

· 研究论文 ·

基于羟脯氨酸聚酯的热塑弹性体的合成与性质研究*

张意 吕华**

(北京大学化学与分子工程学院 北京分子科学国家研究中心 高分子化学与物理教育部重点实验室
北京大学软物质中心 北京 100871)

摘要 基于羟脯氨酸, 制备了刚性的桥环内酯单体(N^{Hex} -HPL), 将其与商业可得的 ϵ -己内酯、 δ -戊内酯共聚, 一锅多步法制备得到具有“硬-软-硬”结构的三嵌段共聚物BP1-3. 改变 N^{Hex} -HPL在聚合物中的含量, 能方便地调节BP1-3的成分比例与物理性质. 该系列嵌段共聚物经热压即能制备得到透明的弹性体薄膜材料, 并在单轴拉伸实验中表现出显著的弹性.

关键词 羟脯氨酸, 桥环内酯, 嵌段共聚物, 聚酯弹性体

传统橡胶通过硫化等方式, 共价交联后得到弹性体材料, 具有优良的耐热性、耐油性与机械性能. 但其再加工能力有限、难回收、难降解也带来较为严重的环境问题^[1,2]. 热塑性弹性体(TPE)是一类可反复再加工的高分子材料. 它们一般由“硬-软-硬”特征的多嵌段共聚物构成, 其典型代表是聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)嵌段共聚物. TPE中的硬段利用结晶、氢键等非共价相互作用形成可逆的物理交联, 能够在加热条件下重新塑形而不损伤材料的性质. 目前TPE在橡胶制品、黏合剂、改性剂等生产生活的各个方面有重要应用^[3-7].

然而, 以SBS为代表的传统TPE大多数仍依赖于石油资源且不能降解. 在环境保护与可持续发展的迫切需求下, 生物来源的可降解聚酯TPE近年来引起了广泛的研究兴趣^[8-18]. 其中, 将环状脂肪内酯或交酯等单体以开环聚合(ROP)的手段制备聚酯是常用的新材料开发方法, 具有聚合过程高度可控、所得聚合物的化学结构与拓扑结构易调控等特点. 在TPE中, 最常见的结晶性可降解聚酯是具有立构规整性的聚乳酸(PLA). Hillmyer、Ren、Wang、Zhang等课题组采用与

SBS类似的“硬-软-硬”三嵌段结构, 以结晶性L-聚乳酸(PLLA)、PLLA与D-聚乳酸(PDLA)的立构复合物为“硬段”, 以己内酯或戊内酯衍生物等生物基单体聚合得到“软段”, 制备了多种聚酯弹性体材料, 所得材料最高可达兆帕级别的弹性模量与1000%以上的断裂伸长率^[19-30]. 此外, 与PLLA类似的“硬段”还有环氧与酸酐开环交替共聚得到的结晶性聚酯材料, 但这样的聚酯结构在通过ROP方法制备聚酯弹性体中的报道相对较少^[31-33].

在TPEs中, 硬段的熔点决定了TPEs材料的应用温度上限. 目前硬段材料结构选择仍然较为有限, 从而限制了不同需求聚酯弹性体材料的发展. 通过丰富硬段材料的化学类型与结构种类, 能够使聚酯弹性体适配更多样的需求, 拓宽其应用场景. 同时, 在聚酯弹性体硬段新结构开发的过程中, 还存在对立体构型控制、侧链可修饰度与可衍生化等方面的需求.

为了进一步丰富聚酯TPE的硬段结构, 我们拟设计一种基于氨基酸的聚酯材料. 氨基酸是一类可再生资源, 可通过发酵获得, 工艺成熟; 其具有天然且明确的手性中心, 侧链选择多且易于

* 可持续高分子专辑; 2022-04-15收稿, 2022-05-23录用, 2022-07-07网络出版; 国家杰出青年科学基金(基金号NSFC22125101)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: chemhualu@pku.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2022.22125

衍生化. 前人以氨基酸为前体, 制备了内酯及 *O*-羧基内酯酐(OCA)等单体, 并通过ROP得到了多种聚酯材料^[34-36]. 本课题组的前期工作成功合成了一系列基于羟脯氨酸(hydroxyproline, HYP)的桥环内酯单体(N^R -HPL), 并实现了其可控开环聚合^[37]. 该类聚酯P(N^R -HPE)的主链具有吡咯烷五元环结构、2个碳原子手性中心和顺式立体构型, 赋予了高分子较强的链刚性; 其侧基可通过脯氨酸氮原子以氨基甲酸酯的形式引入各类官能团, 易于衍生化和性能调控. 例如, 侧基为正己基的羟脯氨酸聚酯(P(N^{nHex} -HPE)), 熔点(T_m)约为200 °C, 在众多结晶与半晶聚酯中具有较高的熔点. 本文中, 我们预计将此类聚酯作为TPE中的硬段, 以聚(ϵ -己内酯)-聚(δ -戊内酯)共聚物(PCVL)为软段, 制备“硬-软-硬”三嵌段共聚物, 可以较好地调控弹性体的理化性质及材料性能, 也利于分析材料的构效关系, 为发展性能优越的可降解聚酯TPE提供启发.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

羟脯氨酸(99%)、正己醇(98%)、三光气(99%)、三苯基膦(99%)、偶氮二甲酸二异丙酯(98%)、四氢呋喃(99%)、乙二醇(98%)和1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD, 97%)均为商业可得且使用前未经纯化处理. ϵ -己内酯(CL)、 δ -戊内酯(VL)使用前减压蒸馏, 纯化后的产品在手套箱-30 °C冰箱中保存. 羟脯氨酸桥环内酯单体 N^{nHex} -HPL的合成参照文献报道的实验步骤^[37].

1.2 嵌段共聚物的一锅法合成

在手套箱中将400 μ L CL (3.60 mmol)与220 μ L VL (2.40 mmol)溶于200 μ L四氢呋喃; 在另一小瓶中将5.60 μ L引发剂乙二醇(0.1 mmol)与42 mg催化剂TBD (0.03 mmol)溶于50 μ L四氢呋喃中得到混合溶液, 取10 μ L加入CL与VL单体的混合溶液中, 在室温下磁子搅拌聚合24 h. 往聚合体系继续加入适量(217、434或941 mg) N^{nHex} -HPL单体, 再搅拌24 h后得到ABA三嵌段聚合物. 将聚合物沉淀至MeOH/H₂O/NH₄Cl (饱和水溶液) (体积比为5/3/2)的混合沉淀剂中, 由Beckman (Allegra X15-R)离心机离心后弃去上清液, 油泵抽干剩余溶剂, 得到聚合物固体, 平均产率约85%~90%.

1.3 聚合物薄膜的制备

采用思创精实公司的台式粉末压片机, 上下加热板在120 °C稳定15 min后, 将450 mg干燥的聚合物样品放入30 mm \times 30 mm \times 0.5 mm模具, 加压至10 MPa, 维持该温度30 min后停止加热, 在约5 h内使样品自然降温至室温, 得到无色透明薄膜材料.

1.4 仪器与表征

核磁共振波谱仪(德国Bruker, 型号ARX400 FT-NMR 400 MHz)用以表征产物中氢与碳的化学位移, 并确认聚合物的结构, 溶剂为氘代氯仿(CDCl₃, 99.8%, 含0.03%内标物TMS).

尺寸排阻色谱仪(SEC, Waters 2414折光检测器, Waters 1525二元高分辨液相色谱泵, 3根Waters Styragel柱串联(1 \times 10⁴、1 \times 10³及50 nm孔径). 流动相为色谱纯四氢呋喃(HPLC-THF), 流速1.0 mL/min, 柱温为35 °C.)用以表征材料的分子量及分布. 相对分子量采用聚苯乙烯标准品校准.

热重分析仪(TGA, 美国TA, 型号Q600)用以表征各个聚合物的热稳定性. 以10 °C/min的速率升温至550 °C. 示差扫描量热仪(DSC, 美国TA, 型号Q2000)分析嵌段共聚物的熔融结晶行为. 以10 °C/min的速率, 先从室温升温至200 °C, 再等温3 min, 消除热历史后降温至-50 °C, 最后等温3 min, 升温至200 °C. 记录第二次升温的DSC曲线.

采用X射线衍射仪探究材料的微相分离情况. 制备得到的片状薄膜材料采用X'Pert Pro (PANalytical, 帕纳科)的配备Cu靶($\lambda(K\alpha) = 0.154$ nm)的X射线衍射仪分析样品, 其中检测的步长为0.016711°.

为测试材料的拉伸性能, 将得到的薄膜材料裁剪为30 mm \times 0.4 mm \times 0.5 mm的样条, 采用INSTRON公司的INSTRON 5943单立柱台式型试验系统进行单轴拉伸实验.

2 结果与讨论

2.1 三嵌段共聚物的合成与表征

如图1(a)所示, 以乙二醇为引发剂, 在一锅反应中通过分批投料的方式, 在TBD的催化下先制备CL和VL的共聚物PCVL, 接着加入 N^{nHex} -HPL单体, 制备“硬-软-硬”三嵌段共聚

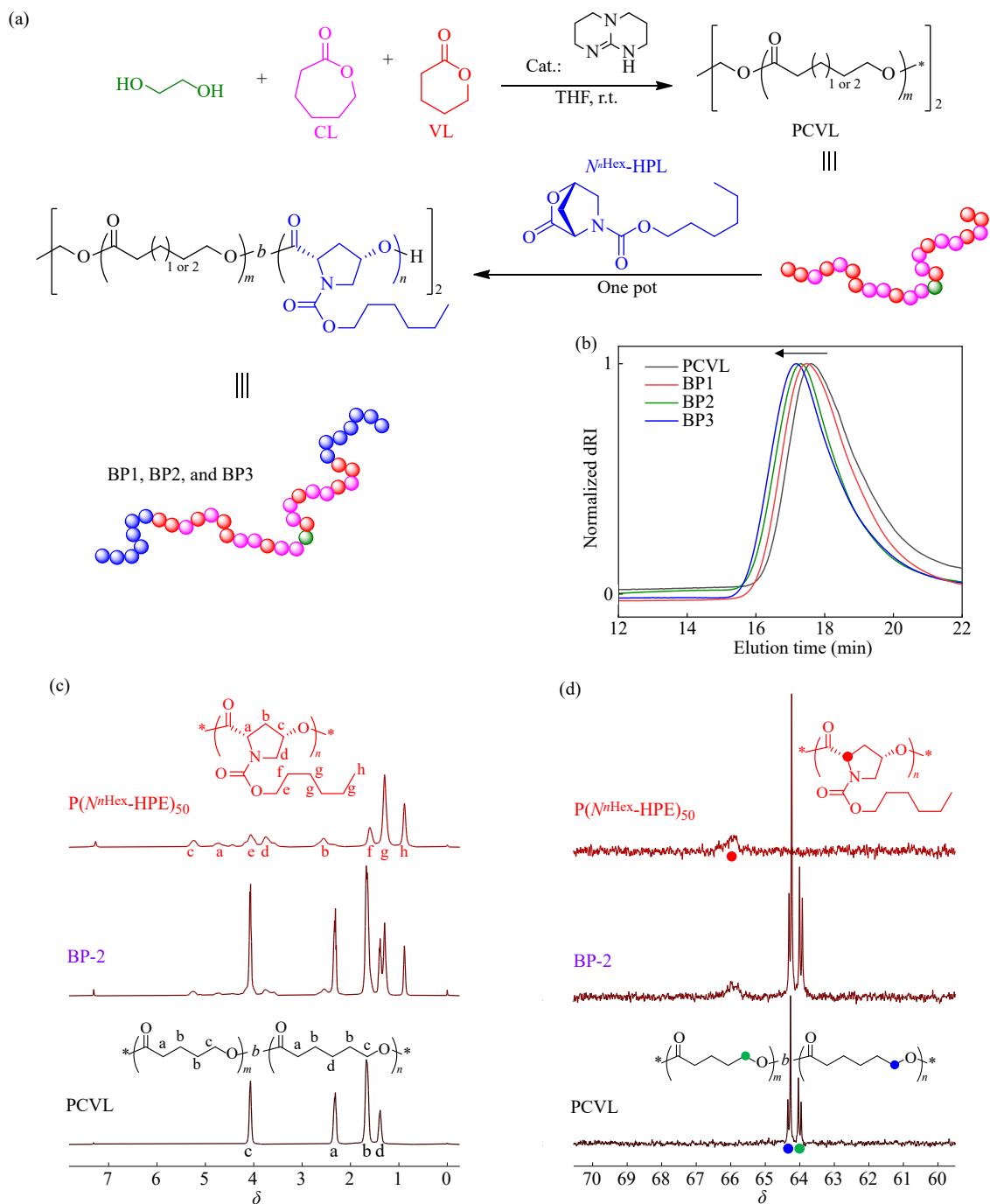


Fig. 1 (a) Illustration of the one pot synthesis of the ABA triblock copolymers BP1-3; (b) Overlay of SEC traces of the soft segment PCVL, and the triblock copolymers BP1, BP2, and BP3; (c, d) Overlay of ¹H and ¹³C-NMR spectra of P(NⁿHex-HPE), BP2, and PCVL.

物. 根据前人的研究, 虽然CL和VL的均聚物的熔点均在60℃左右, 通过改变二者的相对比例, 能够简便地调节共聚物PCVL的熔点. 例如当[CL]/[VL] = 3/2时, PCVL的熔点可降低至约20℃, 符合我们对软段聚合物的热性质需求^[38,39]. 核磁共振氢谱和SEC色谱跟踪监测表明, 24 h后CL与VL转化率均高于95%, 所得PCVL

数均分子量(M_n)达到了71.1 kg/mol, 分散度(D)为1.33. 在成功获得了双端引发的PCVL后, 随即在反应体系中加入不同摩尔量的NⁿHex-HPL, 继续引发新单体在PCVL两端的开环聚合. 将产物沉淀提纯后, 得到一系列具有弹性的材料, 按其P(NⁿHex-HPE)含量逐渐增加的顺序, 分别命名为BP1、BP2和BP3(表1). 随着NⁿHex-HPL投入

量的增加, BP1-3的SEC曲线呈单峰且逐渐向左移动, 表明成功制备了三嵌段共聚物, 其 M_n 也随 $N^{n\text{Hex}}\text{-HPL}$ 投料增多而逐渐增加(图1(b)). 图1(c)与1(d)以BP2为例, 展示了目标共聚物与

前体聚合物PCVL及 $P(N^{n\text{Hex}}\text{-HPE})$ 均聚物的 ^1H 与 ^{13}C 核磁谱图对比, 结果表明BP2中没有发生明显的酯交换等副反应, 是较为规整的嵌段共聚物.

Table 1 Summary of characterization of PCVL and the triblock copolyesters.

Entry	$M_{w,\text{SEC}}^a$ (kg/mol)	$M_{n,\text{SEC}}^b$ (kg/mol)	\bar{D}^c	$M_{n,\text{NMR}}^d$ (kg/mol)	DP e (PCVL)	DP e (HPL)
PCVL	94.7	71.1	1.33	65.4	600	0
BP1	106.3	79.4	1.34	87.3	600	46
BP2	136.1	112.5	1.21	109.5	600	92
BP3	155.1	124.7	1.24	131.7	600	138

^a Weight average molar mass determined by SEC in THF using polystyrene as the standard; ^b Number average molar mass determined by SEC in THF using polystyrene as the standard; ^c Dispersity, calculated from M_w and M_n based on SEC in THF; ^d Number average molar mass determined by $^1\text{H-NMR}$; ^e Degree of polymerization calculated from $^1\text{H-NMR}$.

2.2 嵌段共聚物BP2的热学性质及粉末X-射线衍射

热学性质对于材料的性能至关重要. 由于BP1-3的热学性质较为接近, 为了行文简洁及读者阅读方便, 本文仅展示BP2的数据. 热重分析显示BP2、PCVL与 $P(N^{n\text{Hex}}\text{-HPE})$ 的热稳定性相

当, 加热分解失重5%时的温度均为 $\sim 300^\circ\text{C}$ (图2(a)). BP2的示差扫描量热实验在 $\sim 20^\circ\text{C}$ 和 $\sim 200^\circ\text{C}$ 观察到2个熔融峰, 分别对应于PCVL和 $P(N^{n\text{Hex}}\text{-HPE})$ 的熔点(图2(b)), 这一数据也侧面验证了在制备BP2的过程中未发生显著的酯交换. TPE通常可在软段的玻璃化转变温度及硬段熔点

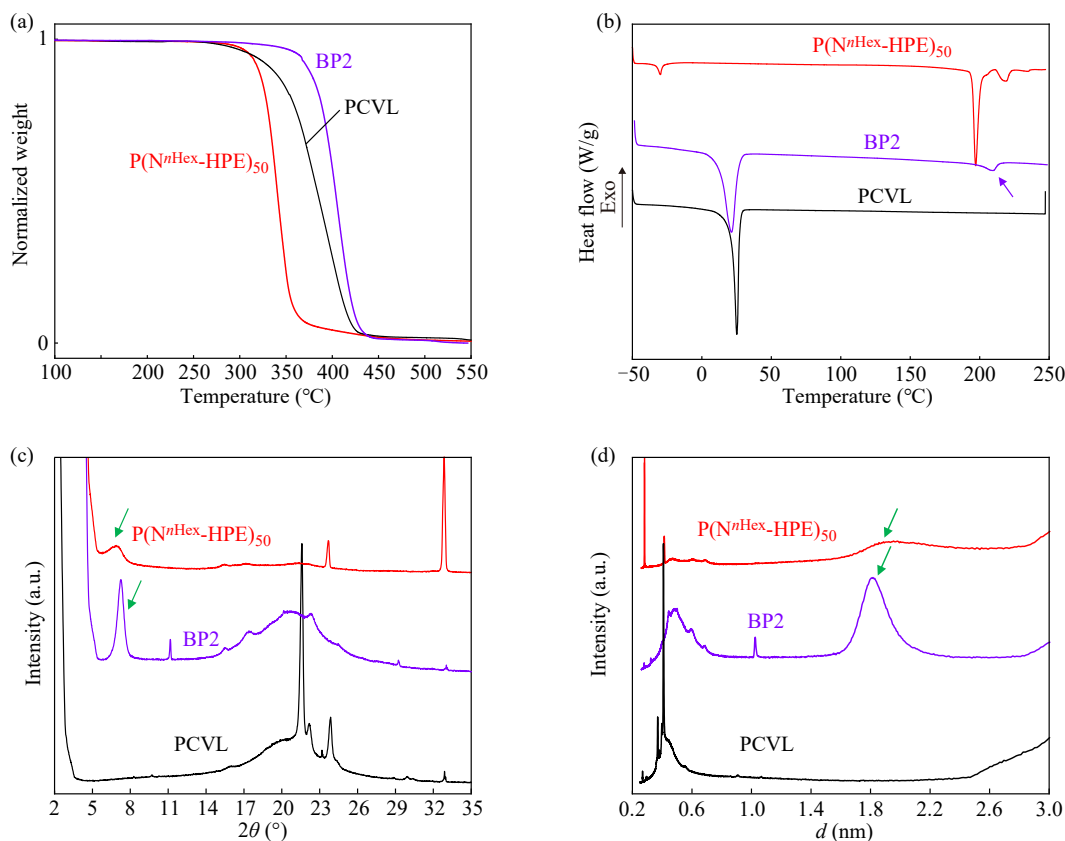


Fig. 2 Overlay of (a) TGA and (b) DSC curves of $P(N^{n\text{Hex}}\text{-HPE})$, BP2 and PCVL; Overlay of 1D XRD spectra of $P(N^{n\text{Hex}}\text{-HPE})$, BP2, and PCVL, with (c) 2θ and (d) d as the x axis, respectively (green arrows in the figures refer to the typical signals of the hard segment).

的区间范围内表现弹性体特性, 因此推测BP2可在低于 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PCVL的 T_g)至 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的区间内具备成为热塑弹性体的潜力.

一维X射线衍射(1D-XRD)表明BP2在 $\sim 1.8\text{ nm}$ 处有特征的 $\text{P}(N^{\text{Hex}}\text{-HPE})$ 结构衍射峰(图2(c)和2(d)). 这表明BP2材料中的软硬段之间确实发生了微相分离, 并且硬段之间出现结晶, 形成了物理交联, 加强了高分子链之间的相互作用. 目前, 硬段结晶的具体形态还有待后续更详细的进一步研究.

2.3 嵌段共聚物BP1-3的拉伸性能研究

将得到的嵌段聚合物BP1-3升温至 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 10 MPa 压力下热压 30 min 后自然降温至室温, 可制备如图3(a)所示的聚酯薄膜材料与样条. 其中BP1-2较为均匀平整, 透明度高; $\text{P}(N^{\text{Hex}}\text{-HPE})$ 含量较高的BP3则有一些肉眼可见的褶皱缺陷, 即使提高热压温度至 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 延长热压时间至 1 h , 也无法获得更为平整的表面. 室温下的单轴拉伸测试表明, BP1-3在室温下的应力-应变曲线没有显著的屈服, 在断裂前均表现出弹性体的性质(图3(b)). 随着样条中 $\text{P}(N^{\text{Hex}}\text{-HPE})$ 硬段含量的增加, 材料的断裂伸长率显著降低, BP3的断裂伸长率最低, 仅为 467% . 在维持PVCL软段长度不变的情况下, 随着 $\text{P}(N^{\text{Hex}}\text{-HPE})$ 含量的增加, 材料的弹性模量显著上升, 由BP1中的 3.84 MPa

上升至BP3中的 24.14 MPa . 计算应力-应变曲线下面积为各个材料的断裂能, 从3个嵌段材料的断裂能数据可以看出, 材料BP2具有这几个材料中最优的韧性, 达到 100.0 MJ/m^3 (表2). 其中BP3材料断裂伸长率与断裂能的骤然下降主要是因为在上文所述的热压制样条件下, BP3材料表面不够平整, 存在肉眼可见的缺陷, 使得拉伸过程中弹性体样条更易在缺陷处断裂. 整体而言, 通过这种一锅法即能方便制备的聚酯弹性体材料, 与PLLA等作为硬段的同类型材料相比, 断裂伸长率略低(目前PLLA作为硬段的同类型热塑聚酯弹性体材料, 断裂伸长率可达到原长的十数倍至数十倍), 但同样能够达到十兆帕级别的弹性模量与百兆焦每立方米的断裂能. 通过对聚合物的制备、材料的处理等方面的进一步优化, 该基于羟脯氨酸聚酯的弹性体材料有望在断裂能、断裂伸长率等方面进一步提升.

在BP1-3样条的循环拉伸测试中, 保持每个循环中的最大应力为单轴拉伸测试中的拉伸强度的 75% . 通过反复10次的拉伸-回复循环测试, 从图3(c)中可见, BP1-3均依然维持较好的弹性. 拉伸与恢复时的速率均为 10 mm/min , 测试完成后样条未能即时恢复原长, 但测试后的BP2与BP3样条在室温放置 24 h 后, 样条长度能够恢复. 实验初步表明, $\text{P}(N^{\text{Hex}}\text{-HPE})$ 硬段有助于材

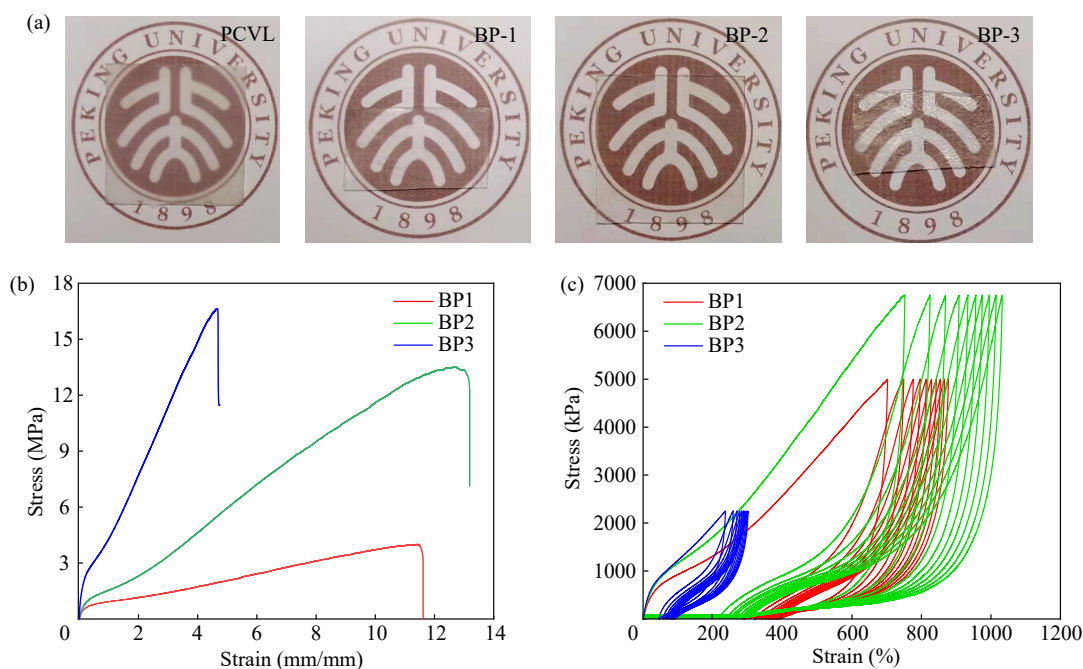


Fig. 3 (a) Photographs of the PCVL and BP1-3 films after hot pressing at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Uniaxial tensile tests of BP1, BP2 and BP3; (c) Hysteresis for 10 times each sample.

Table 2 Summary of mechanical properties of BP1, BP2 and BP3.

Entry	$M_{n,EC}$ (kg/mol)	Elongation at break (mm/mm)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus ^a (MPa)	Toughness ^b (MJ/m ³)
BP1	79.4	11.46	3.99	3.84	26.9
BP2	112.5	12.72	13.50	5.01	100.0
BP3	124.7	4.67	16.63	24.14	42.3

^a Young's modulus measured within 0%–1.0% strain of the stress-strain curve for each sample; ^b Toughness determined by the area under stress-strain curve for each sample.

料维持长度，保持弹性。

3 结论

本工作通过一锅法合成了“硬-软-硬”三嵌段聚酯BP1-3，其软段由常见单体CL和VL共聚得到，硬段P(N^{Hex} -HPE)是以天然可再生的羟脯氨酸衍生而得到的新型聚酯。BP1-3表现出典型的热塑型弹性体的热性、结晶与拉伸性质。以上结果验证了羟脯氨酸聚酯P(N^R -HPE)可以作为聚酯TPE中一种新型的硬段材料，其具有~200 °C的较高熔融温度，可提升聚酯弹性体的工作窗口

上限温度。本工作对基于羟脯氨酸桥环聚酯热塑弹性体的研究还相对粗浅，在后续的工作中，将进一步研究不同催化剂催化开环聚合反应对最终弹性体材料性质的影响；另外，还需探究材料硬段聚酯详细的结晶行为并提高结晶度；增加软段PCVL的分子量及硬段P(N^R -HPE)的 T_g 是潜在的优化材料性能的方向。作为生物基聚酯材料，本文中介绍的弹性体在较温和化学条件与土壤、海洋等条件下的降解行为也值得关注。该材料是聚酯弹性体新材料开发与探索中的有益尝试，并为高分子结构设计与构效关系研究提供了新思路。

REFERENCES

- Schneiderman D K, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2017, 50: 3733–3749
- Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, George Britovsek G, Cairney J, Eckert C A, Frederick W J Jr, Hallett J P, Leak D J, Liotta C L, Mielenz J R, Murphy R, Templer R, Tschaplinski T. *Science*, 2006, 311: 484–489
- Stadler R, Gronski W. *Colloid Polym Sci*, 1983, 261: 215–223
- Arridge R G C, Folkes M J. *J Phys D: Appl Phys*, 1972, 5: 344–358
- Garvey B S J. *Ind Eng Chem*, 1961, 53: 856–859
- Hou G, Tao W, Liu J, Zhang X, Dong M, Zhang L. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(24): 45749
- Wang W, Lu W, Goodwin A, Wang H, Yin P, Kang N G, Hong K, Mays J W. *Prog Polym Sci*, 2019, 95: 1–31
- Xie F, Zhang T, Bryant P, Kurusingal V, Colwell J M, Laycock B. *Prog Polym Sci*, 2019, 90: 211–268
- Shin J, Lee Y, Tolman W B, Hillmyer M A. *Biomacromolecules*, 2012, 13(11): 3833–3840
- Shi R, Chen D, Liu Q, Wu Y, Xu X, Zhang L, Tian W. *Int J Mol Sci*, 2009, 10(10): 4223–4256
- Spontak R J, Pate N P. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2000, 5: 334–341
- Averousa L, Moroa L, Doleb P, Fringant C. *Polymer*, 2000, 41: 4157–4167
- Lei W, Yanga X, Qiao H, Shi D, Wang R, Zhang L. *Eur Polym J*, 2018, 106: 1–8
- Gao Y, Li Y, Hu X, Wu W, Wang Z, Wang R, Zhang L. *Polymers*, 2017, 9: 693–708
- Kang H, Hu X, Li M, Zhang L, Wu Y, Ning N, Tian M. *RSC Adv*, 2015, 5: 23498–23507
- Wang R, Ren T, Bai Y, Wang Y, Chen J, Zhang L, Zhao X. *J Appl Polym Sci*, 2016, 133: 43446
- Wang W, Wang X, Jiang F, Wang Z. *Polym Chem*, 2018, 9: 3067–3079
- Chen Xuesi(陈学思), Chen Guoqiang(陈国强), Tao Youhua(陶友华), Wang Yuzhong(王玉忠), Lv Xiaobing(吕小兵), Zhang Liqun(张立群), Zhu Jin(朱锦), Zhang Jun(张军), Wang Xianhong(王献红). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2019, 50(10): 1068–1082
- Jeon O, Lee S H, Kim S H, Lee Y M, Kim Y H. *Macromolecules*, 2003, 36: 5585–5592
- Cohn D, Salomon A H. *Biomaterials*, 2005, 26(15): 2297–2305
- Wanamaker C L, Bluemle M J, Pitet L M, O'Leary L E, Tolman W B, Hillmyer M A. *Biomacromolecules* 2009, 10: 2904–2911
- Martello M T, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2011, 44(21): 8537–8545

- 23 Hillmyer M A, Tolman W B. *Acc Chem Res*, 2014, 47(8): 2390–2396
- 24 Martello M T, Schneiderman D K, Hillmyer M A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2(11): 2519–2526
- 25 Huang Y, Chang R, Han L, Shan G, Bao Y, Pan P. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 4(1): 121–128
- 26 Izraylit V, Heuchel M, Gould O E C, Kratz K, Lendlein A. *Polymer*, 2020, 209: 122984
- 27 Neffe A T, Izraylit V, Hommes-Schattmann P J, Lendlein A. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1472–1489
- 28 Zhao W, Li C, Yang X, He J, Pang X, Zhang Y, Men Y, Chen X. *CCS Chem*, 2021, 3: 1522–1531
- 29 Ji F, Li J, Weng Y, Ren J. *Mater Res Express*, 2020, 7(1): 015315
- 30 Zeng J, Li Y, Zhu Q, Yang K, Wang X, Wang Y. *Polymer*, 2009, 50: 1178–1186
- 31 Deacy A C, Gregory G L, Sulley G S, Chen T T D, Williams C K. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 10021–10040
- 32 Gregory G L, Sulley G S, Carrodeguas L P, Chen T T D, Santmarti A, Terrill N J, Lee K Y, Williams C K. *Chem Sci*, 2020, 11(25): 6567–6581
- 33 Zhu Y, Radlauer M R, Schneiderman D K, Shaffer M S P, Hillmyer M A, Williams C K. *Macromolecules*, 2018, 51(7): 2466–2475
- 34 Fiétier I, Borgne A L, Spassky N. *Polym Bull*, 1990, 24: 349–353
- 35 Chen X, Lai H, Xiao C, Tian H, Chen X, Tao Y, Wang X. *Polym Chem*, 2014, 5: 6495–6502
- 36 Liu S, Zhang X, Li M, Ren X, Tao Y. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2017, 55: 349–355
- 37 Yuan J, Shi D, Zhang Y, Lu J, Wang L, Chen E Q, Lu H. *CCS Chem*, 2020, 2(5): 236–244
- 38 Storey R F, Herring K R, Hoffman D C. *J Polym Sci A, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 1759–1777

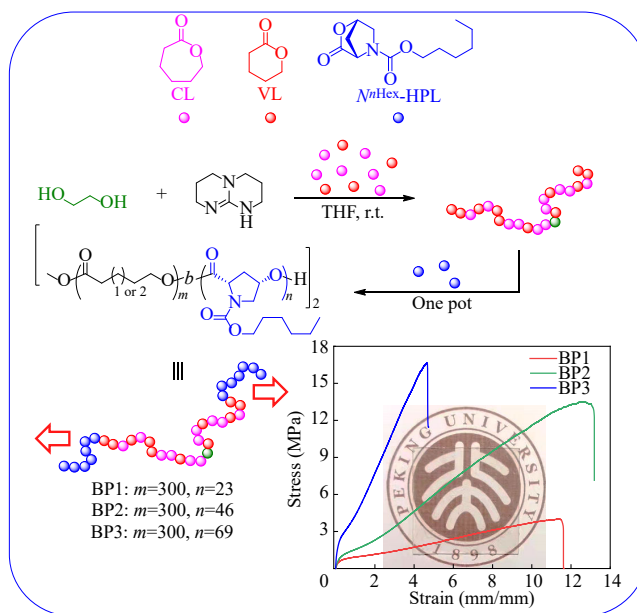
Research Article

Synthesis and Applications of Hydroxyproline-derived Thermoplastic Elastomers

Yi Zhang, Hua Lu*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics Education Ministry, Center for Soft Matter Science and Engineering of Peking University, Institute of Chemistry and Molecular Science, Peking University, Beijing 100871)

Abstract A hydroxyproline-derived bridged bicyclic lactone monomer (N^{Hex} -HPL) was prepared and copolymerized



* Corresponding author: Hua Lu, E-mail: chemhualu@pku.edu.cn

with the commercially available ϵ -caprolactone (CL) and δ -valerolactone (VL). In a one pot fashion, $N^{n\text{Hex}}$ -HPL was fed as the hard segment after the complete conversion of CL and VL in the polymerization, to generate a series of ABA triblock copolyesters BP1–3. The composition and physical properties of BP1–3 can be facily tuned by adjusting the content and ratio of $N^{n\text{Hex}}$ -HPL. BP1–3 can be processed with hot pressing to obtain transparent films and samples with characteristic properties of thermoplastic elastomer. The material has a melting point nearly 200 °C, which corresponds to a higher upper limiting temperature in its applications. Mechanical tests, mainly uniaxial tensile tests, show the material can obtain Young's modulus over 20 MPa and toughness as high as 100 MJ·m⁻³, which are comparable to most reported thermoplastic elastomer polyesters.

Keywords Hydroxyproline, Thermoplastic elastomer, Block copolymer, Polyester