

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成与表征^{*}

姜 敏 刘 茜 李 洋 张 强 周光远^{**}

(中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘 要 以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,草酸亚锡为催化剂,通过直接酯化法合成了线性高分子量聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF). 运用红外光谱 (FTIR) 和核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 表征了该聚酯的结构;由乌氏黏度计法和凝胶渗透色谱 (GPC) 建立了该聚酯在一种混合溶剂体系中特性黏数和重均分子量的关系: $[\eta] = 2.82 \times 10^{-6} M_w^{0.99}$ dL/g, 25℃, 苯酚-四氯乙烷 (1:1, W/W); 示差扫描量热法 (DSC) 和热失重分析 (TGA) 测定了该聚酯的热转变性能,结果表明该聚酯玻璃化转变温度为 84℃,熔点为 211℃,起始热分解温度高于 370℃,具有良好的热稳定性;运用旋转流变仪研究了 PEF 的流变性能,结果表明,PEF 熔体属于假塑性流体,随相对分子量的减小和温度升高,其非牛顿指数增大,在高于 PEF 熔点 20 ~ 40℃,剪切速率为 $2.17 \times 10^{-2} \sim 1.14 \times 10^2$ s⁻¹ 时,PEF 的非牛顿指数为 0.85 左右.

关键词 2,5-呋喃二甲酸,聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,直接酯化法,合成与表征

2,5-呋喃二甲酸是呋喃家族的成员之一,来源丰富,可由果糖和半乳糖得到,是基于可再生资源的^[1~4],它与对苯二甲酸具有相似的结构,都是具有环状共轭体系的芳香性化合物,都含有 2 个羧基,被认为是对苯二甲酸的替代品.

以石油为原料合成的塑料在人类生活中无处不在,由其引起的白色污染已引起日益关注,而石油的不可再生性且将最终枯竭及价格的不断升高,给依赖石油资源的聚酯工业提出了巨大的挑战,人们开始着眼于绿色化学. 近年来,产业界和学术界加大了基于可再生资源高分子材料的研发投入,也为基于可再生资源高分子材料的开发使用提供了难得的机遇. 近年来开发非石油资源含呋喃环聚合物材料(如聚酯、聚氨酯和聚酰亚胺等)的研究引起了人们极大兴趣^[5~7],虽然国外早在 20 世纪 60 年代 Shono 等^[8]报道了以 2,5-呋喃二甲酯和二醇为原料合成聚酯的研究,Moore 等^[9]在 1978 年报道了以 2,5-呋喃二甲酸为起始原料,先合成 2,5-呋喃二甲酰卤和 2,5-呋喃二甲酯,再与二醇反应制备聚酯的工作. Gandini 等^[10,11]在 2009 年及 2011 年先后报道了采用酯交换法制备含呋喃环聚酯的研究;但国内,鲜有文献和专利报道以 2,5-呋喃二甲酸和二元醇为原料

合成聚酯的研究,本文以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料通过直接酯化法合成了新型聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,表征了其结构,研究了其重均分子量与特性黏数的关系,并考察了其热性能和流变学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,5-呋喃二甲酸 (FDCA),纯度 > 99%,上海迅特化工科技有限公司;乙二醇 (EG),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;草酸亚锡,纯度 > 99%,Sigma-Aldrich;1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、邻甲酚、氯仿,分析纯,北京化工厂;NaOH-乙醇标准溶液,天津大茂化学试剂厂;六氟异丙醇,纯度 > 99%,杜邦,珠海经济特区顺益发展有限公司,重蒸过滤后用.

红外光谱 (FTIR),Bruker Equinox 55 红外光谱仪,溴化钾 (KBr) 压片;核磁共振 (¹H-NMR, 400 MHz),Varian Mercury Plus 核磁仪测定,以 CF₃COOD 为溶剂,四甲基硅烷 (TMS) 为内标. DSC,梅特勒-托利多 DSC1 示差扫描量热仪,样品重 5 ~ 7 mg,氮气氛围,具体过程是从 0℃ 以 5 K/min 的速度升温至 240℃,停留 5 min 消除热历

* 2012-04-17 收稿,2012-06-12 修稿;国家自然科学基金青年科学基金(基金号 51103152)资助项目.

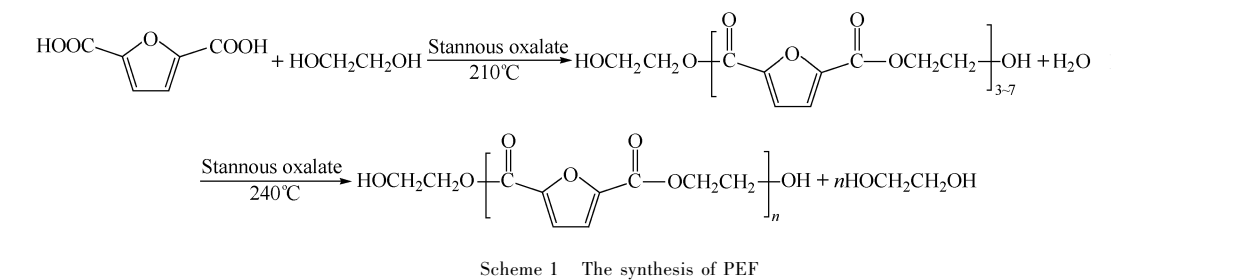
** 通讯联系人, E-mail: gyzhou@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12095

史,然后从 240℃ 以 5 K/min 的速度降温至 0℃,再从 0℃ 以 5 K/min 的速度升温至 240℃,以第二次升温过程中出现的温度变化计算玻璃化转变温度. TGA, 梅特勒-托利多 TGA/DSC1 热失重分析仪,样品重 5 ~ 7 mg, 氮气氛围, 温度范围 30 ~ 600℃, 升温速度 10 K/min. GPC, Waters 410 GPC, 线性 HFIP 柱子, 溶剂为六氟异丙醇, 速度为 1.0 mL/min, 分子量以 PMMA 为标样. 旋转流变仪, 德国 Physica-MCR300.

1.2 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 的合成

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成路线见



1.3 比浓黏度的测定

用质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷混合溶液做溶剂,在 (25 ± 0.05) °C 用乌氏黏度计来测定.

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \left(\frac{t - t_0}{t_0} \right) / c$$

η_{sp} 为试样溶液的增比黏度; c 为试样溶液聚合物含量 (0.50 g/dL); t 为试样溶液的流出时间, s; t_0 为溶剂的流出时间, s.

2 结果与讨论

2.1 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 的合成

图 1 是聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的傅里叶红外光谱图. 3121 cm^{-1} 是呋喃环上 C—H 的伸缩振动峰, 2972 和 2914 cm^{-1} 是 —CH₂ 的伸缩振动峰, 1735 cm^{-1} 是 C = O 键伸缩振动峰, 1577 和 1508 cm^{-1} 是呋喃环上 C = C 伸缩振动峰, 1266 cm^{-1} 是与酯羰基上 C—O 伸缩振动峰, 1018 cm^{-1} 是呋喃环上 —C—O—C— 伸缩振动峰, 967, 833 和 766 cm^{-1} 是呋喃环的弯曲振动峰.

图 2 是聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的 ¹H-NMR 谱图. 各峰的详细归属: δ = 11.30 处的峰归属于溶剂氙代三氟醋酸的质子; δ = 7.26 处的峰归属于呋喃环上的质子; δ = 4.68 处的峰归属于 —OCH₂—CH₂— 的质子; δ = 3.96 处的峰归属于末端与羟基相连的亚甲基上的质子. 通过红外谱

示意图 1. 三口瓶中通氮气 5 min, 加入 0.1 mol FDCA, 0.16 mol EG 和 1 × 10⁻⁴ mol 草酸亚锡, 缓慢升温, 并不断搅拌, 同时在常压下通入氮气做保护气体, 酯化温度控制在 210℃, 出现清晰点表示酯化反应结束. 酯化反应结束后, 继续升温并不断搅拌, 在 70 Pa 真空度和 240℃ 下反应 120 ~ 480 min 后停止反应, 得到褐色产物^[12]. 将制得的产物溶于邻氯苯酚, 在甲醇中沉淀, 反复 3 次, 再 120℃ 真空干燥 48 h, 得到淡褐色粉末状产物, 收率为 85%. ¹H-NMR (CF₃COOD, δ): 7.19, (s 2H, H3 H4 呋喃环), 4.61, (t 4H, —CH₂—CH₂—).

图和核磁共振谱图表明以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料通过直接酯化法合成了聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯. 研究发现^[10,11,13], 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯是一种半结晶性聚酯. 本文报道的采用直接酯化法可以以单一催化剂较为方便地制备线性聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯, 步骤简单易操作, PEF 重均分子量可达 10⁵ 数量级.

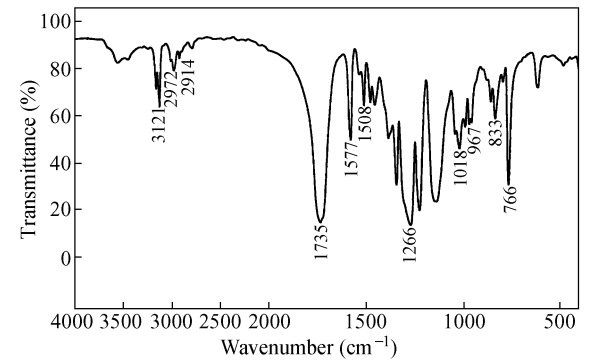


Fig. 1 FTIR spectrum of PEF

2.2 PEF 的溶解性

从表 1 可以看出, PEF 不能溶于大多数常规有机溶剂如甲苯、氯仿和四氢呋喃等, 仅能溶于强极性强溶解性溶剂三氟醋酸、六氟异丙醇及邻氯苯酚中, PEF 的溶解性与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 相近, 具有耐溶剂性.

Table 1 Solubility of PEF and PET

	Acetone	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ Cl	DMSO	DMF	NMP	THF	Benzene	Toluene	CF ₃ COOH	CF ₃ CF ₃ CHOH	<i>o</i> -Chlorophenol
PEF	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
PET	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

Note: concentration = 1% ; + soluble; - insoluble

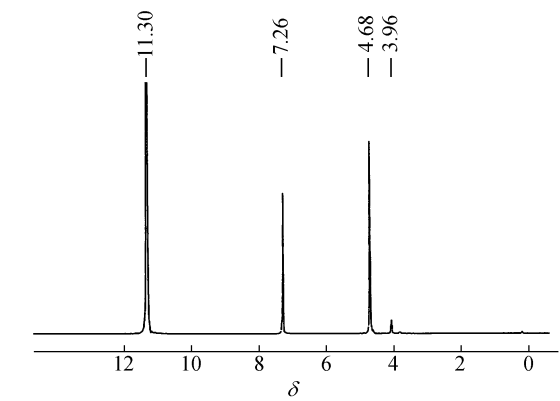


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PEF

2.3 PEF 特性黏数与重均分子量的关系

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 难溶于大多数有机溶剂,而聚合物的分子量与其加工和使用性能密切相关,在聚合物的分子量测定方法中,黏度法是目前最常用的方法. 图 3 是 PEF-1, PEF-2, PEF-3 和 PEF-4 的凝胶渗透色谱 (GPC) 谱图, PEF-1, PEF-2, PEF-3 和 PEF-4 的分子量分布 (PDI) 分别是 4.38, 3.79, 3.32 和 3.67. 这里研究了 PEF 在混合溶剂 (苯酚-四氯乙烷) 中特性黏数

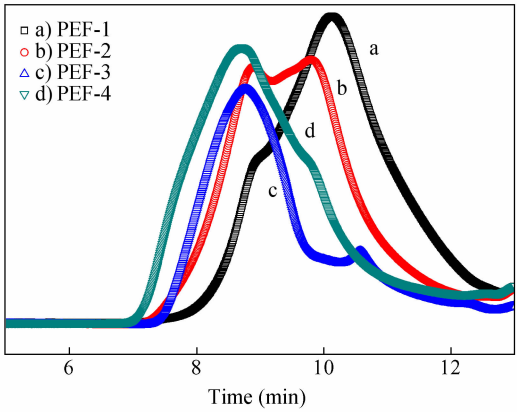


Fig. 3 GPC curves of PEF-1, PEF-2, PEF-3 and PEF-4

与重均分子量的关系,表 2 列出了不同 PEF 样品浓度 c 、比浓黏度 η_{sp}/c 、 $\ln\eta_{sp}/c$ 、重均分子量 M_w 、极限黏数 $[\eta]$ 数值. 选取样品黏度比 η_r 在 1.2 到 2.0 之间,由一点法 (方程 (1)) 计算得极限黏度 $[\eta]^*$,由表 2 可见,外推法得到的极限黏度 $[\eta]$ 和 $[\eta]^*$ 值相近,说明所选取的样品及溶液浓度是合理的. 以各个样品 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M_w$ 作图 (图 4),对数据做线性回归得方程 (2),这个方程的建

Table 2 The values of c , η_r , η_{sp}/c , M_w and $[\eta]$ of PEF

Sample	c (g/dL)	η_r	η_{sp}/c (dL/g)	$\ln\eta_{sp}/c$ (dL/g)	$M_w \times 10^5$	$[\eta]$ (dL/g)	$[\eta]^*$ (dL/g)
PEF-1	0.30	1.1064	0.3548	0.3372	1.29	0.3414	0.3402
	0.40	1.1420	0.3550	0.3319			
	0.50	1.1795	0.3590	0.3302			
	0.60	1.2152	0.3587	0.3249			
	0.70	1.2600	0.3714	0.3301			
PEF-2	0.30	1.1715	0.5717	0.52765	2.24	0.5443	0.5378
	0.40	1.2311	0.5778	0.51984			
	0.50	1.2932	0.5865	0.5143			
	0.60	1.3559	0.5931	0.50739			
	0.70	1.4243	0.6061	0.50524			
PEF-3	0.30	1.2124	0.7079	0.6419	2.50	0.6634	0.6662
	0.40	1.2921	0.7303	0.6407			
	0.50	1.3704	0.7408	0.6302			
	0.60	1.4565	0.7608	0.6267			
	0.70	1.5401	0.7715	0.6169			
PEF-4	0.30	1.267	0.8899	0.7888	3.07	0.8114	0.8261
	0.40	1.3686	0.9214	0.7844			
	0.50	1.4687	0.9373	0.7687			
	0.60	1.5836	0.9727	0.7662			
	0.70	1.6993	0.9991	0.7575			

立将在实际制备 PEF 及 PEF 应用中有一定的指导意义.

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2}}{c} \tag{1}$$
$$[\eta] = 2.82 \times 10^{-6} M_w^{0.99} \text{ [dL/g, 25}^\circ\text{C, 苯酚-四氯乙烷 (1:1, W/W)]} \tag{2}$$

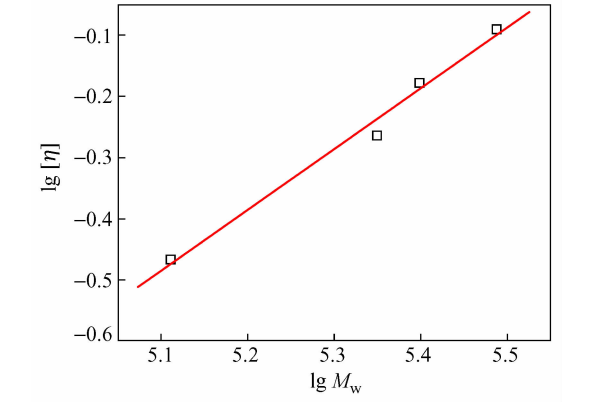


Fig. 4 The double logarithm plot of $[\eta]$ versus M_w for PEF

2.4 PEF 的热学性能

利用示差扫描量热(DSC)和热重分析(TGA)研究了 PEF 的热性能.由图 5 可以看出 PEF 的玻璃化转变温度 T_g 为 84°C ,冷结晶温度 T_c 为 166°C ,熔点 T_m 为 211°C ,熔融结晶温度 T_c^* 为 145°C ,过冷度 $\Delta T_{\text{过冷}} = T_m - T_c^* = 66^\circ\text{C}$,过热度 $\Delta T_{\text{过热}} = T_c - T_g = 82^\circ\text{C}$,而对于 PET^[14],其 $T_g = 68^\circ\text{C}$, $T_c = 124^\circ\text{C}$, $T_m = 254^\circ\text{C}$, $T_c^* = 195^\circ\text{C}$, $\Delta T_{\text{过冷}} = 59^\circ\text{C}$, $\Delta T_{\text{过热}} = 56^\circ\text{C}$,可见 PEF 与 PET 的 T_g 和 T_m 相近,两者过冷度值相差不大,说明 PEF 和 PET 在高温下结晶成核速度相近,而 PEF 过热度值比 PET 大很多,说明 PEF 结晶比 PET 难,PEF T_c^* 与 T_c 的差值比 PET 小的多,说明 PEF 熔体比 PET 熔体容易骤冷为无定形非晶态.

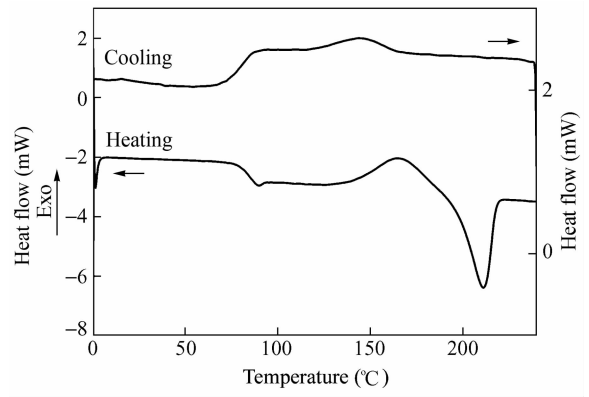


Fig. 5 DSC curves of PEF

图 6 是 PEF 的热失重曲线,可见,PEF 的起始热分解温度 T_d 为 370°C ,主要失重温度 T_{dm} 为 400°C ,说明 PEF 具有良好的热稳定性,与文献^[15,16]报道的 PET 起始热分解温度 407°C 和主要失重温度 440°C 相近,说明 PEF 和 PET 的热稳定性相似.

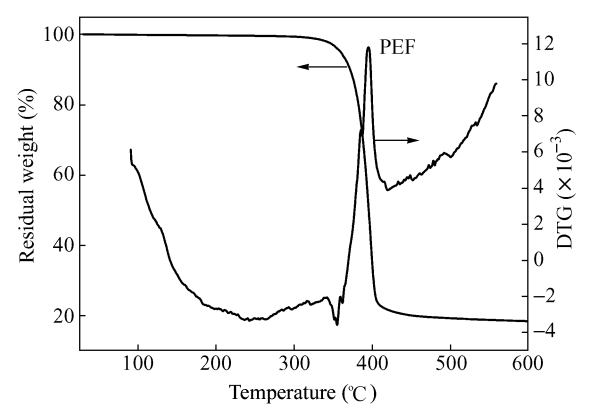


Fig. 6 TGA curves of PEF

2.5 PEF 的流变学性能

图 7 是比浓黏度 (η_{sp}/c) 为 0.49 dL/g , 0.82 dL/g 和 1.08 dL/g PEF 样品在 250°C 表观黏度随剪切速率的变化情况, 230°C 和 240°C 的流动曲线与之类似,分析图 7 可见,在低剪切速率时,PEF 熔体剪切黏度保持为常数,表现为牛顿流体,随后随着剪切速率的增大而下降,表现为假塑性非牛顿流体,PET 熔体亦是假塑性流体.

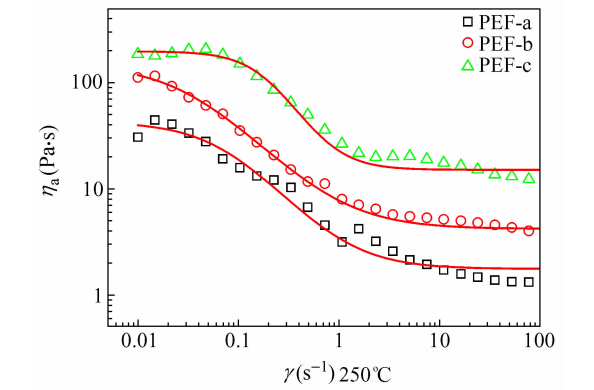


Fig. 7 Dependence of apparent viscosities on shear rate at 250°C with different η_{sp}/c
(PEF-a) $\eta_{sp}/c = 0.49 \text{ dL/g}$, (PEF-b) $\eta_{sp}/c = 0.82 \text{ dL/g}$, PEF-c and $\eta_{sp}/c = 1.08 \text{ dL/g}$

非牛顿指数(n)可用来表征熔体偏离牛顿流体的流动行为,假塑性切力变稀熔体的非牛顿指数小于 1.对假塑性流体,最简单的模型就是幂律

定律：

$$\eta_a = k\gamma^{(n-1)}$$

图 8 是 PEF-a、PEF-b 和 PEF-c 试样在 230℃、240℃ 和 250℃ 下表观黏度随剪切速率的变化情况,可见在相同剪切速率下,试样熔体剪切黏度随着温度的升高而降低;随着剪切速率的增

加,熔体的非牛顿指数逐渐减小,反映出随剪切速率的增大,熔体的假塑性增大.通过对图 8 中剪切黏度与剪切速率对数式关系曲线斜率的数据处理,得到 230℃、240℃ 和 250℃ 条件下,不同相对分子量 PEF 试样在试验剪切速率范围的熔体平均非牛顿指数,见表 3.

Table 3 Non-Newtonian index of the samples at different temperature

Temperature (℃)	n (PEF-a)	n (PEF-b)	n (PEF-c)
230	0.9074	0.8938	0.8856
240	0.8816	0.8619	0.8378
250	0.8699	0.8588	0.8224

PEF-a: $\eta_{sp}/c = 0.49$ dL/g; PEF-b: $\eta_{sp}/c = 0.82$ dL/g; PEF-c: $\eta_{sp}/c = 1.08$ dL/g

对假塑性流体, $n < 1$, n 偏离 1 的程度越大,表明材料的假塑性越强.由表 3 可见,随着 PEF 相对分子量的减小,非牛顿指数增加,更接近牛顿流体的行为;随着温度的提高,熔体的非牛顿指数减小,熔体的假塑性增大;在高于 PEF 熔点 20 ~ 40℃,剪切速率为 $2.17 \times 10^{-2} \sim 1.14 \times 10^2$ s⁻¹ 时, PEF 的非牛顿指数为 0.85 左右,而 PET 在一定温度和剪切速率范围内 (270 ~ 295℃, $0.6 \times 10^2 \sim 1.38 \times 10^5$ s⁻¹) 其牛顿指数为 0.7 左右^[13].

3 结论

以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料通过直接酯化法合成了新型聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF). 研究表明,PEF 重均分子量与特性黏数的关系为: $[\eta] = 2.82 \times 10^{-6} M_w^{0.99}$ dL/g, 25℃, 苯酚-四氯乙烷 (1:1, W/W); PEF 具有良好的热学性能,其玻璃化转变温度为 84℃,熔点为 211℃,起始热分解温度高于 370℃,热稳定性与 PET 相近,PEF 和 PET 在高温下结晶成核速度相近,PEF 结晶比 PET 难,PEF 熔体比 PET 熔体容易骤冷为无定形非晶态;PEF 熔体与 PET 熔体相似,为非牛顿性流体. 本研究结果对 PEF 代替 PET 的研究具有指导意义,为设计、合成和开发新型聚酯材料提供了一个方向.

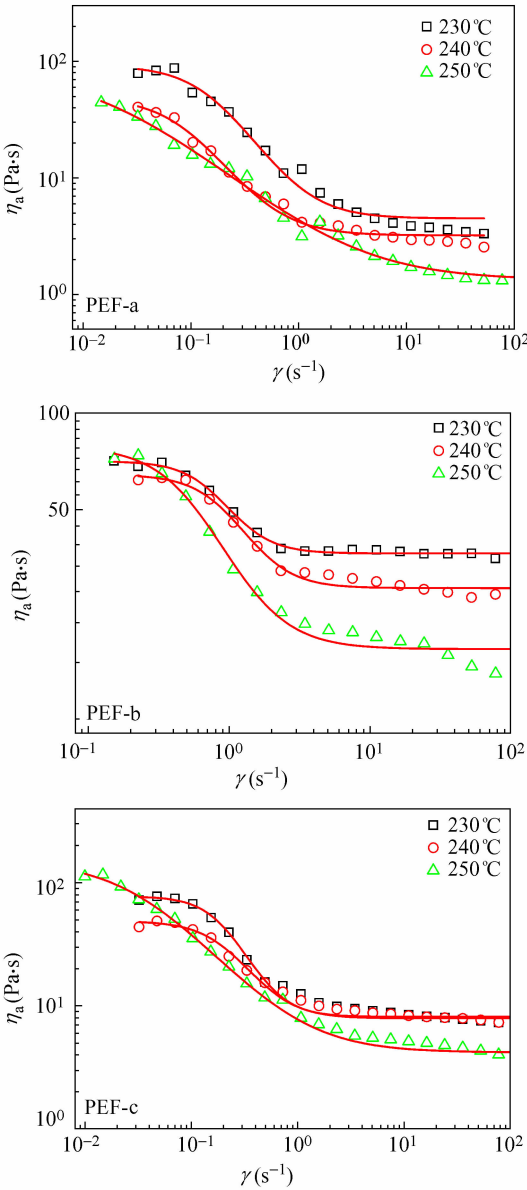


Fig. 8 Dependence of apparent viscosities on shear rate

REFERENCES

- 1 Gandini A, Belgacem M N. Prog Polym Sci, 1997, 22: 1203 ~ 1397
- 2 Taarning E, Nielsen I S, Egelblad K, Madsen R, Christensen C H. Chem Sus Chem, 2008, 1(1-2): 75 ~ 78
- 3 Zhao H, Holladay J E, Brown H, Zhang C. Science, 2007, 316: 1597 ~ 1600
- 4 Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Science, 2006, 312: 1933 ~ 1937
- 5 Claude M, Mohamed N B, Alessandro G. Top Catal, 2004, 27: 11 ~ 30
- 6 Otto G, Ulrich F, Kristian K, Beatrice T, Nico D, Dingenouts N. Chem Ing Tech, 2009, 81(11): 1829 ~ 1835
- 7 Gandini A. Macromolecules, 2008, 41(24): 9491 ~ 9504
- 8 Shono T, Hyono K, Hachihama Y. Kogyo Kagaku Zasshi. 1960, 63: 176 ~ 178
- 9 Moore J A, Kelly J E. Macromolecules. 1978, 11(3): 568 ~ 573
- 10 Gandini A, Silvester A J D, Neto C P, Sousa A F, Gomes M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 295 ~ 298
- 11 Gomes M, Gandini A, Silvester A J D, Reies B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2011, 49: 3759 ~ 3768
- 12 Liu Qian(刘茜), Jiang Min(姜敏), Zhou Guangyan(周光远), Zhang Qiang(张强), Ye Chong(叶冲), Ao Yuhui(熬玉辉). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学). 2012, 29(7): 751 ~ 756
- 13 Jiang M, Liu Q, Zhang Q, Ye C, Zhou G Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50: 1026 ~ 1036
- 14 Wei Jiarui(魏家瑞). Thermoplastic Polyesters and Their Application(热塑性聚酯及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社). 2011. 76 ~ 80
- 15 Wang Y M, Gao J P, Ma Y Q, Agarwal US. Composites: Part B, 2006, 37: 399 ~ 407
- 16 Girija B G, Sailaja R R N, Madras G. Polym Degrad Stab, 2005, 90: 147 ~ 153

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

Min Jiang, Qian Liu, Yang Li, Qiang Zhang, Guang-yuan Zhou

(Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) was synthesized *via* direct esterification method based on 2,5-furandicarboxylic acid and ethylene glycol. Stannous oxalate was used as catalyst. The results showed that the direct esterification method was a straightforward and convenient effective way for preparing PEF. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy ($^1\text{H-NMR}$) confirmed the expected PEF structure. The results of Ubbelohde viscosity method and gel permeation chromatography (GPC) declared the relationship between intrinsic viscosities and weight-average molecular weight was $[\eta] = 2.82 \times 10^{-6} M_w^{0.99}$ [dL/g, 25°C, phenol-tetrachloroethane (1:1, W/W)]; The results of differential scanning calorimeter (DSC) displayed that the glass transition (T_g) of PEF was 84°C which was 16 K higher than that of poly(ethylene terephthalate) (PET) and the melting temperature (T_m) of PEF was 211°C which was 43 K lower than that of PET. The results of thermogravimetric analysis (TGA) showed that the PEF was thermally stable up to 373°C. PEF had good thermal properties and was similar to that of PET. The results of coaxial cylinder viscometer showed that the PEF melt was a pseudoplastic Newtonian fluid and its Non-Newtonian index increased with decreasing of relative molecular weight and increasing of temperature. Non-Newtonian index was about 0.85 (melting temperature = 230 ~ 250°C, rate of shear = $2.17 \times 10^{-2} \sim 1.14 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$).

Keywords 2,5-Furandicarboxylic acid, Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate), Direct esterification method, Synthesis and characterization