

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯的合成与表征

蓝 丹 殷红军 东为富 陈明清 李 婷 倪忠斌

(江南大学化学与材料学院,无锡 214122)

摘要 以乙二醇和生物质单体 2,5-呋喃二甲酸为原料通过熔融缩聚制备聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF),采用傅立叶变换红外光谱仪、核磁共振仪对其分子结构进行表征,并采用差示扫描量热仪和乌氏粘度计对 PEF 的玻璃化转变和特性黏度进行研究,结果表明,所得聚酯的玻璃化转变温度为 73℃,特性黏度为 0.23。

关键词 2,5-呋喃二甲酸 乙二醇 聚酯

化学工业的发展高度依赖于石化资源^[1],现在大多数的化学品都是通过石油化工途径生产的。近年来,石油资源的紧缺和石油消耗量的持续攀升对化工行业造成了很大的冲击。丰富的生物质资源被认为是绿色化工原料的未来出路^[2],越来越多的化工产品可通过生物质资源得到^[3]。2,5-呋喃二甲酸可从植物中提取,原料来源广泛^[4]。由于 2,5-呋喃二甲酸具有与对苯二甲酸相似的性质,因此可以 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇为原料制备聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF),其将逐步替代聚对苯二甲酸乙二酯(PET)工程塑料,发展前景广阔。笔者采用直接缩聚的方法制备 PEF,并对其结构进行分析表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,5-呋喃二甲酸:纯度 99.0%,上海瀚鸿化工科技有限公司;

乙二醇、钛酸四丁酯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 设备、仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:2000-104 型,加拿大 ABB Bomem 公司;

核磁共振(¹H-NMR)仪:BRUKER400 AVANCE III 型,德国布鲁克公司;

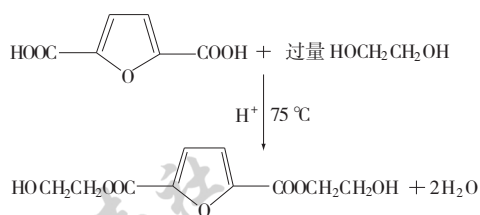
差示扫描量热(DSC)仪:DSC822e 型,瑞士 Mettler Toledo 公司;

乌氏黏度计:毛细管直径 0.55 mm,上海亚太技术玻璃有限公司。

1.3 实验步骤

(1) 酯化反应

在 50 mL 的单口烧瓶中加入 1 g 的 2,5-呋喃二甲酸,然后再加入 19.87 g(为 2,5-呋喃二甲酸物质的量的 50 倍)的乙二醇,加入几滴 HCl(酯化反应催化剂),在 75℃水浴中搅拌反应 6 h。

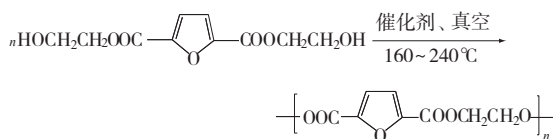


(2) 减压蒸馏

将第一步反应得到的产物在 115℃下进行减压蒸馏,得到淡黄色中间产物 2,5-呋喃二甲酸二乙二酯,取少许样品进行 FTIR 分析。当蒸馏出来的乙二醇达到理论蒸出量(18.8 g)时,减压蒸馏结束。

(3) 缩聚反应

向中间产物 2,5-呋喃二甲酸二乙二酯产物中加入催化剂钛酸四丁酯 0.003 g(为 2,5-呋喃二甲酸质量的 0.3%),然后在 160℃、氮气保护下反应 6 h。最后在高真空度下,从 160℃缓慢升温至 240℃,在 240℃下反应 4 h,制得 PEF。



(4) 提纯

将产物用 65℃的四氯乙烷溶解,待全部溶解之后过滤;将其滴加入三乙胺和乙醇的混合液(体积比 2 3)中,出现大量沉淀,待沉淀完全,用三乙胺和乙醇的混合液洗涤,最后放入 50℃的烘箱中干燥。

1.4 性能测试及表征

FTIR 分析:采用 FTIR 仪通过涂膜法对产物进行分析,扫描范围为 4000~400 cm⁻¹;

¹H-NMR 分析:溶剂为氘代三氟乙酸,其质子峰化学位移 δ=11.7 为内标;

DSC 分析:在氮气保护下,从 20℃升温至

250℃, 升温速率 20℃/min;

特性黏度测试: 采用毛细管直径 0.55 mm 的乌氏黏度计测定, 温度为(25±0.1)℃, 溶剂为质量比为 1:1 的苯酚和四氯乙烷的混合液。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 示出预聚物和 PEF 的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 2,5-呋喃二甲酸的羰基在 1640 cm⁻¹ 处的吸收峰移至 1738 cm⁻¹ 处, 同时, 根据 1100~1300 cm⁻¹ 处的醚基吸收峰, 可判断生成物质为酯类; 3100 cm⁻¹ 附近为呋喃环上 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1580 cm⁻¹ 处为呋喃环上 C=C 的伸缩振动吸收峰, 表明生成的物质具有呋喃环结构; 比较预聚物和 PEF 的 FTIR 谱图可以看出, 预聚物在 3440 cm⁻¹ 处羧羟基具有宽强的吸收峰, 而 PEF 的吸收峰却显著减小, 这说明缩聚反应成功。

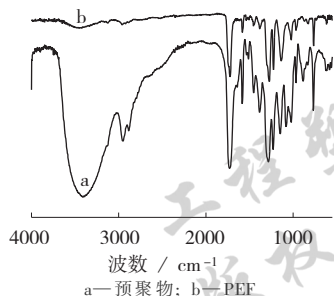


图 1 预聚物和 PEF 的 FTIR 谱图

2.2 PEF 的¹H-NMR 分析

为了进一步确定 PEF 的分子结构, 对其进行¹H-NMR 分析, 结果见图 2 所示。由图 2 可知, 化学位移 δ 为 11.7 处的峰属于溶剂氙代三氟乙酸的残留 H 的共振吸收谱带, 7.48、4.89 处的两个强吸收峰分别归属于呋喃环上的 H 和亚甲基上的 H, 两者面积积分比约为 1:2, 结合 FTIR 分析, 可以确定聚合物为 PEF。

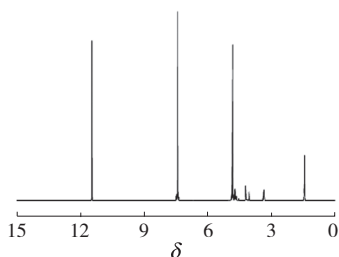


图 2 PEF 的¹H-NMR 谱图

2.3 PEF 的 DSC 分析

图 3 为 PEF 的 DSC 曲线。由图 3 可知, PEF 在 73℃ 附近存在明显的玻璃化转变, 比 PET 的玻璃化

转变温度(*T_g*) 67℃ 稍高, 可知 PEF 的一些性质与 PET 相似。但 PEF 在较高温度下未出现熔融峰, 可能由于 PEF 结晶速率太慢, 冷却时未形成晶体所致。

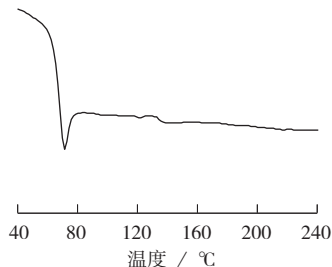


图 3 PEF 的 DSC 曲线

2.4 PEF 的特性黏度

以四氯乙烷和苯酚的混合液为溶剂配置 PEF 溶液, 采用乌氏黏度计测定 PEF 溶液的流出时间, 如表 1 所示。其中, 混合溶剂的平均流出时间为 393.18 s。利用 η_r/C 对浓度 *C* 作图, 结果见图 4。由图 4 外推得到 PEF 的特性黏度[η] 为 0.23。根据 PET 的特性黏度与分子量的关系^[5] 可知, 对于 PET, 当特性黏度[η] = 0.23 时, 其分子量为 10 000 左右。根据 PET 的结果, 可推断所得 PEF 的分子量约为 10 000。

表 1 PEF 溶液的流出时间

<i>C</i> / g · (100 mL) ⁻¹	流出时间 /s			平均 值 /s	η_p	η_p/C
0.50	452.54	453.21	452.98	452.91	0.1519	0.3038
0.40	437.76	437.63	437.10	437.50	0.1127	0.2818
0.30	426.09	425.06	425.25	425.47	0.0821	0.2738
0.20	413.56	413.22	412.72	413.17	0.0508	0.2542
0.10	402.12	403.27	401.74	402.38	0.0233	0.2330

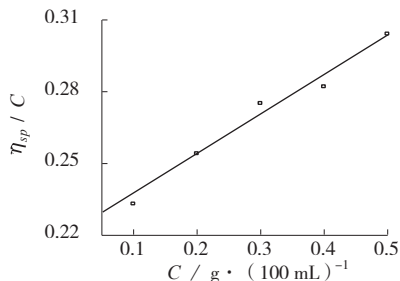


图 4 外推法求特性黏度

3 结论

以乙二醇和生物质单体 2,5-呋喃二甲酸为原料通过直接缩聚制得 PEF。FTIR 分析表明, 聚合物中存在酯基, 且其羧羟基比预聚物明显减弱。同时,¹H-NMR 分析也表明, 聚合物中含有呋喃环和亚甲基, 以上结果表明所得聚合物为 PEF。DSC 结果表明, PEF 的 *T_g* 为 73℃, 比 PET 稍高。采用乌氏黏度计可以测得 PEF 的特性黏度[η] = 0.23。

参考文献

[1] Pornpa S, Randall W, Suresh N, et al. Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25: 148 – 175.

[2] Avelino C, Sara I, Alexandra V. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411 – 2502.

[3] 钱伯章. 新能源——后石油时代的必然选择[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[4] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(5): 1979 – 1985.

[5] 黄关葆. 线型聚酯与共聚酯的合成及性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE 2,5-FURANDICARBOXYLATE)

Lan Dan, Yin Hongjun, Dong Weifu, Chen Mingqing, Li Ting, Ni Zhongbin

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

ABSTRACT Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) was achieved on polycondensation reactions of ethylene glycol with 2,5-furandicarboxylic acid. The chemical structure of polyester was characterized by using NMR and FTIR. Glass transition temperature and intrinsic viscosity measured by using DSC and Ubbelohde viscometer were 73 °C and 0.23 respectively.

KEYWORDS 2,5-furandicarboxylic acid, ethylene glycol, polyester

环氧树脂将不再争抢同一“跑道”

“十一五”是我国环氧树脂行业蓬勃发展、质量双升的5年。在此期间,我国成为环氧树脂全球最大产销国,2010年产能达到150万吨,产量130万吨。大中型企业产品质量普遍提升,能够用于高品质电子产品、航空航天产品制造。如蓝星新材料无锡树脂厂的特供产品被“神舟”、“嫦娥”工程使用,大连齐化化工公司成为跨国公司的稳定供应商等。

然而,其间也有一些问题值得反思。展望“十二五”,环氧树脂行业在巩固扩大战果的同时,将努力突破以下瓶颈。

首先,我国成为全球行业最大产销国,固然是“中国制造”蓬勃发展的结果,但也有国外企业转移基础树脂、专攻添加树脂的因素影响。添加树脂生产不仅零污染,而且产品性能更好、售价更高。目前我国环氧树脂企业的产品基本仍以基础树脂为主,市场竞争白热化,利润空间不断收缩,行业结构调整久滞不前。而国外厂家恰恰利用这一时机,以中国为基础树脂供应基地,不断扩大添加树脂生产能力。如此不仅规避了环保风险,更赚取了利润大头。因此,如何减少基础树脂生产过程中的污染,开拓添加树脂市场,提高产品附加值,是全行业面临的重要课题。

其次,体系化建设有待提上日程。目前跨国公司不再单一供应树脂产品,而是根据客户需求,配制好混合料提供体系化服务,这种混合料包括树脂、固化剂、稀释剂、助剂等。这样既可形成产品链优势、巩固市场,又可充分扩大利润空间。专门开发的产品品种针对性强、性能专一,能够更好地适应客户需求,因此盈利水平更高,客户忠诚度也更高。

再次,针对国内环氧树脂产能发展过快,基础固化剂装置发展太慢、配套能力不足的现状,应注意环氧树脂、固化剂、助剂、原料的协调配套发展,加强特种环氧树脂的研究开发,同时要加强信息交流,避免盲目或重复上项目。

我国环氧树脂需求仍在快速发展,预测年消费量很快会

达到150万吨。目前部分装置开工率偏低,很大程度上与我国产品结构不合理有关。因此,我们不能再像以前一样,一哄而上抢同一“跑道”、搞恶性竞争。要从品种、质量及工艺水平等多方面去考量发展水平。

(中化网)

碳纤维复合导线在北京成功挂网运行

远东复合技术有限公司碳纤维复合导线在北京市电力公司220 kV送电工程成功挂网运行。该线路为北京首例碳纤维复合导线项目,标志着远东复合技术碳纤维复合导线产品成功进入首都市场。

远东复合技术有限公司开发生产的碳纤维复合导线是一种全新结构的节能型增容导线,与常规导线相比,具有质量轻、强度高、耐热性能好、热膨胀系数小、高温弧垂小、导电率高、线损低、载流量大、耐腐蚀性能好、不易覆冰等一系列优点,综合解决了架空输电领域存在的各项技术瓶颈,代表了未来架空导线的技术发展趋势,有助于构造安全、环保、高效节约型输电网络,可广泛用于老线路和电站母线增容改造、新线路建设,并可用于大跨越、大落差、重冰区、高污染等特殊气候和地理场合的线路。

应用在新建线路中,可提高线路的单位输送容量,长远经济性更好。应用在电网输电线路的改造和增容项目中,能够利用现有杆塔等设施,既成倍地大幅度提高传输容量,同时又可以节省通道资源,减少土地占用面积,节约投资,而且线路停电时间短、停电损失小。应用在大跨越线路中,可以大幅降低跨越塔的高度,从而有效减少杆塔和基础的材料用量,达到降低工程造价的目的。应用在重覆冰区线路中,可以提高抗冰能力,提升线路的安全性。综合来看,这是一种环境友好型输电线路用导线。

远东复合技术有限公司生产的碳纤维复合导线是电缆行业唯一获得国家认可的节能型电线电缆产品,已被国家电网公司列入电网先进实用技术加以推广应用。

(中聚网)