



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107245140 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201710364534.6 *C08G 63/183*(2006.01)
(22)申请日 2017.05.22 *C08G 63/127*(2006.01)
(65)同一申请的已公布的文献号 *C08G 63/85*(2006.01)
申请公布号 CN 107245140 A *C08L 67/02*(2006.01)
C08L 67/00(2006.01)
(43)申请公布日 2017.10.13 审查员 姜方志
(73)专利权人 浙江大学
地址 310013 浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号
(72)发明人 吴林波 陆璟
(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224
代理人 胡红娟
(51)Int.Cl.
C08G 63/181(2006.01)
C08G 63/672(2006.01)

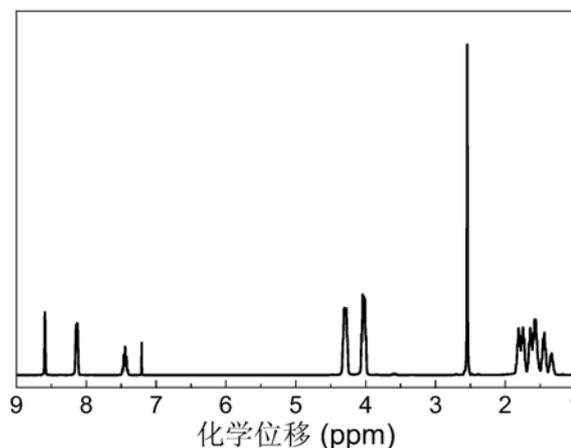
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

高分子量的脂肪-芳香族共聚酯及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了高分子量的脂肪-芳香族共聚酯及其制备方法。所述脂肪-芳香族共聚酯由二元醇和二元酸、选择性的加入多元醇经过酯化-熔融缩聚过程制得。所述高分子量的脂肪-芳香族共聚酯的二元醇组分中1,5-戊二醇的含量较高,1,5-戊二醇链段的碳原子数为奇数,因而具有优异的力学性能,具有广阔的应用前景。本发明提供的制备方法工艺简单;无需采用溶剂,过程环境友好;催化剂活性高、反应时间短、产物色泽好,有利于实现工业化生产。



1. 一种高分子量的脂肪-芳香族共聚酯在塑料中的应用,其特征在於,所述脂肪-芳香族共聚酯的制备方法包括如下步骤:

(1) 酯化反应:在250mL四口烧瓶中加入0.125mol 1,10-癸二酸、0.25mol对苯二甲酸、0.75mol 1,5-戊二醇、0.4mmol甘油和0.35mmol钛酸异丙酯,醇酸比为2,在200℃下反应1小时,210℃下反应1小时,220℃下反应1小时,220℃下反应0.5小时,得到酯化产物;

(2) 缩聚反应:向步骤(1)所得酯化产物中加入0.35mmol钛酸正丁酯,在100Pa条件下,在230℃下反应1小时,240℃下反应1小时,250℃下反应1小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯。

高分子量的脂肪-芳香族共聚酯及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料及其制备技术领域,涉及聚酯及其制备方法,尤其涉及高分子量脂肪-芳香族共聚酯及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 脂肪-芳香族共聚酯因兼具有良好的热-力学性能和在一定的组成范围内可生物降解的性质,并且结构-性能可控而被广泛关注,如聚己二酸丁二醇酯-共-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)已经工业化,并用于制造农用薄膜,一次性用品等代替传统的聚烯烃材料。而传统的芳香族聚酯大多来源于化石原料,生物基单体取代石油基单体有益于减少对化石资源的依赖,而且可以合成具有新颖结构和独特性能的生物基聚酯新材料。在过去的十年中,新型生物基单体如2,5-呋喃二甲酸、1,4-丁二酸、1,9-壬二酸和1,10-癸二酸的合成技术的发展推动了生物基聚酯的合成的研究。1,5-戊二醇由糠醛催化加氢、氢解制得,糠醛是半纤维素水解、脱水环化的产物,随着糠醛一锅法合成1,5-戊二醇高效催化剂研究的深入,将以更低廉的价格获得足够高纯度的生物基1,5-戊二醇。同时,由于1,5-戊二醇碳链中的碳原子个数为奇数,使得1,5-戊二醇聚酯分子链段柔性更好,将具有不同于基于偶数碳链的二元醇的聚酯的物理和力学性能。

[0003] 目前已有将1,5-戊二醇用于合成聚酯的报道,但文献中采用二元酸单体与1,5-戊二醇为原料通过酯化-缩聚方法制备的均聚酯分子量较低,如文献(Journal of Biomaterials Science Polymer.,2012,23:1539-1551)报道了熔融缩聚法合成的聚庚二酸戊二醇酯,重均分子量为23 000g/mol;文献报道了采用丁二酸酐代替丁二酸(Journal of Macromolecular Science A.,2010,47:503-509)或者引入呋喃二甲酸作为二元酸单体(Materials Letters.,2016,178:64-67),可以获得中等分子量的聚丁二酸戊二醇酯(0.63dL/g)和聚呋喃二甲酸戊二醇酯(0.53dL/g)。与均聚脂相比,共聚酯特别是脂肪-芳香族共聚酯具有结构-性能可调的优势,并且已有高分子量的戊二醇共聚酯的报道,如文献(Macromolecular Bioscience.,2015,16:207-213)报道了采用1,5-戊二醇、1,6-己二酸和含有侧链的单体2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇,通过酯化-缩聚的方法合成了数均分子量最高达59000g/mol的共聚酯,但是合成过程中缩聚反应需要进行40个小时,时间长,能耗大,难以工业化生产,并且由于含有侧链单体的引入,降低了共聚酯的熔点和结晶性,使得这种聚酯材料难以在常温下使用。文献(Journal of Polymer Research.,2015,22:1-16)合成了重均分子量达50 000g/mol的聚酯-聚碳酸酯,但合成方法复杂,需要进行两次酯交换-熔融缩聚。

[0004] 综上所述,为了开发具有优良热-力学性能的基于1,5-戊二醇的聚酯新材料,特别是具有可控结构和性能的脂肪-芳香族共聚酯,有必要研究开发基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯及其制备技术。

发明内容

[0005] 针对现有技术中基于1,5-戊二醇的聚酯分子量较低、力学性能较差的不足,本发明的目的是提供一种高分子量的脂肪-芳香族共聚酯及其制备方法,所得脂肪-芳香族共聚酯的分子量高,具有柔性好,强度高,优良的力学性能,结构性能可控,可以满足不同应用的热-力学性能需求。

[0006] 一种高分子量的脂肪-芳香族共聚酯,所述脂肪-芳香族共聚酯含有二元醇组分、二元酸组分和0~1mol%的多元醇组分;其中,

[0007] 二元醇组分中含有50~100mol%的1,5-戊二醇残基;

[0008] 二元酸组分中含有10~90mol%的脂肪族二元酸残基和90~10mol%的芳香族二元酸残基。

[0009] 本发明脂肪-芳香族共聚酯的结构-性能可通过共聚酯组成的变化调节,芳香族组分保证了材料的强度,共聚使结晶性降低,增强了聚合物的柔性,并且在一定组成范围内,脂肪-芳香族共聚酯具有生物降解性。

[0010] 所述脂肪-芳香族共聚酯的特性粘度 $\geq 0.8\text{dL/g}$,本发明基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯分子量高,热稳定性好,色泽优良,脂肪-芳香族共聚酯产品色泽为白色或浅黄色。

[0011] 作为优选,除了1,5-戊二醇残基以外,所述二元醇组分还含有乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇残基中的至少一种。

[0012] 作为优选,所述脂肪族二元酸残基为1,4-丁二酸、1,5-戊二酸、1,6-己二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,12-十二碳二酸和1,14-十四碳二酸残基中的至少一种。

[0013] 作为优选,所述芳香族二元酸残基为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸或酐、2,5-呋喃二甲酸、萘二甲酸和联苯二甲酸残基中的至少一种。

[0014] 作为优选,所述二元酸组分中含有40~90mol%的脂肪族二元酸残基和10~60mol%的芳香族二元酸残基。芳香族组分保证了材料的强度,共聚使结晶性降低,增强了聚合物的柔性,并且在一定组成范围内,该脂肪-芳香族共聚酯的力学性能较好,且具有生物降解性。

[0015] 作为优选,所述多元醇组分含有甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇和甘露醇残基中的至少一种。多元醇组分的引入能有效提高脂肪-芳香族共聚酯的熔体强度,当其应用于薄膜生产时,较高的熔体强度可以在降低膜厚情况下降低产品成本,同时增强成膜稳定性。

[0016] 作为优选,所述脂肪-芳香族共聚酯含有二元醇组分、二元酸组分和0.1~1mol%的多元醇组分。

[0017] 本发明提供了一种上述的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯的制备方法,包括以下步骤:

[0018] (1) 酯化反应:

[0019] 摩尔比为120~300:100:0~1的二元醇、二元酸和多元醇在氮气保护和催化剂存在下,在160~230℃下反应2~6小时,得到酯化产物;

[0020] 所述的催化剂选自钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、钛-硅-氮复合催化剂或钛-磷复合催化剂;

[0021] (2) 缩聚反应:步骤(1)所得的酯化产物在压力 $\leq 200\text{Pa}$,温度为 $200\sim 250^\circ\text{C}$ 的条件下反应 $2\sim 6$ 小时,制得所述的脂肪-芳香族共聚酯。

[0022] 本发明所用1,5-戊二醇为生物基1,5-戊二醇,由糠醛催化加氢、氢解制得,有利于减少对石油资源的依赖。

[0023] 所述二元醇中含有 $50\sim 100\text{mol}\%$ 的1,5-戊二醇;除了1,5-戊二醇以外,所述二元醇还含有乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,6-己二醇中的至少一种。

[0024] 所述二元酸中含有 $10\sim 90\text{mol}\%$ 的脂肪族二元酸和 $90\sim 10\text{mol}\%$ 的芳香族二元酸;作为优选,所述二元酸中含有 $40\sim 90\text{mol}\%$ 的脂肪族二元酸和 $10\sim 60\text{mol}\%$ 的芳香族二元酸。

[0025] 所述脂肪族二元酸为1,4-丁二酸、1,5-戊二酸、1,6-己二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸、1,12-十二碳二酸和1,14-十四碳二酸中的至少一种。

[0026] 所述芳香族二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸或酐、2,5-呋喃二甲酸、萘二甲酸和联苯二甲酸中的至少一种。

[0027] 所述多元醇为有甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、木糖醇、山梨醇和甘露醇中的至少一种。

[0028] 作为优选,所述二元醇、二元酸和多元醇的投料摩尔比为 $120\sim 300:100:0.1\sim 1$ 。

[0029] 所述催化剂的用量为二元酸物质的量的 $0.02\sim 0.2\%$ 。所用催化剂活性高,选择性好,有利于缩短反应时间,提高分子量,获得较优色泽的脂肪-芳香族共聚酯产品。

[0030] 作为优选,步骤(1)中,由于芳香族二元酸的反应活性比脂肪族二元酸弱,在所述二元酸中,当芳香族二元酸的含量小于 $50\text{mol}\%$ 时,酯化反应在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 下反应 $2\sim 3$ 小时;当芳香族二元酸的含量大于 $50\text{mol}\%$ 时,所述酯化反应分阶段进行,第一阶段在 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 下反应1小时,第二阶段在 210°C 下反应1小时,第三阶段在 220°C 下反应1小时,第四阶段在 230°C 下反应 $0\sim 1$ 小时。

[0031] 为了得到色泽良好的高特性粘数的脂肪-芳香族共聚酯产品,作为优选,步骤(2)中,所述缩聚反应分阶段进行,在所述二元酸中,当芳香族二元酸的含量小于 $50\text{mol}\%$ 时,第一阶段在 200°C 下反应1小时,第二阶段在 240°C 下反应 $1\sim 3$ 小时,第三阶段在 250°C 下反应1小时;当芳香族二元酸的含量大于 $50\text{mol}\%$ 时,第一阶段在 230°C 下反应1小时,第二阶段在 240°C 下反应 $1\sim 3$ 时,第三阶段在 250°C 下反应1小时。

[0032] 作为优选,步骤(2)中,向步骤(1)所得的酯化产物中补加催化剂再进行缩聚反应,补加的催化剂为钛酸正丁酯、钛酸异丙酯、钛-硅-氮复合催化剂或钛-磷复合催化剂;补加量为步骤(1)中二元酸物质的量的 $0.02\sim 0.2\%$ 。

[0033] 作为优选,所述的催化剂为钛-硅-氮复合催化剂,该催化剂稳定性好,在酯化反应中一次添加即可,无需在缩聚反应中额外补加催化剂。

[0034] 本发明的另一目的是提供一种上述高分子量的脂肪-芳香族共聚酯在塑料中的应用。本发明脂肪-芳香族共聚酯的结构-性能可通过共聚酯组成的变化调节,芳香族组分保证了材料的强度,共聚使结晶性降低,增强了聚合物的柔性,并且在一定组成范围内,该脂肪-芳香族共聚酯具有生物降解性。

[0035] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0036] (1) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯分子量高,其特性粘数高

于0.8dL/g。

[0037] (2) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯中二元醇组分至少含有50mol%的1,5-戊二醇,1,5-戊二醇为奇数碳的直链二元醇,因而分子链段具有更好的柔性,和不同于基于偶数碳链的二元醇的聚酯的物理和力学性能。

[0038] (3) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯结构性能可控,可以满足不同应用的热-力学性能需求。

[0039] (4) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯色泽优良,聚酯产品色泽为白色或浅黄色。

[0040] (5) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯热稳定性好,具有优异的加工性能和实用性。

[0041] (6) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯在芳香族组分低于60mol%时具有生物降解性;

[0042] (7) 本发明提供的基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯,所用的1,5-戊二醇单体为生物基单体,因而是生物基聚酯;部分二元酸单体如1,4-丁二酸、1,9-壬二酸、1,10-癸二酸也可从生物质资源获得,因而可以制得全生物基聚酯,有利于减少对石油资源的依赖。

[0043] (8) 本发明提供的1,5-戊二醇脂肪-芳香族共聚酯的合成方法,由于催化剂活性高,选择性好,有利于缩短反应时间,提高分子量,获得较优色泽的聚酯产品,同时工艺简单,无需采用溶剂,过程环境友好,有利于实现工业化生产。

附图说明

[0044] 图1为本发明实施例1制备的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯的核磁共振氢谱图;

[0045] 图2为本发明实施例2制备的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0046] 下面结合附图和实施例对本发明进行具体描述,但本发明不限于这些实施例。

[0047] 下述实施例中所采用的测试分析方法如下:

[0048] 特性粘数:称取0.125g左右的样品溶于25mL氯仿中,在25℃恒温水浴中定容,利用杭州中旺公司IVS300自动粘数仪,粘数管选用内径0.36mm,测定样品的特性粘数。

[0049] 采用美国TA公司的TA Q200型差热扫描量热仪(DSC)测试样品的热转变行为。首先称取8~10mg样品放入铝制坩埚中,然后设定温度程序,先由-100℃以10℃/min的速率升温至200℃,保温3min,然后以10℃/min的速率降温至-100℃,保温5min,再以10℃/min的速率升温至200℃,参比为空的铝制坩埚,保护气体为氮气。

[0050] 核磁共振氢谱:将20mg左右的样品溶于0.5mL氘代氯仿中,采用德国BRUKER公司的AC-80核磁共振谱仪(400M)进行测试,内标为四甲基硅烷。

[0051] 实施例1

[0052] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,4-丁二酸(0.276mol,32.56g)、间苯二甲酸(0.226mol,37.57g)、1,5-戊二醇(0.75mol,78.11g)和钛酸正丁酯(0.5mmol,171mg),醇酸比为1.5,在200℃下反应3小时,得到酯化产物,酯化率达95.6%;

[0053] (2) 向步骤(1)所得酯化产物中加入钛酸正丁酯(0.25mmol,85mg),在约130Pa条件

下,在200℃下反应1小时,240℃下反应2.5小时,250℃下反应1小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯,其核磁共振氢谱图如图1所示。

[0054] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为1.26dL/g,玻璃化转变温度为-20.2℃;熔点为40.5℃。

[0055] 实施例2

[0056] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,4-己二酸(0.206mol,30.14g)、2,5-呋喃二甲酸(0.169mol,26.34g)、1,5-戊二醇(0.75mol,78.11g)和二氧化钛-二氧化硅-聚乙烯吡咯烷酮复合催化剂(1mmol,76mg),醇酸比为2,在200℃下反应3.5小时,得到酯化产物,酯化率达96.4%;

[0057] (2) 步骤(1)所得酯化产物中不再补加催化剂,在约160Pa条件下,在200℃下反应1小时,240℃下反应3小时,250℃下反应1小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯,其核磁共振氢谱图如图2所示。

[0058] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为0.82dL/g,玻璃化转变温度为-24.7℃;熔点为42.3℃。

[0059] 实施例3

[0060] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,9-壬二酸(0.125mol,23.53g)、对苯二甲酸(0.125mol,20.77g)、1,5-戊二醇(0.7mol,72.90g)、1,4-丁二醇(0.05mol,4.51g)和钛酸异丙酯(0.5mmol,141mg),醇酸比为2.5,在200℃下反应3小时,得到酯化产物,酯化率达98.2%;

[0061] (2) 向步骤(1)所得酯化产物中加入钛-磷复合催化剂(306mg,购自南京能德新材料技术公司,TCAIA10),在约160Pa条件下,在200℃下反应1小时,240℃下反应2小时,250℃下反应1小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯。

[0062] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为0.98dL/g,玻璃化转变温度为-43.7℃,熔点65.2℃。

[0063] 实施例4

[0064] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,10-癸二酸(0.125mol,25.28g)、对苯二甲酸(0.25mol,41.54g)、1,5-戊二醇(0.75mol,78.11g)、甘油(0.4mmol,0.037g)和钛酸异丙酯(0.35mmol,99.5mg),醇酸比为2,在200℃下反应1小时,210℃下反应1小时,220℃下反应1小时,220℃下反应0.5小时,得到酯化产物,酯化率达98.2%;

[0065] (2) 向步骤(1)所得酯化产物中加入钛酸异丙酯(0.35mmol,99.5mg),在约100Pa条件下,在230℃下反应1小时,240℃下反应1小时,250℃下反应1小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的高分子量的脂肪-芳香族共聚酯。

[0066] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为1.14dL/g,玻璃化转变温度为-24.5℃;熔点为90.6℃。

[0067] 实施例5

[0068] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,4-丁二酸(0.276mol,32.56g)、间苯二甲酸(0.226mol,37.57g)、1,5-戊二醇(0.75mol,78.11g)和钛酸正丁酯(0.5mmol,171mg),醇酸

比为1.5,在200℃下反应3小时,得到酯化产物,酯化率达95.6%;

[0069] (2) 向步骤(1)所得酯化产物中加入钛酸正丁酯(0.25mmol,85mg),在约130Pa条件下,在250℃下反应3.5小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯。

[0070] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为0.56dL/g,色泽较黄。由于缩聚反应步骤没有分阶段进行,所得脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数较低,且色泽较黄。

[0071] 实施例6

[0072] (1) 在250mL四口烧瓶中加入1,6-己二酸(0.25mol,36.53g)、间苯二甲酸(0.125mol,20.77g)、1,5-戊二醇(0.75mol,78.11g)、山梨醇(0.3mmol,0.055g)和钛酸正丁酯(0.5mmol,171mg),醇酸比为2,在200℃下反应3小时,得到酯化产物,酯化率达91.0%;

[0073] (2) 向步骤(1)所得酯化产物中加入钛酸正丁酯(0.5mmol,171mg),在约120Pa条件下,在250℃下反应3小时,脱除过量的1,5-戊二醇及少量低聚物,制得所述基于1,5-戊二醇的脂肪-芳香族共聚酯。

[0074] 经测试,本实施例制备的脂肪-芳香族共聚酯的特性粘数为0.62dL/g,色泽较黄。

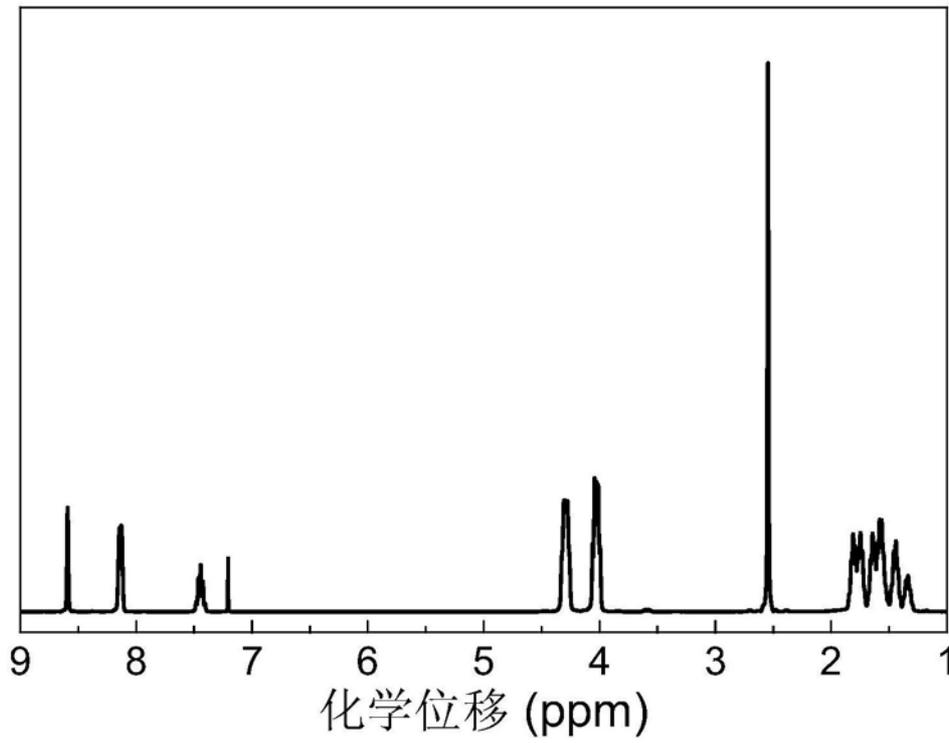


图1

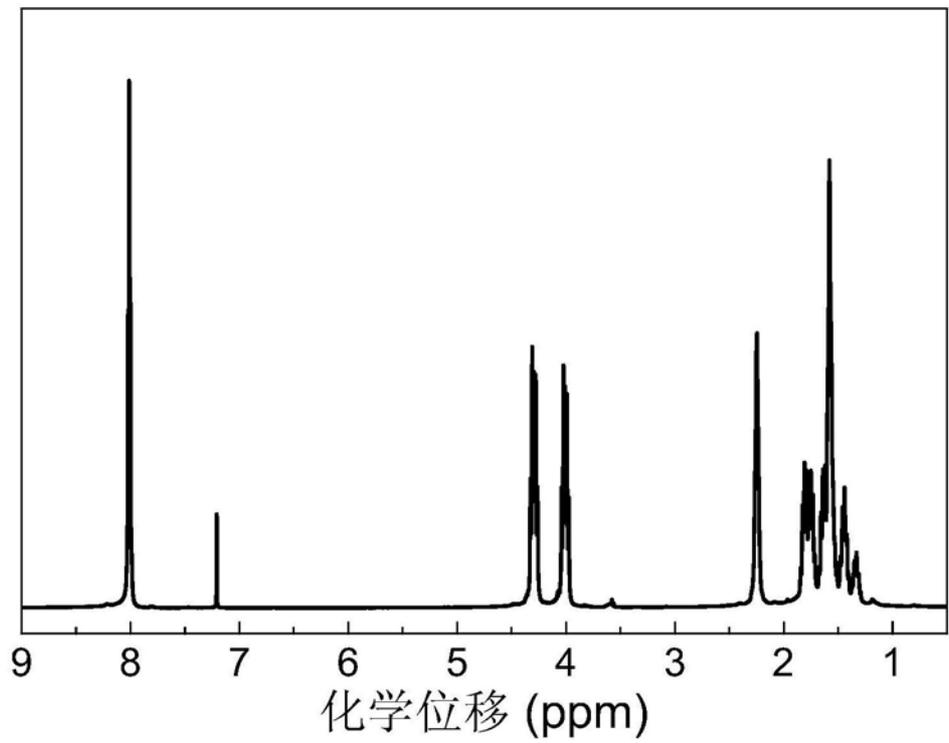


图2