

异山梨醇型聚碳酸酯的制备方法 及性能调控研究进展

杨黠凤^{1,2}, 龙鑫¹, 李建国¹, 王庆印¹, 王公应^{1,2*}, 周光远^{2,3}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所 手性药物及材料国家工程研究中心, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 双酚 A 型聚碳酸酯 (BPA-PC) 因双酚 A 具有不可再生和雌激素效应等问题, 导致其在食品包装等领域的应用受到限制。近年来, 异山梨醇 (IS) 作为生物基可再生单体、无毒无害, 是目前最有希望代替双酚 A 合成聚碳酸酯的关键原料, 用其合成的异山梨醇型聚碳酸酯 (IS-PC) 具有无毒及优异的光学性能、耐划伤性、热稳定性、生物降解性和生物相容性等, 已在包装、汽车、电子电器、生物医学等领域显示出良好的应用前景。该文对 IS-PC 的制备方法及性能调控进行了综述, 详细介绍了熔融酯交换法制备 IS-PC 的研究现状, 重点对调控 IS-PC 性能的方法进行了分类归纳, 并对 IS-PC 的研究方向进行了展望。

关键词: 异山梨醇; 异山梨醇型聚碳酸酯; 熔融酯交换法; 催化剂; 性能调控

中图分类号: TQ323.41 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 06-1161-09

Progress on preparation methods and performance regulation of isosorbide-based polycarbonates

YANG Xiaofeng^{1,2}, LONG Xin¹, LI Jianguo¹, WANG Qingyin¹,
WANG Gongying^{1,2*}, ZHOU Guangyuan^{2,3}

(1. National Engineering Research Center for Chiral Drugs and Materials, Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Bisphenol A-based polycarbonate (BPA-PC) has limited applications in food packaging and other fields due to the non-renewable and estrogenic effects of bisphenol A. In recent years, isosorbide (IS), a non-toxic and harmless bio-based renewable monomer, is regarded the most promising key raw material for replacing bisphenol A in the synthesis of polycarbonates. And the isosorbide-based polycarbonate (IS-PC) has shown good application prospects in packaging, automobiles, electronics, biomedicine and other fields due to its non-toxicity, excellent optical properties, scratch resistance, thermal stability, biodegradability and biocompatibility. Herein, the preparation methods and performance regulation of IS-PC were reviewed. The research status of IS-PC synthesized from melt transesterification was then introduced in detail. Finally, the regulation methods on the performance of IS-PC were summarized, and the future research directions were prospected.

Key words: isosorbide; isosorbide-based polycarbonates; melt-transesterification; catalysts; performance regulation

聚碳酸酯 (PC) 是指分子链中具有碳酸酯基团的高分子聚合物, 主要分为芳香族、直链脂肪族和

脂环族 3 种类型, 其中, 芳香族双酚 A 型聚碳酸酯 (BPA-PC) [1-2] 最早实现产业化, 产量和使用量均

收稿日期: 2023-07-05; 定用日期: 2023-08-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230544

基金项目: 中国科学院重点部署项目 (ZDRW-CN-2022-4)

作者简介: 杨黠凤 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 826853682@qq.com. 联系人: 王公应 (1963—), 男, 教授, E-mail: gywang@cioc.ac.cn.

居工程塑料首位。目前，BPA-PC 使用性能良好^[3]，在电子电器、建筑材料、汽车行业、医疗器械^[4]等领域都得到了广泛应用，但其所用原料双酚 A (BPA) 是一种内分泌干扰物，对人体生命安全存在一定的隐患^[5]。研究表明，BPA-PC 奶瓶老化或受热降解所释放的 BPA 会导致婴幼儿性早熟^[6]。此外，成年人如果长期接触 BPA，也可能出现神经功能紊乱、内分泌失调、免疫功能下降、心血管疾病等问题^[7]。因此，寻找一种无毒且满足可持续发展要求的原料，已成为合成聚碳酸酯的研究热点^[8]。

异山梨醇 (IS) 可以通过葡萄糖、纤维素直接转化而成^[9]，且来源于生物基可再生资源，绿色无毒，引起了国内外研究人员的广泛关注。IS 特殊的刚性结构(稠环呋喃环)被认为是最有希望代替 BPA 生产聚碳酸酯的单体^[10]。

基于此，本文综述了现有异山梨醇型聚碳酸酯 (IS-PC) 的制备方法，并重点阐述了熔融酯交换法中涉及的几种催化剂对合成 IS-PC 的影响，最后对 IS-PC 的研究方向进行了展望。

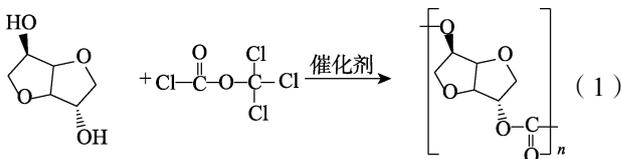
1 异山梨醇型聚碳酸酯的制备方法

IS-PC 具有无毒及优异的光学性能、耐划伤性和热稳定性^[11]、生物降解性、生物相容性，已在包装、汽车、电子电器、生物医学等领域具有广阔的应用前景。目前，IS-PC 的制备主要采用光气 (双光气或三光气) 法、活化羟基法和熔融酯交换法^[12]。

1.1 光气法

光气法是以光气为羰基化原料，在室温下可以快速制备聚碳酸酯的工艺方法。因其反应温度较低、副反应少，且可通过封端剂的加入来调节相对分子质量 (简称分子量，下同) 的大小，常用来制备高分子量的聚碳酸酯。因此，20 世纪 70 年代，世界各地兴建的 BPA-PC 装置几乎全采用光气法。但 IS

的高亲水性导致其很难迁移到有机相，使用传统的光气界面缩聚法对制备 IS-PC 不理想^[11]，双光气法制备 IS-PC 的反应如式 (1) 所示。



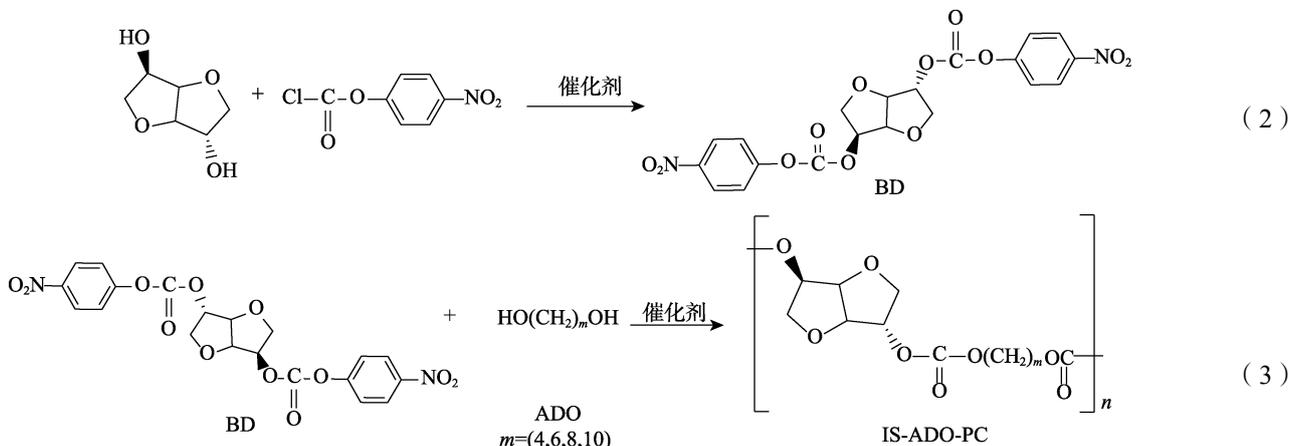
CHATTI 等^[13]探究了双光气和 IS 物质的量比及滴加方式对制备 IS-PC 的影响。结果表明，当 $n(\text{IS}) : n(\text{双光气}) = 1 : 1.05$ 时，以吡啶为催化剂逐滴加到含有异山梨醇和双光气的二噁烷溶液中，得到重均分子量 (M_w) 为 30000、色泽较浅的 IS-PC，因形成大量环状结构的聚合链，影响了分子量的进一步增长；当 $n(\text{IS}) : n(\text{双光气}) = 1 : 1.2$ 时，把双光气逐滴加到含有异山梨醇和吡啶的二噁烷溶液中，得到 M_w 为 50000、色泽较深的 IS-PC，主要以线型聚合链为主。研究发现，吡啶会使双光气分解生成光气并进一步分解，导致 IS-PC 颜色加深。

NOORDOVER 等^[14]以异山梨醇为原料，三光气羰基化原料、吡啶为催化剂、1,4-二噁烷和二氯甲烷为混合溶剂，在室温下反应 20 h 后，经甲醇洗脱、真空干燥后成功获得玻璃化转变温度 (T_g) 为 134.8 °C 及 M_w 为 6100 的 IS-PC。研究发现，由于 T_g 过高、分子量太低，导致材料加工性能差，难以实现工业化应用。

虽然用双光气、三光气可以制备 IS-PC，但它们存在剧毒、工艺过程使用大量二噁烷、三废量大且处理成本高等问题，目前该方法已基本被淘汰。

1.2 活化羟基法

IS 仲羟基的反应活性低是制备高分子量 IS-PC 的主要难题之一^[15]。因此，为制备高分子量 IS-PC，研究人员采用较高反应活性的取代基替换异山梨醇中的低活性羟基，反应过程如式 (2) ~ (3) 所示。



YOKOE 等^[16]把对硝基氯甲酸苯酯缓慢滴加到含有异山梨醇的氯仿溶液中，室温下搅拌 24 h，并

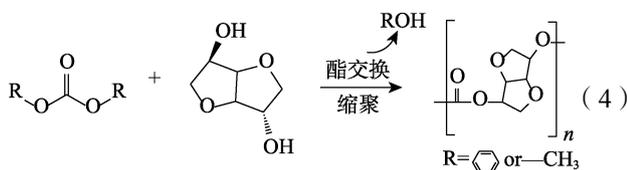
通过多种纯化方法，得到对硝基苯异山梨醇酯 (BD)。然后，以 BD、乙二醇等脂肪族二元醇

(ADO)为反应单体, 环丁砜为溶剂, 吡啶及 *N,N*-二异丙基乙胺为催化剂, 在 N_2 氛围下, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 24 h, 得到 M_w 为 41328 的共聚 IS-ADO-PC。

由此看出, 活化羟基法虽可以合成 IS-ADO-PC, 但这类方法需对异山梨醇衍生物进行多步纯化, 如重结晶、柱层析法、减压蒸馏等, 其工艺流程长, 工业化生产不具备竞争力而被舍弃。

1.3 熔融酯交换法

熔融酯交换法具有制备工艺简单、绿色环保、原料易得、不使用有毒溶剂、产物收率较高等优点^[17], 成为 IS-PC 制备技术的发展方向。目前, 研究人员常以 IS 和碳酸二苯酯 (DPC) 或碳酸二甲酯 (DMC) 为原料来制备 IS-PC, 其反应式如式 (4) 所示^[18]。该方法可以通过回收副产物苯酚或甲醇制备 DPC 或 DMC, 实现苯酚或甲醇的循环利用。



然而, IS 易潮解、空间位阻较大、且其内羟基易与另一个呋喃环中的氧形成分子内氢键而造成内外羟基活性差异大, 使其熔融酯交换法制备 IS-PC 还存在一些挑战, 目前基本上处于实验室研究阶段。因此, 业内学者们积极探究催化剂种类及结构、引入第三改性单体, 以提高熔融酯交换法合成 IS-PC 的性能。

2 IS-PC 的性能调控

尽管 IS-PC 具有优异的性能, 但本身含有呋喃环结构, 使其分子间具有较强的作用力, 导致其韧性差, 熔体黏度较大、难以加工成型, 阻碍了 IS-PC 的开发与应用。因此, 调控 IS-PC 的综合性能, 以满足其在不同领域中的应用, 是目前亟待解决的问题。然而, IS-PC 作为近几年才引起学者重视的新材料, 目前涉及对 IS-PC 性能影响因素的有关论文和综述还鲜有报道。因此, 本文将介绍影响 IS-PC 性能的主要因素和对 IS-PC 性能进行调控的方法。

2.1 催化剂调控 IS-PC 的相对分子质量

聚合物的分子量在聚合物的合成和应用中都非常重要。IS-PC 的大多数重要性能都与分子量有直接的联系, 且随着分子量而显著变化。而催化剂作为熔融酯交换制备 IS-PC 的关键技术, 它的种类、活性、用量和稳定性会直接影响到聚合物分子量的高低^[19]。李秀峥等^[20]研究发现, 在熔融酯交换法中多用离子液体、固体碱作为催化剂可制备出高分子

量、高性能的 IS-PC。

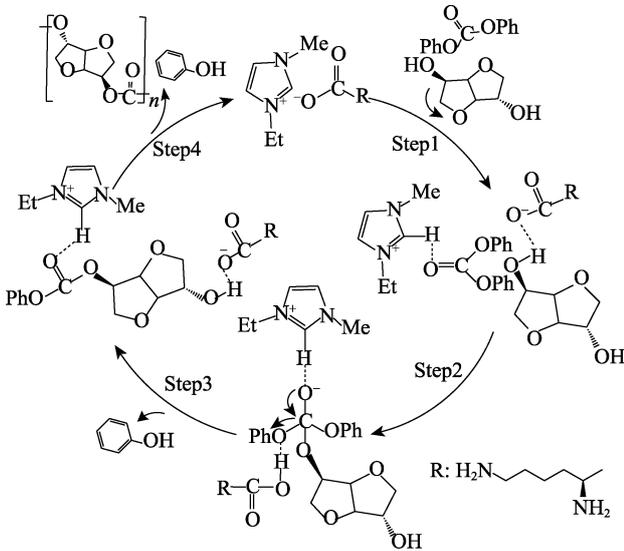
2.1.1 离子液体催化剂

离子液体作为一种均相催化剂, 具有优异的可调控性、温和的催化过程和合成产物纯度较高等优点已广泛应用在医疗及电子材料方面^[20]。SUN 等^[21]合成了一系列含氮季铵盐离子液体, 用于催化 DPC 与 IS 合成 IS-PC。结果表明, 四乙基咪唑酸铵离子液体 (TEAI) 虽然具有较高的催化活性, 能使 IS 转化率达到 92%, 但由于离子液体中阳离子的位阻太大, 难以活化 DPC 中的羰基氧, 造成 IS-PC 的 M_w 仅有 25600。此后, MA 等^[22]汲取前人设计离子液体的经验, 通过减少离子液体阳离子的空间位阻以及增强离子液体阴离子的亲核能力, 制备了一系列咪唑羧酸离子液体作为 IS 和 DPC 熔融酯交换反应制备 IS-PC 的催化剂。研究发现, 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体 ($[Bmim][CH_3CHOHCOO^-]$) 的催化效果较好, IS-PC 的 M_w 可达到 105800、 T_g 为 $174\text{ }^\circ\text{C}$ 。

ZHANG 等^[23-24]以 DPC 和 IS 为原料, 设计了一种四丁基磷鎓乙酸盐离子液体 ($[P_{4444}][CH_3COO^-]$), 其中氧负离子进攻 IS 分子内氢键, 平衡其内外羟基的活性, 得到了 M_w 为 66900、 T_g 为 $169\text{ }^\circ\text{C}$ 的 IS-PC。在此基础上, 羧酸阴离子也可以有效地活化 IS 中的羟基和 DPC 中的羰基。因此, 又制备了一系列含有羧酸阴离子和氢键供体基团的氨基酸离子液体, 作为合成 IS-PC 的催化剂, 并探究了氨基酸阴离子的酸碱性、空间位阻对其催化性能的影响, 发现空间位阻小且碱性及中性的羧酸阴离子的催化活性更高。最终, 以 1-乙基-3-甲基咪唑赖氨酸离子液体 ($[Emim][Lys]$) 为催化剂, 通过咪唑阳离子激活 DPC 上的羰基、赖氨酸阴离子激活 IS 的羟基, 使活化后 DPC 的羰基去进攻 IS 活化后的羟基, 通过连续去除苯酚形成聚合单元, 合成了 M_w 为 150000、 T_g 为 $174\text{ }^\circ\text{C}$ 的 IS-PC。其反应机理如图 1 所示。

QIAN 等^[25-27]以 DMC 和 IS 为原料合成了 IS-PC, 研究发现, DMC 和 IS 在酯交换反应阶段可能会得到如图 2 所示的 8 种产物, 其中, 经单羧甲基异山梨酯 (MC-1, MC-2) 得到的中间产物二羧甲基异山梨酯 (DC) 是熔融酯交换合成高分子量 IS-PC 的先决条件, 而离子液体的结构对 DC 的选择性有很大的影响。如以 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐离子液体 ($[Emim]Br$) 为催化剂, 溴离子不仅活化 IS 中的羟基, 还能作为亲核试剂去进攻 DMC 中的羰基碳; 同时咪唑离子因其较强的氢键供体能力也能激活 DMC 中的羰基。虽然离子液体中阴阳离子的协同催化机制促进了酯交换反应的进行, 获得了 M_w

为 52100 的 IS-PC，但该分子量并不能满足相关的应用要求。



Ph 为苯基；Me 为甲基；Et 为乙基

图 1 离子液体[Emim][Lys]催化 DPC 和 IS 制备 IS-PC 的反应机理^[24]

Fig. 1 Reaction mechanism of preparation of IS-PC from DPC and IS catalyzed by ionic liquid [Emim][Lys]^[24]

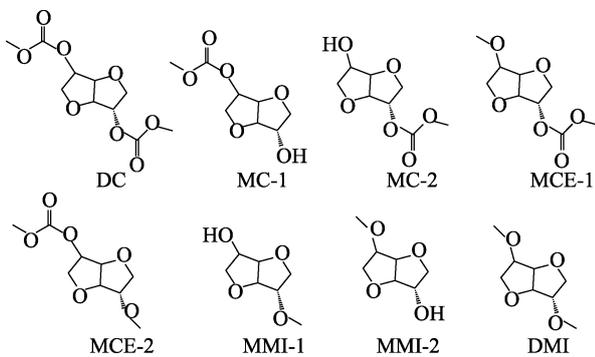


图 2 DMC 法在酯交换阶段的 8 种产物^[25]

Fig. 2 Eight products of DMC method in transesterification^[25]

YANG 等^[28]设计、合成了一系列双位点功能化离子液体催化剂，提高了 IS 中内羟基的反应活性和 DC 的选择性。研究发现，四甲基对苯二酚离子液体 ($[N_{2222}]_2[HQ]$) 催化 IS 和 DMC 合成 IS-PC 的效果较好，在酯交换反应温度 160 °C、反应时间 2 h、缩聚温度 250 °C、缩聚时间 3 h 的反应条件下，得到 IS-PC 的 M_w 可达 53600。WANG 等^[29]以双-(3-甲基-1-咪唑)-乙烯二溴化物 ($[C_2(min)_2][Br]_2$) 为催化剂，合成了 M_w 高达 98700 的 IS-PC，该催化剂阴阳离子的相互作用不仅成功激活了 DPC，而且平衡了 IS 的内外羟基之间的反应活性。FANG 等^[30]用天然氨基酸制备了一系列含有不同官能团的氨基酸离子液体，发现四甲基铵精氨酸盐 ($[N_{1111}][Arg]$) 离

子液体中的阴离子会与 IS 中的羟基及 DMC 中甲基氧中的氢和羰基氧形成多活化位点，合成了 M_w 为 39900、 T_g 为 157 °C 的 IS-PC。其反应机理如图 3 所示。

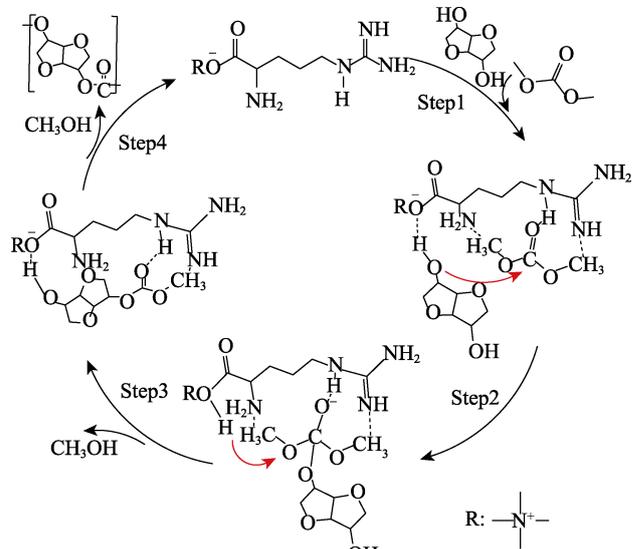


图 3 氨基酸离子液体催化 DMC 和 IS 制备 IS-PC 中的反应机理^[30]

Fig. 3 Reaction mechanism of preparation of IS-PC from DMC and IS catalyzed by amino acid ionic liquid^[30]

对上述用于制备 IS-PC 的离子液体催化剂总结如表 1 所示。由表 1 可知，在酯交换温度 150 °C、缩聚温度 240 °C 的反应条件下，以 DPC 为原料， 5×10^{-4} mol/mol_{IS} 的 [Emim][Lys] 为催化剂，制备得到了 M_w 为 150000、 T_g 为 174 °C 的 IS-PC，具有较好的应用前景。而由 DMC 和 IS 熔融酯交换所制备的 IS-PC 分子量与性能相对较低。这主要是因为 DMC 活性低、沸点低以及 IS 的羟基活性低。但以 DMC 为原料制备 IS-PC 的方法，具有流程短、生产成本低、环境友好等优点，随着催化技术和工艺的创新，其将成为具有应用前景和竞争力的 IS-PC 制备方法。

通过对离子液体催化剂的结构进行创新设计，可以大幅提升 IS-PC 的分子量。这是因为，离子液体催化剂的空间结构与反应活性之间存在构效关系，催化活性不仅与电负性、阴离子的碱度有关，还与阴阳离子的空间位阻、相互作用有关；离子液体阴阳离子活化位点越多，在酯交换阶段越容易得到高选择性、高收率的双边酯交换产物 DC，为合成高分子量 IS-PC 提供先决条件；离子液体中阴阳离子空间位阻越小、相互作用越弱，越有利于提高反应速率，具有阴阳离子协同作用的离子液体催化剂更易激活反应底物，有利于 IS-PC 的分子链增长，从而获得高分子量的 IS-PC。

表 1 离子液体催化剂总结
Table 1 Summary of ionic liquid catalysts

原料	催化剂	用量/(mol/mol _{IS})	反应条件	M_w	参考文献
DPC、IS	TEAL	5×10^{-4}	酯交换: 98 °C、10 h 缩聚: 240 °C、5 h	25600	[21]
DPC、IS	[Bmim][CH ₃ CHOHCOO]	5×10^{-4}	酯交换: 100 °C、5 h 缩聚: 240 °C、0.5 h	105800	[22]
DPC、IS	[P ₄₄₄₄][CH ₃ COO] ⁻	5×10^{-5}	酯交换: 98 °C、5 h 缩聚: 230 °C、0.5 h	66900	[23]
DPC、IS	[Emim][Lys]	5×10^{-5}	酯交换: 150 °C、0.5 h 缩聚: 240 °C、0.5 h	150000	[24]
DMC、IS	[Emim]Br	4.4×10^{-3}	酯交换: 98 °C、5 h 缩聚: 180 °C、1 h; 200 °C、1.5 h	52100	[27]
DMC、IS	[N ₂₂₂₂] ₂ [HQ]	1.14×10^{-3}	酯交换: 160 °C、2 h 缩聚: 250 °C、3 h	53600	[28]
DPC、IS	[C ₂ (min) ₂][Br] ₂	5×10^{-5}	酯交换: 140 °C、2 h 缩聚: 240 °C、1000 Pa	98700	[29]
DPC、IS	[N ₁₁₁₁][Arg]	1×10^{-3}	酯交换: 160 °C、4 h 缩聚: 270 °C、1 h	39900	[30]

但是, 离子液体催化剂碱性的强弱、用量等都会在缩聚过程中导致 IS-PC 的降解, 从而影响 IS-PC 的分子量。因此, 如何制备出酯交换和缩聚阶段都具有高催化活性的离子液体, 以获得高分子量的 IS-PC, 是后续研究的主要方向。

2.1.2 固体碱催化剂

固体碱催化剂能提高电子对和接受质子, 主要分为负载型固体碱催化剂和非负载型固体碱催化剂^[11], 具有成本较低, 易分离等特点, 在熔融酯交换中有广泛应用。沈陶等^[31]使用乙酰丙酮锂 (LiAcac) 为催化剂, 以 DPC 和 IS 为原料制备了 IS-PC。发现在 $n(\text{IS}) : n(\text{DPC})=1 : 1$ 、酯交换温度 110 °C、缩聚温度及压力分别为 210 °C、0.04 MPa 的条件下, 制备了 M_w 仅为 41800 的 IS-PC。李倩^[32]同样使用 LiAcac 为催化剂, 但以 DMC 和 IS 为原料, 合成了 M_w 为 46500、 T_g 为 167 °C 的 IS-PC。而且, 随着 IS-PC 分子量的增加, T_g 增大, 热力学性质也随之增强。

EO 等^[33]以 DPC 和 IS 为原料, 筛选了若干种固体碱催化剂, 发现 Cs_2CO_3 具有最佳的催化效果, 当 Cs_2CO_3 用量为 0.2 mg/L 时, 得到了 M_w 为 39500、 T_g 为 164 °C 的 IS-PC。IS-PC 的颜色与碳酸铯催化剂的用量以及 DPC 和 IS 的纯度有关, 碳酸铯用量较高、原料纯度较低时会使 IS-PC 颜色变黄。王田田等^[34]以 DPC 和 IS 为原料, 考察了乙酸锌、四乙基氢氧化铵 (TEAH)、氢氧化锂、磷酸二氢钾、乙酰丙酮钙、亚硫酸钠 6 种催化剂对制备 IS-PC 的影响。其中, 当 TEAH 用量为 4.75×10^{-4} mol/mol_{IS}、 $n(\text{IS}) : n(\text{DPC})=1 : 1$ 、缩聚温度为 245 °C 时, 得到 M_w 为 26226 的 IS-PC, 透明度良好且热稳定性高。

ZHANG 等^[35-36]研究了具有不同亲电能力的固体碱催化剂对 IS 内外羟基的激活顺序, 认为具有强亲电能力的金属离子能与 IS 的内羟基配合, 通过破坏 IS 结构中的分子内氢键来提高内羟基键的活性, 从而得到分子量和 T_g 均较高的 IS-PC, 如选用碱金属氯化物作为催化剂, 得到 M_w 为 51000 的 IS-PC。

SHEN 等^[37-38]为了改进常用固体碱催化剂在合成 IS-PC 时的局限性, 制备了不同 Ca/Si 原子比的负载型固体碱催化剂 (Ca/SBA-15), 并探究该催化剂对 DPC 和 IS 聚合反应的影响。研究发现, Ca/SBA-15 的催化活性主要受碱性位点数量和强度的影响, 强碱性位点会促进产物的 IS-PC 分解, 降低 IS-PC 的分子量; 基于以上研究, 制备了一系列负载型固体碱催化剂 (KF/MgO), 其中 20%-KF/MgO-500 °C (KF 的负载量为 20%, 煅烧温度为 500 °C) 的催化性能最佳, 制备的 IS-PC 的 M_w 高达 84200, T_g 为 173 °C; 通过表征发现, 强碱性位点倾向于促进酯交换反应, 而中强碱性位点倾向于促进缩聚反应。

陶国行等^[39]为了提高 DMC 一步法合成 IS-PC 的分子量, 采用两步法分别探究并优化了酯交换阶段和缩聚阶段的反应条件。在酯交换阶段, 以 Rb_2CO_3 为催化剂, 在 115 °C、 $n(\text{IS}) : n(\text{DMC})=1 : 14$ 的条件下反应 4 h, 待反应结束后抽滤分离, 去除酯交换催化剂, 得到单双边产物 (DC、MC-1、MC-2)。在缩聚阶段, 用 LiAcac 作催化剂, 在 225 °C 下缩聚 4 h, 经洗涤干燥后得到了 M_w 为 42551、 T_g 为 155.6 °C 的 IS-PC。

YANG 等^[40]也以 DMC 和 IS 为原料, 研究了催

化剂活性组分阴阳离子的性质对催化性能的影响。结果表明,易接受质子的阴离子更容易活化 IS,能够使 IS 的转化率显著提升,但催化活性太强也有可能促进甲基化副反应的发生。通过 ^1H NMR 测定和密度泛函理论(DFT)计算,进一步证明了阴阳离子间相互作用力较弱的催化剂在酯交换过程中比较有利于反应进行。最终,以叔丁醇钠 $[(\text{CH}_3)_3\text{CONa}]$ 为催化剂,IS-PC 的 M_w 由 46500 提高到 55100,反应时间由 12.0 h 缩短到 2.5 h。

上述用于制备 IS-PC 的固体碱催化剂总结见表 2。由表 2 可知,引入半径小、亲核能力强的阴离子,能够更好地平衡 IS 内外羟基键的活性,提高产物 IS-PC 分子量和 T_g 等性能。值得注意的是,强碱性位点虽然有利于酯交换反应的发生,但在缩聚过程中容易引起聚合物 IS-PC 解聚。因此,选择合适碱

度的固体碱催化剂,是熔融酯交换制备高分子量 IS-PC 的关键。

虽然通过调控离子液体能获得较高的催化活性,合成出高分子量的 IS-PC,但其作为一种均相催化剂,阴阳离子的滞留会导致 IS-PC 材料变黄、分子量下降等,限制了 IS-PC 在许多领域的应用,尤其是难以满足对产品透明性和美观度要求较高的应用领域。另外,使用离子液体催化剂制备 IS-PC 的过程需要使用有机溶剂,同时具有流程较长、成本较高等问题。因此,研究固体碱催化剂制备 IS-PC 更具有应用前景,进一步加强固体碱催化剂结构与性能的研究、设计制备新型固体碱催化剂、优化工艺条件、提升 IS-PC 的综合性能,以满足 IS-PC 在食品包装、光学、医疗器件及电子材料等方面的应用要求,也是后续研究开发的主要方向。

表 2 固体碱催化剂总结
Table 2 Summary of solid base catalysts

原料	催化剂	用量/(mol/mol _{IS})	反应条件	M_w	参考文献
DPC、IS	LiAcac	1.35×10^{-3}	酯交换: 110 °C、45 min 缩聚: 210 °C	41800	[31]
DPC、IS	Cs_2CO_3	2.1×10^{-3}	酯交换: 180 °C、0.5 h 缩聚: 220 °C、0.5 h 240 °C、1.0 h	39500	[33]
DPC、IS	TEAH	4.75×10^{-4}	酯交换: 220 °C、40 min 缩聚: 245 °C、30 min	26226	[34]
DPC、IS	LiCl	1.6×10^{-3}	酯交换: 160~220 °C、90 min 缩聚: 230~250 °C、60 min	51000	[36]
DPC、IS	负载型 KF/MgO	3×10^{-4}	酯交换: 200 °C、60 min 缩聚: 240 °C、30 min	84200	[38]
DMC、IS	Rb_2CO_3	1×10^{-3}	酯交换: 115 °C、4 h	42551	[39]
	LiAcac	2×10^{-3}	缩聚: 225 °C、4 h		
DMC、IS	$(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$	8×10^{-3}	酯交换: 120~140 °C、2 h 缩聚: 210 °C、0.5 h	55100	[40]

2.2 改性单体调控共聚 IS-PC 性能

IS-PC 虽然无毒无害、对环境友好,但在生产应用中存在结构刚性过强、易脆、耐热性较差^[41]等问题。为提高 IS-PC 的应用性能,必须对其进行性能调控,以拓展 IS-PC 的应用范围。IS-PC 的共聚改性多采用三元共聚,是一种有效调控 IS-PC 性能的手段。其中,IS 和 DPC/DMC 作为合成 IS-PC 的主要原料占比较多,是影响 IS-PC 的分子量大小的主要因素;适量引入第三单体能改善共聚 IS-PC 的应用性能,对满足不同应用场景的要求起到关键作用。目前,对 IS-PC 的性能调控主要集中在力学性能及热力学性能方面。

2.2.1 直链脂肪族二元醇调控 IS-PC 的力学性能

由于 IS 自身结构特点导致 IS-PC 存在韧性差、

T_g 高、难以加工成型等问题,限制了其在某些领域的应用。而直链脂肪族二元醇作为第三单体的引入,能增大呋喃环的间距,同时降低熔体黏度及熔融温度,在一定程度上提升了 IS-PC 的力学性能,改善其加工性能。陈柳等^[42]以 LiAcac 为催化剂,用几种直链脂肪族二醇(ADO)与 IS、DPC 通过熔融酯交换法,合成了一系列特性黏度为 48.3~85.7 mL/g 的无规共聚物 IS-ADO-PC,考察了 ADO 对 IS-ADO-PC 性能的影响。结果表明,随着 ADO 分子链中亚甲基数量的增加,IS-ADO-PC 的热稳定性逐渐提高,其中,以 1,8-辛二醇改性得到 IS-ADO-PC 的断裂伸长率可达 575.2%。

LI 等^[43]以 LiAcac 和 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (TSP-44) 为催

化剂,用 ADO 与 IS、DMC 通过两步熔融酯交换法,合成了一系列 M_w 在 48800~56100、多分散指数为 1.64~1.69 的无规共聚物 IS-ADO-PC,其反应过程如图 4 所示。动态热机械分析仪 (DMA) 的测定结果表明,ADO 的引入显著改变了 IS-PC 的力学性能;同时,随着线性二醇分子链中二醇亚甲基数的增加,不仅使无规共聚物 IS-ADO-PC 的韧性得以提升,而且热稳定性也随之提高。

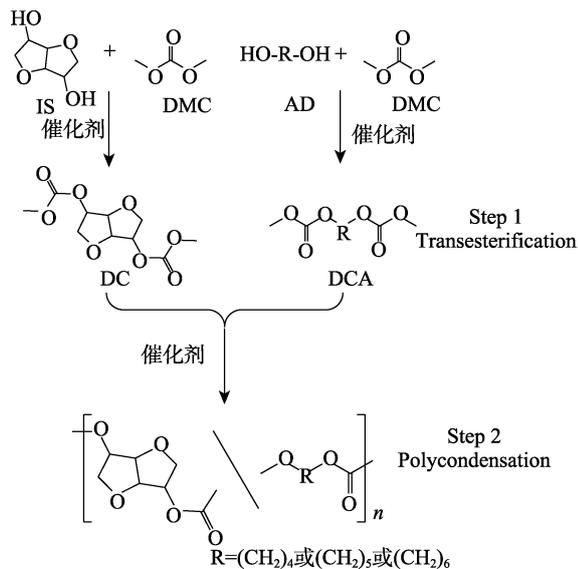


图 4 IS-ADO-PC 反应过程示意图^[43]

Fig. 4 Schematic diagram of reaction progress of IS-ADO-PC^[43]

LI 等^[44]以低聚乙二醇 (OEG) 为第三单体,其碳氧键比碳碳键的分子内旋容易,能更有效提高由 DPC 合成 IS-PC 的柔韧性及加工成型,成功地合成了 M_w 高达 94700~146200 的 IS-OEG-PC。研究发现,IS-OEG-PC 表现出优良的力学性能,其断裂伸长率平均值高达 160%,是 IS-PC 的 8 倍。

直链脂肪族二醇作为第三单体的引入可有效地改善 IS-PC 分子链长度和旋转性,从结构上显著提升了断裂伸长率,表现出最佳的力学性能。其中,不同亚甲基数的直链脂肪族二醇的引入在一定程度上可以调控 IS-PC 的力学性能和热稳定性,但引入含量过多的 ADO,也会使 IS-PC 的 T_g 和机械强度明显降低。

2.2.2 脂环族和芳香族二元醇调控 IS-PC 的热力学性能

为了避免因引入大量 ADO 造成 IS-PC 的机械强度及 T_g 明显降低等问题, FENG 等^[45]用 IS 和 DMC 酯交换反应生成的碳酸甲酯端低聚物 DCI 和 BD 与

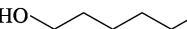
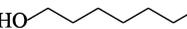
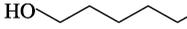
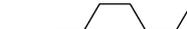
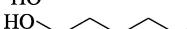
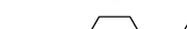
对苯二甲酸 (DMT) 酯交换反应生成的羟基封端低聚物 BHBT 进行缩聚。由于 BD 及 DMT 的存在,在一定程度上弥补了 IS 的低反应活性,最终得到了 M_w 为 51200~101600、 T_g 为 69~146 °C 的共聚碳酸酯 (IS-BT-PC)。研究发现,BD 的引入改善了 IS-PC 分子量和加工性能,而 DMT 的引入使其保持了 IS-PC 原有的刚性和 T_g 。

MA 等^[22]以 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)、ADO 作为第三单体,制备了 IS-CHDM-PC 和 IS-ADO-PC,探究了脂环族二醇或直链脂肪族二醇的引入对 IS-PC 性能的影响。研究表明,IS-CHDM-PC 比 IS-ADO-PC 的热稳定性更好,其 T_g 可达 109 °C。PARK 等^[46]以 CHDM、DPC、IS 为原料,研究了不同比例的 CHDM 对 IS-PC 结构和性能的影响。研究发现,随着 CHDM 占比的增大,IS-CHDM-PC 的 M_w 逐渐增大、断裂伸长率也随之提高,从脆性断裂逐渐转变为韧性断裂。当 $m(\text{IS}) : m(\text{CHDM})$ 为 70 : 30 时,IS-CHDM-PC 的 M_w 为 63800、 T_g 为 107 °C,其综合性能最好,具有 HB 级铅笔硬度,比传统的 BPA-PC 硬度还高。李鑫等^[47]以 IS、CHDM、DPC 为原料,TEAH 为催化剂,合成出无色透明、分子量较高的 IS-CHDM-PC。研究发现,IS 含量的增加可以提升 IS-CHDM-PC 的 T_g 和机械强度,但分子量和断裂伸长率有所降低,这与 PARK 等^[46]的研究结果一致。

脂环族和芳香族改性单体因其同时含有直链和环状结构,能有效地调控 IS-PC 的综合性能。其直链的引入可以有效地提高 IS-PC 的分子量及断裂伸长率;环状结构具有电子云分布稳定、不易受到外部电子干扰的特征,其引入可以调控 IS-PC 的热稳定性,改善由直链引入造成的 T_g 和机械强度降低的问题,从结构上提高材料的综合性能。

上述共聚 IS-PC 的性能总结如表 3 所示。从表 3 可以看出,直链脂肪族二醇 (不含醚键) 的引入能有效地提高 IS-PC 的断裂伸长率、柔韧性和加工能力,但会造成 T_g 和机械强度迅速降低;相比于直链脂肪族 (不含醚键),含醚键的直链脂肪族二醇、脂环族二醇或芳香族二醇可以调控 IS-PC 的综合性能。它们的引入虽然不会使 IS-PC 的拉伸性能得到大幅度提升,但也不会使其热力学性能明显下降。因此,如果能在芳香族二醇或脂环族二醇中引入醚键基团作为改性单体,同时调控其组成比例及优化工艺条件,制备出具备刚柔并济的性质及综合性能良好的共聚 IS-PC,是未来应研究的重点。

表 3 共聚 IS-PC 性能总结
Table 3 Summary of copolymers IS-PC performance

催化剂	共聚单体	化学式	M_w	$T_g/^\circ\text{C}$	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa
LiAcac ^[42]	直链脂肪族二醇		PI ₅₀ BC: —	62	67.6	61.2
			PI ₅₀ PC: —	53	123.9	57.3
			PI ₅₀ HC: —	44	270.3	53.0
			PI ₅₀ OC: —	37	575.2	59.5
LiAcac ^[43] TSP-44	直链脂肪族二醇		PBIC: 56100	70	—	—
			PPIC: 45200	48	—	—
	脂环族二醇		PHIC: 48800	46	—	—
			PCIC: 31500	88	—	—
[Bmim] [CH ₃ CHOHCOO] ^[44] [Bmim] [CH ₃ CHOHCOO] ^[22]	低聚乙二醇		PDIC: 94700	105	160	80
	直链脂肪族二醇 脂环族二醇		PBIC: 58800	68	—	—
			PHIC: 104500	52	—	—
			PGIC: 67500	62	—	—
GeO ₂ ^[46] DBTO TMAH	1,4-环己烷二甲醇		PCIC: 116100	109	—	—
			PI ₅₀ CC: 84300	81	10	68
TEAH ^[47]	1,4-环己烷二甲醇		CHDM-PIC-6: 23471	115	—	—

注: PI₅₀BC 为聚(异山梨醇-丁二醇)碳酸酯、PI₅₀PC 为聚(异山梨醇-戊二醇)碳酸酯、PI₅₀HC 为聚(异山梨醇-己二醇)碳酸酯、PI₅₀OC 为聚(异山梨醇-辛二醇)碳酸酯; PBIC 为聚(异山梨醇-丁二醇)碳酸酯、PPIC 为聚(异山梨醇-戊二醇)碳酸酯、PHIC 为聚(异山梨醇-己二醇)碳酸酯; PDIC 为聚(异山梨醇-低聚乙二醇); PGIC 为聚(异山梨醇-二甲醇)、PCIC 为聚(异山梨醇-1,4-环己烷二甲醇)聚碳酸酯; PI₅₀CC 为聚(异山梨醇-1,4-环己烷二甲醇)聚碳酸酯; CHDM-PIC-6 为聚(异山梨醇-1,4-环己烷二甲醇)碳酸酯; DBTO 为二丁基锡氧化物; TMAH 为四甲基氢氧化铵; 数字下标代表异山梨醇碳酸酯组分的摩尔分数; “—”代表未给出数据。

3 结束语与展望

IS-PC 相比传统的 BPA-PC, 具有无毒及优异的光学性能、耐划伤性和热稳定性^[11]、生物降解性、生物相容性等, 是一种综合性能优异的新材料, 已在包装、汽车、电子电器、生物医学等领域显示出良好的应用前景, 是理想的 BPA-PC 替代产品。目前, 在熔融酯交换法制备 IS-PC 催化剂中, 相比于离子液体, 固体碱催化剂作为一种非均相催化剂具有易制备、成本低、选择性高等优点, 在工业化生产方面具有很大的发展潜力。

虽然 DPC 法制备的 IS-PC 具有较高的分子量和相对较好的性能, 但 DPC 是由 DMC 制备的, 其制备工艺流程长, 市场价也远高于 DMC; 而 DMC 法制备 IS-PC 的工艺流程短, 可明显降低原料成本并节约能源消耗, 是最具应用前景的 IS-PC 的制备路线之一, 但由于 DMC 的低沸点及 IS 的低活性, 造成 IS-PC 分子量与性能目前还难以满足应用要求。

因此, 应着重探究 IS 内外羟基与催化剂的作用机理, 选择合适碱度的固体碱催化剂及改性单体, 并通过优化工艺条件, 调控 IS-PC 的综合性能, 以满足更多领域对 IS-PC 材料的应用要求, 也是生物基 IS-PC 制备技术的主要发展方向。

参考文献:

- [1] WANG G Y (王公应), LIU S Y (刘绍英), CHEN T (陈彤), *et al.* Progress in the green synthesis technology of carbonate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2013, 30(4): 420-424.
- [2] FUKUOKA S, FUKAWA I, ADACHI T, *et al.* Industrialization and expansion of green sustainable chemical process: A review of non-phosgene polycarbonate from CO₂[J]. Organic Process Research & Development, 2019, 23(2): 145-169.
- [3] YAN H T (闫海涛). Research progress of polycarbonate process[J]. Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯), 2021, 47(5): 101-102.
- [4] DOU L Y (窦立岩), WANG L M (汪丽梅). Application and research advancement of polycarbonate in modern plastics industry[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2019, 48(23): 84-85.
- [5] SUSAN A, ANTONIO R, MAIRA A G, *et al.* Bisphenol A: Food exposure and impact on human health[J]. Comprehensive Reviews in Food Science & Food Safety, 2018, 17(6): 1503-1517.
- [6] SUN W (孙玮). Study on synthesis of polycarbonates catalyzed by superbase ionic liquids[D]. Beijing: China University of Petroleum

- (中国石油大学), 2017.
- [7] CIMMINO I, FIORY F, PERRUOLO G, *et al.* Potential mechanisms of bisphenol A (BPA) contributing to human disease[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, 21(16): E5761.
- [8] SAXON D J, LUKE A M, SAJJAD H, *et al.* Next-generation polymers: Isosorbide as a renewable alternative[J]. *Progress in Polymer Science*, 2020, 101: 101196.
- [9] HE S B (何盛宝), HUANG G S (黄格省), *et al.* The new chemical materials industry and its role in lowcarbon development[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(3): 1634-1644.
- [10] ZHANG C Q (张朝群), LI S Z (李世哲), WANG Y M (王也铭), *et al.* Preparation and properties of biological isosorbital-based epoxy resin curing agent[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(4): 202-205.
- [11] SHEN X L (申小龙), WANG Z Q (王自庆), WANG Q Y (王庆印), *et al.* Progress of bio-polymers based on isosorbide[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2018, 47(1): 86-94.
- [12] CHU J Y (储俊雨), WANG W W (王卫卫), WANG H (王恒), *et al.* Research progress in synthesis technology of polycarbonate[J]. *Liaoning Chemical Industry (辽宁化工)*, 2022, 51(8): 1114-1117.
- [13] CHATTI S, SCHWARZ G, KRICHELDORF H R, *et al.* Cyclic and noncyclic polycarbonates of isosorbide (1,4:3,6-dianhydro-d-glucitol)[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(26): 9064-9070.
- [14] NOORDOVER B, HAVEMAN D, DUCHAYEAU R, *et al.* Chemistry, functionality, and coating performance of biobased copolycarbonates from 1,4:3,6-dianhydrohexitols[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(3): 1450-1463.
- [15] XIE S D (谢尚栋). Synthesis of Ti-M bimetallic catalysts and its application in preparation of isosorbide modified polyesters[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-tech University (浙江理工大学), 2022.
- [16] YOKOE M, AOI K, OKADA M, *et al.* Biodegradable polymers based on renewable resources. VII. Novel random and alternating copolycarbonates from 1,4:3,6-dianhydrohexitols and aliphatic diols[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2003, 41(15): 2312-2321.
- [17] YANG X (杨霞), ZHANG R J (张瑞金), ZHOU G W (周广文), *et al.* Combined-modelling for polycarbonate polymerization process via melt transesterification[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2019, 39: 173-176.
- [18] LI C H (李晨浩), SUN R R (孙认认), SHA J (沙娇), *et al.* Research progress on preparation and copolymerization of isosorbide-based polycarbonate[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2021, 50(1): 166-171.
- [19] CAI X D (蔡晓东), YANG X G (杨先贵), WANG Z Q (王自庆), *et al.* Progress in synthesis of polymers by melt transesterification process[J]. *Natural Gas Chemical Industry (天然气化工)*, 2017, 42(1): 101-107.
- [20] LI X Z (李秀峥), LI L P (李澜鹏), CAO C H (曹长海), *et al.* Research progress in preparation of bio-based polycarbonate and catalysts for the preparation[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2019, 48(10): 2436-2439.
- [21] SUN W, XU F, CHENG W G, *et al.* Synthesis of isosorbide-based polycarbonates via melt polycondensation catalyzed by quaternary ammonium ionic liquids[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(5): 908-917.
- [22] MA C K, XU F, CHENG W G, *et al.* Tailoring molecular weight of bioderived polycarbonates via bifunctional ionic liquids catalysts under metal-free conditions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 2684-2693.
- [23] ZHANG Z C, XU F, HE H, *et al.* Synthesis of high-molecular weight isosorbide-based polycarbonates through efficient activation of endo-hydroxyl groups by an ionic liquid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(14): 3891-3901.
- [24] ZHANG Z C, XU F, ZHANG Y Q, *et al.* A non-phosgene process for bioderived polycarbonate with high molecular weight and advanced property profile synthesized using amino acid ionic liquids as catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(8): 2534-2542.
- [25] QIAN W, TAN X, SU Q, *et al.* Transesterification of isosorbide with dimethyl carbonate catalyzed by task-specific ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(6): 1169-1178.
- [26] QIAN W, LIU L, ZHANG Z L, *et al.* Synthesis of bioderived polycarbonates with adjustable molecular weights catalyzed by phenolic-derived ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(8): 2488-2497.
- [27] QIAN W, MA X F, LIU L, *et al.* Efficient synthesis of bio-derived polycarbonates from dimethyl carbonate and isosorbide: Regulating exo-OH and endo-OH reactivity by ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(16): 5357-5368.
- [28] YANG Z F, LI X, XU F, *et al.* Synthesis of bio-based polycarbonate via one-step melt polycondensation of isosorbide and dimethyl carbonate by dual site-functionalized ionic liquid catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(1): 447-456.
- [29] WANG W W, ZHANG Y Q, YANG Z F, *et al.* Efficient synthesis of isosorbide-based polycarbonate with scalable dicationic ionic liquid catalysts by balancing the reactivity of the endo-OH and exo-OH[J]. *Green Chemistry*, 2021, 23(2): 973-982.
- [30] FANG W J, ZHANG Y Q, YANG Z F, *et al.* Efficient activation of dimethyl carbonate to synthesize bio-based polycarbonate by eco-friendly amino acid ionic liquid catalyst[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2021, 617: 118111.
- [31] SHEN T (沈陶), ZHOU T X (周同心), WANG T (王涛), *et al.* Synthesis technology of polyisosorbide carbonate[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2017, 37(8): 158-161.
- [32] LI Q (李倩). Study on the synthesis and modification of poly(isosorbide carbonate)[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (中国科学院大学), 2013.
- [33] EO Y S, RHEE H, SHIN S. Catalyst screening for the melt polymerization of isosorbide-based polycarbonate[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 37: 42-46.
- [34] WANG T T (王田田), CHANG X S (常雪松), TIAN H S (田恒水). Synthesis of poly(isosorbide carbonate) by melt-transesterification process[J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2016, 44(5): 39-42.
- [35] ZHANG M, LAI W Q, SU L L, *et al.* Effect of catalyst on the molecular structure and thermal properties of isosorbide polycarbonates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(14): 4824-4831.
- [36] ZHANG M, LAI W Q, SU L L, *et al.* A synthetic strategy toward isosorbide polycarbonate with a high molecular weight: The effect of intermolecular hydrogen bonding between isosorbide and metal chlorides[J]. *Polymer Chemistry*, 2019, 10(24): 3380-3389.
- [37] SHEN X L, WANG Z Y, WANG Q Y, *et al.* Synthesis of poly(isosorbide carbonate) via melt polycondensation catalyzed by Ca/SBA-15 solid base[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(9): 1027-1035.
- [38] SHEN X, LIU S Y, WANG Q Y, *et al.* Synthesis of poly(isosorbide carbonate) via melt polycondensation catalyzed by a KF/MgO catalyst[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2019, 35(4): 721-728.
- [39] TAO G X (陶国行), YU J T (余锦涛), WEI Y M (魏永梅), *et al.* Two-step process for synthesizing polycarbonate from isosorbide and dimethyl carbonate[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2019, 38(10): 4632-4638.
- [40] YANG Z F, LIU L, AN H Z, *et al.* Cost-effective synthesis of high molecular weight biobased polycarbonate via melt polymerization of isosorbide and dimethyl carbonate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(27): 9968-9979.
- [41] ZENG W H (曾伟华), LIU J Y (刘俊逸), XIE H S (谢海生), *et al.* Progress on synthesis technology of polycarbonate[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2021, 37(7): 183-190.
- [42] CHEN L (陈柳), WEI Y M (魏永梅), WANG T (王涛), *et al.* Study on copolymerization and modification of isosorbide-derived polycarbonate[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2018, 38(8): 130-134.
- [43] LI Q, ZHU W X, LI C C, *et al.* A non-phosgene process to homopolycarbonate and copolycarbonates of isosorbide using dimethyl carbonate: Synthesis, characterization, and properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 2013, 51(6): 1387-1397.
- [44] LI C H, ZHANG Z C, YANG Z F, *et al.* Synthesis of bio-based poly(oligoethylene glycols-co-isosorbide carbonate)s with high molecular weight and enhanced mechanical properties via ionic liquid catalyst[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 155: 104689.
- [45] FENG L, ZHU W X, LI C C, *et al.* A high-molecular-weight and high- T_g poly(ester carbonate) partially based on isosorbide: Synthesis and structure-property relationships[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(4): 633-642.
- [46] PARK S A, CHOI J, JU S, *et al.* Copolycarbonates of bio-based rigid isosorbide and flexible 1,4-cyclohexanedimethanol: Merits over bisphenol-A based polycarbonates[J]. *Polymer*, 2017, 116: 153-159.
- [47] LI X (李鑫), ZHANG X Z (张小舟), JIANG J W (姜佳伟), *et al.* Copolycarbonates synthesis and performance of isosorbide[J]. *Plastics (塑料)*, 2021, 50(4): 140-144.