



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073716 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202111460159.8

C08G 63/60 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.02

C08G 63/78 (2006.01)

(66) 本国优先权数据

202110281347.8 2021.03.16 CN

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72) 发明人 王朝 张奇男 张立群 唐帅 王文才

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

专利代理师 周媛

(51) Int. Cl.

C08G 63/54 (2006.01)

C08G 63/676 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图1页

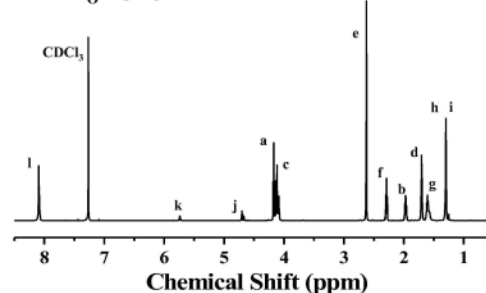
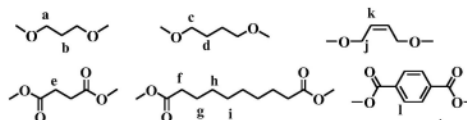
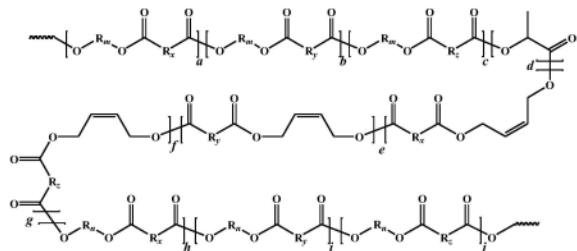
(54) 发明名称

一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体及制备方法

酯弹性体的耐热性,玻璃化转变温度也更高,且有效降低生产成本。

(57) 摘要

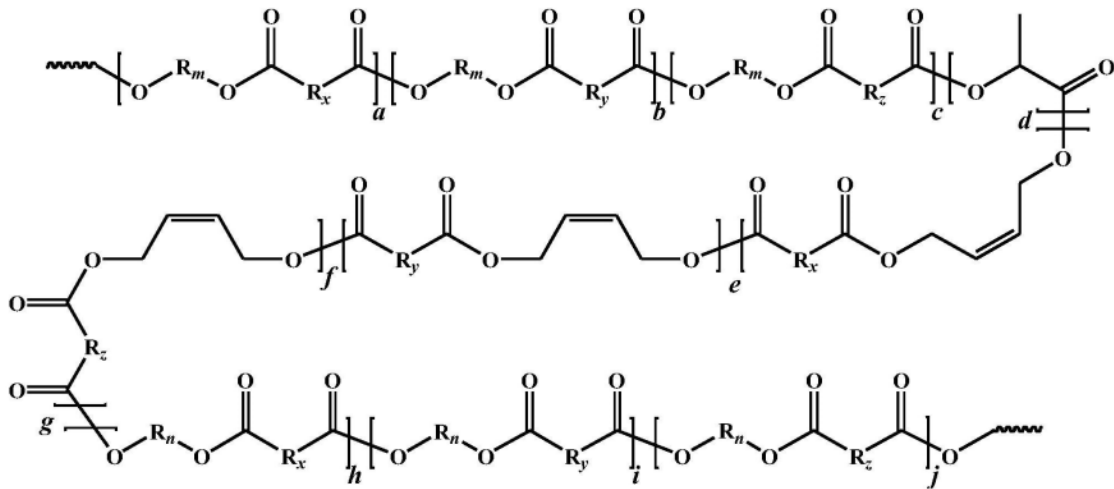
本发明公开了一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体及制备方法。所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下所示:



将包含1,4-丁烯二醇的二元醇、包含芳香族二元酸的有机酸、抗氧化剂、阻聚剂,在催化剂的作用下,进行酯化反应和聚合反应,制得所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体;本发明选用具有高稳定性非共轭双键的1,4-丁烯二醇作为双键供体,保证了聚酯弹性体在高温缩聚时具有低的凝胶风险,在交联时具有相对可控的交联速度;同时,引入芳香族单元提升了丁烯二醇基聚

1. 一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体,其特征在於:

所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构式为:



$R_m$ 、 $R_n$ 为支化或未支化的链状烷基或烷氧基, $R_m$ 、 $R_n$ 可以相同或者不相同;其中 $m$ 、 $n$ 表示碳原子数, $2 \leq m \leq 14$ ;优选 $2 \leq m \leq 6$ ;  $2 \leq n \leq 14$ ;优选 $2 \leq n \leq 6$ ;烷氧基的个数优选为0~3;

$R_x$ 、 $R_y$ 为支化或未支化的链状烷基, $R_x$ 、 $R_y$ 可以相同或者不相同;其中 $x$ 、 $y$ 表示碳原子数, $4 \leq x \leq 14$ ,优选为4、6、10、12中的一个;  $4 \leq y \leq 14$ ,优选为4、6、10、12中的一个;

$R_z$ 为芳环或呋喃环;所述芳环为苯环、联苯环、萘环中的一种;

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 表示聚合度;

其中, $a$ 、 $b$ 、 $e$ 、 $f$ 不同时为0; $c$ 、 $j$ 不同时为0; $g$ 不为0; $d$ 可为0。

2. 一种如权利要求1所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在於所述方法包括:

将二元醇、有机酸、抗氧化剂、阻聚剂,在催化剂的作用下,进行酯化反应和聚合反应,制得所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体;

所述二元醇为1,4-丁烯二醇和饱和脂肪族二元醇;

所述饱和脂肪族二元醇为 $C_2 \sim C_{14}$ 支化或未支化的二元醇,优选为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇中的至少一种;

所述有机酸为二元酸和乳酸、或二元酸;

所述二元酸为饱和脂肪族二元酸和芳香族二元酸;

所述饱和脂肪族二元酸为 $C_4 \sim C_{14}$ 支化或未支化的二元酸,优选为丁二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸中的至少一种;

所述芳香族二元酸为对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸、萘二甲酸、呋喃二甲酸中的至少一种。

3. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在於:

1,4-丁烯二醇占二元醇的摩尔百分数为2%~60%;优选为5%~30%。

4. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在於:

所述芳香族二元酸占二元酸的摩尔百分数为3%~50%;优选为5%~40%。

5. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在于:

所述催化剂为二氧化硒、三氧化二锑、乙二醇锑、对甲苯磺酸、乙酸盐、碳原子数为1~12的烷基铝、有机锡类化合物、钛酸酯中的至少一种;优选为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的至少一种;和/或,

所述抗氧剂为磷酸、亚磷酸化合物中的至少一种;优选为磷酸、亚磷酸、磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸苯酯、亚磷酸苯酯中的至少一种;和/或,

所述阻聚剂为酚类阻聚剂、醚类阻聚剂、醌类阻聚剂、芳胺类阻聚剂中的至少一种;优选为对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、对羟基苯甲醚、苯醌、二苯胺、对苯二胺中的至少一种。

6. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在于:

二元醇、有机酸中的-OH与-COOH官能团数的摩尔比为(1.1~2):1;

催化剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.05%~1.0%;

抗氧剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.01%~0.5%;

阻聚剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.01%~0.5%。

7. 如权利要求6所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在于:

二元醇、有机酸中的-OH与-COOH官能团数的摩尔比为(1.1~1.7):1;

催化剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.1%~0.6%;

抗氧剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.05%~0.2%;

阻聚剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.05%~0.2%。

8. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在于:

在酯化反应阶段加入催化剂总质量的30%~40%,其余催化剂在聚合反应的预缩聚阶段加入。

9. 如权利要求2所述的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法,其特征在于:

所述酯化反应是在保护性气体条件下升温到130℃~240℃进行酯化反应,酯化反应时间为2h~6h;

所述聚合反应是在190℃~250℃、3kPa~10kPa下预缩聚1h~4h;然后在200℃~250℃下,抽真空至500Pa以下,终缩聚0.5h~10h。

10. 一种如权利要求2~9之一所述的制备方法得到的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

## 一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,进一步地说,是涉及一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体及制备方法。

### 背景技术

[0002] 作为聚酯材料领域的生力军,不饱和的无定型聚酯弹性体以其独特的高弹性、可交联特性以及可生物降解性受到了广泛的研究与关注。该系列聚酯弹性体的设计策略为:通过多元共聚破坏聚酯分子链的结晶行为,同时引入含有不饱和碳碳双键的单体,以为后期聚酯弹性体的交联提供反应位点。

[0003] 专利CN101450985A公开了一种聚酯型生物工程橡胶及其制备方法,以衣康酸作为双键供体,制备了衣康酸基聚酯弹性体。由于衣康酸中双键的活性很高,衣康酸基聚酯弹性体在缩聚阶段的凝胶化风险很高,此外产品的相对分子量分布较宽,且在使用过氧化物交联剂交联时,由于交联剂用量过低且交联速度过快,产品的交联程度可控性不佳。

[0004] 近年来,在脂肪族聚酯中引入芳香族单元构建兼具脂肪族聚酯的可降解性以及芳香族聚酯的高耐热性的脂肪族-芳香族共聚酯也受到了广泛的研究与关注。其中,最具代表性的产品就是商业化的PBAT(聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯)。不过,现有的脂肪族-芳香族共聚酯产品均是聚酯塑料。

[0005] 因此,研发一种脂肪族-芳香族共聚酯弹性体,可以弥补现有技术中的空白,脂肪族-芳香族共聚酯弹性体兼具可降解性和较好的耐热性,同时具有橡胶的可加工性能,有着更广阔的应用前景。

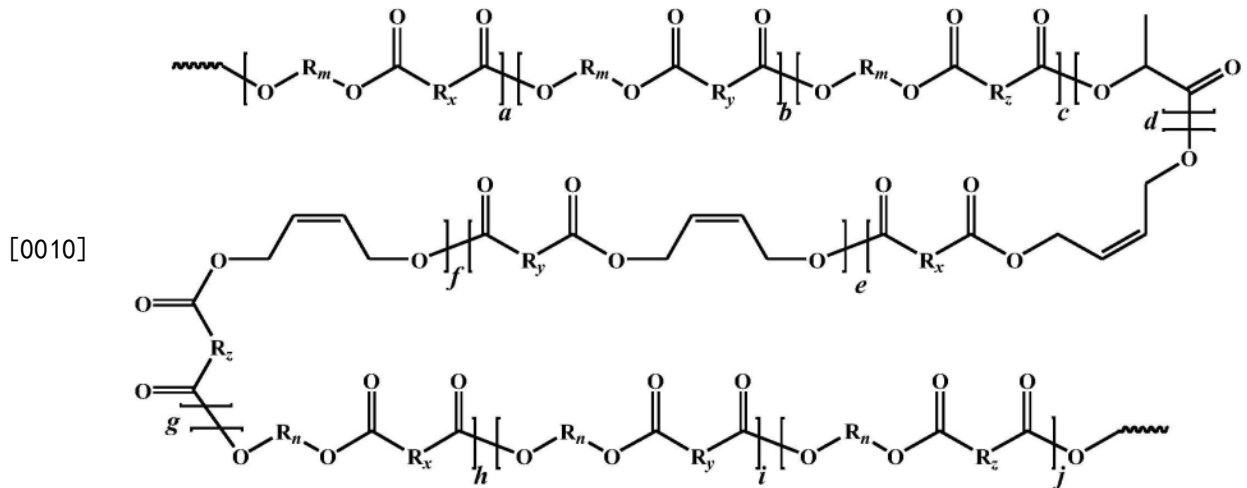
### 发明内容

[0006] 为解决现有技术中出现的问题,本发明提供了一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体及制备方法。

[0007] 本发明选用具有高稳定性非共轭双键的1,4-丁烯二醇作为双键供体,保证了聚酯弹性体在高温缩聚时具有低的凝胶风险,在交联时具有相对可控的交联速度;同时,引入芳香族单元提升了丁烯二醇基聚酯弹性体的耐热性。

[0008] 本发明的目的之一是提供一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0009] 所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下所示:



[0011]  $R_m$ 、 $R_n$ 为支化或未支化的链状烷基或烷氧基， $R_m$ 、 $R_n$ 可以相同或者不相同；其中 $m$ 、 $n$ 表示碳原子数， $2 \leq m \leq 14$ ；优选 $2 \leq m \leq 6$ ； $2 \leq n \leq 14$ ；优选 $2 \leq n \leq 6$ ；烷氧基的个数优选为0~3；

[0012]  $R_x$ 、 $R_y$ 为支化或未支化的链状烷基， $R_x$ 、 $R_y$ 可以相同或者不相同；其中 $x$ 、 $y$ 表示碳原子数， $4 \leq x \leq 14$ ，优选为4、6、10、12中的一个； $4 \leq y \leq 14$ ，优选为4、6、10、12中的一个；

[0013]  $R_z$ 为芳环或呋喃环；所述芳环为苯环、联苯环、萘环中的一种；

[0014]  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 表示聚合度；

[0015] 其中， $a$ 、 $b$ 、 $e$ 、 $f$ 不同时为0； $c$ 、 $j$ 不同时为0； $g$ 不为0； $d$ 可为0。

[0016] 本发明的目的之二是提供一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法，包括：

[0017] 将二元醇、有机酸、抗氧化剂、阻聚剂，在催化剂的作用下，进行酯化反应和聚合反应，制得所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体；

[0018] 所述二元醇为1,4-丁烯二醇和饱和脂肪族二元醇；

[0019] 所述饱和脂肪族二元醇为 $C_2 \sim C_{14}$ 支化或未支化的二元醇，优选为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇中的至少一种；

[0020] 所述有机酸为二元酸和乳酸、或二元酸；

[0021] 所述二元酸为饱和脂肪族二元酸和芳香族二元酸；

[0022] 所述饱和脂肪族二元酸为 $C_4 \sim C_{14}$ 支化或未支化的二元酸，优选为丁二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸中的至少一种；

[0023] 所述芳香族二元酸为对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯二甲酸、萘二甲酸、呋喃二甲酸中的至少一种。

[0024] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0025] 1,4-丁烯二醇占二元醇的摩尔百分数为2%~60%；优选为5%~30%。

[0026] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0027] 所述芳香族二元酸占二元酸的摩尔百分数为3%~50%；优选为5%~40%。

[0028] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0029] 所述催化剂可采用现有技术中常规的催化剂，本发明中可以优选为二氧化硒、三氧化二锑、乙二醇锑、对甲苯磺酸、乙酸盐、碳原子数为1~12的烷基铝、有机锡类化合物和

钛酸酯中的至少一种；鉴于聚酯产品中重金属残余的问题，优选不含重金属元素的钛酸酯类催化剂；更优选为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的至少一种；

[0030] 所述抗氧剂可采用现有技术中常规的抗氧剂，本发明中可以优选为磷酸、亚磷酸化合物中的至少一种；更优选为磷酸、亚磷酸、磷酸酯、亚磷酸酯、磷酸苯酯、亚磷酸苯酯中的至少一种；更优选为磷酸三甲酯、三-(2,4-二叔丁基苯基)-亚磷酸酯、亚磷酸三苯酯中的至少一种；

[0031] 所述阻聚剂可采用现有技术中常规的阻聚剂，本发明中可以优选为酚类阻聚剂、醚类阻聚剂、醌类阻聚剂、芳胺类阻聚剂中的至少一种；优选为对苯二酚、对叔丁基邻苯二酚、对羟基苯甲醚、苯醌、二苯胺、对苯二胺中的至少一种。

[0032] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0033] 二元醇、有机酸中的-OH与-COOH官能团数的摩尔比为(1.1~2):1，优选为(1.1~1.7):1。

[0034] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0035] 催化剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.05%~1.0%；优选为0.1%~0.6%；

[0036] 抗氧剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.01%~0.5%；优选为0.05%~0.2%；

[0037] 阻聚剂的用量为二元醇、有机酸的总质量的0.01%~0.5%；优选0.05%~0.2%。

[0038] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0039] 通常，催化剂可在酯化段加入，也可以在预缩聚段加入，或分两段加入。考虑到芳香族二元酸的酯化反应效率较慢，可优选在酯化反应阶段加入催化剂总质量的30%~40%，其余催化剂在聚合反应的预缩聚阶段加入。

[0040] 本发明的一种优选的实施方式中，

[0041] 所述酯化反应是在保护性气体条件下升温到130℃~240℃进行酯化反应，酯化反应时间为2h~6h，其中保护性气体为不影响反应进程，不与原料发生反应的气体，优选为惰性气体或氮气；

[0042] 所述聚合反应是在190℃~250℃、3kPa~10kPa下预缩聚1h~4h；然后在200℃~250℃下，抽真空至500Pa以下，终缩聚0.5h~10h。

[0043] 本发明的目的之三是提供一种上述制备方法所制得的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0044] 本发明具体可采用以下技术方案：

[0045] 一种丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的制备方法，包括以下步骤：

[0046] 在保护性气体的保护下，将1,4-丁烯二醇、饱和脂肪族二元醇、饱和脂肪族二元酸、芳香族二元酸(和乳酸)按照醇酸比为(1.1~2):1的比例加入到反应容器中，同时加入单体总质量的0.01%~0.5%的抗氧剂和单体总质量的0.01%~0.5%的阻聚剂；然后在保护性气体气氛下升温到130℃~240℃酯化2h~6h；再然后，在催化剂的作用下，于190℃~250℃、3kPa~10kPa下预缩聚1h~4h；最后在200℃~250℃下，抽真空至500Pa以下，终缩聚0.5h~10h，得到丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0047] 本发明中，所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体，可采用橡胶工业常用的

过氧化物类交联剂进行硫化,优选过氧化二异丙苯、双叔丁基过氧化二异丙基苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷中的一种。

[0048] 本发明中,由于丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体中的双键具有很高的稳定性。在使用过氧化物类交联剂进行硫化时,交联剂用量为聚酯弹性体总质量的0.2%~3%,优选0.5%~2%,与传统橡胶材料相当。

[0049] 本发明中,由于丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体分子量较高,且与传统橡胶的交联机理类似,可通过炭黑和/或白炭黑增强,过氧化物交联剂硫化,制备高性能的聚酯弹性体/白炭黑(和/或炭黑)橡胶复合材料。

[0050] 本发明中,所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体,由于分子主链中含有刚性芳香基元,相比于结构类似的全脂肪族聚酯弹性体,其耐热性更高,并且玻璃化转变温度也更高。基于此,引入芳香基元,除了能获得耐热性相对更高的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体,还可通过改变芳香基元的含量,调控聚酯弹性体的玻璃化转变温度,以使其满足不同的应用需求。

[0051] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0052] 1.通过同时引入高稳定性的1,4-丁烯二醇单元和高耐热性的芳香族单元,构建了分子量高、耐热性好的丁烯二醇基脂肪族芳香族共聚酯弹性体;

[0053] 2.通过在聚酯弹性体中引入大宗且便宜的芳香族单体对苯二甲酸,在提升聚酯弹性体耐热性能的同时还为降低产品成本提供了一种可行的策略。

## 附图说明

[0054] 图1为实施例1所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的H-NMR谱图;

[0055] 图2为实施例1~3所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯的DSC二次升温曲线图。

## 具体实施方式

[0056] 下面结合具体附图和实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0057] 实施例和对比例中所用原料均为市售。

[0058] 测试方法:

[0059] GPC测试(常规,现有技术通用):以聚苯乙烯作为标定物,四氢呋喃为流动相,测定所得聚酯弹性体的相对分子质量与分布;

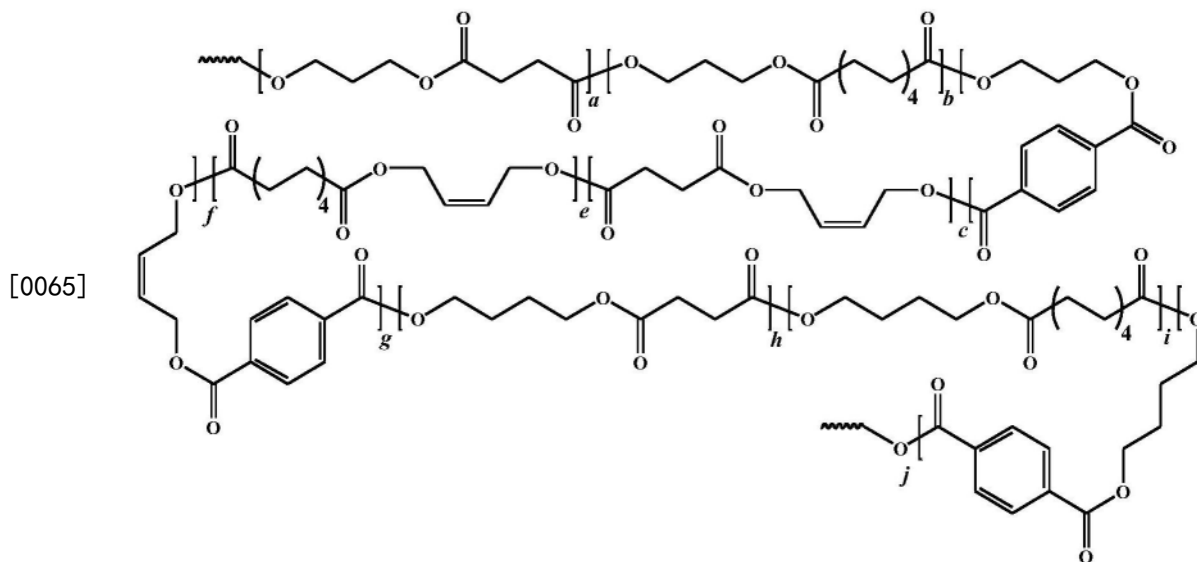
[0060] DSC测试(常规,现有技术通用):于氮气气氛下,将样品以10°C/min速率从25°C升温至200°C,并保持5min;随后将样品以10°C/min速率由200°C降温至-100°C,并保持10min;再以10°C/min速率从-100°C升温至200°C。从第二段升温曲线中,读取所得聚酯弹性体的T<sub>g</sub>、T<sub>m</sub>值;

[0061] TGA测试(常规现有技术通用):于氮气气氛下,将样品以10°C/min速率从25°C升温至800°C,记录其失重过程,并记录其最大分解温度T<sub>d,max</sub>。

[0062] 实施例1

[0063] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入560g (7.36mol) 1,3-丙二醇、663g (7.36mol) 1,4-丁二醇、144g (1.64mol) 1,4-丁烯二醇、936g (7.93mol) 丁二酸、687g (3.40mol) 癸二酸、209g (1.26mol) 对苯二甲酸、2.24g亚磷酸和2.56g对苯二酚;然后在氮气气氛下,升温至190℃,常压酯化3h;再然后加入单体总质量0.2%的钛酸四丁酯为催化剂,并升温至200℃、8kPa下,预缩聚3h;最后在220℃,抽真空至500Pa以下,终缩聚9h,得到丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0064] 所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下:



[0066] 其中, $\text{HO-R}_m\text{-OH}$ , $\text{HO-R}_n\text{-OH}$ 为别对应1,3-丙二醇和1,4-丁二醇; $\text{HOOC-R}_x\text{-COOH}$ , $\text{HOOC-R}_y\text{-COOH}$ 分别对应丁二酸和癸二酸; $\text{HOOC-R}_z\text{-COOH}$ 对应对苯二甲酸;

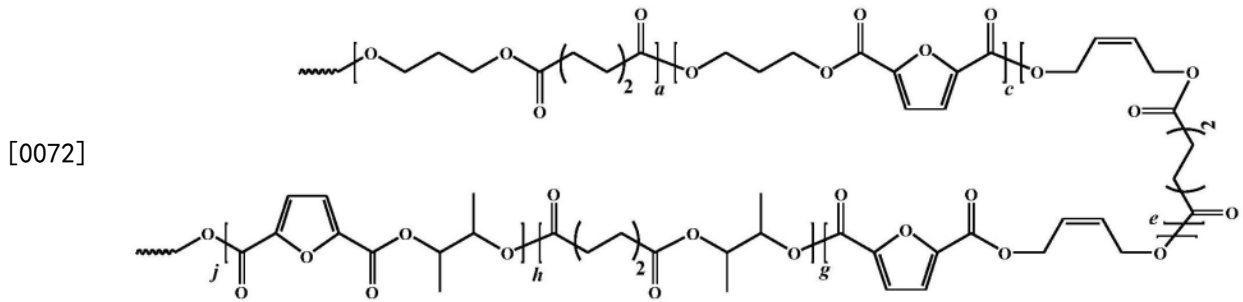
[0067] 另,  $(a+e+h) : (b+f+i) : (c+g+j) \approx 7.93:3.4:1.26$ 。

[0068] 图1为制得聚酯的H-NMR谱图,可验证丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯的结构。H-NMR谱图中k、j峰对应丁烯二醇结构中的两种氢原子,可证明丁烯二醇的成功引入,该峰位可类推到所有实施例中。另就实施例1而言:a、b峰对应1,3-丙二醇中2种氢、c、d峰对应1,4-丁二醇中的2种氢、e峰对应丁二酸中的1种氢、f、g、h、i峰对应癸二酸中的4种氢,l峰对应对苯二甲酸中的1种氢,据此可证明所得丁烯二醇基聚酯的结构与预期一致。

[0069] 实施例2

[0070] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入670g (8.81mol) 1,3-丙二醇、318g (3.52mol) 2,3-丁二醇、466g (5.29mol) 1,4-丁烯二醇、1288g (8.81mol) 己二酸、458g (2.94mol) 呋喃二甲酸、3.84g磷酸三甲酯、6.08g对羟基苯甲醚以及单体总质量0.12%的对甲苯磺酸为催化剂;然后在氮气气氛下,升温至160℃,常压酯化1h,再升温至200℃,继续常压酯化3h;再然后补加入单体总质量0.28%的钛酸四异丙酯为催化剂,并升温至210℃、5kPa下,预缩聚2h;最后在230℃,抽真空至500Pa以下,终缩聚5h,得到丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0071] 所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下:



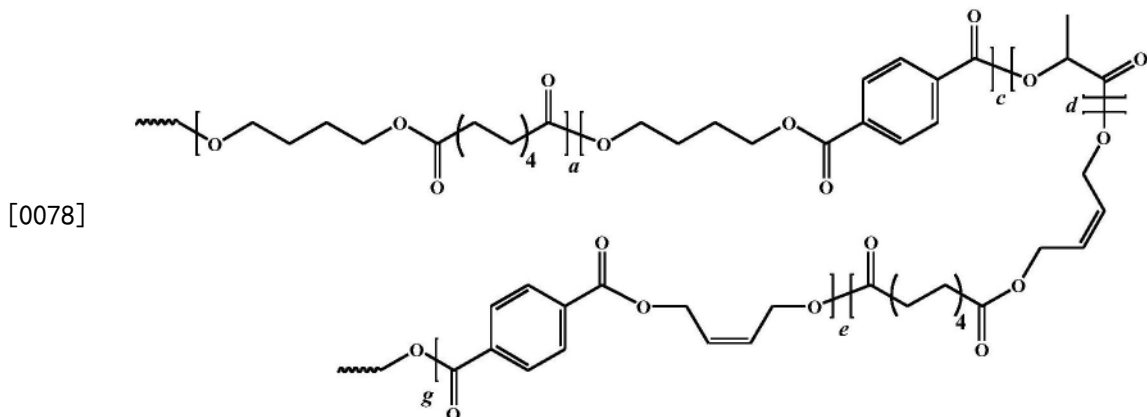
[0073] 其中,HO-R<sub>m</sub>-OH,HO-R<sub>n</sub>-OH为别对应1,3-丙二醇和2,3-丁二醇;HOOC-R<sub>x</sub>-COOH(同HOOC-R<sub>y</sub>-COOH)对应己二酸;HOOC-R<sub>z</sub>-COOH对应呋喃二甲酸;

[0074] 另,(a+e+h):(c+g+j)≈8.81:2.94。

[0075] 实施例3

[0076] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入1034g(11.47mol)1,4-丁二醇、253g(2.87mol)1,4-丁烯二醇、554g(6.15mol)乳酸、943g(4.66mol)癸二酸、417g(2.51mol)对苯二甲酸、5.76g三-(2,4-二叔丁基苯基)-亚磷酸酯、3.52g对苯二胺、以及单体总质量0.24%的钛酸四丁酯为催化剂;然后在氮气气氛下,升温至130℃,常压酯化2h,再升温至220℃,继续常压酯化3h;再然后补加入单体总质量0.36%的乙二醇锑为催化剂,并升温至230℃、3kPa下,预缩聚2h;最后在250℃,抽真空至500Pa以下,终缩聚2h,得到丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0077] 所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下:



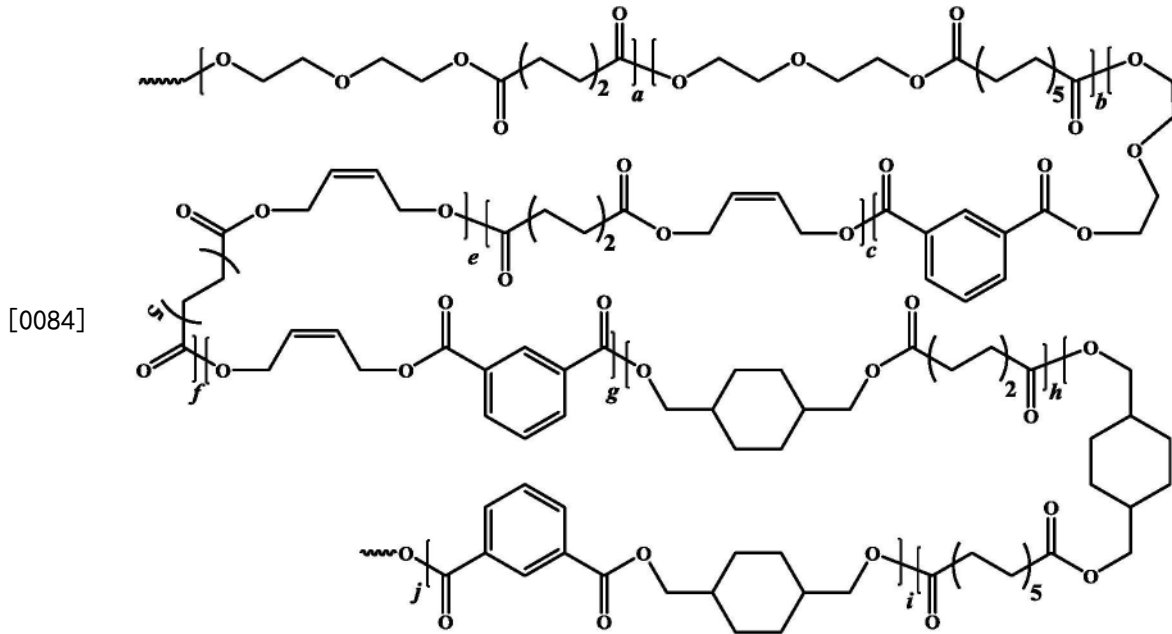
[0079] 其中,HO-R<sub>m</sub>-OH(同HO-R<sub>n</sub>-OH)对应1,4-丁二醇;HOOC-R<sub>x</sub>-COOH(同HOOC-R<sub>y</sub>-COOH)对应癸二酸;HOOC-R<sub>z</sub>-COOH对应对苯二甲酸;

[0080] 另,(a+e):d:(c+g)≈4.66:6.15:2.51。

[0081] 实施例4

[0082] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入1175g(11.08mol)二甘醇、89g(0.62mol)1,4-环己烷二甲醇、54g(0.62mol)1,4-丁烯二醇、1145g(7.83mol)己二酸、644g(2.80mol)十二烷二酸、93g(0.56mol)间苯二甲酸、4.80g亚磷酸三苯酯和1.92g对叔丁基邻苯二酚;然后在氮气气氛下,升温至210℃,常压酯化2h;再然后加入单体总质量0.1%的钛酸四异丙酯为催化剂,并升温至235℃、9kPa下,预缩聚3h;最后在245℃下,抽真空至500Pa以下,终缩聚3h,得到丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0083] 所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下：



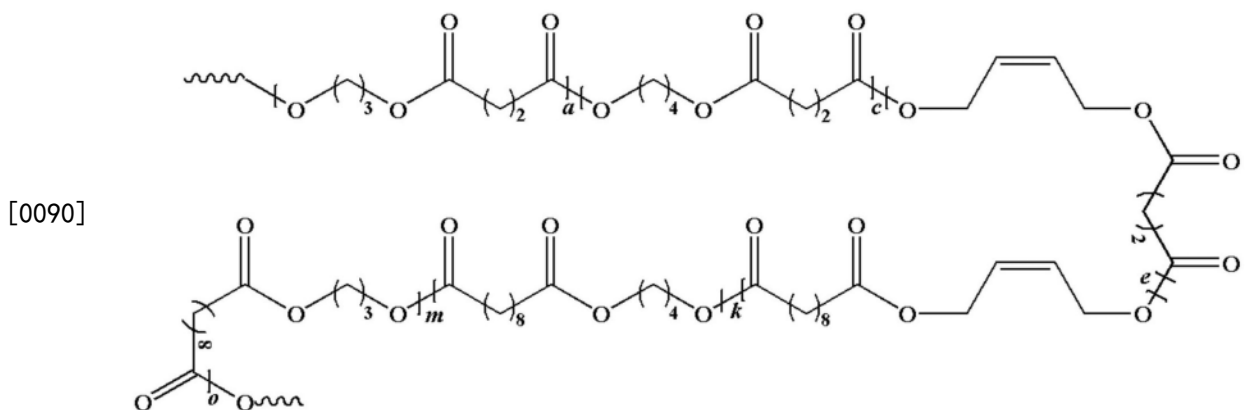
[0085] 其中,HO-R<sub>m</sub>-OH,HO-R<sub>n</sub>-OH为别对应二甘醇和1,4-环己烷二甲醇;H<sub>00</sub>C-R<sub>x</sub>-COOH,H<sub>00</sub>C-R<sub>y</sub>-COOH分别对应己二酸和十二烷二酸;H<sub>00</sub>C-R<sub>z</sub>-COOH对应间苯二甲酸;

[0086] 另,(a+e+h):(b+f+i):(c+g+j)≈7.83:2.80:0.56。

[0087] 对比例1:

[0088] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入565g(7.43mol)1,3-丙二醇、669g(7.43mol)1,4-丁二醇、145g(1.65mol)1,4-丁烯二醇、1050g(8.89mol)丁二酸、770g(3.81mol)癸二酸、0.32g亚磷酸和1.28g对苯二酚;然后在氮气气氛下,升温至180℃,常压酯化2h;再然后加入单体总质量0.1%的钛酸四丁酯为催化剂,并升温至220℃、3kPa下,预缩聚1h;最后在220℃,抽真空至500Pa以下,终缩聚9h,得到丁烯二醇基聚酯弹性体。

[0089] 所制备丁烯二醇基聚酯弹性体的结构如下：



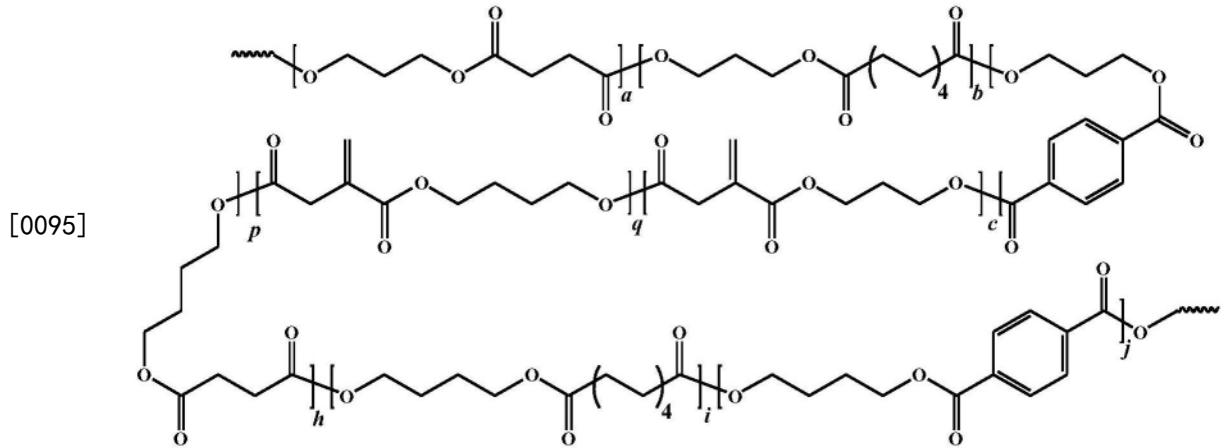
[0091] (a+c+e):(k+m+o)≈8.89:3.81。

[0092] 对比例2:

[0093] 向具有机械搅拌、加热装置、测温装置、氮气系统和真空系统的反应釜中,加入627g(8.24mol)1,3-丙二醇、743g(8.24mol)1,4-丁二醇、165g(1.27mol)衣康酸、839g

(7.10mol) 丁二酸、616g (3.04mol) 癸二酸、211g (1.27mol) 对苯二甲酸、2.24g 亚磷酸和 2.56g 对苯二酚;然后在氮气气氛下,升温至190℃,常压酯化3h;再然后加入单体总质量 0.2% 的钛酸四丁酯为催化剂,并升温至200℃、8kPa下,预缩聚3h;最后在220℃,抽真空至 500Pa 以下,终缩聚9h,得到衣康酸基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。

[0094] 所制备衣康酸基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的结构如下:



[0096] 其中,  $(a+h) : (b+i) : (c+j) : (q+p) \approx 7.1:3.04:1.27:1.27$ 。

[0097] 说明:上述衣康酸基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体与实施例1所述丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的核心差异仅在于双键供体不同,而合成路线相同,双键含量相当,且整体结构相似。

[0098] 表1本发明中实施例和对比例制备的聚酯弹性体的测试结果

[0099]

	醇酸比 <i>a</i>	BeDO <sup>b</sup> (%mol)	芳香单体 <sup>c</sup> (%mol)	Td,max (°C)	Tg (°C)	Tc、Tm (°C)	Mn	PDI
对比例 1	1.3: 1	10%	0%	400	-52	均无 <sup>d</sup>	76, 800	1.99
对比例 2	1.3: 1	10% IA <sup>e</sup>	10% PTA	416	-41	均无	30, 900	4.13
实施例 1	1.3: 1	10%	10% PTA	413	-42	均无	53, 500	2.27
实施例 2	1.5: 1	30%	25% FDCA	429	-35	均无	41,800	2.78
实施例 3	1.7: 1	20%	35% PTA	443	-23	均无	38, 100	2.61
实施例 4	1.1: 1	5%	5% IPA	410	-46	均无	47, 600	2.83

[0100] <sup>a</sup>:醇酸比指,投料时单体中-OH与-COOH的摩尔比;对含乳酸体系,计算摩尔比时,乳酸所含的-OH与-COOH也需要计入;

[0101] <sup>b</sup>:BeD0(%mol)指,1,4-丁烯二醇占总二元醇的摩尔百分数;

[0102] <sup>c</sup>:芳香单体(%mol)指,芳香族二元酸占总二元酸的摩尔百分数;其中PTA代表对苯二甲酸,FDCA代表呋喃二甲酸;

[0103] <sup>d</sup>:二次升温曲线中,无T<sub>c</sub>、T<sub>m</sub>即可证明所得聚酯材料只有一个低于室温的玻璃化转变温度,而无结晶和熔融,因此是一种弹性体材料;

[0104] <sup>e</sup>:“10%IA”指衣康酸占总二元酸的摩尔百分数为10%,鉴于每摩尔衣康酸与每摩尔丁烯二醇所含的双键均为1摩尔,因此“10%IA”体系所含双键数量理论上与“10%BeD0”相当。

[0105] 由表1中数据可知,所述对比例和实施例所制备的聚酯在二次升温曲线中均未出现T<sub>c</sub>、T<sub>m</sub>特征温度,而只出现了一个低于室温的T<sub>g</sub>。图2为实施例1~3所制备丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯的DSC二次升温曲线,可验证所得丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯是否为弹性体。由图2可知,三个实施例的DSC曲线中均仅存在一个玻璃化转变,无结晶和熔融行为,因此可证明所得丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯的结构是无定型的,即为丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体。另外,丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的玻璃化转变温度可通过改变单体组成灵活调节。

[0106] 相比于对比例1所制备的丁烯二醇基全脂肪族聚酯弹性体,实施例1所制备的结构相似的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体具有更高的玻璃化转变温度和热稳定性。这证实了刚性芳香单元的引入赋予了聚酯弹性体更高的刚性和热稳定性。此外,结合实施例2和3还可知:通过调控单体的组成或者芳香单元的含量,可灵活调控聚酯弹性体的玻璃化转变温度及热稳定性;且通常芳香单元的含量越高,聚酯弹性体的玻璃化转变温度和热稳定性也越高。

[0107] 相比于对比例2所制备的衣康酸基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体,实施例1所制备的结构相似的丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的数均分子量更高且分子量分布更窄。这一现象也是符合预期的。原因在于,相比于衣康酸贡献的高活性双键,丁烯二醇中的高稳定性非共轭双键赋予了丁烯二醇基聚酯弹性体在高温缩聚过程中更高的稳定性,使其更难发生支化或凝胶化副反应,因此产品的数均分子量更高且分子量分布更窄。

[0108] 由于芳香族单体的聚合活性普遍低于脂肪族单体,丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的分子量通常低于丁烯二醇基全脂肪族聚酯弹性体的分子量。但需要说明的是,丁烯二醇基脂肪族-芳香族共聚酯弹性体的分子量仍处于较高水平,能满足绝大部分的应用需求,因此其仍是一类极具开发价值的聚酯弹性体产品。

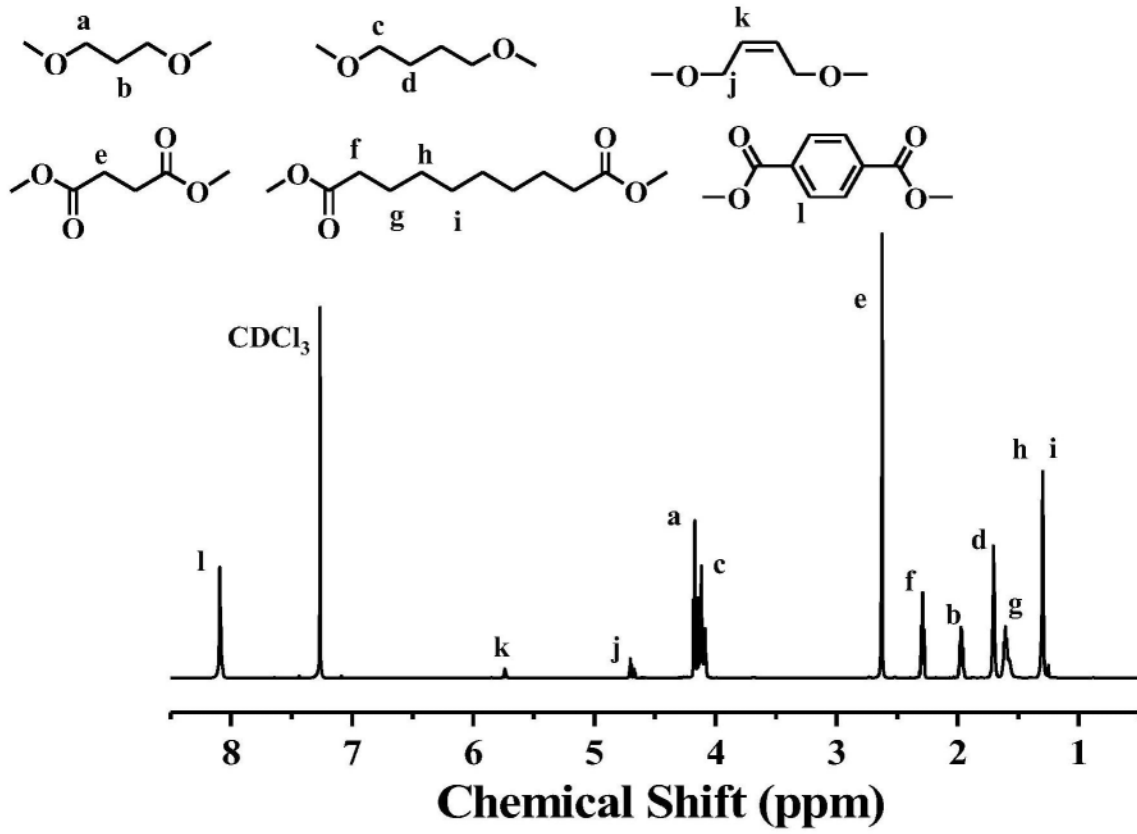


图1

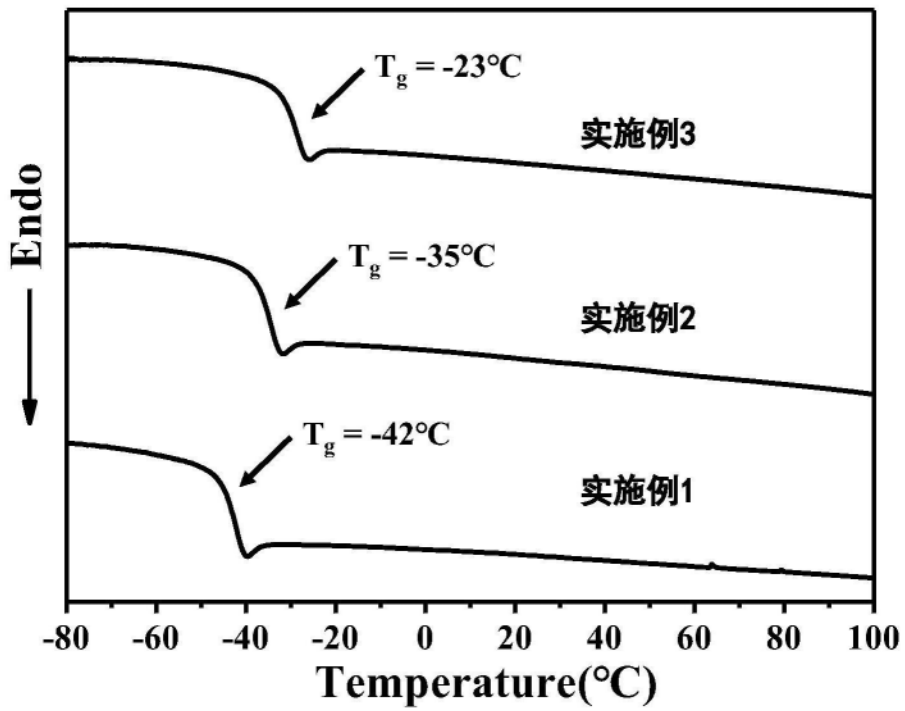


图2