

# PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物的合成及性能

马丽莉<sup>1,3</sup>, 邵俊<sup>2</sup>, 杨晨光<sup>1</sup>, 汤朝晖<sup>1</sup>, 陈学思<sup>1</sup>

(1. 中国科学院长春应用化学研究所, 生态高分子重点实验室, 长春 130022;

2. 江西师范大学化学化工学院, 南昌 330022;

3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要** 合成了末端均为羟基的聚丁二酸丁二醇酯(PBS)预聚物, 再以 PBS 的端羟基引发 *D*-丙交酯(*D*-LA)开环聚合, 得到聚右旋乳酸(PDLA)与 PBS 的三嵌段共聚物(PDLA-PBS-PDLA). 通过凝胶渗透色谱和核磁共振氢谱进行了结构表征. 随着  $m(D-LA):m(PBS)$  由 0.51:1 逐渐增加至 2.60:1, PDLA-PBS-PDLA 中 PDLA 链段的长度逐渐增加. 随着 PDLA 嵌段长度的增加, PDLA 嵌段对 PBS 嵌段的限制作用增强, 并导致 PBS 嵌段结晶温度下降, 结晶焓降低. 当  $m(D-LA):m(PBS)=2.60:1$  时, PBS 嵌段不再能形成结晶. 而  $m(D-LA):m(PBS)$  在 0.51:1 ~ 3.04:1 范围内, PDLA 嵌段均可形成结晶, PDLA 嵌段的熔点随其在嵌段共聚物中含量的增加而逐渐升高, 但 PDLA 嵌段的熔融焓呈现先增加后降低的趋势. 在部分嵌段共聚物中, PBS 和 PDLA 嵌段可各自形成结晶, 且 PBS 和 PDLA 的结晶结构不随组分的变化而发生改变, 表明该嵌段共聚物中 PDLA 嵌段和 PBS 嵌段呈微相分离结构.

**关键词** 聚丁二酸丁二醇酯; 右旋聚乳酸; PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物

**中图分类号** O631.3

**文献标志码** A

随着不可降解高分子材料引起的“白色污染”等环境问题的日益严重, 环境友好的生物可降解高分子材料, 特别是以脂肪族聚酯为主的生物可降解材料备受关注<sup>[1]</sup>. 在脂肪族聚酯中, 制备聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的原料 1,4 丁二酸和 1,4 丁二醇不仅可由石油化工和煤化工途径获得, 也可由生物发酵路线获得; 同时 PBS 的力学强度(约 30 MPa)及断裂伸长率(约 400%)较好, 价格也较低, 是重要的生物可降解材料<sup>[2,3]</sup>. 但 PBS 的玻璃化转变温度( $T_g$ , 约 30 °C)及熔点( $T_m$ , 约 115 °C)均较低, PBS 中形成大量结晶后, 其韧性显著下降, 限制了 PBS 的应用.

聚乳酸(PLA)也是一类生物可降解高分子材料, 其原料乳酸来源于淀粉的发酵, 由乳酸制备的聚乳酸可在自然环境中经微生物降解为二氧化碳和水, 对环境无污染, 不增加碳排放. 同时聚乳酸还具有较高的  $T_g$ (约 60 °C)、优良的机械性能、良好的生物相容性及透明性, 在医用、农用及通用塑料等领域应用广泛<sup>[4~6]</sup>. 但聚乳酸也存在脆性大及结晶速率慢的缺陷. PLA 的重复单元中存在手性碳原子, 因此, 根据其手性结构可分为左旋聚乳酸(PLLA)和右旋聚乳酸(PDLA), 将 PLLA 与 PDLA 共混可形成新的复合物结晶, 熔点可达 230 °C, 比单纯的 PLLA 或 PDLA 的熔点(约 170 °C)更高, 且结晶速率更快<sup>[7,8]</sup>.

将 PBS 与 PLA 共混, 得到可完全生物降解的共混材料. 其中 PBS 可充当软段增加共混合金的韧性, 而 PLA 作为硬段, 可提高 PBS 的强度. 但 PBS 与 PLA 相容性较差, 两者共混出现相分离, 使制品性能不佳<sup>[9]</sup>. 嵌段共聚物可作为不相容组分的良好增容剂, 将 PBS-PLA 嵌段共聚物用于 PBS/PLA 共

收稿日期: 2015-08-11. 网络出版日期: 2015-10-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51273198, 51373169, 51233004, 51303176, 51390484, 51321062, 51403089)和国家“八六三”计划项目(批准号: 2011AA02A202)资助.

联系人简介: 汤朝晖, 男, 研究员, 主要从事聚酯和聚氨基酸材料研究. E-mail: ztang@ciac.ac.cn

陈学思, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物医用高分子研究. E-mail: xschen@ciac.ac.cn

混体系中,可改善 PBS 与 PLA 的相容性. 将 PBS-PDLA 嵌段共聚物用于 PBS/PLLA 的共混物中,一方面 PDLA 段可与共混体系中的 PLLA 形成立体复合物结晶,提高体系的熔融温度,另一方面,嵌段共聚物中的 PBS 与体系中的 PBS 完全相容,可改善共混体系的相容性,并在界面处形成有效黏结. 该三元共混体系不仅可提高体系的耐热温度,还能显著增加体系的韧性<sup>[10,11]</sup>. 虽然 PBS-PDLA 嵌段共聚物用于改善 PLLA/PBS 共混体系的研究已有报道,但对 PBS-PDLA 嵌段共聚物性能的研究还不够详细,不同比例的 PBS 与 PDLA 嵌段共聚物的性能也还不清楚<sup>[12]</sup>.

本文首先合成了末端均为羟基的 PBS 预聚物,再以 PBS 的端羟基为引发剂,引发 *D*-丙交酯(*D*-LA)开环聚合,得到聚右旋乳酸与 PBS 的三嵌段共聚物 PDLA-PBS-PDLA,并研究了 PDLA-PBS-PDLA 的性能.

1 实验部分

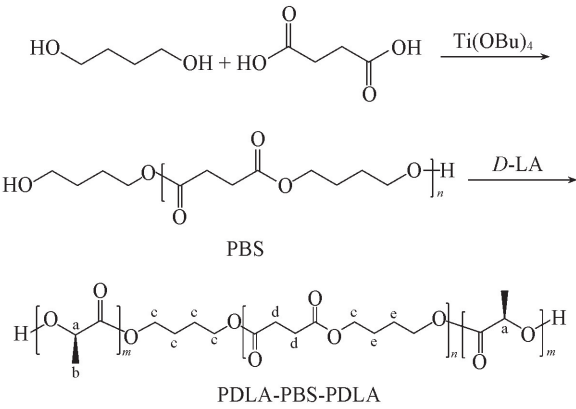
1.1 试剂与仪器

1,4-丁二醇、1,4-丁二酸、无水乙醇、三氯甲烷、乙酸乙酯和甲苯等,分析纯,国药集团试剂有限公司;钛酸四丁酯[ $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ]和辛酸亚锡[ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ],Aladdin 公司;乙酸乙酯在氢化钙中回流除水 24 h 后蒸馏,备用;*D*-LA,长春圣博玛生物材料有限公司,光学纯度 $\geq 99.5\%$ ,经无水乙酸乙酯重结晶 3 次后于 45 °C 真空干燥 7 d;甲苯在金属钠中回流,以二苯甲酮作为指示剂,待其变成紫红色后蒸馏. 蒸馏过的溶剂及纯化后的原料均保存在惰性气氛中.

Waters 公司 Waters 1515 型凝胶渗透色谱(GPC)仪,配置 Styragel® HT 型色谱柱(HT3 和 HT4)及 Waters2414 型示差检测器,以三氯甲烷为流动相,流速 1 mL/min,以聚苯乙烯为内标,测试温度为 35 °C;德国 Bruker 公司 AM300 型核磁共振波谱(<sup>1</sup>H NMR)仪,以氘代三氯甲烷( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标,测试条件为室温;美国 TA 公司 Q100 型差示扫描量热(DSC)仪,以基准物质铜进行温度和热流校正( $T_m=156.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H=28.5\text{ J/g}$ ),升温 and 降温速率为 10 °C/min,在  $\text{N}_2$  气氛中进行测试;德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD)仪,  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda=0.1546\text{ nm}$ ),操作电压 40 kV,电流 50 mA,扫描角度 10°~30°,扫描速度 3°/min.

1.2 PBS 预聚物及 PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物的合成

PBS 及 PDLA-PBS-PDLA 的合成路线见 Scheme 1.



Scheme 1 Syntheses of PBS and PDLA-PBS-PDLA

将 118 g 1,4-丁二酸和 92 g 1,4-丁二醇及 2.1 g  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  (催化剂含量为总质量的 1%) 装入 500 mL 三口烧瓶中,先抽真空至 13 kPa,再充入  $\text{N}_2$  气,重复 3 次;然后逐步由室温升至 200 °C,在 13 kPa 的真空条件下缩聚 20 h. 聚合产物用氯仿溶解,经无水乙醇沉淀,得到白色固体,于 60 °C 真空干燥至恒重,得到 PBS 固体粉末 145.1 g (产率 69.0%).

参照文献[13]的方法合成 PDLA-PBS-PDLA. 将 5 g 干燥的 PBS 加入到安瓿瓶中,加入不同质量的 *D*-LA,以  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  为催化剂(其含量为 *D*-LA 质量的 0.5%),升温至 120 °C 聚合 24 h,得到不同

PDLA/PBS含量的PDLA-PBS-PDLA. 聚合产物用氯仿溶解, 无水乙醇沉淀, 重复溶解沉淀2次, 得到白色固体产物, 于80℃干燥至恒重.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GPC 表征

表1给出PBS及PDLA-PBS-PDLA的数均分子量( $M_n$ )及分子量分布(PDI). 从表1可看出, 采用熔融缩聚方法制备PBS的 $M_n$ 仅为11500, 分子量分布较宽. 在 $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ 为0.51:1和1.06:1时, PDLA-PBS-PDLA的 $M_n$ 增加, 同时分子量分布明显变窄. 随着PDLA-PBS-PDLA中D-LA含量的增加, PDLA-PBS-PDLA的 $M_n$ 逐渐上升, 同时分子量分布也逐渐变宽. 当PDLA-PBS-PDLA中 $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ 从2.60:1增加至3.04:1时, PDLA-PBS-PDLA的 $M_n$ 不再变化, 但分子量分布明显变宽, 说明共聚反应不再容易进行.

Table 1  $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$  and  $M_n$  of PBS and PDLA-PBS-PDLA

Sample	$m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$	$n(D\text{-}LA):n(\text{PBS})^a$	$n(D\text{-}LA):n(\text{PBS})^b$	$10^{-3} M_{n, \text{GPC}}$	PDI
PBS	0:1	0:1	0:1	11.5	1.86
H1-2	0.51:1	1.21:1	1.05:1	18.0	1.40
H1-1	1.06:1	2.53:1	2.20:1	22.9	1.41
H3-2	1.56:1	3.72:1	3.58:1	29.2	1.67
H5-2	2.60:1	6.21:1	6.04:1	39.3	1.66
H3-1	3.04:1	7.26:1	7.56:1	39.3	1.83

a. Calculated by the feed ratio of  $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ ; b. calculated by  $^1\text{H}$  NMR.

### 2.2 PDLA-PBS-PDLA 的核磁表征

图1为PDLA-PBS-PDLA(样品H1-1)的 $^1\text{H}$  NMR谱图.  $\delta$  5.18处的四重峰为PDLA中次甲基氢的吸收峰,  $\delta$  1.55处的二重峰为聚乳酸甲基氢的吸收峰<sup>[14]</sup>;  $\delta$  4.12附近为丁二醇单元中与酯键相连的亚甲基氢( $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}$ )的吸收峰, 因为耦合作用比较复杂, 故显示为单峰;  $\delta$  1.65处为丁二醇中间2个亚甲基氢( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )的吸收峰,  $\delta$  2.64附近为丁二酸中亚甲基氢的吸收峰<sup>[15,16]</sup>; 对 $\delta$  5.18和2.64处的峰面积进行积分, 得到D-LA与PBS的摩尔比为2.2:1, 换算成质量比为0.92:1, 与理论投料比相近. 不同 $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ 共聚后的核磁计算结果列于表1. 由表1可见, 大部分共聚物中PDLA嵌段的含量比添加量小, 这可能是由于D-LA聚合不完全所致. 在PBS与D-LA共聚的产物中同时出现了PDLA和PBS单元的质子信号, 结合 $^1\text{H}$  NMR和GPC结果, 表明合成了PDLA-PBS-PDLA三嵌段共聚物.

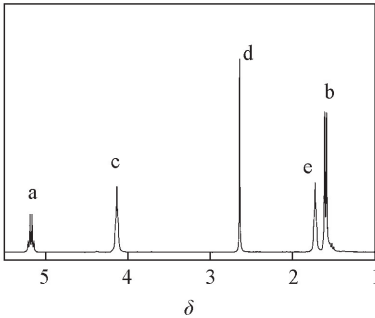


Fig.1  $^1\text{H}$  NMR of PDLA-PBS-PDLA (H1-1) tri-block copolymer

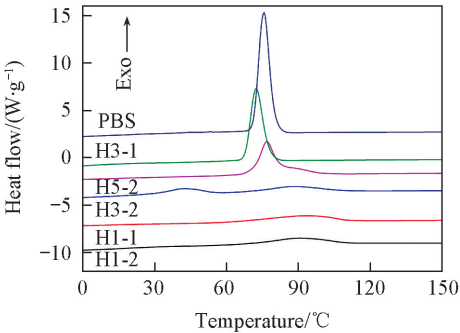


Fig.2 Cooling curves of PBS and PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymers

### 2.3 热性能表征

图2为PBS及PDLA-PBS-PDLA经200℃熔融后的降温曲线. 由DSC计算的结果列于表2. 从图2可以看出, PBS的结晶温度为75.6℃, 当 $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ 为0.51:1时(样品H1-2), 结晶温度降低至72.4℃. 在样品H1-1中, 结晶温度升高至76.8℃, 在样品H3-2的降温曲线中出现了2个结晶峰, 分别位于87.8和41.5℃. 随着 $m(D\text{-}LA):m(\text{PBS})$ 继续上升, 仅出现一个结晶峰. 当 $m(D\text{-}LA):$

Table 2 Thermal data of PBS and PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymers

Sample	Cooling		Second heating			
	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m1}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m2}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{m2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PBS	75.6	80.7	114.1	88.5	—	—
H1-2	72.4	53.0	111.2	52.2	133.0	4.9
H1-1	76.8	46.4	108.2	27.3	154.0	23.3
H3-2	87.8 <sup>a</sup> , 41.5 <sup>a</sup>	15.5 <sup>b</sup> , 10.7 <sup>b</sup>	99.6	14.3	163.0	28.9
H5-2	92.7	22.3	—	—	165.8	38.2
H3-1	88.9	19.9	—	—	166.2	39.8

a. Two crystal peaks in the DSC; b. the enthalpy was calculated by the two crystal peaks separately.

$m(\text{PBS})$  为 2.60:1 时(样品 H5-2), 结晶温度最高.  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  继续上升, 共聚物的结晶温度下降. 在 PBS 预聚物中, PBS 的结晶能力较强, 可在较高温度下以较快速率形成结晶. 当 PBS 与少量  $D\text{-LA}$  发生共聚后(样品 H2-1), PDLA 链段较短, 其结晶能力较低, PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物的结晶性能主要表现为 PBS 的结晶能力. 但共聚之后, 形成的 PDLA 嵌段位于 PBS 的两端, 限制了 PBS 的运动, 使分子链排入晶格变得困难, 同时 PDLA 链段的刚性比 PBS 段大, 也会制约 PBS 段结晶的形成, 导致 PBS 的结晶温度降低, 结晶焓值减小. 当  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  增加, PDLA 嵌段的长度增加, 其结晶性也逐渐增强. 在样品 H1-1 中, 结晶温度升高, 可能是由于嵌段共聚物中 PDLA 嵌段与 PBS 段都可形成结晶, 两者出现的结晶温度较近, 但 PDLA 嵌段先形成结晶, 而先结晶的 PDLA 可提供结晶位点, 促进部分 PBS 嵌段的成核, 导致两者的结晶峰重叠, 故仅出现 1 个结晶峰. 在  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  为 1.56:1 时, 嵌段共聚物中出现 2 个结晶峰, 较高温度处对应 PDLA 段的结晶峰, 而低温处则对应 PBS 段的结晶. 随着  $D\text{-LA}$  的含量增加, PBS 的结晶能力进一步减弱. 结晶峰值温度迅速降低. 当  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  达到 2.60:1 时, 仅在 92.7  $^\circ\text{C}$  处出现结晶峰, 这一温度已经相当接近 PBS 的熔点, 不应为 PBS 段的结晶, 故该结晶峰应为 PDLA 段的结晶. 当  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  为 3.04:1 时, 共聚物的结晶温度降低, 这主要是由于当 PDLA 段的分子量过高时, 熔体黏度增加, 分子链的运动能力下降; 与此同时, 分子链的缠结变得严重, 结晶需要进行的解缠结更多, 故结晶温度降低, 结晶能力下降.

PBS 及 PDLA-PBS-PDLA 三嵌段共聚物的二次升温 DSC 曲线见图 3. 由 DSC 计算得到的结果列于表 2 中. 在二次升温过程中, PBS 预聚物在熔融之前有放热峰, 这可能是由于降温过程中形成的 PBS 结晶不完善, 在升温过程中发生重构, 形成更完善的结晶<sup>[17]</sup>. 在  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  为 0.51:1 的嵌段共聚物(样品 H1-2)中, PBS 嵌段在熔融峰之前也观察到该放热峰. 但与 PBS 预聚物相比, 共聚物中 PBS 嵌段的熔融温度及熔融焓值均降低, 在 133.0  $^\circ\text{C}$  处出现 PDLA 嵌段宽而弱的熔融峰. 随着  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  的增加, 共聚物中 PBS 的熔融温度逐渐降低, 熔融焓值下降, 在 PBS 熔融峰之前的放热峰消失. 而在 PBS 熔点之上的另一放热峰逐渐向高温移动, 熔融焓值也先升高后降低. 当  $m(D\text{-LA}):m(\text{PBS})$  为 2.60:1 时(样品 H5-2), 嵌段共聚物中 PBS 的熔融峰消失, 说明当 PDLA 嵌段达到一定长度时, PBS 链段的运动受到极大限制, 不能继续形成结晶. 而 PDLA 嵌段处于共聚物分子链的两端, 受 PBS 段的限制作用较小, 运动能力较强, 故 PDLA 可形成结晶. 在共聚物中, 随着  $D\text{-LA}$  含量的增加, PDLA 段的熔点逐渐升高, 但其熔融焓值呈现先升高后降低的变化. 这主要是由于当 PDLA 嵌段的分子量过大之后, 体系黏度上升, 分子链的运动能力下降, 排入晶格变得困难, 故熔融焓值下降<sup>[18]</sup>.

2.4 XRD 表征

PBS 及部分 PDLA-PBS-PDLA 嵌段共聚物的 XRD 谱图见图 4. 可以看出, PBS 在 19.7 $^\circ$ 和 22.9 $^\circ$ 处出现衍射峰, 对应于 PBS 的(020)和(021)晶面衍射<sup>[12,19]</sup>. 与 PDLA 形成嵌段共聚物后, 19.7 $^\circ$ 和 22.9 $^\circ$

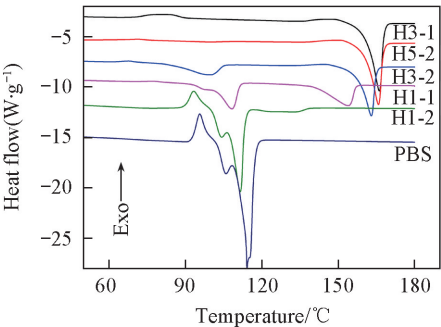


Fig. 3 Second heating curves of PBS and PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymers



处的衍射峰强度逐渐减弱. 在样品 H1-1 中, 在 16.9° 及 19.1° 处出现结晶衍射峰, 分别对应于 PDLA 的(200/110) 及(203) 晶面衍射<sup>[20~22]</sup>. 可以看出, 在共聚后, 部分共聚物中 PDLA 嵌段及 PBS 嵌段均能形成结晶, 且呈现各自的结晶衍射, 结合 DSC 结果表明, PDLA 及 PBS 嵌段的结晶在不同的温度下分别发生熔融. 共聚物中 PDLA 链段增长, 其结晶衍射峰增强, 而 PBS 嵌段的衍射峰逐渐减弱. 在样品 H5-2 中, 仅出现 PDLA 的结晶衍射, 说明由于 PDLA 嵌段的限制作用, PBS 已经不能形成结晶, 与 DSC 测试相吻合. 可见共聚前后 PDLA 嵌段及 PBS 嵌段的结晶结构并未发生改变. PDLA 和 PBS 嵌段均呈现各自的结晶衍射峰, 说明 PBS 和 PDLA 两嵌段呈现微相分离的状态.

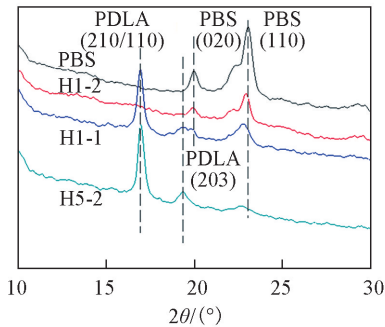


Fig.4 XRD patterns of PBS and PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymers

### 3 结 论

合成了一种三嵌段聚合物 PDLA-PBS-PDLA, 并通过 GPC, <sup>1</sup>H NMR, DSC 和 WAXD 表征了共聚物的性能. 结果表明, PBS 与少量 D-LA 发生共聚后, 嵌段共聚物主要表现为 PBS 的结晶性能. 当嵌段共聚物中  $m(D-LA) : m(PBS)$  增加, PBS 嵌段的结晶能力减弱, 当  $m(D-LA) : m(PBS)$  为 1.06 : 1 时, 先形成的 PDLA 结晶可部分促进 PBS 嵌段的结晶. 随着 D-LA 含量的增加, PBS 的结晶能力进一步减弱. 结晶峰值温度迅速降低, 在  $m(D-LA) : m(PBS)$  为 2.60 : 1 时, PBS 的结晶峰消失. 对于 PDLA 嵌段, 其结晶温度和结晶焐值均随  $m(D-LA) : m(PBS)$  的升高呈现先升高后降低的变化规律. 在 PDLA-PBS-PDLA 的二次升温过程中, PBS 嵌段的熔点和熔融焐值随 PDLA 嵌段的增加逐渐降低. 而 PDLA 嵌段的熔点随 PDLA 在嵌段共聚物中含量的增加而逐渐升高, 但 PDLA 嵌段的熔融焐值呈现先增加后降低的趋势. XRD 结果证实, PDLA-PBS-PDLA 中, 共聚前后 PDLA 嵌段及 PBS 嵌段的结晶结构并未发生改变, PDLA 及 PBS 两嵌段各自形成结晶, 呈现微相分离的状态.

### 参 考 文 献

[ 1 ] Albertsson A. C. , Varma I. K. , *Adv. Polym. Sci.* , **2002** , 157 , 1—40

[ 2 ] Wu X. J. , Huang H. X. , *Chinese Eng. Plast. Appl.* , **2010** , 6 , 31—34(伍雄俊, 黄汉雄. 工程塑料应用, **2010** , 6 , 31—34)

[ 3 ] Zhang M. , Lai S. L. , Song J. , Qiu J. H. , *Chem. J. Chinese Universities* , **2008** , 29(6) , 1243—1246(张敏, 来水利, 宋洁, 邱建辉. 高等学校化学学报, **2008** , 29(6) , 1243—1246)

[ 4 ] Vert M. , Schwarch G. , Coudane J. , *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* , **1995** , A32 , 787—796

[ 5 ] Drumright R. E. , Gruber P. R. , Henton D. E. , *Adv. Mater.* , **2000** , 12 , 1841—1846

[ 6 ] Garlotta D. , *J. Polym. Environ.* , **2001** , 9 , 63—84

[ 7 ] Ikada Y. , Jamshidi K. , Tsuji H. , Hyon S. H. , *Macromolecules* , **1987** , 20 , 904—906

[ 8 ] Tsuji H. , Ikarashi K. , Fukuda N. , *Polym. Degrad. Stab.* , **2004** , 84 , 515—523

[ 9 ] Ji D. Y. , Liu Z. Y. , Lan X. R. , Wu F. , Yang M. B. , *Acta Polym. Sinica* , **2012** , (7) , 694—697(季得运, 刘正英, 兰小蓉, 吴枫, 杨鸣波. 高分子学报, **2012** , (7) , 694—697)

[ 10 ] Stoyanova N. , Mincheva R. , Paneva D. , Manolova N. , Dubois P. , Rashkov I. , *Eur. Polym. J.* , **2012** , 48(12) , 1965—1975

[ 11 ] Liu Y. L. , Shao J. , Sun J. R. , Bian X. C. , Che Z. M. , Li G. , Chen X. S. , *Mater. Lett.* , **2015** , 155 , 94—96

[ 12 ] Tan L. C. , Chen Y. W. , Zhou W. H. , Nie H. R. , Li F. , He X. H. , *Polym. Degrad. Stab.* , **2010** , 95(9) , 1920—1927

[ 13 ] Stevels W. M. , Ankone M. J. K. , Dijkstra P. J. , Feijen J. , *Macromol. Chem. Phys.* , **1995** , 196 , 3687—3694

[ 14 ] Shao J. , Sun J. , Bian X. C. , Cui Y. , Zhou Y. , Li G. , Chen X. S. , *Macromolecules* , **2013** , 46 , 6963—6971

[ 15 ] Banaeh T. E. , Berti C. , Colonna M. , Marianucci E. , Messori M. , Pilati F. , Toselli M. , *Polymer* , **2001** , 42(18) , 7511—7516

[ 16 ] Timothy E. B. , Martino C. , *Polymer* , **2001** , 42(18) , 7517—7522

[ 17 ] Munehisa Y. , Tadashi S. , *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* , **2002** , 40(21) , 2411—2420

[ 18 ] Shao J. , Xiang S. , Bian X. C. , Sun J. R. , Li G. , Chen X. S. , *Ind. Eng. Chem. Res.* , **2015** , 54(7) , 2246—2251

[ 19 ] Zhang M. , Song J. , Ge Z. H. , An S. S. , Zhang K. , Qiu J. , *Polym. Mater. Sci. Eng.* , **2012** , 28(5) , 96—100(张敏, 宋洁, 葛正

浩, 安莎莎, 张恺, 邱建辉. 高分子材料科学与工程, **2012**, 28(5), 96—100)

- [20] Shao J., Sun J. R., Bian X. C., Cui Y., Li G., Chen X. S., *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 9983—9991  
 [21] Shao J., Sun J. R., Bian X. C., Zhou Y. C., Li G., Chen X. S., *Crystengcomm*, **2013**, 15, 6469—6476  
 [22] Shao J., Tang Z. H., Sun J. R., Li G., Chen X. S., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **2014**, 52, 1560—1567

## Synthesis and Property of PDLA-PBS-PDLA Tri-block Copolymer<sup>†</sup>

MA Lili<sup>1,3</sup>, SHAO Jun<sup>2</sup>, YANG Chenguang<sup>1</sup>, TANG Zhao<sup>1\*</sup>, CHEN Xuesi<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** Poly(*D*-lactide)-poly(butylene succinate)-poly(*D*-Lactide) (PDLA-PBS-PDLA) was synthesized by the ring-opening polymerization of *D*-lactide (*D*-LA) in the presence of Sn(Oct)<sub>2</sub> and the pre-polymerized PBS as the macro-initiator. The PDLA-PBS-PDLA tri-block polymers were confirmed by gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR). Results of differential scanning calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD) revealed that with the increase of *M<sub>n</sub>* of PDLA blocks, the melting temperature and enthalpy of PBS blocks decreased, and the crystallites of PBS blocks could not be detected by DSC when *m*(*D*-LA) : *m*(PBS) was set as 2.60 : 1. For all the samples, PDLA segment could crystallize. With the increase of the amount of PDLA in the copolymers, the melting temperature of PDLA blocks increased gradually, but the melting enthalpy of PDLA blocks increased first and then decreased. Furthermore, both PDLA and PBS blocks could crystallize separately, and the crystal structures PDLA and PBS blocks did not change with *m*(*D*-LA) : *m*(PBS), which revealed that the microphase separation formed in the copolymers.

**Keywords** Poly(butylene succinate); Poly(*D*-lactide); PDLA-PBS-PDLA tri-block copolymer

(Ed.: W, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51273198, 51373169, 51233004, 51303176, 51390484, 51321062, 51403089) and the National High Technology Research and Development Program of Advanced Materials of China (No. 2011AA02A202).