

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.008

生物基共聚酯 PBSeT 制备与性能

安超,李迎春,王文生,蔡迪,畅贝哲,常磊,崔煜,周梦阳

(中北大学材料科学与工程学院,太原 030051)

摘要:采用单釜酯化缩聚法合成了聚癸二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBSeT),研究了对苯二甲酸和癸二酸配比对共聚酯 PBSeT 热性能和拉伸性能的影响。结果表明,共聚酯 PBSeT 的热性能和性能性能可以通过控制共聚单体的物质的量之比来调整。采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(^1H NMR)表征了 PBSeT 的化学结构和组成,对苯二甲酸物质的量分数为 60% 和 70% 的共聚酯 PBSeT 仍具有生物可降解性。差示扫描量热(DSC)分析表明,随着对苯二甲酸丁二酯(BT)含量的增加, PBSeT 的结晶能力增强,结晶度可由 9.13% 提高到 16.34%,并且其耐热性得到改善。X 射线衍射谱图结果表明,共聚酯 PBSeT 中的结晶结构为 BT 链段。拉伸性能测试结果表明,共聚酯 PBSeT 具有良好的拉伸性能,其拉伸强度大于 20 MPa,断裂伸长率大于 640%。

关键词:聚癸二酸-对苯二甲酸丁二酯;共聚酯;生物可降解;癸二酸;合成;耐热性

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0045-05

Preparation and Properties of Biobased Copolyester PBSeT

An Chao, Li Yingchun, Wang Wensheng, Cai Di, Chang Beizhe, Chang Lei, Cui Yu, Zhou Mengyang

(School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Poly(butylene sebacate-co-terephthalate) (PBSeT) was synthesized by esterification polycondensation with a single reactor. The influences of the ratio of terephthalic acid to sebacic acid on the thermal and tensile properties of copolyester PBSeT were studied. The experimental results show that the thermal and tensile properties of copolyester PBSeT can be adjusted by controlling the amount of substance ratio of comonomer. FTIR and ^1H NMR were used to characterize the chemical structure and composition of the copolyester PBSeT, the copolyester PBSeT with the 60% and 70% amount of substance fraction of terephthalic acid is still biodegradable. DSC analyses show that with the increase of butylene terephthalate (BT), PBSeT's crystallization ability is enhanced, the crystallinity increases from 9.13% to 16.34%, and heat resistance is improved. The XRD results show that the crystal structure of copolyester PBSeT is BT chain. The tensile tests show that copolyester PBSeT has good tensile properties, its tensile strength is higher than 20 MPa, and its elongation at break is more than 640%.

Keywords : poly(butylene sebacate-co-terephthalate) ; copolyester ; biodegradable ; sebacic acid ; synthesis ; heat resistance

目前,已经工业化生产的芳香族聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等已广泛应用于人们日常生活的各个领域^[1-2],但这些聚合物在自然界中基本无法降解,会造成环境污染。由于对废旧塑料回收处理不当,废旧塑料对海洋的污染已引发全球范围的广泛关注^[3-6]。更为严重的是,塑料微粒最终都会通过生态循环系统进入海洋、湖泊,被海洋生物误食,又通过食物链重新进入人体,现今在人类粪便中已检测出塑料微粒^[7-8],

危及人类自身安全,因此研发生物可降解塑料变得尤为重要。

将适量脂肪族单元引入到芳香族聚酯链中,在保持可降解性的同时,也具有优良的力学性能^[9],因而成为绿色环保材料研究的热点^[10-11]。聚癸二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBSeT)由聚癸二酸丁二酯(PBSe)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)共聚而成,综合了 PBSe 和 PBT 的特性,其材料的加工性能、可降解性能和力学性能出色,且共聚酯 PBSeT 中软段和

通信作者: 李迎春,博士,教授,主要从事塑料的功能化和高性能化研究 E-mail : liyingchun@nuc.edu.cn

收稿日期: 2020-11-25

引用格式: 安超,李迎春,王文生,等. 生物基共聚酯 PBSeT 制备与性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 45-49,60.

An Chao, Li Yingchun, Wang Wensheng, et al. Preparation and properties of biobased copolyester PBSeT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 45-49, 60.

硬段共存使得材料拥有更好的弹性和塑性,但随着单体对苯二甲酸(TPA)含量的增多,共聚酯 PBSeT 的降解速率呈降低趋势。李鑫等^[12]研究了在较宽变化范围内的癸二酸(SeA)含量对 PBSeT 热性能和力学性能的影响。N. Heidarzadeh 等^[13]等研究了 PBSeT 的生物降解性和生物相容性。笔者以生物法工业化生产的 SeA 和 1,4-丁二醇(BDO)为原料,制备了共聚酯 PBSeT,相比已经工业化生产的聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT),PBSeT 的生物基含量更高,对环境更友好。采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、差示扫描量热(DSC)和拉伸性能测试等方法探究了共聚酯 PBSeT 结构和热性能、力学性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 主要原料

SeA:工业级,衡水京华化工有限公司;

TPA:工业级,中国石化扬子石油化工有限公司;

BDO:工业级,广州浩盛化工有限公司;

钛酸四丁酯(TBOT):分析纯,无锡市亚泰联合化工有限公司;

苯酚、四氯乙烷、氘代氯仿(CDCl₃)、三氯甲烷、甲醇:分析纯,南京化学试剂股份有限公司。

1.2 主要仪器与设备

5 L 聚合反应釜:自制;

电热真空干燥箱:DZF-6000 型,巩义市予华仪器有限公司;

FTIR 仪:Tensor-27 型,瑞士 Bruker 公司;

核磁共振波谱仪:AVANCE III HD 600MHz,瑞士 Bruker 公司;

乌氏黏度计:管内径为 0.88 mm,台州市椒江玻璃仪器厂;

熔体流动速率(MFR)试验机:ZRZ1452 型,美特斯工业系统有限公司;

DSC 仪:DSC3 型,瑞士 Mettler 有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/max-rB 型,日本理学公司;

热变形温度(HDT)/维卡软化温度(VST)测试仪:XRW-300M 型,承德金建检测仪器有限公司;

注塑机:LY-88 型,江苏维达机械有限公司;

微型控制电子万能试验机:CMT6104 型,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 样品制备

采用单釜酯化缩聚法合成共聚酯 PBSeT。

(1) 常压酯化反应。首先将 BDO, SeA, TPA 和催化剂 TBOT 加到 5 L 反应釜中,催化剂用量为总酸物质的量的 0.2%,醇酸物质的量之比为 1.6, TPA 与 SeA 物质的量之比分别为 60:40, 70:30, 80:20。反应温度 210℃,至酯化出水量达理论值的 95% 时可认为酯化反应完全,酯化结束。

(2) 真空缩聚反应。将温度升高到 240℃,并开启真空泵缓慢减压至高真空(700 Pa 左右)进行缩聚脱醇反应,至反应釜的电机扭矩值达到最大(8 N·m 左右)时反应结束。

将以 TPA 与 SeA 物质的量之比分别为 60:40, 70:30, 80:20 制备的样品依次标记为 PBSeT60, PBSeT70 和 PBSeT80。水冷造粒后烘干、备用,注塑样品。注塑条件列于表 1,反应路线如图 1 所示。

表 1 3 种 PBSeT 的注塑工艺参数

项目	PBSeT60	PBSeT70	PBSeT80
料筒一段温度/℃	200	195	180
料筒二段温度/℃	195	190	175
料筒三段温度/℃	195	190	175
料筒四段温度/℃	190	185	179
注塑压力/kg	29	20	14

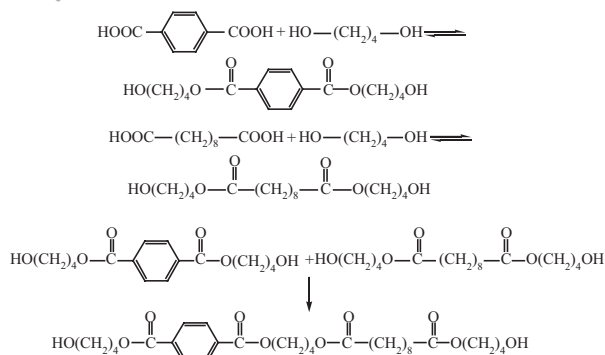


图 1 PBSeT 的合成路线

1.4 性能测试与表征

(1) FTIR 测试。

将样品在三氯甲烷中溶解后,再在甲醇中沉淀出来进行提纯,然后在真空烘箱中烘 24 h,之后采用 KBr 压片制样。扫描范围为 500~4000 cm⁻¹,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描 32 次。

(2) ¹H NMR 测试。

以 CDCl₃ 为溶剂、四甲基硅烷为内标进行测试。

(3) 特性黏度([η])和粘均分子量(M_η)测试。

以苯酚和四氯乙烷(质量比为 50:50,)为溶剂,然后称取 12.5 mg 样品,使溶液浓度为 5 g/dL。使用乌氏黏度计进行测试,恒温水浴温度为

(25 ± 0.05)℃。按照式 (1) 计算 $[\eta]$:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7C} \quad (1)$$

式中: η_{sp} ——增比黏度;

C ——溶液浓度。

$[\eta]$ 与 M_η 的关系如式 (2) 所示。

$$[\eta] = KM_\eta^\alpha \quad (2)$$

式中: K ——比例常数;

α ——经验参数。

K , α 取决于温度、高分子-溶剂体系和分子量大小。 K 取 2.1×10^{-4} dL/g, α 取 0.82。

(4) MFR 测试。

按照 GB/T 3682-2000 测试, 实验温度为 190℃, 标称负载为 2.16 kg。

(5) DSC 测试。

在 N_2 氛围下, 先以 20℃/min 的升温速率从室温迅速升至 250℃, 等温 3 min 消除热历史, 然后降温到 -50℃, 再次升温至 250℃, 降温速率和升温速率都是 10℃/min。

(6) XRD 测试。

$Cu-K_\alpha$ 射线, 扫描范围 5°~40°, 步长 0.01°。

(7) HDT 和 VST 测试。

按照 GB/T 1634-2004 测试 HDT, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm。

按照 GB/T 1633-2000 测试 VST, 试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 4 mm。

(8) 拉伸性能测试。

按照 GB/T 1040-2006 测试试样的拉伸强度和断裂伸长率, 试样为“哑铃型”, 拉伸速率为 50 mm/min。每组测试 5 个试样, 结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

3 种 PBSeT 的 FTIR 谱图如图 2 所示。

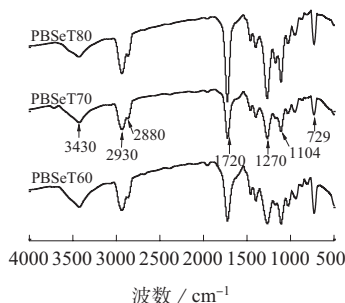


图2 3种PBSeT的FTIR谱图

由图2可以看出, 1720 cm⁻¹处是羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰, 1104 cm⁻¹和 1270 cm⁻¹处是

醚键 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, 羰基和醚键共同构成了酯基, 证明存在共聚酯 PBSeT 中的酯基结构。729 cm⁻¹处的振动吸收峰是由于苯环上 H 的面外弯曲引起的, 2930 cm⁻¹和 2880 cm⁻¹处的吸收峰是—CH₂—的伸缩振动吸收峰, 3430 cm⁻¹处为缔合羟基峰, 表明产物由羟基封端。上述基团可初步证明合成的产物为预期的共聚酯 PBSeT。

2.2 ¹H NMR 分析

3 种 PBSeT 的 ¹H NMR 谱图如图 3 所示, 相应的 3 种链段结构如图 4 所示。

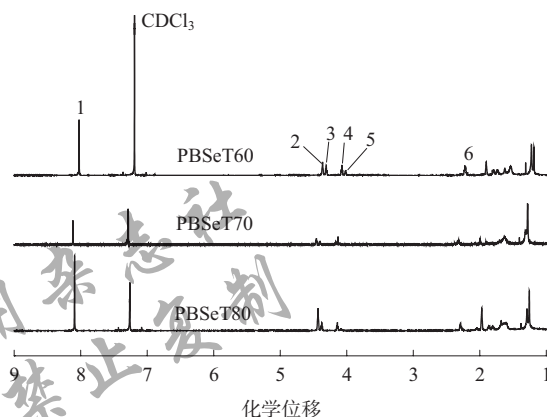


图3 PBSeT的¹H NMR谱图

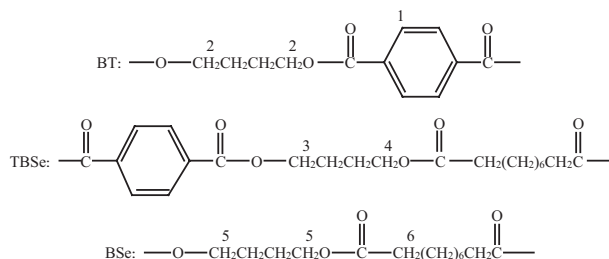


图4 PBSeT的三种链段结构

由图4可以看出, PBSeT 有三种链段结构, 分别是两种均聚单元——对苯二甲酸丁二酯 (BT) 预聚体和癸二酸丁二酯 (BSe) 预聚体, 一种共聚单元——对苯二甲酸-癸二酸丁二酯 (TBSe)。PBSeT 三种链段单元上的氢原子种类分别对应于图3上的氢质子峰。其中1峰代表苯环上的氢质子峰, 2峰代表BT单元BDO上接近酯基的质子峰, 3峰和4峰代表TBSe单元BDO上靠近酯基的两种亚甲基质子峰, 5峰代表BSe单元BDO上接近酯基的质子峰, 6峰代表靠近羰基的SeA的质子峰, 对这些质子峰进行积分, 积分结果分别标记为 I_1 , I_2 , I_3 , I_4 , I_5 , I_6 , 按式(3)~式(7)可求得PBSeT中BT和BSe物质的量分数 (X_{BT} , X_{BSe})、数均序列长度 (L_{BT} , L_{BSe}) 和无规度 (R), 计算结果列于表2。

$$X_{BT} = \frac{I_1}{I_1 + I_6} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_{BSe} = \frac{I_6}{I_1 + I_6} \times 100\% \quad (4)$$

$$L_{BT} = \frac{I_2 + I_3}{I_3} \quad (5)$$

$$L_{BSe} = \frac{I_4 + I_5}{I_4} \quad (6)$$

$$R = \frac{1}{L_{BT}} + \frac{1}{L_{BSe}} \quad (7)$$

表2 3种PBSeT的组成、数均序列长度和无规度

样品编号	$X_{BT}/\%$	$X_{BSe}/\%$	L_{BT}	L_{BSe}	R
PBSeT60	58.8	41.2	2.5	1.6	1.02
PBSeT70	70.9	29.1	2.7	1.8	0.93
PBSeT80	79.2	20.8	4.0	1.9	0.78

由表2可知, PBSeT60, PBSeT70和PBSeT80中BT实际的物质的量分数分别为58.8%, 70.9%和79.2%, 而TPA的理论值分别为60%, 70%和80%, 两者差值不大, 表明PBSeT理论投料比与实际投料比相近, 且PBSeT60和PBSeT70中BT的数均序列长度 L_{BT} 小于3, 证明PBSeT60和PBSeT70仍具有生物可降解性^[14-15], 而PBSeT80由于BT含量过高, 其 L_{BT} 远大于3, 已不可生物降解。三种PBSeT的无规度均近于1, 表明链段无规分布, PBSeT为无规共聚。

2.3 分子量及流动性分析

测试PBSeT的 $[\eta]$, M_n 和MFR数据列于表3。

表3 3种PBSeT的 $[\eta]$, M_n 和MFR数据

样品编号	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	M_n	MFR/ $[\text{g} \cdot (10 \text{ min})^{-1}]$
PBSeT60	1.17	37 068	22.2
PBSeT70	1.44	47 599	12.1
PBSeT80	1.28	41 111	17.0

从表3可以看到, 随着BT含量的增加, PBSeT的 $[\eta]$ 先升高后降低, 其中PBSeT70的 $[\eta]$ 最大, 为1.44 dL/g。 M_n 与 $[\eta]$ 的变化一致, MFR则与之相反。这是因为BT含量增加使得分子链内部空间位阻加大, 分子链更易缠结, 致使PBSeT的 $[\eta]$ 变大, 加工流动性变差, MFR变小。

2.4 DSC分析

3种PBSeT的DSC二次升温曲线和降温曲线分别如图5和图6所示, 相应的热性能列于表4。

由图5和图6可以看出, 随着BT含量的增加, PBSeT结晶峰和熔融峰的峰形越来越锋利, 熔程变窄, 证明其结晶越完善, 结晶能力变强。由表4可看出, 随着BT含量的增加, PBSeT的结晶温度(T_c), 熔点(T_m), 熔融焓(ΔH)和结晶度(X)均得到提高, 而过冷度(ΔT)变小。表明PBSeT的结晶能力得

到改善。这是因为随着BT含量增加, BT在聚合物中晶区排列更占优势, PBSeT主链变得更加规整。

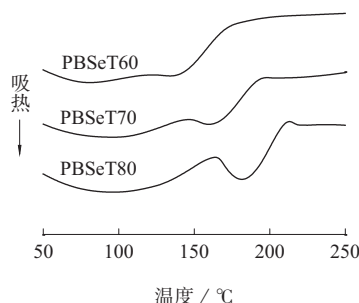


图5 3种PBSeT的二次升温曲线

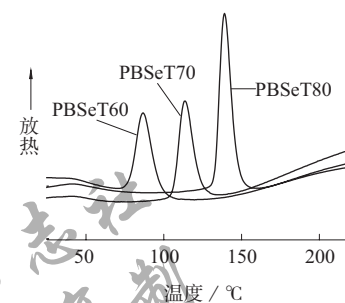


图6 3种PBSeT降温曲线

表4 3种PBSeT的热性能

样品编号	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X/\%$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
PBSeT60	87	145	10.41	9.13	58
PBSeT70	114	171	13.93	12.22	57
PBSeT80	139	189	18.63	16.34	50

注: T_c 表示结晶温度, T_m 表示熔点, ΔH 表示熔融焓, $\Delta T = T_m - T_c$ 表示过冷度, X 表示结晶度。

2.5 XRD分析

3种PBSeT的XRD谱图如图7所示。

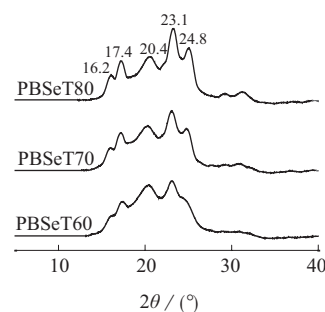


图7 3种PBSeT的XRD谱图

从图7可以看出, 三种PBSeT有相同的衍射峰, 表明三者具有相同的晶体结构。其五个衍射峰分别对应于16.2°, 17.4°, 20.4°, 23.1°和24.8°的位置, 这与文献[16]中PBT的XRD衍射峰位置几乎一致, 证明制备的PBSeT中的结晶结构为BT链段, 而BSe链段则存在于非晶区。

2.6 耐热性分析

3种PBSeT的HDT和VST如图8所示。

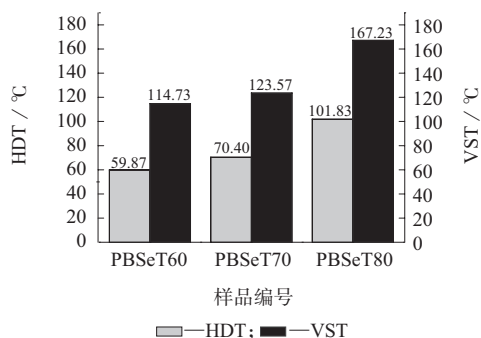


图8 3种PBSeT的HDT和VST

从图8可看出,PBSeT60,PBSeT70和PBSeT80的HDT分别为59.87,70.40℃和101.83℃,VST分别为114.73,123.57℃和167.23℃,随着BT含量的增加,HDT和VST均得到提高。表明引入刚性苯环大大改善了PBSeT的耐热性。这是因为BT含量所占比例越高,其在PBSeT中形成的晶区越大,结晶能力越强,破坏这种有序排列结构所需能量就越多,因而其耐热性得到有效提高。

2.7 拉伸性能分析

3种PBSeT的拉伸性能如图9所示。

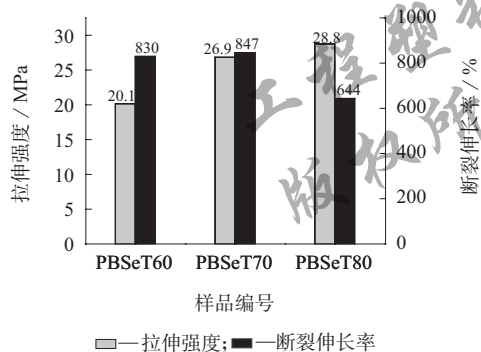


图9 3种PBSeT的拉伸强度和断裂伸长率

由图9可看出,PBSeT,PBSeT70和PBSeT80的拉伸强度分别为20.1,26.9 MPa和28.8 MPa,断裂伸长率分别为830%,847%和644%,PBSeT的拉伸强度随BT含量的增加而逐渐增大,而断裂伸长率总体呈下降趋势。这是由于BT含量的增加,PBSeT的结晶度增大,分子间作用力增强,因此拉伸强度呈升高趋势。由于苯环的作用,使材料的刚性变大,分子链柔性大大降低,所以断裂伸长率呈下降趋势。

3 结论

(1) FTIR和¹H NMR分析结果表明,采用5 L自制反应釜,通过酯化脱水、缩聚脱醇两道工序,成功制得了3种共聚酯PBSeT60,PBSeT70和PBSeT80。

(2) PBSeT60和PBSeT70中BT的 L_{BT} 小于3,证明其具有生物可降解性,而PBSeT80由于其 L_{BT} 远大于3,已不具备生物可降解性。

(3) DSC分析结果表明,随BT含量的增加,PBSeT的结晶度可由9.13%提高到16.34%,说明耐热性提高,此测试结果与HDT和VST的测试结果一致;XRD谱图表明,PBSeT中结晶结构为BT链段;同时PBSeT具有良好的拉伸性能,其拉伸强度高于20 MPa,断裂伸长率大于640%。

(4) PBSeT70的热性能和拉伸性能优异,而且具有生物降解性,满足生物基生物降解塑料的条件,为节约能源,减少环境污染提供了解决思路与方法。

参考文献

- [1] 张丽. 聚对苯二甲酸丁二醇酯发展现状及市场前景分析[J]. 中国石油和化工经济分析,2016,25(9):47-50.
Zhang Li. Analysis on the development status and market prospect of polybutylene terephthalate[J]. China Academic Journal Electronic Publishing House, 2016, 25(9):47-50.
- [2] 黄回阳,汤小琪. 浅谈PBT树脂的几种改性方法[J]. 聚酯工业,2017,30(3):16-18.
Huang Huiyang, Tang Xiaoqi. Preliminarily talking about several kinds of modification methods of PBT resin[J]. Polyester Industry, 2017, 30(3):16-18.
- [3] Ostle C, Thompson R C, Broughton D, et al. The rise in ocean plastics evidenced from a 60-year time series[J]. Nature Communications, 2019, 10(1).doi:10.1038/s41467-019-09506-1.
- [4] Rhodes C J. Plastic pollution and potential solutions[J]. Science Progress, 2018, 101(3).doi:10.3184/003685018X15294876706211.
- [5] Lebreton L, Slat B, Ferrari F, et al. Evidence that the great pacific garbage patch is rapidly accumulating plastic[J]. Scientific Reports, 2018, 8.doi:10.1038/s41598-018-22939-w.
- [6] Jambeck J R, Geyer R, Wilcox C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean[J]. Science, 2015, 347(6223):768-771.
- [7] Schwabl P, Köppel S, Königshofer P, et al. Detection of various microplastics in human stool: a prospective case series[J]. Annals of Internal Medicine, 2019, 171(7).doi:10.7326/M19-0618.
- [8] Zhang Mengjun, Zhao Yanran, Qin Xiao, et al. Microplastics from mulching film is a distinct habitat for bacteria in farmland soil[J]. Science of the Total Environment, 2019, 688:470-478.
- [9] 孙永建,吴林波,李乃祥,等. 脂肪-芳香族共聚酯PBST合成的共酯化工艺[J]. 化学反应工程与工艺,2016,32(1):78-82.
Sun Yongjian, Wu Linbo, Li Naixiang, et al. Co-esterification process for synthesis of aliphatic-aromatic co-polyester poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate)[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2016, 32(1):78-82.
- [10] Nicolas J, Renés L, Pascault J P, et al. Bio-based alternatives in

- 料应用,2017,45(10):146-150.
- Han Shufen, Chen Weiwei, Yu Jie. Research progress of 3D printing polymer materials[J]. Engineering Plastics Applications, 2017, 45(10):146-150.
- [2] Chuen W K. 3D-printed patient-specific applications in orthopedics[J]. Orthopedic Research & Reviews, 2016, 8:57-66.
- [3] Mishra S. Application of 3D printing in medicine[J]. Indian Heart Journal, 2016, 68:108-109.
- [4] Yeazel T R, Becker M L. Advancing toward 3D printing of bioresorbable shape memory polymer stents[J]. Biomacromolecules 2020, 21(10):3 957-3 965.
- [5] Lee K H, Kim D K, Cha Y H, et al. Personalized assistive device manufactured by 3D modelling and printing techniques[J]. Disability and Rehabilitation Assistive Technology, 2018, 14:1-6.
- [6] Guvendiren M, Molde J, Soares R M D, et al. Designing biomaterials for 3D printing[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2016, 2 (10):1 679-1 693.
- [7] 白路遥,惠延波,周颖,等.基于3D打印技术的个性化鼻罩设计[J].工程塑料应用,2020,48(3):78-82.
- Bai Luyao, Hui Yanbo, Zhou Ying, et al. Personalized nose mask design based on 3D printing technology[J]. Engineering Plastics Applications, 2020, 48(3):78-82.
- [8] 陈海莲,梁宇熙,阳范文,等. PCL 抑菌改性及其在肿瘤放疗体位固定器 3D 打印中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(5):29-33, 45.
- Chen Hailian, Liang Yuxi, Yang Fanwen, et al. Antibacterial modification of PCL and its application in 3D printing of position fixator for tumor radiotherapy[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5):29-33, 45.
- [9] Wang Jiwang, Yang Yang, Zha Wangjian, et al. The clinical feasibility of flexible bronchoscopy interventional therapy in patients with central airway stenosis and respiratory failure caused by malignancy[J]. Onco Targets and Therapy, 2018, 11:7 709-7 714.
- [10] 张峰. 气道肿瘤造成气管狭窄经支气管镜介入治疗的临床疗效研究 [J]. 影像研究与医学应用, 2020, 4(6):8-10.
- Zhang Feng. Clinical effect of bronchoscopic interventional treatment of tracheal stenosis caused by airway tumor[J]. Journal of Imaging Research and Medical Applications, 2020, 4(6):8-10.
- [11] Weems A C, Pérez-Madrigal M M, Arno M C, et al. 3D printing for the clinic:Examining contemporary polymeric biomaterials and their clinical utility[J]. Biomacromolecules, 2020, 21(3):1 037-1 059.
- [12] Zhu Jin, Chen Zhaoyang, Wu Keqin, et al. Investigation of migration-preventing tracheal stent with high dose of 5-fluorouracil or paclitaxel for local drug delivery[J]. ACS Appl Bio Mater, 2018, 1(5):1 328-1 336.
- [13] Ma Gang, Wang Daofang, Su Quanguan, et al. Tracheal stent implantation for the treatment of tumor-induced acute airway stenosis[J]. Chinese Journal of Cancer, 2008, 27(8):851-855.
- [14] Han Xinwei, Li Lei, ZhaoYanshi, et al. Individualized airway-covered stent implantation therapy for thoracogastric airway fistula after esophagectomy[J]. Surgical Endoscopy, 2017, 31:1 713-1 718.
- [15] Lee H J, Labaki W, Yu D H, et al. Airway stent complications:The role of follow-up bronchoscopy as a surveillance method[J]. Journal of Thoracic Disease, 2017, 9(11):4 651-4 659.
- [16] 赵志夫. 硅酮支架置入与金属覆膜支架置入治疗良性气道狭窄的疗效及并发症临床分析 [D]. 石家庄:河北医科大学, 2019.
- Zhao Zhifu. Clinical analysis of the efficacy and complications of silicone stent implantation and metal covered stent implantation in the treatment of benign airway stenosis[D]. Shijiazhuang:Hebei Medical University, 2019.
- [17] 陈智德,柯明耀,吴雪梅,等. 硅酮支架与覆膜金属支架并发症的对比观察 [J]. 临床肺科杂志, 2016, 21(9):1 583-1 586.
- Chen Zhide, Ke Mingyao, Wu Xuemei, et al. Comparative observation on complications of silicone stent and covered metal stent[J]. Journal of Clinical Pulmonary Science, 2016, 21(9):1 583-1 586.
- the synthesis of aliphatic-aromatic polyesters dedicated to biodegradable film applications[J]. Polymer, 2015, 59:234-242.
- [11] Heidarzadeh N, Rafizadeh M, Taromi F A, et al. Preparation of random poly(butylene alkylate-co-terephthalate)s with different methylene group contents:Crystallization and degradation kinetics[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(10):163.doi:10.1007 /s10965-017-1318-0.
- [12] 李鑫,田志峰,赵彩霞,等. 热塑性可生物降解 PBSeT 共聚酯的合成及性能研究 [J]. 中国塑料, 2019, 33(4):72-80.
- Li Xin, Tian Zhifeng, Zhao Caixia, et al. Synthesis and properties of thermoplastic biodegradable PBSeT copolyesters[J]. China Plastics, 2019, 33(4):72-80.
- [13] Heidarzadeh N, Rafizadeh M, Taromi F A, et al. Biodegradability and biocompatibility of copoly(butylene sebacate-co-terephthalate)s [J]. Polymer Degradation & Stability, 2017, 135:18-30.
- [14] Witt U, Einigb T, Yamamotoa M, et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters:evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates[J]. Chemosphere, 2001, 44(2):289-299.
- [15] Müller R J, Kleeberg I, Deckwer W D. Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents[J]. Journal of Biotechnology, 2001, 86(2):87-95.
- [16] 邹俊,李芷,张竞,等. 生物可降解聚(对苯二甲酸丁二酯/己二酸丁二酯)共聚酯的合成与表征 [J]. 江苏科技大学学报:自然科学版, 2013(3):289-294.
- Zou Jun, Li Zhi, Zhang Jing, et al. Synthesis and characterization of the biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology:Natural Science Edition, 2013(3):289-294.