http://pmse.scu.edu.cn

不同催化体系制备聚壬二酸戊二醇酯及其性能

程薪如，郝文博，黄辰昊，苏婷婷
（辽宁石油化工大学 石油化工学院，辽宁 抚顺 113001）

摘要：与传统偶数-偶数聚酯不同，奇数-奇数聚酯一般具有较低的结晶性能、良好的热性能和降解性能。然而，目前有关奇数-奇数聚酯的聚合反应条件研究相对较少。文中分别采用钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、异辛酸锡、无水氯化亚锡和对苯甲磺酸为催化剂，通过溶液缩聚法合成了聚壬二酸戊二醇酯（PPeAz）。通过比较不同催化体系对PPeAz特性黏度、化学结构、晶体结构、热性能和酶解性能的影响，得到了高效的催化剂及综合性能最佳的PPeAz，为奇数-奇数脂肪族聚酯研究奠定了基础。不同催化剂制备的PPeAz相对黏度大小顺序依次为：钛酸异丙酯＞钛酸正丁酯＞对苯甲磺酸＞异辛酸锡＞无水氯化亚锡＞无催化剂。其中由钛酸异丙酯催化得到的白色PPeAz缩聚时间最短，仅6 h，产率最高，特性黏度最大，为0.857 dL/g，结晶度最低，熔融温度最高，热稳定性最好，酶解速率最快，10 h即可完全降解。

关键词：奇数-奇数脂肪族聚酯；催化剂；酶解
中图分类号：TQ323.4+1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）05-0010-07

虽然塑料制品给人们的生活带来极大便利，但大部分常用塑料在自然环境中不可降解，带来了严重的环境污染问题。为应对“白色污染”问题，生物可降解材料受到了广大科研工作者的青睐。其中，具有优异生物可降解性能的脂肪族聚酯备受关注[1]。偶数-偶数聚酯和偶数-奇数聚酯由于良好的力学强度和熔融加工能力已广为人知[2]。然而，偶数碳原子的引入使聚合物链的排列变的整齐，结晶度高，从而使材料存在韧性差及生物降解速率慢的缺点[2]。奇数碳原子的引入使聚合物链的堆叠变得困难，这会导致结晶度的降低与生物降解性的增加[3]。目前的研究主要集中在偶数-偶数、偶数-奇数聚酯，对奇数-奇数聚酯的聚合反应条件研究较少。吴杰等[4]以甲苯为溶剂，以不同比例的甲基磺酸和对甲苯磺酸为催化剂，对聚丙二酸丙二醇酯相对分子质量进行了调控。Lu等[5]以生物基1,5-戊二醇与含有4~12个碳的脂肪族直链二元酸为原料，钛酸正丁酯为催化剂合成了系列脂肪族聚酯。Zhou等[6]以异辛酸锡为催化剂，制备了系列不同链长度的均聚酯。发现奇-偶聚酯的结晶度低于偶-偶聚酯。Savitha等[7]优化了合成PBS的反应条件，发现在相同反应条件下，氯化亚锡比相应的常规钛系催化剂表现出更好的催化活性。Pan等[8]通过熔融缩聚法合成了PBS，发现催化剂为钛酸异丙酯时合成的PBS性能最佳。

本文选用了5种常用催化剂，即钛系催化剂钛酸异丙酯和钛酸正丁酯，锡系催化剂异辛酸锡和无水氯化亚锡，及酸类催化剂对苯甲磺酸。以壬二酸和1,5-戊二醇为原料，使用溶液聚合法，在上述不同催化剂体系下制备了聚壬二酸戊二醇酯（PPeAz），研究了不同催化剂条件下合成的聚壬二酸戊二醇酯的结构性能，并用实验室自制角质酶进行了降解性能研究[9]，以选取最佳合成体系。为进一步开发低成本、易降解的生物基奇数-奇数脂肪族聚酯提供了理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,5-戊二醇（PeDO）、1,9-壬二酸（AzA）、钛酸异

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0083
收稿日期：2024-05-07
通讯联系人：苏婷婷，主要从事塑料的生物降解研究，E-mail: sutingting1978@126.com

丙酯(TTIP)、钛酸正丁酯(TBT)、异辛酸锡(Sn(Oct)$_2$)、无水氯化亚锡($SnCl_2$)、十氢萘、对苯甲磺酸(TsOH):均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二氯甲烷:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;角质酶:来源于腐皮镰孢,由本实验室通过真核表达并纯化后获得[9]。

^{1}H-NMR:AM300,德国Bruker公司;FT-IR:Agilent Cary 660,美国Agilent Technologies有限公司;DSC:Q20,美国TA公司;TGA:Q600,美国TA公司;XRD:D8 Advance,德国Bruker公司。

1.2　实验过程

将反应原料PeDO(0.143 mol),AzA(0.13 mol),催化剂(反应物总相对分子质量的1/600)及十氢萘(60 mL)加入到三口烧瓶中,机械搅拌并油浴加热控温140 ℃,酯化反应6~27 h。然后升温至230~235 ℃,减压蒸馏至完成缩聚反应。反应结束后,趁热迅速将产物溶解于一定体积的二氯甲烷中。将完全溶解的产物转移至烧杯中,加入3倍体积的预冷甲醇获得沉淀,即为产物;分离得到的纯化产物干燥至恒量,称量,标记待用。

称取适量上述合成的6种聚酯样品,置于聚四氟乙烯薄膜覆盖的模具中,放置在平板硫化机上,采用熔融热压法制成聚酯薄膜。首先预热5 min,手动多次排气,20 MPa保压3 min;将其于20 MPa冷压6 min。利用此方法制备厚度为0.3 mm的样品膜,分别裁成10 mm×10 mm×0.3 mm,20 mm×20 mm×0.3 mm及30 mm×10 mm×0.3 mm样条进行XRD,FT-IR及降解测试。

1.3　测试与表征

1.3.1　核磁共振分析:采用$CDCl_3$为溶剂,四甲基硅烷为内标。

1.3.2　红外分析:采用所制备的10 mm×10 mm×0.3 mm样条通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪对其进行红外分析。扫描次数32次,扫描范围为500~4000 cm^{-1}。

1.3.3　差示扫描量热分析:将5 mg左右样品在氮气流为50 mL/min的氛围中,以20 ℃/min的速率从−30 ℃升温至120 ℃,保温3 min后以10 ℃/min的速率降至−30 ℃;保温3 min后再以同样的速率升至120 ℃。

1.3.4　热重分析:氮气流速30 mL/min,升温速率10 ℃/min,将5 mg左右样品从室温升至600 ℃。

1.3.5　X射线衍射分析:以Cu Kα为射线源,测试温度25 ℃,步长5(°)/min,管压40 kV,管流200 mA,测试范围为5°~50°。

1.3.6　酶降解性能测试:按照文献[10]中报道的方法,计算失重率。

1.3.7　特性黏度:用二氯甲烷为溶剂溶解合成聚酯,按照文献[11]中公式,采用一点法求出特性黏度([η])。

2　结果与讨论

2.1　催化剂种类对相对分子质量的影响

不同催化剂合成的样品外观图见Fig.1。除未添加催化剂的样品呈明显棕色,其他样品颜色较为相似且相对较浅。催化剂的催化效率与反应完成时间成负相关,反应时间越短,产物被氧气氧化时间越短。因此,颜色越浅,说明催化剂催化效果越好。产物PPeAz特性黏度见Tab.1。采用不同催化剂反应时,得到的PPeAz相对黏度大小顺序依次为:钛酸异丙酯>钛酸正丁酯>对苯甲磺酸>异辛酸锡>氯化亚锡>

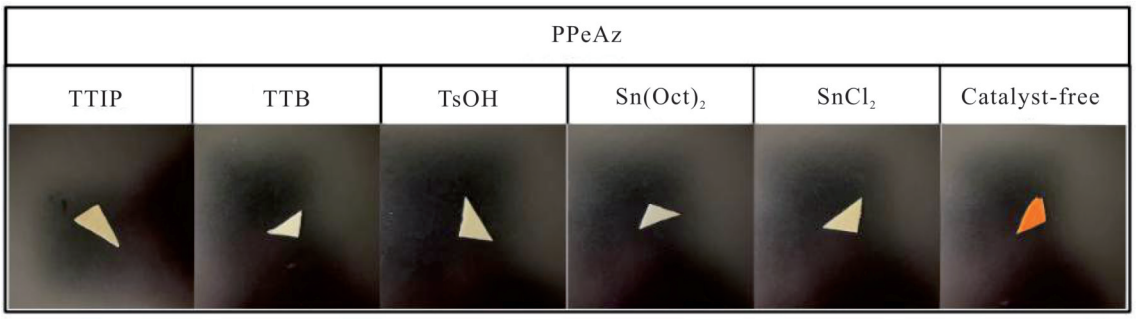


Fig. 1　Picture of PPeAz samples synthesized with different catalyst

Tab. 1 Effect of different catalyst on physical properties of PPeAz

Samples	Polymerization time/h	η/(dL·g^{-1})	Productivity /%	Sample color
TTIP	6	0.857	85.9	Buff
TBT	6	0.809	80.9	White
TsOH	7	0.806	83.4	Buff
$Sn(Oct)_2$	19	0.765	77.9	White
$SnCl_2$	27	0.755	75.7	Buff
Catalyst-free	27	0.657	73.1	Brownish

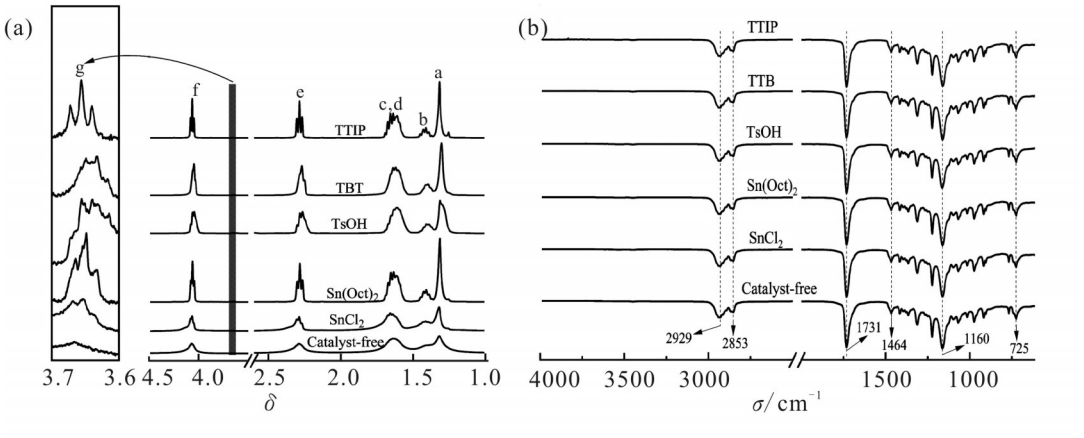


Fig. 2 (a) ^{1}H-NMR and (b) ATR-FTIR spectra of PPeAz

无催化剂。由钛酸异丙酯催化得到的PPeAz相对分子质量最高，产率最大，可能是因为其在酯化阶段具有较高的脱水效率，催化活性较高；而对苯甲磺酸和钛酸正丁酯在缩聚阶段有很好的催化活性，得到的PPeAz相对分子质量也较高，颜色浅。而由于氯化亚锡与异辛酸锡是疏水性催化剂，在酯化过程中产生的水不会影响其活性，所以得到的PPeAz相对分子质量相对较低。综合产率结果，钛酸异丙酯和钛酸正丁酯的催化效果较好。

2.2 催化剂种类对化学结构的影响

采用不同催化剂制备的PPeAz的核磁共振氢谱见Fig.2(a)。由Fig.2(a)可见，采用不同催化剂合成的聚酯结构基本一致[2]，没有观察到杂质峰，说明制备过程中无副反应发生。壬二酸(a，d，e)和戊二醇(f，c，b)中CH_2上H的化学位移分别出现在δ1.31 (a)，δ1.64 (d)，δ2.28 (e)和δ4.06 (f)，δ1.63 (c)，δ1.41 (b)，并且c与d处的质子峰有一部分重叠。1,9-壬二酸的α亚甲基(e)、β亚甲基(d)和1,5-戊二醇的α亚甲基(f)、β亚甲基(c)的质子峰，积分强度之比为1.01:0.99:0.98:1.02，说明1,9-AzA与1,5-PeDO反应完全，此时PPeAz结构中的二元酸与二元醇比例一致，产物无多余的1,5-PeDO。此外，与端羟基相连的CH_2上H的峰出现在δ3.64 (g)（三重峰）左右，其峰面积较小，在Fig.2(a)中做了放大处理，说明相对分子质量较高，也说明所得戊二醇脂肪族聚酯的特性粘数较高。综上所述，可以确定反应产物为目标产物聚壬二酸戊二醇酯。

Fig.2(b)为使用不同催化剂制备的聚壬二酸戊二醇酯的红外光谱图。如图所示，酯基中C=O伸缩振动吸收峰位于1731 cm^{-1}，酯键中C—O伸缩振动吸收峰位于1160 cm^{-1}处，且此处是聚酯的特征吸收峰。未观测到3500 cm^{-1}左右的端羟基吸收峰，说明所制备的聚酯相对分子质量均较高[12]。2929 cm^{-1}，2853 cm^{-1}和1466 cm^{-1}处的吸收峰分别是CH_2

的反对称伸缩振动、对称伸缩振动和弯曲振动，而724 cm^{-1}处的吸收峰是大于4个碳的长链烷烃中CH_2的平面摇摆振动峰。

2.3　催化剂种类对晶体结构的影响

6种聚壬二酸戊二醇酯的XRD图如Fig.3所示。其主要衍射角分别为21.5°，24.4°，30.3°，35.7°和41.3°。由文献报道可知[13]，前4个峰分别归属于(110)，(010)，(120)和(100)晶面。图中没有新的衍射峰出现，聚酯衍射峰的位置几乎没有随着催化剂种类的变化发生移动，这个结果表明，催化剂的加入没有改变聚酯的晶体结构。随着不同催化剂的引入，聚酯的衍射峰强度有所不同，这表明采用不同催化剂合成的聚酯的结晶度略有差别。TTIP，TTB，TsOH，$SnCl_2$，$Sn(Oct)_2$及无催化剂的结晶度分别为34.8%，36.8%，38.5%，37.3%，37.5%和40.4%。此外，晶粒大小通过德拜-谢乐公式$D=k\lambda/B\cos\theta$（k=0.89）计算可得，分别为22.91 nm，22.94 nm，25.33 nm，23.53 nm，23.24 nm和28.77 nm。Gigli等[14]研究证实，酶降解一般会先侵入聚合物的非结晶区，而后再作用于结晶区。所以非结晶部分越多，即结晶度越低的越容易降解[15,16]，进而证明2.1节中当相对分子质量较高时，链缠结增加阻碍分子运动，导致结晶度降低[17]，相对分子质量的大小与其结晶度呈反比。此外，结晶度还和链长有关，随着链长的增加，奇数-奇数聚酯的结晶性增加[2]。高分子链的对称性越好，结晶性越好。由此可见，聚酯的可降解性与结晶度(X_c)密切相关，(X_c)越高，聚酯降解的速率就越慢。

2.4　催化剂种类对热性能的影响

由Tab.2可知，聚酯的熔点分别是50.0 ℃，48.0 ℃，45.3 ℃，46.1 ℃，45.5 ℃和43.2 ℃，并且熔融峰比较尖锐。结晶峰温度(T_c)分别为29.9 ℃，30.5 ℃，28.8 ℃，28.0 ℃，25.9 ℃和23.2 ℃。所有样品中仅有1个结晶峰和1个熔融峰，表明聚酯没有表现出结晶分离，并且它们的热性质是较稳定的[18]。同时可以看出，采用TTIP和TTB催化而成的PPeAz熔点和结晶温度较高。

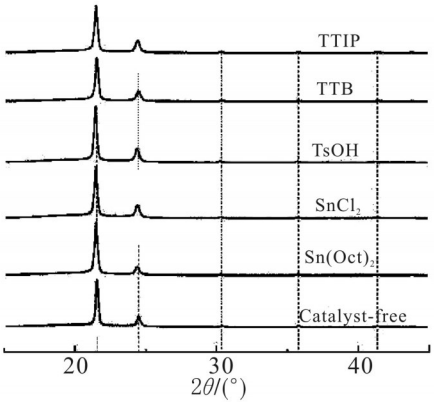


Fig. 3　XRD patterns of PPeAz

6种聚酯的初始热解温度(T_i)和最大分解速率温度(T_p)见Tab.2。6种聚酯的热分解反应均为一步分解。聚酯初始阶段（315~348 ℃）的热分解主要是由残余催化剂及其它小分子物质蒸发所致。在348~490 ℃时，聚酯分子的酯键发生随机断裂，分解速率加快。所有聚酯热分解温度均高于300 ℃，仅在315 ℃后，聚酯出现了较小的质量损失，这一现象可能与某些低聚物的存在有关。通过热稳定性比较，采用钛酸异丙酯或钛酸正丁酯催化合成的PPeAz热性能较其他聚酯更好。此外，虽然基于戊二醇的脂肪族聚酯的热稳定性略差于基于短链二元醇的脂肪

Tab. 2　Thermal properties of PPeAz synthesized with different catalyst

Catalyst	DSC results			TGA results	
	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	T_c/℃	T_i/℃	T_p/℃
TTIP	50.0	84.55	29.9	348.0	414.5
TTB	48.0	81.22	30.5	343.3	415.6
TsOH	45.3	83.57	28.8	340.6	412.7
$Sn(Oct)_2$	46.1	76.67	28.0	333.7	413.4
$SnCl_2$	45.5	77.62	25.9	329.4	412.2
Catalyst-free	43.2	73.42	23.2	325.7	412.5

族聚酯，但所得聚壬二酸戊二醇酯由于其熔点较低，具有较宽的热加工温度窗口[19]。6种聚酯的初始热解温度远高于其共聚合成过程的最高温度(合成实验中最高温度为235 ℃)，说明聚酯热性能良好，无热降解发生[20]。

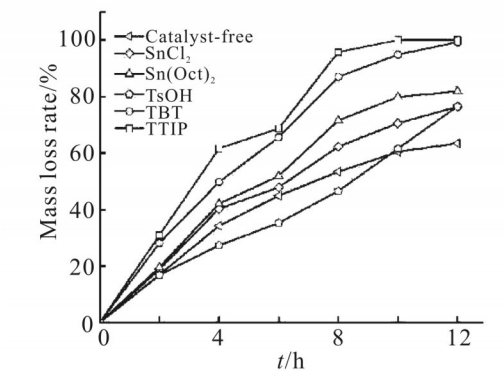


Fig. 4 Mass loss curves of PPeAz synthesized with different catalyst

2.5 催化剂种类对酶解的影响

Fig.4是6种聚壬二酸戊二醇酯薄膜的失重率随降解时间变化的曲线。酶降解6 h时，采用不同催化剂TTIP，TBT，TsOH，$SnCl_2$，$Sn(Oct)_2$和无催化剂合成的PPeAz的失重率分别为68.7%，65.6%，35.3%，51.9%，47.9%和44.9%。12 h后，6种聚酯的失重率分别为100%，99.3%，76.6%，81.9%，76.4%和63.5%。由TTIP催化而成的PPeAz样品的失重率在10 h时即达到100%。通过降解曲线的斜率可以看出，在0~4 h时，聚酯的斜率较高，说明此时降解速率较快；而8 h后降解速率都较慢，这与酶降解后期形成低分子量聚酯难以降解有关[21]。这是由于水解发生在聚合物的末端，从而产生水溶性低聚物，然后从薄膜表面去除[22]。上述6种聚酯完全降解所需时间顺序依次为：TTIP＜TBT＜$SnCl_2$＜TsOH＜$Sn(Oct)_2$＜无催化剂。结合上述DSC、XRD表征分析可知，T_m接近酶水解温度，X_c低，均有利于降解反应。

3 结论

本文在5种不同催化体系下，采用溶液缩聚法成功合成了奇数-奇数聚壬二酸戊二醇酯（PPeAz）。通过对其表征分析研究了不同催化条件下催化合成的聚壬二酸戊二醇酯的结构性能和降解性能间的差异。研究结果表明，催化剂的加入没有改变聚酯晶体结构。6种聚酯的初始热解温度远高于其共聚合成过程的最高温度（合成实验中最高温度为235 ℃），聚酯热性能良好。6种聚酯完全降解所需时间顺序依次为：TTIP＜TBT＜$SnCl_2$＜TsOH＜$Sn(Oct)_2$＜无催化剂。对酶水解来说，熔融温度越低，结晶度越低，酶水解越快。其中，钛酸异丙酯催化剂10 h即可完全降解，综合性能最好。为进一步开发低成本、生物基奇数-奇数脂肪族聚酯的特殊性能与潜在应用提供了实验依据和理论参考。

参考文献：

[1] Huang Q Y, Kimura S, Iwata T. Development of self-degradable aliphatic polyesters by embedding lipases via melt extrusion[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190: 109647

[2] 邵胜楠. 奇数-奇数脂肪族聚酯嵌段聚乳酸的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
Shao S N. The study on odd-odd aliphatic polyester block poly (lactic acid)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[3] Yu Y, Wei Z, Liu Y, *et al*. Effect of chain length of comonomeric diols on competition and miscibility of isodimorphism: a comparative study of poly (butylene glutarate- co- butylene azelate) and poly (octylene glutarate- co- octylene azelate) [J]. European Polymer Journal, 2018, 105: 274-285.

[4] 吴杰, 叶明, 东为富, 等. 聚丙二酸丙二醇酯增韧醋酸纤维素的性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 233-235.
Wu J, Ye M, Dong W F, *et al*. Studies on the cellulose acetate toughened with poly(propylene propanedioate)[J]. New Chemical Materials, 2017, 45(4): 233-235.

[5] Lu J, Wu L, Li B. High molecular weight polyesters derived from biobased 1,5- pentanediol and a variety of aliphatic diacids: synthesis, characterization, and thermo-mechanical properties[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 6159-6166.

[6] Zhou C F, Wei Z Y, Yu Y, *et al.* Biobased long-chain aliphatic polyesters of 1,12-dodecanedioic acid with a variety of diols: odd-even effect and mechanical properties[J]. Materials Today Communications, 2019, 19: 450-458.

[7] Savitha K S, Kumar M S, Jagadish R L. Stannous chloride redefined: a mild and an efficient catalyst system for poly (butylene succinate) (PBS) synthesis[J]. ChemistrySelect, 2023, 8: 1-5.

[8] Pan W J, Bai Z H, Su T T, *et al.* Enzymatic degradation of poly (butylene succinate) with different molecular weights by cutinase[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 111: 1040-1046.

[9] Hu X Y, Gao Z Y, Wang Z Y, *et al*. Enzymatic degradation of poly (butylene succinate) by cutinase cloned from Fusarium solani[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 134: 211-219.

[10] 杨锦, 宋力, 苏婷婷. 聚丁二酸-辛二酸丁二醇酯的合成与酶促降解性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(12): 131-136.
Yang J, Song L, Su T T. Synthesis and enzymatic degradation of polybutylene succinate- suberate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(12): 131-136.

[11] 边宇飞, 于佩潜, 孙峤昳, 等. 二水合氯化亚锡催化制备高分子量聚乙交酯[J]. 化学研究与应用, 2023, 35(2): 318-326.
Bian Y F, Yu P Q, Sun Q Y, *et al.* Achieving high molecular weight polyglycolide using stannous chloride dihydratecatalyst [J]. Chemical Research and Application, 2023, 35(2): 318-326.

[12] Liang Z C, Pan P J, Zhu B, *et al*. Crystalline phase of isomorphic poly(hexamethylene sebacate- co- hexamethylene adipate) copolyester: effects of comonomer composition and crystallization temperature[J]. Macromolecules, 2010, 43: 2925-2932.

[13] Magazzini L, Grilli S, Fenni S E, *et al*. The blending of poly (glycolic acid) with polycaprolactone and poly(l- lactide): promising combinations[J]. Polymers, 2021, 13: 2780.

[14] Gigli M, Govoni M, Lotti N, *et al.* Biocompatible multiblock aliphatic polyesters containing ether- linkages: influence of molecular architecture on solid- state properties and hydrolysis rate[J]. RSC Advances, 2014, 4: 32965-32976.

[15] Jing J, Song L, Su T T, *et al.* Effects of monomer composition on physical properties and enzymatic hydrolyzability of poly (butylene succinate- co- hexamethylene succinate)s[J]. Polymer Engineering and Science, 2021, 61: 379-387.

[16] 刘姝宁, 宋力, 苏婷婷. 聚丁二酸丁二醇酯和聚辛二酸丁二醇酯及聚(丁二酸-co-辛二酸丁二醇)共聚酯的酶促降解[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 66-73.
Liu S N, Song L, Su T T. Enzymatic hydrolysis of polybutylene succinate, polybutylene suberic acid and poly(butylene succinate- co- butylene suberate) [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 66-73.

[17] Tan L, Chen Y, Zhou W, *et al*. Novel poly(butylene succinate-co-lactic acid) copolyesters: synthesis, crystallization, and enzymatic degradation[J]. Polymer Degradation & Stability, 2010, 95: 1920-1927.

[18] 于洋. 生物基脂肪族共聚酯合成、共结晶与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
Yu Y. Synthesis, cocrystallization and properties of biobased aliphatic copolyesters[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2020.

[19] Reichvilser M M, Roessner F W, Klufers P. Synthesis and characterizations of degradable aliphatic- aromatic copolyesters from lactic acid, dimethyl terephthalate and diol: effects of diol type and monomer feed ratio[J]. Express Polymer Letters, 2010, 4: 415-422.

[20] 黄辰昊, 宋力, 苏婷婷, 等. 聚丁二酸-己二酸丁二醇酯的合成与表征[J]. 中国塑料, 2023, 37(5): 34-39.
Huang C H, Song L, Su T T, *et al*. Synthesis and characterizations of poly(butylene succinate-co-butylene adipate) [J]. China Plastics, 2023, 37(5): 34-39.

[21] 程嘉伟, 江国华. 聚乙醇酸/脂肪族聚酯复合材料的制备及其性能分析[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(3): 280-291.
Cheng J W, Jiang G H. Preparation of polyglycolic acid/aliphatic polyester composites and their property analysis[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2024, 51(3): 280-291.

[22] Bikiaris D N, Papageorgiou G Z, Achilias D S. Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 31-43.

Properties of Poly(Pentylene Glycol Azelate) Prepared with Different Catalytic System

Xinru Cheng, Wenbo Hao, Chenhao Huang, Tingting Su

(*School of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petrochemical Technology, Fushun 113001, China*)

ABSTRACT: Unlike conventional even-even polyesters, odd-odd polyesters generally have lower crystalline properties, good thermal properties and degradation properties. However, there are relatively few studies on the polymerisation reaction conditions of odd-odd polyesters. In the study, poly(pentylene glycol azelate) (PPeAz), an odd-odd aliphatic polyester, was synthesized by solution polycondensation using n-butyl titanate, isopropyl titanate, tin isooctanoate, anhydrous stannous chloride, and p-benzene methanesulfonic acid as catalysts, respectively. By comparing the effects of different catalytic system on the characteristic viscosity, chemical structure, crystal structure, thermal properties and enzymatic properties of PPeAz, efficient catalysts and PPeAz with the best overall performance were obtained, laying the foundation for the study of odd-odd aliphatic polyesters. The relative viscosities of PPeAz prepared with different catalyst were in the following order: titanium tetraisopropanolate > tetrabutyl titanate > p-toluenesulfonic acid > stannous octoate > tin(II) chloride > catalyst-free. The white PPeAz catalyzed with isopropyl titanate has the shortest polycondensation time of only 6 h, the highest yield, the largest characteristic viscosity of 0.857 dL/g, the lowest crystallinity, the highest melting temperature, the best thermal stability, the fastest enzyme degradation rate, and the degradation could be completed in 10 h.

Keywords: odd-odd aliphatic polyesters; catalysts; enzymolysis