

· 研究论文 ·

全生物降解聚草酸-碳酸丁二醇酯的合成与性能研究

韩晓慧¹ 冯俊^{1,2} 周佳² 熊新阳² 王培贤¹ 王自庆^{1,3*}

(¹石河子大学 化学化工学院 石河子 832001)

(²新疆天业(集团)有限公司 石河子 832001)

(³新疆天业汇合新材料有限公司 兵团碳基新材料产业创新研究院 石河子 832001)

摘要 本研究以草酸二甲酯(DMO)、碳酸二甲酯(DMC)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,通过两步酯交换缩聚法,成功合成了一系列高分子量聚草酸-碳酸丁二醇酯(PBOC).重点探究碳酸酯(BC)链段含量对PBOC结构与性能的影响.结果表明,PBOC表现为BC和草酸酯(BO)链段的无规共聚物,呈现出单一玻璃化转化温度(T_g),且随着BC含量的增加而降低;BC链段的引入破坏了聚草酸丁二醇酯(PBO)分子链的规整性,显著抑制了其结晶能力,因此PBOC的熔融温度、结晶度及结晶速率均随着BC含量的增加而降低.通过改变BC含量可以实现对PBOC力学性能、阻隔性能和降解性能的有效调控.当BO含量为80%时,获得PBO₈₀C共聚物的拉伸强度和断裂伸长率分别为48 MPa和600%,以商业聚丁二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBST)为参考,PBO₈₀C的O₂和H₂O的阻隔性能提升因子BIFp(O₂)和BIFp(H₂O)分别为6.4和5.2,显著优于其它商业共聚酯,为高性能生物降解材料的研究提供了参考.

关键词 酯交换缩聚;全生物降解聚合物;聚草酸-碳酸丁二醇酯;无规共聚;阻隔性能

引用: 韩晓慧,冯俊,周佳,熊新阳,王培贤,王自庆.全生物降解聚草酸-碳酸丁二醇酯的合成与性能研究.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26021.

Citation: Han, X. H.; Feng, J.; Zhou, J.; Xiong, X. Y.; Wang, P. X.; Wang, Z. Q. Synthesis and properties of fully biodegradable poly(butylene oxalate-co-butylene carbonate). *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26021.

塑料制品凭借成本低廉、质轻和耐用等优势,已广泛应用于人类生产生活的各个领域^[1].然而,传统石油基塑料废弃后在环境中积累,导致的“塑料污染”问题已成为人类社会共同面对的全球性生态灾难^[2].除了减量化和回收利用外,开发全生物降解高分子替代石油基聚合物被认为是缓解“塑料污染”的有效途径.近年来,脂肪族聚酯和聚碳酸酯类聚合物在全生物降解塑料领域已经得到广泛关注,部分结构已经实现产业化^[3].其中,以聚草酸丁二醇酯(PBO)为代表的聚

草酸酯类聚合物具有原料来源广泛、成本低、机械力学性能好和降解产物无污染等优点,成为全生物降解材料领域的研究热点^[4].特别是其优异的海水降解特性,可以彻底解决海洋“微塑料”问题,成为海洋降解聚合物研究的明星材料^[5-7].然而,聚草酸酯依然存在降解速率快且不可控等缺陷,限制了材料的实际应用^[8].

为提升聚草酸酯的综合性能,近年来研究者通过引入第三单体共聚的策略在聚草酸酯高性能化领域开展了大量的研究工作.早在2002年,

2026-01-27收稿, 2026-03-27录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22068033)、新疆自治区天山英才青年拔尖人才(项目号 2024TSYCCX0112)和石河子煤化工共性研究院“揭榜挂帅”项目(项目号 MGJY0104).

* 通信联系人, E-mail: wzq_yh@shzu.edu.cn; wzq20070420@163.com

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26021; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7592

Finelli 等^[9]就以草酸、壬二酸和丁二醇为原料, 通过酯化缩聚制备了一种共聚酯 PBOBAz, 通过改变聚草酸丁二醇酯(PBO)含量可以实现对共聚酯热性能和结晶性能的精准调控. 最近, Zhu 课题组^[10-12]通过结构设计, 将草酸二甲酯(DMO)、丁二醇(BDO)分别与丁二酸二甲酯(DMS)、2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、己二酸二甲酯(DMA)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)共聚获得了一系列草酸共聚酯, 发现合成共聚酯兼具两种链段的优势, 表现出更为优异的阻隔和强度, 且可以通过调控单体比例实现共聚酯的可控降解. Tu 等^[13]还通过共聚策略将聚乙醇酸单元(PGA)引入 PBO 分子链中获得一种嵌段共聚物, 发现 PGA 的引入可以平衡材料降解性能、热性能与力学性能, 实现聚草酸酯的高性能化.

聚碳酸丁二醇酯(PBC)作为一种聚碳酸酯结构的可降解聚合物, 具有优异的韧性和生物相容性, 但是热性能差和结晶速率慢限制了材料应用领域拓展^[14]. 以 PBC 为基体, 采用共混和共聚的方法获得具有良好综合性能的 PBC 基复合材料和共聚物是 PBC 研究的热点^[15,16]. 最近研究显示, 聚酯链段与 PBC 链段表现出良好的相容性, 以聚酯链段共聚改性 PBC 制备聚酯-聚碳酸酯共聚物兼具了 PBC 的韧性与聚酯结构优异的力学与热稳定性能, 实现了可降解聚合物的性能互补, 据此研究者相继设计了一系列综合性能优异的聚酯-聚碳酸酯共聚物, 如聚丁二酸乙二醇酯-*b*-聚碳酸丁二醇酯嵌段共聚物(PES-*b*-PBC)、聚对丁二酸-碳酸丁二醇酯(PBSC)和聚对苯二甲酸-碳酸丁二醇酯(PBCT)等^[17-19], 而关于 PBC 和 PBO 共聚制备高性能共聚物的研究, 目前则尚无报道. 受以上工作启发, 基于 PBO 优异的力学强度和结晶性能, 本研究采用两步酯交换缩聚法制备了一种聚草酸-碳酸丁二醇酯(PBOC), 系统考察了碳酸酯(BC)链段和草酸酯(BO)含量对 PBOC 微观结构和性能的影响.

1 实验部分

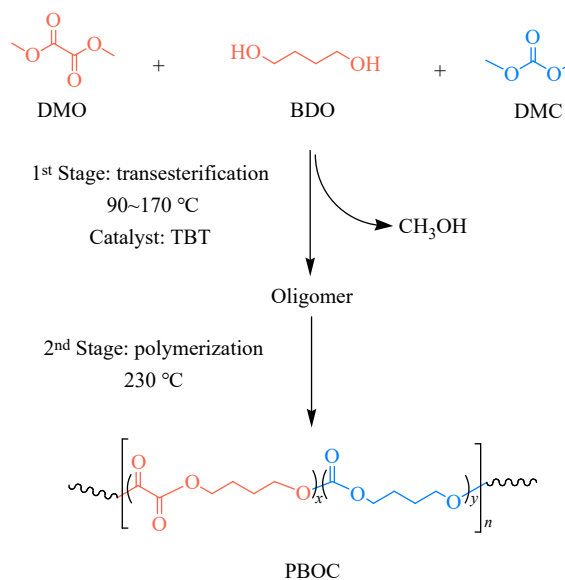
1.1 主要原料

草酸二甲酯(DMO, 99%)由新疆天业汇合新材料有限公司提供; 碳酸二甲酯(DMC, 99%)和 1,4-丁二醇(BDO, 99%)由新疆天业集团有限公司提供; 钛酸四丁酯(TBT, 99%)、苯酚(99%)、

1,1,2,2-四氯乙烷(99%)和氘代氯仿购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司.

1.2 聚草酸-碳酸丁二醇酯的合成

PBOC 的合成采用两步酯交换缩聚法, 具体反应过程如示意图 1 所示. 将 DMO、DMC、BDO 和 TBT 催化剂加入到 250 mL 聚合反应釜中, 其中(DMO + DMC)/BDO 的摩尔比为 1/1.5, TBT 催化剂占反应物料总质量的 0.3%. 在 N₂ 气氛中, 先在 90 °C 条件下进行熔融酯交换反应, 而后将温度缓缓升温至 110 °C 反应 1.0 h, 再将反应温度升至 170 °C, 继续酯交换反应 2.0 h 获得低分子量的预聚体. 将反应体系压力降至 50 Pa 以下, 在 230 °C 条件下聚合反应 2.0 h, 即可获得聚草酸-碳酸丁二醇酯(PBOC). 通过改变物料中 DMO 和 DMC 的摩尔比可以获得一系列不同 BC 链段含量的 PBO_xC, 其中 *x* 为反应物料中 DMO 占(DMO + DMC)的摩尔百分比.



Scheme 1 Synthesis of PBOC copolymers.

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振波谱(NMR)

结构表征采用 Bruker AVANCE III HD-400 和 Bruker NEO 700 对聚合物进行核磁共振氢谱(¹H-NMR)、碳谱(¹³C-NMR)和氢-碳异核多键相关谱(¹H-¹³C HMBC)的测试, 所有样品均用氘代氯仿(CDCl₃)溶解, 四甲基硅烷作为内标.

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

FTIR 的测试采用热压成膜法在 ATR-FTIR (Bruker Vertex 70) 上进行, 扫描波数范围为

4000~400 cm^{-1} , 每个样品的扫描次数为32次, 分辨率4.0 cm^{-1} .

1.3.3 凝胶渗透色谱(GPC)

聚合物分子量测试采用GPC (Agilent 1260), 将样品溶解在氯仿中, 以氯仿作为流动相, 聚苯乙烯标准品为参比.

1.3.4 特性黏数($[\eta]$)

使用乌氏黏度计在25 $^{\circ}\text{C}$ 下测得, 将125 mg样品溶于25 ml容量瓶中并用苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(50/50, W/W)溶剂定容, $[\eta]$ 的计算公式为(1)和(2):

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (1)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 - 1.4\eta_{\text{sp}} - 1}}{0.7c} \quad (2)$$

式中 η_{sp} 参比黏度, c 为样品浓度, g/dL ; t_0 和 t_1 分别为溶剂和溶液的洗脱时间, s .

1.3.5 示差扫描量热(DSC)

聚合物的热性能用DSC (Netzsch DSC-200F3)在20 mL/min N_2 气氛进行测试, 以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率将样品从20 $^{\circ}\text{C}$ 加热到200 $^{\circ}\text{C}$, 并在200 $^{\circ}\text{C}$ 下保持30 min, 然后以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率冷却到-40 $^{\circ}\text{C}$, 再以10 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率重新加热到200 $^{\circ}\text{C}$, 测试了熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、玻璃化转变温度(T_g), 采用公式(3)计算PBOC的结晶度 X_c (%):

$$X_c (\%) = \frac{|\Delta H_m - \Delta H_c|}{\Delta H_{m0}} \times 100\% \quad (3)$$

式中 ΔH_m 为聚合物的熔融热焓, J/g ; ΔH_c 为聚合物的冷结晶热焓, J/g ; ΔH_{m0} 为PBOC完全结晶时的熔融热焓, J/g .

非等温结晶测试, 样品以20 $^{\circ}\text{C/min}$ 的速率升至200 $^{\circ}\text{C}$, 保温5 min以消除热历史, 随后分别在5、10、15和20 $^{\circ}\text{C/min}$ 快速降温至20 $^{\circ}\text{C}$, 研究不同样品在不同降温速率下的非等温结晶过程.

1.3.6 X射线衍射(XRD)

聚合物的结晶性能采用X射线衍射分析仪 (Bruker AXS D8)进行表征, 使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.1514 \text{ nm}$)在5 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 以5 ($^{\circ}$)/min的速率扫描.

1.3.7 热重分析(TG)

聚合物的热重采用HITACHI STA200在 N_2 气氛(50 mL/min)下进行测试, 将样品从20 $^{\circ}\text{C}$ 加热至800 $^{\circ}\text{C}$, 加热速率为20 $^{\circ}\text{C/min}$.

1.3.8 流变性能

聚合物的流变性能采用旋转流变仪 (HAKKE MARS 40, 美国)进行测试, 将厚度为0.5 mm的薄片分别加热至110 $^{\circ}\text{C}$ 进行频率扫描, 频率扫描范围和振幅分别为0.05~100 rad/s 和0.5%.

1.3.9 应力-应变测试

聚合物使用注塑机制作哑铃型样条, 注塑温度为120 $^{\circ}\text{C}$, 注塑压力为75 MPa, 拉伸试验按照GB/T1040.1—2006标准, 使用万能试验机 (INSTRON3366, 美国Instron公司)对材料力学性能进行测试, 横梁移动速度为10 mm/min .

1.3.10 阻隔性能

PBOC共聚物薄膜阻隔性能的测试样的制备采用热压法制备, 薄膜厚度为(450 \pm 20) μm , 制膜后均在50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中热处理12 h, 消除热历史影响. 氧气阻隔性能测试按照国标GB/T 1038.1—2022, 在23 $^{\circ}\text{C}$ 使用气体渗透仪(济南兰光机电技术有限公司, Lab think Basic 201)测试PBOC薄膜的 O_2 透过率(OTR), 而后通过公式(4)计算 O_2 透过系数(OP):

$$\text{OP} = 1.1574 \times 10^{-11} \times \text{OTR} \times t \quad (4)$$

式中 t 厚度(μm), OTR为氧气透过率 [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$];

使用水蒸气透过率测试仪(济南兰光机电技术有限公司, Lab think W3-031)在38 $^{\circ}\text{C}$ 和90%相对湿度下, 按照国标GB/T 1037—2021测试薄膜的水蒸气渗透率(WVTR)和水蒸气渗透系数(WVP).

1.3.11 降解性能

在37 $^{\circ}\text{C}$ 的磷酸盐缓冲液水解实验和23 $^{\circ}\text{C}$ 的人工海水中, 使用频率为80 r/min 的双功能水浴恒温振荡器在振荡条件下进行, 每隔7天, 用去离子水洗涤样品并干燥至恒重, 通过式(5)计算降解率(w_{loss} , %):

$$w_{\text{loss}} (\%) = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100\% \quad (5)$$

其中 w_0 为原始质量, g ; w_t 为降解后质量, g .

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图1为合成聚合物结构表征和外观照片, 由图1(a)可以发现 $^1\text{H-NMR}$ 中化学位移在 $\delta=4.1$ 和

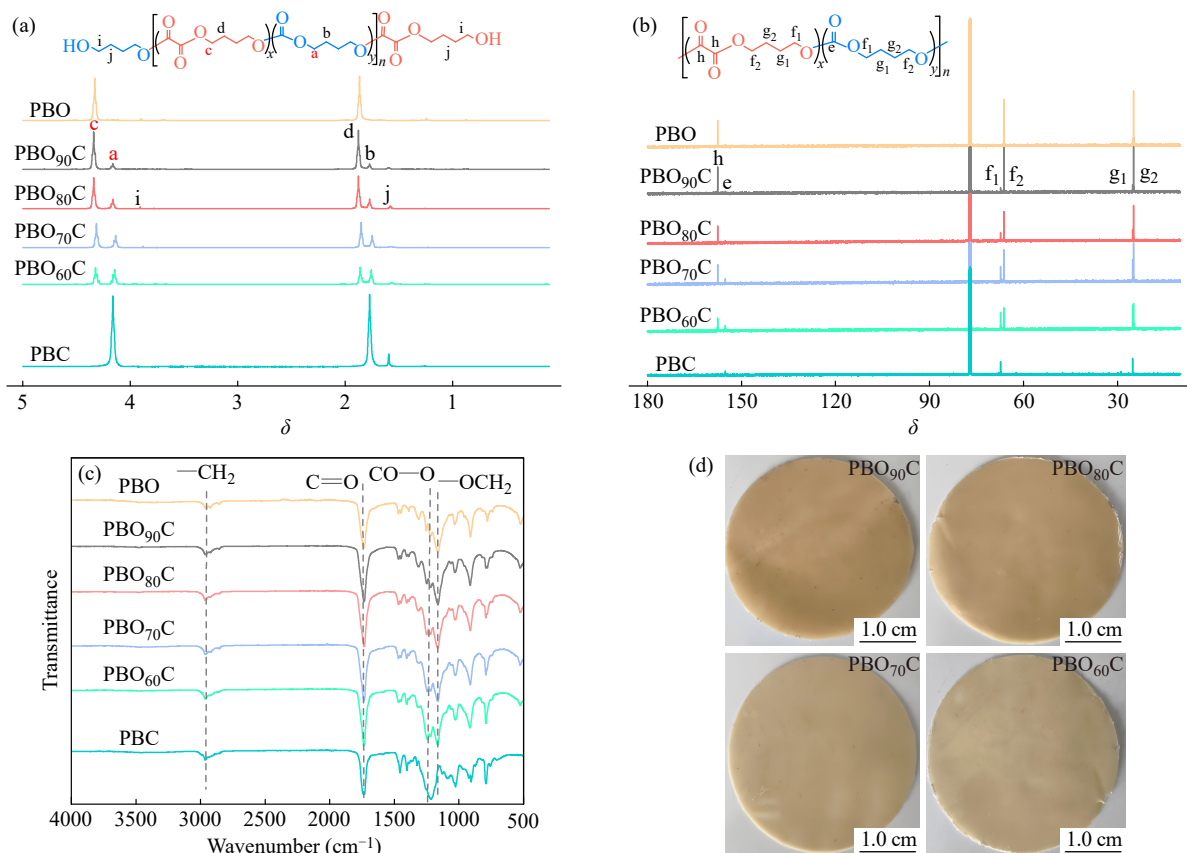


Fig. 1 (a) ^1H -NMR spectra, (b) ^{13}C -NMR spectra, (c) FTIR spectra and (d) the appearance images of PBOC samples.

4.3 处的质子峰分别归属为 BC 和 BO 链段中与氧相连 $-\text{CH}_2-$ 中质子(a)和质子(c)的峰; 而化学位移在 $\delta=1.7$ 和 1.8 处的质子峰则来自于 BC 链段和 BO 链段中 BDO 单元中间 $-\text{CH}_2-$ 结构中质子(b)和(d)的信号峰^[20]. 另外, 在化学位移为 $\delta=1.6$ 和 3.8 还发现了微弱的质子峰 j 和 i, 分别归属为 PBOC 结构中端羟基二醇链段中间亚甲基质子 ($-\text{CH}_2-$) 和端羟基相邻亚甲基 ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) 的特征峰^[21]. 根据公式(6)和(7)获得了 PBOC 结构中 BO 和 BC 链段的摩尔比, 结果列于表 1.

由表 1 数据可以发现, PBOC 结构中 BO 链段和 BC 链段的摩尔比和物料中 DMO 和 DMC 的摩尔比基本一致, 说明通过控制投料中物料摩尔比可以实现对 PBOC 结构的精准调控. 由表 1 还可以发现, 采用两步酯交换缩聚法合成 PBOC 的特性黏度 $[\eta]$ 均在 1.0 dL/g 以上, 聚合物的数均分子量 M_n 在 30000 g/mol 左右, 说明采用两步酯交换缩聚法合成的 PBOC 具有较高的分子量, 且 PBC 含量对 PBOC 的分子量影响不大, 说明 DMC 与 DMO 2 种酯类单体与 BDO 的聚合活性相当.

$$M_{\text{BC}}(\%) = \frac{I_a}{I_a + I_c} \times 100\% \quad (6)$$

$$M_{\text{BO}}(\%) = \left(1 - \frac{I_a}{I_a + I_c}\right) \times 100\% \quad (7)$$

式中 I_a 和 I_c 分别表示 a 和 c 的峰面积.

图 1(b) 为 PBOC 的 ^{13}C -NMR 谱, 图中化学位移为 $\delta=155.1$ 和 157.6 的信号峰分别归属为 PBOC 结构草酸酯和碳酸酯结构中羰基碳 e 和 h 的特征信号峰, 而在 $\delta=24.1\sim 25.5$ 和 $\delta=66.2\sim 67.2$ 两组特征峰则是 BDO 结构与氧相连亚甲基 ($-\text{OCH}_2-$) 碳 f_1 和 f_2 和中间亚甲基碳 ($-\text{CH}_2-$) 结构中 g_1 和 g_2 的特征信号峰^[12]. 聚合物中亚甲基碳的峰呈现宽化特征, 无明显的嵌段或均聚峰分裂, 说明合成 PBOC 表现为无规共聚物. 另外, BO ($L_{n,\text{BO}}$) 和 BC ($L_{n,\text{BC}}$) 单元的随机度 (R) 和平均序列长度可根据式(8~10)确定:

$$L_{n,\text{BO}} = \frac{2I_{f_2}}{I_{g_1} + I_{g_2}} + 1 \quad (8)$$

$$L_{n,\text{BC}} = \frac{2I_{f_1}}{I_{g_1} + I_{g_2}} + 1 \quad (9)$$

$$R = \frac{1}{L_{\text{BO}}} + \frac{1}{L_{\text{BC}}} \quad (10)$$

式中 I_{f_1} 、 I_{f_2} 、 I_{g_1} 和 I_{g_2} 分别表示 f_1 、 f_2 、 g_1 和 g_2 的峰面积。

由表1可以发现, 获得PBOC的 R 值均接近1.0, 进一步说明采用两步酯交换缩聚法合成PBOC表现为无规共聚^[11,22]. 图1(c)为合成PBOC的FTIR谱图, 在1100和2960 cm^{-1} 处的特征峰为BDO结构中亚甲基的伸缩振动峰, 在1268和

1740 cm^{-1} 处出现的振动峰^[14], 分别可以归结为PBOC聚合物中酯键和羰基的不对称伸缩振动峰, 进一步证实PBOC的结构的成功合成. 从图1(d)可以发现, 通过两步酯交换缩聚法合成的PBOC共聚物呈现为乳白色, 随着PBO链段含量的增加, PBOC共聚物开始呈现淡黄色.

Table 1 Molecular composition, molecular weights, and intrinsic viscosity $[\eta]$ of PBOC samples.

Sample	Feed (DMO/DMC) (mol%)	Product ($M_{\text{BO}}/M_{\text{BC}}$) (mol%)	$[\eta]$ (dL/g)	M_n ($\times 10^4$ g/mol)	PDI	R
PBO	100/0	100/0	0.97	3.11	1.73	-
PBO ₉₀ C	90/10	88/12	1.52	3.58	1.89	1.03
PBO ₈₀ C	80/20	78/22	1.33	3.07	1.99	1.06
PBO ₇₀ C	70/30	66/34	1.33	3.32	1.97	1.06
PBO ₆₀ C	60/40	54/46	1.32	3.46	1.86	1.00
PBC	0/100	0/100	1.75	4.54	1.72	-

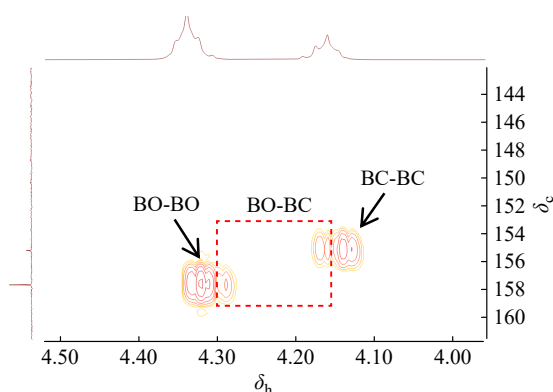


Fig. 2 ^1H - ^{13}C HMBC spectrum of PBO₈₀C.

为了进一步证实PBOC的结构, 采用二维核磁对合成PBO₈₀C的结构进行表征, 结果如图2. HMBC谱图中, 在 $\delta_{\text{h}}=4.2\sim 4.4$ 和 $\delta_{\text{c}}=155\sim 160$ 处的信号峰表示BO与BO之间化学键的存在, 而($\delta_{\text{h}}=4.2\sim 4.0$, $\delta_{\text{c}}=150\sim 155$)和($\delta_{\text{h}}=4.1\sim 4.3$, $\delta_{\text{c}}=150\sim 155$)处的交叉峰则分别可以归属为BC-BC和BO-BC之间的化学键, 说明PBOC共聚物结构中BO和BC链段的分布属于是无规共聚^[23,24].

2.2 热性能和结晶性能

图3为PBOC聚合物的DSC曲线, 对应的基本热性能参数列于表2. 从图3(a)可以发现PBC和PBO的融化点温度(T_{m})分别为56.8和102.2 $^{\circ}\text{C}$, 而PBOC共聚物只有1个 T_{m} 值, 介于PBC和PBO的 T_{m} 之间, 其 T_{m} 值随着PBC链段含量的增加而逐渐降低, 说明PBC和PBO链段表现为完全互容^[22]. 由于BC单元与BO单元链段结构存在

差异, 破坏PBO原有的晶体规整性, 导致晶体形成所需能量降低, 因此PBOC的 T_{m} 值会随BC含量增加而逐渐下降^[10]. 图3(b)显示, PBO在 $T_{\text{c}}=65$ $^{\circ}\text{C}$ 处表现一个明显的结晶峰, 随着BC含量的增加, PBOC的 T_{c} 值逐渐降低; 当BO占比60%时, PBO₆₀C的结晶温度消失, 说明PBC与PBO的共聚将降低PBO的结晶速率. 由表2可以发现, PBO的熔融焓远高于PBC, 当BC含量由10%增加到40%时, PBOC的 ΔH_{m} 由37.81 J/g降至16.96 J/g, 对应的 X_{c} 由27.3%降低到22.3%, 进一步证实BC链段的引入会大大抑制PBO的结晶^[25]. 一方面, 低结晶度BC链段的引入将破坏PBO的对称性和规整性, 抑制了PBO的结晶; 另一方面, BC组分的增加减少了PBOC中结晶区域的比例, 也降低了PBOC的结晶性能^[26]. 图3(c)呈现出与第一次加热相同的曲线, PBO₆₀C无熔融峰, 共聚物的 $\Delta H_{\text{m}2}$ 也随着BC含量的增加而降低, 进一步说明PBC链段的引入抑制了其晶体的形成与生长. 为进一步探究PBC和PBO链段之间的作用形式, 采用FOX方程(式(11))对PBOC的 T_{g} 与BO链段含量之间的关系进行了拟合, 获得结果如图3(d). 由图3(d)可以发现, FOX方程拟合得到的 T_{g} 与实验值可以很好的吻合, 说明在PBOC共聚物中BC链段和BO链段是随机无序分布, 表现为完全互容^[27].

$$\frac{1}{T_{\text{g}}} = \frac{W_{\text{w,BO}}}{T_{\text{g,BO}}} + \frac{W_{\text{w,BC}}}{T_{\text{g,BC}}} \quad (11)$$

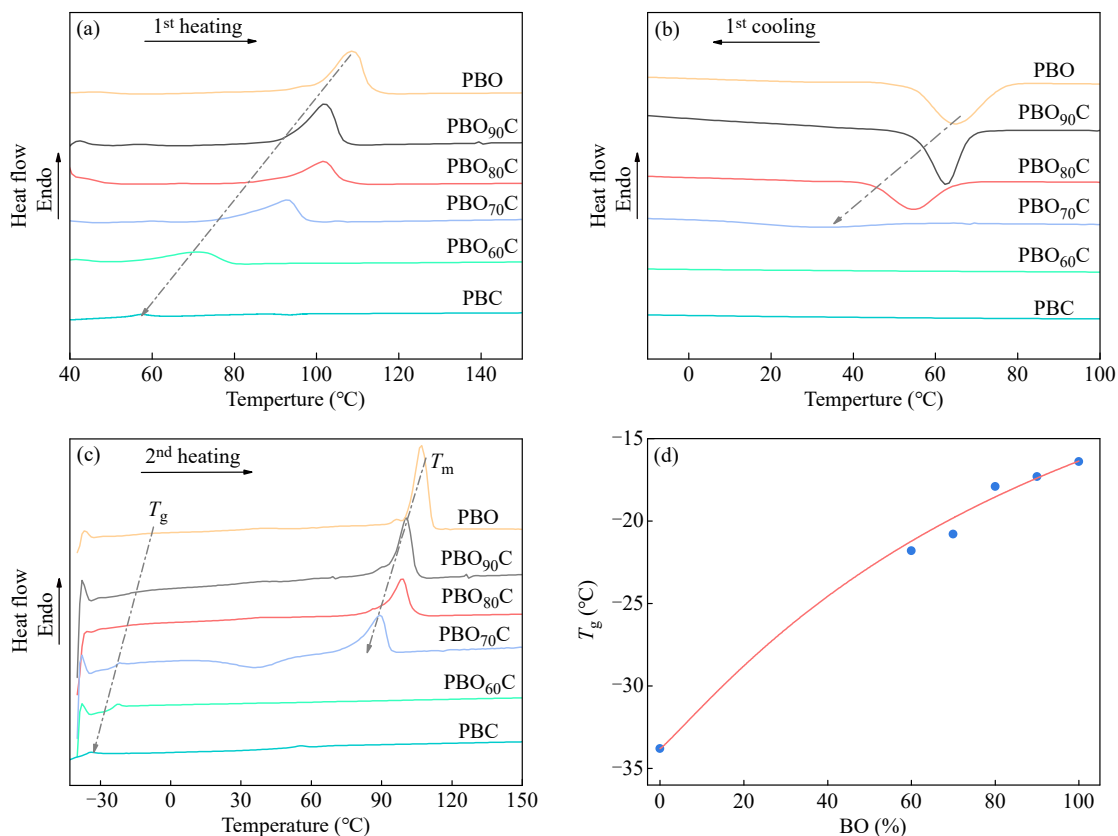


Fig. 3 DSC curves of (a) the first heating scan, (b) the cooling scan, (c) the second heating scan of PBOC copolymer; (d) The relationship between T_g and BO weight fraction in PBO x C.

Table 2 Thermal properties and crystallinity of PBOC.

Sample	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	X_c (%)	$T_{d,5\%}$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)
PBO	110.2	40.09	65.5	51.55	-16.4	106.7	38.83	28.9	287.6	332.5
PBO ₉₀ C	102.2	37.81	60.5	35.05	-17.3	100.4	36.78	27.3	294.8	339.1
PBO ₈₀ C	101.5	22.48	58.2	27.44	-17.9	98.9	19.63	26.4	300.4	333.3
PBO ₇₀ C	98.5	20.48	31.5	20.52	-20.8	89.1	19.07	24.6	301.1	334.6
13PBO ₆₀ C	70.7	16.96	-	-	-21.8	-	-	22.3	302.2	336.8
PBC	56.8	26.8	-	-	-33.8	-	-	20.1	270.6	323.3

式中 $T_{g,BO}$ 和 $T_{g,BC}$ 是纯均聚物的玻璃化转变温度, $W_{w,BO}$ 和 $W_{w,BC}$ 是各自的质量分数.

图 4 为 PBOC 的 XRD 谱图, 图中 11.8° 、 19.9° 、 25.8° 和 27.7° 处的衍射峰分别对应于 PBO 三斜晶体结构的 (100)、(110)、(010) 和 (210) 晶面^[28]. 而 PBC 在 21.0° 、 21.5° 和 24.1° 的特征衍射峰为 PBC 特征衍射峰^[29]. 由图还可以发现, PBOC 的 XRD 衍射峰与 PBO 的特征衍射峰一致, 未发现 PBC 的特征衍射峰出现. 在 PBOC 无规共聚物中, 与 PBC 相比, PBO 链段结晶速率快, 优先结晶; 另一方面, PBO 链段在 PBOC 中占主

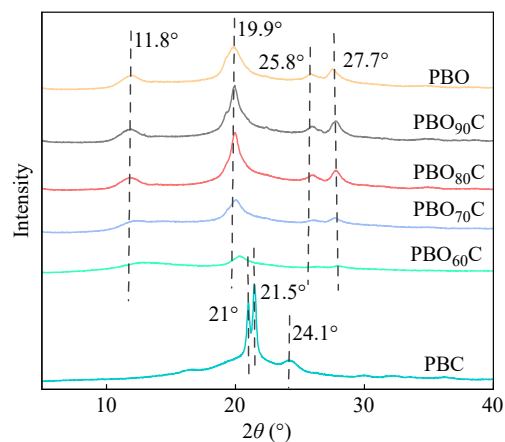


Fig. 4 XRD patterns of the PBOC after thermal annealing.

导，分散在PBO相区中PBC链段的连续性和规整性受到破坏，使其难以形成完整的晶区^[20]。同时，PBOC的衍射峰的强度随着BC含量的升高逐渐变宽，这是因为BC无规分布在PBOC的链段中，破坏了PBO分子链的规整度，减小了PBO晶粒尺寸，抑制了PBO的结晶性能，使得共聚物的XRD衍射峰宽化^[30]。最近文献在研究PBC基共聚物时候，也发现的相同的现象^[19,23]。

2.3 非等温结晶

为进一步研究PBC共聚对PBOC结晶性能的影响，在不同降温速率(5、10、15、20 °C/min)下测试了PBO、PBO₉₀C、PBO₈₀C和PBO₇₀C的结晶性能，基于公式(12)和(13)得到非等温结晶过程中相对结晶度与时间的变化曲线，如图5

所示。

$$X_T = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt} \right) dT \quad (12)$$

$$t = (T - T_0) / \beta \quad (13)$$

式中 X_T 为相对结晶度，100%； T_0 为开始结晶温度，°C； T_∞ 为结晶结束时温度，°C； H_c 为结晶焓，J/g； β 为降温速率，°C/min。

由图5可以发现，所有样品的 X_T 均呈现“S型增长”，符合非等温结晶的典型规律，降温速率越快，分子链的运动时间越短。相同降温速率下，PBO的结晶完成时间短于PBOC共聚物，而PBOC共聚物的结晶完成时间随BC链段含量增加而延长，说明BC链段的引入破坏了PBO链段的规整性，降低了分子链的堆砌能力，从而减慢了结晶速率^[25]。

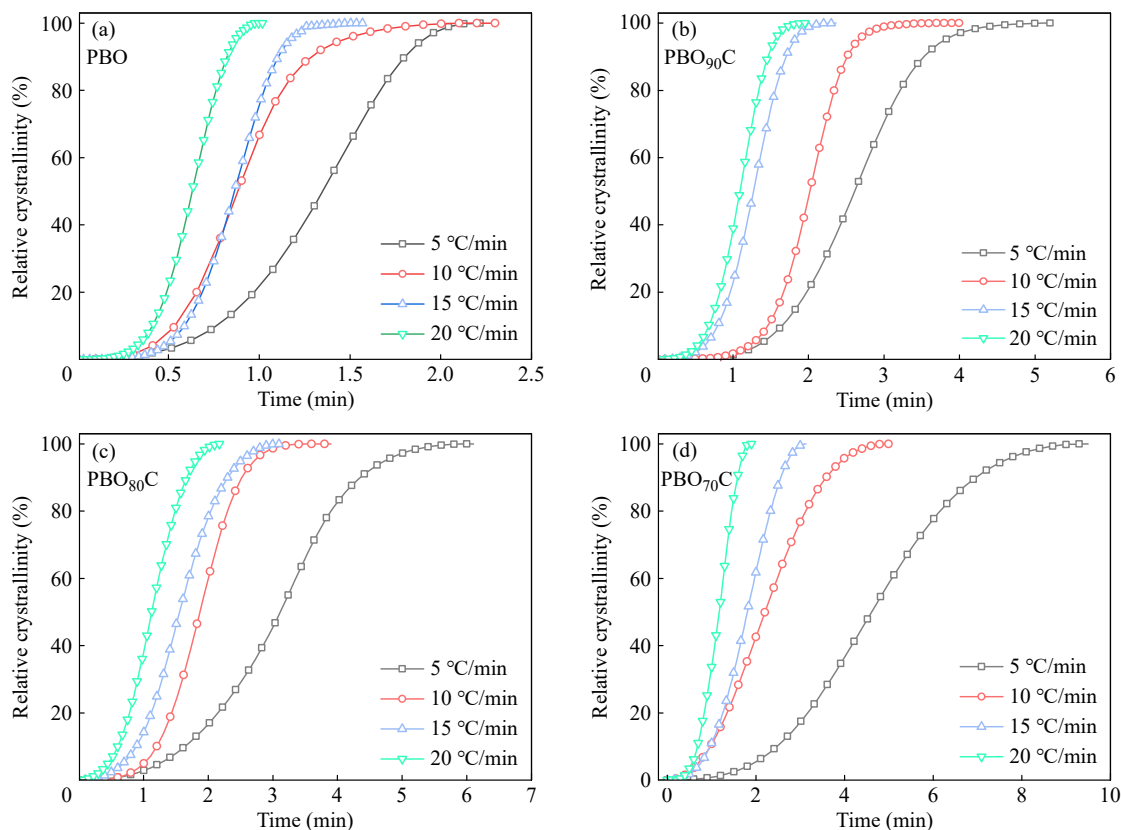


Fig. 5 Relative crystallinity versus crystallization time during non-isothermal crystallization of PBOC samples.

通过Avrami公式(14)和(15)对PBO和PBOC进行非等温结晶动力学进行拟合，获得结果如图6，对应的结晶动力学参数列于表3。由图6可以发现，拟合后的曲线表现出较好的线性关系，说明PBO和PBOC的结晶动力学一致，均符合Avrami方程^[31]。

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (14)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (15)$$

式中 n 和 Z_t 分别是Avrami指数和结晶速率常数，同时代表了结晶成核和成核生长过程。

由表3可以发现， n 在2.5~3.5之间，说明PBOC的非等温结晶过程为三维球状结晶或二维

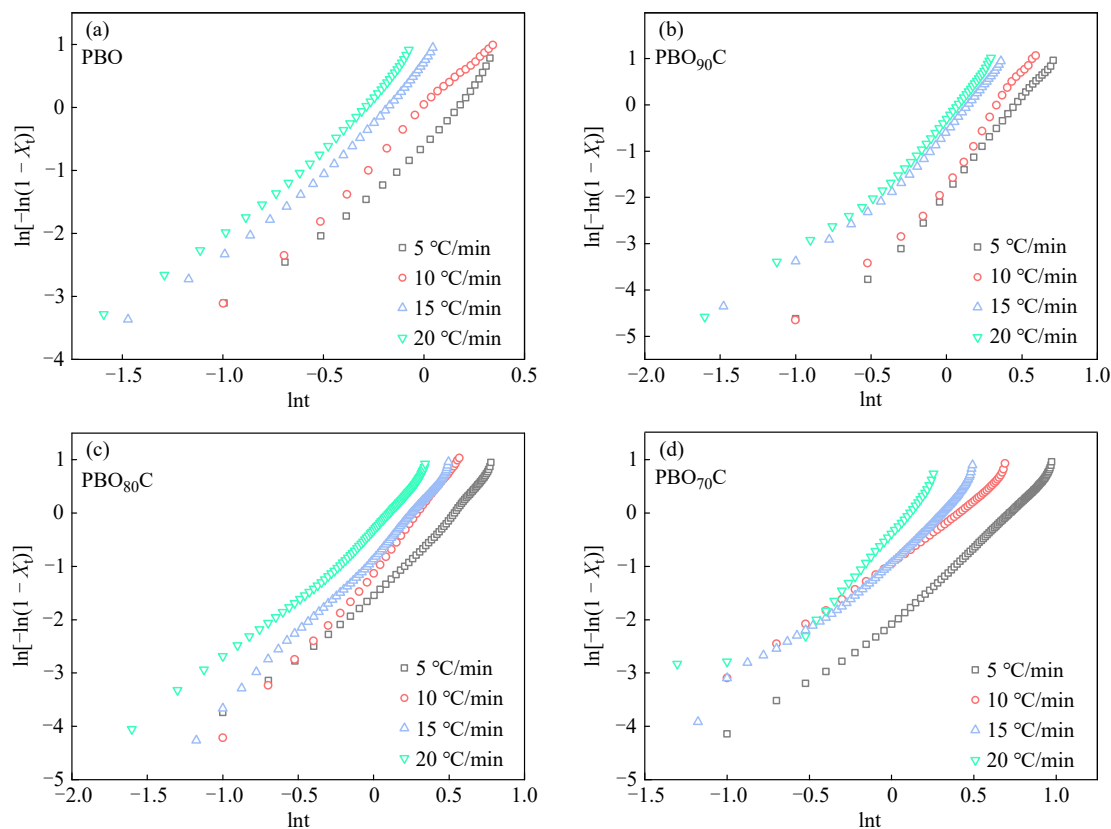


Fig. 6 Avrami plots of PBOC samples.

Table 3 The kinetics parameters of Non-isothermal crystallization.

Sample	β (°C/min)	n	k (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)
PBO	5	3.0	0.62	1.04
	10	3.2	0.95	0.91
	15	3.0	1.80	0.73
	20	2.9	2.42	0.65
PBO ₉₀ C	5	3.7	0.18	1.45
	10	3.2	0.24	1.06
	15	3.2	0.23	0.89
	20	3.2	0.80	0.96
PBO ₈₀ C	5	2.8	0.23	1.48
	10	3.4	0.37	1.21
	15	3.1	0.47	1.14
	20	2.6	0.78	0.96
PBO ₇₀ C	5	2.7	0.14	1.79
	10	2.3	0.40	1.27
	15	2.7	0.44	1.18
	20	2.9	0.68	1.01

片状结晶；PBOC共聚物的 n 值随PBC链段增加而降低，说明PBOC成核方式从“均相成核”向“异相成核”转变。

半结晶时间($t_{1/2}$)是分析非等温结晶动力学的重要参数，可以由公式(16)计算获得：

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{1/n} \quad (16)$$

表3结果显示PBO的半结晶时间最短的，且随降温速率的增加半结晶时间在降低，而随着BC链段的增加，结晶速率常数 k 逐渐减小，半结晶时间延长，说明PBO的结晶速率较快，BC链段的引入降低了PBOC的结晶速率，这是因为PBC链段破坏了分子链的规整性，增加了分子链运动的阻力，从而降低了结晶速率^[11]。

2.4 热重分析

图7为PBOC的TG-DTA曲线，对应的热稳定性参数列于表2。由图7可以发现，与PBO和PBC一样，所有PBOC样品的TG-DTA的热分解曲线，均表现出单一热分解过程。PBC的初始热分解温度($T_{d,5\%}$)和最大分解速率温度($T_{d,max}$)分别为270.6和323.3 °C，而PBO的 $T_{d,5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 则分别为287.6和332.5 °C，说明PBO表现出更为优异的热稳定性，这是因为PBC结构中端羟基可以通过 β -H转移反应活化PBC结构中的羰基氧，在200 °C条件下即可引发PBC链段的“拉链式”

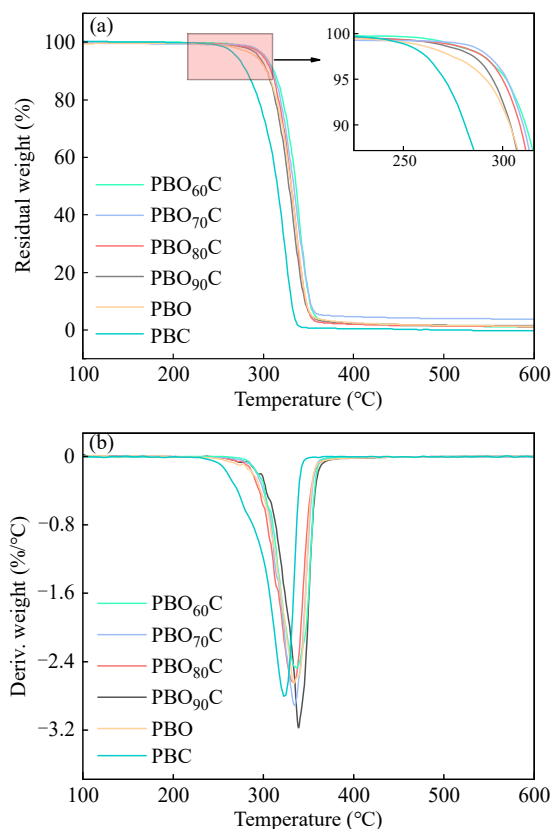


Fig. 7 (a) TG and (b) DTA curves of PBOC.

解聚反应，大大降低了PBC的热稳定性^[20,21]。分析PBOC的TG-DTA曲线则可以发现，当BC含量为10%时，获得PBO₉₀C的 $T_{d,5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 分别为294.8和339.1 °C，分别较PBC提升了24.2和15.8 °C；继续增加BC的含量至40%时，获得PBO₆₀C的 $T_{d,5\%}$ 和 $T_{d,max}$ 分别为302.2和336.8 °C，与PBO的热分解温度相当。显然，合成PBOC共聚物的热稳定性与PBO相似，BC链段的增加并未降低PBOC共聚物的热稳定性，这与最近文献研究聚乙醇酸-聚碳酸丁二醇酯-聚乙醇酸嵌段共聚物(PGA-PBC-PGA)、PES-*b*-PBC和聚(碳酸丁二醇酯-*co*-碳酸辛二醇酯)(PBC-*co*-POC)共聚物热稳定性获得的结果一致^[19,20,32]。这是因为BC与聚酯链段形成无规共聚物后，BO链段打断了PBC长链的连续性，PBC链段的末端羟基被BO链段替代，从而抑制了PBC链段的“拉链式”解聚反应，使得PBOC的热分解温度大大提升^[19-21,32]。

2.5 流变性能

为了解PBOC的加工性能，采用旋转流变仪测试了PBOC的流变性能，获得结果如图8。由图8(a)角频率(ω)与复数黏度(η^*)之间的关系，可

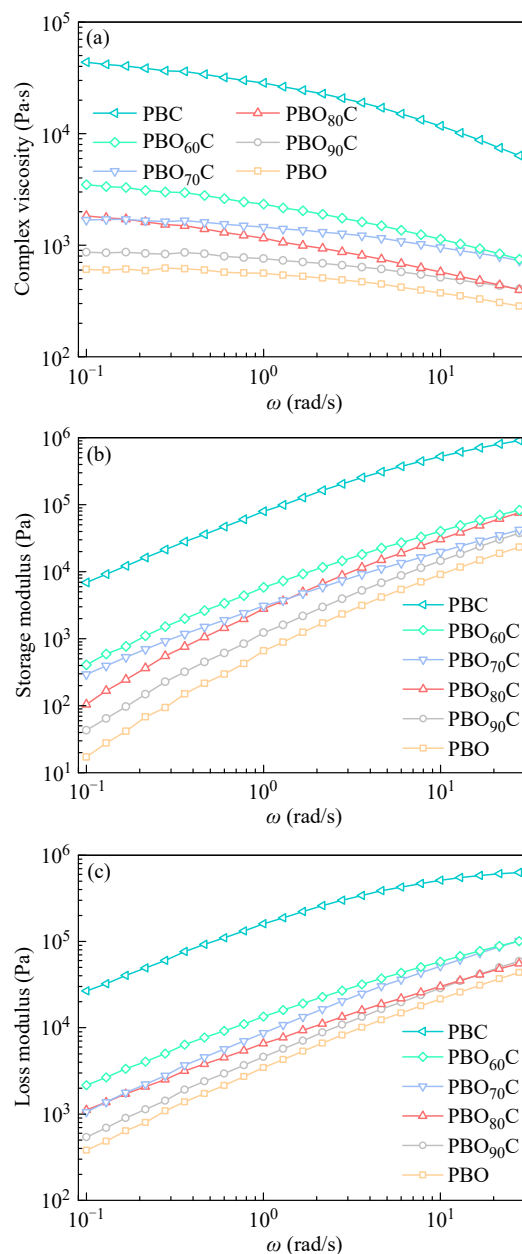


Fig. 8 The (a) η^* , (b) storage modulus G' and (c) loss modulus G'' curves of PBOC samples.

以发现所有样品的 η^* 均随 ω 升高而降低，符合非牛顿流体的“剪切变稀”特性，高频下分子链缠结被剪切力破坏，流动阻力减小；同时还可以发现，PBC的 η^* 显著高于PBO，随着BC含量的增加，PBOC的 η^* 显著升高，这是由于PBC中分子间相互作用更显著，促进了分子链缠结^[13]。由图8(b)可以发现，PBC的储能模量(G')显著高于PBO，PBOC共聚物的 G' 随PBC链段增加逐渐升高，PBC链段增强了分子链的抗形变能力，缠结结构稳定性提升，这一趋势与 η^* 一致，证实通过引入PBC链段来增强分子链缠结提升了熔体弹

性. 从图8(c)发现, PBC的损耗模量(G'')仍高于PBO, PBOC共聚物的 G'' 随PBC链段增加而上升, 是因为碳酸酯单元的分子间作用使链段运动的摩擦阻力增大, 损耗的能量增多, 这一规律与 η^* 、 G' 协同^[10].

2.6 机械力学性能

图9(a)为PBOC的应力-应变曲线, 对应的力学性能参数列于表4. 由图9(a)可以发现, 当BC的摩尔含量增加到40%, PBOC的拉伸强度和弹性模量由(63±3) MPa和(233±3) MPa分别降低至(24±3) MPa和(49±6) MPa, 说明BC的引入会降低PBO的强度和刚性. 相反, BC的引入则可以显著提升PBO的韧性, PBO₆₀C的断裂伸长率可以达到(760±10)%, 分别较纯PBO和PBC提升了50%和30%. PBOC强度和刚性的降低主要是因为BC链段的引入破坏了草酸酯分子链的规整性, 降低了结晶度和晶体间的相互作用, 使得材料的刚性和强度下降, 延展性提升^[33]. 表4还列出了PBOC对O₂和水蒸气的阻隔性能, PBO的OP和WVP值均明显小于PBC, 说明PBO表现为更为优异的阻水和阻氧性能. PBOC的OP和WVP值介于PBO和PBC之间, 说明通过改变BC含量可以实现对PBOC共聚物阻隔性能的调控. PBO表现为更有优异的结晶性能, 形成晶体结构更致密, 而BC单元的引入将破坏PBO晶体规整性, 增加了气体分子渗透通道^[11]. 另外, BC单元的引入增加了PBOC分子链中酯键的密度和柔韧性, 更有利于O₂和H₂O分子在PBOC表面的分散和基体中的扩散^[28]. 综合考虑PBOC的力学性能和阻隔性, PBO₈₀C表现出更为优异的综合性能.

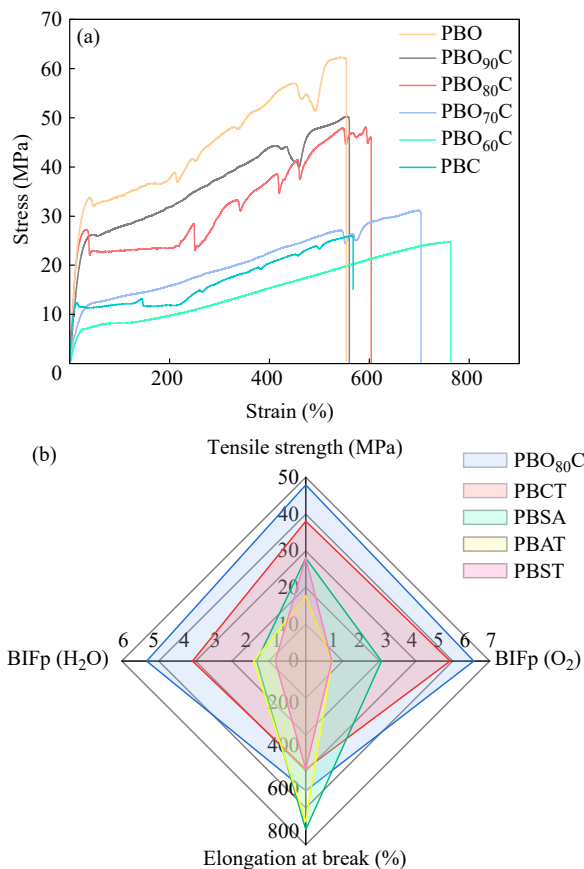


Fig. 9 (a) The strain-stress curves of PBOC and (b) the comparison of breaking strength, elongation at break, BIFp (H₂O) and BIFp (O₂) between PBST, PBSA, PBAT, PBCT and PBO₈₀C.

图9(b)列出了PBO₈₀C与商业的可降解共聚酯聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)^[10]、聚丁二酸-己二酸丁二醇酯(PBSA)^[34]、PBST^[35]和PBCT^[35]的力学性能和阻隔性能的对比如. 以商业PBST为参考标准, 以PBST的渗透系数除以PBAT、PBSA、PBCT和PBO₈₀C的渗透系数,

Table 4 Mechanical properties and barrier properties of PBOC samples.

Sample	Mechanical properties			Barrier properties				
	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (MPa)	t (μm)	OTR ^a	OP ^b	WVTR ^c	WVP ^d
PBO	63±3	510±12	233±3	472	10.88	0.59	11.13	1.02
PBO ₉₀ C	50±3	550±17	163±5	450	13.15	0.68	9.54	1.22
PBO ₈₀ C	48±2	600±14	128±3	444	15.32	0.78	14.32	1.41
PBO ₇₀ C	28±4	710±22	59±3	468	19.15	1.04	17.50	1.50
PBO ₆₀ C	24±3	760±16	49±6	452	28.62	1.50	25.46	2.55
PBC	25±3	580±10	136±5	439	37.72	1.82	16.39	1.46

^a Oxygen transmission rate (OTR) [$\text{cm}^3 \cdot \text{mm} / (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot 0.1 \text{ MPa})$]; ^b Oxygen permeability (OP) [$10^{-14} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]; ^c Water vapor transmission rate (WVTR) [$\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$]; ^d Water vapor permeability (WVP) [$10^{-14} \cdot \text{g} \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$].

分别获得了5种共聚物的阻隔性能提升因子(BIFp). 由图明显可以发现, PBO₈₀C的拉伸强度和断裂伸长率分别为48.0 MPa和600%, 明显大于商业PBST和PBCT; PBO₈₀C对O₂和H₂O的BIFp(O₂)和BIFp(H₂O)分别为6.4和5.2, 均显著优于PBSA、PBST、PBCT和PBAT, 阻隔性能最优.

2.7 水解和海水降解

为了解BC的引入对PBO降解性能的影响, 系统考察了PBOC聚合物在缓冲溶液和海水降解中的降解性能, 获得结果如图10. 由图10(a)发现,

PBC和PBO在缓冲溶液中35天后的降解率分别为5%和80%, 说明在缓冲溶液中PBO具有更好的降解性能. 分析PBOC的降解曲线可以发现, PBOC的降解率随着BC含量的增加而降低, 这主要是因为BO单元的亲水性较强, 能够提高PBOC的表面亲水性, 水分子更容易渗透到分子链中, 与酯键发生水解反应^[19]. 另外, 海水降解特性是缓解“微塑料”污染的有效途径, 本研究还在23 °C人工海水中的评价了PBOC的降解性能, 获得结果如图10(b). 由图10(b)可以发现, 由于草酸结构的强亲水性能, 在模拟海水中PBOC

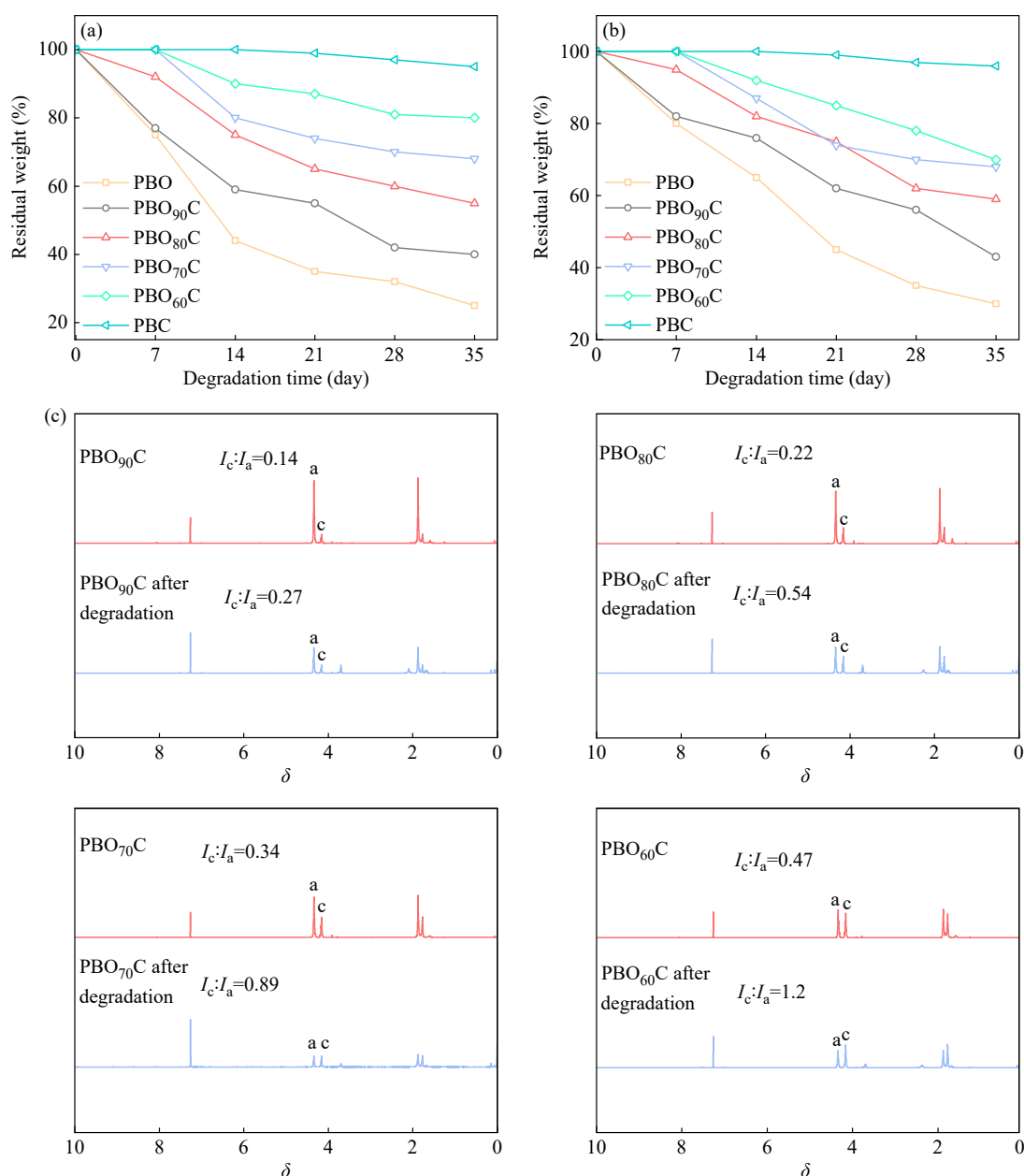


Fig. 10 (a) Hydrolysis of PBOC in phosphate buffer solutions with pH=7.4; (b) Change in residual mass of PBOC in seawater with degradation time; (c) Comparison of ¹H-NMR spectra before and after 35 days of seawater degradation.

质量损失同样会随着PBO含量的增加而变大,表明PBOC在海洋环境中也具有良好的降解性能^[36].

为进一步了解PBOC的降解过程,采用¹H-NMR对35天降解实验前后PBOC的结构特性进行表征,结果如图10(c).由图10(c)可以发现,降解前PBO₉₀C的¹H-NMR谱图中,BC与BO链段中—O—CH₂—质子峰的面积比为0.14,降解实验后此面积比变成0.27,相同的现象在其它比例的PBOC样品的¹H-NMR谱图中也可以发现,说明相对于BC链段,BO链段更容易降解,导致降解后PBOC共聚物中PBO链段的含量明显降低.此外,降解后的¹H NMR谱图中出现了新的弱峰,对应水解产生的小分子片段,表明PBOC在海水中发生了链断裂,降解为小分子化合物,最终可被海洋微生物进一步分解^[13].

3 结论

采用两步酯交换缩聚法,成功制备了一系列PBOC无规共聚物,系统考察了PBC含量对材料性能的调控作用.结果表明,PBC的引入有效破坏了PBO分子链的规整性,显著抑制了其结晶能力,表现为熔融温度、结晶度及结晶速率的下降.随着PBC链段增加,PBOC的刚性和强度降低,而柔韧性大幅提升.同时,BC单元增强了分子间相互作用,使PBOC具有更高的熔体弹性、黏度和热稳定性.PBC的引入在一定程度上延缓了水解,但PBOC在人工海水中仍能有效降解,且草酸链段优先水解,35天内可实现高效降解.通过PBC与PBO的共聚是为开发高性能海洋可降解塑料提供了新的材料设计思路.

REFERENCES

- Borrelle, S. B.; Ringma, J.; Law, K. L.; Monnahan, C. C.; Lebreton, L.; McGivern, A.; Murphy, E.; Jambeck, J.; Leonard, G. H.; Hilleary, M. A.; Eriksen, M.; Possingham, H. P.; De Frond, H.; Gerber, L. R.; Polidoro, B.; Tahir, A.; Bernard, M.; Mallos, N.; Barnes, M.; Rochman, C. M. Predicted growth in plastic waste exceeds efforts to mitigate plastic pollution. *Science*, **2020**, 369(6510), 1515–1518.
- Albertsson, A. C.; Hakkarainen, M. Designed to degrade. *Science*, **2017**, 358(6365), 872–873.
- 叶焱, 孟祥泽, 唐国烁, 金广轩, 杨睿, 谢续明. 高分子材料的生物降解性能表征. *高分子学报*, **2023**, 54(9), 1363–1384.
- Tu, Z.; Lu, Y.; Zhang, Y.; Li, Y.; Wei, Z. Development of poly(*n*-alkylene oxalate)s toward a new kind of seawater degradable plastics. *Mater. Today Sustain.*, **2023**, 22, 100378.
- Cutroneo, L.; Reboa, A.; Besio, G.; Borgogno, F.; Canesi, L.; Canuto, S.; Dara, M.; Enrile, F.; Forioso, I.; Greco, G.; Lenoble, V.; Malatesta, A.; Mounier, S.; Petrillo, M.; Rovetta, R.; Stocchino, A.; Tesan, J.; Vagge, G.; Capello, M. Microplastics in seawater: sampling strategies, laboratory methodologies, and identification techniques applied to port environment. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **2020**, 27(9), 8938–8952.
- Manfra, L.; Marengo, V.; Libralato, G.; Costantini, M.; De Falco, F.; Cocca, M. Biodegradable polymers: a real opportunity to solve marine plastic pollution? *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416, 125763.
- Viera, J. S. C.; Marques, M. R. C.; Nazareth, M. C.; Jimenez, P. C.; Sanz-Lázaro, C.; Castro, Í. B. Are biodegradable plastics an environmental rip off? *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 416, 125957.
- Garcia, J. J.; Miller, S. A. Polyoxalates from biorenewable diols *via* oxalate metathesis polymerization. *Polym. Chem.*, **2014**, 5(3), 955–961.
- Finelli, L.; Lotti, N.; Munari, A. Thermal properties of poly(butylene oxalate) copolymerized with azelaic acid. *Eur. Polym. J.*, **2002**, 38(10), 1987–1993.
- Luan, Q. Y.; Hu, H.; Ouyang, X. Y.; Jiang, X. Y.; Lin, C.; Zhu, H. X.; Shi, T.; Zhao, Y. L.; Wang, J. G.; Zhu, J. New modifications of PBAT by a small amount of oxalic acid: fast crystallization and enhanced degradation in all natural environments. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 465, 133475.
- Luan, Q. Y.; Hu, H.; Jiang, X. Y.; Lin, C.; Zhang, X. Q.; Wang, Q. F.; Dong, Y. X.; Wang, J. G.; Zhu, J. Melt polycondensation of poly(butylene oxalate-*co*-succinate) with great potential in curbing marine plastic pollution. *J. Hazard. Mater.*, **2023**, 457, 131801.
- Luan, Q. Y.; Li, J. Y.; Hu, H.; Jiang, X. Y.; Zhu, H. X.; Wei, D. Q.; Wang, J. G.; Zhu, J. Fully bio-based 2,5-furandicarboxylic acid polyester toward plastics with mechanically robust, excellent gas barrier and fast degradation. *ChemSusChem*, **2024**, 17(14), e202400153.
- Tu, Z.; Wang, L. Z.; Lu, Y.; Li, Y.; Sang, L.; Zhang, Y.; Wei, Z. Y. Rapid marine degradable poly(butylene oxalate) by introducing promotion building blocks. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 462, 132791.

- 14 Lu, Y.; Tu, Z.; Cheng, Y.; Liu, L. P.; Leng, X. F.; Wei, Z. Y.; Li, Y. Kilogram-scale production of biodegradable poly(butylene carbonate): molecular weight dependence of physical properties and enhanced crystallization by nucleating agent. *J. Polym. Environ.*, **2023**, 31(4), 1510–1524.
- 15 程博翔, 王明倩, 丁志强, 马哲, 王彬, 李悦生. 聚己内酯和聚碳酸酯型聚氨酯的合成及性能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(10), 1346–1355.
- 16 魏鑫, 王培贤, 王明亮, 黄东, 魏忠, 宋晓玲, 王公应, 王自庆. 可生物降解聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯/聚碳酸丁二酯共混物的制备及其性能. *高分子学报*, **2024**, 55(11), 1597–1607.
- 17 Chung, S.; Park, S. B.; Hao, L. T.; Kim, H.; Park, S. A.; Jeon, H.; Hwang, D. S.; Oh, D. X.; Koo, J. M.; Park, J. Extended shelf-life of biodegradable poly(butylene succinate-co-carbonate)/chitin nanowhisker-based bags. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 233, 111185.
- 18 Liu, L. P.; Tu, Z.; Lu, Y.; Wei, Z. Y. Scale synthesis of poly(butylene carbonate-co-terephthalate) and its depolymerization-repolymerization recycling process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(10), 4260–4270.
- 19 Du, X. C.; Li, Z. C.; Mao, A. M.; Wang, P. X.; Ma, J.; Wang, Z. Q. Synthesis and properties of poly(ethylene succinate)-*b*-poly(butylene carbonate) multiblock copolymers. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2026**, 44(3), 743–755.
- 20 Wang, Y.; Wen, L.; Liu, J. J.; Li, C. C.; Zhang, Z. J.; Xiao, Y. N.; Yin, T.; Wu, S. H.; Jiang, Z. K.; Zhang, B. Synthesis of biodegradable PGA-PBC-PGA triblock copolymers and closed-loop recycling via a thermal depolymerization strategy. *Green Chem.*, **2023**, 25(23), 9998–10009.
- 21 Zhu, W. X.; Li, C. C.; Zhang, D.; Guan, G. H.; Xiao, Y. N.; Zheng, L. C. Thermal degradation mechanism of poly(butylene carbonate). *Polym. Degrad. Stabil.*, **2012**, 97(9), 1589–1595.
- 22 Zhang, J.; Zhu, W. X.; Li, C. C.; Zhang, D.; Xiao, Y. N.; Guan, G. H.; Zheng, L. C. Effect of the biobased linear long-chain monomer on crystallization and biodegradation behaviors of poly(butylene carbonate)-based copolycarbonates. *RSC Adv.*, **2015**, 5(3), 2213–2222.
- 23 Wang, Y.; Wen, L.; Liu, J. J.; Li, C. C.; Yin, T.; Xiao, Y. N.; Jiang, Z. K.; Wu, S. H.; Zhang, Z. J.; Zhang, B. Synthesis of bio-based poly(butylene carbonate-co-glycolic acid) with tunable degradation rate and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2024**, 141(14), e55186.
- 24 Sun, L. N.; Zhu, R. S.; Hu, H. M.; Yu, J. Y.; Wang, X. L.; Huang, L. Q.; Liu, X. C. Effect of the sequence distribution and internal structure on the hydrophilicity of poly(ethylene terephthalate-co-aliphatic amide) copolymers. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(8), 6179–6191.
- 25 Wu, R.; Luo, M.; Wang, Z. Q.; Bai, W.; Wang, Q. Y. Unidirectional pre-stretching and isothermal annealing reinforced poly(butylene carbonate) sheets at room temperature. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2025**, 43(10), 1863–1874.
- 26 Hu, H.; Zhang, R. Y.; Ying, W. B.; Shi, L.; Yao, C. K.; Kong, Z. Y.; Wang, K.; Wang, J. G.; Zhu, J. Sustainable and rapidly degradable poly(butylene carbonate-co-cyclohexanedicarboxylate): influence of composition on its crystallization, mechanical and barrier properties. *Polym. Chem.*, **2019**, 10(14), 1812–1822.
- 27 Wang, L. Z.; Tu, Z.; Liang, J. M.; Wei, Z. Y. Poly(butylene oxalate-co-terephthalate): a PBAT-like but rapid hydrolytic degradation plastic. *J. Hazard. Mater.*, **2024**, 471, 134349.
- 28 Kuo, P. C.; Lo, C. T.; Chen, C. Y. Crystallization and microstructure of poly(butylene oxalate). *Polymer*, **2013**, 54(24), 6654–6662.
- 29 Wu, R.; Yang, S. Z.; Zou, S.; Li, J. G.; Bai, W.; Wang, Q. Y. Refining crystallization, mechanical, and degradation properties of poly(butylene carbonate) via isothermal annealing treatment. *ChemistrySelect*, **2025**, 10(34), e01806.
- 30 Zhu, C. L.; Liu, S. Y.; Wang, Q. Y.; Zhang, H.; Wang, G. Y. Synthesis and properties of poly(butylene carbonate-co-spirocyclic carbonate). *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2019**, 35(4), 729–734.
- 31 Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Nonisothermal crystallization kinetics by DSC: practical overview. *Processes*, **2023**, 11(5), 1438.
- 32 Liu, X. Y.; Liao, Y. L.; Pérez-Camargo, R. A.; Müller, A. J. Coexistence of isodimorphism, isomorphism, and comonomer exclusion within a single family of poly(butylene-*ran*-octamethylene carbonate) random copolymers. *Macromolecules*, **2025**, 58(22), 12211–12221.
- 33 Wang, G. Q.; Yu, J. Y.; Jiang, M.; Wang, R.; Liang, Y.; Zhou, G. Y. Bio-based copolyesters poly(butylene 2,6-naphthalate-co-butylene furandicarboxylate) derived from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA): synthesis, characterization, and properties. *Polym. Test.*, **2020**, 91, 106771.
- 34 Nofar, M.; Tabatabaei, A.; Sojoudiasli, H.; Park, C. B.; Carreau, P. J.; Heuzey, M. C.; Kamal, M. R. Mechanical and bead foaming behavior of PLA-PBAT and PLA-PBSA blends with different morphologies. *Eur. Polym. J.*, **2017**, 90, 231–244.

- 35 Liu, L. P.; Wang, B.; Li, C.; Wei, C.; Wei, Z. Y. Development of high barrier biodegradable poly(butylene carbonate-*co*-terephthalate)-based blends with balanced mechanical properties by self-reactive compatibility and co-crystallization. *Polymer*, **2023**, 281, 126130.
- 36 Liu, T. Y.; Huang, D.; Xu, P. Y.; Lu, B.; Wang, G. X.; Zhen, Z. C.; Ji, J. H. Biobased seawater-degradable poly(butylene succinate-*l*-lactide) copolyesters: exploration of degradation performance and degradation mechanism in natural seawater. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, 10(10), 3191–3202.

Research Article

Synthesis and Properties of Fully Biodegradable Poly(butylene oxalate-*co*-butylene carbonate)

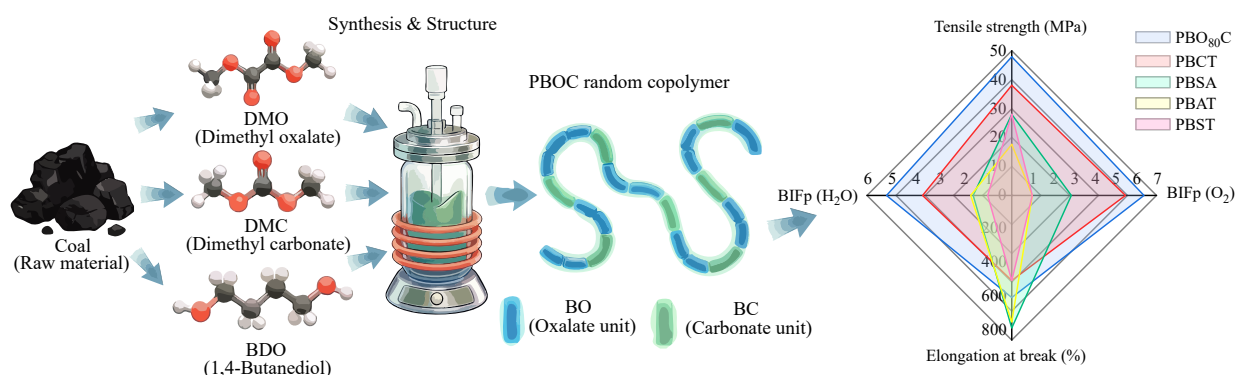
Xiao-hui Han¹, Jun Feng^{1,2}, Jia Zhou², Xin-yang Xiong², Pei-xian Wang¹, Zi-qing Wang^{1,3*}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832001)

(²Xinjiang Tianye (Group) Co., Ltd., Shihezi 832001)

(³Xinjiang Tianye Huihe New Materials Co., Ltd./Xinjiang Production and Construction Corps Carbon-based New Materials Industry Innovation Research Institute, Shihezi 832001)

Abstract Using dimethyl oxalate (DMO), dimethyl carbonate (DMC), and 1,4-butanediol (BDO) as raw materials, a series of high-molecular-weight poly(butylene oxalate-*co*-butylene carbonate) (PBOC) were successfully synthesized *via* a two-step transesterification polycondensation method, the effect of the butylene carbonate (BC) segment content on the structure and properties of PBOC was investigated. It was found that PBOC was a random copolymer of BC and poly(butylene oxalate) (PBO), exhibiting a single glass transition temperature (T_g), which decreased with increasing BC content. The introduction of BC segments would disrupt the regularity of the PBO molecular chains, significantly inhibiting the crystallization ability of PBO, and the melting temperature, crystallinity, and crystallization rate of PBOC all decreased with increasing BC content. The mechanical properties, barrier properties, and degradation performance of PBOC could be effectively controlled by adjusting the BC content. When the BO content is 80%, the obtained PBO₈₀C achieved a tensile strength of 48 MPa and an elongation at break of 600%. Taking the permeability coefficient of commercial poly(butylene succinate-*co*-terephthalate) (PBST) as a reference, the barrier improvement factors of PBO₈₀C for O₂ and H₂O, BIFp (O₂) and BIFp (H₂O), are 6.4 and 5.2, respectively, much higher than those of other commercial copolyesters. This study provides a valuable reference for the research and development of high-performance biodegradable materials.



Keywords Transesterification polycondensation; Fully biodegradable polymer; Poly(butylene oxalate-*co*-butylene carbonate); Random copolymer; Barrier property

* Corresponding author: Zi-qing Wang, E-mail: wzq_yh@shzu.edu.cn; wzq20070420@163.com