

聚 β -羟基丁酸酯和聚 ϵ -己内酯的酯交换反应*

陈 成 费 宾 彭树文 庄宇钢 陈学思 董丽松** 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理和化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 以辛酸亚锡为催化剂,研究了聚 β -羟基丁酸酯(PHB)与聚 ϵ -己内酯(PCL)在液相条件下的酯交换反应.讨论了反应时间,反应温度和催化剂浓度对酯交换反应的影响.采用 ^{13}C -NMR, FTIR, DSC, WAXD 和 TGA 等方法对 PHB 和 PCL 共聚酯(PHB-co-PCL)的结构进行了表征,并对其结晶行为、晶体结构和热稳定性进行了研究.结果表明,通过酯交换反应,所得到的共聚酯为嵌段共聚物.提高反应温度和延长反应时间有利于酯交换反应的发生.随着酯交换量的增加,PHB-co-PCL 的结晶行为发生很大的变化.但是,PHB-co-PCL 晶体结构并没有因为 PCL 链段的引入而发生变化,而且它的热稳定性在空气气氛中略有提高.

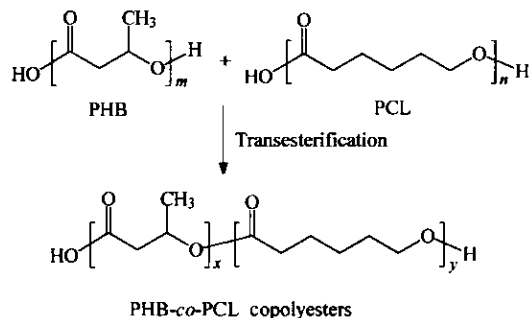
关键词 聚 β -羟基丁酸酯, 聚 ϵ -己内酯, 共聚酯, 酯交换

聚 β -羟基丁酸酯(PHB)作为生物合成的热塑性高分子材料,虽然在医学和环境科学上有较大的应用潜力,但是由于 PHB 的价格高、加工窗口窄、脆性严重等因素,严重地限制了 PHB 的开发应用^[1,2].目前已经尝试了多种解决办法,最有效的方法之一是采用生物合成的方法获得共聚物,如 P(HB-HV),但由于生物合成的复杂性研究进展不大.此外,采用与合成高分子共混的方法,虽然能很好地解决上述问题,但是,就其材料总体来说已经不是完全生物降解材料,严重地削弱了 PHB 的生物降解优势^[3,4].根据文献报道和我们的前期工作^[5,6],我们认为要想十分有效地解决 PHB 的缺点就应该从 PHB 本身的分子结构入手,通过 PHB 的分子设计来改变其形态结构,从而使 PHB 在性能方面有所变化.本工作选择了将 PHB 和能够生物降解的合成高分子,如聚 ϵ -己内酯(PCL),进行酯交换获得嵌段聚合物,通过控制嵌段聚合物的结构和含量来实现对 PHB 改性(反应式 1).由于 PCL 也是一种生物相容性很好的脂肪族聚酯,同时它又具有优良的药物透过性^[7],选择 PCL 与 PHB 进行酯交换不仅能够保持 PHB 自身的特性,而且可能赋予材料新的性能.

1 实验部分

1.1 原料

PHB 由中国科学院微生物所(北京)提供.采用粘度法测得其分子量(M_w)为 7.31×10^5 ^[8]. PCL



Scheme 1 The chemical structure of PHB, PCL and PHB-co-PCL copolyesters

自制. GPC 测得 PCL 的分子量为 $M_n = 4.89 \times 10^4$, $M_w = 9.93 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.02$. 辛酸亚锡 [$\text{Sn}(\text{Oct})_2$], Aldrich 公司商品. 氯苯, 分析纯, 北京化工厂产品. 使用前蒸馏干燥.

1.2 酯交换反应

由于 PHB 在熔点温度附近或在较高温度持续一段时间,就会产生严重的降解^[9], PHB 和 PCL 的酯交换反应不宜采用熔融法. 采用液相法实现 PHB 和 PCL 的酯交换反应可能更为适合.

将 5/5(g/g) 的 PHB 和 PCL 放入装有氯苯的三口瓶中, N_2 保护, 磁力搅拌, 油浴加热, 直至 PHB 和 PCL 全部溶解, 在设定的反应温度下加入一定量的催化剂 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 至所需时间停止反应. 体系稍冷却后, 将反应液倒入过量的丙酮中. 丙酮是 PHB 的沉淀剂, 又是 PCL 的良溶剂. 快速搅拌后

过滤,将所得固态物干燥后重新溶于氯仿,再在丙酮中沉淀,反复几次,以除去未反应的 PCL 及催化剂,最后将产物移入真空烘箱中(40℃)左右干燥至恒重.

1.3 测试方法

1.3.1 ¹³C-NMR 测试 采用 Unity-400 NMR 傅利叶变换核磁共振仪表征酯交换产物的分子结构,参比物为 TMS,溶剂 CDCl₃.

1.3.2 FTIR 测试 采用 Bio-Rad FTS-7 型傅利叶变换红外光谱分析仪进行测定.KBr 涂片制样.

1.3.3 特性粘度的测试 以氯仿为溶剂,在(30±0.1)℃的条件下用乌氏粘度计测量样品的特性粘度.

1.3.4 DSC 的测试 采用 Perkin-Elmer 7 型示差扫描量热仪.样品用量约 10 mg.测试过程为:样品直接以 10 K/min 的升温速率由 -30℃ 加热至 190℃(第一次升温),恒温 2 min,淬火至 -30℃;淬火后的样品以 10 K/min 的升温速率再加热到 190℃(第二次升温);在 190℃ 恒温 2 min 后,样品再以 10 K/min 的速率冷却到 -30℃(等速降温).最后样品以 10 K/min 的升温速率再加热到 190℃(第三次升温).

1.3.5 TGA 的测试 热失重实验在 Perkin-Elmer TGA7 热分析仪上进行.样品用量为 10 mg 左右,升温速率 20 K/min,温度范围 25 ~ 600℃.

1.3.6 广角 X-射线衍射(WAXD) 采用 Philips PW1700 型自动粉末 X-ray 衍射仪.Cu 靶,Ni 片滤波,λ = 0.154 nm,电压 30 kV,电流 20 mA.样品经液氮冷却后粉碎,在室温条件下放置一周,使样品结晶完全.

2 结果和讨论

2.1 产物的结构表征

如实验部分所述,丙酮是 PCL 的良溶剂,而 PHB 和 PHB-co-PCL 共聚酯在丙酮中却不溶解,即使分子量较低的 PHB 和 PHB-co-PCL 共聚酯也要在丙酮中沉淀出来.因此,通过反应产物在丙酮中的反复数次沉淀,就能够将 PHB-co-PCL 和没有反应的 PCL 完全分离开来.处理过的产物中所包含的 PCL 都可以认为是酯交换反应的结果.

判断一个聚合物是嵌段共聚物还是两种均聚物的共混物有许多方法,¹³C-NMR 无疑是最有效的一种.PHB 酯交换产物的¹³C-NMR 测试结果如图 1 所示.由图可见,除 PHB 本身四个较强的主峰外,还有 PCL 的 6 个较弱的峰出现.可见 PCL 与 PHB 发生了酯交换反应.由于在¹³C-NMR 谱图中所检测到的 PCL 可以认为都是酯交换到 PHB 大分子链上的,所以 PCL 在 PHB 中的含量也可以通过¹³C-NMR 谱图中 PCL 峰的积分来求得.所得结果列于表 1.

Table 1 Copolyester reaction of PHB with PCL in liquid phase catalysed by stannous octate

Sample	Temperature (℃)	Time (h)	Sn(Oct) ₂ content (%)	Yield (%)	[η] (dL/g)	PCL content (mol%)
PHB/PCL100	100	26	2	46	0.53	0.86
	100	46		35	0.45	1.02
	100	72		27	0.36	1.49
	100	98		18	0.36	1.68
	100	146		14	0.37	2.06
PHB/PCL120	120	24	2	43	0.43	1.61
	120	48		31	0.34	2.26
	120	78		25	0.29	2.80
	120	96		19	0.25	3.46
PHB/PCL130	130	24	2	38	0.36	2.72
	130	49		31	0.33	3.30
	130	71		22	0.26	3.51
	130	130		11	0.22	-
PHB/PCL	120	78	1	32	0.38	1.26
	120	78	5	14	0.26	3.28
	120	78	10	6	0.20	3.58
	120	78	20	-	-	-

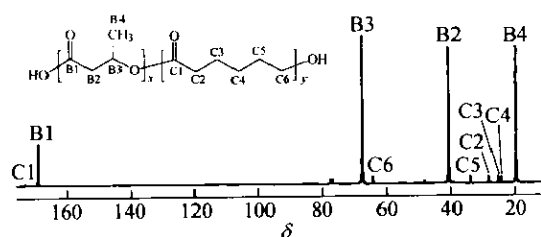


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of PHB-co-PCL copolyesters

为了进一步证实酯交换反应的发生,共聚酯的红外光谱可以作为对 ^{13}C -NMR 结果的进一步补充. PHB, PCL 和 PHB-co-PCL 共聚酯的红外光谱示于图 2. 在图 2 中, PHB 的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰的吸收频率在 1726 cm^{-1} , 而 PCL 的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰出现在 1732 和 1738 cm^{-1} . 从图 2(c) 中可以看出, PHB-co-PCL 共聚酯的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰中分别有两个非常接近的 PHB 和 PCL 的羰基特征峰存在, 这表明 PCL 的一部分链段已经嵌入到 PHB 中.

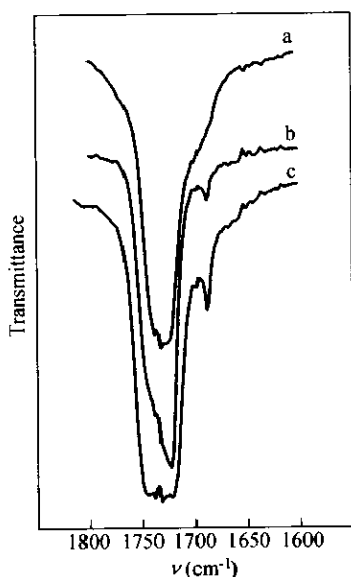


Fig. 2 FTIR spectra of PHB, PCL and PHB-co-PCL copolyesters

a) PCL; b) PHB; c) PHB-co-PCL copolyesters

2.2 反应条件对酯交换反应的影响

表 1 列出了重量比为 5/5 的 PHB 和 PCL 分别在 100 、 120 、 130°C , 不同反应时间和催化剂浓度下所得到的 PHB-co-PCL 共聚酯的产率, 特性粘度和共聚酯中 PCL 的含量. 当反应温度一定时, 随着反应时间的延长, 共聚酯的产率逐渐下降, 特性粘度降低, 但是 PCL 的含量却逐渐增加. 这表明

在酯交换的反应过程中伴随着 PHB 的降解. 时间越长, PHB 和 PCL 的降解程度越严重. 这是因为发生酯交换的同时, 也必然有分子内“回咬”而产生降解^[10]. 提高反应温度, 其效果与延长反应时间相同. 由于酯交换反应在液相中进行, 因此催化剂的使用对反应的影响非常重要. 为了考察催化剂的作用, 固定反应温度在 120°C 和反应时间 78 h , 改变催化剂浓度. 结果表明, 催化剂浓度提高, 共聚酯的产率和绝对粘度急剧下降. 当催化剂的浓度为 1% 时, 共聚酯的产率为 32% , 随着催化剂浓度的增加, 共聚酯的产率迅速下降. 而 PCL 含量的变化仅在 $1.26\% \sim 3.58\%$ 的范围内变化.

2.3 PHB-co-PCL 的链结构分析

在核磁共振谱图中 $\text{C}=\text{O}$ 基团对区别嵌段共聚物和无规共聚物, 以及共聚物的链段分析是最敏感的. 因此从 PHB-co-PCL 共聚酯的 ^{13}C -NMR 谱图可以进一步分析它的序列分布. 从化学位移为 $168 \sim 174$ 的精细结构来看 (图 3), 在 $\text{C}=\text{O}$ 化学位移的范围内存在三个峰. 一个是 PHB 的特征峰, 其化学位移是 168.9 , 另一个为 PHB 和 PCL 酯交换反应的特征峰, 它的化学位移为 171.2 . 随着酯交换程度的增强, 该峰的强度增加. 而 PCL 链段的 $\text{C}=\text{O}$ 峰出现在化学位移为 173.3 的位置上.

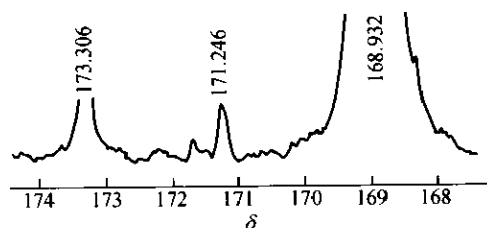


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectrum of PHB-co-PCL copolyesters in the region of $\delta = 168 \sim 174$

从上面的讨论中, PHB-co-PCL 共聚酯的序列分布可以从核磁共振谱图中各峰的相对面积来进行计算^[11]. 在共聚酯中, 交叉的两单元组序列 BL 的质量分数 f_{BL} 和 3 种两单元组序列的积分强度 I_{BB} 、 I_{BL} 和 I_{LL} 的关系可由下式表示:

$$f_{\text{BL}} = I_{\text{BL}} / (I_{\text{BB}} + I_{\text{BL}} + I_{\text{LL}}) \quad (1)$$

f_{BL} 本身就是一种酯交换的量度. 在共聚酯链中从链的一端至另一端发现 PHB 以 PCL 为邻的几率为:

$$P_{\text{BL}} = I_{\text{BL}} / (2I_{\text{BB}} + I_{\text{LL}}) \quad (2)$$

类似的发现 PCL 以 PHB 为邻的几率为:

$$P_{LB} = I_{BL}/(I_{BB} + 2I_{LL}) \quad (3)$$
共聚酯中 PHB 和 PCL 的链段的数均序列长度可表示为:

$$L_{n\text{ PHB}} = 1/P_{BL} = (2I_{BB} + I_{LL})/I_{BL} \quad (4)$$

$$L_{n\text{ PCL}} = 1/P_{LB} = (I_{BB} + 2I_{LL})/I_{BL} \quad (5)$$

无规度 RD 可表示为:

$$RD = P_{BL} + P_{LB} \quad (6)$$

对于无规共聚物 $RD = 1$, 交替共聚物 $RD = 2$, 对于嵌段共聚物 $RD \approx 0$.

我们对在 120℃ 下反应得到的 PCL 含量为 1.61%, 2.80% 和 3.46% 的样品进了详细的分析,

其结果列于表 2. 对于共聚物而言, 它的链段数均序列长度应在 1 与无穷大之间. 当序列长度为 1 时, 表明它是交替共聚物; 而序列长度为无穷大则说明它是单一的均聚物. 在表 2 中, PHB 和 PCL 链段的数均序列长度随着酯交换的量的增加而减少, 说明随着反应的深入, 共聚酯由原来的“嵌段”向“无规”逐渐发展. 但是 PHB 链段减少的速度远远大于 PCL. 当 PCL 含量为 1.61% 时, PHB 的链段长度是 1966; 而 PCL 含量增加到 3.46% 时, PHB 的链段长度已降低到 387, 为原来的 1/5. 因此在该实验条件下, 很难得到无规共聚酯.

Table 2 Sequence distribution and degree of randomness of PHB-co-PCL copolyesters *

Sample	Fraction of dyads			Mole fraction of diester		Probability of finding unit		Average block length		RD
	f_{BB}	$f_{BL} + f_{LB}$	f_{LL}	P_B	P_C	P_{BC}	P_{CB}	$L_{n\text{ PHB}}$	$L_{n\text{ PCL}}$	
PHB	1	0	0	1	0					
PHB-co-PCL1	0.983	0.001	0.016	0.983	0.017	0.001	0.029	1966	34	0.03
PHB-co-PCL2	0.968	0.004	0.028	0.970	0.030	0.002	0.067	485.0	15.0	0.069
PHB-co-PCL3	0.967	0.005	0.028	0.969	0.031	0.002	0.081	387.6	12.4	0.083
PCL	0	0	1	0	1					

* PHB-co-PCL1: PCL content is 1.61%; PHB-co-PCL2: PCL content is 2.80%; PHB-co-PCL3: PCL content is 3.46% .

由上可知, RD 的大小可以在一定意义上表示酯交换的程度. 在 120℃, 随着反应时间的增加, 共聚酯的 RD 逐渐增加, 但是它的变化幅度不大, 并且 $RD \ll 1$, 而接近于 0. 因此在该反应条件下, 所得到的共聚酯为嵌段共聚物.

2.4 PHB-co-PCL 的结晶行为

图 4 给出了 PHB, PCL 和 PCL 含量不同的 PHB-co-PCL 在第二次升温过程的 DSC 曲线. 由图可见, PHB 的冷结晶峰和熔融峰较宽; 而共聚酯中 PHB 链段的冷结晶峰和熔融峰明显变窄, 并且都向低温侧发生了移动. 由于在共聚酯中 PCL 的含量较低, 因此在 DSC 曲线中没有表现出 PCL 的熔融峰.

表 3 显示了在第二次升温过程中 PHB 和 PCL 的含量不同的 PHB-co-PCL 的玻璃化转变温度 (T_g), 冷结晶温度 (T_{cc}) 和熔点 (T_m) 的关系. PHB 的 T_g 为 2.5℃, 而 PHB-co-PCL 的 T_g 明显降低, 并且随着 PCL 的含量增加而逐渐降低. 当 PCL 的含量达到 3.46% 时, T_g 降低到 -2.7℃ 左右. 通过酯交换反应, 分子链柔性更大的 PCL 链段被引入到 PHB 分子链中, 分子链的活动性提高使得 T_g 下降, PCL 链段起到了内增塑的作用.

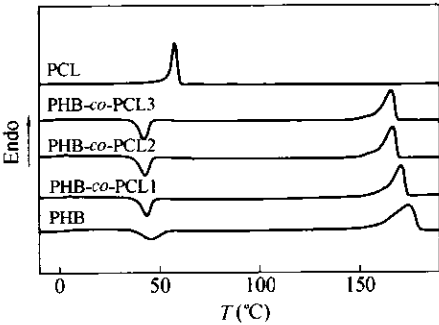


Fig. 4 DSC curves of melt quenched PHB, PCL and various PHB-co-PCL copolyesters

Table 3 DSC results of PHB and PHB-co-PCL copolyesters

Sample	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PHB	2.5	46.6	37.4	173	83.6
PHB-co-PCL1	1.4	43.5	31.8	171	81.8
PHB-co-PCL2	-1.0	42.8	35.3	167	81.8
PHB-co-PCL3	-2.7	42.3	37.9	166	82.7

聚合物的冷结晶是结晶高聚物从玻璃态升高温度而进行结晶的过程. 因此, 聚合物的冷结晶温度是与高分子链的柔性密切相关. 其主要表现为体系的冷结晶温度随着分子链柔性的变化情况与 T_g 的改变基本上相互平行. 但是在 PHB-co-PCL 的体系中, PHB-co-PCL 的冷结晶温度的变化表现

出特殊性.与 PHB 相比,PHB-co-PCL 的冷结晶温度明显降低,但是随着 PCL 含量的增加,PHB-co-PCL 的冷结晶温度下降幅度不大(见表 3),而它的 T_g 却连续显著降低.这种冷结晶温度的变化情况也在高聚物共混体系中出现过^[12].此外,从表 3 中可见,PHB-co-PCL 的在冷结晶过程的热焓明显降低.但是,随着 PCL 含量的增加又逐渐增加.

高聚物的熔点与它自身的链结构密切相关.从表 3 中也可以看到随着 PCL 含量的增加,共聚酯的熔点明显降低.这是由于在酯交换反应后 PHB-co-PCL 分子链空间立构规整性遭到了破坏,其结果必然是导致 PHB 的结晶能力下降,使得共聚酯形成的结晶不够完善,并且随着 PCL 含量的增加而变得严重.在 DSC 升温过程中,结晶越不完善的晶体,越容易在较低的温度下熔融,导致熔点向低温移动.而 PHB-co-PCL 的在熔融过程的热焓基本保持不变.

图 5 是样品在等速降温过程的 DSC 曲线.共聚酯的结晶温度(T_c)明显比 PHB 低,并且 PCL 的含量越多,共聚酯的 T_c 越低,当 PCL 含量为 3.46% 时,共聚酯的 T_c 下降近 24℃,这说明 PHB-co-PCL 的结晶性能明显低于 PHB.其原因也是共聚酯的分子链规整性下降,从而导致 3PHB-co-PCL 的结晶能力降低.

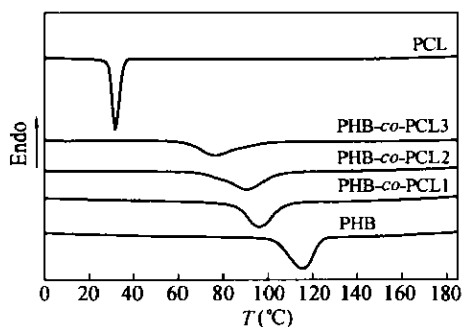


Fig.5 DSC curves of PHB, PCL and various PHB-co-PCL copolyesters cooled at 10 K/min

图 6 给出了试样经等速降温后再次升温的 DSC 曲线.与 PHB 的熔融行为完全不同的是 PHB-co-PCL 的熔融表现为双峰,并且双峰均随着 PCL 含量的增加向低温方向移动,低温侧峰的强度和高温侧的峰相比在逐渐减弱,而后者的强度在不断地增强.首先需要指出的是这种双峰行为不是 PHB-co-PCL 形成了多晶型结构,WAXD 的实验结果已证明了这一点(见图 7).这种双峰行为是共

聚酯分子链结构发生变化影响到 PHB 的结晶过程而产生的结果.由于纯 PHB 在等速降温过程中可以形成较好的结晶,因此在升温过程中只表现出一个熔融峰.而 PHB-co-PCL 的结晶能力是随着 PCL 含量的增加而下降,PCL 含量越高,共聚酯在等速降温过程中所形成的晶体越不完善.在升温过程中,这些不完善的晶体会发生熔融重结晶,形成较完善的晶体,随后在较高的温度下熔融.因此在共聚酯的 DSC 曲线低温侧的熔融峰对应于样品在等速降温过程中所形成的较稳定的晶体的熔融,它的峰会随共聚酯酯交换量的增加向低温方向移动.高温侧的熔融峰是重结晶形成晶体的熔融行为,它的峰面积随着重结晶数量的增加而增大.

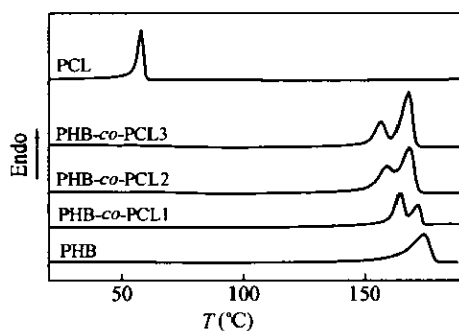


Fig.6 DSC curves recorded during the third heating run of PHB, PCL and PHB-co-PCL copolyesters

为了进一步研究 PHB-co-PCL 的结晶行为,WAXD 被用来研究它的晶体结构.从 WAXD 谱图(图 7)可以看出,在 PHB-co-PCL 的衍射峰中没有出现 PCL 的衍射峰,并且共聚酯的衍射峰与 PHB 衍射峰的位置基本保持不变,这表明共聚酯的晶体结构和 PHB 一致,共聚酯中的 PHB 没有和 PCL 形成共晶.在 PHB-co-PCL 结晶堆积时,PCL 链段

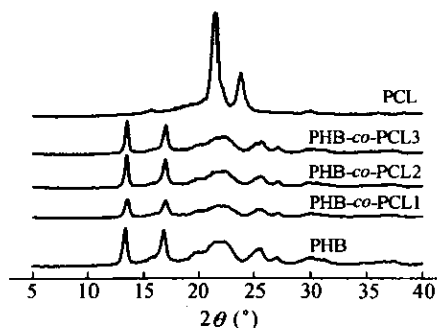


Fig.7 WAXD profiles of PHB, PCL and PHB-co-PCL copolyesters

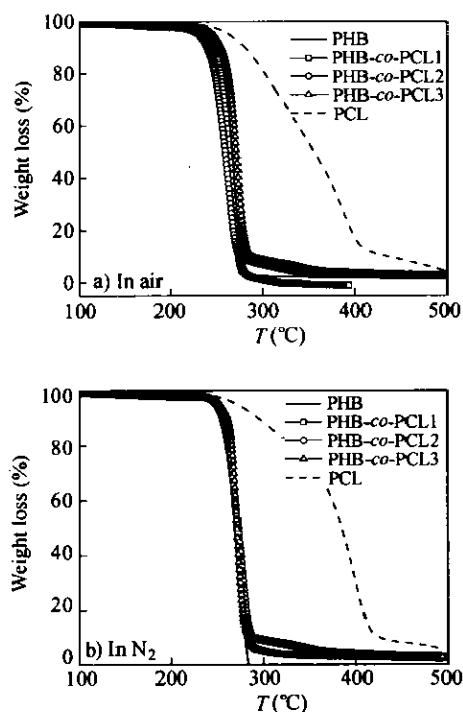


Fig. 8 TGA curves of PHB, PCL and PHB-co-PCL copolyesters

a) In air; b) In nitrogen

被排斥出晶格,共聚酯的晶体结构并没有因为 PCL 链段的引入而发生变化.但是,共聚酯的衍射峰强度明显下降,表明共聚酯的结晶规整性在下降.这和 DSC 的测试结果相一致.

2.5 PHB-co-PCL 的热稳定性

PHB, PCL 和 PHB-co-PCL 样品分别在空气和氮气气氛中的热失重曲线示于图 8.由图 8 可见, PCL 的热稳定性高于 PHB 和共聚酯.在空气中, PHB, PHB-co-PCL1, PHB-co-PCL2 和 PHB-co-PCL3 样品的热分解温度分别为 247°C、253°C、250°C 和 261°C.与 PHB 相比,PHB-co-PCL 的热分解温度略有提高.而在氮气气氛中,共聚酯与 PHB 的热分解温度基本没有差别.此外,对比共聚酯和 PHB 在空气和氮气气氛中的热稳定性,可见在氮气中共聚酯和 PHB 的热分解温度高,即氧气可以促进它们的分解.

REFERENCES

- 1 Doi Y. Microbial Polyester. New York: VCH Publisher, 1990. 1 ~ 5
- 2 Zhang Lianlai (张连来), Deng Xianmo (邓先模). Polymer Bulletin (高分子通报), 1994, (1): 1 ~ 8
- 3 Sharma R, Ray A R. J M S-Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35(2): 327 ~ 359
- 4 Xing P X, An Y X, Chen C. Chinese Journal of Materials Research, 1999, 13(5): 449 ~ 457
- 5 Xing P X, Dong L S, An Y X, Feng Z L. Macromolecules, 1997, 30: 2726 ~ 2733
- 6 Xing P X, Ai Xin, Dong L S, Feng Z L. Macromolecules, 1998, 31: 6898 ~ 6907
- 7 Brode G L, Koleske J V. J Macromol Sci-Chem, 1972, A6(6): 1109 ~ 1144
- 8 Akita S, Einaga Y, Miyaki Y. Macromolecules, 1976, 9: 774 ~ 781
- 9 Doi Y. Microbial Polyester. New York: VCH Publisher, 1990. 125 ~ 129
- 10 Kricheldorf H R, Kreiser I. J Macromol Sci-Chem, 1987, A24(11): 1345 ~ 1356
- 11 Yamadera R, Murano N. J Polym Sci, 1967, 5: 2259 ~ 2266
- 12 Zhang L, Deng X, Huang Z. Polymer, 1997, 38(21): 5379 ~ 5386

STUDY ON THE TRANSESTERIFICATION OF POLY(β -HYDROXYBUTYRATE) AND POLY(ϵ -CAPROLACTONE)

CHEN Cheng, FEI Bin, PENG Shuwen, ZHUANG Yugang, CHEN Xuesi, DONG Lisong, FENG Zhiliu

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,*

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The transesterification of poly(β -hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) was carried out by using stannous octoate as catalyzer in liquid phase. The effects of reaction conditions on the transesterification, including reaction temperature, reaction time and catalyzer content, were investigated. The sequence distribution, crystallization behavior and thermal stability of PHB-co-PCL copolyesters were studied by ^{13}C -NMR, FTIR, DSC, WAXD and TGA. The results showed that the transesterification of PHB with PCL was confirmed to produce a block copolymer, and enhancing reaction temperature and increasing reaction time were advantageous to the transesterification. With the increase in PCL content in the block copolymer, the crystallization behavior of PHB-co-PCL copolyesters changed evidently. On the other hand, the introduction of PCL segment into PHB chains did not change its crystalline structure; moreover, thermal stability of PHB-co-PCL copolyesters was a little improved in air, comparing with that of pure PHB.

Key words Poly(β -hydroxybutyrate), Poly(ϵ -caprolactone), Copolyesters, Transesterification