

结晶/无定形 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的合成及热稳定性表征*

相恒学 王世超 闻晓霜 周 哲 朱美芳**

(纤维材料改性国家重点实验室 东华大学材料科学与工程学院 上海 201620)

摘 要 以生物质聚酯聚(3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基戊酸酯)(PHBV)为结晶组分、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为无定形组分,通过原子转移自由基聚合法(ATRP)制备了 ABA 型结晶/无定形三嵌段共聚物. 采用凝胶色谱法(GPC)、傅里叶红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征了三嵌段共聚物的分子量及其分子量分布和化学结构;使用热失重分析仪(TG)测试了三嵌段共聚物的热稳定性,并通过 Horowitz-Metzger 法计算了嵌段共聚物的降解表观活化能. 研究表明,三嵌段共聚物的最大转化产率为 92.39%;当单体与大分子引发剂的比例为 8:1 时,三嵌段共聚物的 T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{\max}$ 温度分别提高 25 K、15 K 和 40 K,三嵌段共聚物降解表观活化能 E_a 可由纯 PHBV 的 428.25 kJ·mol⁻¹ 降低至 169.83 kJ·mol⁻¹.

关键词 结晶/无定形, PHBV, PMMA, 三嵌段共聚物, 热降解动力学, ATRP

生物聚酯(聚羟基脂肪酸酯,PHA)是一类由多糖植物经微生物发酵合成的非石油基聚酯材料,其资源可再生、生物可降解,代表产物有聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)均聚物和(3-羟基丁酸酯-*co*-3-羟基戊酸酯)(PHBV)共聚物,PHA 具有良好的生物相容性、生物可降解性和塑料的热加工性能,组成结构多样性,可以完全生物降解进入自然界的生态循环,在生物医用材料和生物可降解包装材料等领域成为活跃的研究热点. 然而,PHBV 的热稳定性差,熔融加工窗口窄,特别是球晶大,结晶度高,性脆等缺陷,极大地限制了其应用^[1]. 目前 PHBV 作为一种结晶度大于 50% 的脆性高分子材料,难以实用化而替代现有合成高分子材料. 因此对生物质高分子材料进行可控设计,获得化学结构和凝聚态结构可调的新型高分子材料是本领域的研究热点与难点.

嵌段共聚是设计聚合物分子链结构的一种直接而有效的方法^[2-4],聚(3-羟基辛酸酯)(PHO)^[5]、聚乙二醇(PEG)^[6]、聚丙二醇(PPG)^[7]、聚(ε-己内酯)(PCL)^[8,9]、聚丙交酯(PLA)^[10]、聚氨酯(PU)^[11]和聚异丙基丙烯酸酰胺

(PNIPAm)^[12]等已被前人引入 PHB 或 PHBV 分子链,合成了不同分子链结构的 PHB 或 PHBV 基嵌段共聚物,PHB 和 PHBV 的力学性能和生物性能得到较大的改善. 本课题组也研究了结晶/结晶嵌段共聚物中 PCL、PEG 对 PHBV 结晶行为及热性能影响^[13-15].

目前,PHBV 基嵌段共聚物的设计多局限于双结晶嵌段共聚,缺乏从分子水平和多尺度角度对其聚集态结构与性能间关系的系统研究,以及外场作用下不同分子结构、聚集态结构对其性能产生的影响及变化规律的深度认识,因此还无法实现对生物聚酯 PHBV 加工和力学性能的调控,极大地限制了其实际应用. 本文从合成的角度,构筑一种 ABA 型的三嵌段共聚物,通过引入无定形组分 PMMA,提高嵌段聚合物的玻璃化转变温度,减少 PHBV 组分的二次结晶现象,同时提高嵌段聚合物的热稳定性.

以 PHBV 大分子单体(PHBV-diol)为原料,通过端基改性获得大分子引发剂(PHBV-diBr);再以甲基丙烯酸甲酯(MMA)为单体可控合成不同嵌段长度的 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚

* 2013-04-24 收稿, 2013-08-06 修稿; 国家杰出青年科学基金(基金号 50925312)、长江学者和创新团队发展计划(项目号 T2011079, IRT1221)、高等学校博士点基金(基金号 20100075110007)、上海市自然科学基金(基金号 13ZR1401700)和中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 CUSF-DH-D-2013007)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zhumf@dhuf.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13147

物.通过 DSC 与 TG 考察 PMMA 链段长度对嵌段共聚物热性能、热稳定性的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

PHBV ($M_n = 115900$, $PDI = 2.30$, HV 含量 = 1.09%, 宁波天安生物材料公司); 甲基丙烯酸甲酯 (MMA), 使用前经碱性氧化铝过柱去除阻聚剂 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 溴化亚铜, 使用前按文献[16]进行提纯 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 2-溴代异丁酰溴 (J&K Chemical, 98%); 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA) (J&K Chemical, 98%); 二乙二醇二甲基醚、乙二醇、二月桂酸二丁基锡、三乙胺、三氯甲烷、1,4-二氧六环及乙醚 (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 大分子单体 PHBV-diol 按照文献方法在本实验室合成 ($M_n = 2100$, $PDI = 1.44$)^[17, 18].

1.2 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的制备

1.2.1 大分子引发剂 PHBV-diBr 的制备

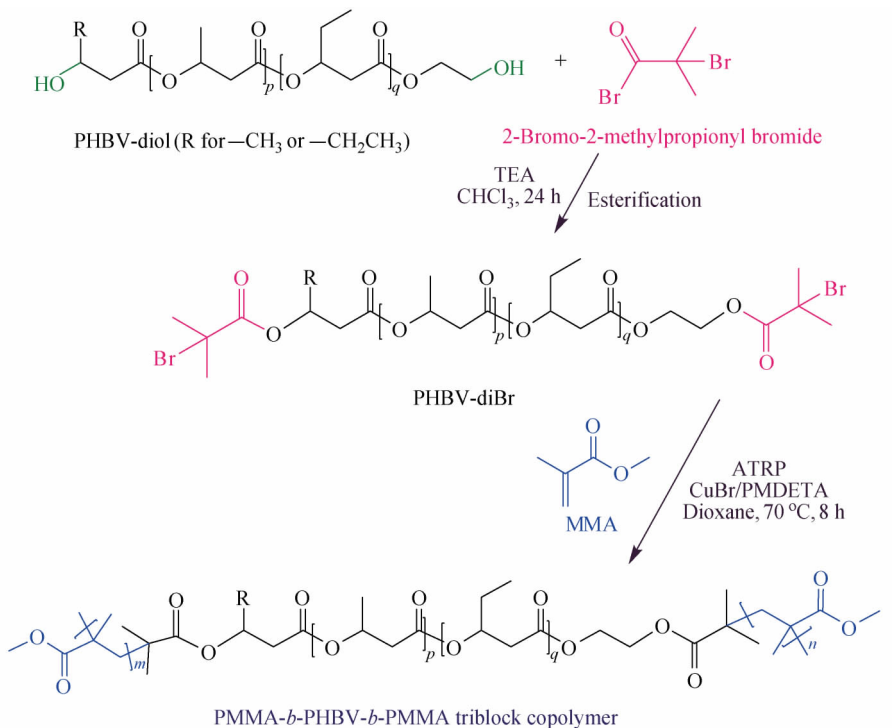
在三口烧瓶中加入大分子单体 PHBV-diol (10.50 g, 5.0 mmol), 三氯甲烷 (51.74 mL, 650 mmol), 在冰浴下, 加入三乙胺 (0.51 mL, 3.67

mmol), 2-溴代异丁酰溴 (1.36 mL, 11.0 mmol), 升温至室温, 氮气保护下回流 24 h. 将溶液过滤去除三乙胺盐酸盐, 减压蒸馏去除大部分溶剂, 采用 NaHCO_3 饱和溶液洗涤去除未反应单体, 过滤后溶液采用冰乙醚沉淀, 获得大分子引发剂 PHBV-diBr (酯化率 = 82.17%), 40 °C 下真空干燥 24 h.

1.2.2 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的制备

氮气保护下, 在反应茄瓶中依次加入 1,4-二氧六环 (5 mL), PHBV-diBr (2.43 g, 0.85 mmol), MMA (分别为 0.18 mL, 1.70 mmol; 0.36 mL, 3.40 mmol; 0.72 mL, 6.80 mmol; 0.90 mL, 8.50 mmol; 1.80 mL, 17.00 mmol; 3.61 mL, 34.00 mmol; 7.21 mL, 68.00 mmol; 10.82 mL, 102.00 mmol; 14.43 mL, 136.00 mmol; 21.64 mL, 204.00 mmol), PMDETA (0.39 mL, 1.87 mmol), 溴化亚铜 (0.27 g, 1.87 mmol), 充分混合均匀, 升温至 70 °C 反应 8 h 后, 采用液氮淬灭反应. 在反应瓶中加入 1,4-二氧六环 (15 mL) 稀释反应产物, 利用 100 目的中性氧化铝柱子去除引发剂溴化亚铜及催化体系, 减压蒸馏浓缩溶液后, 利用冰乙醚沉淀产物, 获得三嵌段共聚物 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA.

具体合成路线如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of the PHBV-diBr macroinitiators and the PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymers

1.3 分析与表征

利用美国 Waters 公司的凝胶色谱仪测试了试样的分子量及其分布,其化学结构采用美国的 Thermo Nicolet 8700 型傅里叶红外光谱仪和瑞士的 Bruker Avance 400 型液体核磁共振波谱仪测定. FTIR 利用溴化钾压片法在室温下测定,扫描波数范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数 64 次,分辨率为 2 cm^{-1} .

试样的热性能参数由美国 TA 公司的 Q20 常温室差扫描量热仪测定. 将约 10 mg 的样品在氮气气氛下从 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热到 $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 2 min 消除热历史后,降温至 $-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$,然后再次升温至 $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$,整个测试过程的升降温速率均为 10 K/min ^[19]. 热性能分析的参数从第一次降温与第二次升温的曲线得到. 其中,嵌段共聚物的结晶度由下列公式获得:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - \phi_{\text{PMMA}}) \Delta H_f^0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\phi_{\text{PMMA}} = \frac{\text{DP}_{\text{PMMA}} \times M_{n, \text{MMA}} \times a}{\text{DP}_{\text{PMMA}} \times M_{n, \text{MMA}} \times a + m_{\text{PMMA}}} \quad (2)$$

式中 ΔH_f 是材料的熔融热焓, ϕ_{PMMA} 是三嵌段共聚物中 PMMA 的重量分数, ΔH_f^0 是材料结晶度为 100% 时的理想熔融焓, 本研究中 PHBV 原料的 HV 含量较低 ($1.09 \text{ mol}\%$), ΔH_f^0 取为 100% 结晶度 PHB 的熔融热焓 146 J/g ^[20, 21], DP_{PMMA} 为实验设计的 MMA 的聚合度, $M_{n, \text{MMA}}$ 为甲基丙烯酸甲酯的数均分子量, a 为 NMR 计算的嵌段共聚物产率.

采用装配有 LINKAM LTSE350 热台的德国徕卡 DM2500P 冷热台偏光显微镜进行试样球晶晶形分析. 将样品按 30 K/min 升温速率升至 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$,保温 2 min 消除热历史后,按 30 K/min 的降温速率至等温结晶温度,观察晶体形貌,并利用摄像机记录晶体生长过程.

试样的热稳定性由美国 TA 公司的 Discovery 型热重分析仪测定. 将 $3 \sim 5 \text{ mg}$ 样品在 N_2 保护下 (30 mL/min) 由 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以 10 K/min 速率等速升温至 $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 样品的热降解表观活化能采用 Horowitz-Metzger 方法求得^[13, 22]:

$$\ln \left[\ln \frac{W_0}{W_T} \right] = \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \quad (3)$$

式中, W_0 是样品的初始重量, W_T 是样品在温度 T 时的剩余质量, T_s 是样品剩余质量为 63.21% 时的温度, θ 为 T 与 T_s 的温度差值, R 为气体常数.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的分子量及分子量分布

通过原子转移自由基聚合制备了结晶/无定形的 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物. 图 1 显示了 PHBV-diBr 引发剂和含有不同 PMMA 嵌段长度的结晶/无定形三嵌段共聚物的 GPC 曲线,由其获得的分子量及分子量分布等结构参数列于表 1 中. 结合图表可知,三嵌段共聚物的分子量随着甲基丙烯酸甲酯单体添加量的增加呈现有规律的变化. 分子量分布指数 PDI 显示,当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比例低于 40:1 时,其嵌段共聚物的分子量分布指数较窄,在 1.36 ~ 1.65 之间;当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比例高于 40:1 时, GPC 曲线由较窄的单峰转变为较宽的馒头峰, PDI 增加至 1.97 ~ 2.21. 由此说明,当控制 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比值在一定范围内时,单分子引发剂 PHBV-diBr 与单体 MMA 能够转化成分布量分布较窄的三嵌段共聚物,但当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 超过一定值时,分子量分布增宽.

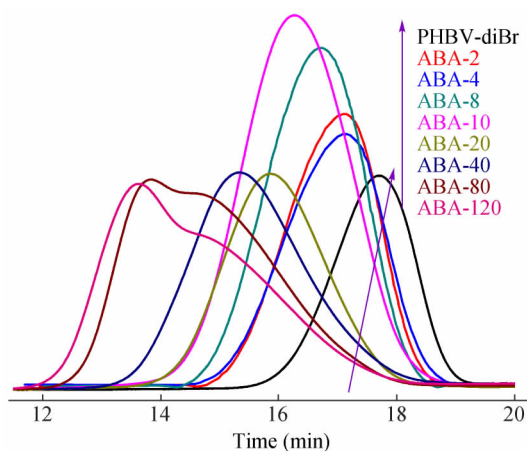


Fig. 1 GPC diagrams of PHBV-diBr macroinitiators and the PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymers

2.2 嵌段共聚物的化学结构

图 2 是 PHBV, PHBV-diol 及 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的红外光谱图. 分析 3 种物质主要特征峰的共同归属如下: 2975 、 2991 cm^{-1} 为甲基的不对称伸缩振动峰; 2935 cm^{-1} 为亚甲基的反对称伸缩振动峰; 2875 cm^{-1} 为甲基的对称伸缩振动峰; 1725 cm^{-1} 为羰基的伸缩振动峰; $1500 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 分属于甲基、亚甲基的弯曲振动, 醚键和碳碳骨架的伸缩振动以及环氧基团的特征峰, 这些峰重叠严重, 很难将其区分开. 在 PHBV-

Table 1 Summary of PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymers based on PHBV and MMA

Samples	[MMA] ₀ : [I] ₀ ^a	M _n (GPC) ^b	M _w /M _n ^b	M _n (NMR) ^c	Yield ^c (%)
PHBV	—	115900	2. 30	—	—
PHBV-diBr	—	2300	1. 39	—	82. 17
ABA-2	2: 1	3800	1. 36	2900	41. 68
ABA-4	4: 1	3900	1. 40	3100	52. 49
ABA-8	8: 1	4600	1. 39	3400	61. 59
ABA-10	10: 1	5700	1. 50	3800	89. 41
ABA-20	20: 1	7500	1. 44	4500	82. 74
ABA-40	40: 1	9200	1. 65	6600	92. 39
ABA-80	80: 1	14900	1. 97	8100	87. 99
ABA-120	120: 1	16900	2. 21	8700	72. 94

^a [MMA]₀: [I]₀ is the molar ratio of the initial monomer and PHBV-diBr macroinitiator; ^b Determined from GPC in CHCl₃ at 40 °C; ^c Determined from ¹H-NMR spectra

diol 的红外光谱中,波数为 3440 ~ 3550 cm⁻¹ 出现一个较宽的吸收峰,该峰与烷氧基形成氢键的羟基对应,说明了在 PHBV-diol 的分子链中烷氧基的增加,这证明了 PHBV 与乙二醇之间发生了的酯交换反应. 而在三嵌段共聚物的谱图中,因为端羟基与 2-溴代异丁酰溴发生反应,导致 3440 ~ 3550 cm⁻¹ 的吸收峰消失. 由图 2(b) 红外光谱在 1600 ~ 600 cm⁻¹ 之间的放大图看出,嵌段共聚物在 1278、1235、1190 及 1150 cm⁻¹ 出现甲基丙烯酸甲酯的 C—O—C 的伸缩振动峰,加上 1727 cm⁻¹ 出现的 C=O 伸缩振动峰,可以推断,通过 ATRP 反应成功地制备了三嵌段共聚物.

为进一步明确三嵌段共聚物的化学结构,测试了 PHBV、PHBV-diol、PHBV-diBr 及三嵌段共聚物的¹H-NMR 图谱,如图 3 所示. 由图中各质子化学位移峰归属可以看出,PHBV 经过乙二醇醇解后获得羟端基遥爪性聚合物 (PHBV-diol),键接在 PHBV 链段的乙二醇的亚甲基化学位移峰分别出现在图 3 谱线(B)中的 δ = 4. 21 和 3. 81 处. 受结构等因素影响在 PHBV-diBr 的¹H-NMR 中,其化学位移峰发生平移至 δ = 4. 40 和 3. 52 处,经质子峰面积计算可得 PHBV-diBr 的酯化率为 82. 17%. 三嵌段共聚物在 δ = 3. 52 处,出现 PMMA 段中—OCH₃ 基团 3 个质子的化学位移峰;δ = 0. 84 ~ 1. 15 范围内分别出现了 PMMA 段中 α-CH₃ 基团不同立构体质子的化学位移峰,由此进一步说明成功合成了 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物.

图 4 是具有不同 PMMA 嵌段长度的 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 三嵌段共聚物的¹H-NMR 谱图,通过 NMR 计算的数据列于表 1 中. 为了控制三嵌段共聚物的结晶性能,在 PHBV 分子链两端键

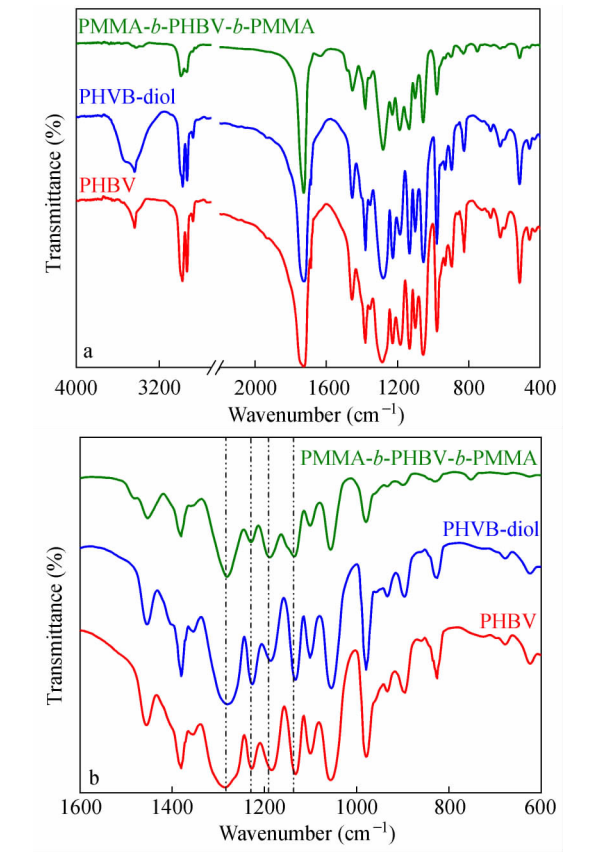


Fig. 2 FTIR spectra of PHBV, PHBV-diols and PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymer (DP-20): (a) total spectra and (b) enlarge spectra in the range of 1600 ~ 600 cm⁻¹

接了不同嵌段长度的聚甲基丙烯酸甲酯. 通过表 1 及图 4 看出,随着 [MMA]₀: [I]₀ 比例增加,三嵌段共聚物的转化率增加;当 [MMA]₀: [I]₀ 的比例达到 40 : 1 时,达到最大产率 92. 39%;当 [MMA]₀: [I]₀ 比例大于 40: 1 时,产率呈现下降趋势. 当 MMA 单体浓度较小时,MMA 与大分子引发剂 PHBV-diBr 的引发效率较低;随着 MMA 单体浓度的增加,MMA 被引发的几率上升,从而三

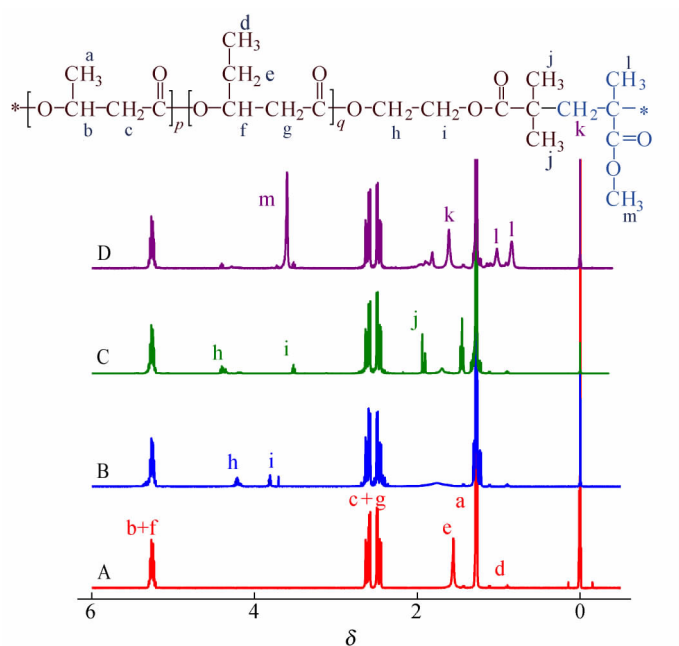


Fig. 3 ^1H -NMR spectra of PHBV (A), PHBV-diol (B), PHBV-diBr (C) and PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymer (ABA-20) (D)

嵌段共聚物的产率上升;当单体浓度达到一定值时,反应需要有较长的时间完成,但由于反应过程中催化体系活性的下降,导致转化率即产率下降.

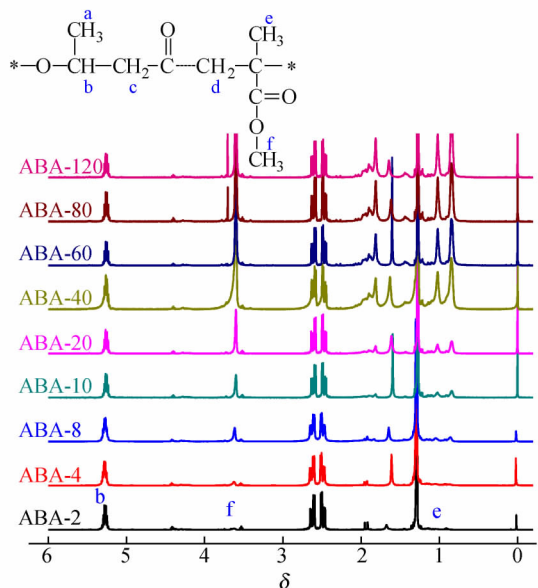


Fig. 4 ^1H -NMR spectra of PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymer with various PMMA chain lengths

2.3 嵌段共聚物的结晶性能

图5为试样40℃下等温结晶图案及球晶径向生长速率曲线,由图5看出纯PHBV呈现明显的环带球晶图案,其球晶径向生长速率为1.40 $\mu\text{m/s}$;随着 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比例增加,径向生长速

率逐渐减小,当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0 = 10: 1$ 时降低为0.06 $\mu\text{m/s}$,同时晶体形态由环带状逐渐转变成放射状. 纯PHBV环带球晶形成的主要原因在于晶片层沿半径方向的周期性扭转变化. 当片层的扭转周期不再同步时,将不会生成环带球晶,在本体系中体现为放射状的球晶. 在相同温度下,受无定形组分PMMA嵌段的影响,PHBV嵌段片层的周期性扭转受到影响. 当无定形PMMA嵌段足够多时,嵌段共聚物的晶体形态受其影响,结晶形态模糊,晶体不完善. PHBV玻璃化转变温度低于室温,其制品存放过程中易发生二次结晶. 而PMMA的 T_g 约为100℃,通过化学键联的方式将其引入到低 T_g 的PHBV中,以获得化学结构稳定的三嵌段聚合物.

2.4 三嵌段共聚物热稳定性及降解表观活化能

动态热失重曲线可以反映材料的热稳定性,并得到材料的热降解参数,包括重量损失为5%时的温度($T_{5\%}$)、初始降解温度(T_0)、最大降解速率对应的温度(T_{max})、降解终了温度(T_f)等相关信息. 图6分别给出了PHBV和三嵌段共聚物的TG和DTG曲线. 由图6(a)看出,当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比例为4:1时,三嵌段共聚物的热失重趋势与纯PHBV相同,说明此时两者的热分解机理基本相似. 当 $[\text{MMA}]_0: [\text{I}]_0$ 比例大于8:1时,三嵌段共聚物的降解分为两步进行,首先

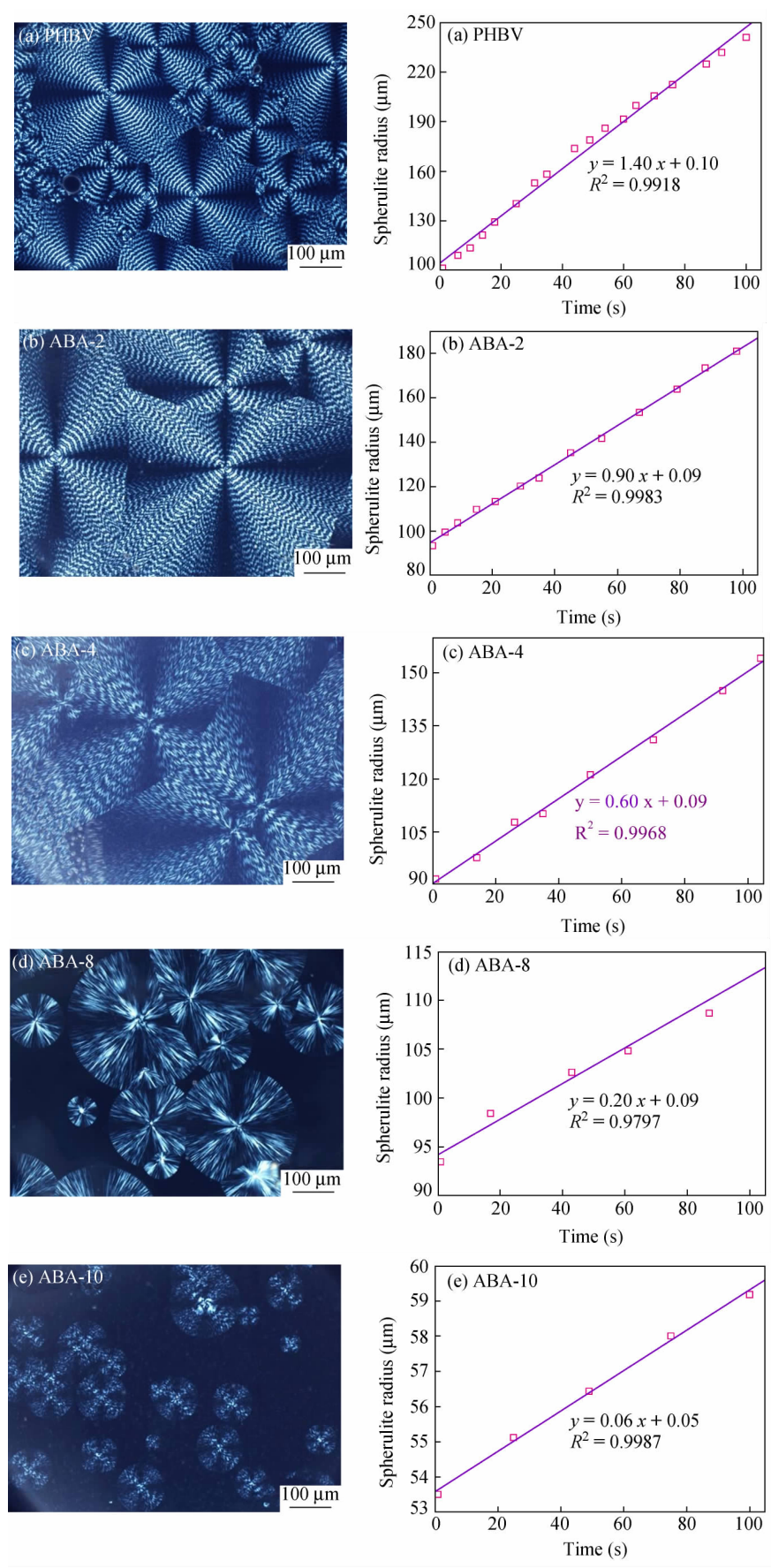


Fig. 5 POM and radial growth rate of the spherulites of PHBV and PMMA-*b*-PHBV triblock copolymer at a constant temperature of 40 °C

ABA 三嵌段聚合物中 PHBV 与 PMMA 间化学键发生断裂,紧接 PHBV 组分发生失重降解,当温度达到 380 ℃ 左右时,PMMA 组分降解. 根据图 6 所计算的 T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{\max}$ 、 T_i 等参数列于表 2 中. 由

图表可知,当 $[MMA]_0:[I]_0$ 比例为 8:1 时,三嵌段共聚物的 T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{\max}$ 温度分别提高 25 K、15 K 和 40 K;当 $[MMA]_0:[I]_0$ 比例在 10:1 ~ 20:1 时,三嵌段共聚物的 T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{\max}$ 温度开始下降.

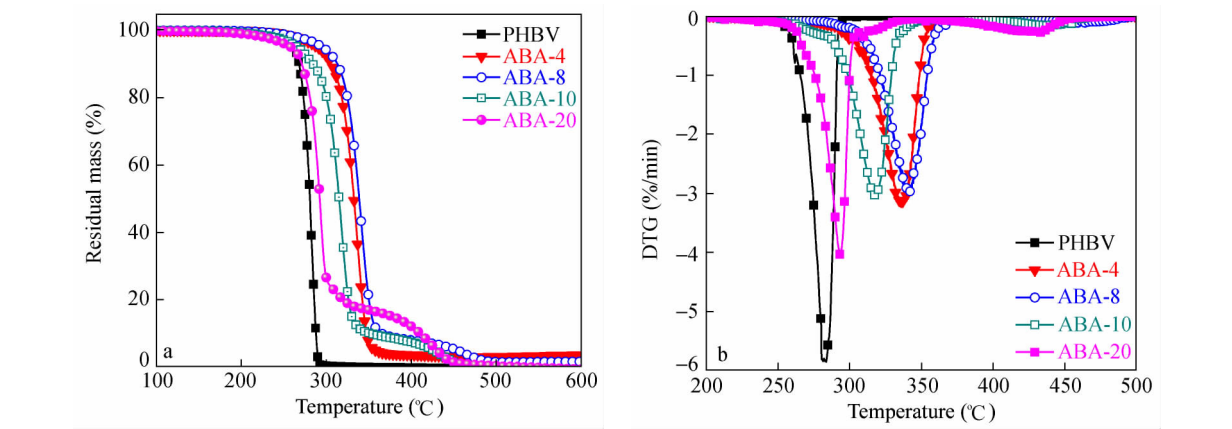


Fig. 6 TG curves (a) and DTG curves (b) of PHBV, PHBV-diol and PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA triblock copolymers

Table 2 Parameters of thermal stability of PMMA-*b*-PHBV with various DP

Samples	$T_{5\%}$ (°C)	T_0 (°C)	$T_{\max}$ (°C)	T_i (°C)	E_a (kJ·mol ⁻¹)
PHBV	278.5	254.2	298.6	311.9	428.25
DP-4	289.5	281.8	335.6	377.8	244.67
DP-8	295.7	282.1	340.8	497.2	169.83
DP-10	266.1	278.1	318.3	473.0	225.18
DP-20	258.5	258.1	293.7	462.1	274.56

为了进一步研究结晶/无定形三嵌段共聚物的热降解行为,通过 Horowitz-Metzger 法计算了嵌段共聚物的降解表观活化能. 图 7 是嵌段共聚物在热降解主要阶段的 $\ln[\ln(W_0/W_T)]$ 与 θ 之间的关系曲线,表观活化能从其斜率即可求得,结果列于表 2 中. 活化能愈大降解速率越快,表 2 中的

结果表明嵌段共聚物的表观活化能明显低于纯 PHBV 的,且随着嵌段共聚物组分中 PMMA 嵌段的增加而减小,表观活化能可由纯 PHBV 的 428.25 kJ·mol⁻¹ 降低至三嵌段共聚物 (DP-8) 的 169.83 kJ·mol⁻¹.

3 结论

通过原子转移自由基聚合成功制备了 PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA 结晶/无定形三嵌段共聚物,通过控制单体与大分子引发剂的比例可以分别获得窄分子量分布和较宽分子量分布的三嵌段共聚物. 当单体与大分子引发剂的比例为 40:1 时,三嵌段共聚物可获得最大转化产率 92.39%. 当单体与大分子引发剂的比例为 8:1 时,三嵌段共聚物的 T_0 、 $T_{5\%}$ 、 $T_{\max}$ 温度分别提高 25、15 和 40 K. 三嵌段共聚物的表观活化能明显低于纯 PHBV 的表观活化能,且随着嵌段共聚物组分中 PMMA 嵌段的增加而减小,表观活化能可由纯 PHBV 的 428.25 kJ·mol⁻¹ 降低至三嵌段共聚物 (DP-8) 的 169.83 kJ·mol⁻¹.

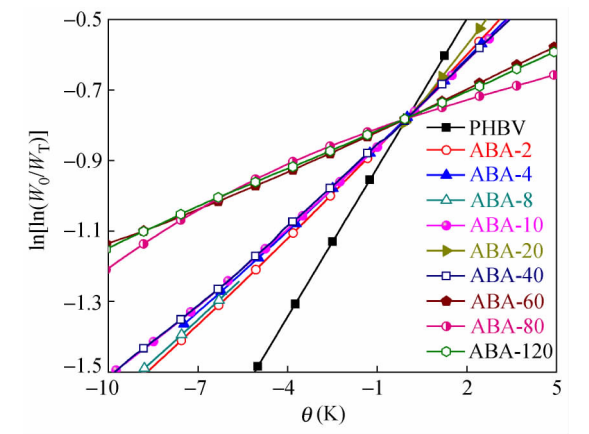


Fig. 7 Plots of $\ln[\ln(W_0/W_T)]$ versus θ for the main stage of thermal degradation of original PHBV and triblock copolymers

REFERENCES

1 Doi Y, Kanesawa Y, Kunioka M, Saito T. *Macromolecules*, 1990, 23(1): 26 ~ 31

2 Wang Hongzhen(王洪振), Qin Yawei(秦亚伟), Dong Jinyong(董金勇). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2013, (4): 518 ~ 525

3 Zhang Huaiwen(张怀文), Du Miao(杜淼), Wang Nan(王楠), Zheng Qiang(郑强). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2013, (1): 63 ~ 69

4 Wang Weiru(王蔚茹), Yang Jimin(杨继敏), Xie Xuming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011, (3): 313 ~ 319

5 Andrade A P, Witholt B, Chang D, Li Z. *Macromolecules*, 2003, 36(26): 9830 ~ 9835

6 Li X, Liu K L, Li J, Tan E P S, Chan L M, Lim C T, Goh S H. *Biomacromolecules*, 2006, 7(11): 3112 ~ 3119

7 Loh X J, Goh S H, Li J. *Biomacromolecules*, 2007, 8(2): 585 ~ 593

8 Dai S, Li Z. *Biomacromolecules*, 2008, 9(7): 1883 ~ 1893

9 Wu L, Wang L, Wang X, Xu K. *Acta Biomater*, 2010, 6(3): 1079 ~ 1089

10 Reeve M S, McCarthy S P, Downey M J, Gross R A. *Macromolecules*, 1994, 27(3): 825 ~ 831

11 Ou W, Qiu H, Chen Z, Xu K. *Biomaterials*, 2011, 32(12): 3178 ~ 3188

12 Loh X J, Zhang Z X, Wu Y L, Lee T S, Li J. *Macromolecules*, 2008, 42(1): 194 ~ 202

13 Liu Q S, Zhu M F, Wu W H, Qin Z Y. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94(1): 18 ~ 24

14 Liu Q S, Zhu M F, Chen Y M. *Polym Int*, 2010, 59(6): 842 ~ 850

15 Liu Q S, Deng B, Tung C H, Zhu M F, Shyr T W. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2010, 48(21): 2288 ~ 2295

16 Nguyen S, Marchessault R H. *Macromolecules*, 2005, 38(2): 290 ~ 296

17 Liu Q S, Shyr T W, Tung C H, Zhu M F, Deng B. *Macromol Res*, 2011, 19(12): 1220 ~ 1223

18 Xiang H X, Wang S C, Wang R L, Zhou Z, Peng C, Zhu M F. *Science China Chemistry*, 2013, 56(6): 716 ~ 723

19 Xiang H X, Chen S H, Wang S C, Peng C, Zhu M F. *Chinese J Chem*, 2012, 30(9): 2247 ~ 2251

20 Shan G F, Gong X, Chen W P, Chen L, Zhu M F. *Colloid and Polym Sci*, 2011, 289(9): 1005 ~ 1014

21 Xiang H X, Chen S H, Cheng Y H, Zhou Z, Zhu M F. *Express Polym Lett*, 2013, 7(9): 778 ~ 786

22 Horowitz H H, Metzger G. *Anal Chem*, 1963, 35(10): 1464 ~ 1468

Synthesis and Thermostability of Crystalline/Amorphous Triblock Copolymers Consisting of PHBV and PMMA

Heng-xue Xiang, Shi-chao Wang, Xiao-shuang Wen, Zhe Zhou, Mei-fang Zhu *

(State Key Lab for Modification of Chemical Fibers & Polymer Material, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Crystalline/amorphous triblock copolymers PMMA-*b*-PHBV-*b*-PMMA with bacterial polyester poly-(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) (PHBV) as crystalline component and polymethyl methacrylate (PMMA) as amorphous component were prepared *via* atom transfer radical polymerization (ATRP). Molecular weight and molecular weight distribution, molecular structure have been characterized by gel permeation chromatography (GPC), together with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and ^1H nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). The morphology of the triblock copolymers was characterized by polarizing optical microscopy (POM). Thermal stabilities have been studied by thermal gravimetric method (TG), and the degradation activation energy was calculated by Horowitz-Metzger method. Results showed that the maximum yield of triblock copolymer was 92.39%. The crystalline morphology of neat PHBV shows obvious banded spherulites. With PMMA content increase, the crystalline morphology of triblock copolymers changes from “banded pattern” to “radial pattern”, with a decreasing radius of spherulites. When the molar ratios of PMMA and PHBV is 10:1, the edge of spherulites becomes unclear. The TG analysis revealed that T_0 , $T_{5\%}$, $T_{\max}$ of triblock copolymer with the molar ratios of PMMA and PHBV between 2:1 and 8:1 were raised to 25, 15 and 40 $^{\circ}\text{C}$, and the degradation activation energy of triblock copolymers may decrease from 428.25 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ to 169.83 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Keywords Crystalline/amorphous, PHBV, PMMA, Triblock copolymer, Thermodegradation kinetics, ATRP

* Corresponding author; Mei-fang Zhu, E-mail: zhmf@dhu.edu.cn