

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2014.01.003

# 生物降解聚丁二酸丁二醇/1,3-丙二醇酯 的合成与表征

刘亦武, 王 倩, 谭井华, 向贤伟, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 以丁二酸、丁二醇和 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 为原料, 采用熔融缩聚法, 合成了一系列新型可降解的聚丁二酸丁二醇酯/丁二酸 1,3-丙二醇酯共聚物 P(BS-co-PDO)。选用红外光谱仪和核磁共振仪对共聚物的化学结构进行了表征。研究了 1,3-PDO 的添加量对共聚物的相对分子质量、热性能、结晶性能、力学性能、透光率以及降解性能的影响。结果表明: 随着 1,3-PDO 添加量的增加, 共聚物的分子量、熔点和结晶度呈降低趋势; 相对于聚丁二酸丁二醇酯而言, 引入 1,3-PDO 组分的共聚物的热性能提高, 柔韧性增强, 断裂伸长率增大, 透光率提高; 降解测试结果表明, 1,3-PDO 组分含量越多, 共聚物的降解性能越好。

**关键词:** 生物降解共聚酯; 共聚改性; 1,3-丙二醇; 1,4-丁二醇; 丁二酸

**中图分类号:** TQ323.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2014)01-0010-06

## Synthesis and Characterization of Biodegradable Copolyester ( Succinic Acid-1,4-Butanediol-1,3-Propanediol )

Liu Yiwu, Wang Qian, Tan Jinghua, Xiang Xianwei, Liu Yuejun

( Key Laboratory of New Materials and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract :** A series of novel biodegradable poly(butylene succinate-co-1,3-propanediol succinate) [P(BS-co-DO)] were synthesized by melt polycondensation from succinic acid with 1,4-butanediol and 1,3-propanediol. Their chemical structures were identified by FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. The effect of 1,3-propanediol amount on the relative molecular weight, thermal properties, crystallinity, mechanical properties, light transmittance and biodegradation of the copolyester were studied. The results showed that the relative molecular weight, T<sub>m</sub> and crystallinity decreased with the increase of 1,3-propanediol content. Compared with PBS, the thermal properties, flexibility, elongation at break and light transmittance of the copolyester containing 1,3-propanediol were improved. Degradation experiments showed that the degradation rates of copolymers increased with the increase of 1,3-propanediol content.

**Key words:** biodegradable copolyester; copolymerization modification; 1,3-propanediol; 1,4-butanediol; succinic acid

收稿日期: 2013-09-10

基金项目: 湖南省科技计划基金资助项目 (2012GK3084), 湖南省自然科学基金省市联合基金资助项目 (13JJ9011), 湖南工业大学自然科学基金资助项目 (2012HZX02)

作者简介: 刘亦武 (1982-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 中山大学博士生, 主要从事功能包装材料及高性能高分子材料的合成与改性方面的研究, E-mail: liuyiwu5615@163.com

通信作者: 谭井华 (1985-), 女, 湖南株洲人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事功能包装材料及高分子材料改性研究, E-mail: tanjinghua032@126.com

## 0 引言

高分子材料在给人们的生活带来便利、改善生活品质的同时,其使用过后产生的大量废弃物也与日俱增,给人类赖以生存的环境造成了不可忽视的负面影响。合成高分子材料发展迅速,遗弃量也日益增加,目前常用的材料主要有聚乙烯(polyethylene, PE)、聚氯乙烯(polyvinyl chloride, PVC)、聚苯乙烯(polystyrene, PS)等,由于上述材料在土壤中降解很慢,因而对自然环境的破坏较为严重。随着人们环保意识的不断增强,可降解塑料得到了广泛认可,其发展越来越迅速<sup>[1-3]</sup>。

脂肪族聚酯主链中因含有易水解的酯键,且主链较为柔顺,很容易在微生物的作用下通过酶的催化作用而发生降解反应,其作为环境友好型材料已成为世界范围内研究开发的热点<sup>[4-8]</sup>。聚丁二酸丁二醇酯(poly(butylene succinate), PBS)作为一类典型的生物降解脂肪族聚酯,由于其综合性能优异、性价比合理而备受青睐。与其它生物降解材料相比, PBS具有如下优势:

1) 力学性能优异。其力学性能接近聚丙烯(polypropylene, PP)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)塑料。

2) 耐热性能好。PBS的热变形温度接近100℃,克服了其他生物降解塑料不耐热的缺点。

3) 可加工性能非常好。可在现有塑料加工通用设备上成形加工,在现有可降解塑料中, PBS的加工性能是最好的。

但是,纯PBS具有高度疏水的主链结构,其结晶度高达40%~60%,缺少活性位点,并且其降解速度较慢,因此,需要对其进行共聚、共混、扩链、分子修饰等改性处理,以实现对其生物降解性、生物相容性、力学和热学性能等方面的改进<sup>[9-15]</sup>。

本研究拟以丁二酸(succinic acid, SA)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol, 1,4-BDO)和1,3-丙二醇(1,3-propanediol, 1,3-PDO)为原料,采用熔融缩聚法,通过在主链上引入1,3-丙二醇,改变PBS的结构、熔点、结晶度等,以调节其生物降解速率,并对所得产物的结构进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

1) 原料与试剂。丁二酸、1,4-丁二醇,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;1,3-丙二醇,体积分数为98%,北京华威锐科化工有限公司;二丁基二月桂酸锡,化学纯,上海山浦化工有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethyl formamide, DMF),分析纯,湖南汇虹试剂有限公司。

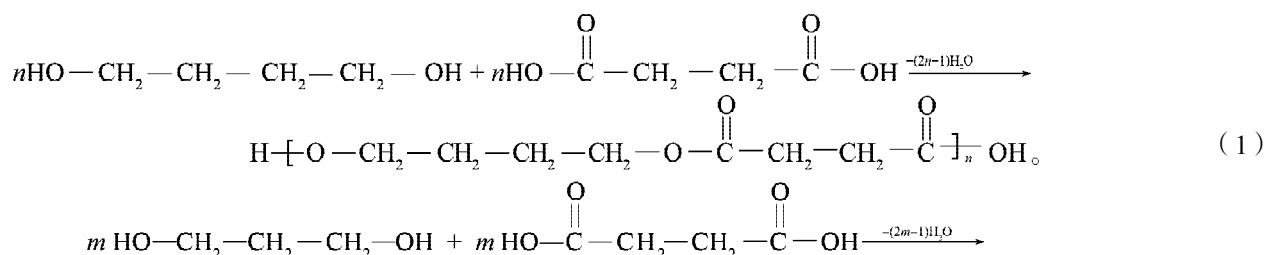
2) 仪器。傅立叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR), NICOLE T380型,由美国尼高力仪器公司(Thermo Nicolet Corporation)生产;凝胶渗透色谱仪,717型,由美国Waters公司生产;核磁共振仪,ARX-300型,由德国Bruker公司生产;TGA Q50型热重分析仪、DSC Q20差示量热扫描仪,均为美国TA公司生产;智能电子拉力机, WLW(L)-PC型,由济南兰光机电技术有限公司生产;X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD), RINT220型,由日本理学公司生产;透光率测定仪, WGT-S型,由上海精密科学仪器有限公司生产。

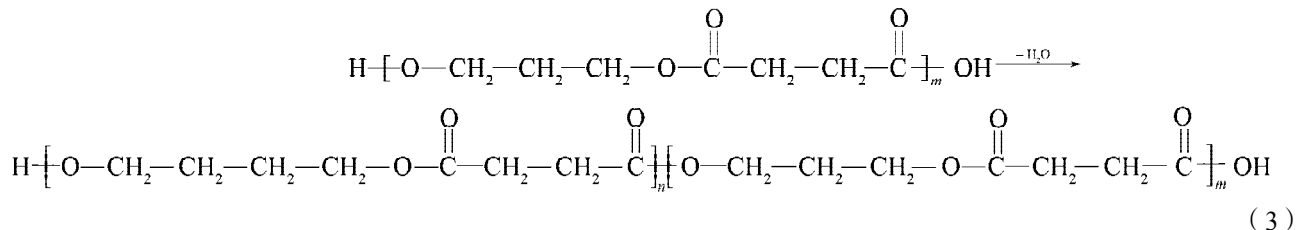
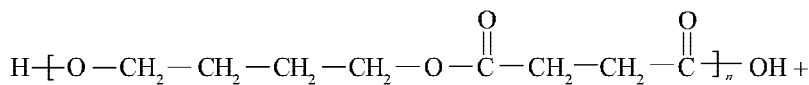
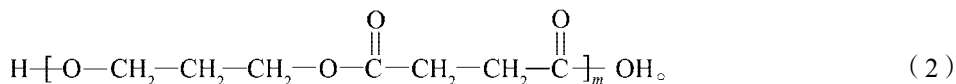
### 1.2 样品的制备

#### 1) 共聚物的熔融缩聚

将定量的SA、1,4-BDO和1,3-PDO,及质量分数为原料总量的0.3%的二丁基二月桂酸锡投入装有搅拌器的三口烧瓶中,在氩气保护下加热至140℃;反应1h后切换为减压反应装置,加热至160℃;调节烧瓶真空度至-0.1MPa,反应2h;再升温至190℃;反应2h后即得产物聚丁二酸丁二醇酯/丁二酸1,3-丙二醇酯共聚物P(BS-co-PDO)。将所得产物纯化,然后在60℃下真空干燥24h。为了研究1,3-PDO添加量对PBS共聚改性效果的影响,在丁二酸和总醇量(包括1,4-BDO与1,3-PDO)保持在物质的量之比为1:1.2的条件下,改变1,4-BDO与1,3-PDO物质的量之比,即 $n(1,4-BDO):n(1,3-PDO)$ 分别设为100:0, 75:25, 67:33, 50:50,制备了一系列的共聚物。

聚丁二酸丁二醇酯/丁二酸1,3-丙二醇酯共聚物的合成,大体分为丁二酸与丁二醇的缩聚(式(1))、丁二酸与1,3-丙二醇的缩聚(式(2))和合成聚丁二酸丁二醇/1,3-丙二醇酯(式(3))3个阶段。





## 2) 共聚物薄膜的制备

聚丁二酸丁二醇/1,3-丙二醇酯共聚物薄膜的具体制备过程如下:准确称取一定量的已制备的共聚酯,加入适量的DMF溶解后,倒于干净玻璃板上自然流平,然后置于鼓风干燥箱中,于50℃条件下干燥8h,放置一段时间后揭膜。

### 1.3 表征与测试

用FT-IR分析聚合物的化学键组成;

用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的分子量及其分布,测定时以四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)为溶剂,流速为1 mL/min;

用核磁共振仪分析共聚物的氢谱,测定时以二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)为溶剂;

用热重分析仪分析聚合物的热稳定性能,测定时的升温速率为10℃/min;

用差示量热扫描仪分析聚合物的结晶性能,测定时的升温速率为10℃/min;

利用智能电子拉力机测试制备的共聚物薄膜的拉伸性能,试验速度为200 mm/min;

采用XRD测定样品的晶体结构,测定时的扫描速度为10°/min。

采用透光率测定仪测试共聚物薄膜的透光率,测试时按照GB2410—1980《透明塑料透光率和雾度试验方法》中的相关要求。

对于共聚物降解性能的测试,采用如下方法进行:用流延法将制备的共聚物制成20 mm × 20 mm × 0.2 mm的膜片,称重后放入1 mol/L的NaOH溶液中,在25℃下降解。每隔一定时间后取出样品,用去离子水清洗,并用滤纸吸干表面的水分后,置于40℃的真空干燥箱中干燥12h,然后称重。试样的降解度以失重率来计算:

$$\text{失重率}(\%) = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\%,$$

其中:  $W_0$  为测试样品在降解前的质量;

$W_t$  为样品降解  $t$  小时后的质量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

图1所示为以不同  $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$  制备的共聚物 P(BS-co-PDO) 的红外光谱图。

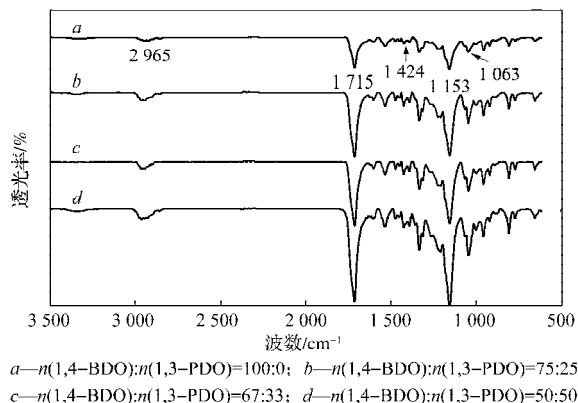


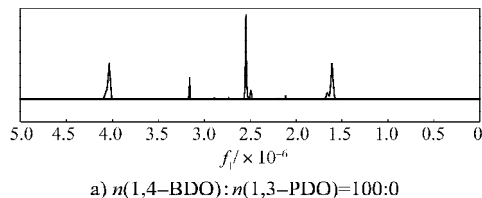
图1 P(BS-co-PDO)共聚物的红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of P(BS-co-PDO) copolymer

如图1所示,1424  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基剪切振动特征吸收峰,2965  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基伸缩振动特征吸收峰。1063和1153  $\text{cm}^{-1}$  处为C—O—C伸缩振动特征吸收峰,1715  $\text{cm}^{-1}$  处为C=O伸缩振动特征吸收峰,这些均证明了酯键的存在。不同1,4-BDO与1,3-PDO物质的量之比的共聚物的红外光谱图峰的形状和位置比较相似,这是因为在PBS主链中引入的1,3-丙二醇的结构与丁二醇的结构非常相似,所以各共聚物的红外光谱图峰形和峰位类似。

### 2.2 $^1\text{H}$ NMR分析

图2所示为以不同  $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$  制备的共聚物 P(BS-co-PDO) 的 $^1\text{H}$  NMR谱图。



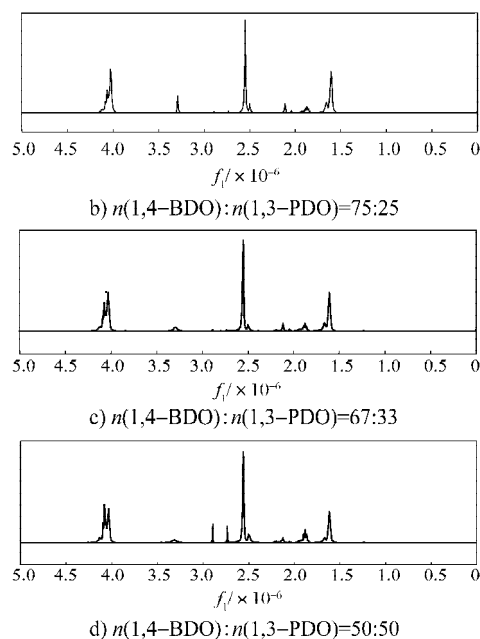


图2 P(BS-co-PDO)共聚物的核磁共振谱图

Fig. 2  $^1\text{H}$ -NMR spectra of P(BS-co-PDO) copolymer

由图2可以看出,  $1.5 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-6}$  处为1,4-BDO的 $\beta$ 碳上H对应的化学位移;  $1.8 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}$  处为1,3-PDO的 $\beta$ 碳上H对应的化学位移;  $2.5 \times 10^{-6} \sim 2.7 \times 10^{-6}$  处为SA的 $\alpha$ 碳上H对应的化学位移;  $3.9 \times 10^{-6} \sim 4.2 \times 10^{-6}$  处为1,4-BDO和1,3-PDO的 $\alpha$ 碳上H对应的化学位移, 随着1,3-PDO物质的量的增加, 双峰越明显;  $2.7 \times 10^{-6}$  和  $2.9 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-6}$  处为形成酯键的1,3-PDO上 $\alpha$ 碳的H对应的化学位移;  $3.2 \times 10^{-6}$  和  $3.3 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-6}$  处为端羟基上的H对应的化学位移。由此可以推断出丁二酸与1,3-PDO, 1,4-BDO反应, 生成了聚酯共聚物。

### 2.3 共聚物的分子量及热性能

以不同的 $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$ 制备的共聚物P(BS-co-PDO)的分子量及其热性能参数测试结果如表1所示, 图3是共聚物的DSC曲线, 图4是共聚物的TG曲线。

表1 P(BS-co-PDO)共聚物的分子量及热性能

Table 1 The molecule weight and thermal properties of P(BS-co-PDO) copolymer

$n(1,4\text{-BDO}):$ $n(1,3\text{-PDO})$	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{d5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d50\%}/^\circ\text{C}$
100:0	8 289	13 843	1.67	109	200	373
75:25	7 992	13 267	1.66	76	276	384
67:33	7 254	12 115	1.67	75	262	379
50:50	6 643	10 562	1.59	65	248	374

由表1可看出, 以不同 $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$ 合成的共聚物均具有10 000以上的重均相对分子质量, 并且分子量分布均在1.6左右, 且随着1,3-PDO物质

的量分数的增大, 共聚物的分子量有下降趋势。这是由于相对于1,4-BDO而言, 1,3-PDO与SA的反应活性小, 反应达到平衡的聚合度减小, 所以共聚物的分子量下降。

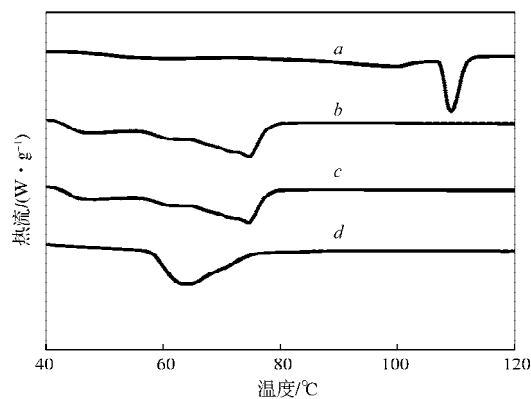
a— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=100:0$ ; b— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=75:25$ ;  
c— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=67:33$ ; d— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=50:50$ 

图3 P(BS-co-PDO)共聚物的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of P(BS-co-PDO) copolymer

结合表1和图3可知, 随着1,3-PDO用量的增大, 共聚物的熔点不断下降。这是因为随着1,3-PDO用量的增加, 共聚物中丙二醇链段的含量越多, 分子链中醚键的含量也越多, 导致链柔顺性增强, 所以熔点下降。

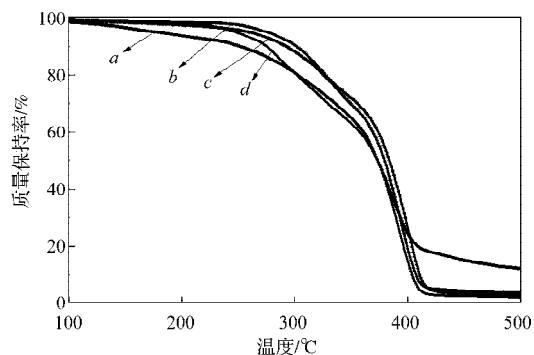
a— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=100:0$ ; b— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=75:25$ ;  
c— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=67:33$ ; d— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=50:50$ 

图4 P(BS-co-PDO)共聚物的TG曲线

Fig. 4 TG curves of P(BS-co-PDO) copolymer

结合表1和图4可知, 纯PBS的5%和50%失重温度分别为200 °C和373 °C, 而用1,3-PDO替代了部分1,4-BDO制备的共聚物的5%和50%失重温度均有不同程度的提高。当1,4-BDO与1,3-PDO的物质的量之比为75:25时, 共聚物的5%失重温度达到276 °C, 相对于纯PBS的提高了76 °C。由此可见, 用1,3-PDO对PBS进行共聚改性, 能提高共聚物的热稳定性。

### 2.4 共聚物的结晶性能

以不同的 $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$ 制备的共聚物P(BS-co-PDO)的XRD曲线如图5所示。

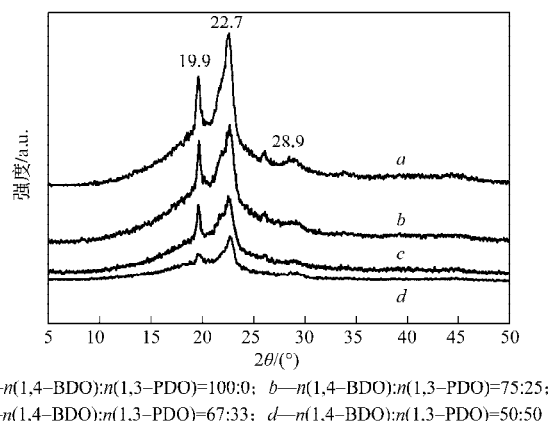


图5 P(BS-co-PDO)共聚物的XRD曲线

Fig. 5 XRD curves of P(BS-co-PDO) copolymer

由图5可以看出:未添加1,3-PDO的纯PBS(见曲线a)在 $2\theta$ 为 $19.9^\circ$ 、 $22.7^\circ$ 及 $28.9^\circ$ 3处出现衍射峰,分别对应PBS的 $\alpha$ 晶型的(020)(021)和(111)衍射面<sup>[16]</sup>;在PBS中引入1,3-PDO之后,共聚物的衍射峰的位置几乎没有发生改变,这说明1,3-PDO的引入没有改变PBS的晶型。然而随着1,3-PDO用量的增加,共聚物的衍射峰强度不断减弱,这表明1,3-PDO的引入使得共聚物的结晶度下降,这可能是因为引入的1,3-PDO链段破坏了PBS的规整性,从而使其结晶度下降。

## 2.5 共聚物的力学性能和透光率

测定了以不同 $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$ 制备的共聚物P(BS-co-PDO)的力学性能和透光率,所得结果如表2所示。

表2 P(BS-co-PDO)共聚物的力学性能和透光率

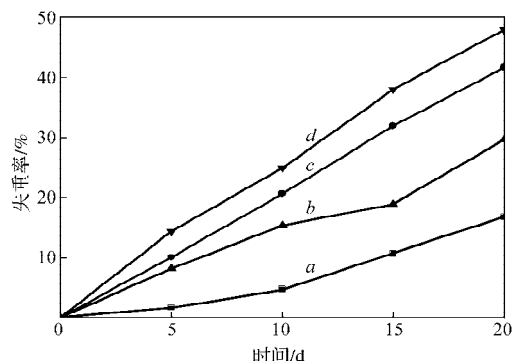
Table 2 The mechanical properties and light transmittance of P(BS-co-PDO) copolymer polyester

$n(1,4\text{-BDO}):$ $n(1,3\text{-PDO})$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	透光率 / %
100:0	34.7	126.6	88.5
75:25	27.9	157.6	88.7
67:33	18.9	132.4	90.4
50:50	16.7	127.2	91.8

由表2可以看出,相对于纯PBS而言,随着1,3-PDO的引入,共聚物的拉伸强度不断下降,但断裂伸长率均有所增加。这说明将1,3-PDO引入PBS主链会使得共聚物的结晶度降低,分子链的活动能力增大,导致其柔韧性增强,断裂伸长率提高。且随着1,3-PDO用量的增加,共聚物薄膜的透光率不断提高,这说明用1,3-PDO共聚改性PBS之后,共聚物的透明性得到了改善。这可能是因为随着1,3-PDO用量的增加,共聚物的结晶度下降,从而导致共聚物的透明性提高。

## 2.6 共聚物的降解性能

以不同 $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})$ 制备的共聚物树脂P(BS-co-PDO)在1 mol/L NaOH溶液中水解时的降解特性如图6所示。



a— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=100:0$ ; b— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=75:25$ ;  
c— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=67:33$ ; d— $n(1,4\text{-BDO}):n(1,3\text{-PDO})=50:50$

图6 P(BS-co-PDO)共聚物在NaOH水溶液中的失重率

Fig. 6 The weight loss of P(BS-co-PDO) copolymer in the NaOH aqueous solution

由图6可看出,随着1,3-PDO组分含量的增加,P(BS-co-PDO)共聚物在NaOH水溶液中的失重率逐渐递增。降解20 d后,纯PBS的失重率为16.8%,而1,4-BDO和1,3-PDO的物质的量之比为75:25, 67:33, 50:50的3种聚酯薄膜的失重率分别为29.7%, 41.7%, 48.0%。可见,与纯PBS相比,共聚物的降解性能得到了显著提高。这是由两个方面的因素造成的:一方面,随着1,3-PDO含量的增加,共聚物的结晶度逐渐降低,在聚合物降解过程中,有规晶态结构阻碍其降解,聚合物的无定形区总比结晶区先降解,所以结晶度下降,共聚物的降解性能提高;另一方面,在主链上引入1,3-PDO之后,共聚物主链上的醚键增多,显著提高了共聚物的亲水性能,加速了水分子的侵入,从而提高了共聚物的降解性能。

## 3 结论

1) 选用1,3-PDO作为共聚单元,采用熔融缩聚法成功地合成了重均分子量为 $1.06 \times 10^4 \sim 1.38 \times 10^4$ ,分子量分布为1.6左右的P(BS-co-PDO)共聚物,红外光谱和核磁共振氢谱确认了共聚物的化学结构。

2) 将1,3-PDO引入PBS主链,P(BS-co-PDO)共聚物的熔点下降,热稳定性提高,结晶尺寸变小,结晶度降低。

3) 1,3-PDO的加入,会使得共聚物酯薄膜的断裂伸长率增加,柔韧性得到改善,透光率提高。

4) 降解实验表明,经1,3-PDO共聚改性的PBS,共聚物的降解性能得到了提高。

## 参考文献:

- [1] 李梅,李志强.生物可降解材料聚羟基丁酸酯(PHB)发泡技术研究[J].塑料工业,2005,33(12):53-55,59.  
Li Mei, Li Zhiqiang. Foaming Technology of Biodegradable PHB Foamed Plastics[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(12): 53-55, 59.
- [2] 夏木西卡玛尔·买买提,吾满江·艾力,王永垒.生物可降解聚丁二酸己二酸丁二醇共聚酯的合成[J].塑料工业,2011,39(4):20-23.  
Mamat Xamxikamar, Eli Wumanjiang, Wang Yonglei. Study on Synthetic Technology of Biodegradable Copolyester(1,4-Butanediol-Succinic Acid-Adipic Acid)[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(4): 20-23.
- [3] 韩秋霞,王庆昭,张萌.改性PE膜的生物可降解性研究[J].塑料工业,2009,37(10):48-51.  
Han Qiuxia, Wang Qingzhao, Zhang Meng. Study on Biodegradability of Modified PE Film[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(10): 48-51.
- [4] 孙桂香,罗勇,陆平晔.生物降解PBS聚酯的改性研究进展[J].高分子通报,2011(2):102-107.  
Sun Guixiang, Luo Yong, Lu Pingye. Advances in Modification of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)[J]. Polymer Bulletin, 2011(2): 102-107.
- [5] Ahn B D, Kim S H, Kim Y H, et al. Synthesis and Characterization of the Biodegradable Copolymers from Succinic Acid and Adipic Acid with 1,4-Butanediol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(11): 2808-2826.
- [6] 张昌辉,赵霞.脂肪族聚酯可降解材料的研究进展[J].塑料科技,2008,36(3):84-87.  
Zhang Changhui, Zhao Xia. Research Progress on Biodegradable Aliphatic Polyester[J]. Plastics Science and Technology, 2008, 36(3): 84-87.
- [7] Zeng Jianbing, Huang Caili, Jiao Ling, et al. Synthesis and Properties of Biodegradable Poly(Butylene Succinate-co-Diethylene Glycol Succinate) Copolymers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(38): 12258-12265.
- [8] Kim S W, Lim J C, Kim D J, et al. Synthesis and Characteristics of Biodegradable Copolyesters from the Transesterification of Poly(Butylene Adipate-co-Succinate) and Poly(Ethylene Terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(5): 3266-3274.
- [9] 郭宝华,丁慧鸽,徐晓琳,等.生物可降解共聚物聚丁二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)的序列结构及结晶性研究[J].高等学校化学学报,2003,24(12):2312-2316.  
Guo Baohua, Ding Huige, Xu Xiaolin, et al. Studies on the Sequence Structure and Crystallinity of Poly(Butylene Succinate) Copolymers with Terephthalic Acid[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(12): 2312-2316.
- [10] Nagata M, Goto H, Sakai W, et al. Synthesis and Enzymatic Degradation of Poly(Tetramethylene Succinate) Copolymers with Terephthalic Acid[J]. Polymer, 2000, 41(11): 4373-4376.
- [11] Mochizuki M, Mukai K, Yamada K, et al. Structural Effects upon Enzymatic Hydrolysis of Poly(Butylene Succinate-co-Ethylene Succinate)s[J]. Macromolecules, 1997, 30(24): 7403-7407.
- [12] He Xuelei, Xiao Congming, Xu Jing. Synthesis and Characterization of a Novel Poly(Ester-Urethane) Containing Short Lactate Sequences and PEG Moieties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 3156-3162.
- [13] Nikolic M S, Djonlagic J. Synthesis and Characterization of Biodegradable Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate)s[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74(2): 263-270.
- [14] Patel A, Gaharwar A K, Lviglia G, et al. Highly Elastomeric Poly(Glycerol Sebacate)-co-Poly(Ethylene Glycol) Amphiphilic Block Copolymers[J]. Biomaterials, 2013, 34(16): 3970-3983.
- [15] Zhu Siyu, Zhao Yuanyuan, Qiu Zhaobin. Biodegradable Poly(Butylene Succinate-co-Butylene Adipate)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites: Preparation, Morphology, and Crystallization Behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(5): 4268-4273.
- [16] 余瑾,程小苗,周艺峰,等.聚(丁二酸丁二醇酯丁二酸环己烷二甲醇酯)的合成与表征[J].高分子材料科学与工程,2009,25(11):16-18,22.  
Yu Jin, Cheng Xiaomiao, Zhou Yifeng, et al. Synthesis and Characterization of Copolyesters of Succinic Acid-1,4-Butanediol/ Succinic Acid-1,4-Cyclohexanedimethanol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(11): 16-18, 22.

(责任编辑:廖友媛)

