

· 研究论文 ·

聚(碳酸丁二醇酯-*co*-异山梨醇碳酸酯-*co*-螺环碳酸酯)
的制备与性能研究朱昌亮^{1,3}, 刘绍英², 王庆印², 张 华², 王公应^{1,2*}

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院 成都有机化学有限公司, 四川 成都 610041; 3. 中国科学院大学 挥发性有机物污染控制材料与技术国家工程实验室, 北京 101408)

摘要: 通过两步熔融缩聚法合成了一系列基于碳酸二苯酯、1,4-丁二醇、异山梨醇和螺二醇的三元共聚碳酸酯(PBISC), 其结构和组成经¹H NMR 和¹³C NMR 表征, 并采用 GPC、TGA、DSC、WXR D 和拉伸试验分别对 PBISC 的性能进行研究。结果表明: PBISC 共聚物的玻璃化转变温度为 63 ~ 72 °C, T_{d,max} 值接近 350 °C, PBISC 共聚物具有较低的结晶性能。

关键词: 异山梨醇; 螺二醇; 1,4-丁二醇; 聚(碳酸丁二醇酯-*co*-异山梨醇碳酸酯-*co*-螺环碳酸酯); 制备; 热性能; 拉伸性能

中图分类号: O633.14

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.19096

Synthesis and Properties of Poly(butylene Carbonate-*co*-isosorbide Carbonate-*co*-spiroglycol Carbonate)ZHU Chang-liang^{1,3}, LIU Shao-ying², WANG Qing-yin²,
ZHANG Hua², WANG Gong-ying^{1,2*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

2. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd. Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;

3. National Engineering Laboratory for VOCs Pollution Control Material & Technology,
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: A series of terpolycarbonates (PBISC) based on diphenyl carbonate, 1,4-butanediol and isosorbide in combination with spiroglycol were synthesized *via* two-step melt polymerization procedure. The chemical structure and composition of PBISC were characterized by ¹H NMR and ¹³C NMR spectrum. The molecular weight, thermal stabilities, thermal performances, crystallization behavior and mechanical properties were detected through GPC, TGA, DSC, WXR D and tensile testing, respectively. The results indicated that glass transition temperature values of PBISC copolymers was 63 ~ 72 °C, T_{d,max} values of PBISC was closing to 350 °C and PBISC exhibited low crystalline ability.

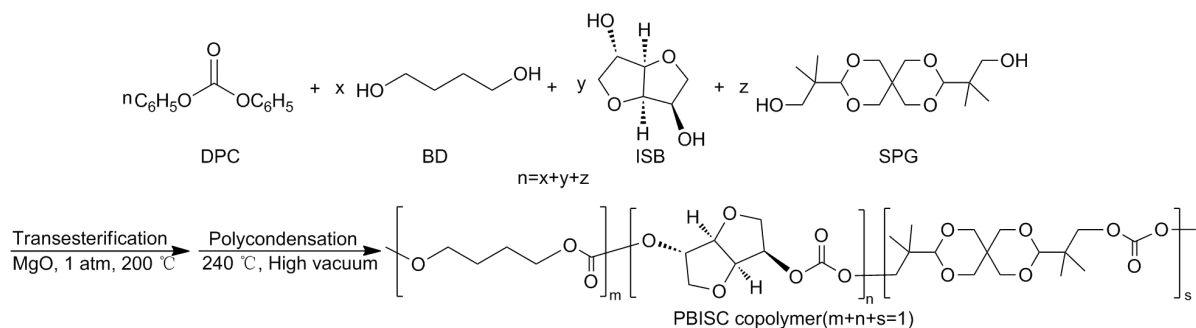
Keywords: isosorbide; spiroglycol; 1,4-butanediol; poly(butylene carbonate-*co*-isosorbide carbonate-*co*-spiroglycol carbonate); preparation; thermal performance; mechanical property

收稿日期: 2019-03-13; 修订日期: 2019-08-05

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFB0301900)

作者简介: 朱昌亮(1992-), 男, 汉族, 陕西安康人, 硕士研究生, 主要从事聚合物合成与改性研究。E-mail: zhuchangliang16@mails.ucas.ac.cn

通信联系人: 王公应, 研究员, 博士生导师, Tel. 028-85215404, E-mail: gywang@cioc.ac.cn



Scheme 1

近年来,由于石油基高分子材料的广泛使用,人们越来越关注环境问题和能源问题,白色污染是最突出的问题之一^[1-2]。脂肪族聚碳酸酯(APCs)是一类非常重要的可降解聚合物,具有生物相容性和生物可降解性等优点,被认为是传统聚合物材料的潜在替代品,并有望缓解日益严峻的环境问题^[3-5]。聚碳酸丁二醇酯(PBC)是APCs的典型代表之一,可使用无机金属盐^[6-8],金属氧化物^[9-11]和有机碱^[12-14]为催化剂,通过两步熔融缩聚反应制备。

虽然高分子量聚碳酸丁二醇酯具有优异的可降解性和机械性能,但与已商业化PBS、PCL和PLA相比,它有一些明显缺点,包括较差的热性能和结晶性能^[15-16]。众所周知,与刚性结构单体共聚是改变均聚物性质的一种高效且简洁的方法。文献报道了一系列基于PBC的共聚物,如聚(碳酸丁二醇酯-*co*-聚丁烯琥珀酸酯)^[17],聚(碳酸丁二醇酯-*co*-对苯二甲酸丁二醇酯)(PBCT)^[18-19],聚(碳酸丁二醇酯-*co*-十亚甲基碳酸酯)(PBDC)^[20],聚(碳酸丁二醇酯-*co*-六亚甲基碳酸酯)(PBHC)^[21]和聚(碳酸丁二醇酯-*co*-1,4-环己烷二甲基碳酸酯)(PBCC)^[22]与聚(碳酸丁二醇酯-*co*-呋喃二甲酸酯)(PBCF)^[23]。过去十年中,研究人员一直致力于研究采用共聚策略向聚合物骨架导入刚性杂环单体以改善聚合物的热性能^[24-29]。

异山梨醇(ISB)来源于葡萄糖加氢产物山梨醇脱水制得,是一种广泛研究的杂环单体,由于它具有独特的双环结构特别适用于改善聚合物的玻璃化转变温度和热稳定性^[30]。张锁江课题组报道了使用1-丁基-3-甲基咪唑离子液体作为催化剂,通过熔融缩聚反应制备高分子量聚异山梨醇碳酸酯(PIC)和聚(脂肪族碳酸酯-*co*-异山梨醇碳酸酯)^[31]。Kim等提出了由ISB制备三元共聚酯的合成策略,并且三元共聚物具有优异的热性能

和高的玻璃化转变温度^[30]。类似的三元共聚酯也有不少的相关报道^[32-33]。

最近,含有刚性环状螺缩醛或缩酮结构的螺环聚合物引起了研究人员的日益关注^[34-37]。通常,螺二醇可由2,2-甲基-3-羟基丙醛和季戊四醇合成,螺缩醛化合物在酸性条件下极易开环生成小分子化合物,因此螺环聚合物具有一定降解性^[38]。Lingier等报道了一种含有螺缩醛结构的新型聚氨酯,其玻璃化转变温度高达85 °C^[39]。此外,Lingier等提出了两种衍生自1,4-环己二酮和4,4'-双环己酮的环状二醇,其结构含有刚性环状缩酮键单元,然后与碳酸二苯酯反应制备聚碳酸酯($T_g = 70 \sim 100$ °C)^[40]。然而,尚未有文献报道由碳酸二苯酯(DPC),1,4-丁二醇(BD),ISB和螺二醇(SPG)通过熔融缩聚法制备三元共聚碳酸酯,由于两种刚性单体的引入共聚物将表现出优异的热性能。

本文以DPC, BD, ISB和SPG为原料,固定二元醇中BD用量,调节ISB/SPG摩尔比,通过两步熔融缩聚法制备含有杂环结构的新型三元共聚碳酸酯(PBISC, Scheme 1),采用¹H NMR和¹³C NMR对共聚物的化学结构和组成进行了表征,并研究了PBISC共聚物的热学性能、热稳定性和结晶行为以及拉伸性能。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker ADVANCE 400M NMR型核磁共振仪(CDCl₃为溶剂, TMS内标); Waters GPC (Waters 1515 Isocratic HPLC system) [2414型折射率检测器, HR 4 THF柱或HR 2 CHCl₃柱, 温度35 °C, 聚苯乙烯为参考标准]; DSC-Q20型差示扫描量热仪(N₂气氛, 以10 °C · min⁻¹速率从-50 °C加热

至 250 ℃,再以 -10 ℃ · min⁻¹冷却至 -50 ℃ 消除热历史,再以相同的加热速率重新扫描);NETZSCH STA 2500 型同步热分析仪(N₂气氛,以 10 ℃ · min⁻¹速率从 30 ℃ 加热至 800 ℃);Bruker D8 ADVANCE A25X(XRD)X 射线衍射仪(辐射源 Cu-Kα,扫描角度 5° ~ 60°);Instron Tester (3010D, NFKK)力学试验机(拉伸速率:10 mm · min⁻¹)。

ISB(98%),上海源叶生物科技有限公司,用丙酮重结晶提纯;DPC,重庆长风化工厂,使用无水乙醇重结晶;1,4-丁二醇(98%),上海阿拉丁生物化学技术有限公司;3,9-双(1,1-二甲基-2-羟乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]-十一烷(SPG,97%),上海 adamas 试剂有限公司;氧化镁(球形,50 nm,99.9%),上海麦克林生化有限公司。

1.2 制备

N₂保护下,将 DPC, BD, ISB 和 SPG 与催化剂(二元醇/二元酯的摩尔比为 1.0 且 MgO 用量为 DPC 的 0.1 mol%)依次加入 50 mL 圆底烧瓶,搅拌下于 200 ℃ 反应 2 h;冷却后升温至 240 ℃,压力缓慢降低至 1.0 ~ 1.5 kPa,保持 30 min 以除去副产物;随后压力降至 200 Pa 以内进行缩聚反应 1.5 h。将共聚物溶于 CHCl₃中并用乙醇重结晶,于 60 ℃ 真空干燥过夜得产物,收率 60 ~ 72%。采用类似方法制备 PBC 和 PB₅₀I₅₀C。

2 结果与讨论

2.1 聚合物化学结构表征

聚合物的¹H NMR 谱图见图 1。对于 PBC 的¹H NMR 谱,δ 1.77(a)和 δ 4.16(d)处特征峰分别归属 CH₂和 OCH₂-^[19-23]。同时,图中可观察到异山梨醇和螺二醇的特征峰。δ 5.09(b),4.88(f),4.54(g),4.05(e)和 3.91(h)处吸收峰分别与 COCH, OCH 和 OCH₂有关^[30-31],而且吸收峰强度随着共聚物中异山梨醇碳酸酯单元含量的增加而增加。另外,与螺环二醇相关的特征峰分别位于 δ 4.51 ~ 4.28(j),3.98(i),3.55 ~ 3.31(k)和 0.97(c)处,并分别归属于 OCH, COCH₂, OCH₂和 CH₃^[39]。以上吸收峰特征与文献报道相吻合^[19-23,30,31,39]。

通过 BC 单元的 a 特征峰,IC 单元的 b 特征峰和 SC 单元的 c 特征峰的相应积分面积根据下

式计算三元共聚物的化学组成:

$$X_{BC}/X_{IC}/X_{SC}=I_a/I_b/I_c$$

式中: X_{BC}, X_{IC} 和 X_{SC} 分别代表共聚物中 BC, IC 和 SC 单元的摩尔分数, I_a, I_b 和 I_c 则为相应特征峰的积分值。

计算结果和分子量数据列于表 1。可以发现,共聚物化学组成中 BC 单元的摩尔含量比均低于进料比中的摩尔含量,这是由于缩聚过程中高真空环境导致 BD 被抽出反应体系以及该过程中 PBC 热降解行为所致^[19-23]。

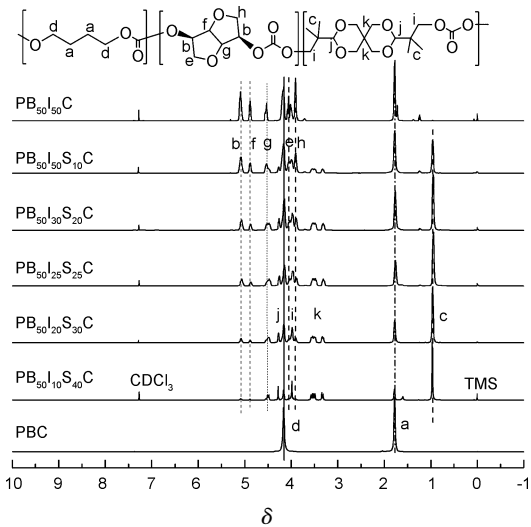


图 1 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的¹H NMR 谱图

Figure 1 ¹H NMR spectra of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

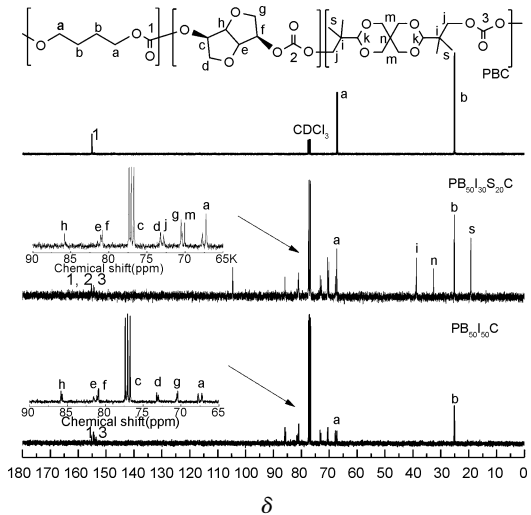


图 2 PBC, PB₅₀I₃₀S₂₀C 和 PB₅₀I₅₀C 的¹³C NMR 谱图

Figure 2 ¹³C NMR spectra of PBC,

PB₅₀I₃₀S₂₀C and PB₅₀I₅₀C

表 1 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的相关表征

Table 1 Molecular characteristics of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

Sample	Feed ratio BD/ISB/SPG	Composition BD/ISB/SPG	L _{n BC b}	L _{n IC b}	L _{n SCb}	R	M _w /×10 ⁻³ g·mol ⁻¹	M _n /×10 ⁻³ g·mol ⁻¹	PDI
PBC ^c	100/0/0	—	—	—	—	—	147.6	88.6	1.66
PB ₅₀ I ₁₀ S ₄₀ C ^c	50/10/40	47/11/42	1.15	1.73	1.67	1.04	104.1	42.0	2.47
PB ₅₀ I ₂₀ S ₃₀ C ^c	50/20/30	49/20/31	1.79	1.59	1.29	0.96	95.9	39.2	2.44
PB ₅₀ I ₂₅ S ₂₅ C ^c	50/25/25	46/27/27	1.93	1.44	1.17	1.03	84.4	33.1	2.55
PB ₅₀ I ₃₀ S ₂₀ C ^d	50/30/20	50/30/20	1.80	1.62	1.35	0.91	65.4	28.4	2.30
PB ₅₀ I ₄₀ S ₁₀ C ^d	50/40/10	49/41/10	1.17	1.92	1.81	0.93	61.1	27.2	2.25
PB ₅₀ I ₅₀ C ^d	50/50/0	46/54/0	1.55	1.93	—	1.16	66.2	33.6	1.87

^a样品化学组成通过¹H NMR 计算;^bNumber-average sequence length of BC unit(L_{n BC}), number-average sequence length of IC unit(L_{n IC}), number-average sequence length of SC unit(L_{n SC}), and degree of randomness(R)通过¹³C NMR 获得;
^cTHF为流动相,流速 0.6 mL·min⁻¹; ^dCHCl₃为流动相,流速 0.5 mL·min⁻¹。

表 2 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 热性能数据

Table 2 Thermal properties of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

Samples	DSC (1st heating scan)		DSC(2nd heating scan)		TGA	
	T _m /°C	ΔH _m /J·g ⁻¹	T _g /°C		T _{d, 5%} /°C	T _{d, max} /°C
PBC	59.24	51.15	-31.40		282.72	321.12
PB ₅₀ I ₁₀ S ₄₀ C	173.73	9.64	72.46		318.81	345.43, 432.30
PB ₅₀ I ₂₀ S ₃₀ C	—	—	65.10		308.15	352.21, 430.08
PB ₅₀ I ₂₅ S ₂₅ C	—	—	68.02		314.78	363.02, 428.64
PB ₅₀ I ₃₀ S ₂₀ C	—	—	63.53		317.04	357.26, 424.57
PB ₅₀ I ₄₀ S ₁₀ C	—	—	71.83		314.35	360.61
PB ₅₀ I ₅₀ C	—	—	81.32		321.19	364.80

聚合物的¹³C NMR 谱图见图 2。在 PBC 的谱图中,δ 25.05, 67.16 和 155.05 处吸收峰分别归属 CH₂(b), OCH₂(a)和羰基(1)^[19-23]。PB₅₀I₅₀C 在 δ 25.13, 67.26, 70.52, 73.22, 77.10, 80.90, 81.53, 85.84 和 154.17~155.14 处的特征峰分别归属 CH₂(b), OCH₂(a), OCH₂(g, 异山梨醇), OCH₂(d, 异山梨醇), CH(c, 异山梨醇), CH(f, 异山梨醇), OCH(e, 异山梨醇), OCH(h, 异山梨醇)和羰基(1,3)^[30-31]。对于 PB₅₀I₃₀S₂₀C 共聚物,螺二醇单元在 δ 19.22, 32.51, 38.79, 70.06, 72.82 和 104.53 处特征峰分别归属 CH₃(s, 螺二醇), -C-(n, 螺二醇), CH₃-Ĉ(i, 螺二醇), OCH₂(m, 螺二醇), CÒCH₂(j, 螺二醇)和 OCH(k, 螺二醇)^[39]。以上特征峰与文献报道一致^[19-23, 30, 31, 39]。

从表 1 可以看出,无规度 R 值约等于 1,表明

PBISC 是无规共聚物。通过¹³C NMR 研究 PBISC 共聚物的微观结构和组成,聚合物的重均分子量,数均分子量和分散性指数通过 GPC 测定,Mw 和 PDI 分别为 61100~104100 g·mol⁻¹和 2.25~2.55。基于 GPC 和 NMR 表征结果可知,PBISC 三元共聚物通过两步熔融缩聚法被成功合成。

2.2 热学性能与热转变行为

采用 DSC 研究了 PBC, PBISC 共聚物和 PB₅₀I₅₀C 的热性能,热性能参数见表 2。

图 3(a)为 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的 DSC 冷却曲线。可以看出,每条冷却曲线中只存在一个拐点,共聚物冷却曲线上没有出现任何结晶峰。图 3(b)显示了 DSC 第二次加热扫描中 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 共聚物的热转变行为。共聚物具有单一的玻璃化转变温度 63~72 °C,并且在第

二次加热曲线中不存在任何熔融峰,表明所有三元共聚物都是无定形的,这与冷却曲线上不存在结晶峰一致,这个现象主要是由于 PBC 和 PIC 是无定型聚合物造成的^[19-23,31]。此外,随着 PBISC 共聚物化学组成中异山梨醇和螺二醇的摩尔比相对变化,PBISC 共聚物的 T_g 值为 $63 \sim 72\text{ }^{\circ}\text{C}$,表明螺二醇具有与异山梨醇相似的刚性,这将为其他聚合物改性提供新的策略和方向。

2.3 热稳定性

采用 TGA 研究了 PBC, PBISC 和 $PB_{50}I_{50}C$ 的热稳定性,图 4 为 PBC, PBISC 和 $PB_{50}I_{50}C$ 的 TGA (a)和 DTG(b) 曲线,而 5% 分解温度 ($T_{d,5\%}$) 和最大分解温度 ($T_{d,max}$) 归纳在表 2 中。可以看出,PBC 均聚物和 $PB_{50}I_{50}C$ 热降解为一步降解,而 PBISC 共聚物显示出与先前报道的类似两步降解行为^[20-21]。PBC 表现出低的热稳定性, $T_{d,5\%}$ 值为 $282.72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $T_{d,max}$ 为 $321.12\text{ }^{\circ}\text{C}$,而 $PB_{50}I_{50}C$ 的 $T_{d,5\%}$ 为 $321.19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $T_{d,max}$ 为 $364.80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

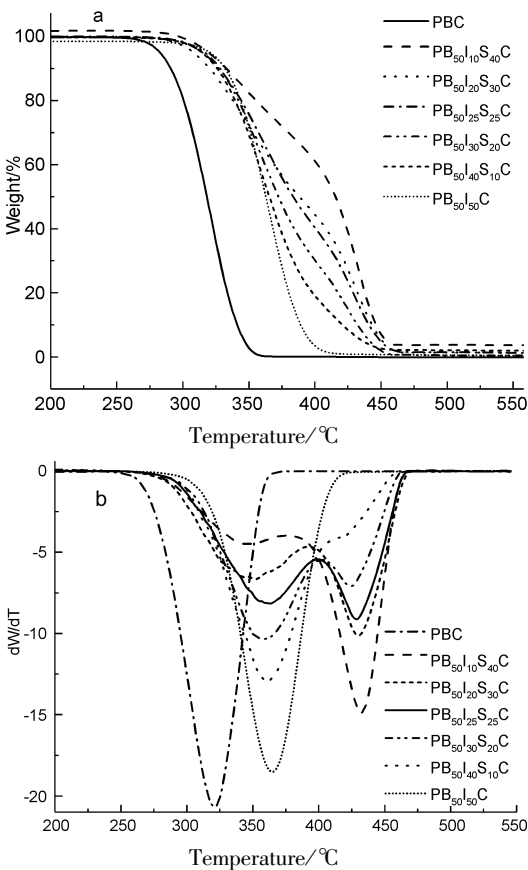


图 4 PBC, PBISC 和 $PB_{50}I_{50}C$ 的 TG (a)和 DTG(b)曲线
Figure 4 TGA (a) and DTG (b) curves of PBC, PBISC and $PB_{50}I_{50}C$

对于 PBISC 共聚物,第一步分解发生在 $PB_{50}I_{50}C$ 的 $T_{d,5\%}$ 附近,第二步降解位于更高的温度以及其位置和陡峭程度取决于共聚物的组成,这与 DTG 曲线中两个倒峰相一致。相比于 PBC 的 $T_{d,max}$ 值,PBISC 三元共聚物最大失重温度约为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,表明 PBISC 具有比 PBC 更高的热稳定性。因此,这些结果表明向 PBC 主链引入异山梨醇和螺二醇单体能够有效地提高其热稳定性。

2.4 结晶行为

图 5 为 PBC, PBISC 和 $PB_{50}I_{50}C$ 的 WXR D 谱图。PBC 在 2θ 21.10° 和 21.55° 处显示两个衍射峰,与文献报道相符^[20-23]。 $PB_{50}I_{30}S_{20}C$ 和 $PB_{50}I_{40}S_{10}C$ 在 18.50° 附近显示类似于 $PB_{50}I_{50}C$ 衍射峰,峰形宽而圆滑。而 $PB_{50}I_{10}S_{40}C$, $PB_{50}I_{20}S_{30}C$ 和 $PB_{50}I_{25}S_{25}C$ 则显示略微尖锐的衍射峰, 2θ 值接近 17.30° 。相比 PBC 尖锐的衍射峰,所得共聚物的结晶性能较差,这种差异是由于螺二醇和异山梨醇的引入以及共聚物化学组成中二者相对含量变

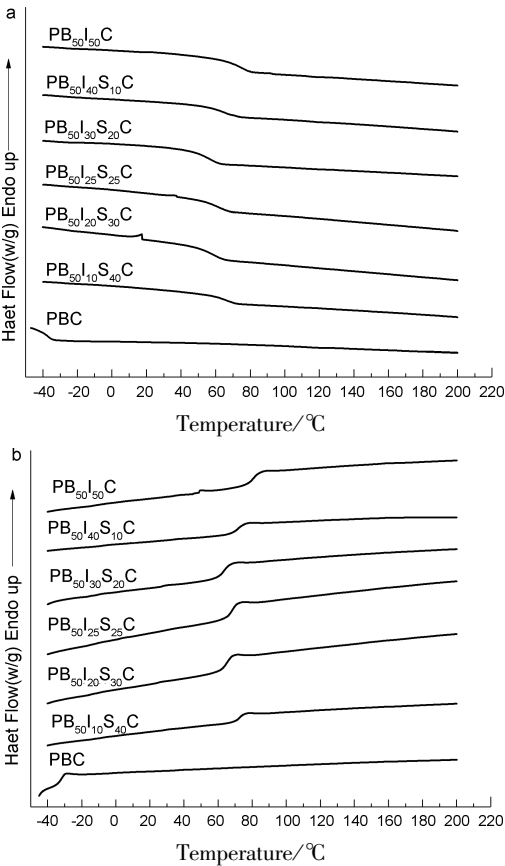


图 3 PBC, PBISC 和 $PB_{50}I_{50}C$ 的 DSC 曲线:
冷却曲线(a) 和第二次升温(b)
Figure 3 DSC curves of PBC, PBISC and $PB_{50}I_{50}C$:
Cooling curves(a) and the second heating scan(b)

化引起的,表明 PBISC 共聚物的结晶行为取决于其化学组成,即 PBC 结晶性能随着螺二醇和异山梨醇导入聚合物主链而降低,而且 PBC 本身是一种半结晶型聚合物^[22-23]。WXR D 表明 PBISC 共聚物和 PB₅₀I₅₀C 具有比 PBC 更低的结晶性能,这与 DSC 测试所得出的结论相一致。

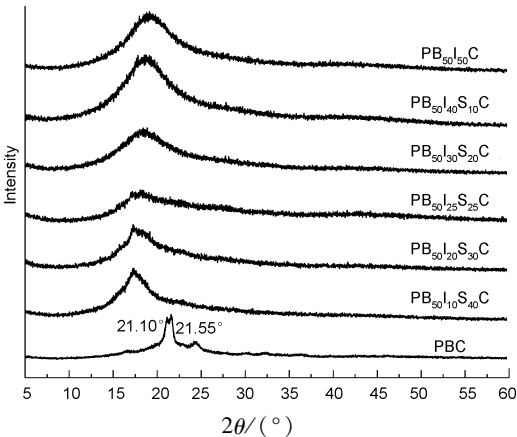


图 5 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的 WXR D 谱图
Figure 5 The WXR D of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

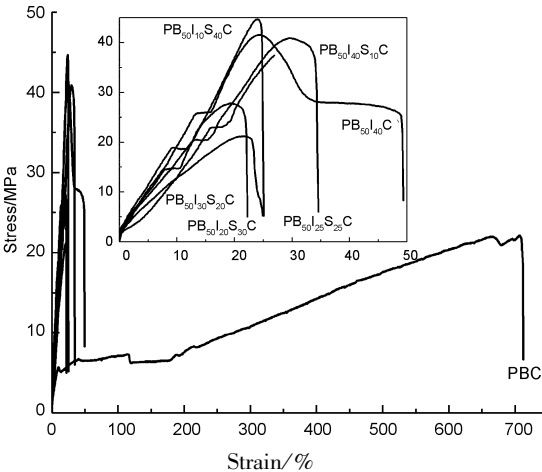


图 6 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的应力-应变曲线
Figure 6 Stress-strain relationship of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

2.5 拉伸性能

通过拉伸试验测定了 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的力学性能,并计算了拉伸强度,拉伸模量和断裂伸长率,如图 6 和表 3 所示。PBC 的断裂伸长率为 756 ± 127%,拉伸模量为 262 ± 50 MPa,拉伸强度为 22.4 ± 1 MPa,这些数据与之前报道的相符合^[23]。另外, PB₅₀I₅₀C 拉伸模量为 605 ± 226 MPa,拉伸强度为 40 ± 4 MPa,伸长率为 63 ± 32%。而 PB₅₀I₂₀S₃₀C 的拉伸模量为 978 ± 398 MPa,拉伸强度为 34 ± 7 MPa,伸长率为 23 ± 4%。

相比 PBC, PBISC 共聚物具有高的拉伸模量,抗拉强度和低的伸长率,这是由于引入异山梨醇和螺二醇增强了聚合物骨架的刚性而造成的。值得注意的是,随着螺二醇含量的增加,共聚物的拉伸模量和抗拉强度先下降后上升,而断裂伸长率则表现出类似相反的变化趋势,这说明共聚物的拉伸性能主要取决于其组成。

表 3 PBC, PBISC 和 PB₅₀I₅₀C 的力学性能
Table 3 Mechanical properties comparison of PBC, PBISC and PB₅₀I₅₀C

Samples	Tensile modulus /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation at break/%
PBC	262 ± 50	22.4 ± 1	756 ± 127
PB ₅₀ I ₁₀ S ₄₀ C	1189 ± 259	51 ± 9	25 ± 7
PB ₅₀ I ₂₀ S ₃₀ C	978 ± 398	34 ± 7	23 ± 4
PB ₅₀ I ₂₅ S ₂₅ C	461 ± 96	25 ± 10	94 ± 75
PB ₅₀ I ₃₀ S ₂₀ C	656 ± 94	19 ± 2	21 ± 4
PB ₅₀ I ₄₀ S ₁₀ C	896 ± 112	37 ± 8	33 ± 8
PB ₅₀ I ₅₀ C	605 ± 226	40 ± 4	63 ± 32

3 结论

以碳酸二苯脂 (DPC) 和二元醇 (BD, ISB, SPG) 为原料,采用两步熔融缩聚反应合成了聚 (碳酸丁二醇酯-co-异山梨醇碳酸酯-co-螺环碳酸酯) (PBISC), Mw 为 61100 ~ 104 100 g · mol⁻¹, PDI 为 2.25 ~ 2.55。共聚物热性能可通过 1,4-丁二醇、异山梨醇和螺二醇的进料比进行调节。DSC 研究表明:随着 ISB 和 SPG 摩尔比的相对变化, PBISC 共聚物具有较高的 Tg 值,从 63 °C 升至 72 °C,并且是无定形的。另外, PBISC 共聚物最大分解速率温度约为 350 °C,具有比 PBC 较高的热稳定性。基于该结果, PBISC 共聚物在聚合物薄膜材料领域中表现出潜在的应用前景。

参考文献

[1] LAVILLA C, GUERRA S M. Sugar-based aromatic copolyesters: A comparative study regarding isosorbide and diacetalized alditols as sustainable comonomers [J]. Green Chem, 2013, 15: 144 - 151.
[2] WANG X, WANG Q, LIU S, et al. Biobased copolyesters: Synthesis, structure, thermal and mechanical properties of poly (ethylene 2,5-furandicarboxylate-co-

- ethylene 1,4 cyclohexanedicarboxylate) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2018, **154**:96 – 102.
- [3] MUTLU H, RUIZ J, SOLLEDER S C, *et al.* TBD catalysis with dimethyl carbonate: A fruitful and sustainable alliance [J]. *Green Chem*, 2012, **14**:1728 – 1735.
- [4] OSHIMURZ M, HIRATA T, HIRANO T, *et al.* Synthesis of aliphatic polycarbonates by irreversible polycondensation catalyzed by dilithium tetra-tert-butylzincate [J]. *Polymer*, 2017, **131**:50 – 55.
- [5] TSCHAN M J L, BRULE E, HAQUEETE P, *et al.* Synthesis of biodegradable polymer from renewable resources [J]. *Polym Chem*, 2012, **3**:836 – 851.
- [6] BIAN S, PAGAN C, ARTEMYEVA A A A, *et al.* Synthesis of polycarbonates and poly(ether carbonate)s directly from carbon dioxide and diols promoted by a $\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ System [J]. *ACS Omega* [J]. 2016, **1**:1049 – 1057.
- [7] WANG Z Q, YANG X G, LIU S Y, *et al.* One-pot synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates *via* melt transesterification of diphenyl carbonate and diols using $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ as a catalyst [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**:87311 – 87319.
- [8] PAWLOWSKI P, ROKICKI G. Synthesis of oligocarbonate diols from ethylene carbonate and aliphatic diols catalyzed by alkali metal salts [J]. *Polymer*, 2004, **45**:3125 – 3137.
- [9] WANG Z Q, YANG X G, Li J G, *et al.* Synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates from diphenyl carbonate and aliphatic diols by solid base [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2016, **424**:77 – 84.
- [10] FENG Y X, YIN N, Li Q F, *et al.* Environmentally benign route for the synthesis of polycarbonate diols (PCDLs)-calcined MgAl hydrotalcites as heterogeneous catalysts [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**:2140 – 2145.
- [11] HAJEK M, KUTALEK P, SMOLAKOVA L, *et al.* Transesterification of rapeseed oil by Mg – Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio [J]. *Chem Eng J*, 2015, **263**:160 – 167.
- [12] SUN J J, KUCKLING D. Synthesis of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by organo-catalysis [J]. *Polym Chem*, 2016, **7**:1642 – 1649.
- [13] PARK J H, JEON J Y, LEE J J, *et al.* Preparation of high-molecular-weight aliphatic polycarbonates by condensation polymerization of diols and dimethyl carbonate [J]. *Macromolecules*, 2013, **46**:3301 – 3308.
- [14] BIGOT S, KEBIR N, PLASSERAUD L, *et al.* Organocatalytic synthesis of new telechelic polycarbonates and study of their chemical reactivity [J]. *Polymer*, 2015, **66**:127 – 134.
- [15] WANG J, ZHENG L, LI C, *et al.* Fully biodegradable blends of poly(butylene succinate) and poly(butylene carbonate): Miscibility, thermal properties, crystallization behavior and mechanical properties [J]. *Polymer Testing*, 2012, **31**:39 – 45.
- [16] SUN J J, ALY K I, KUCKLING D. A novel one-pot process for the preparation of linear and hyperbranched polycarbonates of various diols and triols using dimethyl carbonate [J]. *RSC Adv*, 2017, **7**:12550 – 12560.
- [17] ZINI E, SCANDOLA M, JIANG Z Z, *et al.* Aliphatic polyester carbonate copolymers: Enzymatic synthesis and solid-state characterization [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**:4681 – 4687.
- [18] LEE J J, JEON J Y, PARK J H, *et al.* Preparation of high-molecular-weight poly(1,4-butylene carbonate-co-terephthalate) and its thermal properties [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**:25823 – 25829.
- [19] ZHANG J, ZHU W, LI C, *et al.* Aliphatic-aromatic poly(butylene carbonate-co-terephthalate) random copolymers: Synthesis, cocrystallization, and composition-dependent properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 2015, **132**:41952 – 41961.
- [20] ZHANG J, ZHU W, LI C, *et al.* Effect of the biobased linear long-chain monomer on crystallization and biodegradation behaviors of poly(butylene carbonate) based copolycarbonates [J]. *RSC Adv*, 2015, **5**:2213 – 2222.
- [21] ZHU W, ZHOU W, Li C, *et al.* Synthesis, characterization and degradation of novel biodegradable poly(butylene-co-hexamethylene carbonate) copolycarbonates [J]. *J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem*, 2011, **48**:583 – 594.
- [22] CAI X, YANG X, ZHANG H, *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.
- [23] CAI X, YANG X, ZHANG H, *et al.* Aliphatic-aromatic poly(carbonate-co-ester)s containing biobased furan monomer: Synthesis and thermo-mechanical properties [J]. *Polymer*, 2018, **134**:63 – 70.
- [24] FENG L, ZHU W, LI C, *et al.* A high-molecular-weight and high Tg poly(ester carbonate) partially based on isosorbide: Synthesis and structure-property relationships [J]. *Polym Chem*, 2015, **6**:633 – 642.

- [25] ZHANG M, LAI W, SU L, *et al.* Effect of catalyst on the molecular structure and thermal properties of isosorbide polycarbonates [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**:4824 – 4831.
- [26] PARK S A, CHOI J, JU S, *et al.* Copolycarbonates of bio-based rigid isosorbide and flexible 1,4-cyclohexanedimethanol; Merits over bisphenol-A based polycarbonate [J]. *Polymer*, 2017, **116**: 153 – 159.
- [27] FENG L, ZHU W, ZHOU W, *et al.* A designed synthetic strategy toward poly (isosorbide terephthalate) copolymers; A combination of temporary modification, transesterification, cyclization and polycondensation [J]. *Polym Chem*, 2015, **6**:7470 – 7479.
- [28] DUAN R, HE Q, DONG X, *et al.* Renewable sugar-based diols with different rigid structure; Comparable investigation on improving poly (butylene succinate) performance [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, **4**:350 – 362.
- [29] WILBON P A, SWARTZ J L, MELTZER N R, *et al.* Degradable thermosets derived from an isosorbide/succinic anhydride monomer and glycerol [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2017, **5**:9185 – 9190.
- [30] KIM T, KOO J M, RYU M H, *et al.* Sustainable terpolyester of high Tg based on bio heterocyclic monomer of dimethyl furan-2,5-dicarboxylate and isosorbide [J]. *Polymer*, 2017, **132**:122 – 132.
- [31] MA C, XU F, CHENG W, *et al.* Tailoring molecular weight of bioderived polycarbonates *via* bifunctional ionic liquids catalysts under metal-free conditions [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, **6**:2684 – 2693.
- [32] YOON W J, HWANG S Y, KOO J M, *et al.* Synthesis and characteristics of a biobased high Tg terpolyester of isosorbide, ethylene glycol, and 1,4-cyclohexane dimethanol; Effect of ethylene glycol as a chain linker on polymerization [J]. *Macromolecules*, 2013, **46**:7219 – 7231.
- [33] KOO J M, HWANG S Y, YOON W J, *et al.* Structural and thermal properties of poly (1,4-cyclohexane dimethylene terephthalate) containing isosorbide [J]. *Polym Chem*, 2015, **6**: 6973 – 6986.
- [34] CHOIG H, HWANG D Y, SUH D H. High thermal stability of bio-based polycarbonates containing cyclic ketal moieties [J]. *Macromolecules*, 2015, **48**: 6839 – 6845.
- [35] AKBULUT G, SONMEZ H B, WUDL F. Synthesis, characterization and properties of novel polyspiroacetals [J]. *J Polym Res*, 2013, **20**:1 – 8.
- [36] SUDO A, SANO T, HARADA M, *et al.* Synthesis of oligo (spiroketal)s from naturally occurring myo-inositol [J]. *ACS Macro Lett*, 2014, **3**:808 – 812.
- [37] PEMBA A G, ROSTAGNO M, A LEE T, *et al.* Cyclic and spirocyclic polyacetal ethers from lignin-based aromatics [J]. *Polym Chem*, 2014, **5**:3214 – 3221.
- [38] HUFENDIEK A, LINGIER S, DU PREZ F E. Thermoplastic polyacetals: Chemistry from the past for a sustainable future? [J]. *Polym Chem*, 2019, **10**: 9 – 33.
- [39] LINGIER S, ESPEEL P, SUAREZ S S, *et al.* Renewable thermoplastic polyurethanes containing rigid spiroacetal moieties [J]. *European Polymer Journal*, 2015, **70**:232 – 239.
- [40] LINGIER S, SPIESSCHAERT Y, DHANIS B, *et al.* Rigid polyurethanes, polyesters, and polycarbonates from renewable ketal monomers [J]. *Macromolecules*, 2017, **50**:5346 – 5352.