

• 研究论文 •

基于生物基异山梨醇的高耐热共聚酯的合成与表征

杨梦路¹, 殷建军³, 储永竞¹, 邱志成^{2*}, 李鑫⁴

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 中国纺织科学研究院有限公司 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025; 3. 中国石化北京化工研究院, 北京 100013; 4. 中国通用技术(集团)控股有限责任公司, 北京 100055)

摘要:采用直接酯化工艺制备了生物基异山梨醇(ISB)与间苯二甲酸(IPA)协同共聚改性的聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(PICTA),研究了当 IPA 单元含量为 15 mol%时,ISB 结构单元含量对 PICTA 共聚酯性能的影响,目的是开发出无定形高耐热共聚酯。采用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、差示扫描量热仪(DSC)、X 射线衍射仪(XRD)与热重分析仪(TGA)表征了 PICTA 共聚酯的分子结构、热性能、结晶性能与热降解性能。研究结果表明:ISB 结构单元含量每增加 1 mol%,PICTA 共聚酯的玻璃化转变温度线性增加约 0.8 °C。当 ISB 结构单元含量升高至 25.4 mol%,经过 180 °C 高温退火 10 h 的 PICTA 共聚酯样品趋近于无定形态,这说明 ISB 共聚单元的引入可显著抑制 PICTA 共聚酯的结晶能力。此外,TGA 研究结果表明,PICTA 共聚酯具有良好的热稳定性,初始热分解温度高于 405 °C,但 ISB 共聚单元的存在并不会改变共聚酯的热分解机理。

关键词:异山梨醇; 聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯; 无定形; 耐热共聚酯

Synthesis and Characterization of High Heat-resistant Copolyester Based on Bio-based Isosorbide

YANG Meng-lu¹, YIN Jian-jun³, CHU Yong-jing¹, QIU Zhi-cheng^{2*}, LI Xin⁴

(1. College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing Technology, China Textile Academy Co., Ltd., Beijing 100025, China; 3. Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China; 4. China General Technology (group) Holding Co., Ltd., Beijing 100055, China)

Abstract: Poly(1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) modified by synergistic copolymerization of bio-based isosorbide (ISB) and isophthalic acid (IPA), which is called PICTA in this study, was prepared by direct esterification process. The effect of ISB unit content on the properties of PICTA copolyester was studied when the IPA unit content was 15 mol%, in order to develop an amorphous high heat-resistant copolyester. The molecular structure, thermal properties, crystalline properties and thermal degradation properties of PICTA copolyester were investigated using nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy (¹H-NMR), differential scanning calorimeter (DSC), X-ray diffractometer (XRD) and thermogravimetric analyzer (TGA). The results showed that the glass transition temperature of PICTA copolyester increases linearly by about 0.8 °C for every 1 mol% increase in the unit content of ISB. When the proportion of ISB copolymerization increased to 25.4 mol%, the PICTA copolyester samples annealed at 180 °C for 10 h tended to be in an amorphous state, which indicated that the introduction of ISB copolymerization units could significantly inhibit the crystallization capability of PICTA copolyesters. In addition, the results of TGA study showed that the PICTA copolyester had good thermal sta-

收稿:2022-08-01;修回:2022-09-20

作者简介:杨梦路(1998-),男,硕士研究生,研究方向为耐热共聚酯的设计与合成。E-mail:2638063348@qq.com

* 通讯联系人:邱志成,E-mail:gcqzchn@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.05.008

bility and the initial thermal decomposition temperature was higher than 405 °C, but the presence of ISB copolymerization units did not change the thermal decomposition mechanism of the copolyester.

Keywords: Isosorbide; Poly(1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate); Amorphous; Heat resistant copolyester

聚酯材料广泛应用于人们日常生活的各个领域,随着加工和包装工艺的革新以及产品终端使用环境的拓展,人们对具有较高耐热性能的聚酯材料的需求也越来越多。在这种情况下,对健康和环境危害较小的新型对苯二甲酸(PTA)基半芳香族耐热聚酯越来越受欢迎^[1]。

基于 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)是目前应用较为广泛的耐热型热塑性聚酯^[2],它具有相对较高的玻璃化转变温度($T_g = 88\text{ °C}$),但其耐热性仍远不及聚碳酸酯(PC)。为了继续提高其耐热性,本文选择引入生物基单体异山梨醇(ISB)进行共聚。ISB 分子中稠合的两个四氢呋喃环组成的 V 形骨架赋予了它特殊的刚性结构^[3~6]。含有这种特殊刚性结构二元醇的聚合物通常具有相当高的玻璃化转变温度并有望拓宽高分子材料的应用范围^[7~9]。

另一方面,PCT 的高熔点($T_m = 290\text{ °C}$)导致其需要在很高的温度下进行加工,而这会产生热降解和热氧化降解从而导致产品变脆^[10,11]。因此本工作中通过引入少量间苯二甲酸(IPA)共聚来降低聚酯熔点,最终通过利用 IPA 与高刚性的 ISB 两种改性剂协同改性,得到无定形的高耐热共聚酯 PICTA。

1 实验部分

1.1 实验原料

对苯二甲酸:聚合级,营口康辉石化有限公

司;1,4-环己烷二甲醇:韩国 SK;间苯二甲酸:聚合级,中国石化北京燕山石油化工有限公司;异山梨醇: $>98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;Ti 系催化剂:自制;抗氧剂 1425:上海旭硕生物科技有限公司。

1.2 聚酯的合成

PICTA 共聚酯的合成是在配有机械搅拌器、氮气入口和冷凝装置的 500 mL 三口烧瓶中采用直接酯化-缩聚两步熔融聚合方法完成的。二元酸与二元醇的摩尔比为 1 : 1.2,其中 IPA 相对于总酸为 15 mol%。ISB 提供 0.2 mol 的过量二元醇。

第一步为酯化反应,将原料按所需用量加入三口烧瓶,并加入 Ti 系催化剂和抗氧剂 1425。安装好机械搅拌以及冷凝装置后使用氮气吹扫烧瓶中的空气以防止热氧化。然后将加热介质缓慢升温到 230 °C 并在此温度下保持 1 h,之后 250 °C 保持 1 h,最后升至 270 °C 直到酯化反应结束。酯化反应进行程度可以由馏出的水分估计。

第二步为缩聚反应,酯化反应完成后将加热介质升至 270~280 °C,然后在低真空条件下反应 1 h 左右,以排除剩余的水分并进行初期的缩聚反应,防止熔体过度起泡导致刚刚形成的低聚物被排出。最后缓慢将真空度降至 100 Pa 以下进行缩聚反应 3~4 h,随后迅速将聚合物从三口烧瓶中取出并进行分析测试。PICTA 共聚酯的熔融缩聚过程如图 1 所示。

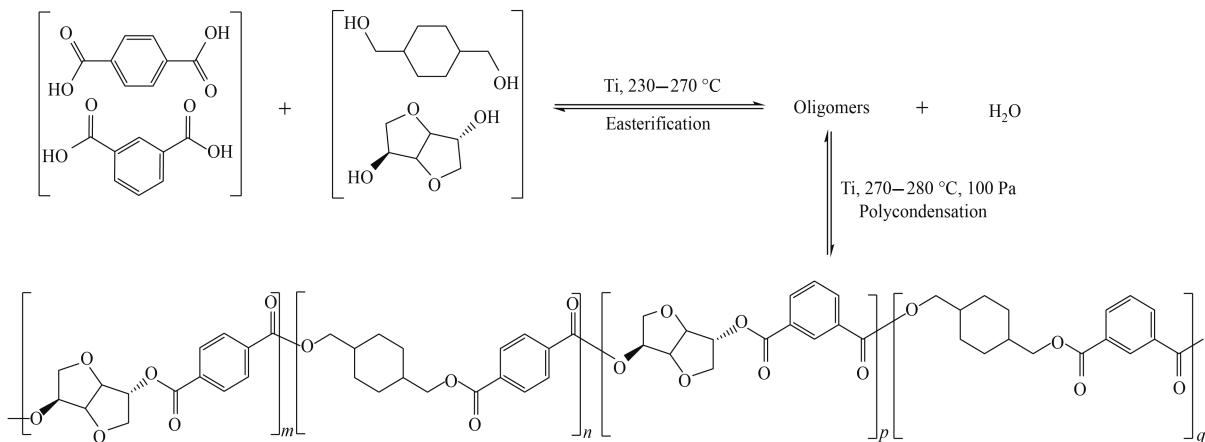


图 1 PICTA 共聚酯的熔融缩聚过程

Figure 1 Melt polycondensation process of PICTA copolyester

1.3 测试与表征

不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的特性粘度均使用自动乌氏粘度计在 25 ℃ 下恒温测量,质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯乙烷作为混合溶剂。

通过苯酚-三氯甲烷溶剂溶解共聚酯样品,溴酚蓝作指示剂并使用 0.05 mol/L 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液滴定来测量端羧基值。

采用 PerkinElmer DSC 8000 型差示扫描量热仪对共聚酯热学性能及结晶性能进行分析,样品测试前在 80 ℃ 下真空干燥 10 h。取大约 3~4 mg PICTA 样品置于铝制坩埚中,先以 20 ℃/min 的升温速率从 30 ℃ 加热到 280 ℃ 并在此温度下保持 3 min 以消除热历史,然后再以 20 ℃/min 的速率从 280 ℃ 冷却至 30 ℃,最后以 20 ℃/min 的速率再次加热到 280 ℃。共聚酯样品的 T_g 均取在第二次升温曲线热容转变的中点而 T_m 为熔融峰的最高点。

采用 NETZSCH STA 449 F5/F3 Jupiter 型热重分析仪研究共聚酯的热稳定性能。取 15 mg 样品在 N_2 氛围下,以 20 ℃/min 的升温速率从 50 ℃ 升温到 500 ℃。

采用 Cu-K α 辐射的广角 X 射线衍射(WAXD, PANalytical X'Pert PRO)研究共聚酯的结晶结构($\lambda = 0.154$ nm), 2θ 的扫描范围为 5°~60°。测试样品测试前在 180 ℃ 的真空干燥箱中退火 10 h 使共聚酯结晶充分。

采用 600 MHz 的核磁共振波谱仪(Bruker AVANCE III)研究 PICTA 共聚酯的实际化学组成,氘代三氟乙酸(TFA)作为聚酯溶剂,四甲基硅烷(TMS)作为内标。

共聚酯的色值采用 Konica Minolta 的 CM-5 型分光测色计进行测试,结果使用 L, a, b 颜色空间表示。

2 结果与讨论

2.1 共聚酯的合成

采用传统的直接酯化-缩聚两步熔融聚合方法成功地合成了 ISB 与 IPA 协同共聚改性的 PCT 聚酯,所有共聚酯样品的投料比、实际组成比、特性粘度、端羧基值与色值列在表 1 中。PICTA 共聚酯的特性粘度在 0.53~0.71 dL/g 之间,并且随着 ISB 结构单元含量的不断增加,共聚酯的特性粘度逐渐降低,这与文献报道的结果一致^[12]。当 ISB 结构单元含量从 8.6 mol% 增加到 25.4 mol% 时,共聚酯的特性粘度从 0.69 dL/g 下降到 0.53 dL/g,这是因为 ISB 的空间位阻和仲羟基的低活性导致分子链之间酯交换反应困难,而且高沸点的 ISB 在反应后期的脱除也是一个问题^[13,14]。此外,较低的端羧基值表明聚合过程中发生的热降解等副反应较少,这保证了最终共聚酯产品的热稳定性能^[15,16]。共聚酯的色相可以用颜色参数 L, a, b 来表示,其中 L 与产品的明亮度有关, a 指的是红色和绿色之间的颜色位置($a < 0$ 偏绿, $a > 0$ 偏红), b 指的是黄色和蓝色之间的颜色位置($b < 0$ 偏蓝, $b > 0$ 偏黄)。从表 1 中可以明显看出随着 ISB 结构单元含量的逐渐增加,共聚酯的 L 值呈逐渐降低、 a 值和 b 值呈逐渐增加的趋势。这表明 ISB 结构单元的引入对共聚酯的色泽具有不利的影响,这主要是因为 ISB 单体耐热性不足,在高温条件下长时间的剧烈热作用会产生较多的副反应。

2.2 共聚酯的分子结构

核磁共振氢谱¹H-NMR 可以用来确定分子结构中不同组分的实际组成比,图 2 为不同 ISB 单元含量 PICTA 的¹H-NMR 谱图。ISB 部分在 $\delta = 4.45, 5.79, 5.50, 5.07, 5.75, 4.33$ 的特征峰分别

表 1 不同 ISB 单元含量 PICTA 共聚酯的共聚组成与物性参数

Sample	TPA/IPA		CHDM/ISB		η (dL/g)	[COOH] (mol/t)	L	a	b
	Feed	Composition	Feed	Composition					
PCTA	85/15	85.0/15.0	120/0	100/0	0.71	6.65	68.1	-0.1	6.3
PI ₉ CTA	85/15	86.2/13.8	95/25	91.4/8.6	0.69	7.32	54.6	2.4	12.5
PI ₁₄ CTA	85/15	86.2/13.8	90/30	86.2/13.8	0.63	5.77	54.4	3.3	13.9
PI ₁₇ CTA	85/15	85.6/14.4	85/35	82.9/17.1	0.64	7.08	52.0	4.1	14.1
PI ₂₁ CTA	85/15	86.2/13.8	80/40	79.3/20.7	0.57	7.97	50.5	4.4	14.6
PI ₂₅ CTA	85/15	85.9/14.1	75/45	74.6/25.4	0.53	5.53	48.1	3.2	13.0

归属于氢原子 5、6、7、8、9 和 10,并且特征峰的积分随着 ISB 结构单元含量的增加而增加。CHDM 部分在 $\delta = 4.45, 4.33, 2.17, 1.92, 2.03, 1.78, 1.66$ 和 1.26 的特征峰分别归属于氢原子 11 (*cis*), 11(*trans*), 12(*cis*), 12(*trans*), 13a(*trans*), 13a(*cis*), 13b(*cis*)和 13b(*trans*)。其中 ISB 部分 5 和 10 氢原子分别与 CHDM 部分 11(*cis*)和 11(*trans*)氢原子的特征峰重叠。 $\delta = 8.18$ 处的信号峰对应于对苯环上的氢原子, $\delta = 8.76, 8.32$ 和 7.62 处的信号峰分别对应于间苯环上的氢原子 2、3 和 4。此外,通过对 12(t)与 12(c)的特征峰进行积分可以确定分子结构中 CHDM 的反式与顺式的比率,为 68.4 mol%/31.6 mol%。

众所周知,ISB 仲羟基的低反应性通常会导致分子链中的共聚组成比小于其投料比,并且其内羟基较大的空间位阻和相邻呋喃环上氧原子的氢键作用加剧了这种效应^[17,18,19]。为了补偿 ISB 的这种低反应性,本文选择将 ISB 作为过量的二元醇进行聚合。因为在酯化过程中 PTA 首先与反应性更高的 CHDM 进行反应,直到 CHDM 消耗

完。将 ISB 作为过量的二元醇,能够保证聚酯分子链中具有更高含量的 ISB。

2.3 共聚酯的热性能

采用差示扫描量热(DSC)表征了不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的热性能。图 3 为 PICTA 共聚酯的升降温扫描曲线和共聚酯玻璃化转变温度 T_g 与 ISB 结构单元含量的拟合曲线,具体的热性能数据列在表 2 中。如图表所示,随着 ISB 结构单元含量的增加,共聚酯的玻璃化转变温度逐渐移向高温方向。当 ISB 的结构单元含量从 0 mol%增加到 25.4 mol%时,共聚酯的 T_g 从 88.6 °C增加到 109.7 °C。对 ISB 的结构单元含量与共聚酯 T_g 进行线性拟合可知,每增加 1 mol%的 ISB,共聚酯的 T_g 线性增加约 0.8 °C。

PICTA 共聚酯较高的 T_g 得益于分子链中含有特殊刚性结构的异山梨醇,这种呈角度的刚性分子能够降低分子链的柔顺性从而提高 T_g ,因此通过调整 ISB 的结构单元含量可以得到具有不同 T_g 的共聚酯材料,以满足应用需求。

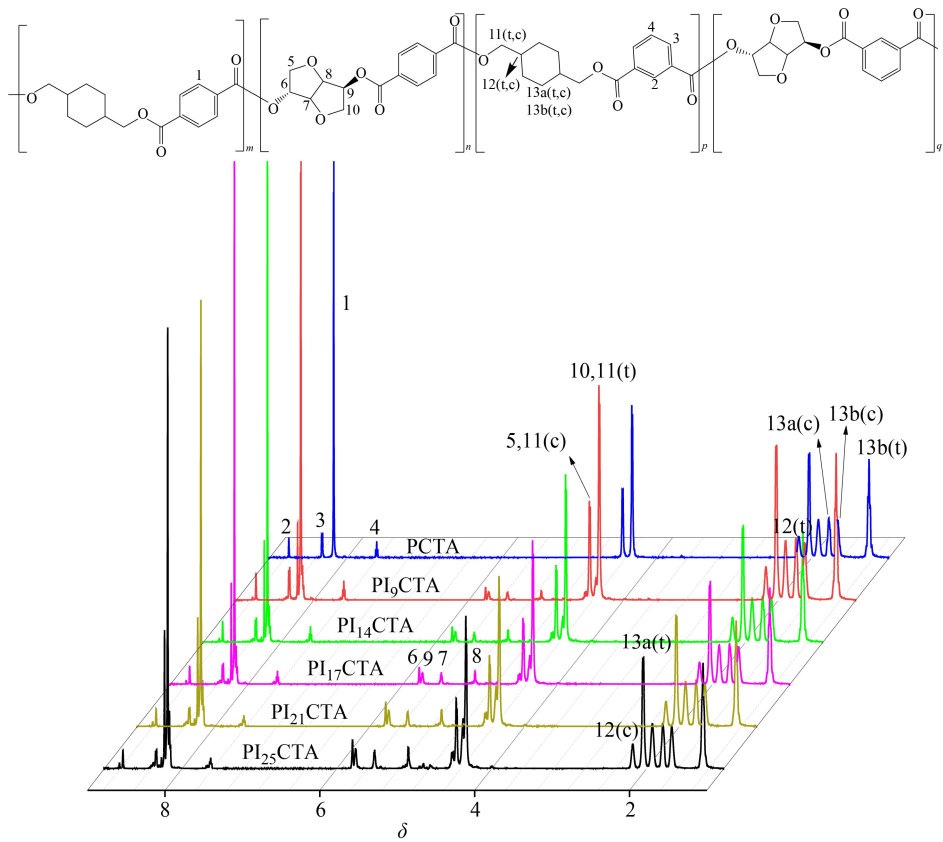


图 2 不同 ISB 单元含量 PICTA 共聚酯的¹H-NMR 谱图

Figure 2 ¹H-NMR spectra of PICTA copolyesters with different ISB unit contents

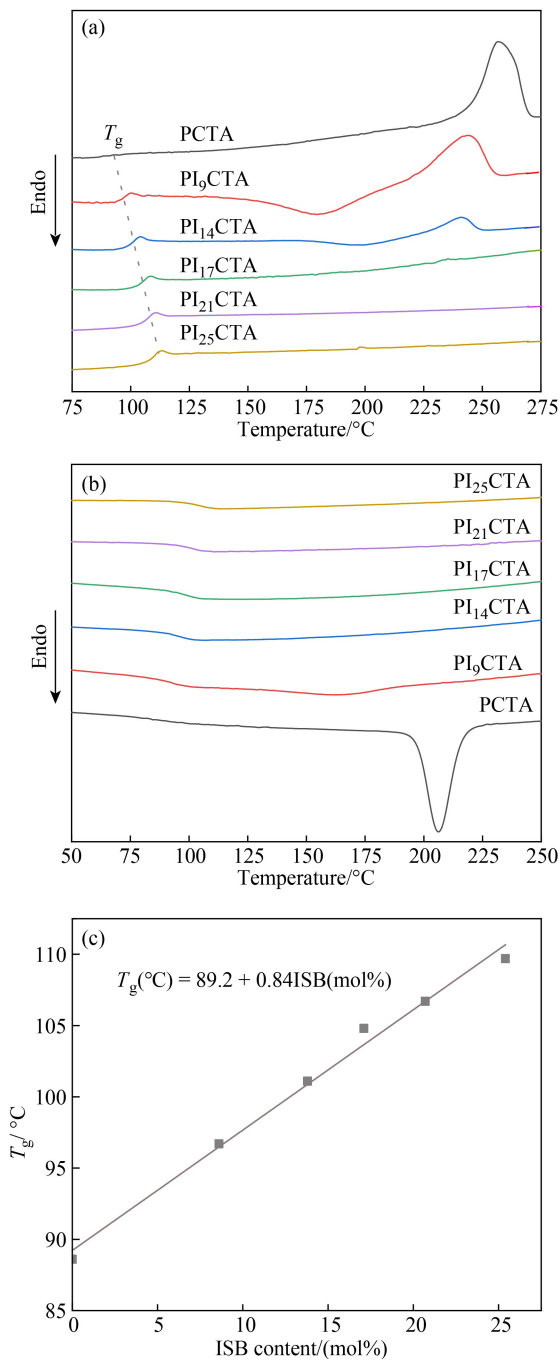


图3 不同 ISB 单元含量 PICTA 共聚酯的 DSC 升温曲线(a)及降温曲线(b);PICTA 玻璃化转变温度 T_g 与 ISB 单元含量的拟合曲线(c)

Figure 3 DSC heating curves (a) and cooling curves (b) of PICTA copolyester with different ISB unit contents; Fitting curve of PICTA glass transition temperature T_g and ISB unit contents (c)

2.4 共聚酯的结晶性能

采用 DSC 表征了不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的非等温结晶行为。在聚酯的降温曲线(图 3b)中只有在 PCTA 和 PI₉CTA 中观

察到了结晶峰,并且 ISB 结构单元的引入导致共聚酯的熔融结晶焓降低,当 ISB 的结构单元含量达到 13.8 mol% 时结晶峰完全消失。而在聚酯的升温曲线图 3(a)中只有 PCTA、PI₉CTA 和 PI₁₄CTA 观察到与熔融有关的吸热峰,并且随着 ISB 结构单元含量的增加,熔融焓逐渐降低,当 ISB 单元的结构单元含量达到 17.1 mol% 时,熔融峰完全消失。DSC 结果表明 ISB 的引入能够影响共聚酯的结晶行为,当 ISB 的结构单元含量达到 17.1 mol% 时,共聚酯从熔体中结晶困难且熔融峰完全消失,呈无定形态。

共聚酯结晶行为的改变同样与 ISB 的分子结构有关。共聚酯因为引入了 ISB 这种具有庞大空间位阻的不对称手性分子而破坏了分子链的原有规整性,从而有效抑制了共聚酯的结晶。当 ISB 结构单元含量达到 17.1 mol% 时得到的共聚酯为无定形产品。

为了进一步研究 ISB 的引入对 PICTA 共聚酯晶体结构的影响,采用广角 X 射线衍射(WAXD)对 PCTA 和不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的晶体结构进行了表征。PCTA 和 PICTA 样品在进行 WAXD 测试前进行了在 180 °C 的真空干燥箱中退火 10 h 的预结晶前处理。PCTA 以及不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 的 X 射线衍射图像如图 4 所示。

所得聚酯样品的衍射峰位置分别出现在 2θ 值为 15.0°、16.7°、19.1°、23.1° 和 25.5°,这些衍射峰的位置分别对应于晶面(011)、(010)、($\bar{1}10$)、(100) 和 ($\bar{1}11$)^[10]。所有 PICTA 共聚酯都显示出了与 PCTA 共聚酯相同的衍射峰,这表明 ISB 单元的引入并未改变 PCTA 的晶体结构,因为这种庞大的刚性分子很难规则地排入到晶格之中。同时,能够观察到随着 ISB 结构单元含量的不断增加,PICTA 衍射峰的强度逐渐降低,表明共聚酯的结晶度逐渐降低,这与 DSC 观察的结果一致。值得注意的是,当 ISB 的结构单元含量超过 25.4 mol% 时,共聚酯在 180 °C 下经 10 h 退火处理,在其 XRD 谱图上仍观察不到明显的结晶衍射峰,表明共聚酯趋近于无定形态。

2.5 共聚酯的热降解性能

采用热重分析(TGA)表征了不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的热降解性能,其在氮气氛围下的 TGA 与 DTG 曲线如图 5 所示。PICTA

表 2 不同 ISB 单元含量 PICTA 共聚酯的 DSC 相关参数

Table 2 DSC parameters of PICTA copolyesters with different ISB unit contents

Sample	Second heating scan					Cooling scan	
	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{cc}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{cc}/(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$
PCTA	88.6	—	—	256.5	29.8	206.3	−35.7
PI ₉ CTA	96.7	179.6	−13.9	243.7	23.2	164.1	−7.4
PI ₁₄ CTA	101.1	199.6	−3.4	240.8	5.1	—	—
PI ₁₇ CTA	104.8	—	—	—	—	—	—
PI ₂₁ CTA	106.7	—	—	—	—	—	—
PI ₂₅ CTA	109.7	—	—	—	—	—	—

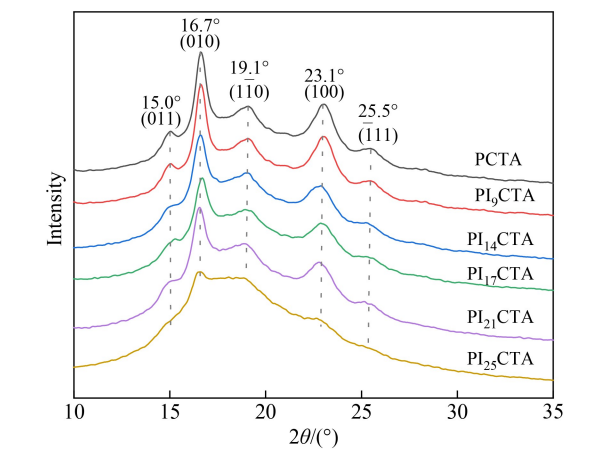


图 4 不同 ISB 单元含量的 PICTA 共聚酯的广角 X 射线衍射图样

Figure 4 Wide-angle X-ray diffraction patterns of PICTA with different ISB unit contents

共聚酯的初始热分解温度 ($T_{d, 5\%}$)、最快热分解速率温度 ($T_{d, \max}$) 和 500 °C 时热分解剩余质量 (R_{500}) 等 TGA 相关参数见表 3。由图 5 可知, ISB 结构单元含量为 0 mol%~25.4 mol% 的 PICTA 共聚酯的 $T_{d, 5\%}$ 均高于 405 °C, 表明 PICTA 共聚酯具有良好的热降解稳定性。此外, 不同 ISB 结构单元含量的 PICTA 共聚酯的热失重曲线均呈

表 3 不同 ISB 单元含量 PICTA 共聚酯的热稳定性能参数
Table 3 Thermal stability parameters of PICTA copolyester with different ISB unit contents

Sample	$T_{d, 5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{d, \max}/^\circ\text{C}$	$R_{500}/\text{wt}\%$
PCTA	408.2	434.8	3.72
PI ₉ CTA	405.5	433.1	7.24
PI ₁₄ CTA	405.0	431.6	9.70
PI ₁₇ CTA	408.2	435.8	4.52
PI ₂₁ CTA	407.5	433.1	10.13
PI ₂₅ CTA	406.0	430.9	11.85

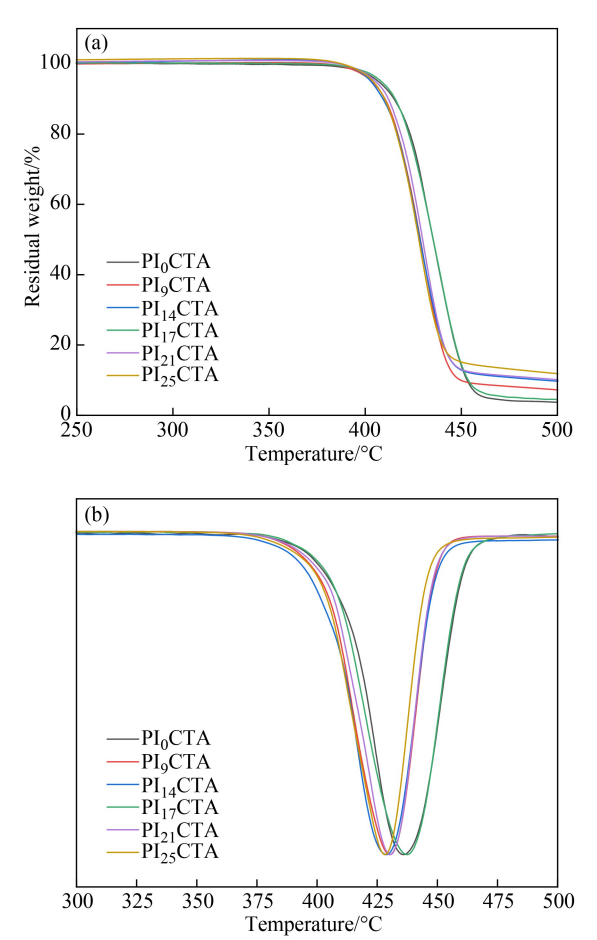


图 5 不同 ISB 单元含量的 PICTA 共聚酯的 TGA 曲线 (a) 和 DTG 曲线 (b)

Figure 5 TGA curves (a) and DTG curves (b) of PICTA copolyesters with different ISB unit contents

现单一的热失重平台, 表明 ISB 的引入不会明显改变共聚酯的热降解机理^[20]。

3 结论

以间苯二甲酸 IPA 和生物质异山梨醇 ISB 为共聚单体对 PCT 进行协同共聚改性, 通过直接酯

化和缩聚两步熔融聚合方法成功合成了高耐热共聚酯 PICTA。随着 ISB 结构单元含量的增加, PICTA 共聚酯的玻璃化转变温度逐渐升高; ISB 结构单元含量每增加 1 mol%, PICTA 共聚酯的玻璃化转变温度线性增加约 0.8 °C。IPA 单元含量相对二元酸为 15 mol% 时, 当 ISB 结构单元含量达到 25.4 mol%, PICTA 共聚酯趋近于无定形。ISB 结构单元含量为 0 mol%~25.4 mol% 的 PICTA 共聚酯的 $T_{d,5\%}$ 均大于 405 °C, 具有良好的热稳定性能, 而且 ISB 的引入不会改变共聚酯的热分解机理。

参考文献:

- [1] Bhagia, S.; Bornani, K.; Ozcan, S.; Ragauskas, A. J. Terephthalic acid copolyesters containing tetramethylcyclobutanediol for high-performance plastics. *ChemistryOpen*, **2021**, 10(8), 830-841.
- [2] 鹿学凤, 王春娟. 1, 4-环己烷二甲醇在聚酯合成中的应用. *四川化工*, **2005**, 8(2), 31-33.
- [3] Fenouillot, F.; Rousseau, A.; Colomines, G.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P. Polymers from renewable 1, 4 : 3, 6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): a review. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(5), 578-622.
- [4] Juais, D.; Naves, A. F.; Li, C.; Gross, R. A.; Catalani, L. H. Isosorbide polyesters from enzymatic catalysis. *Macromolecules*, **2010**, 43(24), 10315-10319.
- [5] Delbecq, F.; Khodadadi, M. R.; Rodriguez Padron, D.; Varma, R.; Len, C. Isosorbide: recent advances in catalytic production. *Mol. Catal.*, **2020**, 482, 110648.
- [6] Flèche, G.; Huchette, M. Isosorbide. preparation, properties and chemistry. *Starch Stärke*, **1986**, 38(1), 26-30.
- [7] 王亚宁, 周楚帆, 乌婧, 王华平. 生物基异己糖醇聚酯的制备及其构效关系研究进展. *纺织学报*, **2021**, 42(8), 8-16.
- [8] 朱青青, 周家良, 潘伟楠, 相恒学, 胡泽旭, 朱美芳. 聚对苯二甲酸异山梨醇/乙二醇共聚酯及其熔纺纤维性能. *高分子材料科学与工程*, **2021**, 37(1), 24-31.
- [9] 申小龙, 王自庆, 王庆印, 王公应. 异山梨醇基生物高分子材料的研究进展. *石油化工*, **2018**, 47(1), 86-94.
- [10] Koo, J. M.; Hwang, S. Y.; Yoon, W. J.; Lee, Y. G.; Kim, S. H.; Im, S. S. Structural and thermal properties of poly(1, 4-cyclohexane dimethylene terephthalate) containing isosorbide. *Polym. Chem.*, **2015**, 6(39), 6973-6986.
- [11] Weinland, D. H.; van Putten, R. J.; Gruter, G. J. M. Evaluating the commercial application potential of polyesters with 1, 4: 3, 6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide) by reviewing the synthetic challenges in step growth polymerization. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 164, 110964.
- [12] Chen, J. Y.; Wu, J.; Qi, J. F.; Wang, H. P. Systematic study of thermal and (bio)degradable properties of semiaromatic copolyesters based on naturally occurring isosorbide. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(1), 1061-1071.
- [13] 陈敬樱. 异山梨醇基半芳香共聚酯的合成及结构-性能关系. 上海: 东华大学, **2019**.
- [14] Kim, T.; Koo, J. M.; Rye, M.; Jeon, H.; Kim, S. M.; Park, S. A.; Oh, D.; Park, J.; Hwang, S. Sustainable terpolyester of high T_g based on bio heterocyclic monomer of dimethyl furan-2, 5-dicarboxylate and isosorbide. *Polymer*, **2017**, 132, 122-132.
- [15] 潘鑫, 朱成, 张德强, 沈荣, 汪名意, 周爱玉. 提升聚酯熔体端羧基改善可纺性. *合成纤维*, **2022**, 51(1), 1-3.
- [16] 张鑫, 刘晶元, 张健, 陈颖, 曲俊峰. PET 产品羧基含量高产生原因及处理措施. *聚酯工业*, **2021**, 34(4), 21-23.
- [17] Zhang, M.; Lai, W. Q.; Su, L. L.; Wu, G. Z. Effect of catalyst on the molecular structure and thermal properties of isosorbide polycarbonates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57(14), 4824-4831.
- [18] Legrand, S.; Jacquel, N.; Amedro, H.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P.; Rousseau, A.; Fenouillot, F. Synthesis and properties of poly(1, 4-cyclohexanedimethylene-co-isosorbide terephthalate), a biobased copolyester with high performances. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 115, 22-29.
- [19] Quintana, R.; de Ilarduya, A. M.; Alla, A.; Muñoz-Guerra, S. Polyterephthalates made from ethylene glycol, 1, 4-cyclohexanedimethanol, and isosorbide. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2011**, 49(10), 2252-2260.
- [20] Park, S.; Thanakkasaranee, S.; Shin, H.; Ahn, K.; Sadeghi, K.; Lee, Y.; Tak, G.; Seo, J. Preparation and characterization of heat-resistant PET/bio-based polyester blends for hot-filled bottles. *Polym. Test.*, **2020**, 91, 106823.