



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102002152 A

(43) 申请公布日 2011.04.06

(21) 申请号 201010520525.X

(22) 申请日 2010.10.27

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 李悦生 董丽松 张贵宝 方建勇

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08G 63/685 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,由脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体进行聚合反应得到,所述脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为1:1~3:0.01~2。本发明还提供了一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯的制备方法,包括:脂肪族二元酸和1,2-丙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物;所述第一中间产物与氨基酸单体进行缩聚反应,得到脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。本发明在脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯中引入了氨基酸结构单元,通过调节氨基酸单体的种类和加入比例,可以得到结构多样的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。

1. 一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,由脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体进行聚合反应得到,所述脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为 1 : 1 ~ 3 : 0.01 ~ 2。

2. 权利要求 1 所述的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯的制备方法,包括:

脂肪族二元酸和 1,2-丙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物;

所述第一中间产物与氨基酸单体进行缩聚反应,得到脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述脂肪族二元酸为乙二酸、丙二酸、丁二酸、己二酸和癸二酸中的一种或多种。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述酯化反应中的酯化催化剂为醋酸盐和钛化合物中的一种或多种。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述脂肪族二元酸、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为 1 : 1 ~ 3 : 0.01 ~ 2。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述酯化反应的温度为 120℃ ~ 220℃。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述氨基酸单体为单氨基单羧基氨基酸单体。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述氨基酸单体为甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸中的一种或多种。

9. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述缩聚反应中的催化剂为钛化合物、锡化合物和铈化合物中的一种或多种。

10. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述缩聚反应的温度为 210℃ ~ 260℃,所述缩聚反应的压力为 5Pa ~ 200Pa。

脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及脂肪族聚酯技术领域,尤其涉及一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 脂肪族聚酯是一类可生物降解的高分子聚合物,可以通过生物发酵法或者化学合成法制备,其中化学合成的脂肪族聚酯由于具有便于批量生产和综合性能优异等特点而得到了广泛应用,如单独作为可生物降解的高分子材料,或者与其他高分子聚合物共混获得性能优异的塑料,或者作为无毒的增塑剂或增韧剂用于二氧化碳树脂(PPC)、聚乳酸(PLA)、聚3-羟基丁酸酯(P3HB)等生物降解高分子材料及聚氯乙烯(PVC)等通用高分子材料中。

[0003] 脂肪族聚酯一般是以丁二酸、己二酸等脂肪族二元酸和乙二醇、丙二醇、丁二醇等脂肪族二元醇为原料,进行缩聚反应后得到的聚酯类化合物。其中,1,2-丙二醇可以通过玉米深加工获得,成本低廉,因此在制备脂肪族聚酯中获得了广泛的应用。如申请号为200810018619.X的中国专利文献公开了一种由芳香族二羧酸或其衍生物与1,2-丙二醇反应得到的高分子聚酯,可以用于树脂、薄膜、纤维等各种领域,具有较好的染色性能和流动性。申请号为200710099890.6的中国专利文献公开了一种以对苯二甲酸和1,2-丙二醇为原料制备的聚对苯二甲酸1,2-丙二醇酯,该聚酯具有优异的机械性能和透明性,且不容易结晶,可以用于纺织品、地毯纤维、薄膜、工程塑料及包装材料等方面。申请号为200710099889.3的中国专利文献公开了一种以脂肪族二元酸和1,2-丙二醇为原料制备的聚酯,该聚酯价格低廉、可完全生物降解,且力学性能优异,可以代替聚烯烃等非生物降解塑料用于制备薄膜、纤维、注塑制品及包装材料等。上述公开的聚酯均以价格低廉的1,2-丙二醇为原料,但是所述聚酯的分子结构中只有碳碳键和酯键,不含其他结构单元,导致聚酯的性能及应用受到限制。

[0004] 氨基酸含有丰富的侧氨基,具有优异的生物相容性和生物降解性能。本发明人考虑,将氨基酸引入脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯中不仅不会影响该聚酯的生物降解性,而且能够增加聚酯的结构单元,调整聚酯的结构、改善聚酯的性能、扩大聚酯的应用。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯及其制备方法,本发明提供的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯含有氨基酸结构单元,结构多样,且可生物降解。

[0006] 本发明提供了一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,由脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体进行聚合反应得到,所述脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为1:1~3:0.01~2。

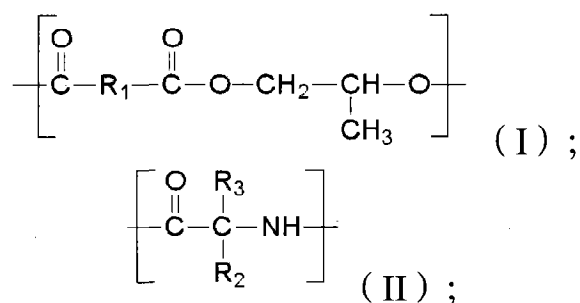
[0007] 本发明还提供了一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯的制备方法,包括:

- [0008] 脂肪族二元酸和 1,2-丙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物;
- [0009] 所述第一中间产物与氨基酸单体进行缩聚反应,得到脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。
- [0010] 优选的,所述脂肪族二元酸为乙二酸、丙二酸、丁二酸、己二酸和癸二酸中的一种或多种。
- [0011] 优选的,所述酯化反应中的酯化催化剂为醋酸盐和钛化合物中的一种或多种。
- [0012] 优选的,所述脂肪族二元酸、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为 1 : 1 ~ 3 : 0.01 ~ 2。
- [0013] 优选的,所述酯化反应的温度为 120℃ ~ 220℃。
- [0014] 优选的,所述氨基酸单体为单氨基单羧基氨基酸单体。
- [0015] 优选的,所述氨基酸单体为甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸中的一种或多种。
- [0016] 优选的,所述缩聚反应中的催化剂为钛化合物、锡化合物和锑化合物中的一种或多种。
- [0017] 优选的,所述缩聚反应的温度为 210℃ ~ 260℃,所述缩聚反应的压力为 5Pa ~ 200Pa。
- [0018] 与现有技术相比,本发明在脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯中引入了氨基酸结构单元,通过调节氨基酸单体的种类和加入比例,可以得到结构多样的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。本发明提供的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯分子链中除了碳碳键和酯键外,还含有酰胺键,酰胺键赋予所述聚酯良好的性能,能够扩大所述聚酯的应用。同时,由于引入的氨基酸为可生物降解物质,得到的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯具有良好的生物降解性。进一步的,本发明以直链脂肪族二元酸为原料得到的分子量较小的线型聚酯,适于用作增塑剂,尤其是生物降解高分子材料及通用高分子材料的增塑剂。

具体实施方式

- [0019] 本发明提供了一种脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,由脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体进行聚合反应得到,所述脂肪族二元酸单体、1,2-丙二醇和氨基酸单体的摩尔比为 1 : 1 ~ 3 : 0.01 ~ 2。
- [0020] 所述脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯包括式 (I) 结构所示的第一重复单元和式 (II) 结构所示的第二重复单元:

[0021]



- [0022] 其中, R_1 为烷基, R_2 为氢、烷基、巯基取代的烷基、芳香基取代的烷基或杂环取代的烷基, R_3 为氢、烷基、巯基取代的烷基、芳香基取代的烷基或杂环取代的烷基。

[0023] 在所述第一重复单元中, R_1 为烷基, 优选为直链烷基, 更优选为含有 2 ~ 22 个碳原子的直链烷基。

[0024] 在所述第二重复单元中, R_2 为氢、烷基、硫烷基、芳烷基或杂芳香烷基, 优选为氢、甲基、苯甲基、丁基、异丁基、异丙基或甲硫基乙基; R_3 为氢、烷基、硫烷基、芳烷基或杂芳香烷基, 优选为氢、甲基、苯甲基、丁基、异丁基、异丙基或甲硫基乙基。所述第二重复单元的更优选结构为: R_2 为氢且 R_3 为甲基、苯甲基、丁基、异丁基、异丙基或甲硫基乙基。

[0025] 本发明还提供了一种上述技术方案所述的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯的制备方法, 包括:

[0026] 脂肪族二元酸和 1,2-丙二醇进行酯化反应, 得到第一中间产物;

[0027] 所述第一中间产物与氨基酸单体进行缩聚反应, 得到脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。

[0028] 本发明以脂肪族二元酸、1,2-丙二醇和氨基酸单体为原料制备得到包括式 (I) 结构所示的第一重复单元和式 (II) 结构所示的第二重复单元的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。

[0029] 首先使脂肪族二元酸和 1,2-丙二醇进行酯化反应, 得到第一中间产物, 所述第一中间产物为含有羧基和羟基的聚酯。所述脂肪族二元酸优选为直链脂肪族二元酸, 更优选为含有 2 ~ 22 个碳原子的脂肪族二元酸, 最优选为乙二酸、丙二酸、丁二酸、己二酸或癸二酸。所述脂肪族二元酸可以为一种, 也可以为多种。

[0030] 为了加快所述酯化反应的速率, 所述脂肪族二元酸和 1,2-丙二醇优选在酯化催化剂的存在下进行酯化反应。所述酯化催化剂优选为醋酸盐和钛化合物中的一种或多种。其中, 所述醋酸盐包括但不限于醋酸锌、醋酸镁、醋酸锰、醋酸钴和醋酸钙等; 所述钛化合物包括但不限于二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、钛酸四异辛酯、四硬脂酰基钛和草酸钛钾等。所述酯化催化剂可以为醋酸盐中的一种或多种, 也可以为钛化合物中的一种或几种, 还可以同时含有醋酸盐和钛化合物。所述酯化催化剂的用量优选为所述脂肪族二元酸重量的 0.01% ~ 5%, 更优选为 0.05% ~ 3%, 最优选为 0.1% ~ 1%。

[0031] 按照本发明, 所述酯化反应在保护气氛中进行, 所述保护气氛优选为氮气、氩气或氙气, 更优选为氮气。所述酯化反应的温度优选为 120°C ~ 220°C, 更优选为 150°C ~ 220°C, 最优选为 160°C ~ 200°C; 所述酯化反应的压力优选为常压。在进行酯化反应时, 所述脂肪族二元酸与所述 1,2-丙二醇的摩尔比优选为 1 : 1 ~ 3, 更优选为 1 : 1.1 ~ 2.5。

[0032] 酯化反应完成后, 向所述第一中间产物中加入氨基酸单体, 氨基酸中的羧基和氨基分别与第一中间产物的羟基和羧基发生反应, 得到脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。按照本发明, 所述氨基酸单体优选为 α -单氨基单羧基氨基酸, 更优选为甘氨酸、丙氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、亮氨酸、异亮氨酸和缬氨酸中的一种或多种。所述缩聚反应优选在催化剂的作用下进行, 所述催化剂优选为钛化合物、锡化合物和铋化合物中的一种或多种, 所述钛化合物包括但不限于二氧化钛、二氧化硅-二氧化钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、钛酸四异辛酯、四硬脂酰基钛和草酸钛钾等; 所述锡化合物包括但不限于丁基锡酸、单丁基氧化锡、辛酸亚锡和二丁基-二异辛基锡等; 所述铋化合物包括但不限于醋酸铋、三氧化二铋和乙二醇铋等。所述缩聚催化剂的用量优选为所述脂肪族二元酸重量的 0.005% ~ 5%, 更优选为 0.01% ~ 3%, 最优选为 0.01% ~ 1%。

[0033] 按照本发明,所述第一中间产物与所述氨基酸单体进行缩聚反应的温度优选为 210℃~260℃,更优选为 220℃~240℃,最优选为 225℃~235℃;进行所述缩聚反应的压力优选为 5Pa~200Pa,更优选为 20Pa~150Pa,最优选为 50Pa~100Pa;所述缩聚反应的时间优选为 2h~10h,更优选为 3h~8h,最优选为 4h~6h。所述氨基酸单体与所述脂肪族二元酸的摩尔比优选为 0.01~2:1,更优选为 0.05~1.8:1,最优选为 0.1~1.5:1。

[0034] 缩聚反应完成后,得到包括式 (I) 结构所示的第一重复单元和式 (II) 结构所示的第二重复单元的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯。按照本发明,当选用的脂肪族二元酸为多种时,得到的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯中包含多种第一重复单元,即包含具有不同的 R₁ 结构的第一重复单元;当选用的氨基酸单体为多种时,得到的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯中包含多种第二重复单元,即包含具有不同的 R₂ 结构或 R₃ 结构的第二重复单元。

[0035] 通过调节脂肪族二元酸、1,2-丙二醇和氨基酸单体的加入种类和加入量或者控制反应时间,可以得到重均分子量为 800~100000 的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,应用于不同的领域,如分子量较低的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯可以作为增塑剂,而分子量较高的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯可以作为塑料使用或与其他高分子聚合物共混等。

[0036] 与现有技术相比,本发明在聚酯结构中引入了氨基酸结构单元,使聚酯分子链包含碳碳键、酯键和酰胺键,从而改善聚酯的性能、扩大聚酯的应用。本发明可以调节氨基酸单体的种类和加入比例,得到结构多样的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯,形成性能差别化的产品,满足聚酯不同的应用要求。同时,由于引入的氨基酸为可生物降解物质,得到的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯具有良好的生物降解性。

[0037] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的脂肪族二元酸-1,2-丙二醇聚酯及其制备方法进行详细描述。

[0038] 实施例 1

[0039] 向通有氮气保护的反应器中加入 146g 己二酸、76g 1,2-丙二醇、0.06g 醋酸锌和 0.1g 钛酸四丁酯,升温至 160℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.1g 丁基锡酸和 7.5g 甘氨酸,于 220℃、60Pa 下进行缩聚反应,5h 后得到己二酸-丙二醇-甘氨酸共聚物。

[0040] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 1500,分子量分布指数为 1.40。

[0041] 实施例 2

[0042] 向通有氮气保护的反应器中加入 118g 丁二酸和 84g 1,2-丙二醇,升温至 180℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.08g 三氧化二锑和 45g 丙氨酸,于 240℃、20Pa 下进行缩聚反应,4h 后得到丁二酸-丙二醇-丙氨酸共聚物。

[0043] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 2000,分子量分布指数为 1.54。

[0044] 实施例 3

[0045] 向通有氮气保护的反应器中加入 202g 癸二酸和 152g 1,2-丙二醇,升温至 190℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.25g 钛酸四丁酯和 149g 蛋氨酸,于

230℃、120Pa 下进行缩聚反应,4.5h 后得到癸二酸-丙二醇-蛋氨酸共聚物。

[0046] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 1200,分子量分布指数为 1.58。

[0047] 实施例 4

[0048] 向通有氮气保护的反应器中加入 59g 丁二酸、73g 己二酸和 114g 1,2-丙二醇,升温至 200℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.18g 钛酸四丁酯、7.5g 甘氨酸和 12g 缬氨酸,于 240℃、150Pa 下进行缩聚反应,6h 后得到混合二元酸-丙二醇-混合氨基酸共聚物。

[0049] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 4500,分子量分布指数为 1.62。

[0050] 实施例 5

[0051] 向通有氮气保护的反应器中加入 103g 癸二酸、32g 己二酸和 156g 1,2-丙二醇,升温至 220℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.1g 丁基锡酸、11g 甘氨酸和 11g 丙氨酸,于 260℃、70Pa 下进行缩聚反应,7h 后得到混合二元酸-丙二醇-混合氨基酸共聚物。

[0052] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 76500,分子量分布指数为 2.38。

[0053] 实施例 6

[0054] 向通有氮气保护的反应器中加入 92g 丁二酸、32g 己二酸、173g 1,2-丙二醇和 0.1g 钛酸四丁酯,升温至 210℃进行酯化反应;酯化反应结束后,向所述反应器中加入 0.1g 丁基锡酸、13g 苯丙氨酸和 15g 亮氨酸,于 250℃、70Pa 下进行缩聚反应,5h 后得到混合二元酸-丙二醇-混合氨基酸共聚物。

[0055] 对所述共聚物进行凝胶渗透色谱测量,其重均分子量为 69800,分子量分布指数为 2.27。

[0056] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。