

说明书

发明名称: 一种含呋喃环聚酯弹性体及其制备方法和应用
技术领域

[0001] 本发明属于高分子技术领域，具体涉及一种含呋喃环聚酯弹性体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 作为对石油等化石资源短缺的一种解决办法，利用可再生的生物质资源来合成各种单体和聚合物是化学工业和能源产业发展的新方向。生物基高分子材料能够有效的减少环境污染和促进可持续发展。典型的生物基聚合物有聚乳酸(PLA)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)、聚羟基脂肪酸酯(PHA)，与石油基的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等相比，存在耐热性和力学性能差的问题，其根本原因是分子结构上缺少刚性的芳香环。2,5-呋喃二甲酸(2,5-FDCA)是美国能源部评选12种最具潜力的生物芳香平台化合物，相比于对苯二甲酸(TPA)基的脂肪-芳香共聚酯，生物质来源的FDCA基脂肪-芳香共聚酯不仅具有相当的热/力学性能，有望替代对苯二甲酸等石油基芳香平台化合物，合成高性能生物基高分子材料，同时也具有潜在的可生物降解性，是一种优良的环境友好材料。

[0003] PBST(对苯二甲酸丁二醇酯)是一种新型的脂肪族/芳香族共聚酯，它是在聚己二酸丁二醇酯(PBS)的基础上进行化学改性而获得的一种新型生物可降解高分子，它保有PBS的生物可降解性能和良好的热学性能，同时又具有聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)优异的机械性能、熔点高和结晶速度快等特点，是一种潜力巨大的生物可降解材料。PBST共聚物的性能与芳香族共聚单元和脂肪族共聚酯单元的比例、平均序列长度有较大关系。

[0004] 发明内容

[0005] 本发明提供了一种含呋喃环聚酯弹性体，将生物基来源的呋喃环单体作为第四种单体引入到聚酯材料中，通过酯化-熔融缩聚的方法，获得具有优良力学性能和降解性能的脂肪-芳香共聚酯材料，共聚酯具有和组成相关的优良的热/力学

性能，在一定的组成范围内表现出弹性体的特征及优良的回弹性，且具有潜在生物降解性。

- [0006] 本发明的目的之一在于提供一种含呋喃环聚酯弹性体，包括组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸和组分(d)脂肪族二元醇的反应产物；
- [0007] 所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1: (0.9 ~ 1.05)，例如1: (0.95 ~ 1.02)，或者1: (0.96 ~ 1.01)；
- [0008] 所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1: (0.4 ~ 1.8)，优选为1: (0.4 ~ 1.2)；
- [0009] 所述弹性体的断裂伸长率>1500%，弹性回复率大于70%，优选地，所述弹性体的平均弹性回复率不低于80%，更优选地，所述弹性体的平均弹性回复率不低于90%。
- [0010] 根据本发明，所述含呋喃环聚酯弹性体的重均分子量大于6万，分子量分布为1.6 ~ 2.3；优选地，所述含呋喃环聚酯弹性体的重均分子量大于10万，分子量分布为1.6 ~ 2.0。
- [0011] 根据本发明，所述含呋喃环聚酯弹性体具有弹力自增强性，优选地，所述含呋喃环聚酯弹性体在拉伸比500%以上弹性回复率大于85%，在拉伸比800%以上弹性回复率大于90%。
- [0012] 根据本发明，所述弹性体的拉伸模量为10 ~ 75MPa，拉伸断裂强度为4 ~ 20MPa。
- [0013] 根据本发明，所述含呋喃环聚酯弹性体中：
- [0014] 所述的组分(a)选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种；
- [0015] 所述的组分(b)选自C₈ ~ C₁₈的芳香二元酸或芳香二元酯化合物，优选自对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种，更优选为对苯二甲酸；
- [0016] 所述的组分(c)选自C₂ ~ C₁₈脂肪族二元酸中的至少一种，优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种，更优选为丁二酸、己二酸中的至少一种；

- [0017] 所述的组分(d)选自C₂-C₈的二元醇中的至少一种,优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种,更优选为1,4-丁二醇。
- [0018] 本发明中通过采用特定比例的含呋喃环的组分(a)和含芳香环的组分(b),使体系中形成一定量的呋喃基聚酯链段,对聚酯的结晶性进行调控,使得共聚酯具有优异的回弹性,表现出弹性体的特性。
- [0019] 本发明的目的之二在于提供一种上述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法,包括:将组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸、组分(d)脂肪族二元醇依次进行酯化反应、预缩聚反应、终缩聚反应,即得所述的含呋喃环聚酯弹性体。根据本发明,所述的制备方法具体包括以下步骤:
- [0020] (1)将所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)和组分(d)在第一催化剂的作用下进行酯化反应;
- [0021] (2)当酯化率达到92~98%时,在第二催化剂的作用下进行预缩聚反应;
- [0022] (3)将步骤(2)得到的反应体系进行终缩聚反应,反应后得到所述的含呋喃环聚酯弹性体。
- [0023] 根据本发明的实施方式,所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法中:
- [0024] 所述的组分(a)选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种;
- [0025] 所述的组分(b)选自C₈~C₁₈的芳香二元酸或芳香二元酯化合物,优选自对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种,更优选为对苯二甲酸;
- [0026] 所述的组分(c)选自C₂-C₁₈脂肪族二元酸中的至少一种,优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种,更优选为丁二酸、己二酸中的至少一种;
- [0027] 所述的组分(d)选自C₂-C₈的二元醇中的至少一种,优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种,更优选为1,4-丁二醇;

- [0028] 所述的第一催化剂包括有机钛化合物以及至少一种含有铟、锆、锆、锡、镁、钴、铝或锌的化合物，优选包括有机钛化合物以及至少一种有机锡化合物；其中，所述的有机钛化合物选自钛酸四丁酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸四乙酯、乙二醇钛，所述的有机锡化合物选自辛酸亚锡、草酸亚锡、二丁基氧化锡、丁基锡酸、二乙基二丁基锡、氧化二辛锡、单丁基三异辛酸锡中的至少一种；以所述第一催化剂的总量为100重量份来计，所述的有机钛化合物为45~85份，例如为55~75份或75~85份；所述的有机锡化合物15~55份，例如为25~45份或15~25份；
- [0029] 所述的第二催化剂选自镧系金属化合物中的至少一种，优选自氯化镧、乙酰丙酮镧、异丙氧基钕、硬脂酸镧中的至少一种。
- [0030] 根据本发明的实施方式，所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法，步骤(1)中：
- [0031] 以所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)的总摩尔量与组分(d)的摩尔量之比为1：(1.05~4)，优选为1：(1.2~2)；
- [0032] 所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9~1.05)，例如1：(0.95~1.02)，或者1：(0.96~1.01)；
- [0033] 所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4~1.8)，优选为1：(0.4~1.2)；
- [0034] 所述第一催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01~1%，例如为0.1~0.3%或者0.05~0.2%；
- [0035] 所述酯化反应的条件为：酯化温度为130~210℃，优选为150~190℃；反应时间可以为1~5小时，优选为2~3小时；反应气氛为保护性气体，如氮气。
- [0036] 根据本发明的实施方式，所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法步骤(2)中：
- [0037] 所述第二催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01~0.5%，优选为0.05~0.2%；
- [0038] 所述预缩聚反应的条件为：反应温度为150~220℃，优选为190~210℃；反应时间为0.5~2.5小时，优选为1~1.5小时；真空度为600~5000Pa，优选为1000~2000Pa。
- [0039] 根据本发明的实施方式，所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法步骤(3)中终聚反应的条件为：

- [0040] 反应温度为210~260℃, 优选为230~250℃;
- [0041] 反应时间为1~5小时, 优选2~4小时;
- [0042] 真空度 $\leq 300\text{Pa}$, 例如 $\leq 150\text{Pa}$, 或 $\leq 50\text{Pa}$ 。
- [0043] 根据本发明, 所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法可采用以下具体制备过程:
- [0044] 步骤一、在第一催化剂和保护性气体气氛存在下, 组分(a)、组分(b)、组分(c)、组分(d)在反应釜中进行酯化反应, 当酯化率达到92~98%时导入缩聚釜进行下一步反应;
- [0045] 步骤二、在第二催化剂的存在下, 将酯化釜产物导入到预缩聚釜中进行缩聚, 逐步建立真空反应条件, 使得真空度保持在600~5000Pa之间, 反应一定时间导入下一步反应;
- [0046] 步骤三、将预缩聚产物在终缩聚釜中进行反应, 真空度控制在 $\leq 300\text{Pa}$, 最终得到含呋喃环聚酯弹性体。
- [0047] 本发明的目的之三在于提供一种上述含呋喃环聚酯弹性体或者由上述制备方法得到的含呋喃环聚酯弹性体, 在生物可降解材料中的应用。
- [0048] 本发明组分(a)的呋喃环与组分(b)的苯环在结构上有一定差异, 使两种酸在电负性、芳香性以及热稳定性有所区别。FDCA为富 π 电子杂环体系, 其芳香性较PTA小; 因受自身脂肪环上氧原子的影响, FDCA中羧基碳的亲电子能力弱些; 由于FDCA中两个羧基呈一定的键角, 因此其为极性分子。分别以两种酸合成的脂肪-芳香族共聚酯, 前者重复单元上的呋喃环为非对称的, 使链段不易翻转, 同时, 呋喃环因正负电荷中心不重合而存在永久偶极矩, 由此产生静电力, 增大了链间相互作用力, 使得链刚性增大、链段运动能力下降, 制备的呋喃基聚酯在力学、热性能、阻隔性能上表现出非对称刚性环结构的优越性。因此, 本发明通过采用特定比例的含呋喃环的组分(a)和含芳香环的组分(b), 使体系中形成一定量的呋喃基聚酯链段, 对聚酯的结晶性进行调控, 使得共聚酯具有优异的回弹性, 表现出弹性体的特性, 且具有优异的抗疲劳性和弹性自增强的效果。
- [0049] 本发明采用生物基原料可以制备得到含生物基呋喃环聚酯弹性体将会部分替代传统的石油基弹性体材料的应用, 这样既可以减少石油资料的消耗, 又可以实

现资源的可持续发展；不仅具有良好的热学和力学性能，而且具有潜在的生物降解性能。

[0050] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0051] (1)本发明采用一次性将单体投入到反应设备中进行连续化反应的方式，制备具有高分子量、无规共聚的含呋喃环脂肪族-芳香族共聚酯弹性体，为窄分布、高分子量的聚酯弹性体，优选地，聚酯弹性体重均分子量均 >10 万，分子量分布为 $1.6 \sim 2.0$ 之间。

[0052] (2)本发明通过优化催化体系和聚合工艺，控制投料比可制得共聚单元和投料比相一致的聚酯产品。通过调节呋喃基单体和芳香基单体的配比，制得不同芳香单元组成的呋喃基聚酯，赋予脂肪族-芳香族共聚酯良好的韧性和回弹特性，因而可获得满足不同使用要求的共聚酯弹性体，可进一步扩展其应用领域。

[0053] (3)本发明不需要选定软段与硬段两种结构共聚来得到弹性体材料，只需采用特定比例范围的呋喃基单体和芳香基单体的配比，来达到对得到的聚酯材料回弹性能的精确调控，而且可成为多次反复负载条件下使用的理想生物基弹性材料，具有优异的抗疲劳性和弹性自增强的效果。

[0054] (4)本发明提供的制备方法操作简单，工艺可控性强，为制备可降解的热塑性共聚酯弹性体拓展了一种新的方法，而且该方法易于实现产品的工业化。

附图说明

[0055] 图1为对比例1得到的含呋喃环聚酯弹性体的核磁氢谱图；

[0056] 图2为对比例1得到的含呋喃环聚酯弹性体的DSC谱图；

[0057] 图3为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体的核磁氢谱图；

[0058] 图4为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体的DSC谱图；

[0059] 图5为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体在 $100\sim 1400\%$ 应变条件下的循环拉伸滞后实验；

[0060] 图6为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体在 $100\sim 1400\%$ 应变条件下的弹性回复率随应力变化图；

[0061] 图7实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体在 300% 应变条件下连续拉伸10次的弹性回复率(a)及对应的拉伸模量及耗散能(b)。

- [0062] 图8为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体的循环拉伸曲线：(a)200%应变下的1~10次循环拉伸曲线、(b)300%应变下的1~10次循环拉伸曲线；图中曲线自上而下依次为1至10次的循环拉伸曲线；
- [0063] 图9为对比例3得到的PBST共聚酯的DSC谱图；
- [0064] 图10为对比例4得到的PBSF共聚酯的DSC谱图；
- [0065] 图11为对比例4得到的PBSF共聚酯的应力应变曲线；
- [0066] 图12为实施例1得到的含呋喃环聚酯弹性体样条拉伸回弹性能前后对比：(a)回弹前样条照片，(b)回弹后样条照片；
- [0067] 图13为实施例1在不同拉伸倍数下的二维射线衍射图(a)及相应的一维XRD图(b)；
- [0068] 图14为实施例及对比例样品XRD对比图。

具体实施方式

- [0069] 下面结合具体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。
- [0070] 本申请公开了下述技术方案：
- [0071] 1、一种含呋喃环聚酯弹性体，其包括：
- [0072] (F)衍生自呋喃二甲酸和/或其酯的结构单元；
- [0073] (T)衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯的结构单元；
- [0074] (S)衍生自脂肪族二元酸的结构单元；
- [0075] (D)衍生自脂肪族二元醇的结构单元；
- [0076] 其中所述含呋喃环聚酯弹性体包括如下的结构单元组合：
- [0077] SDS：代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元；
- [0078] TDT代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元；

- [0079] FDF代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元;
- [0080] SDT/TDS代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元,另一侧为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元;
- [0081] SDF/FDS代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元,另一侧为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元;
- [0082] TDF/FDT代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元,另一侧为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元;
- [0083] 其中以结构单元组合SDS、TDT、FDF、SDT/TDS、SDF/FDS、TDF/FDT的总数为100mol%计,
- [0084] 结构单元组合SDS的数量是21-28mol%;
- [0085] 结构单元组合TDT的数量是2-9mol%;
- [0086] 结构单元组合FDF的数量是6-15mol%;
- [0087] 结构单元组合SDT/TDS的数量是13-28mol%;
- [0088] 结构单元组合SDF/FDS的数量是22-38mol%; 和
- [0089] 结构单元组合TDF/FDT的数量是9-14mol%;
- [0090] 优选地,
- [0091] 结构单元组合SDS的数量是23-26mol%;
- [0092] 结构单元组合TDT的数量是2-8mol%;
- [0093] 结构单元组合FDF的数量是6-14mol%;
- [0094] 结构单元组合SDT/TDS的数量是13-26mol%;
- [0095] 结构单元组合SDF/FDS的数量是23-37mol%; 和
- [0096] 结构单元组合TDF/FDT的数量是9-13mol%;
- [0097] 更优选地,
- [0098] 结构单元组合SDS的数量是23-26mol%;

- [0099] 结构单元组合TDT的数量是2–8mol%；
- [0100] 结构单元组合FDF的数量是6–14mol%；
- [0101] 结构单元组合SDT/TDS的数量是14–26mol%；
- [0102] 结构单元组合SDF/FDS的数量是24–36mol%；和
- [0103] 结构单元组合TDF/FDT的数量是10–13mol%。
- [0104] 2、根据技术方案1的含呋喃环聚酯弹性体，包括组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸和组分(d)脂肪族二元醇的反应产物；
- [0105] 所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9~1.05)，例如1：(0.95~1.02)，或者1：(0.96~1.01)；
- [0106] 所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4~1.8)，优选为1：(0.4~1.2)。
- [0107] 3、一种含呋喃环聚酯弹性体，包括组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸和组分(d)脂肪族二元醇的反应产物；
- [0108] 所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9~1.05)，例如1：(0.95~1.02)，或者1：(0.96~1.01)；
- [0109] 所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4~1.8)，优选为1：(0.4~1.2)。
- [0110] 4、根据前述技术方案1–3中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，在根据GB/T 1040.1–2018的拉伸测试中，断裂伸长率>1500%，优选>1600%。
- [0111] 5、根据前述技术方案1–4中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，弹性回复率大于70%。
- [0112] 6、根据前述技术方案1–5中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，重均分子量大于6万，分子量分布为1.6~2.3；优选地，重均分子量大于10万，分子量分布为1.6~2.0。
- [0113] 7、根据前述技术方案1–6中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，平均弹性回复率不低于80%。

- [0114] 8、根据前述技术方案1-7中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，具有弹力自增强性，优选地，在拉伸比500%以上，弹性回复率大于85%，在拉伸比800%以上弹性回复率大于90%。
- [0115] 9、根据前述技术方案1-8中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，重均分子量为 $9-15 \times 10^4$ ，数均分子量为 $5-10 \times 10^4$ ，分子量分布为1.6~2.3，重均分子量 $\times$ 数均分子量为 $50-120 \times 10^8$ ；优选地，重均分子量为 $10-14 \times 10^4$ ，数均分子量为 $5-9 \times 10^4$ ，分子量分布为1.6~2.0，重均分子量 $\times$ 数均分子量为 $60-110 \times 10^8$ 。
- [0116] 10、根据前述技术方案1-9中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，拉伸模量为8-75MPa，例如10~75MPa，8-25MPa，10-16MPa。
- [0117] 11、根据前述技术方案1-10中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，拉伸断裂强度为3~20MPa，例如4~20MPa，3-8MPa，或4-6MPa。
- [0118] 12、根据前述技术方案1-11中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，无屈服现象。
- [0119] 13、根据前述技术方案1-12中任一项所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，所述的呋喃二甲酸和/或其酯选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种；和/或，
- [0120] 所述的芳香二元酸和/或芳香二元酯选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的芳香二元酸或芳香二元酯化合物，优选自对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种；和/或，
- [0121] 所述的脂肪族二元酸选自 $C_2 \sim C_{18}$ 脂肪族二元酸中的至少一种，优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种；和/或，
- [0122] 所述的脂肪族二元醇选自 $C_2 \sim C_8$ 的二元醇中的至少一种，优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种。
- [0123] 14、一种技术方案1~13任一项所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法，包括：将组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)

脂肪族二元酸、组分(d)脂肪族二元醇依次进行酯化反应、预缩聚反应、终缩聚反应，即得所述的含呋喃环聚酯弹性体。

[0124] 15、根据技术方案14所述的制备方法，其特征在于，所述的制备方法具体包括以下步骤：

[0125] (1)将所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)和组分(d)在第一催化剂的作用下进行酯化反应；

[0126] (2)当酯化率达到92~98%时，在第二催化剂的作用下进行预缩聚反应；

[0127] (3)将步骤(2)得到的反应体系进行终缩聚反应，反应后得到所述的含呋喃环聚酯弹性体。

[0128] 16、根据技术方案14-15任一项所述的制备方法，其特征在于，

[0129] 所述的组分(a)选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种；和/或，

[0130] 所述的组分(b)选自C₈~C₁₈的芳香二元酸或芳香二元酯化合物，优选自对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种；和/或，

[0131] 所述的组分(c)选自C₂-C₁₈脂肪族二元酸中的至少一种，优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种；和/或，

[0132] 所述的组分(d)选自C₂-C₈的二元醇中的至少一种，优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种；和/或，

[0133] 所述的第一催化剂包括有机钛化合物以及至少一种含有铈、锆、锆、锡、镁、钴、铝或锌的化合物，优选包括有机钛化合物以及至少一种有机锡化合物；和/或，

[0134] 所述的第二催化剂选自镧系金属化合物中的至少一种，优选自氯化镧、乙酰丙酮镧、异丙氧基钕、硬脂酸镧中的至少一种。

[0135] 17、根据技术方案14-16任一项所述的制备方法，其特征在于，

[0136] 所述的有机钛化合物选自钛酸四丁酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸四乙酯、乙二醇钛；和/或，

[0137] 所述的有机锡化合物选自辛酸亚锡、草酸亚锡、二丁基氧化锡、丁基锡酸、二乙基二丁基锡、氧化二辛锡、单丁基二异辛酸锡中的至少一种；和/或，

- [0138] 所述第一催化剂的总量为100重量份来计，所述的有机钛化合物为45～85份，例如55～75份或75～85份；所述的有机锡化合物15～55份，例如25～45份或15～25份。
- [0139] 18、根据技术方案14-17任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中：
- [0140] 以所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)的总摩尔量与组分(d)的摩尔量之比为1：(1.05～4)，优选为1：(1.2～2)；和/或，
- [0141] 所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9～1.05)，例如1：(0.95～1.02)，或者1：(0.96～1.01)；
- [0142] 所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4～1.8)，优选为1：(0.4～1.2)；
- [0143] 所述第一催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01～1%，例如0.1～0.3%或者0.05～0.2%；和/或，
- [0144] 所述酯化反应的条件为：酯化温度为130～210℃，例如150～190℃；反应时间为1～5小时，例如2～3小时；反应气氛为保护性气体。
- [0145] 19、根据技术方案14-18任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中：
- [0146] 所述第二催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01～0.5%，优选为0.05～0.2%；和/或，
- [0147] 所述预缩聚反应的条件为：反应温度为150～220℃，例如190～210℃；和/或，反应时间为0.5～2.5小时，例如1～1.5小时；和/或，真空度为600～5000Pa，例如1000～2000Pa。
- [0148] 20、根据技术方案14-19任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中终聚反应的条件为：
- [0149] 反应温度为210～260℃，例如230～250℃；和/或，
- [0150] 反应时间为1～5小时，例如2～4小时；和/或，
- [0151] 真空度 $\leq$ 300Pa，例如 $\leq$ 150Pa，或 $\leq$ 50Pa。

[0152] 21、一种技术方案1~13任一项所述含呋喃环聚酯弹性体或者由技术方案14~20任一项所述制备方法得到的含呋喃环聚酯弹性体，在生物可降解材料中的应用。

[0153] 定义：

[0154] (1)弹性回复率：

[0155] 将样条制成哑铃型，颈部的宽度和厚度为6mm和0.5mm。室温下，样条应变固定在300%，每次以100 μ m/s的速度拉伸至300%后再以相同的速度回到应力为0处，反复拉伸10次。根据下列公式计算回复率，最终结果计算每组样品的平均值。

$$R = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)}$$

[0156] 其中， ε_m 为每次拉伸中的最大形变量， $\varepsilon_p(N)$ 为第N次拉伸后样条回复至应力为0的形变量， $\varepsilon_p(N-1)$ 为第N-1次拉伸后样条回复至应力为0的形变量。

[0157] (2)重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)和分子量分布(Mw/Mn)：根据GB/T 36214进行测量和计算。

[0158] (3)拉伸模量(E)、拉伸断裂强度(σ_b)、断裂伸长率(ε_b)、屈服应力(或称为屈服强度, σ_s)按GB/T 1040.1-2018规定的方法计算。

[0159] 本发明中采用的测试方法和测试条件如下：

[0160] GPC测试：利用英国Polymer Laboratories公司的PL-GPC220型凝胶色谱仪表征了两种原料的分子量及其分布。

[0161] 核磁测试： ^1H NMR以氘代三氯甲烷(CDCl_3)为溶剂，四甲基硅烷(TMS)为内标，在Bruker AMX300傅里叶转换核磁共振仪上完成，共振频率为300MHz。

[0162] 力学性能：

[0163] 拉伸及回弹实验的样本采用美国CARVER公司的CARVER-4533型压片机压塑制备，压塑温度为200℃，熔体在5MPa下保持6min后进入冰水浴中淬冷。

[0164] 利用美国INSTRON公司的INSTRON-5965型拉伸仪进行拉伸及回弹实验，拉伸速率50mm/min，每组分重复测试5次。

[0165] 屈服应力、断裂伸长率按GB/T 1040.1-2018规定的方法计算。

- [0166] 弹性回复测试：将应变固定在200%或300%，每次以100 μ m/s的速度拉伸至200%或300%后再以相同的速度回到应力为0处，反复拉伸10次。
- [0167] 渐增式弹性回复测试：第一次拉伸至应变100%处，再以相同速度回到应力为0处，第二次拉伸至应变200%处，再以相同速度回到应力为0处，第三次拉伸至应变300%处，再以相同速度回到应力为0处，以此类推，拉伸至14次后停。
- [0168] 实施例与对比例中采用的原料，如果没有特别限定，那么均是现有技术公开的，例如可直接购买获得或者根据现有技术公开的制备方法制得。
- [0169] 实施例1
- [0170] 将156g的2,5-呋喃二甲酸、166g的对苯二甲酸、236g的丁二酸、540g的1,4-丁二醇加入反应釜，配成浆液，加入0.6g的钛酸异丙酯、0.2g的辛酸亚锡、0.5g的乙酰丙酮铜。在氮气气氛存在下，逐渐升温至190℃，进行酯化反应。当酯化率达到98%时进行预缩聚反应，逐步建立真空反应条件，压力降至1kPa逐步升温至210℃，反应1.5小时后进行缩聚反应，真空度控制在150Pa以下，在245℃反应3小时，最终得到共聚酯(记为PBSTF-3)。
- [0171] GPC测试得到，PBSTF-3共聚酯 $M_n=8.0 \times 10^4$ ， $M_w=13.2 \times 10^4$ ，分子量分布为1.66。
- [0172] DSC测试：PBSTF-3共聚酯在N₂气氛下失重5%对应的温度353℃，热分解温度400℃。
- [0173] 核磁测试显示，PBSTF-3共聚酯中，丁二酸：对苯二甲酸：呋喃二甲酸(摩尔比)=49.7：25.2：25.1，组成与投料比一致。
- [0174] 拉伸测试显示PBSTF-3共聚酯的拉伸模量15.2MPa，拉伸断裂强度4.1MPa，断裂伸长率>1700%。首次拉伸后弹性回复率达70%以上，无屈服现象，证明样品具备弹性体特征，平均弹性回复率约90%。随着应变提升，应力不断升高，应力应变曲线围成的滞回圈面积也逐渐增大，拉伸模量和耗散能也逐步提升。单次循环回复的滞后圈较小，说明拉伸能量损耗较少。图6随着应变提升至1400%，弹性回复率仍逐渐升高，表明具有弹性自增强效果。图7在连续拉伸循环中，耗散能逐步稳定至一较小值，具有良好的抗疲劳性。

- [0175] 第一次循环曲线的滞回圈明显大于后续循环曲线,说明样品在第一次拉伸后发生永久性形变,可能为内部凝聚态结构发生了显著变化;而后续循环拉伸滞回圈面积变化较小,说明弹性回复率变化不大,推断样品结构后续未发生改变。
- [0176] 在不同拉伸倍数下的二维射线衍射图显示,随拉伸倍数的增加使高分子链取向结构有序化和结晶化。随着拉伸倍数增多衍射峰强度增强,形成结晶微区将导致整体交联网络变得更加致密,提供了弹性体的物理交联点及弹性回弹的自增强性能。
- [0177] 实施例2
- [0178] 将218.4g的2,5-呋喃二甲酸、99.6g的对苯二甲酸、236g的丁二酸、540g的1,4-丁二醇加入反应釜,配成浆液,加入1.0g的钛酸正丁酯、0.5g的氯化镧,0.2g辛酸亚锡,在氮气气氛存在下,逐渐升温至190℃,进行酯化反应。当酯化率达到98%时进行预缩聚反应,逐步建立真空反应条件,压力降至1kPa逐步升温至210℃,反应1.5小时后进行缩聚反应,真空度控制在150Pa以下,在245℃反应3小时,最终得到PBSTF-4共聚酯。
- [0179] GPC测试得到, PBSTF-4共聚酯 $M_n=6.0 \times 10^4$, $M_w=10.1 \times 10^4$, 分子量分布为1.71。
- [0180] 核磁测试显示, PBSTF-4共聚酯中, 丁二酸: 对苯二甲酸: 呋喃二甲酸(摩尔比)=49.7: 15.1: 35.2, 组成与投料比一致。
- [0181] 拉伸测试显示PBSTF-4共聚酯的拉伸模量13.7MPa, 拉伸断裂强度4.9MPa, 断裂伸长率>1600%。首次拉伸后弹性回复率达70%以上, 平均弹性回复率约85%, 无屈服现象, 证明样品具备弹性体特征。
- [0182] 实施例3
- [0183] 将184g的2,5-呋喃二甲酸甲酯、166g的对苯二甲酸、292.3g的己二酸、540g 1,4-丁二醇加入反应釜,配成浆液,加入1.0g的钛酸正丙酯、0.5g的氯化镧、0.2g辛酸亚锡,在氮气气氛存在下,逐渐升温至190℃,进行酯化反应。当酯化率达到98%时进行预缩聚反应,逐步建立真空反应条件,压力降至1kPa逐步升温至210℃,反应1.5小时后进行缩聚反应,真空度控制在150Pa以下,在245℃反应3小时,最终得到PBATF共聚酯。

- [0184] GPC测试得到, PBATF共聚酯 $M_n=6.3 \times 10^4$, $M_w=11 \times 10^4$, 分子量分布为1.85。
- [0185] 核磁测试显示, PBATF共聚酯中, 己二酸: 对苯二甲酸: 呋喃二甲酸(摩尔比)=49.1: 25.4: 25.5, 组成与投料比一致。
- [0186] 拉伸测试显示PBATF共聚酯的拉伸模量12.1MPa, 拉伸断裂强度5.3MPa, 断裂伸长率>1600%。首次拉伸后弹性回复率达70%以上, 平均弹性回复率约80%, 无屈服现象, 证明样品具备弹性体特征。
- [0187] 对比例1
- [0188] 将31.2g的2,5-呋喃二甲酸、299g的对苯二甲酸、236g的丁二酸、540g的1,4-丁二醇加入反应釜, 配成浆液, 加入0.6g的钛酸正丁酯、0.2g的二丁基氧化锡、0.5g的乙酰丙酮铜, 在氮气气氛存在下, 逐渐升温至190℃, 进行酯化反应。当酯化率达到98%时进行预缩聚反应, 逐步建立真空反应条件, 压力降至1kPa逐步升温至210℃, 反应1.5小时后进行缩聚反应, 真空度控制在150Pa以下, 在245℃反应3小时, 最终得到PBSTF-1共聚酯。
- [0189] GPC测试得到, PBSTF-1共聚酯 $M_n=9.2 \times 10^4$, $M_w=16.4 \times 10^4$, 分子量分布为1.76。在N₂气氛下失重5%对应的温度360℃, 热分解温度406℃。核磁测试显示, PBSTF-1共聚酯中, 丁二酸: 对苯二甲酸: 呋喃二甲酸(摩尔比)=49.7: 45.3: 5.0, 组成与投料比一致。拉伸测试显示: PBSTF-1共聚酯的拉伸模量71.1MPa, 拉伸断裂强度18.5MPa, 断裂伸长率1328%, 屈服强度8.5MPa。无优异的弹性和回弹性能。
- [0190] 对比例2
- [0191] 将110.4g的2,5-呋喃二甲酸甲酯、232.4g的对苯二甲酸、236g的丁二酸、540g 1,4-丁二醇加入反应釜, 配成浆液, 加入0.6g的钛酸正丁酯、0.2g的二丁基氧化锡、0.5g的乙酰丙酮铜, 在氮气气氛存在下, 逐渐升温至190℃, 进行酯化反应。当酯化率达到98%时进行预缩聚反应, 逐步建立真空反应条件, 压力降至1kPa逐步升温至210℃, 反应1.5小时后进行缩聚反应, 真空度控制在150Pa以下, 在245℃反应3小时, 最终得到PBSTF-2共聚酯。

- [0192] GPC测试得到, PBSTF-2共聚酯 $M_n=5.1 \times 10^4$, $M_w=12.6 \times 10^4$, 分子量分布为2.25。核磁测试显示, PBSTF-2共聚酯中, 丁二酸: 对苯二甲酸: 呋喃二甲酸(摩尔比)=48.7: 36.1: 15.2, 组成与投料比一致。拉伸测试显示: PBSTF-2共聚酯的拉伸模量29.2MPa, 拉伸断裂强度8.2MPa, 断裂伸长率1352%, 屈服强度4.6MPa。无优异的弹性和回弹性能。
- [0193] 对比例3
- [0194] 将424g的对苯二甲酸、330g的丁二酸、650g的1,4-丁二醇加入反应釜, 配成浆液, 加入0.4g的钛酸异丙酯、0.2g的氧化二丁基锡、0.9g的乙酰丙酮镧, 在氮气气氛存在下, 逐渐升温至220℃, 进行酯化反应, 当酯化率达到98%时进行预缩聚反应, 逐步建立真空反应条件, 压力降至1kPa逐步升温至230℃, 反应2小时后进行缩聚反应, 真空度控制在150Pa以下, 在250℃反应5小时, 最终得到PBST共聚酯。
- [0195] GPC测试得到, PBST共聚酯 $M_n=5.4 \times 10^4$, $M_w=9.3 \times 10^4$, 分子量分布为1.72。拉伸测试显示, PBST共聚酯的拉伸模量94.6MPa, 断裂伸长率602%, 屈服强度10.0MPa。无弹性和回弹性能。
- [0196] 对比例4
- [0197] 将436g的2,5-呋喃二甲酸、330g的丁二酸、650g的1,4-丁二醇加入反应釜, 配成浆液, 加入0.4g的钛酸异丙酯、0.2g的氧化二辛锡、0.9g的乙酰丙酮镧, 在氮气气氛存在下, 逐渐升温至191℃, 进行酯化反应, 当酯化率达到98%时进行预缩聚反应, 逐步建立真空反应条件, 压力降至1kPa逐步升温至200℃, 反应2小时后进行缩聚反应, 真空度控制在150Pa以下, 在235℃反应5小时, 最终得到PBSF共聚酯。GPC测试得到, PBSF共聚酯 $M_n=6.9 \times 10^4$, $M_w=11.9 \times 10^4$, 分子量分布为1.71。拉伸测试显示PBSF共聚酯的拉伸模量31.1MPa, 断裂伸长率1138%。力学测试显示轻微屈服现象, 屈服强度2.2MPa, 接近弹性体材料, 弹性回复率小于50%。
- [0198] 测试例
- [0199] 含呋喃环聚酯弹性体中序列结构表征

[0200] ¹H NMR实验在Agilent 600MHz DD2核磁共振仪上进行，溶剂为CDCl₃，样品浓度约为35 %w/v，测试温度为室温。氢谱的等待时间为10s，脉冲为45°，采样次数为16。

[0201] 氢谱中1.60 ~ 2.10ppm处的峰是丁二醇单元中间两个亚甲基的质子峰，4.00 ~ 4.50ppm处的峰是丁二醇单元中靠近氧原子的两个亚甲基的质子峰，由于丁二醇相邻的二元酸不同导致发生了分裂。根据1.60 ~ 2.10ppm和4.00 ~ 4.50ppm处的分裂峰面积计算序列分布，1.71ppm处的峰面积对应SS序列，1.98ppm处的峰面积对应TT序列，1.92ppm处的峰面积对应FF序列，1.93 ~ 1.97ppm处的峰面积对应TF/FT序列，4.07 ~ 4.20ppm处的峰面积对应ST、SF和SS序列，通过Dmfit软件对该区域进行分峰拟合，得到ST、SF和SS的峰面积，SS的峰面积对应SS序列，ST和SF峰面积分别乘以2得到ST/TS和SF/FS序列。将每一种序列的对应峰面积除以所有序列的峰面积之和即可得到不同二元链段序列结构的百分比。其中，SS代表丁二醇两端相邻的二元酸均为丁二酸；TT代表丁二醇两端相邻的二元酸均为对苯二甲酸；FF代表丁二醇两端相邻的二元酸均为呋喃二甲酸；ST/TS代表丁二醇两端相邻的二元酸一侧为丁二酸，另一侧为对苯二甲酸；SF/FS代表丁二醇两端相邻的二元酸一侧为丁二酸，另一侧为呋喃二甲酸；TF/FT代表丁二醇两端相邻的二元酸一侧为对苯二甲酸，另一侧为呋喃二甲酸。

[0202] 实施例和对比例制备得到含呋喃环聚酯弹性体中二元链段序列结构百分比结果见表1中所示。

[0203] 表1.实施例和对比例中不同二元链段序列结构百分比

测试例	样品名称	SS	TT	FF	ST/TS	SF/FS	TF/FT
对比例 1	PBSTF-1	24.0	21.6	0.4	43.6	5.3	5.1
对比例 2	PBSTF-2	24.4	13.4	2.9	34.1	14.7	10.4
实施例 1	PBSTF--3	24.4	7.3	6.9	24.6	24.5	12.2
实施例 2	PBSTF-4	24.7	3.0	12.9	14.6	34.4	10.4

[0204] 表2为实施例1 ~ 2及对比例1 ~ 4制备的共聚酯的力学性能。

[0205] 表2.实施例1 ~ 2及对比例1 ~ 4样品力学数据对比

测试例	样品名称	E (MPa)	σ_b (MPa)	ε_b (%)	σ_s (MPa)
对比例 3	PBST	94.6	9.8	602	10.0
对比例 1	PBSTF-1	71.1	18.5	1328	8.5

对比例 2	PBSTF-2	29.2	8.23	1352	4.6
实施例 1	PBSTF-3	15.2	4.1	> 1700	——
实施例 2	PBSTF-4	13.7	4.9	1628	——
实施例 3	PBATF	12.1	5.3	1601	——
对比例 4	PBSF	31.1	12.7	1138	2.2

[0206] 其中：E：拉伸模量； σ_b ：拉伸断裂强度； ε_b ：断裂伸长率； σ_s ：屈服强度

[0207] 由图13实施例和对比例XRD对比数据可知，本发明第四种单体呋喃二甲酸基化合物的引入，改变了PBST的结晶性，随着呋喃二甲酸基化合物加入量的增加，PBST中结晶峰先逐渐减弱后增强，热力学性质也发生明显变化，说明体系中产生的刚性呋喃基聚酯链段单元对PBST高分子链段的结构和晶体排列产生扰动。表1中共聚物序列结构数据显示，添加呋喃二甲酸基化合物后，均有一定比例的呋喃基和芳香基单元链接形成两组分单元FT/TF，影响高分子PBST的分子链排列及规整性，从而影响结晶性。高分子序列结构的排列也将直接影响其作为高分子材料使用时所具有的各种性能，本发明中只有四种组分单元在一定的配比下，产品才表现出未拉伸下的无(或弱)结晶性和拉伸下诱导结晶性，为材料提供了良好的链缠结和结晶微区物理交联点，使材料表现出弹性体的特征及优良的回弹性，且具有优异的抗疲劳性和弹性自增强的效果。

权利要求书

[权利要求 1]

一种含呋喃环聚酯弹性体，其包括：

(F)衍生自呋喃二甲酸和/或其酯的结构单元；

(T)衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯的结构单元；

(S)衍生自脂肪族二元酸的结构单元；

(D)衍生自脂肪族二元醇的结构单元；

其中所述含呋喃环聚酯弹性体包括如下的结构单元组合：

SDS：代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元；

TDT代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元；

FDF代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸均为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元；

SDT/TDS代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元，另一侧为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元；

SDF/FDS代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自脂肪族二元酸(如丁二酸)的结构单元，另一侧为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元；

TDF/FDT代表衍生自脂肪族二元醇(如丁二醇)的结构单元两端相邻的二元酸一侧为衍生自芳香二元酸和/或芳香二元酯(如对苯二甲酸)的结构单元，另一侧为衍生自呋喃二甲酸和/或其酯(如呋喃二甲酸)的结构单元；

其中以结构单元组合SDS、TDT、FDF、SDT/TDS、SDF/F

DS、TDF/FDT的总数为100mol%计，

结构单元组合SDS的数量是21–28mol%；
结构单元组合TDT的数量是2–9mol%；
结构单元组合FDF的数量是6–15mol%；
结构单元组合SDT/TDS的数量是13–28mol%；
结构单元组合SDF/FDS的数量是22–38mol%；和
结构单元组合TDF/FDT的数量是9–14mol%；
优选地，
结构单元组合SDS的数量是23–26mol%；
结构单元组合TDT的数量是2–8mol%；
结构单元组合FDF的数量是6–14mol%；
结构单元组合SDT/TDS的数量是13–26mol%；
结构单元组合SDF/FDS的数量是23–37mol%；和
结构单元组合TDF/FDT的数量是9–13mol%；
更优选地，
结构单元组合SDS的数量是23–26mol%；
结构单元组合TDT的数量是2–8mol%；
结构单元组合FDF的数量是6–14mol%；
结构单元组合SDT/TDS的数量是14–26mol%；
结构单元组合SDF/FDS的数量是24–36mol%；和
结构单元组合TDF/FDT的数量是10–13mol%。

[权利要求 2]

一种含呋喃环聚酯弹性体，包括组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸和组分(d)脂肪族二元醇的反应产物；
所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9 ~ 1.05)，例如1：(0.95 ~ 1.02)，或者1：(0.96 ~ 1.01)；
所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4 ~ 1.8)，优选为1：(0.4 ~ 1.2)。

[权利要求 3]

根据权利要求1或2所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，所述含呋喃环聚酯弹性体具有下述特征中的1个、2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个：

(1)在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，断裂伸长率>1500%，优选>1600%；

(2)弹性回复率大于70%；

(3)重均分子量大于6万，分子量分布为1.6~2.3；优选地，重均分子量大于10万，分子量分布为1.6~2.0；

(4)平均弹性回复率不低于80%；

(5)具有弹力自增强性，优选地，在拉伸比500%以上，弹性回复率大于85%，在拉伸比800%以上弹性回复率大于90%；

(6)重均分子量为 $9-15 \times 10^4$ ，数均分子量为 $5-10 \times 10^4$ ，分子量分布为1.6~2.3，重均分子量 $\times$ 数均分子量为 $50-120 \times 10^8$ ；优选地，重均分子量为 $10-14 \times 10^4$ ，数均分子量为 $5-9 \times 10^4$ ，分子量分布为1.6~2.0，重均分子量 $\times$ 数均分子量为 $60-110 \times 10^8$ ；

(7)在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，拉伸模量为8-75MPa，例如10~75MPa，8-25MPa，10-16MPa；

(8)在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，拉伸断裂强度为3~20MPa，例如4~20MPa，3-8MPa，或4-6MPa；和

(9)在根据GB/T 1040.1-2018的拉伸测试中，无屈服现象。

[权利要求 4]

根据权利要求1所述的含呋喃环聚酯弹性体，其特征在于，所述的呋喃二甲酸和/或其酯选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种；和/或，所述的芳香二元酸和/或芳香二元酯选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的芳香二元酸或芳香二元酯化合物，优选自对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种；和/或，所述的脂肪族二元酸选自 $C_2 \sim C_{18}$ 脂肪族二元酸中的至少一种，优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种；和/或，

所述的脂肪族二元醇选自 C_2-C_8 的二元醇中的至少一种，优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种。

[权利要求 5] 一种权利要求1~4任一项所述含呋喃环聚酯弹性体的制备方法，包括：将组分(a)呋喃二甲酸和/或其酯、组分(b)芳香二元酸和/或芳香二元酯、组分(c)脂肪族二元酸、组分(d)脂肪族二元醇依次进行酯化反应、预缩聚反应、终缩聚反应，即得所述的含呋喃环聚酯弹性体。

[权利要求 6] 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述的制备方法具体包括以下步骤：

- (1)将所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)和组分(d)在第一催化剂的作用下进行酯化反应；
- (2)当酯化率达到92~98%时，在第二催化剂的作用下进行预缩聚反应；
- (3)将步骤(2)得到的反应体系进行终缩聚反应，反应后得到所述的含呋喃环聚酯弹性体。

[权利要求 7] 根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，
所述的组分(a)选自2,5-呋喃二甲酸、2,5-呋喃二甲酸二甲酯、2,5-呋喃二甲酸二乙酯中的至少一种；和/或，
所述的组分(b)选自 $C_8 \sim C_{18}$ 的芳香二元酸或芳香二元酯化合物，优选自 对苯二甲酸、对苯二甲酸酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸酯中的至少一种；和/或，
所述的组分(c)选自 C_2-C_{18} 脂肪族二元酸中的至少一种，优选自癸二酸、丁二酸、己二酸中的至少一种；和/或，
所述的组分(d)选自 C_2-C_8 的二元醇中的至少一种，优选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇中的至少一种；和/或，

所述的第一催化剂包括有机钛化合物以及至少一种含有铟、锗、锆、锡、镁、钴、铝或锌的化合物，优选包括有机钛化合物以及至少一种有机锡化合物；和/或，

所述的第二催化剂选自镧系金属化合物中的至少一种，优选自氯化镧、乙酰丙酮镧、异丙氧基钆、硬脂酸镧中的至少一种。

[权利要求 8]

根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，

所述的有机钛化合物选自钛酸四丁酯、钛酸正丙酯、钛酸异丙酯、钛酸四乙酯、乙二醇钛；和/或，

所述的有机锡化合物选自辛酸亚锡、草酸亚锡、二丁基氧化锡、丁基锡酸、二乙基二丁基锡、氧化二辛锡、单丁基二异辛酸锡中的至少一种；和/或，

所述第一催化剂的总量为100重量份来计，所述的有机钛化合物为45~85份，例如55~75份或75~85份；所述的有机锡化合物15~55份，例如25~45份或15~25份。

[权利要求 9]

根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中：

以所述的组分(a)、组分(b)、组分(c)的总摩尔量与组分(d)的摩尔量之比为1：(1.05~4)，优选为1：(1.2~2)；和/或，

所述组分(a)、组分(b)的总摩尔用量与组分(c)的摩尔量之比为1：(0.9~1.05)，例如1：(0.95~1.02)，或者1：(0.96~1.01)；

所述组分(a)和组分(b)的摩尔比为1：(0.4~1.8)，优选为1：(0.4~1.2)；

所述第一催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01~1%，例如0.1~0.3%或者0.05~0.2%；和/或，

所述酯化反应的条件为：酯化温度为130~210℃，例如150~190℃；反应时间为1~5小时，例如2~3小时；反应气氛为保护性气体。

[权利要求 10]

根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(2)中：

所述第二催化剂的用量为组分(a)、组分(b)和组分(c)总质量的0.01 ~ 0.5%，优选为0.05 ~ 0.2%；和/或，

所述预缩聚反应的条件为：反应温度为150 ~ 220℃，例如190 ~ 210℃；和/或，反应时间为0.5 ~ 2.5小时，例如1 ~ 1.5小时；和/或，真空度为600 ~ 5000Pa，例如1000 ~ 2000Pa。

[权利要求 11]

根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)中终聚反应的条件为：

反应温度为210 ~ 260℃，例如230 ~ 250℃；和/或，

反应时间为1 ~ 5小时，例如2 ~ 4小时；和/或，

真空度 $\leq 300\text{Pa}$ ，例如 $\leq 150\text{Pa}$ ，或 $\leq 50\text{Pa}$ 。

[权利要求 12]

一种权利要求1 ~ 4任一项所述含呋喃环聚酯弹性体或者由权利要求5 ~ 11任一项所述制备方法得到的含呋喃环聚酯弹性体，在生物可降解材料中的应用。