



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115124699 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 30

(21) 申请号 202110330774.0

C08L 67/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.26

C08L 67/04 (2006.01)

(71) 申请人 华润化学材料科技股份有限公司
地址 213000 江苏省常州市常州新北区春江镇圩塘综合工业园

(72) 发明人 胡广君 许越超 潘斐

(74) 专利代理机构 北京景闻知识产权代理有限公司 11742
专利代理师 张强

(51) Int. Cl.

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/189 (2006.01)

C08G 63/181 (2006.01)

C08G 63/672 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

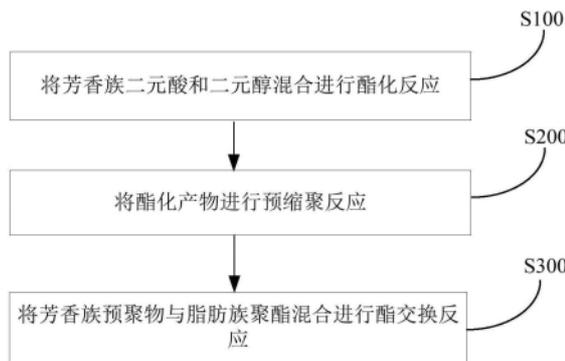
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法和应用,其中,方法包括:
(1) 将芳香族二元酸和二元醇混合进行酯化反应,得到酯化产物;(2) 将所述酯化产物进行预缩聚反应,以便得到芳香族预聚物;(3) 将所述芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合进行酯交换反应,得到可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料。该方法通过共聚改性方法将脂肪族聚酯单元无规的插入芳香族共聚聚合物链当中,使得脂肪族聚酯的降解性能和芳香族聚酯的优异综合性能有机结合,得到高性能低成本的可降解聚酯材料,从而从根本上解决可降解聚酯材料力学性能不良以及传统塑料不可降解等瓶颈问题,并且本发明的反应过程中无需使用任何溶剂,且仅生成无毒无害的副产物水。



1. 一种制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法,其特征在于,包括:
 - (1) 将芳香族二元酸和二元醇混合进行酯化反应,以便得到酯化产物;
 - (2) 将所述酯化产物进行预缩聚反应,以便得到芳香族预聚物;
 - (3) 将所述芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合进行酯交换反应,以便得到可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述芳香族二元酸包括对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、呋喃二甲酸、对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、呋喃二甲酸酯、2,6-萘二甲酸和2,6-萘二甲酸酯中的至少之一。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇,1,4-丁二醇和1,6-己二醇的至少之一。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述芳香族二元酸和所述二元醇的摩尔比为1:(1.1~2)。
5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,在催化剂作用下,将所述芳香族二元酸和所述二元醇混合进行酯化反应,其中,所述催化剂的用量为所有原料总质量的1%~5%。
6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(1)中,所述酯化反应的温度为230℃~260℃,时间为1~3h。
7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述芳香族预聚物的粘度为0.3dL/g~0.5dL/g。
8. 根据权利要求1或7所述的方法,其特征在于,在步骤(2)中,所述预缩聚反应的温度为260℃~270℃,时间为1~3h。
9. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述脂肪族聚酯包括乳酸、乙醇酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基乙酸、丁内酯、己内酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚丁内酯和聚己内酯中至少之一。
10. 根据权利要求1或9所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述芳香族二元酸与所述脂肪族聚酯的投料摩尔比为(1~99):(1~99)。
11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤(3)中,所述酯交换反应的温度为265℃~275℃,时间为1~3h。
12. 一种可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料,其特征在于,所述可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料采用权利要求1-11中任一项所述的方法制备得到。
13. 一种包装材料,其特征在于,所述包装材料采用权利要求12所述的可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料制备得到。

可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于降解材料领域,具体涉及一种可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 合成高分子材料由于具有质轻、耐腐蚀等优异特性被广泛使用,但由于在自然环境中的化学稳定性,其废弃物对环境造成了极大的负担,开发具有生物降解性能的高分子材料对于解决塑料废弃物污染具有重大意义。

[0003] 目前全球研发的可降解塑料多达几十种,其中能工业化生产的主要包括化学合成的聚己二酸/对苯二甲酸丁二酯(PBAT)、聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚己内酯(PCL)、聚乙交酯(PGA)、聚碳酸酯(PPC);微生物发酵合成的聚羟基脂肪酸酯(PHA),以及天然高分子淀粉共混物淀粉/PBS、淀粉/PLA等。

[0004] 可降解材料有诸多种类和优点,但其高昂的制造成本和综合力学性能有限等不足一直制约着其发展,可降解材料的平均售价一般为传统塑料的1.5-4倍,主要是因为可降解塑料的生产工艺上复杂,所需单体工艺被国外垄断,价格居高不下,无形地拉高生产成本,限制了其大量应用;另一方面,从材料分子结构和性质角度而言,可降解材料通常为脂肪族聚酯或聚碳酸酯材料,这使得聚合物的热性能一般,玻璃化转变温度低、综合力学性能也较差,因此在实际应用上很难取代传统塑料。例如脂肪族聚酯PLA尽管具有良好的硬度、光泽度、良好的食品及人体安全性,但其缺点也十分明显,如质地硬脆,弹性和柔性不足,耐热性差,强度和模量有限等,因此通常需要对PLA均聚物做改性处理以达到使用要求。此外,PBAT为目前具备良好工业化前景以及市场前景的芳香族聚酯材料,既有较好的延展性和断裂伸长率,也有较好的耐热性和冲击性能,并还具有优良生物降解性,但PBAT生产难点主要在于其工艺较为复杂,副产物为四氢呋喃,对生产工艺流程以及生产设备有较高要求。而其他可降解聚酯材料如PGA、PHA和PCL等由于受单体或工艺流程限制,产品价格居高不下,工业化生产以及大范围推广使用更难。

[0005] 除了上述的可降解均聚物材料外,还可通过共混改性制备新型聚合物,能够显著弥补均聚物性能不良等缺陷。例如,目前广泛应用于包装行业的天然高分子淀粉基可降解材料,其优点在于通过一定比例的淀粉共混,可以大幅度降低最终可降解材料产品的成本,但由于共混体系相容性问题,淀粉基材料容易老化变脆、机械性能和耐水性较差。

发明内容

[0006] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法和应用,该方法通过共聚改性方法将脂肪族聚酯单元无规的插入芳香族共聚聚合物链当中,使得脂肪族聚酯的降解性能和芳香族聚酯的优异综合性能有机结合,得到高性能低成本的可降解聚酯材料,从而从根本上解决可降解聚酯材料力学性能不良以及传统塑料不可降解等瓶颈问题,

并且本发明的反应过程中无需使用任何溶剂,且仅生成无毒无害的副产物水。

[0007] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法。根据本发明的实施例,所述方法包括:

[0008] (1) 将芳香族二元酸和二元醇混合进行反应,以便得到酯化产物;

[0009] (2) 将所述酯化产物进行预缩聚反应,以便得到芳香族预聚物;

[0010] (3) 将所述芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合进行酯交换反应,以便得到可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料。

[0011] 根据本发明实施例的制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法,通过将芳香族二元酸和二元醇混合进行酯化反应,芳香族二元酸和二元醇廉价易得,不受供应商限制,从而降低了原料成本,然后将酯化产物进行预缩聚反应,再将芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合进行酯交换反应,即该方法通过共聚改性方法将脂肪族聚酯单元无规的插入芳香族共聚聚合物链当中,芳香族聚酯因其链段中含有刚性的苯环结构,使得最终得到的材料的力学性能和热性能优异,脂肪族聚酯具有优异的降解性能,从而使得脂肪族聚酯的降解性能和芳香族聚酯的优异综合性能有机结合,得到高性能低成本的可降解聚酯材料,从而从根本上解决可降解聚酯材料力学性能不良以及传统塑料不可降解等瓶颈问题,并且本发明的反应过程中无需使用任何溶剂,且仅生成无毒无害的副产物水。

[0012] 另外,根据本发明上述实施例的制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0013] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述芳香族二元酸包括对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、呋喃二甲酸、对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、呋喃二甲酸酯、2,6-萘二甲酸和2,6-萘二甲酸酯中的至少之一,优选包括对苯二甲酸和2,6-萘二甲酸中的至少之一。由此,可以显著改善聚酯材料的力学性能和热性能。

[0014] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇,1,4-丁二醇和1,6-己二醇的至少之一,优选乙二醇。

[0015] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述芳香族二元酸和所述二元醇的摩尔比为1:(1.1~2),优选1:(1.2~1.8)。

[0016] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,在催化剂作用下,将所述芳香族二元酸和所述二元醇混合进行反应,其中,所述催化剂的用量为所有原料总质量的1%~5%,优选1%~3%。

[0017] 在本发明的一些实施例中,在步骤(1)中,所述酯化反应的温度为230℃~260℃,时间为1~3h。

[0018] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述芳香族预聚物的粘度为0.3dL/g~0.5dL/g。由此,可以显著改善聚酯材料的力学性能和热性能。

[0019] 在本发明的一些实施例中,在步骤(2)中,所述预缩聚反应的温度为260℃~270℃,时间为1~3h。

[0020] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述脂肪族聚酯包括乳酸、乙醇酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基乙酸、丁内酯、己内酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚丁内酯和聚己内酯中至少之一,优选包括乳酸和聚乳酸中的至少之一。

[0021] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述芳香族二元酸与所述脂肪族聚酯的

投料摩尔比为(1~99):(1~99),优选(10~90):(10~90)。

[0022] 在本发明的一些实施例中,在步骤(3)中,所述酯交换反应的温度为265℃~275℃,时间为1~3h。

[0023] 在本发明的第二个方面,本发明提出了一种可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料。根据本发明的实施例,所述可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料采用上述的方法制备得到。由此,该可降解材料实现了脂肪族聚酯的降解性能和芳香族聚酯的优异综合性能的有机结合,具有高性能低成本优势,从而从根本上解决可降解聚酯材料力学性能不良以及传统塑料不可降解等瓶颈问题。

[0024] 在本发明的第三个方面,本发明提出了一种包装材料。根据本发明的实施例,所述包装材料采用上述的可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料制备得到。由此,通过采用上述具有高性能低成本优势的可降解材料制备包装材料,可以在提高包装材料性能的同时降低其成本,利于工业化生产以及大范围推广使用。

[0025] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0026] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0027] 图1是根据本发明一个实施例的制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法流程图示意图;

[0028] 图2是实施例1所得共聚酯的氢核磁谱图;

[0029] 图3是实施例1所得共聚酯的DSC谱图。

具体实施方式

[0030] 下面详细描述本发明的实施例,旨在用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0031] 在本发明的一个方面,本发明提出了一种制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法。根据本发明的实施例,参考图1,该方法包括:

[0032] S100:将芳香族二元酸和二元醇混合进行酯化反应

[0033] 该步骤中,将芳香族二元酸和二元醇混合,在230-260℃温度下搅拌反应1~3h时间得到酯化产物,同时去除副产物水,其中,所述芳香族二元酸包括但不限于对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、呋喃二甲酸、对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯、呋喃二甲酸酯、2,6-萘二甲酸和2,6-萘二甲酸酯中的至少之一,优选包括对苯二甲酸和2,6-萘二甲酸中的至少之一,芳香族聚酯因其链段中含有刚性的苯环结构,使得材料的力学性能和热性能优异,同时上述芳香族二元酸材料成本低,原料廉价易得、不受供应商限制。此外,2,6-萘二甲酸和2,6-萘二甲酸酯分子链中具有刚性更大的萘环,萘环结构使的材料具有更高的物理机械性能、气体阻隔性能、化学稳定性及耐热、耐紫外线、耐辐射等性能,因此本发明在分子链中引入2,6-萘二甲酸单元,进一步提升共聚物整体的综合性能,使得最终材料具备更加广阔的应用前景。进一步地,上述二元醇包括但不限于乙二醇、1,3-丙二醇,1,4-

丁二醇和1,6-己二醇的至少之一,优选乙二醇。

[0034] 同时,上述芳香族二元酸和二元醇的摩尔比为1:(1.1~2),优选1:(1.2~1.8)。发明人发现,若二者比例过低,二元醇随着反应消耗,可能会导致反应不完全,聚合物最终收率降低;而若二者比例过高,则导致产物中DEG含量过高,降低所得产物的热性能。进一步地,在催化剂作用下,将所述芳香族二元酸和所述二元醇混合进行酯化反应,其中,所述催化剂的用量为所有原料总质量的1%~5%,优选1%~3%,并且催化剂包括但不限于镱系催化剂、钛系催化剂和锡系催化剂中的至少一种,优选为镱系催化剂。需要说明的是,本申请的“所有原料”包括芳香族二元酸、二元醇和脂肪族聚酯。

[0035] S200:将酯化产物进行预缩聚反应

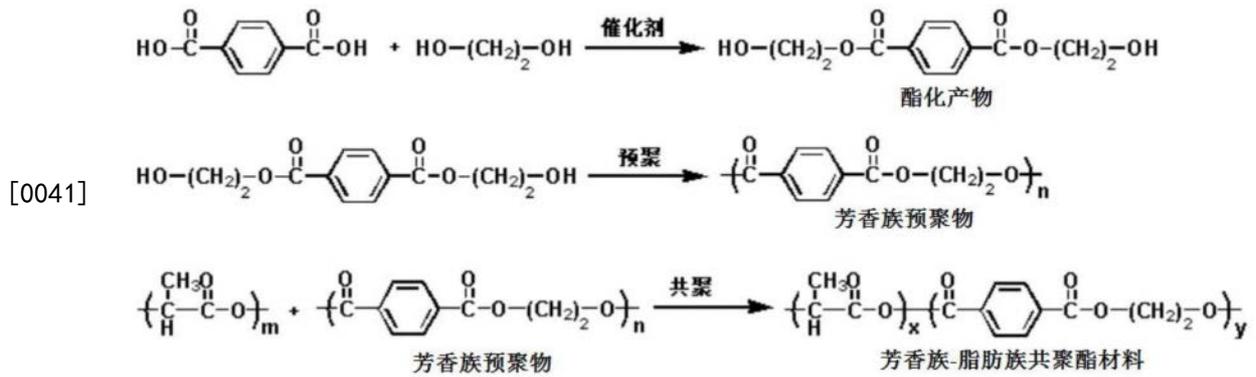
[0036] 该步骤中,缓慢升高反应温度,将上述得到的酯化产物在260-270℃下进行预缩聚反应1~3h,得到粘度为0.3dL/g~0.5dL/g的芳香族预聚物。发明人发现,若芳香族预聚物粘度过低,会导致下一步酯交换反应副产物过多,影响最终聚合物收率;而若所得芳香族预聚物粘度过高(大于0.5dL/g)则会导致酯交换反应不完全,产物中出现一定比例共混物。

[0037] S300:将芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合进行酯交换反应

[0038] 该步骤中,伴随着搅拌,缓慢升温,将上述得到的芳香族预聚物与脂肪族聚酯混合在265~275℃下进行酯交换反应1~3小时,优选2h,得到可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料,其中,所述脂肪族聚酯包括但不限于乳酸、乙醇酸、羟基丙酸、羟基丁酸、羟基乙酸、丁内酯、己内酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚丁内酯和聚己内酯中至少之一,优选包括乳酸和聚乳酸中的至少之一。进一步地,芳香族二元酸与脂肪族聚酯的投料摩尔比为(1~99):(1~99),优选(10~90):(10~90)。

[0039] 具体的,芳香族二元酸含有苯环刚性结构,不仅能够给予最终产物更高的玻璃化转变温度以及使用温度,还能够为材料提供优异的力学性能,赋予共聚酯更高的拉伸强度;二元醇和脂肪族聚酯则使得高分子链柔性增强,以平衡上述芳香族单元过多而引发的溶解性变差、加工性能不良等确定,在此基础上引入脂肪族聚酯单元,可以抑制结晶,从而得到透明性更好的共聚酯材料。更重要的是,随着脂肪族聚酯含量的增加,可以使得最终材料具备一定的降解性能,满足绿色环保要求,因此实现了芳香族二元酸、二元醇和脂肪族单元的有机组合,协同提高了共聚酯的热性能、加工性能、力学性能以及降解性能,并且通过调节各个单元的比例以及在高分子链中的分布情况,可以自由切换、调控最终材料的性能,满足更加广泛的应用场景。同时,由于乳酸单元的引入会导致共聚物玻璃化转变温度降低,限定了共聚酯的应用范围,因此本发明创新性的在采用乳酸单元的同时引入玻璃化转变温度更高的萘二甲酸单元,从而抵消乳酸带来的热性能降低的影响,制备得到综合性能更加优异、平衡的共聚酯材料。对比传统的PBAT共聚酯材料,该工艺过程更加环保,不产生副产物四氢呋喃,因此极大地降低了设备成本以及操作难度,实现了从工艺到最终聚酯产品的全流程环保绿色要求。

[0040] 以对苯二甲酸、乙二醇和乳酸为例,其反应方程式如下:



[0042] 在本发明的第二个方面,本发明提出了一种可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料。根据本发明的实施例,所述可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料采用上述的方法制备得到。由此,该可降解材料实现了脂肪族聚酯的降解性能和芳香族聚酯的优异综合性能的有机结合,具有高性能低成本优势,从而从根本上解决可降解聚酯材料力学性能不良以及传统塑料不可降解等瓶颈问题。需要说明的是,上述针对制备可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料的方法所描述的特征和优点同样适用于该可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料,此处不再赘述。

[0043] 在本发明的第三个方面,本发明提出了一种包装材料。根据本发明的实施例,所述包装材料采用上述的可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料制备得到。由此,通过采用上述具有高性能低成本优势的可降解材料制备包装材料,可以在提高包装材料性能的同时降低其成本,利于工业化生产以及大范围推广使用。具体的,该包装材料为一次性食品包装袋、一次性医用包装袋等。需要说明的是,上述针对可降解的芳香族-脂肪族共聚酯材料及其制备方法所描述的特征和优点同样适用于该包装材料,此处不再赘述。

[0044] 下面详细描述本发明的实施例,需要说明的是下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。另外,如果没有明确说明,在下面的实施例中所有试剂均为市场上可以购得的,或者可以按照本文或已知的方法合成的,对于没有列出的反应条件,也均为本领域技术人员容易获得的。

[0045] 实施例1

[0046] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA)4922g、乙二醇(EG)2467g、间苯二甲酸(IPA)81.5g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.4dL/g,加入PLA(聚乳酸)切片2182g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,性能测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为69:31,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯不含熔点,为非晶聚合物,说明两个组分为共聚状态而非共混状态。

[0047] 实施例2

[0048] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA)5414g、乙二醇(EG)2714g、间苯二甲酸(IPA)89.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时。反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度

为0.35dL/g,加入PLA(聚乳酸)切片1600g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为73:27,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯不含熔点,为非晶聚合物,说明两个组分为共聚状态而非共混状态。

[0049] 实施例3

[0050] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA) 5906g、乙二醇(EG) 2960g、间苯二甲酸(IPA) 97.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.37dL/g,加入PLA(聚乳酸)切片1097g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为80:20,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为223℃,并且介于PTA均聚物和PLA均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为132℃。

[0051] 实施例4

[0052] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA) 6400g、乙二醇(EG) 3206g、间苯二甲酸(IPA) 105.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时。反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.41dL/g,加入PLA(聚乳酸)切片694g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。其所得共聚酯的氢核磁谱图如图2所示,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为83:17,标记为PET83-co-PLA17,图3为所得共聚酯PET83-co-PLA17的DSC谱图,共聚酯仅有一个熔点约为230℃,并且介于PET均聚物和PLA均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为140℃。

[0053] 实施例5

[0054] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA) 6910g、乙二醇(EG) 3450g、间苯二甲酸(IPA) 113.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时。反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.42dL/g,加入PLA(聚乳酸)切片333g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的比例摩尔约为92:8,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为247℃,并且介于PTA均聚物和PLA均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为151℃。

[0055] 实施例6

[0056] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA) 6525g、2,6-萘二甲酸(NDA) 780g、乙二醇(EG) 3450g、间苯二甲酸(IPA) 113.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完

成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化(得到芳香族预聚物的粘度为0.39dL/g),反应完成后,加入PLA(聚乳酸)切片333g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为90:10,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为260℃,并且介于PTA均聚物和PLA均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为166℃。

[0057] 实施例7

[0058] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸(PTA)6100g、2,6-萘二甲酸(NDA)1500g、乙二醇(EG)3450g、间苯二甲酸(IPA)113.6g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至270℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.36dL/g),加入PLA(聚乳酸)切片333g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为88:12,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为261℃,并且介于PTA均聚物和PLA均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为162℃。

[0059] 实施例8

[0060] 向20L反应釜中加入邻苯二甲酸6525g、呋喃二甲酸620g、1,3-丙二醇4250g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至265℃进行缩合预聚反应,反应时间2小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.37dL/g),加入聚乙醇酸切片280g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为91:9,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为258℃,并且介于聚邻苯二甲酸、聚呋喃二甲酸均聚物和聚乙醇酸均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为140℃。

[0061] 实施例9

[0062] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸酯6700g、间苯二甲酸酯140g、1,4-丁二醇4800g以及锡催化剂辛酸亚锡180g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至265℃进行缩合预聚反应,反应时间2小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.39dL/g),加入聚羟基丙酸酯切片340g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为89:11,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为254℃,并且介于聚对苯二甲酸均聚物和聚羟基丙酸酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为144℃。

[0063] 实施例10

[0064] 向20L反应釜中加入邻苯二甲酸酯6500g、呋喃二甲酸酯620g、1,6-己二醇5600g以及锡催化剂辛酸亚锡180g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至265℃进行缩合预聚反应,反应时间2小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.38dL/g),加入聚羟基丁酸酯切片460g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间3小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为90:10,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为230℃,并且介于聚邻苯二甲酸均聚物和聚羟基丁酸酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为120。

[0065] 实施例11

[0066] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸酯6525g、2,6-萘二甲酸酯920g、乙二醇3450g以及钛催化剂钛酸丁酯150g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至275℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.42dL/g),加入聚乳酸切片333g,温度保持在275℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间3小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为88:12,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为251℃,并且介于聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物和聚乳酸均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为119℃。

[0067] 实施例12

[0068] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸酯6500g、2,6-萘二甲酸780g、乙二醇3450g以及钛催化剂钛酸丁酯180g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至260℃进行缩合预聚反应,反应时间2小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.4dL/g),加入聚丁内酯切片500g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间2小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为90:10,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为236℃,并且介于聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物和聚丁内酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为130℃。

[0069] 实施例13

[0070] 向20L反应釜中加入邻苯二甲酸酯6400g、间苯二甲酸120g、1,6-己二醇5100g以及钛催化剂钛酸丁酯120g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至265℃进行缩合预聚反应,反应时间2小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.38dL/g),加入聚己内酯切片400g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间3小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为86:14,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为222℃,并且介于聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物和聚己内酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为79℃。

[0071] 实施例14

[0072] 向20L反应釜中加入呋喃二甲酸酯5500g、间苯二甲酸180g、1,3-丙二醇4200g以及钛催化剂钛酸丁酯150g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至260℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.44dL/g。),加入聚乙醇段切片500g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间1小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为87:13,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为213℃,并且介于聚呋喃二甲酸丙二醇酯均聚物和聚乙醇酸均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为106℃。

[0073] 实施例15

[0074] 向20L反应釜中加入呋喃二甲酸酯5350g、对苯二甲酸1200g、1,4-丁二醇5200g以及钛催化剂钛酸丁酯180g,搅拌均匀后升温至260℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至265℃进行缩合预聚反应,反应时间1小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.41dL/g),加入聚丁内酯切片600g,温度保持在270℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间1小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为77:23,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为198℃,并且介于聚呋喃二甲酸丙二醇酯均聚物和聚丁内酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为88℃。

[0075] 实施例16

[0076] 向20L反应釜中加入对苯二甲酸酯6800g、邻苯二甲酸140g、乙二醇3450g以及铈催化剂乙二醇铈128g,搅拌均匀后升温至250℃,加压条件下进行酯化反应,反应时间3小时,反应过程中监测酯化反应出水量,待反应完成后,温度升至260℃进行缩合预聚反应,反应时间3小时,预聚过程中监测扭矩变化,反应完成后(得到芳香族预聚物的粘度为0.46dL/g。),加入聚己内酯切片700g,温度保持在265℃熔融状态下,继续进行酯交换反应,反应时间3小时,反应结束后出料、切粒、干燥,测试结果见表1。由其所得共聚酯的氢核磁谱图可知,其中芳香族和脂肪族的摩尔比例约为75:25,同时由所得共聚酯DSC谱图可知,共聚酯仅有一个熔点约为188℃,并且介于聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚己内酯均聚物的熔点之间,说明两个组分为共聚状态而非共混状态,共聚物的结晶温度约为90℃。

[0077] 表1实施例1-16所得共聚酯的性能参数

[0078]	脂肪族单元含量%	粘度 dl/g	拉伸强度 MPa	断裂伸长率%	玻璃化转变温度℃	熔点℃	结晶温度℃	分解温度℃
实施例 1	31	0.62	43	77	63	--	--	252

	实施例 2	27	0.67	40	92	65	--	--	255
	实施例 3	20	0.66	45	130	66	223	132	259
	实施例 4	17	0.66	44	165	68	230	140	270
	实施例 5	8	0.61	49	220	72	247	151	284
	实施例 6	10	0.58	45	192	101	260	166	290
	实施例 7	12	0.55	39	195	102	261	162	289
	实施例 8	9	0.53	35	170	89	258	140	270
[0079]	实施例 9	11	0.51	38	180	88	254	144	266
	实施例 10	10	0.59	24	262	59	230	120	271
	实施例 11	12	0.62	37	189	80	251	119	260
	实施例 12	10	0.61	33	160	64	236	130	262
	实施例 13	14	0.55	21	244	49	222	79	250
	实施例 14	13	0.70	25	170	55	210	106	260
	实施例 15	23	0.61	30	220	40	198	88	256
	实施例 16	30	0.66	21	271	52	188	90	270

[0080] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0081] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

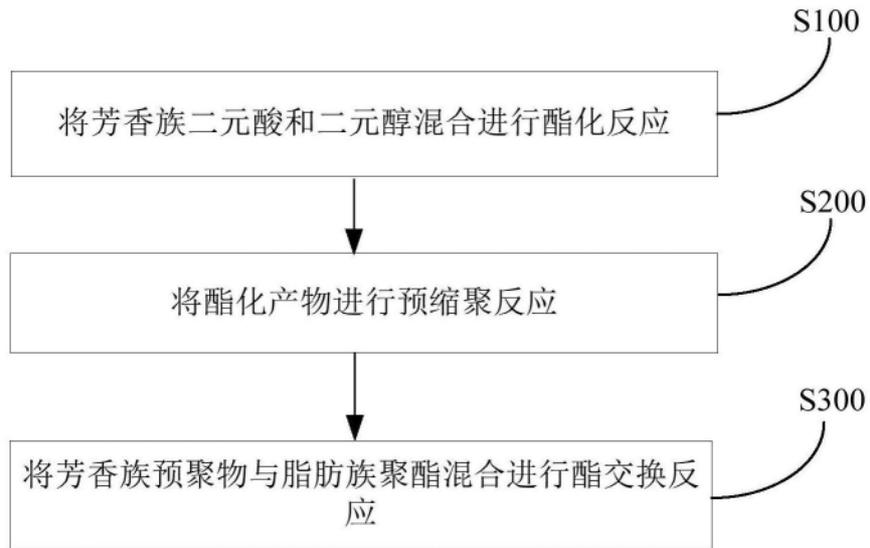


图1

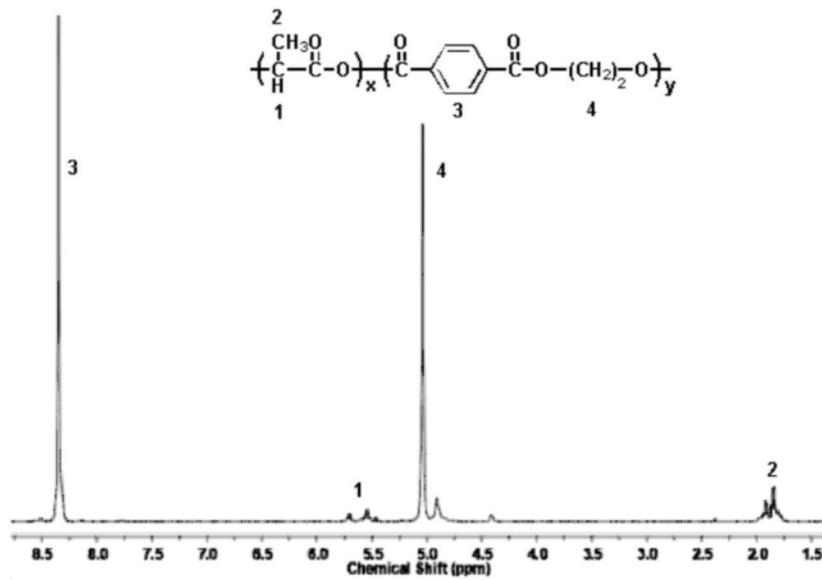


图2

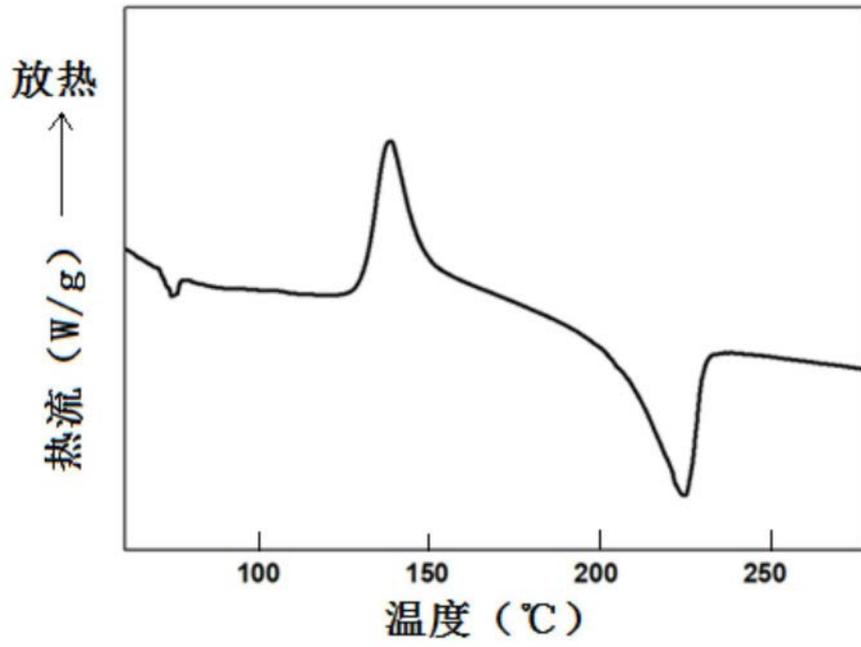


图3