

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.010

TiO₂/SiO₂ 催化酯交换法合成 PES 的工艺

陈志伟¹, 生刚¹, 黄丽欢¹, 王玉斌¹, 刘力源¹, 王自庆²

(1. 新疆康润洁环保科技有限公司, 乌鲁木齐 830000; 2. 石河子大学化学化工学院, 新疆石河子 832003)

摘要: 采用凝胶-溶胶法合成 TiO₂/SiO₂ 催化剂 (TSP-44), 用于催化丁二酸二甲酯 (DMS) 和乙二醇 (EG) 酯交换法合成高分子量聚丁二酸乙二酯 (PES)。采用 FTIR 和 ¹H-NMR 确定聚合物结构, 系统考察了催化剂浓度、聚合反应温度和时间对聚合反应的影响。经常压酯交换后获得的预聚体在 230℃ 条件下缩聚 4.0 h 后, 合成 PES 的特性黏数 $[\eta]$ 可达到 0.693 dL/g, 重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 分别可以达到 91 546 和 52 015, 分子量分布系数 (PDI) 为 1.76。热稳定性测试结果显示, 酯交换法合成 PES 失重 1% 的温度和最大热解速率的温度 (T_{max}) 分别为 310℃ 和 398℃。

关键词: TSP-44 催化剂; 酯交换; 丁二酸二甲酯; 乙二醇; 聚乙二酸乙二酯; 合成

中图分类号: TQ 323.43 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0055-05

Synthesis of PES via TiO₂/SiO₂ Catalyzed Transesterification Route

Chen Zhiwei¹, Sheng Gang¹, Huang Lihuan¹, Wang Yubin¹, Liu Liyuan¹, Wang Ziqing²

(1. Xinjiang Kangrunjie Environment Protection Science-Technology Co., Ltd., Urumqi 830000, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: A TiO₂/SiO₂ catalyst was prepared by a sol-gel route and used to catalyze the transesterification of dimethyl succinate (DMS) with ethylene glycol (EG) to high-molecular-weight poly(ethylene succinate) (PES). The structure of the obtained polymer was confirmed by the result of FTIR and ¹H-NMR and the effect of catalyst amount, reaction temperature and time on the reaction performance were systematically discussed. It is found that the intrinsic viscosity ($[\eta]$), weight average molecular weight (M_w) and number average molecular weight (M_n) for the obtained PES after polymerizing the prepolymer from atmospheric transesterification at 230℃ for 4.0 h can achieve 0.693 dL/g, 91 546 and 52 015, respectively, with polymer dispersity index (PDI) value of 1.76. The temperature at weightlessness 1% and maximum decomposition temperature (T_{max}) are 310℃ and 398℃, respectively.

Keywords: TSP-44 catalyst; transesterification; dimethyl succinate; ethylene glycol; poly(ethylene succinate); synthesis

塑料及其制品的发明和应用在给人类社会带来便捷的同时,其长期废弃积累导致的“白色污染”问题已成为人类社会所面临的一大环境问题。因此,开发全生物降解聚合物替代传统石油基聚合物被认为是最理想的选择,其中聚乳酸(PLA)、聚己内酯(PCL)、聚丁二酸丁二酯(PBS)和脂肪族聚碳酸酯(APC)等可生物降解聚合物已经实现产业化^[1-2]。上述聚合物在水或微生物的作用下可以完全分解为CO₂、H₂O和有机小分子而回归自然,不会对环境造成危害,被称为“绿色塑料”^[3]。

聚丁二酸乙二酯(PES)与PBS具有相似的化学结构,且其热稳定性和价格均优于PBS。因此,常以低分子量的PES作为PBS的填充物以提高PBS的应用性能,并可降低材料的成本。目前,PES合成常用的方法主要有丁二酸酐/环氧乙烷开环聚合^[4]、丁二酸/乙二醇直接酯化缩聚法^[5]、丁二酸酯/乙二醇酯交换法缩聚^[6]和丁二酸酯/碳酸乙烯酯耦合反应法^[7]。其中酯交换法具有过程简单、催化剂效率高和过程容易控制的优点,因此具有广泛的应用前景。G. Seretoudi等^[6]以四正丁氧基钛催化

基金项目: 新疆自治区重点研发计划项目(2016B02017-3),新疆自治区天山英才培养工程项目

通讯作者: 王自庆,副教授,博士,主要从事可生物降解聚合物的合成和改性研究 E-mail: wzzq20070420@126.com

收稿日期: 2018-11-06

引用格式: 陈志伟,生刚,黄丽欢,等. TiO₂/SiO₂ 催化酯交换法合成 PES 的工艺[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 55-59.

Chen Zhiwei, Sheng Gang, Huang Lihuan, et al. Synthesis of PES via TiO₂/SiO₂ catalyzed transesterification route[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 55-59.

丁二酸二甲酯(DMS)和乙二醇(EG)酯交换合成PES反应,结果发现,在最优条件下合成聚合物的重均分子量(M_w)可以达到28900,分子量分布系数(PDI)为2.6。唐文强等发现,过渡金属盐和配合物在酯交换法合成PES反应中也表现出优异的催化性能^[4,7-8]。

目前,PES合成常用催化剂主要有铋系、锆系、锡系、铝系和钛系催化剂,该系列催化剂存在的问题主要是价格高、毒性大且遇水易水解失活,影响聚合物品质^[4]。殷明等^[9]采用凝胶溶胶法合成了一种 TiO_2/SiO_2 凝胶,作为催化剂用于对苯二甲酸和乙二醇酯化合成聚对苯二甲酸乙二酯(PET)反应过程,结果显示,该催化剂的催化活性远优于商业铋系催化剂,与传统有机钛催化剂相比具有抗水解性能好、分散均匀以及合成聚合物色相好且不易变色的优点。刘峰等^[10]的研究发现, TiO_2/SiO_2 凝胶催化剂在碳酸二苯酯和二元醇酯交换反应中也具有优异的催化活性,合成APC的 M_w 超过10万。当前, TiO_2/SiO_2 凝胶催化酯化和酯交换反应的报道主要集中在PET和APC合成领域,而在DMS和EG的酯交换合成PES领域的应用还未见有报道。因此,笔者以 TiO_2/SiO_2 作为催化剂用于DMS和EG的酯交换缩聚反应过程,对反应过程的工艺参数进行了优化,获得了最佳聚合反应条件,并对聚合物的结构性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DMS:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

EG:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;

钛酸四丁酯:分析纯,天津市凯力达化工贸易有限公司;

正硅酸乙酯:分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

聚乙烯吡咯烷酮(PVP):分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器与设备

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;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet MX-1E型,美国Nicolet公司;

聚合反应釜:自制;

核磁共振(NMR)仪:Bruker-er300/Instrument 300型,瑞士Bruker公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters 515型,美国Waters公司;

动态扫描量热-热重分析(DSC-TGA)仪:STA449 F3型,德国Netzsch公司。

1.3 TiO_2/SiO_2 凝胶催化剂的制备

TiO_2/SiO_2 凝胶催化剂的合成采用凝胶-溶胶法,具体过程参照文献[9-10]。先将16.8 g正硅酸乙酯和6.8 g钛酸四丁酯加入到100 mL浓度为1 mol/L的HCl溶液中,室温下搅拌30 min得到均匀浆液。在搅拌条件下,将8.88 g PVP溶解到400 mL去离子水中,完全溶解后缓缓加入到上述混合溶液中,在剧烈搅拌条件下反应获得白色沉淀。经多次洗涤,将沉淀中的 Cl^- 去除干净后置于80℃条件下干燥12.0 h,即得到 TiO_2/SiO_2 凝胶催化剂,标记为TSP-44。

1.4 酯交换法合成PES

PES的合成采用两步酯交换反应,即先通过常压酯交换获得低分子量聚合单体,再在低压条件下经真空缩聚获得高分子量聚合物,具体过程如下:将物质的量之比为1:2的DMS和EG与催化剂加入配有导管和馏分回收装置的1.0 L反应釜中,其中催化剂质量浓度为0.1%~1.5%。首先,在50℃通 N_2 置换出反应装置中的空气,然后逐渐升高温度至180℃,在常压条件下反应4.0 h获得预聚物;而后,逐渐将反应体系压力降低至 (100 ± 50) Pa,升高温度至200~240℃进行缩聚反应,反应0.5~5.0 h时间后,冷却至室温,即得到PES聚合物。

1.5 性能表征和测试

特性黏度测定:配制一定浓度PES的二氯甲烷溶液,在25℃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 $[\eta]$;

FTIR分析:扫描范围500~4000 cm^{-1} ,采用热涂制样;

^1H -NMR分析:以四甲基硅烷为基准,氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂,确定PES的分子结构;

GPC分析:以氯仿为流动相(流速为1 mL/min),测定PES分子量,测试温度为35℃;

TG分析:测试温度50~600℃, N_2 氛围,升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 聚合工艺条件

(1) 催化剂质量浓度。

不同催化剂质量浓度下酯交换缩聚反应合成PES的 $[\eta]$ 如图1所示。由图1可以发现,当催化剂质量浓度由0.1%增加到0.8%时,PES的 $[\eta]$ 由

0.052 dL/g 快速增加到 0.49 dL/g, 继续增加催化剂用量, $[\eta]$ 变化不明显。当催化剂用量较少时, 催化活性位数量是影响聚合反应速率的主要因素; 当催化剂质量浓度达到 0.8% 时, 限制聚合度增加的因素不再是催化活性位数量, 而是高黏度体系对反应物扩散的限制作用^[11]。考虑到增加催化剂用量会增加生产成本, 另外根据工业化放大的实际经验, 催化剂用量要低于实验室用量, 因此综合各项影响因素, 选择催化剂质量浓度的最佳用量为 0.8%。

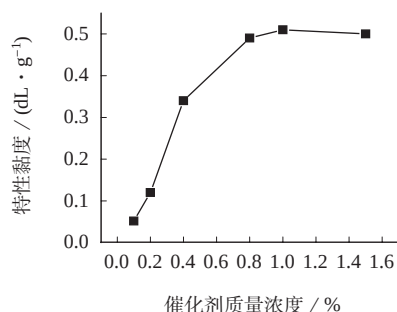


图 1 不同催化剂质量浓度下酯交换缩聚反应合成 PES 的 $[\eta]$

(2) 聚合反应温度。

当催化剂质量浓度为 0.8% 时, 不同聚合反应温度下酯交换缩聚反应合成 PES 的 $[\eta]$ 如图 2 所示。由图 2 可知, 当聚合温度由 200℃ 升高到 230℃ 时, PES 的 $[\eta]$ 达到最大值, 为 0.62 dL/g; 进一步升高温度, $[\eta]$ 则开始缓缓降低。这主要是因为温度的升高可以显著降低反应体系的黏度, 有效促进聚合单体的扩散, 使聚合反应速率显著增加^[12]。同时, 缩聚反应过程是链增长和热降解同时并存的可逆反应, 当温度达到一个定值后, 降解反应的速率开始大于链增长的速率, 则聚合物的分子量就开始下降, 这是高温条件下导致 $[\eta]$ 降低的主要原因^[13]。因此, 综合考虑聚合温度对 $[\eta]$ 的影响, 选择 230℃ 作为最佳反应温度。

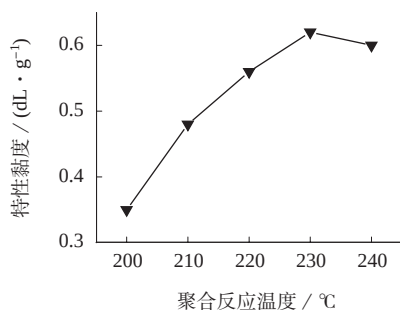


图 2 不同聚合反应温度下酯交换缩聚反应合成 PES 的 $[\eta]$

(3) 聚合反应时间。

在催化剂质量浓度为 0.8%、反应温度为 230℃ 条件下, 不同聚合反应时间下酯交换缩聚反应合

成 PES 的 $[\eta]$ 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 聚合反应时间由 0.5 h 延长至 1.5 h 时, 聚合物的 $[\eta]$ 由 0.233 dL/g 快速上升到 0.552 dL/g; 继续延长反应时间, $[\eta]$ 的增加开始变缓, 在 4.0 h 时达到最大值, 为 0.693 dL/g; 超过 4.0 h 后, $[\eta]$ 开始略有下降。这主要是因为反应初始阶段聚合物的分子量较低, 温度的提高可以促进聚合反应的快速进行, 因而 $[\eta]$ 随着时间延长而不断增大; 聚合物分子量不断增大导致的“维森堡效应”抑制了聚合反应的进一步进行, 分子量越高抑制作用就越明显^[14]。因此, 在 230℃ 条件下 $[\eta]$ 达到最大值后就很难再继续增加。同时高温条件下还会导致副反应和解聚反应的进行, 从而会使聚合物的分子量和收率均降低。很明显, 在催化剂质量浓度为 0.8%、反应温度为 230℃ 条件下, PES 最佳聚合反应时间为 4.0 h。

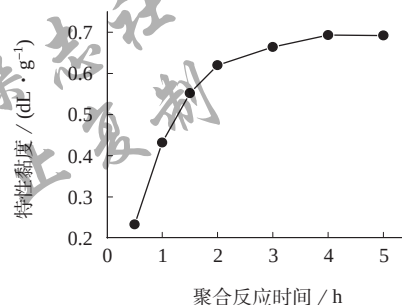


图 3 不同聚合反应时间下酯交换缩聚反应合成 PES 的 $[\eta]$

2.2 合成 PES 的分子量

为明确合成聚合物分子量, 采用 GPC 对上述最佳条件下合成 PES 的分子量进行测试, 并与文献报道的结果进行了对比, 结果见表 1。

表 1 不同催化体系下合成 PES 的 $[\eta]$ 和分子量对比

催化剂	催化剂质量浓度 / %	反应物料	$[\eta]$ / (dL · g ⁻¹)	M_w	M_n	PDI	参考文献
TSP-44	0.8	DMS+EG	0.693	91 546	52 015	1.76	
Sn(Oct) ₂	0.5	DMS+EG	0.350	29 000	11 000	2.63	[6]
Sb ₂ O ₃	0.4	SA+EG	—	89 365	55 520	1.61	[15]
钛酸四丁酯	0.4	SA+EG	—	75 449	46 600	1.62	[15]
Zn-MOFs	1.0	EC+DMS	0.572	46 410	21 000	2.21	[16]

注: Sn(Oct)₂ 为辛酸亚锡, Zn-MOFs 为对苯二甲酸-锌配合物, SA 为对苯二甲酸, EC 为碳酸乙烯酯, M_w 为重均分子量, M_n 为数均分子量, PDI 为分子量分布系数。

由表 1 可以发现, TSP-44 催化 DMS 和 EG 两步酯交换反应合成 PES 的 M_w 和 M_n 分别可以达到 91 546 和 51 015, 对应的 PDI 为 1.76。对比 PES 合成领域最新的研究结果可以发现, 不管是分子量还是 PDI 值, 与文献报道的商业催化剂 Sb₂O₃ 的催化性能相当^[15], 使用 TSP-44 催化剂合成 PES 的分子

量明显高于钛酸四丁酯、Zn-MOFs 和 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 催化体系^[6,15-16]。另外,酯交换反应过程主要是通过脱出小分子甲醇来实现分子链增长,可以有效避免反应体系中有水产生,因此不会影响催化剂活性。

2.3 PES 表征

(1) FTIR 分析。

酯交换缩聚反应合成 PES 的 FTIR 谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,在 2962 cm^{-1} 和 1381 cm^{-1} 可分别归属为亚甲基($-\text{CH}_2-$)的伸缩和弯曲振动吸收峰; 1743 cm^{-1} 处则为酯键中羰基的伸缩振动峰^[16-17]。 1210 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} 和 1044 cm^{-1} 三处吸收峰为 C—O 的伸缩振动所致。合成聚合物的 FTIR 特征振动峰与 PES 标准 FTIR 谱图一致^[18]。

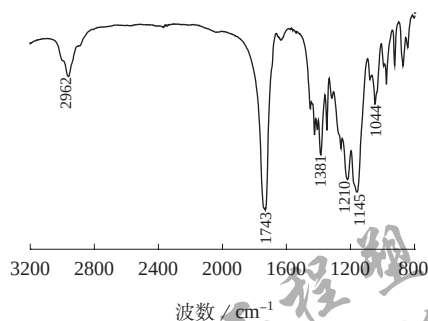


图 4 酯交换缩聚反应合成 PES 的 FTIR 谱图

(2) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

合成 PES 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 5 所示。

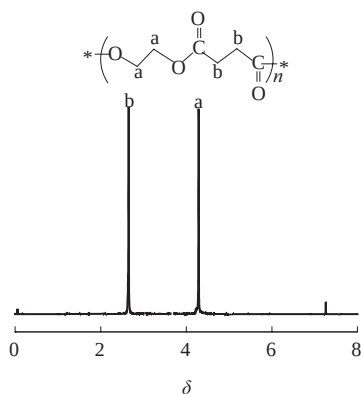


图 5 酯交换缩聚反应合成 PES 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

由图 5 可知,在化学位移 δ 为 4.29 处的信号峰归属于聚合物链结构中乙二醇结构单元的质子 a,而 $\delta=2.66$ 处的信号峰可分别归属为丁二酸结构中质子 b 的特征峰^[19]。质子 a 和质子 b 的积分面积比为 1:1,说明缩聚反应过程中 DMS 和 EG 按照等物质的量之比完全反应,所得 PES 中丁二酸和 EG 结构的物质的量之比为 1:1^[20]。另外,在

$\delta=7.26$ 出现的吸收峰则是 CDCl_3 溶剂中质子存在所致。综合 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 结果,可以证实采用 TSP-44 催化 DMS 和 EG,经两步酯交换缩聚反应合成的聚合物即为目标产物 PES。

2.4 PES 的热稳定性分析

常压酯交换后获得的预聚体在 230°C 条件下反应 4.0 h 后合成 PES 的 TG 和 DTG 曲线如图 6 所示。

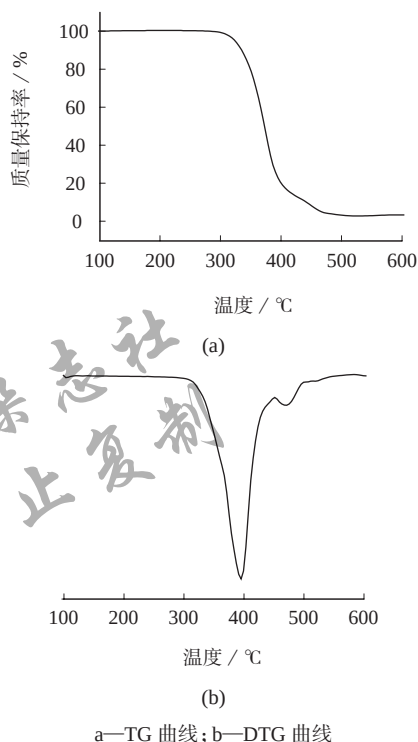


图 6 酯交换缩聚反应合成 PES 的 TG 和 DTG 曲线

从图 6a 可以发现, PES 的失重过程可以分为三个阶段:首先,从开始升温到 310°C (失重 1% 时的温度),这个阶段 PES 的质量变化较小;继续升温到 450°C ,此阶段 PES 开始快速分解;第三阶段是继续升温至 600°C , PES 的质量基本没有变化,说明 450°C 后聚合物已经完全分解。另外,从图 6b 可以发现,在 398°C 处有一个峰值,对应 PES 的最大热解速率的温度 T_{max} ,即 $T_{\text{max}}=398^\circ\text{C}$ 。综上分析, PES 具有很高的热稳定性,可利用常用的加工设备进行成型加工。

3 结论

以 DMS 和 EG 为原料,采用凝胶-溶胶法合成了 TSP-44 催化剂,用于催化两步酯交换法合成高分子量 PES。经常压酯交换后获得的预聚体,在 230°C 条件下缩聚 4.0 h 合成 PES 的 M_w 和 M_n 分别可以达到 91 546 和 52 015,对应的 PDI 为 1.76。合成聚合物的 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图与 PES 标准谱图一致。TSP-44 催化 DMS 和 EG 酯交换工艺无水产

生,具有过程简单和催化效率高的优点。

参考文献

- [1] 廖栩烽. 浅谈可降解塑料的研究进展[J]. 化工管理, 2018(26):215–216.
Liao Yufeng. Research progress of degradable plastics[J]. Chemical Industry Management, 2018(26):215–216.
- [2] 晋慧斌. 聚乳酸改性及在包装领域的应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(12):135–138, 142.
Jin Huibin. Modification of polylactic acid and its application in packaging[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(12):135–138, 142.
- [3] 朱大勇, 徐俊鹏, 曹礼彬, 等. PLA 热稳定性和降解性能研究及其应用[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(1):119–122.
Zhu Dayong, Xu Junpeng, Cao Libin, et al. Thermal stability and the degradation performance of poly(lactic acid) and its application[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):119–122.
- [4] 唐文强, 刘绍英, 王公应. 合成聚丁二酸乙二醇酯的催化剂及其工艺的研究进展[J]. 石油化工, 2014, 43(1):112–117.
Tang Wenqiang, Liu Shaoying, Wang Gongying. Progress in catalysts and technics for synthesis of poly(ethylene succinate)[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(1):112–117.
- [5] 刘伟, 石峰晖, 王进锋, 等. 高分子量生物可降解聚丁二酸乙二醇酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4):8–11.
Liu Wei, Shi Fenghui, Wang Jinfeng, et al. Synthesis and characterization of high molecular weight poly(ethylene succinate) biodegradable polyester[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(4):8–11.
- [6] Seretoudi G, Bikiaris D N, Panayiotou C. Synthesis, characterization and biodegradability of poly(ethylene succinate) / poly(1-caprolactone) block copolymers[J]. Polymer 2002, 43:5 405–5 415.
- [7] 马楷, 刘绍英, 姚洁, 等. 金属醋酸盐催化合成聚丁二酸乙二醇酯预聚体和碳酸二甲酯[J]. 应用化学, 2010, 27(11):1 276–1 281.
Ma Kai, Liu Shaoying, Yao Jie, et al. Simultaneous synthesis of poly(ethylene glycol succinate) oligomers and dimethyl carbonate using metal acetates as catalysts[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2010, 27(11):1 276–1 281.
- [8] 马楷, 张廷建, 刘绍英, 等. 乙酰丙酮盐催化碳酸乙烯酯和丁二酸二甲酯的耦合反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(4):14–17.
Ma Kai, Zhang Tingjian, Liu Shaoying, et al. Coupling reaction of ethylene carbonate and dimethyl succinate by using metal acetylacetonate as catalysts[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(4):14–17.
- [9] 殷明, 冯润财, 李春成, 等. 基于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 溶胶的新型 PET 缩聚催化剂的合成[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(2):418–420.
Yin Ming, Feng Runcai, Li Chuncheng, et al. Synthesis of novel catalyst based on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ for poly(ethylene terephthalate)[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(2):418–420.
- [10] 刘峰, 杨先贵, 李建国, 等. 碳酸二苯酯与 1,4- 丁二醇熔融酯交换法合成聚(对亚丁基)碳酸酯的研究[J]. 高分子学报, 2014(5):628–635.
Liu Feng, Yang Xiangui, Li Jianguo, et al. Synthesis of poly(butylene carbonate) by melt transesterification of diphenyl carbonate and 1,4-butanediol[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(5):628–635.
- [11] Wang Ziqing, Yang Xiangui, Liu Shaoying, et al. Magnesium acetate used as an effective catalyst for synthesizing aliphatic polycarbonates via melt transesterification process[J]. Chem Res Chin Univ, 2016, 32(3):512–518.
- [12] 王自庆, 杨先贵, 刘绍英, 等. 聚乙烯吡咯烷酮固载卤化锌催化酯交换法合成脂肪族聚碳酸酯[J]. 高分子学报, 2016(12):1 654–1 661.
Wang Ziqing, Yang Xiangui, Liu Shaoying, et al. Synthesis of aliphatic polycarbonates by transesterification route with poly(vinylpyrrolidone)-immobilized zinc halide as catalysts[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(12):1 654–1 661.
- [13] 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.
Wang Tiantian, Chang Xuesong, Tian Hengshui. Synthesis of poly(isosorbide carbonate) by melt-transesterification process[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(5):39–42.
- [14] Wang J T, Zhu Q, Lu X L, et al. ZnGa-MMT catalyzed the copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide[J]. European Polymer Journal, 2005, 41:1 108–1 114.
- [15] 刘伟, 石峰晖, 季君晖, 等. 生物可降解聚丁二酸乙二醇酯的合成与降解性能研究[J]. 塑料, 2008, 37(4):44–46, 17.
Liu Wei, Shi Fenghui, Ji Junhui, et al. Synthesis and degradability of poly(ethylene succinate) biodegradable polyester[J]. Plastics, 2008, 37(4):44–46, 17.
- [16] 唐文强, 刘绍英, 欧阳春, 等. Zn-MOFs 催化合成聚丁二酸乙二醇酯和碳酸二甲酯的研究[J]. 高分子学报, 2016(5):628–636.
Tang Wenqiang, Liu Shaoying, Ouyang Chun, et al. Simultaneous synthesis of poly(ethylene succinate) and dimethyl carbonate using Zn-MOFs as catalysts[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016(5):628–636.
- [17] 孙杰, 夏云霞, 刘俊玲, 等. 聚丁二酸乙二醇酯的合成[J]. 合成化学, 2007, 15(2):173–175, 211.
Sun Jie, Xia Yunxia, Liu Junling, et al. Synthesis of poly(ethylene-succinate)[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2007, 15(2):173–175, 211.
- [18] Qiu Shoutian, Zhang Kangjing, Su Zhiqiang, et al. Thermal behavior, mechanical and rheological properties, and hydrolytic degradation of novel branched biodegradable poly(ethylene succinate) copolymers[J]. Polymer Testing, 2018, 66:64–69.
- [19] Xue Peng, Qiu Zhaobin. Synthesis, thermal properties, and crystallization kinetics of novel biodegradable poly(ethylene succinate-co-diethylene glycol succinate) copolyesters[J]. Thermochimica Acta, 2015, 606:45–52.
- [20] Li Xiaojing, Qiu Zhaobin. Synthesis and properties of novel poly(ethylenesuccinate-co-decamethylene succinate) copolymers[J]. RSC Advances, 2015, 5:103 713–103 721.