

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.07.007

酸和醇改性可降解 PET 的合成表征和对比

姚雅文, 兰建武, 石坤, 黄夏, 贺雯

(四川大学轻纺与食品学院, 成都 610065)

摘要: 采用熔融缩聚法, 以对苯二甲酸二甲酯 (DMT)、1,6-己二酸 (AA)、1,6-己二醇 (HG) 和乙二醇 (EG) 为原料, 将结构相近的 AA 和 HG 分别引入聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET), 合成了可降解聚对苯二甲酸乙二醇酯-co-己二酸乙二醇酯 (PEAT) 和聚对苯二甲酸乙二醇酯-co-对苯二甲酸己二醇酯 (PHET), 对比相似结构酸和醇对 PET 性能影响差别。采用乌氏黏度计对 PEAT 和 PHET 的特性黏度进行了测试, 通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、差示扫描量热分析 (DSC) 和热失重 (TG) 分析对其化学结构和热性能进行了研究和对比, 通过酶降解, 检测 PEAT 和 PHET 的可降解性能。结果表明, 成功地合成了 PEAT 与 PHET, 且其为无规共聚物。AA 和 HG 的加入, 使聚酯的熔点和热分解温度有所降低, 而且与 PET 相比, 可降解性能明显提高。对比 PEAT 和 PHET 可知, PHET 的热稳定性略优, 可降解性略差。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯-co-己二酸乙二醇酯; 聚对苯二甲酸乙二醇酯-co-对苯二甲酸己二醇酯; 熔融缩聚; 降解性

中图分类号: TQ316.61 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2015)07-0030-06

Synthesis, Characterization and Comparison of Biodegradation Poly(ethylene terephthalate) Modified with Acid and Glycol

Yao Yawen, Lan Jianwu, Shi Kun, Huang Xia, He Wen

(Sichuan University, College of Light Industry & Textile & Food Engineering, Chengdu 610065, China)

Abstract: Poly(ethylene adipate-co-ethylene terephthalate) (PEAT) and poly(hexanediol terephthalate-co-ethylene terephthalate) (PHET) was separately synthesized via melt polycondensation from dimethyl terephthalate (DMT), 1,6-adipic acid (AA), 1,6-hexylene glycol (HG), ethylene glycol (EG). Intrinsic viscosity, chemical structure and thermal properties were investigated by means of Ubbelohde viscometer, FTIR, $^1\text{H-NMR}$, DSC and TGA. The results show that PEAT and PHET are successfully synthesized, which are random copolyester. With the adding of AA and HG, melting point and decomposition point of the synthetic copolyesters shifted toward lower temperature, and the biodegradability can be greatly enhanced compared with PET. Compared with PEAT and PHET, it turns out that the thermal stability of PHET is a little bit better while the biodegradability is a little bit worse than PEAT.

Keywords: poly(ethylene adipate-co-ethylene terephthalate); poly(hexanediol terephthalate-co-ethylene terephthalate); melt polycondensation; biodegradability

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 因其出色的力学性能而用途广泛, 然而其可降解性能太差不利于环境保护, 但是引入脂肪族链段后合成的脂肪族-芳香族共聚酯同时具有出色的热性能、力学性能和可降解性能, 这与当今社会绿色环保的主题一致而备受学者关注^[1-3], 其应用领域涵盖了生活的各个方面^[4-6]。影响脂肪族-芳香族共聚酯可降解性的因素主要包括其分子结构、结晶度和分子量^[7-8]。目前, 常用于改善芳香族共聚酯的可降解性脂肪族化合物包括 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,6-己二醇, 1,4-丁二酸和 1,6-己二酸等^[9-14]。这其中包括脂肪酸和脂肪醇。目前, 将脂肪酸和脂肪醇分别应用于改

性 PET 的文献已有很多, 刘吉等^[15]研究聚对苯二甲酸乙二醇酯-己二酸乙二醇酯-乳酸酯 (PEALT) 的制备及其性能, 发现向 PET 中引入己二酸和聚乳酸使得 PET 具有良好的可降解性能。Li Wenda 等^[16]利用链增长的方法将聚对苯二甲酸乙二醇酯-co-对苯二甲酸己二酯和聚乳酸合成为高分子量的共聚酯, 该种共聚酯具有良好的可降解性。多数文献主要将注意力用于选择新材料并将其引入 PET 中从而改善 PET 的各种性能。但是, 1,6-己二酸和 1,

联系人: 兰建武, 教授, 主要从事高性能纤维、聚酯弹性体的开发与研究

收稿日期: 2015-04-19

6-己二醇具有相似的结构,将其分别引入 PET 中,研究两者对 PET 性能的影响是否有明显的差距,目前没有文献对此进行过分析。

笔者以对苯二甲酸二甲酯 (DMT), 1,6-己二酸 (AA) 为二元酸, 1,2-乙二醇 (EG) 和 1,6-己二醇 (HG) 为二元醇, 通过熔融缩聚法, 制备可降解的脂肪-芳香共聚酯——聚对苯二甲酸乙二醇-co-己二酸乙二醇酯 (PEAT) 和聚对苯二甲酸乙二醇-co-对苯二甲酸己二醇酯 (PHET), 用核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)、差示扫描量热 (DSC)、热重 (TG) 分析、傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪及乌式黏度计和酶降解对其结构和性能进行表征, 探讨并对比将相似结构的脂肪族化合物引入 PET 后其性能的变化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DMT: 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司;

EG, HG, AA 和钛酸丁酯: 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

1.2 仪器及设备

$^1\text{H-NMR}$ 仪: Bruker AV II-400 MHz 型, 瑞士 Bruker 公司;

FTIR 仪: Tracer 100 型, 日本岛津公司;

DSC 仪: DSC-60A 型, 日本 Shimadzu 公司;

TG 分析仪: DTG-60 型, 日本 Shimadzu 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5900LV, 日本电子株式会社;

万能拉伸试验机: 5566 型, 美国 Instron 公司;

单孔熔融纺丝机: 自制。

1.3 共聚酯的合成

实验采用直接酯化法合成 PEAT 与 PHET, 如图 1 所示。

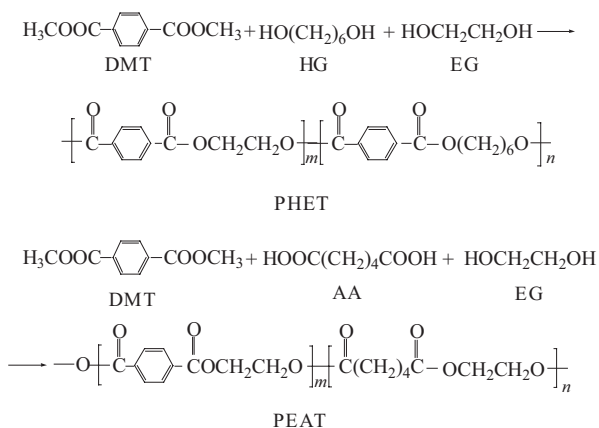


图 1 PEAT 和 PHET 的合成路线

将 DMT, AA, EG 和 HG 按照表 1 的配方加入到 250 mL 的三口烧瓶中, 合成 PEAT 时, 在氮气的保护下逐渐升温至 180℃ 搅拌, 反应约 1 h, 至酯交换反应产生的甲醇接近理论值, 然后升温至 190℃ 左右, 反应 1.5 h, 至酯化反应产生的水接近理论值; 合成 PHET 时在氮气的保护下逐渐升温至 180℃ 搅拌, 反应 2.5 h, 至酯交换反应产生的甲醇接近理论值。然后升温至 220℃ 左右保持 1 h, 去除多余的乙二醇。继续升温至 250℃, 开始逐渐抽真空至 100 Pa, 整个缩聚反应过程持续 2.5 h, 倒出反应物。

表 1 反应物各组的摩尔分数

名称	PET	PEAT20	PEAT30	PEAT40	PHET20	PHET30	PHET40
DMT	100	80	70	60	100	100	100
EG	100	100	100	100	80	70	60
AA	0	20	30	40	0	0	0
HG	0	0	0	0	20	30	40

1.4 聚酯纤维的制备

通过单孔熔融纺丝机制备纺丝纤维, 纺丝孔直径为 0.7 mm。所有的聚酯都显示出很好的可纺性和可拉伸性能。然后将纤维拉伸 2 倍检测其强度。PEAT 和 PHET 聚酯纺丝温度参数设定见表 2。

表 2 聚酯纺丝温度参数

项目	PET	PEAT20	PEAT30	PEAT40	PHET20	PHET30	PHET40
纺丝温度	250.79	195.65	170.29	151.33	212.98	193.52	169.56
拉伸温度	60	60	60	60	60	60	60
热定型温度	60	60	60	60	60	60	60

1.5 聚酯薄膜的制备

本实验通过溶液浇注法制备聚酯薄膜。首先将各聚酯溶解于三氯甲烷中, 溶液浓度为 1 g/10 mL。然后将溶液浇注于玻璃平板上并在室温下放置 24 h 使溶剂挥发, 去除溶剂。最后, 将形成的薄膜置于 45℃ 的烘箱中烘干 48 h 以彻底去除残留溶剂。

1.6 测试及表征

$^1\text{H-NMR}$ 测试: 溶剂为 CDCl_3 , 四甲基硅烷 TMS 为内标。聚酯的芳香族脂肪族组分比可以通过 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中相应质子信号峰面积比进行计算。由公式 (1) 和 (2) 计算得到聚酯中单元 1 和单元 2 的数均序列长度 (SL) 分别记为 SL_1 和 SL_2 。

$$SL_1 = I_a / I_b + 1 \quad (1)$$

$$SL_2 = I_d / I_c + 1 \quad (2)$$

式中: I_a, I_b, I_c, I_d 分别是 $^1\text{H-NMR}$ 图谱中氢的位置 a, b, c, d 的相对积分面积。共聚酯无规度 (R) 可由公

式(3)计算:

$$R = \frac{1}{SL_1} + \frac{1}{SL_2} \quad (3)$$

FTIR 测试:以间甲酚为溶剂,将 2.5 g 样品溶解后在 25 mL 容量瓶中标定,铺膜,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数 20 次。

DSC 测试:称量 5~10 mg 样品置于铝制坩埚中,在 N_2 氛围中,流率为 50 mL/min,以 10 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速率升降温,在 50~300 $^{\circ}\text{C}$ 范围内采集数据。

TG 分析:称量 5~10 mg 样品置于三氧化二铝坩埚中,在 N_2 氛围中,流率为 50 mL/min,以 10 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速率升降温,在 50~600 $^{\circ}\text{C}$ 范围内采集数据。

SEM 分析:表面喷金后用 SEM 观察并拍照。

纤维拉伸性能按照 GB/T 14337-2008 测定。

酶降解测试:配置 pH 值为 7.4 的磷酸盐缓冲溶液,酶含量 1 mg/3 mL,将聚合物薄膜称量初始质量后放入酶缓冲溶液中,50 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴,每隔 24 h 洗净烘干称重,并更换酶缓冲溶液以保证酶的活性。每个样品做 5 个平行试验取平均值,计算得到生物降解百分数。

用乌氏黏度计测试特性黏度。

2 结果及讨论

2.1 FTIR 分析

PEAT 和 PHET 的 FTIR 谱图见图 2。

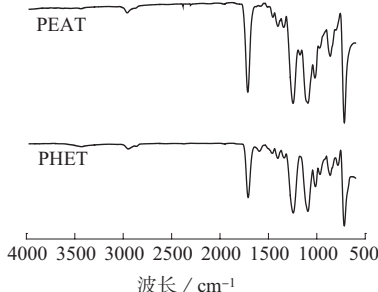


图2 PEAT 和 PHET 的 FTIR 谱图

由图 2 可看出,1710.9 cm^{-1} 属于羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,1244.1 cm^{-1} 和 1091.7 cm^{-1} 处的强峰是 PEAT 共聚酯 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的伸缩振动吸收峰,723.3 cm^{-1} 处是对位双取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 的面外弯曲振动吸收峰,即 871.8 cm^{-1} 附近的吸收峰进一步说明了苯环的存在。1460~1450 cm^{-1} 处为由 $-\text{CH}_2-$ 引起的中等强度的弯曲振动峰。2954 cm^{-1} 处为亚甲基伸缩振动峰。

由图 2 可看出,两种共聚改性的方法合成的产物含有相同的官能团。

2.2 ^1H -NMR 分析

PEAT 共聚酯链结构及其 ^1H -NMR 图谱如图 3 所示。由图 3 可以看出,PEAT 中含有两种不同的重复单元,共聚酯中的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元处于 3 种不同的化学环境中。从共聚酯的 ^1H -NMR 可看出, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 中的质子氢由于两端所连接的二元酸不同具有 4 种不同的化学位移, δ 为 4.25 的 a 峰代表其两端连接的都是己二酸单元; δ 为 4.70 的 d 峰是其两端连接均为对苯二甲酸单元;而当分别连接一个己二酸一个对苯二甲酸单元时,对应的 δ 为 4.42 的 b 峰和 δ 为 4.53 的 c 峰。1,6-己二酸单元上质子峰位于 δ 为 1.66 的 e 峰和 δ 为 2.35 处的 f 峰, δ 为 8.10 的 g 峰苯对应于苯环上的氢。 δ 为 3.72 的 h 峰与 δ 为 1.25 的 i 峰对应的是己二酸和乙二醇上的游离 $-\text{OH}$ 。

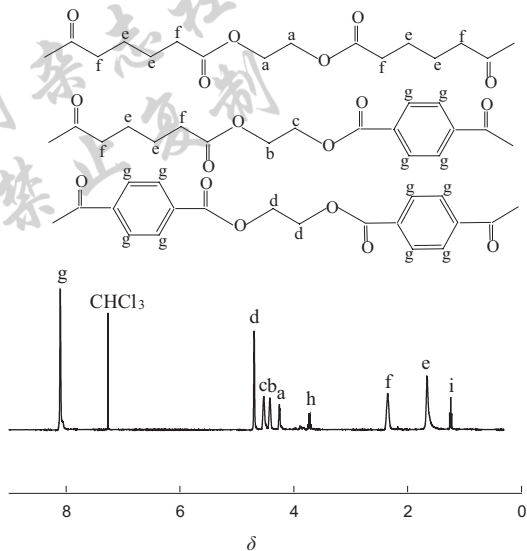


图3 PEAT 结构及 ^1H -NMR 图谱

根据公式计算得到对苯二甲酸乙二酯 (ET) 和己二酸乙二酯 (EA) 单元的数均序列长度 (SL_{ET} 和 SL_{EA})。表 3 列出 PEAT 芳香链段和脂肪链段含量及无规度数据。

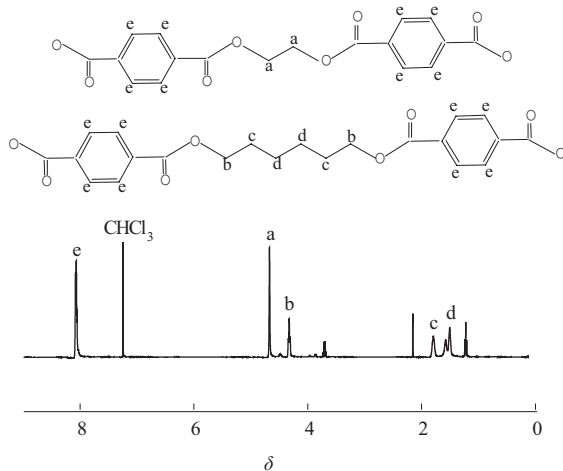
表3 PEAT 芳香链段和脂肪链段含量及无规度数据

SL_{EA}	SL_{ET}	DMT/AA 理论比	DMT/AA 实际值	R
1.87	2.45	1.50	1.50	0.943

由表 3 可看出,产物的聚酯组成与投料比完全一致。聚酯的无规度 R 值接近于 1.0,说明芳香族脂肪族共聚酯的链段序列分布符合统计学无规分布,为无规共聚物。

PHET 链结构及其 ^1H -NMR 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,PHET 含有两种不同的重复单元,而聚酯中的 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元与 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —单元都只有一种化学环境。由 PHET 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱可看出 δ 为 4.69 的 a 峰代表 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元两端连接对苯二甲酸单元; δ 为 4.35, δ 为 1.82 和 δ 为 1.53 处分别代表 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 单元两端中由外向里的三种不同的氢; δ 为 8.10 处的峰代表苯环上的氢。

图4 PHET 结构及 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

根据公式计算得到 ET 和对苯二甲酸己二酯 (HT) 单元的数均序列长度 (SL_{ET} 和 SL_{HT})。表 4 列出 PHET 芳香链段和脂肪链段含量及无规度数据。

表4 软硬段含量及无规度数据

SL_{HT}	SL_{ET}	DMT/AA 理论比	DMT/AA 实际值	R
1.52	2.40	1.50	1.58	1.07

由表 4 可看出,产物的共聚酯组成与投料比基本一致。共聚酯的无规度 R 值大于 1.0,说明芳香族脂肪族共聚酯的链段序列分布符合统计学无规分布,为无规共聚物。

通过 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 的分析可以证明,实验成功将 AA 和 HG 引入到 PET 结构中。

2.3 DSC 分析

共聚酯的 DSC 曲线如图 5 所示。由图 5 可以看到,每条曲线只有一个明显的吸热峰,该吸热峰属于聚合物的熔融峰。PEAT 的熔融温度在 150 ~ 220 $^{\circ}\text{C}$ 之间,相对 PET 的 261.38 $^{\circ}\text{C}$ 熔点明显降低。此外,纯 PET 的峰面积明显比 AA 摩尔分数为 20%,30%,40% 的 PEAT 大很多,这主要是因为 PET 的分子结构规整,聚合物结晶度高,而 PEAT 分子链引入了己二酸长碳链,破坏了聚合物的结晶性能,导致熔融峰较小。另外,从图 5 很容易看出,随着 AA 含量的增加,聚合物的熔点向低温区移动,即 $\text{PET}(261.38\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{PEAT20}(209.47\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{PEAT30}(186.06\text{ }^{\circ}\text{C}) > \text{PEAT40}(164.19\text{ }^{\circ}\text{C})$,这说明 AA 含量的增

加使得聚酯中脂肪碳链含量增加,聚合物更容易分解。PHET 系列聚合物的熔点在 180 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 之间,其 DSC 曲线熔融峰变化的趋势与 PEAT 相似,原因也相同。

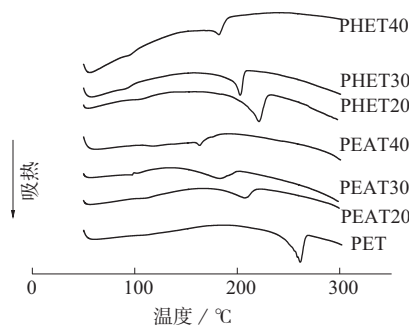


图5 PEAT 和 PHET 的 DSC 曲线

对比 PEAT 和 PHET 的 DSC 曲线可以看出,引入同等物质的量的脂肪族链段,PHET 的热性能略优于 PEAT。其原因可以从 PEAT 和 PHET 分子式对比得出:在 PHET 中,每一个链节中均含有苯环,而 PEAT 中,己二酸乙二醇链节则是纯脂肪族链节。苯环的存在会赋予材料刚性,有助于结晶,使得 PHET 的热性能略优于 PEAT。

2.4 TG 分析

PEAT 的 TG 曲线如图 6 所示,具体热分解特征温度和质量保持率如表 5 所示。

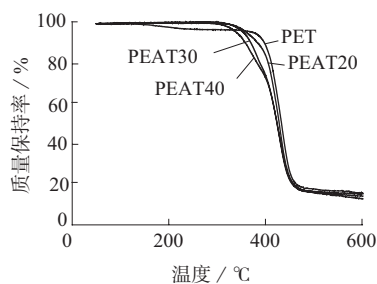


图6 PEAT 的 TG 曲线

表5 聚酯的热降解特征温度

聚酯	$T_5 / ^{\circ}\text{C}$	$T_{20} / ^{\circ}\text{C}$	$T_{50} / ^{\circ}\text{C}$	$CR_{500^{\circ}\text{C}} / \%$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$
PET	388.57	414.14	434.37	19.501	261.38
PEAT20	363.01	405.98	428.61	16.040	209.47
PEAT30	354.56	388.33	423.69	15.713	186.06
PEAT40	340.98	382.23	423.24	15.428	164.19
PHET20	381.51	402.81	423.48	13.961	224.77
PHET30	382.99	401.32	420.37	13.201	203.55
PHET40	382.44	399.39	416.94	11.811	182.42

注: T_5 , T_{20} , T_{50} 分别代表质量保持率为 95%, 80%, 50% 时对应的温度; $CR_{500^{\circ}\text{C}}$ 表示在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下的质量保持率; T_m 表示聚合物的熔融温度。

从图 6 和表 5 可以看出,随着己二酸含量的增加,聚酯分解起始温度向低温处移动。PEAT 在

350℃以内基本无失重的现象,这因为分子链中含有苯环结构,赋予了聚合物较好的热稳定性。当不加 AA 时(即 PET),起始分解温度在 360~380℃之间,而当 AA 摩尔分数分别为 20%,30% 和 40% 时,起始分解温度范围分别在 320~340℃,300~320℃,280~300℃之间,这说明随着 AA 含量的增加,聚酯热分解温度降低。另外,从质量保持率为 95% 时的温度 (T_5) 从大到小依次为: PET(388.57℃)>PEAT20(363.01℃)>PEAT30(354.56℃)>PEAT40(340.98℃),聚合物在 500℃ 时的质量保持率: PET(19.501%)>PEAT20(16.040%)>PEAT30(15.713%)>PEAT40(15.428%),以上数据表明,聚酯中 AA 含量的提高对其热分解温度有重要影响,聚合物的热稳定性能随着 AA 含量的增加而降低。

PHET 的 TG 曲线如图 7 所示。结合表 5 可以看出,除 T_5 外,PEAT 和 PHET 总体上具有相似的热稳定性,另外,PHET 的初始热分解温度略优于 PEAT,这是由于 PHET 中苯环含量较多导致的。

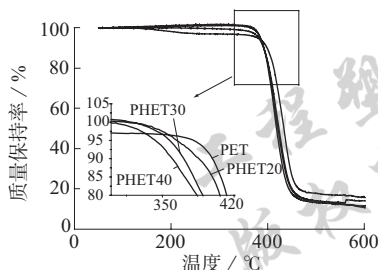


图 7 PHET 的 TG 曲线

2.5 特性黏度分析

表 6 列出聚酯的特性黏度。从表 6 可以看出,聚酯的特性黏度均在 0.5~0.7 dL/g 之间,特性黏度反映了聚合物分子量的大小,由表 6 可得出实验合成了聚合度较高的共聚酯。

表 6 聚酯的特性黏度

聚酯	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)
PET	0.54
PEAT20	0.60
PEAT30	0.69
PEAT40	0.63
PHET20	0.66
PHET30	0.68
PHET40	0.65

2.6 拉伸性能

表 7 为聚酯纤维的拉伸性能。从表 7 可以看出,添加相同含量醇和酸改性聚酯纤维的共聚物具有相似的断裂强度和断裂伸长率,这说明向 PET 中引入相似的结构对其拉伸性能的影响也是相似的。这

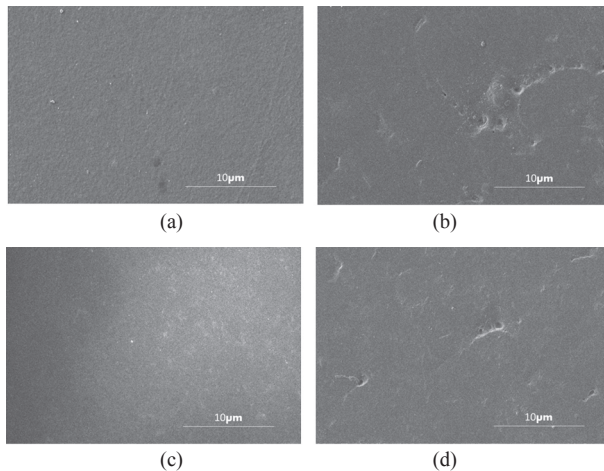
再次验证结构决定性质。除此之外,相较于 PEAT,PHET 结构中贯穿始终的苯环赋予了其略优的强度。

表 7 聚酯的拉伸性能

聚酯	断裂强度 / (cN · dtex ⁻¹)	断裂伸长率 / %
PET	0.69	116.6
PEAT20	0.73	213.4
PHET20	0.76	211.3
PEAT30	0.71	300.5
PHET30	0.72	301.7
PEAT40	0.61	397.1
PHET40	0.63	400.3

2.7 生物降解性能

聚酯的生物可降解性主要受到其化学结构、结晶度和分子量的影响,而且降解首先发生在无定型区。图 8 为 PEAT40 和 PHET40 聚酯薄膜经 4 d 降解前后的表面形态,可以看出经过酶降解,聚酯表面产生坑孔。聚酯的降解率如图 9 所示。由图 9 可以看出,纯 PET 的降解率非常低,而经过酸与醇改性的涤纶则具有了一定的降解性。且随着酸和醇的含量的增加,降解率有所增加。另外,随着降解时间的延长,同一种样品的降解率也逐渐升高。对比酸改性和醇改性,可看出由于引入 PET 的结构比较相近,使两种聚酯的降解性能十分相近,降解率差距不大。相比 PEAT,由于 PHET 中苯环的贯穿始终使 PHET 结构刚性更大,结晶度更高,其降解率较低。



a—PEAT40 降解前; b—PEAT40 降解后; c—PHET40 降解前; d—PHET40 降解后

图 8 PEAT40 和 PHET40 经过 4 d 降解前后的 SEM 照片

3 结论

(1) 通过 FTIR 和 ¹H-NMR 的测试表明,采用一定物质的量之比的 DMT, AA, EG 以及 HG 可以熔融缩聚合成无规结构的 PEAT 和 PHET。

(2) 通过 DSC 和 TG 分析得到聚酯的熔点和分

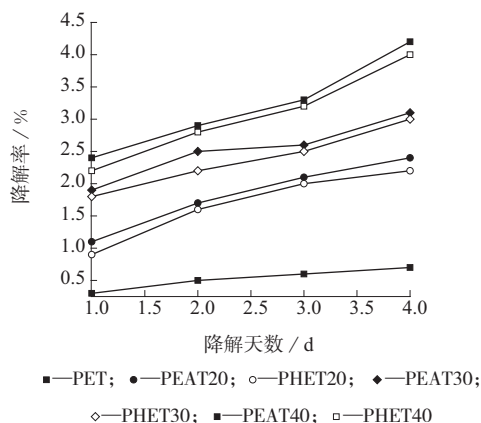


图9 酶降解过程中聚酯的降解率

解温度均随着 AA 和 HG 的加入而有所下降,但由于芳香族链段的存在,共聚物仍具有较好的热性能。由于 PEAT 和 PHET 结构的相似性使得其热性能总体上也相近。另外,由于 PHET 分子链中每一段链节都含有苯环,使得其刚性更高,结晶度更大,热稳定性比 PEAT 更好。

(3) 经过酶降解实验,两种聚酯均具有可降解性且其降解率相近,然而由于 PHET 刚性和结晶度的原因使得其可降解性略低于 PEAT。

参考文献

- [1] 郝明凤,刘勇,丁玉梅,等.生物降解高分子材料研究进展[J].工程塑料应用,2010,38(2):78-80.
Hao Mingfeng, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Research status and application process of biodegradable polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(2):78-80.
- [2] Huang Xi, Li Chuncheng, Zheng Liuchun, et al. Synthesis, characterization and properties of biodegradable poly(butylene succinate)-block-poly(propylene glycol) segmented copolyesters[J]. Polymer International, 2009, 58:893-899.
- [3] 张敏,黄继涛,崔春娜,等.PBS/PHB 聚酯材料的生物降解性[J].高分子材料科学与工程,2010,26(7):43-46.
Zhang Min, Huang Jitao, Cui Chunna, et al. Biodegradability of PBS/PHB blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2010, 26(7):43-46.
- [4] Zhu Changying, Zhang Zhiqiang, Liu Qingping, et al. Synthesis and biodegradation of aliphatic polyesters from dicarboxylic acids and diols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90:982-990.
- [5] 李修莲.生物可降解脂肪族聚酯的改性及性能研究[D].合肥:安徽大学,2013.
Li Xiulian. Study on modification and properties of biodegradable aliphatic polyesters[D]. Hefei:Anhui Univesity, 2013.
- [6] Wang Xiaohui, Shi Jun, Chen Ying, et al. Nonisothermal crystallization behavior of biodegradable poly (butylene terephthalate-co-butylene adipate-co-ethylene terephthalate-co-ethylene adipate) copolyester[J]. Polymer Engineering and Science, 2011, 51 : 2 535-2 541.
- [7] 祝桂香,陈伟,黄凤兴,等.生物可降解脂肪族-芳香族共聚酯的研究进展[J].石油化工,2005,10:998-1 003.
Zhu Guixiang, Chen Wei, Huang Fengxing, et al. Progress on biodegradable aliphatic-aromatic copolyesters[J]. Petrochemical Technology, 2005, 10:998-1 003.
- [8] Gong Jie, Lou Xiaojie, Li Wenda, et al. A novel aromatic-aliphatic copolyester consisting of poly (1,4-dioxan-2-one)and poly (ethylene-co-1,6-hexene terephthalate):Preparation, thermal, and mechanical properties[J]. Journal of Polymer Science.Part A:Polymer Chemistry, 2010, 48:2 828-2 837.
- [9] Liu Xiaoqing, Liu Chuncheng, Zhang Dong, et al. Synthesis, characterization and properties of poly(butylene succinate) reinforced by trimellitic imide units[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207:694-700.
- [10] Zheng Linchun, Li Chuncheng, Huang Weiguo, et al. Synthesis of high-impact biodegradable multiblock copolymers comprising of poly(butylene succinate) and poly(1,2-propylene succinate) with hexamethylene diisocyanate as chain extender[J]. Polymers Advanced Technologies, 2011, 22:279-285.
- [11] 张敏,张若琳,李成涛,等.马来酸酐和富马酸对聚丁二酸丁二酯的改性研究[J].工程塑料应用,2013,41(1):13-17.
Zhang Min, Zhang Ruolin, Li Chengtao, et al. Modification of poly(butylenes-succinate) by maleic anhydride and fumaric acid[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(1):13-17.
- [12] Liu Xiaoqing, Liu Chuncheng, Xiao Yaonan, et al. Noniso-thermal crystallization kinetics and melting behaviors of poly(butylene succinate) and its copolyester modified with trimellitic imide units[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102 : 2 493-2 499.
- [13] Maeda Y, Maeda T, Yamaguchi K, et al. Synthesis and characterization of novel biodegradable copolyesters by transreaction of poly(ethylene terephthalate) with copoly(succinic anhydride / ethylene oxide)[J]. Journal of Polymer Science, Part A:Polymer Chemistry, 2000, 38:4 478-4 489.
- [14] Punnama S, Pathavuth M. In situ ring-opening polymerization of hydroxyapatite / poly(ethylene adipate)-co-(ethylene terephthalate) biomimetic composites[J]. Bulletin Mater Sci, 2013, 36(1):121-128.
- [15] 刘吉,蒋志强,黎俊,等.PEALT 三元共聚酯的制备及其性能研究[J].合成技术及应用,2010(1):7-10.
Liu Ji, Jiang Zhiqiang, Li Jun, et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene adipate-co-ethylene terephthalate-co-L-lactic acid) (PEALT) copolymers[J]. Synthetic Technology & Application, 2010(1):7-10.
- [16] Li Wenda, Zeng Jianbin, Li Yidong. Synthesis of high-molecular-weight aliphatic-aromatic copolyesters from poly(ethylene-co-1,6-hexene terephthalate) and poly(L-lactic acid)by chain extension[J]. Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 2009, 47:5 898-5 907.