

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.003

聚碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯无规共聚物合成及其性能

石磊¹, 王晓莉¹, 王鑫基¹, 陈志伟², 张道友¹, 王自庆¹, 魏忠¹

(1. 石河子大学化学化工学院/新疆兵团化工绿色重点实验室, 新疆石河子 832003; 2. 新疆康润洁环保科技有限公司, 乌鲁木齐 830000)

摘要: 采用乙酸锌催化酯交换反应合成了聚碳酸丁二酯(PBC)和聚富马酸丁二酯(PBF)两种预聚体,而后通过熔融缩聚工艺合成聚(碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯),以凝胶色谱(GPC)和核磁共振表征了聚合物结构和分子量,并采用相关手段研究了PBF链段含量对共聚物性能的影响。结果显示,随着PBF链段的增加,聚合物热稳定性、亲水性和力学性能均有不同程度的提高,当PBF单元含量增加到80%时,聚合物的熔点达到最高值111.9℃,且最大热分解温度为363.7℃;当PBF单元含量从20%增加到80%时,聚合物由疏水性逐渐变为亲水性,拉伸强度、拉伸弹性模量增长了3~4倍,而断裂伸长率降为原来的1/8。双键的引入会改善PBC链段的反应活性,聚合物在生物医药领域具有广泛的应用前景。

关键词: 乙酸锌;酯交换;聚碳酸丁二酯;聚富马酸丁二酯;聚(碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯)

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0014-06

Synthesis and Properties of Random Copolymer of Polybutylene Carbonate-co-Butylene Fumarate

Shi Lei¹, Wang Xiaoli¹, Wang Xinji¹, Chen Zhiwei², Zhang Daoyou¹, Wang Ziqing¹, Wei Zhong¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University/Xinjiang Bingtuan Chemical Green Key Laboratory, Shihezi 832003, China; 2. Xinjiang Kangrunjie Environment Protection Science-Technology Co. Ltd., Urumqi 830000, China)

Abstract: Using zinc acetate as a catalyst, two prepolymer monomers of polybutylene carbonate (PBC) and polybutylene fumarate (PBF) were synthesized by transesterification method, then a poly (butylene carbonate-co-butylene fumarate) was synthesized by melt polycondensation process, the polymer structure and molecular weight were characterized by gel chromatography (GPC) and nuclear magnetism, and the influence of PBF segment content on the properties of the copolymer was studied by related methods. The results show that as the PBF segment increases, the thermal stability, hydrophilicity and mechanical properties of the polymer are improved to varying degrees; when the PBF unit content increases to 80%, the melting point of the polymer reaches the highest value (T_{max}) which is 111.9℃, and the maximum thermal decomposition temperature (T_{max}) is 363.7℃; When the PBF unit content increases from 20% to 80%, the polymer gradually changes from hydrophobic to hydrophilic, and the tensile strength and tensile modulus of elasticity increase by 3-4 times, and the elongation at break is reduced to 1/8 of the original. The introduction of double bonds will improve the reactivity of the PBC segment, which has broad application prospects in the field of biomedicine.

Keywords: zinc acetate; transesterification; polybutylene carbonate; polybutylene fumarate; poly(butylene carbonate-co-butylene fumarate)

聚碳酸丁二酯(PBC)作为一种性能优异的全生物降解聚合物在可降解塑料、特种聚氨酯、生物医药和固体电解质等领域得到广泛关注^[1-5]。PBC降

解产物主要包括H₂O, CO₂和醇类小分子^[6-8],替代聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)和聚丁二酸丁二酯(PBS)用于组织工程领域可有效解决聚酯类聚合物

基金项目: 国家自然科学基金项目(22068033),石河子大学青年人才培养计划项目(CXPY201903, CXBJ202008)

通信作者: 魏忠,博士,教授,博士生导师,主要从事高性能聚合物设计合成的研究 E-mail: steven_weiz@sina.com

收稿日期: 2021-03-03

引用格式: 石磊,王晓莉,王鑫基,等.聚碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯无规共聚物合成及其性能[J].工程塑料应用,2021,49(5):14-19.

Shi Lei, Wang Xiaoli, Wang Xinji, et al. Synthesis and properties of random copolymer of polybutylene carbonate-co-butylene fumarate[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 14-19.

降解产生羧酸导致局部发炎问题^[9-12]。但是,PBC 结构中存在极性较大的酯基,具有高度疏水性,难以调节材料的亲疏水平衡;另外,PBC 主链结构中缺乏可反应性的活性位点,进一步功能化修饰比较困难,限制了 PBC 在组织工程领域应用^[13-14]。

为提高 PBC 的生物相容性,Shao Meiling 等^[15]以 He 冷离子体处理 PBC,在 PBC 表面引入大量的羟基和氨基,不但增加了反应性基团的数量同时也使材料表面的亲水性大大提升。Cai Xiaodong 等^[16]还采用共聚的策略来改善 PBC 的亲水性能,他们发现将生物基单体癸二酸引入也可以显著改善 PBC 的亲水性。富马酸二甲酯(DMF)是一种含有刚性的不饱和 C=C 键基团的生物衍生单体,引入到聚合物链段中可以显著改善聚合物的熔点、结晶速率以及力学性能,另外双键的引入为聚合物结构修饰提供了可反应活性位点^[17-21]。Zheng Liuchun 等^[22]采用扩链法将 PBS 和 PBF 合成带有反应位点的多嵌段共聚物,且共聚物显示出良好的生物相容性和生物降解性。Y. Kaykha 等^[23]通过氧化石墨烯(RGO)酯化-缩聚方法开发了可官能化的聚富马酸丁二酯(PBF),并通过后聚合对其进行了改性以产生磺化的聚丁二酸丁二酯接枝的 RGO,发现改性后的聚合物具有更高的亲水性。Hao Qinghua 等^[24]通过富马酸和 1,4-丁二醇缩聚后在氯仿中分馏,合成高收率羟基封端的聚(富马酸丁二酯),将其乙酰化封端后对 C=C 键进行双羟基化制备新型水溶性脂肪族聚酒石酸丁二酯(PBT),新的羟基聚合物具有较高的生物相容性和亲水性,有望作为药物载体和新型功能性生物材料的潜在应用,并且聚合物中含有 C=C 键的主链可以为其后期进一步官能化及修饰提供反应位点,扩大其在生物医学方面和组织工程等方面的应用。

笔者采用两步熔融酯交换缩聚法将 PBF 链段引入 PBC 结构获得一系列聚(碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯)(PBCF),考察了 PBF 含量对共聚物结晶性能、力学性能和亲疏水性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

碳酸二甲酯(DMC)、1,4-丁二醇(BDO)、富马酸二甲酯(DMF)、无水乙酸锌[Zn(OAc)₂]、4-甲氧基酚:纯度>99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

氘代氯仿-d:纯度99.8%,含0.03%V/V

TMS,液相色谱级,上海麦克林生化科技有限公司;

四氢呋喃:HPLC 级,≥99.9%,液相色谱级,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器及设备

油浴锅:DF-101S 型,上海锦赋实验仪器设备有限公司;

核磁共振(NMR)仪:AVANCE III HD-400 型,瑞士布鲁克有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters 515 HPLC 型,美国 WATERS 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC-200F3 型,德国耐驰仪器公司;

热失重(TG)分析仪:STA-449F3 型,德国耐驰仪器公司;

水接触角测试仪:DSA100 型,德国克吕士公司。

1.3 聚(碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯)无规共聚物的合成

采用两步酯交换缩聚工艺。首先,制备羟基封端的聚富马酸丁二酯(PBF)低聚物(HOBF)和碳酸甲酯基封端的 PBC 低聚物(MOBC)。合成 HOBF 时,在 250 mL 的四口瓶中加入 DMF, BDO 和催化剂 Zn(OAc)₂,及自由基抑制剂 4-甲氧基酚。DMF 与 BDO 的物质的量之比为 1:2,催化剂和自由基抑制剂的加入量分别为 DMF 物质的量的 0.5%。在四口瓶通入高纯氮气,升温至 150℃,机械搅拌 2 h,在 2 h 内将温度缓慢升至 180℃,继续反应 3 h,当副产物水不再馏出时停止反应生成 HOBF。将 DMC, BDO 以及反应的催化剂 Zn(OAc)₂ (0.5% mol/mol BDO) 一起加入反应瓶中, DMC 与 BDO 的物质的量之比为 2.5:1。通入氮气,将温度升至 98℃,并机械搅拌开始反应,在 2 h 内温度逐步升至 180℃,继续反应 2 h,反应至所有产生的副产物甲醇以及未反应的 DMC 全部蒸出时,酯交换反应完成,得到具有一定分子量的低聚物 MOBC。然后,将不同比例的 HOBF、MOBC 以及催化剂 Zn(OAc)₂ (1% mol/mol BDO) 加入反应瓶中,将瓶内的真空度缓慢升至 100 Pa,缩聚时间为 2~8 h,反应温度为 210℃。反应结束后,将产物冷却到室温,不经过任何提纯过程直接进行各种测试表征。通过改变 HOBF 和 MOBC 两种预聚物的比例,制得不同比例的 PBCF_x 聚合物,聚合物的具体添加比例见表 1。

表1 PBCF聚合物的添加比例

样品编号	[MOBC]/[HOBf]
PBC	100 / 0
PBCF2	80 / 20
PBCF4	60 / 40
PBCF5	50 / 50
PBCF6	40 / 60
PBCF8	20 / 80

1.4 PBCF 的表征和性能测试

化学结构确定: 四甲基硅烷为基准, 氘代氯仿为溶剂;

分子量及分子量分布测定: 所用流动相为四氢呋喃, 1 mL/min, 测试温度为 35℃;

热性能测定: 采用 DSC 仪测试温度 -50 ~ 200℃, N₂ 氛围, 升温速率 10℃/min;

热稳定性分析: 采用 TG 分析仪测试温度 50 ~ 600℃, N₂ 氛围, 升温速率 10℃/min;

亲水性测试: 水滴的体积约为 3 μL, 读数时间为 30 s;

拉伸性能按照 GB/T 1040.3-2006 测试, 拉伸速率为 5 mm/min。

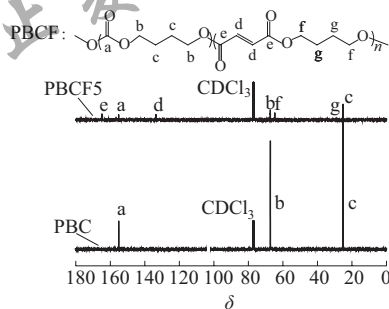
2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征

两步法合成聚合物的 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) 如图 1 所示。对于 PBC, 在 δ1.70 (δH^b) 和 δ4.18 (δH^a) 处的峰分别归属于 PBC 单元中—CH₂—和—OCH₂—基团氢原子的质子峰; 而对于共聚物 PBCF, 在 δ1.70 和 δ4.18 处也出现了质子峰, 同时通过对聚合物核磁结构的比对分析, 得出在 δ6.85

(δH^c) 为 PBF 单元中反式—CH=CH—的氢原子质子峰, δ4.24 (δH^d) 和 1.19 (δH^b) 处为 PBF 单元中—OCH₂—和—CH₂—基团氢原子质子峰。通过核磁氢谱结构可以看出, 随着 PBF 单元比例的增加, δ4.24 (δH^d) 峰面积及峰值大小逐步增大, 而 δ4.18 (δH^a) 的峰值面积及峰值大小逐步缩小。

图 2 为共聚物 PBCF5 及均聚物 PBC 的 ¹³C-NMR 谱。在均聚物 PBC 中, δ155 对应于 PBC 均聚物中—O—CO—O—, 在 δ64.4 处的峰值对应于均聚物中—OCH₂—的碳原子, δ24.9 对应于均聚物中 c 处—CH₂—CH₂—中碳原子; 然而在 PBCF5 处, 除了含有以上三处碳原子, 在 δ64.4, δ67.5 处的两个峰分别对应于 PBC 和 PBF 中—OCH₂—的两个碳原子质子峰 (b 和 f), 以及一些新的峰值, δ164.5 的峰值对应于 PBF 中羰基—O—CO—O—中碳原子, δ132, δ133 处峰值对应于 PBF 单元中—C=C—, 而 δ24.5, δ26 处的峰值对应于 PBF 单元中—CH₂—CH₂—中的碳原子。

图2 PBCF5 和 PBC 均聚物的 ¹³C-NMR 谱图

2.2 共聚物的分子量及分子量分布

聚合物的分子量及分子量分布通过 GPC 测定, 测试结果见表 2。除均聚物 PBC 外, 所有聚合物的重均分子量 (M_w) 在 $4.33 \times 10^4 \sim 5.83 \times 10^4$ g/mol 之间, 分子量分布范围为 1.76 ~ 1.94。随共聚酯 PBF 链段含量的增多, 共聚酯的相对分子质量逐渐变小。这是由于 PBF 链段含量较高时富马酸二甲酯中的双键阻碍了缩聚反应的进行。在第二步缩聚的过程中由于较高的反应温度 (210℃), 预聚物链段中部分二醇上的羟基与 C=C 键发生反应。通常, 由于存在吸电子羰基, 双键高度缺乏电子, 富马酸酯部分在高反应温度下非常不稳定^[25]。或由于长时间在高温条件下, MOBC 预聚物单体会发生热降解, 产生了小分子, 如四氢呋喃、醚等^[26-27], 它们混在体系中难以挥发出来, 以致共聚酯相对分子质量难以增长。

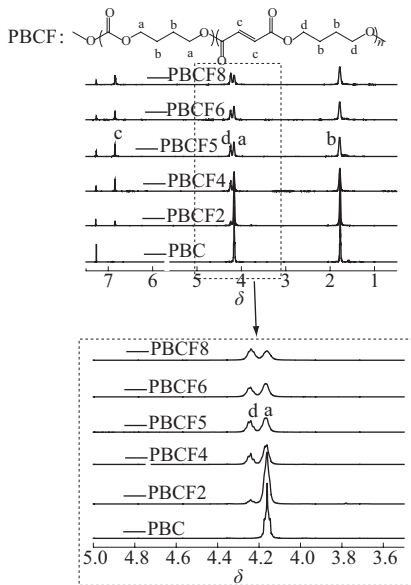
图1 PBC 和 PBCF 共聚物的 ¹H-NMR 谱图

表2 PBC和PBCF共聚物的分子量及分子量分布

样品	数均分子量 ($\times 10^{-4}$)	M_w ($\times 10^{-4}$)	分子量分布
PBC	4.78	8.47	1.77
PBCF2	3.00	5.83	1.94
PBCF4	2.70	5.27	1.95
PBCF5	2.66	4.92	1.85
PBCF6	2.44	4.64	1.90
PBCF8	2.46	4.33	1.76

2.3 共聚物的热性能

共聚物PBCF和PBC的DSC升温曲线如图3所示,相应数据如熔点(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)和结晶焓(ΔH_c),初始分解温度($T_{5\%}$)、最大分解温度(T_{max})都列于表3。分析可知,均聚物PBC的 T_m 为55.7℃, ΔH_m 为34.80 J/g,而PBCF共聚物,随着PBF单元含量从20%增加到60%时,共聚物的 T_m 和 ΔH_m 分别从36℃增加到50.9℃和从2.38 J/g增加到22.10 J/g,当聚合物中BF单元含量为80%时,共聚物的熔点达到最高, T_m 为111.9℃,且聚合物出现结晶温度,结晶温度 T_c 为58.7℃。并且随着PBF含量的增加,聚合物的 T_g 逐步升高,当PBF单元含量为80%时,与均聚物PBC相比, T_g 从-35.7℃增加到-24.6℃,提升了将近10℃左右,这主要是由于聚合物中的刚性主链C=C含量的增多,使得聚合物的热性能得到提升,这与前面图1中PBF单元和PBC单元中—OCH₂—比例能够得出聚合物中PBF单元与PBC单元含量的变化情况相吻合。

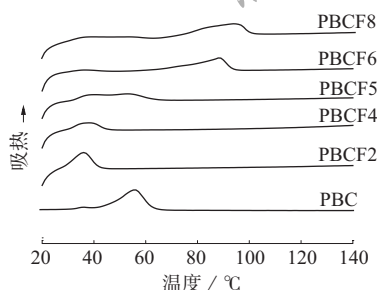


图3 PBC和PBCF的DSC一次升温曲线

表3 PBC和PBCF共聚物的热性能参数

样品	$T_g^{2)}/$ ℃	$T_m^{1)}/$ ℃	$\Delta H_m^{1)}/$ (J·g ⁻¹)	$T_c^{2)}/$ ℃	$\Delta H_c^{2)}/$ (J·g ⁻¹)	$T_{5\%}/$ ℃	$T_{max}/$ ℃
PBC	-35.7	55.1	34.80			296.6	328.8
PBCF2	-31.4	36	2.38			278.8	349.6
PBCF4	-28.7	38.4	11.51			265.3	344.9
PBCF5	-27.7	53.1	16.30			273.3	346.7
PBCF6	-26.8	50.9	22.10			268.3	349
PBCF8	-24.6	111.9	33.10	58.7	46.76	250.3	363.7

注: 1) 第一次DSC升温曲线测得的数据; 2) DSC降温曲线测得的数据。

2.4 共聚物的热稳定

在高纯氮气气氛下对PBCF共聚物进行了TG

分析。图4为PBCF共聚物和相应均聚物的TG和微分(DTG)曲线。由图4可见,均聚物PBC的初始降解温度相对较高,且 T_{max} 为328.8℃;随着PBF单元含量从20%增加到80%时,共聚物的初始降解温度逐步减小,从278.8℃降低至250.3℃,而 T_{max} 从349.6℃升高到363.7℃;当PBF质量分数为80%的时,PBCF的 T_{max} 为363.7℃,相对于均聚物PBC, T_{max} 提高了将近35℃左右,因此可知,PBF结构单元的引入提高了PBC的热稳定性。通过分析可以得出,引入的PBF单元中所含的C=C键的刚性作用明显,能够提升聚合物的 T_{max} ,改善聚合物的热稳定性。

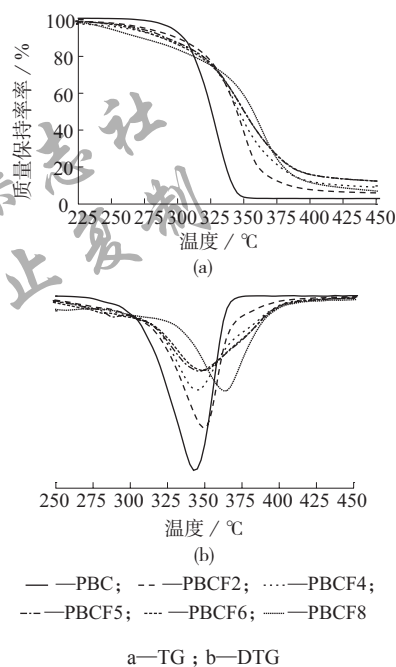


图4 PBC和PBCF聚合物的TG和DTG曲线图

2.5 共聚物的亲疏水性

聚合物亲水性可以通过水接触角来测试。PBC和PBCF的水接触角测试结果如图5所示。由图5可知,均聚物PBC的水接触角为122.2°,是一种典型的疏水性材料,主要是由于均聚物PBC大多以碳酸甲酯基封端所造成。当加入PBF单元后,聚合物PBCF2的水接触角为102.0°,共聚物的疏水性降低,随着PBF单元含量的增多,即当聚合物中PBF单元质量分数为80%时,PBCF共聚物的接触角从102.0°降低至87.7°,从疏水性变为亲水性,说明随着PBF单元含量的增加,共聚物中引入的含双羟基封端的PBF聚合物的量逐步增加,共聚物PBCF的亲水性增强。

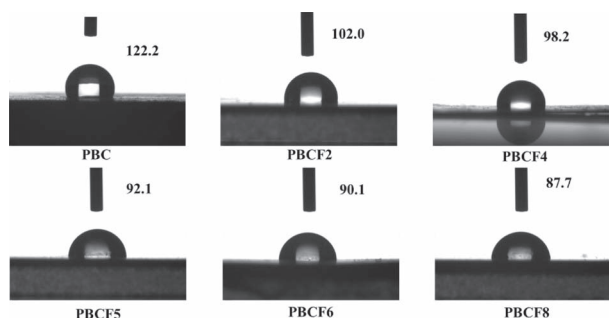


图5 PBC和PBCF的水接触角测试

2.6 共聚物的拉伸性能

PBCF的应力-应变曲线如图6所示,相关拉伸性能参数见表4。随着PBF单元含量从20%增加到80%时,聚合物PBCF的断裂伸长率从410%降低至56%,降低了将近8倍,拉伸强度和拉伸弹性模量分别从3.92 MPa增加到10.69 MPa和38.46 MPa增加到163.99 MPa,拉伸强度和拉伸弹性模量分别增加了将近3~4倍。这主要是由于PBF单元中含有C=C键刚性主链,导致聚合物的强度得到增强,从而使得聚合物的断裂伸长率降低,拉伸强度和拉伸弹性模量持续增加。

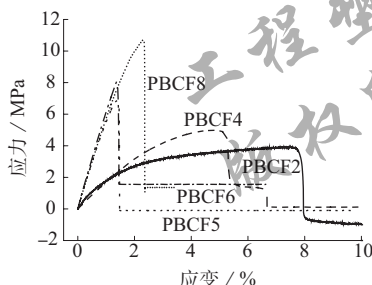


图6 PBCF共聚物的应力-应变曲线图

表4 PBCF共聚物的拉伸性能

样品	断裂伸长率/%	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa
PBCF2	410	3.92	38.46
PBCF4	330	4.98	61.16
PBCF5	160	6.87	132.63
PBCF6	82	8.05	152.8
PBCF8	56	10.69	163.99

3 结论

采用两步熔融酯交换缩聚法合成了聚碳酸丁二酯-co-富马酸丁二酯(PBCF)无规共聚物。通过对聚合物的结构和各项性能进行表征表明,PBF单元含量从20%增加到80%时,无规共聚物PBCF的 T_g 提高了将近10℃,而 T_c 升高将近50℃,当PBF单元含量增加到80%时,聚合物的熔点达到最高值为111.9℃, T_c 为58.7℃,聚合物的热稳定性得到了明显的提高;断裂伸长率随着PBF单元含量的增加而降低,PBCF8降为PBCF2的1/8,拉伸强度

和拉伸弹性模量呈现相反的趋势,增长了3~4倍,且随着PBF单元含量的增加,共聚物中引入的含双羟基封端的PBF聚合物的量逐步增加,聚合物由疏水性逐渐变为亲水性,所得聚合物的主链含有刚性不饱和键C=C,为后期进一步聚合物的功能化及其修饰提供了活性反应位点,这在生物医学和组织工程材料等领域具有广泛的应用价值。

参考文献

- [1] Wang Ziqing, Yang Xiangui, Liu Shaoying, et al. Magnesium acetate used as an effective catalyst for synthesizing aliphatic polycarbonates via melt transesterification process[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2016, 32(3): 512-518.
- [2] Debanga B, Sethy K S, Satapathy B K, et al. Effect of poly (l-lactide) chain length on microstructural and thermo-mechanical properties of poly (l-lactide)-b-poly (butylene carbonate)-b-poly (l-lactide) triblock copolymers[J]. Polymer, 2017, 123: 87-99.
- [3] Wang Ziqing, Yang Xiangui, Li Jianguo, et al. Synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates from diphenyl carbonate and aliphatic diols by solid base[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 424: 77-84.
- [4] Cai Xiaodong, Yang Xiangui, Zhang Hua, et al. Modification of biodegradable poly (butylene carbonate) with 1,4-cyclohexanedimethylene to enhance the thermal and mechanical properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 143: 35-41.
- [5] Hu Han, Zhang Ruoyu, Ying Wubin, et al. Sustainable and rapidly degradable poly (butylene carbonate-co-cyclohexanedicarboxylate): Influence of composition on its crystallization, mechanical and barrier properties[J]. Polymer Chemistry, 2019, 10(14): 1812-1822.
- [6] 朱文祥, 李春成, 张栋, 等. 酯交换法制备可生物降解脂肪族聚碳酸酯及其应用的研究进展 [J]. 高分子通报, 2011(10): 79-85.
- [7] Zhu Wenxiang, Li Chuncheng, Zhang Dong, et al. Research progress in the preparation of biodegradable aliphatic polycarbonate by transesterification and its application[J]. Polymer Bulletin, 2011(10): 79-85.
- [8] Zhu Wenxiang, Huang Xi, Li Chuncheng, et al. High-molecular-weight aliphatic polycarbonates by melt polycondensation of dimethyl carbonate and aliphatic diols: synthesis and characterization[J]. Polymer International, 2011, 60(7): 1060-1067.
- [9] 朱文祥, 李春成, 肖耀南, 等. 脂肪族聚碳酸酯的制备方法及其结构性能 [J]. 石油化工, 2016, 45(3): 257-263.
- [10] Zhu Wenxiang, Li Chuncheng, Xiao Yaonan, et al. Preparation methods and structural properties of aliphatic polycarbonate[J]. Petrochemical Industry, 2016, 45(3): 257-263.
- [11] Zhang Jie, Zhu Wen Xiang, Li Chun Cheng, et al. Aliphatic-aromatic poly (butylene carbonate-co-terephthalate) random copolymers: Synthesis, cocrystallization, and composition-dependent properties[J]. Journal of Applied Polymer Science,

- 2015, 132(18):41 952–41 961.
- [10] Cai Xiaodong, Yang Xiangui, Wang Gongying. Synthesis and characterization of biodegradable multiblock poly (carbonate-co-esters) containing biobased monomer[J]. *Polymer*, 2017, 110:87–94.
- [11] Zhang Jie, Zhu Wenxiang, Li Chuncheng, et al. Effect of the biobased linear long-chain monomer on crystallization and biodegradation behaviors of poly (butylene carbonate)-based copolycarbonates[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(3):2 213–2 222.
- [12] Yu Tao, Ren Jie, Gu Shuying, et al. Synthesis and characterization of poly (lactic acid) and aliphatic polycarbonate copolymers[J]. *Polymer International*, 2009, 58(9):1 058–1 064.
- [13] Zeng Jianbing, Li Yidong, Zhu Qunying, et al. A novel biodegradable multiblock poly (ester urethane) containing poly (L-lactic acid) and poly (butylene succinate) blocks[J]. *Polymer*, 2009, 50(5):1 178–1 186.
- [14] Yosuke S, Akinori T. Synthesis of polyester having pendent hydroxyl groups via regioselective dehydration polycondensations of dicarboxylic acids and diols by low temperature polycondensation[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, 47(21):5 747–5 759.
- [15] Shao Meiling, Chen Lu, Yang Qing. Preparation and surface modification of electrospun aligned poly (butylene carbonate) nanofibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1):411–418.
- [16] Cai Xiaodong, Yang Xiangui, Li Jianguo, et al. Improvement of thermal stability, crystallinity and degradation of poly (butylene carbonate) by incorporation of bio - based poly (ethylene sebacate) segment[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2017, 28(12):1 902–1 910.
- [17] Zheng Liuchun, Wang Zhaodong, Li Chuncheng, et al. Synthesis, characterization and properties of novel linear poly (butylene fumarate) bearing reactive double bonds[J]. *Polymer*, 2013, 54(2):631–638.
- [18] Nikolic M S, Poleti D, Djonlagic J. Synthesis and characterization of biodegradable poly (butylene succinate-co-butylene fumarate)s [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(11):2 183–2 192.
- [19] Zheng Liuchun, Wang Zhaodong, Li Chuncheng, et al. Novel unsaturated aliphatic polyesters: Synthesis, characterization, and properties of multiblock copolymers composing of poly (butylene fumarate) and poly (1,2-propylene succinate)[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(43):14 107–14 114.
- [20] Guo Ji, Liu Xifeng, Miller A L, et al. Novel porous poly (propylene fumarate - co - caprolactone) scaffolds fabricated by thermally induced phase separation[J]. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 2017, 105(1):226–235.
- [21] 王亮, 路思娴, 王琛, 等. PBF 的合成及其复合材料的光 / 热固化 [J]. *精细化工*, 2019, 36(8):1 543–1 549.
- Wang Liang, Lu Sixian, Wang Chen, et al. Synthesis of PBF and photo / thermal curing of composite materials[J]. *Fine Chemicals*, 2019, 36(8):1 543–1 549.
- [22] Zheng Liuchun, Wang Zhaodong, Wu Shaohua, et al. Novel poly (butylene fumarate) and poly (butylene succinate) multiblock copolymers bearing reactive carbon-carbon double bonds: synthesis, characterization, cocrystallization, and properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18):6 147–6 155.
- [23] Kaykha Y, Rafizadeh M. Effect of graphene oxide on features of functionalizable poly (butylene fumarate) and functional Poly (Butylene succinate) doped polyaniline[J]. *Polymer*, 2019, 166:138–147.
- [24] Hao Qinghua, Yang Jing, Li Qiaobo, et al. New facile approach to novel water-soluble aliphatic poly (butylene tartarate)s bearing reactive hydroxyl pendant groups[J]. *Biomacromolecules*, 2005, 6(6):3 474–3 480.
- [25] Yu Yang, Xiong Haocheng, Xiao Jingyu, et al. High molecular weight unsaturated copolyesters derived from fully biobased trans- β -hydromuconic acid and fumaric acid with 1, 4-butanediol: synthesis and thermomechanical properties[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(7):6 859–6 869.
- [26] Hae P J, Yeob J J, Jea L J, et al. Preparation of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by condensation polymerization of diols and dimethyl carbonate[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(9):3 301–3 308.
- [27] Zhu Wenxiang, Zhou Wen, Li Chuncheng, et al. Synthesis, characterization and degradation of novel biodegradable poly (butylene-co-hexamethylene carbonate) copolycarbonates[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2011, 48(8):583–594.