

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.005

熔融酯交换法绿色制备聚碳酸酯及抗菌改性

安志杭¹,李冰豪¹,童德²,朱童浩³,刘赫扬⁴,盛仲夷¹

(1.浙江科技大学生物与化学工程学院,杭州 310023; 2.浙江巨化装备工程集团有限公司,浙江衢州 324000;
3.浙江工业大学材料科学与工程学院,杭州 310014; 4.浙江科技大学环境与资源学院,杭州 310023)

摘要:为了降低光气法合成聚碳酸酯(PC)过程中对环境的危害并解决熔融酯交换合成PC分子量较低的难题,以碳酸二苯酯和双酚A为原料,通过聚合工艺的控制提高PC的分子量。而且,为了提高PC的抗菌性能并提高抗菌剂的耐热性,合成不同氟碳链长度的全氟烷基链改性季磷盐抗菌剂,并采用热压成型制备PC抗菌薄膜。以PC的分子量为目标,优化了PC的聚合工艺,表征了PC及抗菌剂的结构,测试了抗菌剂的热稳定性,研究了PC抗菌薄膜的透光率与抗菌性能。结果表明,合成PC的最佳工艺为酯交换时间10 min、在250 °C下缩聚40 min,可得到数均分子量超过12 000的PC;季氟己基磷盐抗菌剂具有良好的热稳定性,可以与PC通过热压法制备透光率最高为89%的抗菌薄膜;含4份季氟己基磷盐的PC薄膜具有最佳的抗菌效果,对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抗菌率分别达到95%与94%。抗菌PC薄膜的合成绿色环保且抗菌性能优异,为食品包装提供更安全的解决方案。

关键词:聚碳酸酯;熔融酯交换;抗菌剂;抗菌性能;季氟烷基磷盐

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0027-07

Green preparation of polycarbonate with melt transesterification method and its antibacterial modification

AN Zhihang¹, LI Binghao¹, TONG De², ZHU Tonghao³, LIU Heyang⁴, SHENG Zhongyi¹

(1. College of Biological and Chemical Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Zhejiang Juhua Equipment Engineering Group Co., Ltd., Quzhou 324000, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 4. College of Environmental and Resources, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou 310023, China)

Abstract: In order to reduce the environmental hazards during the synthesis of polycarbonate (PC) by phosgene gas method, and to solve the problem that the PC synthesized by melt transesterification has low molecular weight, diphenyl carbonate and bisphenol A were used as raw materials and the molecular weight of PC was increased through the control of polymerization process. Moreover, in order to enhance the antibacterial effect of PC as well as improve the heat resistance of the antibacterial agent, quaternary phosphonium salts modified by perfluoroalkyl chains with different fluorocarbon chain lengths were synthesized, and PC antibacterial films were prepared by hot-pressing molding. Taking the molecular weight of PC as the target, the polymerization process of PC was optimized, the structure of PC and antibacterial agents were characterized and the thermal stability of the antibacterial agents were tested, the light transmittance and antibacterial properties of the PC antibacterial films were studied. The results show that the optimal process for synthesizing PC is 10 min of transesterification time, 40 min of polycondensation at 250 °C, which can lead to PC with a number average molecular weight of more than 12 000. The antibacterial quaternary hexafluorohexyl phosphonium salt has good thermal stability, and it can be blended with PC for preparing antibacterial films with the highest transmittance of 89% by the hot-pressing method. And the PC film containing 4 phr quaternary hexafluorohexyl phosphonium salt has the optimal antibacterial effect, with antibacterial rate of 95% against *Staphylococcus aureus* and 94% against *Escherichia coli*. The synthesis of antibacterial PC film is green and environmentally friendly with excellent antibacterial performance, providing a safer solution for food packaging.

Keywords: polycarbonate; melt transesterification; antibacterial agent; antibacterial property; fluorine alkyl phosphine salt

基金项目: 浙江省重点研发计划项目[2024C01204, 2024C01240(SD2), 2021C01058]

通信作者: 盛仲夷, 教授级高工, 研究方向为聚合物改性以及工业化应用

收稿日期: 2024-05-13

引用格式: 安志杭, 李冰豪, 童德, 等. 熔融酯交换法绿色制备聚碳酸酯及抗菌改性[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6):27-33.

AN Zhihang, LI Binghao, TONG De, et al. Green preparation of polycarbonate with melt transesterification method and its antibacterial modification[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6):27-33.

聚碳酸酯(PC)是一种具有优异冲击性能、尺寸稳定性好、无毒、透明的工程塑料^[1],被广泛应用于光学材料^[2]、塑料包装^[3]以及医疗器械^[4]等领域。目前,PC的工业生产主要方法以光气作为原料,而光气对于环境的污染较为严重,不符合绿色化学的要求。而采用非光气生产工艺如熔融酯交换法,以碳酸二苯酯(DPC)和双酚A(BPA)为原料,能解决光气法原料剧毒、环境污染大等问题^[5-7]。但是,由于反应混合物黏度大幅度提高,熔融酯交换法只能合成黏均分子量为8 000左右的PC预聚体^[8]。所以,熔融酯交换法的聚合工艺研究对绿色合成PC的发展方向具有指导意义。

因为PC在使用过程中容易被微生物污染^[9-10],所以赋予PC良好的抗菌性能可以有效地拓宽PC的应用范围^[11-13]。目前,提高聚合物抗菌性能的抗菌剂主要包括季磷盐^[14-16]、Ag纳米颗粒^[17-18]和ZnO纳米颗粒^[19-20]等。其中,无机抗菌剂Ag和ZnO纳米颗粒有细胞毒性^[21-22],而且难以在聚合物中分散。季铵盐、季磷盐等有机抗菌剂虽然具有优异的抗菌性能和耐久性,但是热稳定性较差,容易在聚合物加工时发生热分解。Zeng等^[23]先在氯丁橡胶中引入季铵盐,然后通过挤出将其与低密度聚乙烯制备共混物。结果表明,含质量分数7%抗菌氯丁橡胶的共混物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率都达到90%以上。但是,PC的加工温度为200~280℃,对有机抗菌剂的耐热性能要求非常高。

综上所述,笔者以DPC和BPA为原料,通过聚合工艺控制,解决黏度过大导致PC分子量较低的问题,利用熔融酯交换法绿色制备较高分子量的PC。然后设计并合成不同长度全氟烷基链改性的季磷盐抗菌剂。由于制备的季磷盐抗菌剂具有优异的耐热性,可采用热压成型制备抗菌PC薄膜。研究了抗菌剂氟碳链的长度对抗菌PC薄膜耐热性能、透光性能和抗菌性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DPC、BPA、乙酸锂、三苯基磷:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

全氟己基碘烷、全氟癸基碘烷:色谱纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

二氯甲烷:分析纯,西陇科学股份有限公司;

环己烷:分析纯,上海麦克林生化科技股份有

限公司;

大肠杆菌、金黄色葡萄球菌:上海博尔森生物科技有限公司;

LB琼脂:杭州百思生物技术有限公司;

氯化钠:分析纯,广东光华科技股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

超级恒温槽:SC-15,宁波新芝生物科技股份有限公司;

恒温磁力搅拌油浴锅:DF-101S,郑州华特仪器设备有限公司;

电动顶置搅拌器:OS20-S,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;

真空油泵:2XZ(S)-2,上海德英真空照明设备有限公司;

循环水式多用真空泵:SHZ-D(Ⅲ),上海力辰邦西仪器科技有限公司;

毛细管黏度计:WS-2-1,浙江椒江市玻璃仪器厂;

分析天平:FA2004,上海良平仪器仪表有限公司;

真空干燥箱:DFZ-6050,上海一恒仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:BRUKER V70,德国布鲁克仪器公司;

核磁共振仪:Fourier 80,德国布鲁克仪器公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC50,美国安捷伦科技公司;

紫外分光光度计:UV-5200PC,上海元析仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU1510,日立(中国)有限公司;

热重差热分析仪:DTA8122,日本理学公司;

四面湿膜制备器:ZBQ,上海祈工设备有限公司;

超净台:SW-CJ-2G,上海尚净有限公司;

高压蒸汽灭菌锅:DGL-35B,力辰科技有限公司;

恒温培养箱:ZQTY-70S,上海知楚仪器有限公司;

转矩流变仪:LB-100,上海思尔达科学仪器有限公司;

平板硫化机:SYP300,张家港市连江机械有限

公司。

1.3 熔融酯交换法合成PC

先在容量为500 mL的玻璃反应釜中加入原料,控制DPC与BPA物质的量比为1.05:1(DPC 0.47 mol, BPA 0.45 mol),再加入 7.5×10^{-4} mol/mol乙酸锂催化剂。投料完毕后将装置密封并使用真空泵将空气置换为氮气,接着将原料在氮气氛围中以180 °C的温度熔融,然后在125 r/min螺带式搅拌桨的机械搅拌下保持一定的酯交换时间。酯交换结束后,将体系抽真空,分别调控缩聚时间和缩聚温度进行缩聚反应。反应结束后,用二氯甲烷溶解固体,再加入环己烷析出,配合减压抽滤去除苯酚并提纯PC。最后,在100 °C下真空干燥8 h得到PC产物。在上述实验中,通过调控酯交换时间、缩聚时间和缩聚温度,探究熔融酯交换法制备PC的最佳工艺条件。图1为熔融酯交换法制备PC的合成路线。

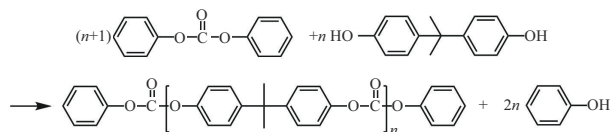


图1 熔融酯交换法制备双酚A型PC的合成路线

Fig. 1 Synthesis route for preparation of bisphenol A-type PC by melt transesterification method

1.4 抗菌剂的制备

根据图2的合成路线制备季氟己基膦盐(QHPS)与季氟癸基膦盐(QDPS)。将5.25 g三苯基膦(0.02 mol)与8.92 g全氟己基碘烷(0.02 mol)溶解在8 mL的乙腈溶剂中,在75 °C下搅拌48 h。反应结束后,40 °C下旋蒸除去乙腈溶剂,接着用乙醚洗涤粗产物3次。35 °C下真空干燥8 h得到9.69 g产物QHPS(产率68.4%)。QDPS的合成与QHPS的合成方法一致,只是将全氟己基碘烷换成全氟癸基碘烷。

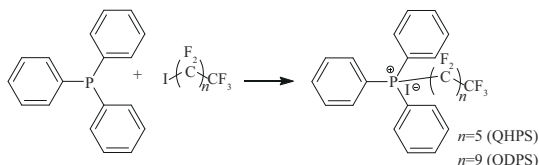


图2 QHPS和QDPS的合成路线

Fig. 2 Synthesis routes of QHPS and QDPS

1.5 抗菌PC薄膜的制备

采用热压法制备抗菌PC薄膜。首先,分别称取1, 2, 3, 4 g的QHPS或QDPS与100 g的PC混合

(抗菌剂的添加量分别为1份、2份、3份、4份),并在真空干燥箱中80 °C干燥12 h。采用转矩流变仪熔融共混制备PC与抗菌剂的共混物,转子转速为50 r/min,混炼时间为10 min,密炼温度为200 °C。最后,将共混物置于平板硫化机中,在压力为20 MPa、温度为210 °C、预压时间5 min、压片时间15 min的参数下进行热压,得到厚度为150 μm左右的不同抗菌剂添加量的QHPS/PC和QDPS/PC薄膜。

1.6 性能测试

1.6.1 黏均分子量测定方法

采用乌氏黏度法测定PC分子量,主要基于Mark-Houwink经验公式(以下简称M-H经验式),见式(1)。

$$\eta = kM^\alpha \quad (1)$$

式中: η 为特性黏数; M 为分子量; k 与 α 均为在一定温度、一定聚合物溶液,以及一定聚合物相对分子质量范围下的M-H经验式常数。

η_r 称为相对黏度,其与特性黏数 η 的关系见式(2)。

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = t/t_0 \quad (2)$$

式中: η_0 为纯溶剂黏度; t 为PC的二氯甲烷溶液在乌氏黏度计毛细管中自然流过的时间; t_0 为二氯甲烷溶液在乌氏黏度计毛细管中自然流过的时间。

η_{sp} 称为增比黏度,表示为溶液黏度较溶剂黏度增加的倍数,其与相对黏度的关系见式(3)。

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (3)$$

当溶液被稀释且浓度 c 无限趋近于0时, η 与增比黏度的关系见式(4)。

$$\eta = \eta_{sp}/c \quad (c \rightarrow 0) \quad (4)$$

采用一点法简化公式后,可得到特性黏数的简化表达式,见式(5)。

$$\eta = \frac{1}{c} \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)} \quad (5)$$

反应常数 k 与扩张因子 α 分别为 12.3×10^{-3} 与0.83。利用乌氏黏度计并根据式(5),计算出PC溶液的特性黏数 η 后再由M-H经验式得出在不同实验条件下制得的PC的黏均分子量。

1.6.2 结构形貌表征与分子量、热性能及透光性能测试

GPC分析:以 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)为流动相,测定产物的分子量。

FTIR分析:采用溴化钾压片法制备样品,扫描

范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)分析:先将待测物质溶解在 CDCl_3 溶剂中,并以四甲基硅烷(TMS)为内标物,在核磁共振仪中进行氢谱检测。

TG分析:在 N_2 氛围下控制测试温度范围为 $50\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

SEM观察:对PC薄膜的斜截面处进行喷金处理后在SEM下观察抗菌剂在基体材料中的分布情况。

透光性能分析:在 $190\sim 1\,100\text{ nm}$ 的波长范围内,测试空白PC薄膜与各类抗菌PC薄膜的透光性能。

1.6.3 抗菌性能测试

抗菌性能参照GB/T 31402-2015测试,采用平板计数法测试抗菌PC薄膜对大肠杆菌(*Escherichia coli*,简称*E. coli*)与金黄色葡萄球菌(*Staphylococcus aureus*,简称*S. aureus*)的抗菌效果。首先,将两种含有不同浓度抗菌剂的PC薄膜与大肠杆菌、金黄色葡萄球菌共培养 24 h 。共培养结束后,对菌液进行10倍倍比稀释,试验中选择稀释为 10^3 , 10^4 与 10^5 的3个浓度。将稀释后的菌液分别涂布到琼脂平板上,放置于 $37\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温培养箱中培养 24 h ,最后记录每种浓度下的菌落数并按照式(6)计算每种抗菌PC薄膜的抗菌率。

$$R = \frac{C - C_1}{C} \times 100\% \quad (6)$$

式中: R 为抗菌率,单位%; C 为空白PC薄膜的菌浓度,单位CFU/mL; C_1 为抗菌PC薄膜的菌浓度,单位CFU/mL。

2 结果与讨论

2.1 熔融酯交换法合成PC的聚合条件

依次探索了酯交换时间、缩聚时间和缩聚温度对PC分子量的影响,如图3所示。由图3a看出,酯交换时间对PC黏均分子量 M_v 的影响较小,反应产物都为低聚物。控制酯交换时间为 10 min ,改变缩聚时间,由图3b看出,当缩聚时间为 40 min 时,制备得到黏均分子量为 $8\,818$ 的PC低聚物。最后,当酯交换时间为 10 min 、缩聚时间为 40 min 时,由图3c看出,PC黏均分子量随着缩聚温度的升高而增大,缩聚温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,PC黏均分子量为 $12\,011$ 。这是因为较高聚合温度下,PC聚合体系的黏度较小,分子容易扩散,最终制得PC的聚合度较高。对黏均分子量为 $12\,011$ 的PC进行GPC测试,得到它的

数均分子量为 $12\,087$ 、重均分子量为 $19\,627$,多分散系数(PDI)为 1.62 。所以,当聚合条件为酯交换时间 10 min 、缩聚时间 40 min 、缩聚温度 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时,相比于类似熔融酯交换法制备的PC^[8],本研究通过聚合工艺控制将黏均分子量提高 43% 。

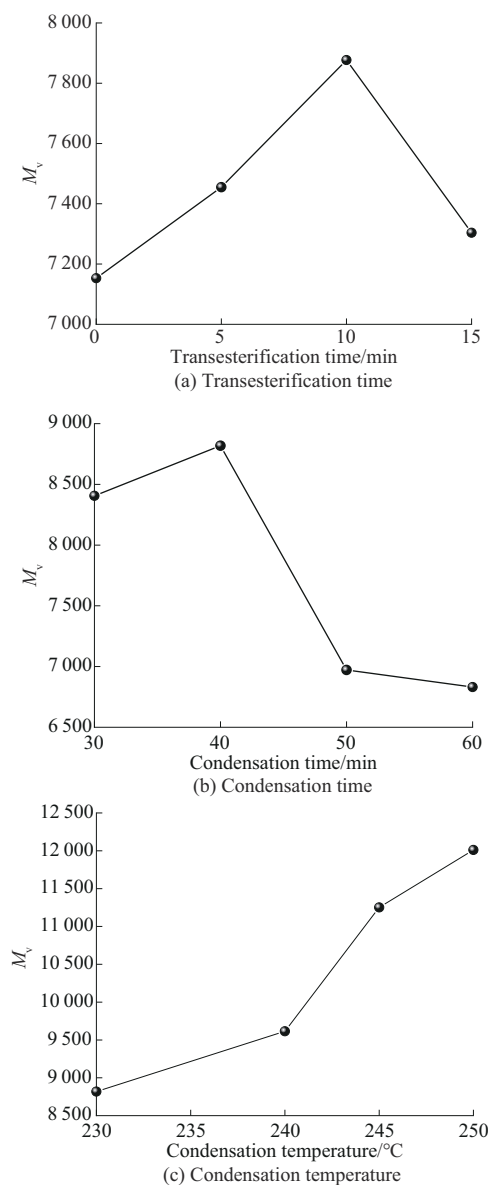


图3 不同聚合条件制备的PC黏均分子量 M_v 变化

Fig. 3 Variation of viscosity-average molecular weight M_v of PCs prepared under different polymerization conditions

2.2 PC的FTIR和 $^1\text{H NMR}$ 分析

将数均分子量为 $12\,087$ 的PC进行FTIR和 $^1\text{H NMR}$ 分析,所得谱图如图4所示。图4a中,在 $2\,968\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基上C—H的伸缩振动峰;在 $1\,772\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,506\text{ cm}^{-1}$ 处出现的尖锐峰型,分别为C=O和C=C的伸缩振动峰; $1\,237\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,192\text{ cm}^{-1}$ 处的

尖锐峰型为C—O的伸缩振动峰。这些特征峰说明产物是主链含有酯基和苯环的线性结构。图4b中,¹H NMR谱图中有两个明显的吸收峰,化学位移 $\delta=1.67$ 和 $\delta=7.25$ 处的吸收峰分别是PC中CH₃和苯环上的氢原子,且这两处的峰面积与氢的比例成正比。FTIR和¹H NMR的测试结果说明成功通过熔融酯交换法制备了双酚A型PC。

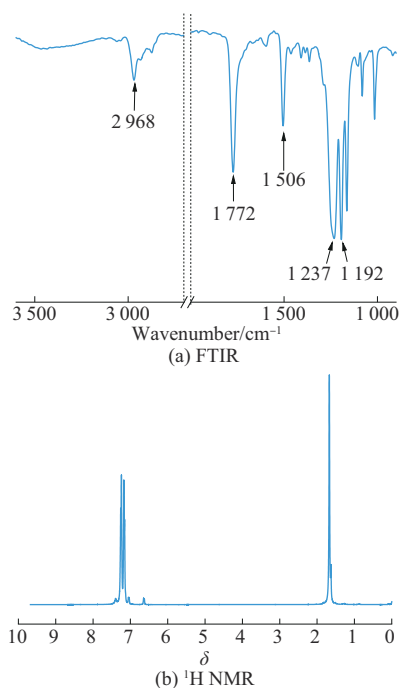


图4 PC的FTIR和¹H NMR谱图
Fig. 4 FTIR and ¹H NMR spectra of PC

2.3 抗菌剂的FTIR和¹H NMR分析

将抗菌剂QHPS与QDPS进行FTIR和¹H NMR分析,如图5所示。图5a中,3 053 cm⁻¹和1 436 cm⁻¹处的尖锐峰分别属于苯环中C—H键与C=C键的伸缩振动峰;1 069 cm⁻¹处的尖锐峰对应于磷原子与苯环间的P—C键;1 120 cm⁻¹处的尖锐峰属于C—F键的特征峰。这些特征峰说明产物含有与磷原子相连的苯环和氟代烷基官能团。图5b中,谱图上只有 $\delta=7.49\sim 7.66$ 处的苯环上氢原子的化学位移,说明产物纯净。FTIR和¹H NMR的测试结果与已报道的类似化学结构^[24]相符合,说明成功制备了两种不同链长度的抗菌剂QHPS与QDPS。

2.4 抗菌剂的TG分析

对QHPS和QDPS进行TG分析,结果如图6所示。由图6看出,当质量损失为10%时,QHPS与QDPS的热分解温度分别为218 °C和200 °C左右,表明QHPS具有更好的热稳定性。PC加工温度范

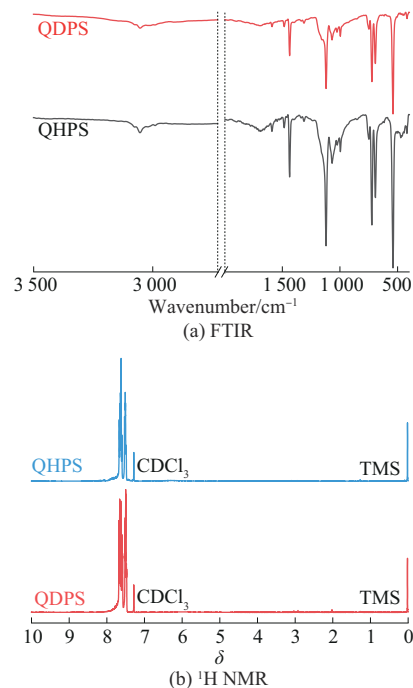


图5 抗菌剂QHPS与QDPS的FTIR和¹H NMR谱图
Fig. 5 FTIR and ¹H NMR spectra of antibacterial agent QHPS and QDPS

围为200~280 °C,笔者采用的熔融共混温度和热压温度分别为200 °C和210 °C,QHPS在该温度区间的损失更小。测试结果表明,QHPS的热稳定性良好,符合PC复合膜的加工条件。

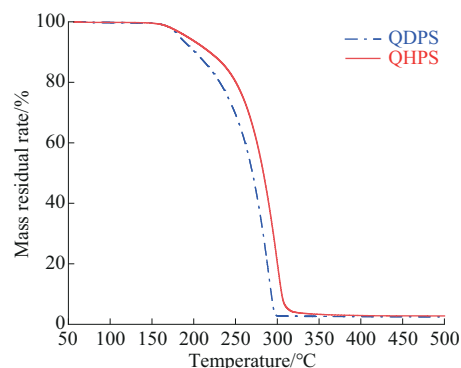


图6 抗菌剂QHPS与QDPS的TG曲线
Fig. 6 TG curves of antibacterial agent QHPS and QDPS

2.5 抗菌PC薄膜的透光率

对不同抗菌剂添加量的QHPS/PC和QDPS/PC薄膜进行透光性能分析,结果如图7所示。PC是一种透明的非晶聚合物。从图7a看出,在添加1份至4份的抗菌剂后,QHPS/PC薄膜仍保持无色透明,但是QDPS/PC薄膜的颜色随着抗菌剂添加量的增加逐渐变黄。从图7b看出,在380~780 nm波长的可见光波段内,纯PC薄膜和添加1份QHPS的PC薄膜的透光率都在89%左右。添加4份QHPS后,PC

薄膜在400 nm波长处的透光率为77%,然后逐渐上升为83% (780 nm)。但是由于颜色的影响,添加1份QDPS的PC薄膜在500 nm波长处才达到85%透光率。综上,添加QHPS的PC薄膜无色透明,且具有更优异的透光率。

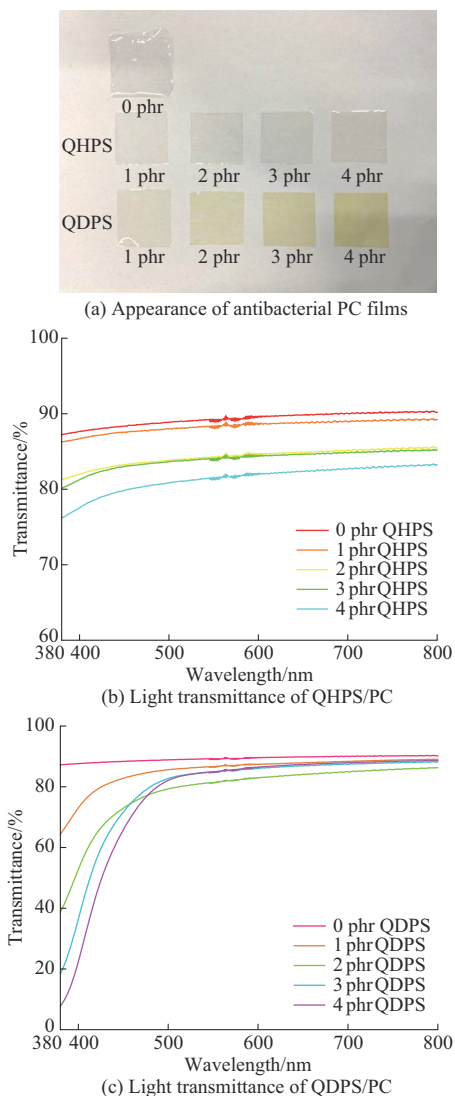


图7 QHPS/PC和QDPS/PC薄膜的透光率

Fig. 7 Light transmittance of QHPS/PC and QDPS/PC films

2.6 QHPS/PC薄膜的SEM观察

在上述研究中,因为QHPS具有更佳的热稳定性并且QHPS/PC薄膜的透光性更好,所以对QHPS/PC薄膜进行SEM分析,观察QHPS与PC的相容性,如图8所示。

在图8中,PC薄膜的斜截面为较平整光滑的层片状结构。在添加4份QHPS的PC薄膜样品中未观察到有大颗粒物质的团聚或相分离现象,这表明由于QHPS分子与PC分子的苯环之间存在较强 π -

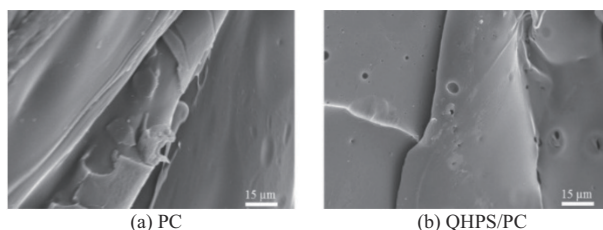


图8 PC与QHPS/PC薄膜的SEM图

Fig. 8 SEM images of PC and QHPS/PC film

π 相互作用,所以它们具有较好的相容性。

2.7 抗菌PC薄膜的抗菌性能

测试不同抗菌剂添加量的QHPS/PC和QDPS/PC薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率,如图9所示。图9结果清晰地表明抗菌效果随着QHPS与QDPS两种抗菌剂的添加量增加而增强。并且,QHPS/PC的抗菌性能优于QDPS/PC的抗菌性能。这是因为较长的氟烷基链长度会使氟化季磷盐抗菌剂的临界胶束浓度过低,从而导致抗菌活性减弱。其中,添加4份QHPS的PC薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率分别为94%和95%。所以,QHPS/PC薄膜对于大肠杆菌和金黄色葡萄球菌显示出更优异的抗菌性能。

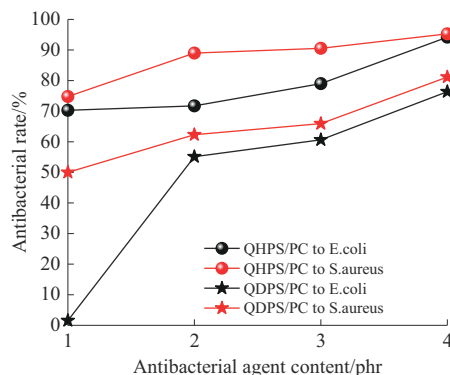


图9 抗菌PC薄膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌率

Fig. 9 Antibacterial rates of antibacterial PC films against Escherichia coli and Staphylococcus aureus

3 结论

(1)通过对熔融酯交换法合成PC的工艺进行分析,确定最佳聚合条件为酯交换时间10 min、缩聚时间40 min、缩聚温度250 °C,由此制备出数均分子量高达12 087的PC。

(2)设计并合成两种不同全氟烷基链改性的季磷盐抗菌剂QHPS与QDPS,其中QHPS具有更好的热稳定性,符合PC的加工温度。并且由于QHPS与PC相容性好,QHPS/PC薄膜无色透明,具有更优异的透光率。

(3)对不同添加量的QHPS/PC和QDPS/PC薄膜进行抗菌测试,结果表明QHPS/PC的抗菌效果比QDPS/PC更好。当QHPS的添加量为4份时,抗菌PC薄膜对大肠杆菌与金黄色葡萄球菌的抗菌率分别可达到94%与95%,抑菌效果明显。

参考文献

- [1] YU X X, HE J W, LIU Y, et al. Structure-property relationship of polycarbonate/polypropylene alloys prepared via eccentric rotor extruder[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(70):41 248–41 255.
- [2] WANG B T, ZHANG Y, LI J, et al. Preparation and characterization of transparent polycarbonate with high flame retardancy and smoke suppression[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(8): 6 463–6 471.
- [3] ZHANG W C, LI X M, GUO X Y, et al. Mechanical and thermal properties and flame retardancy of phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS)/polycarbonate composites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(12): 2 541–2 546.
- [4] LEVCHIK S V, WEIL E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates[J]. *Polymer International*, 2005, 54(7):981–998.
- [5] 曾伟华,刘俊逸,谢海生,等.聚碳酸酯合成技术研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(7):183–190.
ZENG Weihua, LIU Junyi, XIE Haisheng, et al. Progress on synthesis technology of polycarbonate[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(7):183–190.
- [6] 冯俊,李进,冯健,等.生物基异山梨醇聚碳酸酯的合成和性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(10):16–20.
FENG Jun, LI Jin, FENG Jian, et al. Preparation and performances of isosorbide-based polycarbonate[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(10):16–20.
- [7] 鄂永胜,鄢景森,杨芳,等.三光气法双酚莠型聚碳酸酯的合成[J]. *塑料*, 2022, 51(3):83–87.
E Yongsheng, YAN Jingsen, YANG Fang, et al. Synthesis of BHPF-PC with triphosgene[J]. *Plastics*, 2022, 51(3):83–87.
- [8] 杨孔波,周静宜,陈放,等.熔融酯交换法合成聚碳酸酯预聚体[J]. *石油化工*, 2012, 41(1):76–81.
YANG Kongbo, ZHOU Jingyi, CHEN Fang, et al. Synthesis of polycarbonate precursors through melt transesterification process [J]. *Petrochemical Technology*, 2012, 41(1):76–81.
- [9] SACKEY J, FELL A, NGILIRABANGA J B, et al. Antibacterial effect of silver nanoparticles synthesised on a polycarbonate membrane[J]. *Materials Today:Proceedings*, 2021, 36(2):336–342.
- [10] SABRY R S, AI-MUNTAZER M I. Novel approach to fabricate polycarbonate antibacterial superhydrophobic surfaces[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2017, 31(22):2 424–2 434.
- [11] DEORE A V, HAREESH K, RAMYA P, et al. Structural and antibacterial properties of a γ -radiation-assisted, in situ prepared silver-polycarbonate matrix[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(26). DOI:10.1002/app.43729.
- [12] MOLDERS N, RENNER M, ERRENST C, et al. Incorporation of antibacterial active additives inside polycarbonates surfaces by using compressed carbon dioxide as transport aid[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 132:83–90.
- [13] GAO R X, LI X M, XUE M L, et al. Development of lipidated polycarbonates with broad-spectrum antimicrobial activity[J]. *Biomaterials Science*, 2023, 11(5):1 840–1 852.
- [14] MARINI M, BONDI M, ISEPPI R, et al. Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process[J]. *European Polymer Journal*, 2007, 43(8):3 621–3 628.
- [15] TANG R, MUHAMMAD A, YANG J, et al. Preparation of antifog and antibacterial coatings by photopolymerization[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25(6):651–656.
- [16] VILLANUEVA M E, SALINAS A, GONZALEZ J A, et al. Dual antibacterial effect of immobilized quaternary ammonium and aliphatic groups on PVC[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(12):9 200–9 206.
- [17] WU J J, LEE G J, CHEN Y S, et al. The synthesis of nano-silver/polypropylene plastics for antibacterial application[J]. *Current Applied Physics*, 2012, 12(2):S89–S95.
- [18] JOKAR M, RAHMAN R A, IBRAHIM N A, et al. Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, 5(2):719–728.
- [19] DHAPTE V, GAIKWAD N, MORE P V, et al. Transparent ZnO/polycarbonate nanocomposite for food packaging application[J]. *Nanocomposites*, 2015, 1(2):106–112.
- [20] GAWISH S M, AVCI H, RAMADAN A M, et al. Properties of antibacterial polypropylene/nanometal composite fibers[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2012, 23(1-4): 43–61.
- [21] WANG J, CHE B, ZHANG L W, et al. Comparative genotoxicity of silver nanoparticles in human liver HepG2 and Lung epithelial A549 cells[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2017, 37(4): 495–501.
- [22] WANG X J, LI T Z, SU X R, et al. Genotoxic effect of silver nanoparticles with/without coating in human liver HepG2 cells and in mice[J]. *Journal of Applied Toxicology*, 2019, 39(6): 908–918.
- [23] ZENG W Z, HE J W, LIU F, et al. Preparation and properties of antibacterial ABS plastics based on polymeric quaternary phosphonium salts antibacterial agents[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(10):2 515–2 522.
- [24] AI J W, TONG H, LIU F, et al. Synthesis of quaternary fluoroalkyl phosphonium salts with high thermal stability and their application as antibacterial agents for polycarbonate (PC)[J]. *Polymer Testing*, 2021, 104. DOI:10.1016/j.polymeresting.2021.107396.