

文章编号: 1006-3080(2025)03-0329-12

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240527002

# 生物基聚碳酸酯的合成及其光学特性调控

周乾, 陆韬, 刘梦娟, 方炜, 吴国章

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 生物基聚碳酸酯(PIC)受到分子链内刚性脂环骨架和醚键的限制, 导致其折射率低、双折射值和吸水率偏高。本文以碳酸二苯酯(DPC)、9,9-二[4-(2-羟乙氧基)苯基]芴(BPEF)和异山梨醇(ISB)为原料, 通过熔融酯交换法合成了高分子量、无规分布的生物基共聚碳酸酯(PFIC)。9,9-二芳基芴(Cardo)结构单体 BPEF 的引入, 使 PFIC 具有比 PIC 更优异的光学性能、力学性能、热稳定性和疏水性。当 BPEF 摩尔分数为 22%~70% 时, PFIC 薄膜呈现负色散特性; 当 BPEF 摩尔分数为 65% 时, PFIC 薄膜具有高折射率( $n_d = 1.620$ )和低双折射效应( $\Delta n = 0.00007$ )。此外, PFIC 的分子链取向度及其双折射值随着薄膜拉伸温度降低、拉伸比和拉伸速率提高而增加, 但并不影响其双折射波长色散性。

**关键词:** 聚碳酸酯; 双折射; 异山梨醇; 共聚改性; 光学薄膜

中图分类号: O631.5

文献标志码: A

为了应对我国油气资源短缺和实现“双碳”目标, 利用新型生物基化合物代替传统石油基化合物来制备高性能聚合物已成为当前研究重点。异山梨醇(ISB)是一种生物基二醇, 具有无毒性、手性和刚性等特点<sup>[1-4]</sup>, 是石油基双酚 A(BPA)的理想替代品。与双酚 A 型聚碳酸酯(BPA-PC)相比, 生物基聚碳酸酯(PIC)具有更好的耐热性、力学强度和耐刮擦性<sup>[5-7]</sup>。特别是在显示器等光学薄膜领域, PIC 透光率出色, 其双折射和光弹系数明显比 BPA-PC 低, 能有效减少一些由光学延迟引起的失真现象<sup>[8]</sup>, 因此发展潜力巨大。然而, PIC 目前还存在一些问题。一方面, 光学性能受到聚合物链内刚性脂环骨架的限制, PIC 仍然是一种典型正双折射和正色散的材料, 难以满足精密光学器件的需求, 其折射率低, 不利于透镜实现轻量化。提高折射率和降低双折射值依旧是 PIC 在探索更高端光学应用方面所面临的挑战<sup>[9-10]</sup>。另一方面, 由于主链中存在亲水醚键, PIC 极易吸水, 严重影响了产品尺寸的稳定性和寿命<sup>[11]</sup>。

近年来, 有研究表明主链含有 9,9-二芳基芴

(Cardo)结构可以降低聚合物链段的规整性, 减弱材料的各向异性, 并实现低双折射值<sup>[12]</sup>。9,9-二[4-(2-羟乙氧基)苯基]芴(BPEF)就是典型的 Cardo 结构单体: 一方面, 上下苯环在空间上呈现垂直排列, 赋予了其低双折射特性<sup>[13-16]</sup>; 另一方面, 大体积的苯环侧链具有较高的极化率, 使其呈现高折射率和负双折射特性, 在光学领域具有很大潜力。此外, BPEF 具有柔性羟基乙氧基结构, 降低了空间位阻对反应性的影响, 提高了聚合活性, 在非光气熔融酯交换法中表现出较高的反应活性<sup>[17-19]</sup>。

在平板显示器领域中, 相位差补偿膜能够有效解决由双折射效应导致的屏幕光学质量问题, 对提升图像质量和扩大显示器视角有很大意义。在可见光范围内, 光学补偿膜需要具备负色散特性, 即双折射的绝对值随波长增加而增加。Uchiyama 等<sup>[20]</sup>提出了一种利用正负双折射不同的单体共聚来控制单层薄膜双折射色散的新分子设计理论, 即当取向双折射( $\Delta n$ ) 大于 0 且取向双折射对应某个波长下的斜率( $d\Delta n/d\lambda$ ) 大于 0, 或  $\Delta n$  小于 0 且  $d\Delta n/d\lambda$  小于 0 时, 可

收稿日期: 2024-05-27

作者简介: 周乾(1995—), 女, 上海人, 硕士生, 主要研究方向为聚碳酸酯的合成与改性。E-mail: kidzzz@qq.com

通信联系人: 吴国章, E-mail: wgz@ecust.edu.cn

引用本文: 周乾, 陆韬, 刘梦娟, 等. 生物基聚碳酸酯的合成及其光学特性调控[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(3): 329-340.

Citation: ZHOU Qian, LU Tao, LIU Mengjuan, et al. Synthesis and Optical Regulation of Bio-Based Polycarbonates[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(3): 329-340.

实现负色散特性。

基于以上背景与设计理论,本文通过熔融酯交换反应<sup>[21]</sup>将 BPEF 与 ISB 共聚,制备了一系列不同共聚比( $R$ )的共聚碳酸酯(PFIC),并对产物进行测试表征;探讨了 BPEF 摩尔分数对共聚碳酸酯光学特性、力学性能、耐热性和疏水性等的影响,成功制备了具有负色散特性、低双折射值、高折射率的光学薄膜;最后探讨了拉伸条件对 PFIC 薄膜取向度、双折射和波长色散的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

ISB: 纯度 99.8%, 罗盖特精细化工有限公司; 碳酸二苯酯(DPC): 纯度 99.0%, 浙铁大风化工有限公司; BPEF: 纯度 99.6%, 江苏永星化工有限公司; 氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ ): 纯度 99.8%, 上海百灵威化学技术有限公司; 无水乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 纯度 99.7%)、二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 纯度 99.5%)、 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF, 纯度 99.5%)、氯仿( $\text{CHCl}_3$ , 纯度 99.0%)和碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ , 纯度 99.5%), 均购自上海泰坦科技股份有限公司。

### 1.2 测试与表征

用核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司, AVANCE III 400 型和 Ascend 600 型)分别对样品结构进行  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析表征。将 20 mg 试样溶于 0.6 mL 的  $\text{CDCl}_3$  中, 四甲基硅氧烷(TMS)作为零点参照物。ISB 的共聚比分别通过  $^1\text{H}$ -NMR 和  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱中相关特征峰的积分面积( $I$  或  $F$ )得出:

$$R = \frac{I_6}{I_6 + \frac{I_7}{2}} \quad (1)$$

$$R = \frac{F_6}{F_6 + \frac{F_{13,14}}{4}} \quad (2)$$

其中,  $I_6$ 、 $I_7$  分别表示核磁共振氢谱中 6、7 号位特征峰的面积;  $F_6$  表示核磁共振碳谱中 6 号位特征峰的面积;  $F_{13,14}$  表示核磁共振碳谱中 13、14 号位特征峰的面积之和。

用紫外/可见分光光度计(中国上海佑科仪器仪表有限公司, UV1900 型)测试 50  $\mu\text{m}$  的共聚物薄膜在可见光范围内的光线透过率, 以空气为空白参比, 记录样品在 550 nm 波长处的透过率。

用乌氏黏度计(中国江苏曙光玻璃仪器有限公司, 0.4-0.5 mm 型), 通过黏度法测定聚碳酸酯(PC)

样品的黏均分子量( $M_n^\alpha$ ), 以  $\text{CHCl}_3$  为溶剂, 配成  $\rho=0.01 \text{ g/mL}$  的溶液, 控制水温在  $(25 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ , 特性黏数 ( $[\eta]$ ) 由下述公式得出:

$$\eta_{sp} = t/t_0 - 1 \quad (3)$$

$$\eta_r = t/t_0 \quad (4)$$

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)/\rho} \quad (5)$$

其中,  $t_0$ 、 $t$  分别为氯仿和样品流过乌氏黏度计的时间; 下标 r 表示相对黏度; 下标 sp 表示增比黏度。

聚合物的黏均分子量由 Mark-Houwink 方程计算可得:

$$[\eta] = K \cdot M_n^\alpha \quad (6)$$

其中,  $K = 0.0111 \text{ mL/g}$ ,  $\alpha = 0.82$ <sup>[22]</sup>。

用差示扫描量热仪(美国 TA 公司, DSC-25 型)测定样品的玻璃化转变温度( $T_g$ ), 以空坩埚为参比样, 称取 5~10 mg 的样品, 在  $\text{N}_2$  气氛下先以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率升温至  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 3 min 去除热历史, 再以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率降温至  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 最后以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  重新升温至  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 取第 2 次升温曲线的转变拐点为  $T_g$ 。

用阿贝折射仪(日本 Atago 公司, DR-M2 型)测定 50  $\mu\text{m}$  薄膜在  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 、589 nm 处的折射率( $n_d$ ), 以 1-溴萘为中间液。阿贝数( $V_d$ )则根据 486 nm(f 光)、589 nm(d 光)、656 nm(c 光)下的折射率, 用下式计算得出:

$$V_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c} \quad (7)$$

通常情况下,  $n_d$  与  $V_d$  成反比,  $n_d$  越高,  $V_d$  越低, 色散越大。

用雾度仪(德国 BYK 公司, Haze-gard plus 型)测定材料的光散射特性, 即雾度, 并计算透射光中偏离入射光角度超过  $2.5^\circ$  的通量占总透射光通量的百分比。用热重分析仪(德国 Netzsch 仪器公司, TG 209F1 型)在  $\text{N}_2$  气氛下测试样品的热分解温度, 以  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  的速率从室温升至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , 将样品失重 5% 时的温度记录为热分解温度, 标记为  $T_{d-5\%}$ 。用接触角仪(中国上海中晨数字技术设备有限公司, JC2000D1 型)测试样品薄膜的疏水性, 通过在不同位置处用注射针垂直滴落约 0.2  $\mu\text{L}$  去离子水, 记录水珠与平面的夹角, 并测量 5 次取平均值。用万能拉力试验机(美国英斯特朗公司, INSTRON3365 型)进行力学性能测试, 将样品切成  $60 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 0.06 \text{ mm}$  的尺寸, 在室温下设定  $10 \text{ mm/min}$  的拉伸速率, 每组样条测试 5 次取平均值。用相位差测试仪(日本大塚电子公司, RETS-100L 型), 以光源为卤素灯, 测试波长为 400~800 nm, 模式为旋转检光子法, 光斑大小为 1 mm,

对网格线上所选区域进行测量, 面内相位延迟 ( $R_e$ ) 由下式定义:

$$R_e = \Delta n \cdot d \quad (8)$$

其中,  $d$  为薄膜拉伸后的样品厚度 (nm)。

根据式 (8) 可计算出取向双折射  $\Delta n$ , 双折射波长色散可以用归一化处理过的双折射  $\Delta n(\lambda)/\Delta n(\lambda_0)$  来表示<sup>[23]</sup>, 通常  $\lambda_0 = 550 \text{ nm}$ 。

用傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Thermo Fisher 公司, Nicolet 8700 型) 对薄膜样品进行测试, 测试前需对透射模式下的光源进行校准, 控制薄膜样品在 1.0~1.5 吸光度范围内出峰, 随后在  $500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  波段下进行扫描, 通过调整偏振片来计算  $1449 \text{ cm}^{-1}$  处、来源于茛环的红外吸收位置所对应的水平方向吸光度 ( $A_{\parallel}$ ) 与垂直方向吸光度 ( $A_{\perp}$ ) 之比, 得到二向色性比 ( $D$ ), 求出取向因子 ( $f$ )<sup>[20, 24]</sup>。具体公式如下:

$$D = A_{\parallel}/A_{\perp} \quad (9)$$

$$f = \frac{(D-1) \cdot (2\cot^2\alpha' + 2)}{(D+2) \cdot (2\cot^2\alpha' - 1)} \quad (10)$$

其中,  $\alpha'$  为分子链轴与红外吸收基团的过渡矩矢量之间的夹角, 而  $1449 \text{ cm}^{-1}$  处茛环所对应的  $\alpha' = 90^\circ$ <sup>[25]</sup>。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 BPEF和ISB共聚的聚碳酸酯(PFIC)的合成

选用 ISB、BPEF 和 DPC 3 种单体, 通过熔融酯交换法制备 PFIC, 反应式见图 1, 其中 F 表示 BPEF, I 表示 ISB, 下标  $x, y$  分别表示聚合物里 BPEF、ISB 单体的摩尔分数。首先检查装置气密性, 随后将单体及催化剂加入 100 mL 的三口烧瓶中。其中, 二醇单体的物质的量  $n(\text{Diols}) = 0.03505 \text{ mol}$ ,  $n(\text{DPC})/n(\text{Diols}) = 1.005$ , 催化剂  $\text{NaHCO}_3$  与二醇单体的物质的量之比为  $4 \times 10^{-6}$ 。通 3 次  $\text{N}_2$  置换出装置中的空气, 在  $\text{N}_2$  保护下, 设定酯交换温度为  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ , 待物料完全熔融后开启搅拌, 反应 20 min。然后, 升温至  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  后保持 20 min, 继续升温至  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保持 10 min 后酯交换阶段结束。缩聚阶段对体系逐步升温减压, 当温度达到  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 抽真空将压力降至 20 kPa, 恒温保压 30 min。继续升温至  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 将压力降至 4 kPa, 恒温保压 20 min 后, 完全抽真空, 30 min 后反应结束。将产物溶于 100 mL 二氯甲烷, 然后滴入 400 mL 乙醇中, 抽滤洗去残留的小分子, 将得到的蓬松的 PFIC 置于  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  的真空烘箱中干燥 24 h, 用于后续测试表征。

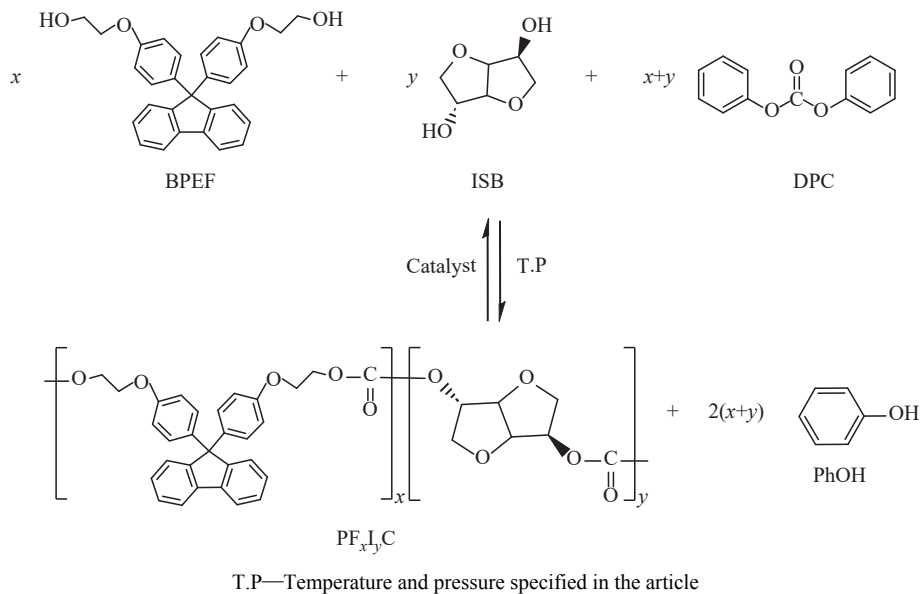


图 1 ISB、BPEF 作为二醇单体与 DPC 共聚合成 PFIC

Fig. 1 Polymerization of PFIC with diols of ISB, BPEF and DPC

**1.3.2 PFIC薄膜的制备** 将共聚碳酸酯在 DMF 中溶解, 配制成  $w=5\%$  的混合溶液, 超声使其充分溶解后, 缓慢地倒在平底石英皿上, 在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  环境下放置 1 d, 待溶剂大部分挥发后将薄膜放进真空烘箱中, 按照  $80, 100, 120, 140 \text{ }^\circ\text{C}$  逐步升温, 干燥一周以去除残余溶剂, 最终获得透明的 PC 薄膜。

**薄膜拉伸取向实验:** 将薄膜剪成  $70 \text{ mm} \times 35 \text{ mm}$  的长方形, 并绘制长宽均为 5 mm 的网格线, 以便于后续测试选点定位和计算拉伸比。待薄膜达到预设的温度后, 保持 15 min, 随后以  $50 \text{ mm/min}$  速率将其拉伸至特定长度, 并立即停止实验, 快速将薄膜从高温箱中取出冷却, 以保持薄膜分子链的取向。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PFIC 的分子结构

图 2(a) 为 BPEF、PIC 和 PFIC 的红外光谱图。由图可知, 产物在  $3400\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  处属于单体 BPEF 的末端羟基吸收峰消失; 在  $2828\sim 3037\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰与 C—H 振动有关; 在  $1250\text{ cm}^{-1}$  和  $1751\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了共聚碳酸酯结构单元中 C—O—C 的不对称伸缩振动峰和羰基 C=O 的伸缩振动峰; 在  $1508\text{ cm}^{-1}$  和  $746\text{ cm}^{-1}$  处分别对应于苯环骨架上 C=C

伸缩振动和苈结构中苯环的指纹峰。图 2(b) 示出了带有不同羰基碳的 PFIC 共聚物结构。上述结果证明成功制备了 PFIC。

图 3(a) 示出了 PFIC 的  $^1\text{H-NMR}$  图谱, 单体 BPEF 与 ISB 重复单元中不同 H 质子与出峰位置都与文献 [26-27] 一一对应, 证明了 BPEF 与 ISB 可以成功与 DPC 发生酯交换反应。6 号峰 ( $\delta$  为  $4.80\sim 4.95$ ) 是 ISB 重复单元上一个相对独立的 H 质子, 7 号峰 ( $\delta$  为  $7.61\sim 7.89$ ) 是与苈环相连苯环上的两个 H 质子, 15 号峰 ( $\delta$  为  $4.27\sim 4.55$ ) 和 16 号峰 ( $\delta$  为  $3.95\sim 4.18$ ) 为与 BPEF 醇羟基相连的两个亚甲基上的

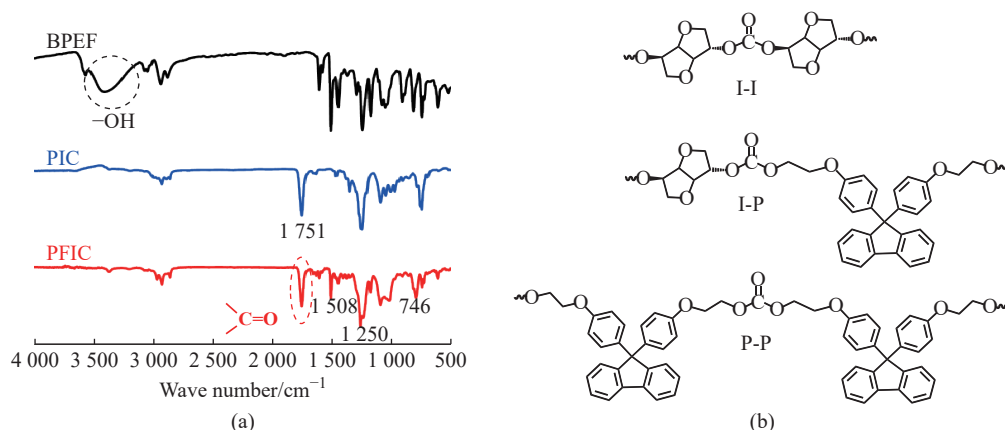


图 2 BPEF、PIC 和 PFIC 的红外光谱图 (a); 带有不同羰基碳的 PFIC 共聚物结构 (b)

Fig. 2 FT-IR spectra of BPEF, PIC and PFIC (a); Structure of PFIC with different carbonyl carbons (b)

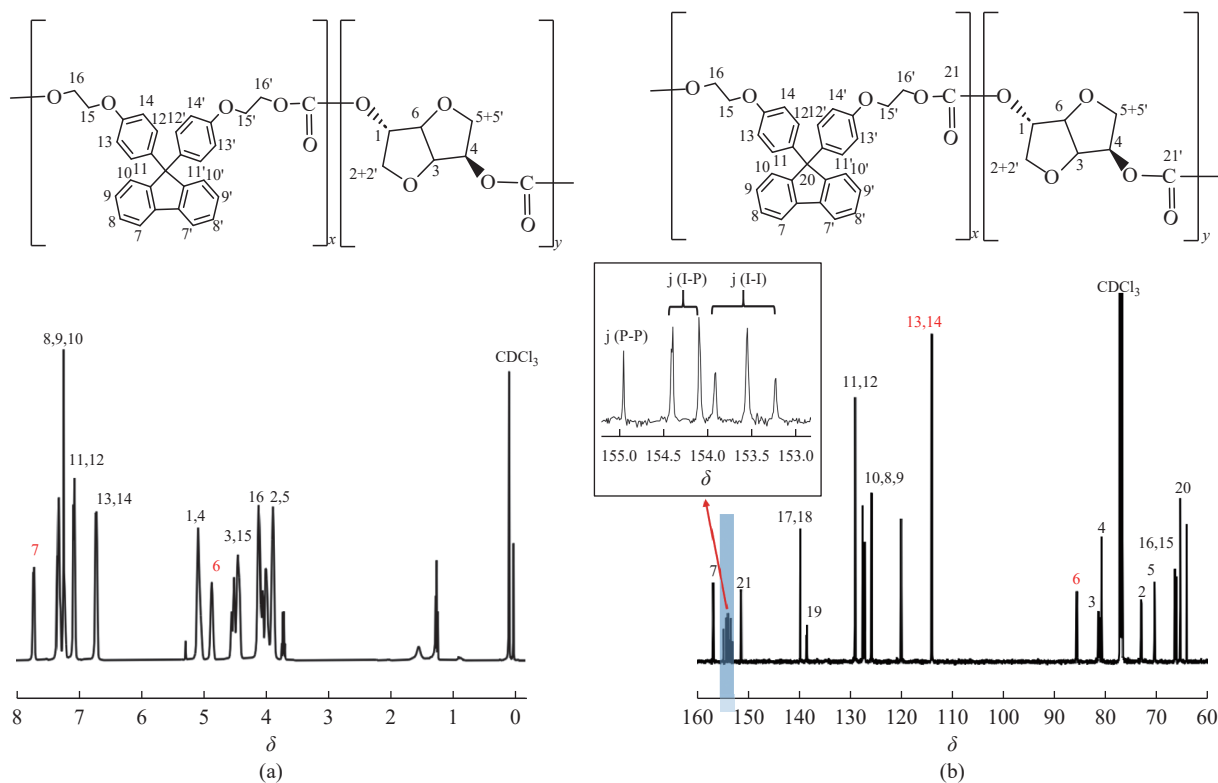


图 3 PFIC 的  $^1\text{H-NMR}$  谱图 (a) 和  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图 (b)

Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum (a) and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum (b) of PFIC

8个H质子。

PFIC分子链上存在图2(b)所示的3种碳酸酯结构,图3(a)中所示的羰基碳的 $\delta$ 为153~156,其中ISB中有两个构象不同的羟基结构,此时PFIC的羰基碳将裂分成3组6个明显独立的信号峰,证明了PFIC聚合成功。I-I存在3种不同羰基碳结构 endo-endo( $\delta=154.0$ )、exo-endo( $\delta=153.5$ )和exo-exo( $\delta=153.2$ )<sup>[28-29]</sup>,共聚结构I-P中构成了两种不同碳酸酯基( $\delta=154.1$ , $\delta=154.4$ ), $\delta=154.9$ 处为P-P羰基碳结构。

通过<sup>13</sup>C-NMR谱图还可计算共聚碳酸酯分子链结构单元的数均序列长度( $L_n$ )和无规度( $B$ ),其计算公式如下:

$$L_{n\text{ISB}} = \frac{F_{\text{I-P}} + 2F_{\text{I-I}}}{F_{\text{I-P}}} \quad (11)$$

$$L_{n\text{BPEF}} = \frac{F_{\text{I-P}} + 2F_{\text{P-P}}}{F_{\text{I-P}}} \quad (12)$$

$$B = \frac{1}{L_{n\text{ISB}}} + \frac{1}{L_{n\text{BPEF}}} \quad (13)$$

其中,I-I、I-P、P-P分别表示ISB与ISB、ISB与BPEF、BPEF与BPEF键接的碳碳键。

当 $B=0$ 时,表示该体系是均聚物的简单混合;当 $B=1$ 时,这两种结构单元在分子链上无规律分布,得到无规共聚物;当 $B=2$ 时,两种结构单元交替呈现,得到交替共聚物。表1示出了BPEF和ISB以不同比例共聚所得产物的共聚结构,从表中可以看

出,PFIC体系整体偏向于无规共聚。

## 2.2 PFIC的光学特性

通常光学膜需要满足雾度值(Haze)小于2.5%,透光度大于90%<sup>[30]</sup>,表2中汇总了不同BPEF摩尔分数的PFIC的光学性能。PF<sub>50</sub>I<sub>50</sub>C薄膜外观如图4(a)所示,其透过率和雾度值均能满足光学膜的使用要求。PFIC薄膜在589 nm处折射率和550 nm处双折射值的变化如图4(b)所示,随着BPEF摩尔分数的增加,PFIC薄膜在589 nm处的折射率从1.508逐渐增加至1.640。这是由于引入了含有Cardo环的对称双苯环结构,提高了结构单元的摩尔折射率,同时抑制了分子链间的紧密堆积,这为大幅度提高PIC的折射率提供了帮助。

为了研究BPEF摩尔分数对PFIC共聚物双折射的影响,本文在( $T_g+10$ ) $^{\circ}\text{C}$ 、拉伸比2.0、速率50 mm/min的条件下制备了共聚比不同的PFIC取向薄膜。随着组分中BPEF的摩尔分数提高,ISB的正双折射效应得到了有效补偿,共聚物薄膜的双折射值逐渐降低。图5(a)示出了不同BPEF摩尔分数的PFIC单轴取向薄膜双折射-波长曲线。如图4(b)和5(a)所示,当BPEF的摩尔分数达到65%时,共聚物薄膜前半段波长范围内双折射由正转负,550 nm处的取向双折射值( $\Delta n(550)$ )仅为0.00007,非常接近零双折射材料。

为了更直观展现材料双折射波长色散的变化,

表1 BPEF和ISB不同物质的量之比共聚产物的共聚结构

Table 1 Structure of copolymer with different copolymerization molar ratio of ISB and BPEF

Sample <sup>1)</sup>	$M_n^{2)}$ (kg·mol <sup>-1</sup> )	$n(\text{BPEF})/n(\text{ISB})$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	Carbonyl structure ratio <sup>4)</sup>			$L_{n\text{ISB}}$	$L_{n\text{BPEF}}$	$B$
				I-I	I-P	P-P			
PIC	36.6	Without BPEF	175	-	-	-	-	-	-
PF <sub>15</sub> I <sub>85</sub> C	30.1	15/85	164	0.68	0.28	0.02	5.74	1.19	1.01
PF <sub>30</sub> I <sub>70</sub> C	36.5	30/70	166	0.48	0.42	0.08	3.30	1.40	1.02
PF <sub>40</sub> I <sub>60</sub> C	37.2	40/60	165	0.35	0.47	0.17	2.46	1.69	1.00
PF <sub>50</sub> I <sub>50</sub> C	40.0	50/50	161	0.42	0.47	0.09	2.79	1.40	1.07
PF <sub>60</sub> I <sub>40</sub> C	34.6	60/40	160	0.39	0.46	0.12	2.69	1.52	1.03
PF <sub>65</sub> I <sub>35</sub> C	30.8	65/35	159	0.34	0.45	0.15	2.51	1.66	1.00
PF <sub>72</sub> I <sub>28</sub> C	32.7	72/28	159	0.14	0.41	0.28	1.68	2.36	1.02
PF <sub>75</sub> I <sub>25</sub> C	28.4	75/25	158	0.05	0.37	0.56	1.30	4.00	1.02
PF <sub>80</sub> I <sub>20</sub> C	30.5	80/20	158	0.05	0.34	0.62	1.28	4.64	0.99
PFC	32.6	Without ISB	157	-	-	-	-	-	-

1)  $n(\text{DPC})/n(\text{Diols}) = 1.005$ ,  $n(\text{Catalyst}): n(\text{NaHCO}_3) = 4 \times 10^{-6}$ ; 2) Measured by viscosimeter; 3) Determined by <sup>1</sup>H-NMR; 4) Mass fraction of the corresponding carbonyl carbon relative to the total carbon-based groups, determined by <sup>13</sup>C-NMR

表 2 PFIC 薄膜的光学特性  
Table 2 Optical characteristics of PFIC films

Sample	Thickness/ $\mu\text{m}$	$n_d^{1)}$	$V_d^{1)}$	Transmittance <sup>2)/%</sup>	Haze <sup>3)</sup>	$\Delta n(550)^{4)/10^{-3}}$
PIC	50	1.508	59.1	90.1	0.98	8.19
PF <sub>15</sub> I <sub>85</sub> C	51	1.545	39.0	90.2	1.13	4.92
PF <sub>30</sub> I <sub>70</sub> C	50	1.571	33.1	90.0	1.23	3.57
PF <sub>40</sub> I <sub>60</sub> C	51	1.590	29.5	90.4	0.95	2.48
PF <sub>50</sub> I <sub>50</sub> C	51	1.604	26.8	90.2	1.13	1.96
PF <sub>60</sub> I <sub>40</sub> C	49	1.615	25.9	90.3	0.98	0.43
PF <sub>65</sub> I <sub>35</sub> C	50	1.620	25.5	90.2	1.01	0.07
PF <sub>72</sub> I <sub>28</sub> C	53	1.623	25.0	90.0	1.05	-0.24
PF <sub>75</sub> I <sub>25</sub> C	51	1.624	24.8	90.1	1.16	-0.50
PF <sub>80</sub> I <sub>20</sub> C	50	1.630	24.4	90.1	1.09	-0.91
PFC	51	1.640	23.4	90.0	1.14	-1.43

1) Measured by Abbe refractometer; 2) Measured at 550 nm by UV; 3) Measured by Haze meter; 4) Measured by phase analysis difference tester

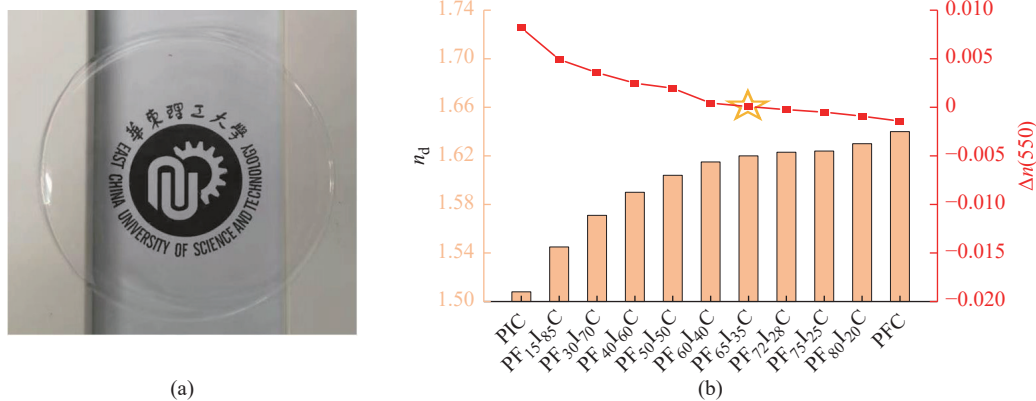


图 4 PF<sub>50</sub>I<sub>50</sub>C 薄膜的形貌照片 (a); PFIC 薄膜在 589 nm 处折射率和 550 nm 处双折射值的变化 (b)  
Fig. 4 Photograph of PF<sub>50</sub>I<sub>50</sub>C film (a); Variation of  $n_d$  at 589 nm and  $\Delta n$  at 550 nm for PFIC films (b)

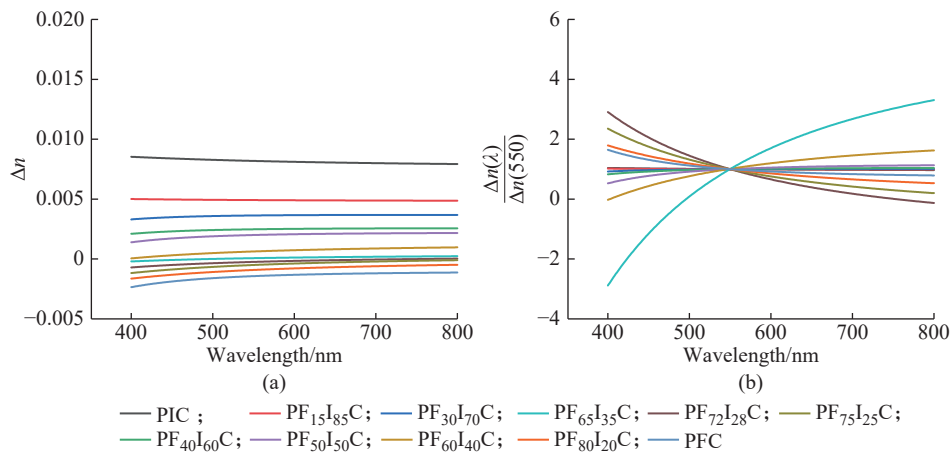


图 5 不同 BPEF 摩尔分数的 PFIC 单轴取向薄膜双折射-波长曲线 (a); 经归一化处理后的不同 BPEF 摩尔分数 PFIC 取向薄膜双折射波长色散变化曲线 (b)

Fig. 5 Birefringence-wavelength curves of different BPEF molar fractions of PFIC films with uniaxial orientation (a); Normalized birefringence dispersion of the PFIC oriented films with different molar fractions of BPEF (b)

对双折射用  $\Delta n(\lambda)/\Delta n(550)$  进行归一化处理,如图 5(b) 所示。当 BPEF 摩尔分数不高于 15% 时,材料呈现正色散特性;当 BPEF 摩尔分数介于 30%~65% 之间时,材料呈现负色散特性;当 BPEF 摩尔分数为 72% 时,材料又恢复正色散特性。由此可见,共聚碳酸酯中 BPEF 和 ISB 的物质的量之比对双折射和波长色散具有重要的调节作用。

为了确定符合相位差补偿膜需求的共聚比,本文进一步探究了 BPEF 质量分数( $M_F$ )对 PFIC 薄膜双折射性质的影响。

$$M_F = \frac{x_{\text{BPEF}} \times 438}{x_{\text{BPEF}} \times 438 + x_{\text{ISB}} \times 146} \quad (14)$$

根据 PFIC 取向薄膜在 550 nm 处的曲线斜率 ( $d\Delta n/d\lambda$ ) 和  $\Delta n(550)$  (图 6(b) 和 6(c)) 结果,当  $0.458 < M_F < 0.875$  时,可以满足  $\Delta n > 0$ 、 $d\Delta n/d\lambda > 0$  的条件,此时共聚物薄膜可实现负色散特性。图 6(a) 示出了经归一化处理后的 PFIC 薄膜双折射色散与  $M_F$  的关系图,从图中可以观察到,该范围内共聚物薄膜  $\Delta n(450)/\Delta n(550) < 1$  且  $\Delta n(650)/\Delta n(550) > 1$ ,进一步证实了上述负色散特性理论的可靠性。将质量分数换算回摩尔分数,即 BPEF 摩尔分数为 22%~70% 时可

实现负色散特性。

### 2.3 PFIC 的力学性能

由 PFIC 的应力-应变曲线(图 7(a))可知,随着 BPEF 摩尔分数的增加,PFIC 薄膜的断裂伸长率随之增加,同时拉伸强度和模量逐渐降低。BPEF 是一种具有刚性苯环和柔性乙氧基侧链结构的物质,与 ISB 共聚可以改善 PIC 的刚性,但其效果并不显著,整体仍然表现出脆性断裂。

### 2.4 PFIC 的热性能

与 PIC 相比,随 BPEF 摩尔分数增加,PFIC 的  $T_g$  降低,如图 8(a) 所示。但这个变化趋势有时会被分子量或投料比偏差导致的  $T_g$  差异所掩盖。图 8(b) 通过 TGA 测试了 PFIC 的热稳定性,随着 BPEF 摩尔分数的增加,PFIC 的热稳定性明显得到改善,  $T_{d-5\%}$  从 338 °C 提升至 386 °C,并且残碳率也有所增加。这是因为 BPEF 以 Cardo 结构为中心,限制了聚合物链段内苯环的自由旋转和热运动,使 PFIC 的热稳定性提高。

### 2.5 PFIC 的耐刮擦性能

此外,根据 ISO 15184—1998 测试标准进行了铅笔硬度测试(铅笔硬度等级从硬到软分别为 9H 到 H、F、HB、B 到 9B),以确定 PFIC 的抗划伤性,结果

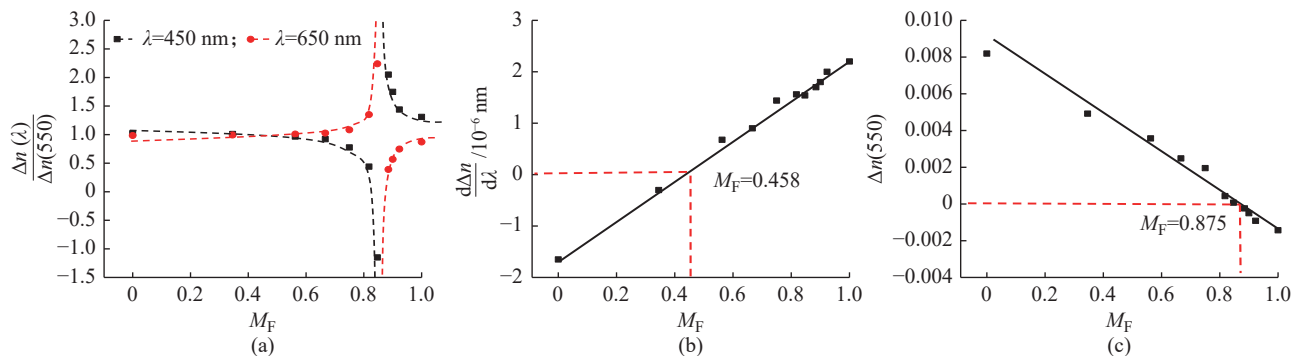


图 6 经归一化处理后的 PFIC 取向薄膜双折射色散与  $M_F$  的关系图 (a); PFIC 取向薄膜的曲线斜率  $d\Delta n/d\lambda$  (b) 和  $\Delta n(550)$  (c)  
Fig. 6 Relationship between normalized birefringence dispersion and  $M_F$  (a); Slope  $d\Delta n/d\lambda$  at 550 nm (b) and  $\Delta n$  (c) of different PFIC oriented films

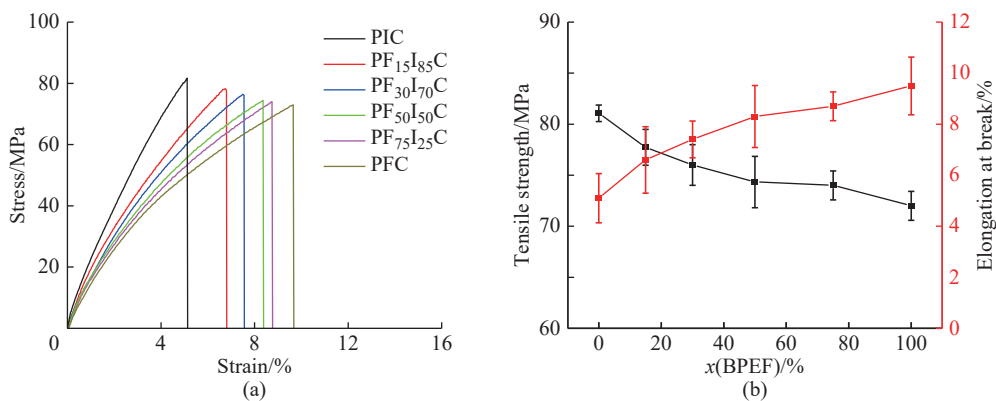


图 7 PFIC 的应力-应变曲线 (a); PFIC 的力学性能与 BPEF 摩尔分数的关系 (b)

Fig. 7 Stress-strain curves of PFIC (a); Relationship between tensile properties of PFIC and molar fraction of BPEF (b)

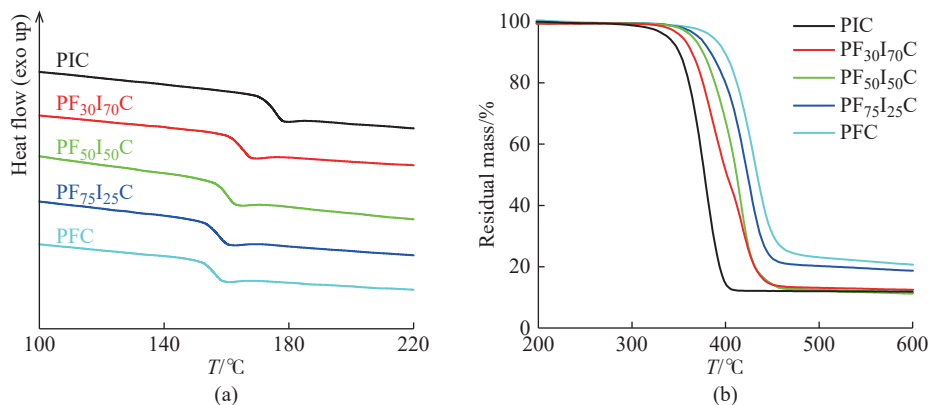


图 8 PFIC 的 DSC 曲线 (a) 和 TGA 曲线 (b)

Fig. 8 DSC (a) and TGA curves (b) of PFIC

汇总于表 3。随着 ISB 摩尔分数的增加, 薄膜的铅笔硬度逐渐升高, 相比之下, 只有 2B 铅笔硬度的 BPA-PC 有所提高。这表明刚性分子 ISB 的存在对硬度的提高起主导作用, 可以保证 PFIC 的耐刮擦性, 也有利于保持高光学透过率。

## 2.6 PFIC 的疏水性与平衡吸水率

ISB 的亲水醚键结构使 PIC 具有较高的吸水率, 吸湿后由于小分子增塑效应, 共聚物的  $T_g$  会降低, 这将导致其耐热性下降, 甚至出现水解现象<sup>[31]</sup>。图 9 示出了 PFIC 薄膜的接触角和平衡吸水率。从图中可以看出, 随着 BPEF 摩尔分数的增加, PFIC 薄膜的接触角呈现上升趋势, 由  $83.3^\circ$  提升至  $96.6^\circ$ ,  $80^\circ\text{C}$  下平衡吸水率从 3.7% 降至 0.3%。因为刚性 Cardo 环和苯环结构引入后, 阻碍了水分子渗入分子链间, 防止其与亲水醚键结构接触形成氢键, 起到了疏水作用, 导致平衡吸水率下降。

## 2.7 拉伸条件对 PFIC 薄膜的影响

双折射现象的本质是由链段或基团取向导致, 取向双折射  $\Delta n$  由聚合物薄膜的本征双折射 ( $\Delta n^0$ ) 和取向因子 ( $f$ ) 的乘积确定, 受聚合物分子结构和薄膜

表 3 PFIC 薄膜的铅笔硬度

Table 3 Pencil hardness grades of PFIC films

Sample	Pencil hardness grade
PIC	H
PF <sub>30</sub> I <sub>70</sub> C	F
PF <sub>50</sub> I <sub>50</sub> C	HB
PF <sub>75</sub> I <sub>25</sub> C	B
PFC	2B

拉伸条件的影响。不同拉伸条件下制备 PFIC 薄膜 ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$ ) 的红外二向色性比 ( $D$ )、取向因子及  $\Delta n(550)$  等结果如表 4 所示。

2.7.1 拉伸条件对 PFIC 薄膜取向的影响 图 10(a) 示出了  $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$  的 PFIC 薄膜在不同温度下的取向情况, 其中固定拉伸比为 2.0, 拉伸速率为 50 mm/min。数据表明, 薄膜在较高温度下拉伸的取向度小于在  $T_g$  附近拉伸时的取向度。高温增强了分子链段的热运动能力, 使得链段更容易改变构象, 原本已取向的部分链段结构就会发生解取向, 导致实际取向度变低。在低温下, 分子的热运动减缓, 链段

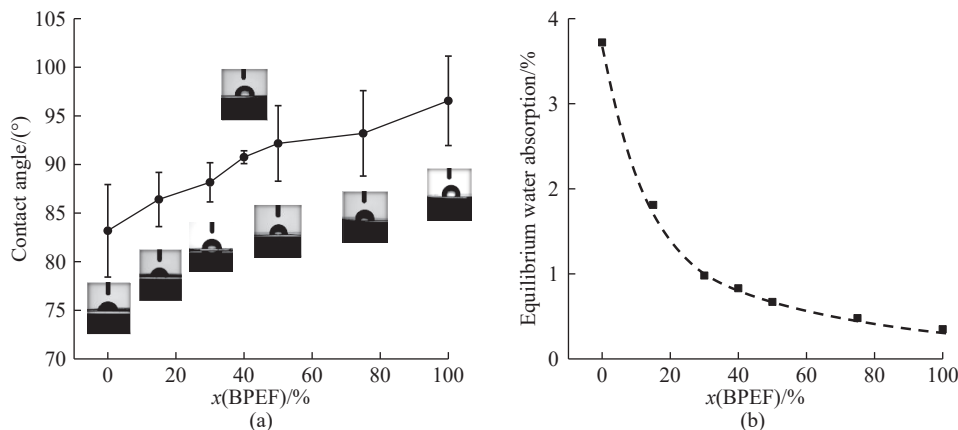


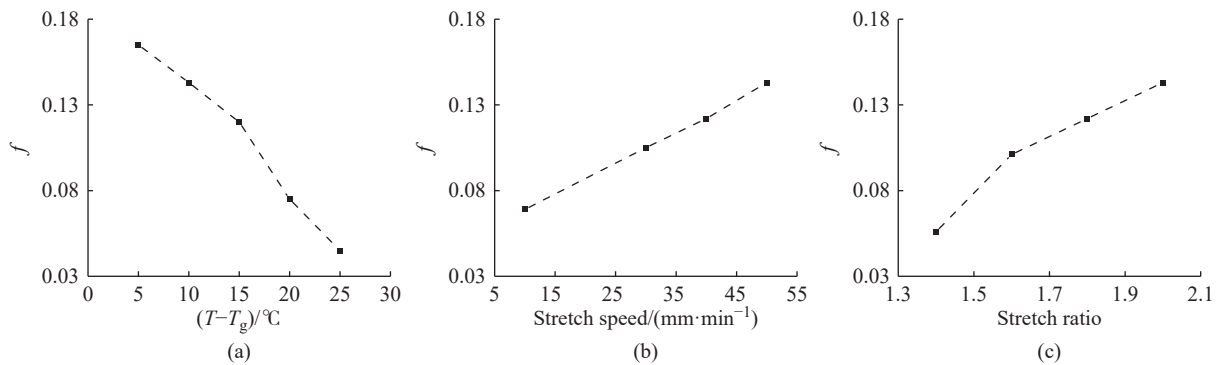
图 9 PFIC 薄膜的接触角 (a) 和吸水率 (b)

Fig. 9 Contact angle (a) and water absorption (b) of PFIC films

表4 PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$ ) 取向薄膜的序号、拉伸比、红外二向色性比和取向因子、 $\Delta n(550)$  和厚度Table 4 Sample code, stretch ratio, thickness, infrared dichroism ratio, orientation factor and  $\Delta n(550)$  of PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$ ) oriented films

Sample	$T/\text{°C}$	Stretch ratio <sup>1)</sup>	Draw speed/( $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$D$	$f$	$\Delta n(550)/10^{-3}$	Thickness <sup>2)</sup> / $\mu\text{m}$
1	$T_g+5$	2.0	50	0.771	0.165	2.3	45
2	$T_g+10$	2.0	50	0.799	0.143	2.0	32
3	$T_g+15$	2.0	50	0.828	0.120	1.6	50
4	$T_g+20$	2.0	50	0.891	0.075	1.0	44
5	$T_g+25$	2.0	50	0.934	0.045	0.6	50
6	$T_g+10$	1.4	50	0.880	0.083	1.1	50
7	$T_g+10$	1.6	50	0.843	0.110	1.5	41
8	$T_g+10$	1.8	50	0.815	0.131	1.8	36
9	$T_g+10$	2.0	10	0.899	0.069	1.0	43
10	$T_g+10$	2.0	30	0.856	0.101	1.4	53
11	$T_g+10$	2.0	40	0.827	0.122	1.7	42

1) Change of gridlines before and after stretching; 2) Thickness of the film after stretching

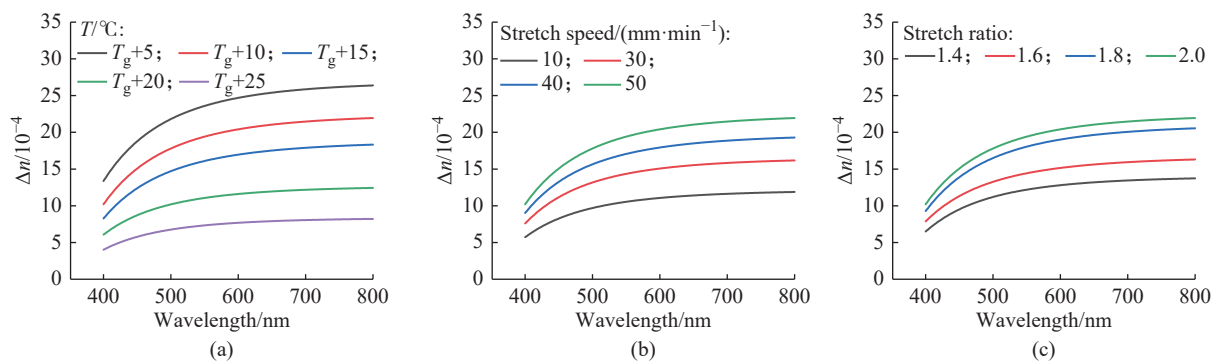
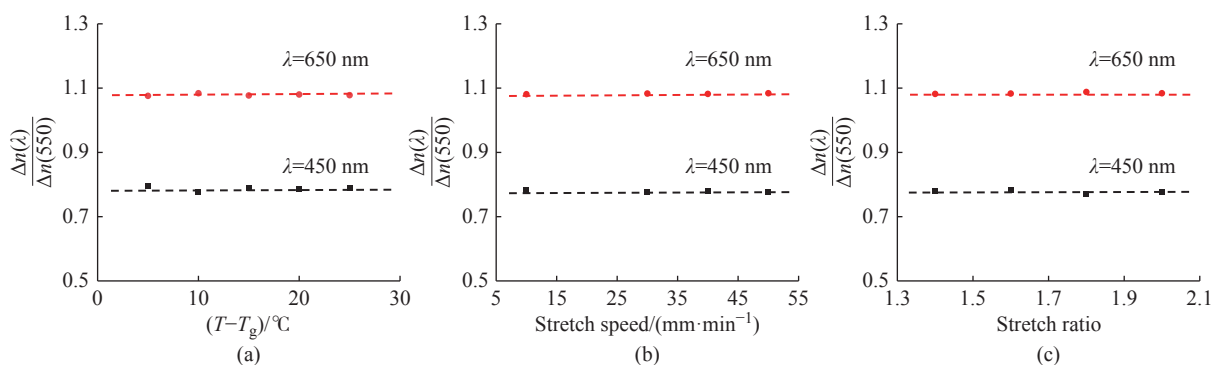
图10 PFIC( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$ ) 薄膜取向因子随拉伸比的变化Fig. 10 Stretch ratio variation of the orientation factor for PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$ ) films

的移动受到限制,使得聚合物在受到拉伸应力时分子链段不易发生滑动,从而有利于形成更高的取向。此外,低温下链段更容易被冻结,有利于保持聚合物的取向结构。

在  $170\text{ °C}$  下将 PFIC 薄膜的拉伸比固定为 2.0,探讨了拉伸速率对取向的影响,如图 10(b)所示。从图中可看出,取向因子  $f$  随拉伸速率增大而增大,原因分析如下:(1)在相同拉伸比下,增大拉伸速率,链段没有充足的时间解取向,使取向结构得以保持。(2)增大拉伸作用力,这有利于分子链沿着受力方向紧密地排列,取向度增加。图 10(c)示出了拉伸比对取向的影响,固定拉伸速率和拉伸温度,拉伸比越大,分子链段定向排列的程度越高,则材料的取向因子越大。

2.7.2 拉伸条件对PFIC薄膜双折射的影响 图 11 示出了  $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB}) = 50/50$  的 PFIC 薄膜在可见光范围内、不同拉伸条件下的双折射变化情况。拉伸条件的改变对薄膜双折射的影响与取向因子影响一致,均随着拉伸温度的降低、拉伸速率和拉伸比的提高而增加。PFIC 薄膜取向程度越大,分子链沿拉伸方向上的排列越有序,其光学各向异性变得更加显著,直接表现为双折射增大。

2.7.3 拉伸条件对PFIC薄膜波长色散的影响 图 12 示出了归一化处理后 PFIC 薄膜双折射波长色散随不同拉伸比的变化,图中  $\Delta n(\lambda)/\Delta n(550)$  表示双折射波长色散。数据结果表明,  $\Delta n(\lambda)/\Delta n(550)$  并不会因为拉伸比而改变,始终为定值。分析双折射色散与拉伸比的独立性可能与以下两个原因有关:(1)每个

图 11 PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB})=50/50$ ) 薄膜双折射随拉伸比变化Fig. 11 Stretch ratio variation of birefringence for PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB})=50/50$ ) films图 12 归一化处理后的 PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB})=50/50$ ) 薄膜双折射波长色散随不同拉伸比的变化Fig. 12 Stretch ratio variation of normalized birefringence dispersion for PFIC ( $n(\text{BPEF})/n(\text{ISB})=50/50$ ) films

单体单元的本征双折射 ( $\Delta n^0$ ) 对于所有拉伸比都是恒定的, 是材料固有属性, 与微观结构的极化率各向异性和单位质量的电子云密度有关<sup>[32]</sup>。(2) 单体单元之间的化学键限制了其相互独立的运动, 所以各单体单元的取向函数相同。

### 3 结 论

(1) 通过正、负双折射单体共聚的分子设计方法, 引入了 Cardo 结构单体 BPEF, 得到的 PFIC 比 PIC 具有更优异的光学性能、力学性能、热稳定性和疏水性, 为拓宽生物基聚碳酸酯在光学薄膜领域的应用提供了新策略。当 BPEF 摩尔分数为 22%~70% 时, PFIC 薄膜呈现负色散特性。当 BPEF 摩尔分数为 65% 时, PFIC 薄膜具有高折射率 ( $n_d = 1.620$ ) 和低双折射效应 ( $\Delta n = 0.00007$ )。

(2) 从薄膜加工角度出发, 研究了拉伸条件对 PFIC 薄膜取向度、双折射值和双折射波长色散的影响: PFIC 的分子链取向度及其双折射值均随着薄膜拉伸温度的降低、拉伸比和拉伸速率的提高而增加, 但并不影响其双折射波长色散性, 这为调控聚碳酸酯薄膜的光学特性奠定了实验基础。

### 参 考 文 献:

- [1] ZHANG M, LAI W, SU 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.
- [2] LEE C H, TAKAGI H, OKAMOTO H, *et al.* Preparation and mechanical properties of a copolycarbonate composed of bio-based isosorbide and bisphenol A[J]. *Polymer Journal*, 2015, 47(9): 639-643.
- [3] 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.
- [4] OCHOA-GOMEZ J R, LORENZO-IBARRETA L, DINEIRO-GARCIA C, *et al.* Isosorbide bis (methyl carbonate) synthesis from isosorbide and dimethyl carbonate: The key role of dual basic-nucleophilic catalysts[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(32): 18728-18739.
- [5] WU F, PU Z, HOU H, *et al.* Comparison of the properties of bioderived polycarbonate and traditional bisphenol-A polycarbonate[J]. *Journal of Polymer Research*, 2023, 30(8): 298.
- [6] WANG H, XU F, ZHANG Z, *et al.* Bio-based polycarbonates: Progress and prospects[J]. *RSC Sustainability*, 2023, 2(1): 2162-2179.

- [7] 曹宝仁, 许祥鸿, 王贵友. 基于聚二元羧酸异山梨醇酯二醇聚氨基酯的制备与性能 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 373-381.
- [8] PARK J H, KOO M S, CHO S H, *et al.* Comparison of thermal and optical properties and flowability of fossil-based and bio-based polycarbonate[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(11): 1135-1144.
- [9] CHU J, WANG H, ZHANG Y, *et al.* Design and synthesis of gradient-refractive index isosorbide-based polycarbonates for optical uses[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2022, 170: 105145.
- [10] LI Z, WANG H, YAN H, *et al.* Design and synthesis of optical biobased polycarbonates with high refractive index and low birefringence[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(9): 3975-3985.
- [11] YAN S, WU G. Hydrolytic degradation of isosorbide-based polycarbonates: Effects of terminal groups, additives, and residue catalysts[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 192: 109703.
- [12] NAKAZONO K, YAMASHITA C, OGAWA T, *et al.* Synthesis and properties of pendant fluorene moiety-tethered aliphatic polycarbonates[J]. *Polymer Journal*, 2015, 47(5): 355-361.
- [13] SETO R, SATO T, KOJIMA T, *et al.* 9', 9'-Spirobifluorene-containing polycarbonates: Transparent polymers with high refractive index and low birefringence[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2010, 48(16): 3658-3667.
- [14] UCHIYAMA A, YATABE T. Molecular orientation of aromatic polycarbonates containing fluorene side chains by polarized infrared spectroscopy and birefringence analysis[J]. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 2003, 41(13): 1554-1562.
- [15] OKUDA H, KOYAMA Y, KOJIMA T, *et al.* 9, 9-Diaryl-4, 5-diazafluorene-based Cardo polymer; Synthesis and characteristic properties[J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 2013, 51(21): 4541-4549.
- [16] SETO R, KOJIMA T, HOSOKAWA K, *et al.* Synthesis and property of 9, 9'-spirobifluorene-containing aromatic polyesters as optical polymers with high refractive index and low birefringence[J]. *Polymer*, 2010, 51(21): 4744-4749.
- [17] 赵艳娜, 薛瑜瑜, 叶智, 等. 含苄基 Cardo 环水性聚氨酯的制备及其热性能研究 [J]. *陕西科技大学学报*, 2022, 40(1): 97-103.
- [18] 张晏铭. 高耐热半芳香族聚酯材料的合成及性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [19] 杜欣瑶, 王玮, 林宇, 等. 含双酚苄聚碳酸酯的合成与光学性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42(12): 3765-3773.
- [20] UCHIYAMA A, ONO Y, IKEDA Y, *et al.* Copolycarbonate optical films developed using birefringence dispersion control[J]. *Polymer Journal*, 2012, 44(10): 995-1008.
- [21] 鲁文芳, 张明, 吴国章. 熔融酯交换法合成氢化双酚 A 型聚碳酸酯 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2019, 45(6): 868-872.
- [22] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理 [M]. 第 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2007.
- [23] UCHIYAMA A, YATABE T. Analysis of extraordinary birefringence dispersion of uniaxially oriented poly (2, 6-dimethyl 1, 4-phenylene oxide)/atactic polystyrene blend films[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(6): 3503-3507.
- [24] IWASAKI S, SATOH Z, SHAFIEE H, *et al.* Design and synthesis of zero-zero-birefringence polymers in a quaternary copolymerization system[J]. *Polymer*, 2012, 53(15): 3287-3296.
- [25] UCHIYAMA A, YATABE T. Molecular orientation of aromatic polycarbonates containing fluorene side chains by polarized infrared spectroscopy and birefringence analysis[J]. *Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics*, 2003, 41(13): 1554-1562.
- [26] 王新宇. 生物基聚碳酸酯的合成与改性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2023.
- [27] 刘力宾, 杨志平, 张嘉琪, 等. 低黏度高折光双醚苄丙烯酸酯的制备及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2021, 51(5): 1-7.
- [28] ZHANG M, TU Y, ZHOU Z, *et al.* Balancing the transesterification reactivity of isosorbide with diphenyl carbonate: Preferential activation of exo-OH[J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(34): 5512-5525.
- [29] ZHANG Z, XU F, ZHANG Y, *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.
- [30] 倪炜彪. 透明聚酯高分子材料的反应性加工及其性能的研究 [D]. 杭州: 杭州师范大学, 2023.
- [31] 严圣迪. 生物基聚碳酸酯的湿热老化及其稳定化研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2022.
- [32] UCHIYAMA A, YATABE T. Control of birefringence dispersion of uniaxially oriented poly (2,6-dimethyl 1,4-phenylene oxide)/atactic polystyrene blend films by changing the stretching parameters[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2003, 42(9): 5665-5669.

## Synthesis and Optical Regulation of Bio-Based Polycarbonates

ZHOU Qian, LU Tao, LIU Mengjuan, FANG Wei, WU Guozhang

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering,  
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Bio-based polycarbonate (PIC) is limited by the rigid alicyclic skeleton and ether bond in the molecular chain, which leads to a low refractive index, high birefringence value and high water absorption. In this study, the high molecular weight and random distribution of bio-based copolycarbonate (PFIC) were synthesized from diphenyl carbonate (DPC), 9, 9-bis [(4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] fluorene (BPEF) and isosorbide (ISB) by melt transesterification. The addition of Cardo monomer BPEF gives PFIC better optical properties, mechanical properties, thermal stability and hydrophobicity than PIC, thereby broadening the application of bio-based polycarbonate in the field of optical films. When the molar fraction of BPEF ranges from 22% to 70%, the PFIC films exhibit negative dispersion characteristics. Specifically, when the molar fraction of BPEF is 65%, this PFIC film demonstrates high refractive index ( $n_d = 1.620$ ) and low birefringence ( $\Delta n = 0.00007$ ). Furthermore, the orientation and birefringence value of PFIC films increase with the decrease of draw temperature, the increase of draw ratio and draw speed, but the birefringence wavelength dispersion is not affected. The result lays an experimental foundation for regulating the optical properties of polycarbonate films.

**Key words:** polycarbonate; birefringence; isosorbide; copolymerization modification; optical film

(责任编辑: 李娟)