端产品仍然严重依赖进口,另一方面大宗初级产品需求放缓,导致合成树脂主营业务利润下降 16.5%,至 266.2 亿元,利润率仅为 3.1%。

乙烯差异化产品和中高端产品比例相对较低,下游高附加值的聚乙烯专用料、乙烯-乙酸乙烯酯(EVAC)、乙丙橡胶等高端产品供应不足,市场开发重视不够。

工信部原材料司计划在 2015 年加强规划战略引领,编制“十三五”石化化工行业发展规划,优化乙烯、对二甲苯(PX)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)等重点产业布局,引导现代煤化工产业有序稳定发展。在化工行业落实“一带一路”、京津冀协同发展、长江经济带等战略,培育新的竞争优势和增长点。

同时还将指导有实力的企业大规模走出去,培育煤化工等境外基地,提高资源能源保障能力,提升资源国深加工能力。

另外也将推动与下游产业密切合作。扩大水性涂料、聚氯乙烯、聚氨酯保温材料等在绿色建筑中的应用;大力发展电子化学品,并扩大工程塑料、高性能纤维及复合材料等在高端装备中的应用。

预计 2015 年石化产业将保持平稳发展,乙烯产量略有增长,约 1 800 万 t。(工程塑料网)