

异山梨醇型聚碳酸酯的共聚改性研究

陈柳, 魏永梅, 王涛, 田恒水*

(华东理工大学化工学院, 上海 200237)

摘要:以乙酰丙酮锂(LiAcac)为催化剂,脂肪族直链二醇(1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇)、异山梨醇(IS)和碳酸二苯酯(DPC)为原料,通过熔融酯交换法合成了一系列脂肪族二醇/异山梨醇共聚碳酸酯(PIAC),产品特性黏数为48.3~85.7 mL/g。考察了不同1,4-丁二醇/异山梨醇投料摩尔比对合成反应的影响。结果表明,随丁二醇用量的增大,热稳定性降低,共聚产品 T_g 下降,但分子链的柔韧性增强,产品力学性能得到改善。同时考察了等摩尔不同种类的直链二醇对性能的影响,结果表明,随着分子链中二醇亚甲基数的增加,共聚产品 T_g 逐渐降低,但热稳定性逐渐提高,分子链力学性能明显增强,1,8-辛二醇改性产品的断裂伸长率达到575.2%。

关键词:熔融酯交换;脂肪族二醇;异山梨醇;碳酸二苯酯;共聚碳酸酯

中图分类号:TQ323.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0130-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.028

Study on copolymerization and modification of isosorbide-derived polycarbonate

CHEN Liu, WEI Yong-mei, WANG Tao, TIAN Heng-shui*

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of polymerized isosorbide/aliphatic diols carbonates (PIACs) with characteristic viscosity numbers ranging from 48.3–85.7 mL·g⁻¹ are synthesized through melt transesterification with LiAcac as catalyst, and aliphatic straight chain diols (1,4-butanediol, 1,5-amyl glycol, 1,6-hexanediol and 1,8-octanediol), isosorbide and diphenyl carbonate as raw materials. The effects of different mole ratios of 1,4-butanediol/isosorbide are investigated, indicating that the increase in the amount of butanediol leads to a reduction in thermal stability and T_g of the copolymer, but enhances the flexibility of the molecular chain and improves the mechanical properties of the copolymer. The effects of different equimolar aliphatic diols on the properties of the copolymer are also investigated, showing that the increase of the number of methylene groups in the molecular chain can cause the thermal stability of the copolymer to increase gradually, help the mechanical properties of the molecular chains to increase obviously but make T_g of the copolymer decrease gradually. The elongation at break of the copolymer modified by 1,8-octanediol modified products reaches 575.2%.

Key words: melt transesterification; aliphatic diols; isosorbide; diphenyl carbonate; copolymerized carbonate

异山梨醇(IS)是刚性分子,具有手性结构,由糖类制备得到,是极具前景的缩聚生物基单体^[1-2],已经用于合成聚酯^[3-4]、聚氨酯^[5-6]、聚酰胺^[7-8]和聚碳酸酯^[9-10],可以替代具有慢毒性的石油基双酚A(BPA)合成异山梨醇型聚碳酸酯(PIC)。与BPA相比,IS可改善聚合物的玻璃化转变温度(T_g),具有良好的光学和抗紫外线性能;安全无毒,化学性能和热性能比较稳定;以IS为塑料原料可有效防止废弃塑料的环境污染问题。

绿色有机溶剂碳酸二苯酯(DPC)和碳酸二甲酯(DMC)常作为碳源用于酯交换缩聚合成聚碳酸酯,但用DPC产生的副产物苯酚易脱除体系,不受平衡限制,使熔融酯交换容易进行,有利于获得高收率的聚碳酸酯^[11]。王田田等^[12]以DPC为碳源,与IS在四乙基氢氧化铵的催化作用下合成PIC产品,其特性黏数为34.61 mL/g。沈陶等^[13]以DPC和IS为原料,通过熔融缩聚合成了PIC,考察了催化剂的种类、用量及各项工艺条件对其特性黏数的影响,并

合成了透明性较好且特性黏度为46.72 mL/g的PIC产品。

由于IS高度亲水且羟基活性较低,造成合成的PIC分子质量较低,而且高刚性分子链结构导致PIC的韧性差、熔体黏度大、难以机械加工成型,阻碍了PIC的开发与推广^[14-15]。共聚是目前生物降解高分子材料的主要方式之一,用脂肪族二醇可以从结构设计出发,增加分子链柔韧性,提高其力学性能^[16-19]。笔者用几种直链脂肪族二醇(AD)与IS和DPC酯交换熔融缩聚合成共聚碳酸酯,并对其分子结构、热性能、力学性能和动态力学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

碳酸二苯酯,工业级,上海元吉化工有限公司生产;异山梨醇,纯度>99%,湖北远成共创科技有限公司生产;1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、

收稿日期:2018-01-04;修回日期:2018-06-07

作者简介:陈柳(1993-),女,硕士研究生,主要从事高分子材料研究,emon17@126.com;田恒水(1958-),男,硕士,教授,主要从事精细化工和高分子合成研究,通讯联系人,hstian@ecust.edu.cn。

1,8-辛二醇,分析纯,阿拉丁试剂有限公司生产;高纯氮气,纯度>99.99%;乙酰丙酮锂,分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司生产;二氯甲烷、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

乌氏黏度计:毛细管内径为0.3~0.4 mm,上海市玻璃器皿二厂生产;万能材料试验机,MTS System,深圳新三思技术有限公司生产;核磁分析($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$)仪,AVANCE 500型,德国Burker仪器公司生产;差示扫描量热(DSC)仪,Q200 DSC型,美国TA公司生产;热重(TG)分析仪,DSC-TGA Q600型,美国Simultaneous公司生产;动态力学性能测试仪,DMA Q800型,美国TA公司生产。

1.2 合成方法

将提纯后的DPC、IS、脂肪族二醇以及 1.1×10^{-3} mol/mol 二醇催化剂按一定比例加入聚合反应釜中。预聚阶段:在氮气氛围下搅拌升温,预聚温度为 120°C ,预聚压力为0.06 MPa,反应时间为45 min。缩聚阶段:逐渐升温至缩聚温度 200°C ,体系压力调至0.2 kPa,反应30 min得到产品。所制备的产品直接用于结构和性能表征。

1.3 性能测试

特性黏度测定:配制一定浓度PIC的二氯甲烷溶液,在 25°C 的恒温水浴下,用毛细管内径为0.3~

0.4 mm的乌氏黏度计测定特性黏度 $[\eta]$ 。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试条件:以氘代氯仿为溶剂,分别用500 MHz的氢谱和400 MHz的碳谱进行分析。

TGA测试条件:在 N_2 氛围中,气体的体积流量为150 mL/min,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升温至 700°C 。

DSC测试条件:准确称取5 mg样品于铝制坩埚中,在 N_2 氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温,从室温扫描至 200°C ,恒温5 min;再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 0°C ,最后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C ,进行二次升温。

力学性能测试:拉伸测试按照GB/T 528—2009中所述的方法进行测试,测试速度为50 mm/min,测试结果取5次测量数据的平均值。

动态力学性能测试:采用单悬臂梁模式,频率为1 Hz,振幅为25 μm ,温度为 $0 \sim 200^\circ\text{C}$,升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共聚碳酸酯PIAC的合成

在LiAcac的催化作用下,通过1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇等几种脂肪族直链二醇(AD)分别与异山梨醇(IS)单体和碳酸二苯酯(DPC)单体熔融缩聚合成不同的共聚碳酸酯产品PIAC。所得共聚物的特性黏数如表1所示。

(上接第129页)

- [7] 魏堃,马磊.化学法制备相变材料微胶囊的研究进展[J].现代化工,2014,34(10):72-75.
- [8] 师欢,王毅,冯辉霞,等.微胶囊相变材料研究进展[J].应用化工,2013,42(1):122-127.
- [9] Huang D W, Wang H M. Phase change materials of microcapsules containing paraffin[J]. Advanced Materials Research, 2012, 482-484: 1596-1599.
- [10] Zhang X X, Tao X M, Yick K L, et al. Structure and thermal stability of microencapsulated phase-change materials[J]. Colloid & Polymer Science, 2004, 282(4): 330-336.
- [11] Choi J K, Lee J G, Kim J H, et al. Preparation of microcapsules containing phase change materials as heat transfer media by in-situ polymerization[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2001, 7(6): 358-362.
- [12] Zhan S, Chen S, Chen L, et al. Preparation and characterization of polyurea microencapsulated phase change material by interfacial polycondensation method[J]. Powder Technology, 2016, 292: 217-222.
- [13] Wei J, Li Z, Liu L, et al. Preparation and characterization of novel polyamide paraffin MEPCM by interfacial polymerization technique[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6): 4588-4593.
- [14] Liu C H, Yu X. Microencapsulation of biobased phase change material by interfacial polycondensation for thermal energy storage applications[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2013, 7(3): 331-335.
- [15] Lu S, Shen T, Xing J, et al. Preparation, characterization, and thermal stability of double-composition shell microencapsulated phase change material by interfacial polymerization[J]. Colloid & Polymer Science, 2017, 295(10): 2061-2067.
- [16] 陆少锋,申天伟,宋庆文,等.柔性聚脲壳体微胶囊相变材料的制备与表征[J].化工新型材料,2017,45(8):75-77.
- [17] 王轩,朱金华.芯材表面修饰法制备聚脲石蜡相变微胶囊及其表征[J].高分子材料科学与工程,2014,30(1):131-135.
- [18] Siddhan P, Jassal M, Agrawal A K. Core content and stability of n-octadecane-containing polyurea microcapsules produced by interfacial polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(2): 786-792.
- [19] Cho J S, Kwon A, Cho C G. Microencapsulation of octadecane as a phase-change material by interfacial polymerization in an emulsion system[J]. Colloid & Polymer Science, 2002, 280(3): 260-266.
- [20] Zhang H, Wang X. Synthesis and properties of microencapsulated n-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2009, 93(8): 1366-1376. ■

表 1 异山梨醇与脂肪族二醇共聚碳酸酯的特性黏数

样品	IS/AD(摩尔百分比)	二醇转化率/%	$\eta/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
PIC	100/0	93	43.9
PI ₇₀ BC	70/30	89	48.3
PI ₅₀ BC	50/50	86	50.7
PI ₃₀ BC	30/70	85	56.7
PBC	0/100	83	105.5
PI ₅₀ PC	50/50	82	50.3
PI ₅₀ HC	50/50	88	56.6
PI ₅₀ OC	50/50	93	85.7

注:PI₃₀BC、PI₅₀BC、PI₇₀BC 为聚(异山梨醇-丁二醇)碳酸酯, PBC 为聚丁二醇酯, 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, 数字下标代表异山梨醇碳酸酯组分的摩尔分数。

由表 1 可以看出, 这几种脂肪族二醇的加入都增大了 PIC 的特性黏数, 根据副产物苯酚的生成量计算得到二醇的转化率都达到 80% 以上。原因是直链二醇的加入促使共聚熔融体更好的流动, 改善了传热传质情况, 促进了分子链的继续增长。随着异山梨醇摩尔投料比的减小, 共聚物 PIBC 的特性黏数逐渐增大。1,8-辛二醇对共聚物特性黏数的影响较其他几种二醇大, 共聚物 PI₅₀OC 的特性黏数超过 85 mL/g。

2.2 结构表征

通过 ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱测定了 PIACs 样品的化学结构。PI₅₀BC 的 ¹H-NMR 谱如图 1 所示, 共聚物重复单元的归属峰已在图中标出。

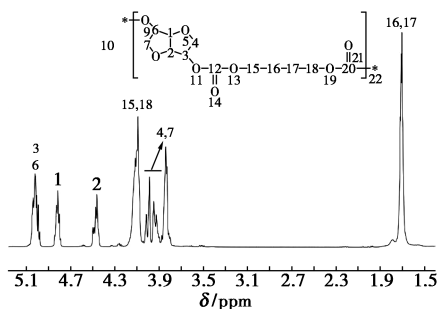


图 1 PI₅₀BC 的 ¹H-NMR 谱图

从图 1 中可以看出, 4.1 ppm 以及 1.7 ppm 的单峰归属于丁二醇的亚甲基, 异山梨醇双呋喃环的多重信号归属如图 1 所示, 核磁共振信号与产品 PI₅₀BC 分子链中的质子 H 具有良好的对应关系。对两共聚单元相应的质子峰的积分面积比进行计算, 约为 1:1, 由此可知, 共聚物的组成与共聚单体的投料比相差不大。

PI₅₀BC 的 ¹³C-NMR 谱图如图 2 所示。由图 2

可以看出, PI₅₀BC 分子链中重复单元所对应的峰都得到很好的体现, 尤其是碳酸酯键中的羰基碳裂分为六重峰, 主要是由于丁二醇碳酸酯重复单元(BC)和异山梨醇碳酸酯重复单元(IsC)在共聚物分子链中有 BB、BIs(或 IsB)和 IsIs 几种不同的连接方式造成的。由此可判断所制备的聚合产品是共聚物, 而不是均聚物的简单共混。

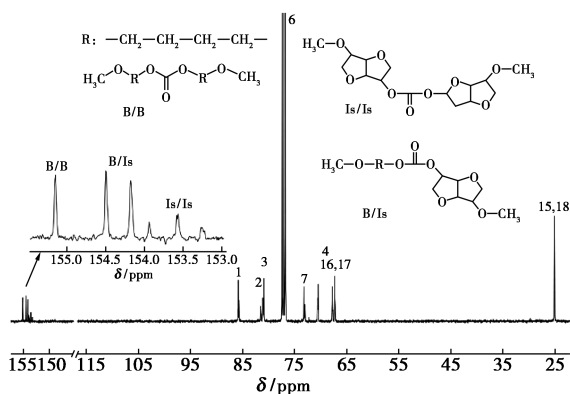


图 2 PI₅₀BC 的 ¹³C-NMR 谱图

2.3 热性能

通过 DSC 和 TG 对共聚物的热性能进行表征, 基本热性能数据如表 2 所示。

表 2 异山梨醇与不同二醇制备共聚物的热性能参数

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{d-5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d-\text{max}}/^\circ\text{C}$
PIC	141	313	377
PI ₇₀ BC	103	303	365
PI ₅₀ BC	62	294	348
PI ₃₀ BC	20	290	343
PBC	-30	287	318
PI ₅₀ PC	53	307	362
PI ₅₀ HC	44	305	363
PI ₅₀ OC	37	312	363

根据 Fox 方程对不同的异山梨醇和丁二醇摩尔投料比制备的共聚物 PIBC 的 T_g 进行拟合计算:

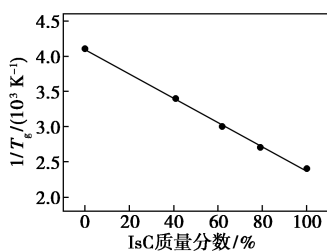
$$1/T_g = w_A/T_{gA} + w_B/T_{gB}$$

其中: T_{gA} 、 T_{gB} 分别为均聚物 A 和 B 对应的玻璃化转变温度; w_A 、 w_B 分别为共聚结构单元中组分 A 和 B 的质量分数, 且 $w_A + w_B = 1$ 。

以 IsC 的质量分数对 PIBC 的 $1/T_g$ 作图, 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, IsC 的质量分数与 $1/T_g$ 有较好的线性关系, 与 Fox 方程较好地吻合, 因此, 产品为无规共聚物。

根据表 2 可以看出, PIBC 共聚物的 T_g 取决于

图3 PIBC的 T_g 与IsC质量分数的关系

单体投料比,介于均聚物PIC和PBC的 T_g 之间,且随着丁二醇摩尔含量的增加,即异山梨醇投料比的减少, T_g 值不断减小。这主要是由于减少异山梨醇这一刚性单体的含量而增加直链二醇的含量,使得分子链整体刚性减小,体现为 T_g 的降低。而对于不同的改性单体合成的PI₅₀AC, T_g 在37~62℃之间,随着直链二醇中亚甲基数的增加,共聚物的 T_g 会降低,这与改性单体本身结构有关。

不同共聚单体配比系列产品以及不同共聚单体种类系列产品的TG对比图分别如图4和图5所示。由图4、图5可以看出,所有共聚物都是一步降解。表2中汇总了各样品5%质量损失温度($T_{d-5\%}$)和最大降解速率温度(T_{d-max})。PIACs的 $T_{d-5\%}$ 和 T_{d-max} 都较PIC的低,且共聚物PIBCs的 $T_{d-5\%}$ 和 T_{d-max} 都随着1,4-丁二醇投料比的增加而趋向更低的温度。因为聚合物的热降解通常受到分子链中化学键的解离能(BDE)的影响^[20],丁二醇中的脂肪键

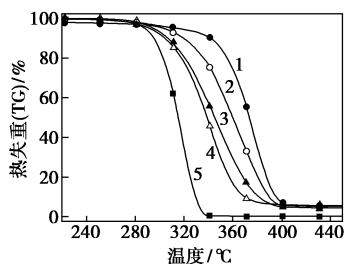
1—PIC;2—PI₇₀BC;3—PI₅₀BC;4—PI₃₀BC;5—PBC

图4 不同共聚单体配比系列产品的TG图

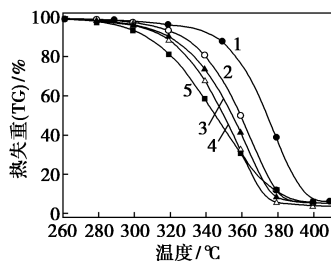
1—PIC;2—PI₅₀OC;3—PI₅₀HC;4—PI₅₀PC;5—PI₅₀BC

图5 不同共聚单体种类系列产品的TG图

如C—C、C—O和C—H的BDE较IS的BDE低,因此PIC的热性能明显优于PBC,而PIBC共聚物的热性能介于PIC和PBC之间,并随着丁二醇含量的增加,热性能逐渐降低。对于不同的改性单体合成的系列产品,随着单体直链二醇中亚甲基数的增加,共聚物的TG曲线向高温方向移动。

2.4 力学性能和动态力学性能

通过万能材料试验机对共聚物的拉伸性能进行表征,结果如表3所示。由表3可以看出,对于PIBC产品,随着异山梨醇摩尔分数的减少,即1,4-丁二醇摩尔分数的增加,分子链柔韧性逐渐变好,拉伸强度有所降低,而断裂伸长率大幅度增大。对于不同链长的直链二醇单体合成的共聚产品,随着分子链中亚甲基数的增加,断裂伸长率随之增长,产品韧性增强。因此直链二醇的加入不仅补偿了IS的低反应性,而且也赋予了共聚物更好的延展性和加工性。

表3 PIAC的力学性能数据

样品	PI ₇₀ BC	PI ₅₀ BC	PI ₃₀ BC	PI ₅₀ PC	PI ₅₀ HC	PI ₅₀ OC
拉伸强度/MPa	84.62	61.2	22.22	57.3	53	59.5
断裂伸长率/%	7.54	67.6	562.7	123.9	270.3	575.2

通过动态力学分析仪对共聚物的耐热性能进行了表征,等摩尔异山梨醇与脂肪族二醇制备的共聚物PI₅₀AC的储能模量(E')、损耗模量(E'')、损耗角($\tan \delta$)随温度的变化曲线如图6所示。由图6可以看出,所有PI₅₀AC只有1个玻璃化转变温度。

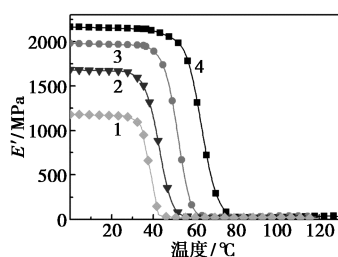
从图6(a)可以看出,常温下,共聚物的 E' 排序为:PI₅₀BC>PI₅₀PC>PI₅₀HC>PI₅₀OC,PI₅₀AC的分子链刚性随着直链二醇中亚甲基数增加而减小,1,8-辛二醇对分子链的柔韧性改性效果最佳。

从图6(c)可以看出,随着共聚物分子链中直链二醇单体中亚甲基数的增加,PI₅₀AC的 T_g 趋向低温方向。

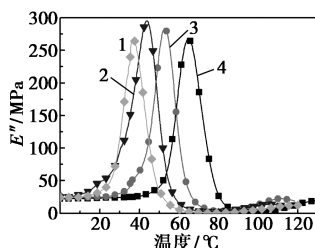
3 结论

(1)以LiAcac为催化剂,异山梨醇、脂肪族二醇和DPC为原料,通过酯交换合成了一系列的PIAC无规共聚物。直链二醇的加入促进了分子链的增长,降低了产品的刚性,使其具有更好的加工性和韧性。

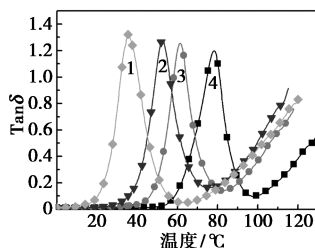
(2)DSC和TG分析结果表明,共聚物PIBC的 T_g 随IS摩尔分数的减少而减小,PI₃₀BC的 T_g 仅为20℃;随着共聚单体脂肪族二醇链中亚甲基数量的



(a) 储能模量与温度的关系



(b) 损耗模量与温度的关系



(c) 损耗角与温度的关系

1—PI₅₀OC; 2—PI₅₀HC; 3—PI₅₀PC; 4—PI₅₀BC

图 6 PI₅₀AC 的动态力学性能温度曲线

增加,PIAC 产品的 T_g 也逐渐降低,而热稳定性逐渐增高。

(3)力学性能和动态力学性能测试结果表明,直链脂肪族二醇对 PIC 具有改善柔韧性的效果,其含量越高,柔韧性越好;而随着直链二醇亚甲基数的增加,对分子链柔韧性的改性效果更好,共聚物展现出更大的断裂伸长率,PI₅₀OC 断裂伸长率达到了 575.2%。

参考文献

[1] Fenouillot F, Rousseau A, Colomines G, *et al.* Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isorbide, isomannide and isoidide): A review [J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 35 (5): 578-622.

[2] Rose M, Dr. Regina Palkovits. Isorbide as a renewable platform chemical for versatile applications—Quo vadis? [J]. *Chemosuschem*, 2012, 5 (1): 167-176.

[3] Bhattacharjee D, Sehanobish K. Glycolide-based polyesters made with isorbide; US, US9394402 [P]. 2016-07-19.

[4] Quintana R, Ilarduya A M D, Alla A, *et al.* Polyterephthalates made from ethylene glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol, and isorbide [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2011,

49 (10): 2252-2260.

[5] Marín R, Alla A, Ilarduya A M D, *et al.* Carbohydrate-based polyurethanes: A comparative study of polymers made from isorbide and 1,4-butanediol [J]. *e-Polymers*, 2011, 11 (1): 700-709.

[6] Ma Y, Liu J, Luo M, *et al.* Incorporating isorbide as the chain extender improves mechanical properties of linear biodegradable polyurethanes as potential bone regeneration materials [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7 (23): 13886-13895.

[7] Chopra N, Chrétien M N, Keoshkerian B, *et al.* Amide gellant compositions containing isorbide; US, US9085546B2 [P]. 2015-07-21.

[8] Caouthar A A, Loupy A, Bortolussi M, *et al.* Synthesis and characterization of new polyamides based on Diphenylaminoisorbide [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2010, 43 (24): 2480-2491.

[9] Park S A, Choi J, Ju S, *et al.* Copolycarbonates of bio-based rigid isorbide and flexible 1,4-cyclohexanedimethanol; Merits over bisphenol-A based polycarbonates [J]. *Polymer*, 2017, 116: 153-159.

[10] Brack H P, Guyader M, Vermeulen H. Method of making isorbide polycarbonate; US, US7863404 [P]. 2011-01-04.

[11] Kim W B, And U A J, Lee J S. Making polycarbonates without employing phosgene: An overview on catalytic chemistry of intermediate and precursor syntheses for polycarbonate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data*, 2004, 43 (9): 1897-1914.

[12] 王田田,常雪松,田恒水,等.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.

[13] 沈陶,周同心,王涛,等.异山梨醇型聚碳酸酯的合成工艺研究 [J]. *现代化工*, 2017 (8): 158-161.

[14] Yong S E, Rhee H W, Shin S. Catalyst screening for the melt polymerization of isorbide-based polycarbonate [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2016, 37: 42-46.

[15] Li Q, Zhu W, Li C, *et al.* A non-phosgene process to homopolycarbonate and copolycarbonates of isorbide using dimethyl carbonate; Synthesis, characterization, and properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2013, 51 (6): 1387-1397.

[16] Chatti S, Kricheldorf H R, Schwarz G. Copolycarbonates of isorbide and various diols [J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2006, 44 (11): 3616-3628.

[17] Lee C H, Takagi H, Okamoto H, *et al.* Improving the mechanical properties of isorbide copolycarbonates by varying the ratio of comonomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 127 (1): 530-534.

[18] Park S A, Choi J, Ju S, *et al.* Copolycarbonates of bio-based rigid isorbide and flexible 1,4-cyclohexanedimethanol; Merits over bisphenol-A based polycarbonates [J]. *Polymer*, 2017, 116: 153-159.

[19] Sun W, Xu F, Cheng W, *et al.* Synthesis of isorbide-based polycarbonates via melt polycondensation catalyzed by quaternary ammonium ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38 (5): 908-917.

[20] Van Krevelen D W. Properties of polymers: Their correlation with chemical structure: Their numerical estimation and prediction from additive group contributions [M]. Amsterdam: Science Press, 2010: 97-98. ■