

# 直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯

刘 茜<sup>a</sup> 姜 敏<sup>b</sup> 周光远<sup>b</sup> 张 强<sup>b</sup> 叶 冲<sup>a</sup> 敖玉辉<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130022;

<sup>b</sup>中国科学院长春应用化学研究所,中国科学院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(FDCA)和乙二醇(EG)为原料,草酸亚锡为催化剂,采用直接酯化法制备了聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF)。考察了酯化反应、酯化产物、缩聚反应及缩聚产物的影响因素,结果表明,草酸亚锡在该体系中既可催化酯化反应又可催化缩聚反应,当  $n(\text{FDCA}):n(\text{EG}) = 1:1.6$ 、草酸亚锡摩尔分数为 0.1%、酯化温度为 210 ℃、缩聚温度为 240 ℃、缩聚反应时间为 480 min、磷酸三甲酯摩尔分数为 0.03% 时,酯化程度最高(酯化产物的酸值在 94% 以上),缩聚产物相对分子量最高(比浓粘度达到 1.29 dL/g),端羧基含量最低(34.3 mol/t);采用 FTIR 和 <sup>1</sup>H NMR 对目标产物的结构进行了表征。

**关键词** 聚呋喃二甲酸乙二酯,呋喃二甲酸,直接酯化法,基于可再生资源

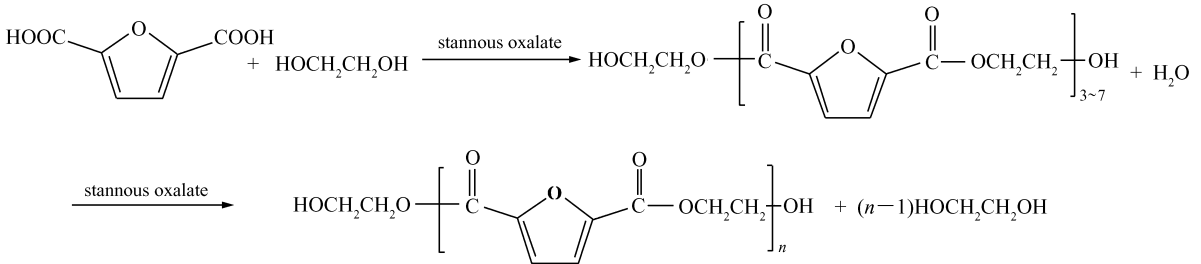
中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)07-0751-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00348

近年来,基于可再生资源的呋喃芳香性聚合物材料(如含呋喃环的聚酰亚胺、聚氨酯和聚酯等)越来越受关注<sup>[1-4]</sup>。2,5-呋喃二甲酸来源丰富,可由果糖和半乳糖得到,其结构与对苯二甲酸相类似,均具有环状共轭体系,均含有 2 个羧基。由 2,5-呋喃二甲酸出发合成聚 2,5-呋喃二甲酸酯的研究始于上世纪 60 年代<sup>[5]</sup>,Moore 等<sup>[6]</sup>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,再与二醇反应制备得到聚酯。Gandini 等<sup>[7]</sup>报道了以 2,5-呋喃二甲酰氯和百倍的乙二醇为原料,在 75 ℃ 反应 6 h,通过酯交换法制备得到 2,5-呋喃二甲酸乙二酯,中和生成的盐酸之后真空缩聚得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯。本文以 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和乙二醇(EG)为原料(摩尔比为 1:1.2 ~ 1:2.0),草酸亚锡为催化剂,采用直接酯化法制备 2,5-呋喃二甲酸乙二酯,再真空缩聚得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯,合成路线如 Scheme 1 所示。考察了原料配比、催化剂用量、酯化温度、缩聚温度和时间及稳定剂用量等对酯化反应、酯化产物缩聚反应及缩聚产物的影响,并对其结构进行了表征。



Scheme 1 Synthetic route to PEF synthesis by PTA method

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

2,5-呋喃二甲酸(上海迅特化工科技有限公司),纯度 > 99%;乙二醇(国药集团化学试剂有限公司),分析纯;草酸亚锡(美国 Sigma-Aldrich),纯度 > 99%;1,1,2,2-四氯乙烷、苯酚、邻甲酚、氯仿、磷酸

三甲酯(北京化工厂)均为分析纯试剂;NaOH-乙醇标准溶液(天津大茂化学试剂厂)。

Bruker Equinox 55 型红外光谱仪(FTIR,德国 BRUKER 公司),KBr 压片;Varian Mercury Plus 核磁共振( $^1\text{H}$  NMR)仪(瑞士 BRUKER 公司),以  $\text{CF}_3\text{COOD}$ (NORELL)为溶剂。

## 1.2 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF)的制备

酯化反应:在三口瓶中加入一定摩尔比的 FDCA 和 EG,再按照相对于 FDCA 不同摩尔分数加入催化剂和稳定剂,缓慢升温,并不断搅拌,常压下通入  $\text{N}_2$  气作保护气体,酯化温度控制在  $180 \sim 220\text{ }^\circ\text{C}$ ,当接收器出现第 1 滴馏分时表明反应已经开始。酯化过程中柱顶温度保持在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  左右且不断脱出水,体系逐渐由混浊转向透明,达到清晰点时,且柱顶温降至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  以下时,几乎停止出水,表示酯化反应结束。

缩聚反应:酯化反应结束后,在不断搅拌的条件下,缓慢升温并提高真空度,随着温度和真空度的提高,进入反应初期。酯交换反应生成的乙二醇不断挥发,分子量逐渐增大。当真空度达到  $70\text{ Pa}$ ,温度分别升至  $220$ 、 $230$ 、 $240$  和  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ,进入缩聚反应中期。反应不同时间后结束缩聚反应。

产物纯化:将缩聚得到的产物,打碎之后溶于邻氯苯酚溶液中,在甲醇中沉淀,经离心后倒掉上清液,取出沉淀物,反复 3 次进行溶解-沉淀-离心的过程,于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥  $48\text{ h}$ 。

## 1.3 比浓粘度的测定

用质量比为 1:1 的苯酚-四氯乙烷混合溶剂,在  $(25 \pm 0.05)\text{ }^\circ\text{C}$  用乌氏粘度计测定比浓粘度。

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

式中,  $\eta_{\text{sp}}$  为试样溶液的增比粘度,  $\rho$  为试样溶液聚合物含量 ( $5\text{ g/L}$ );  $t$  为试样溶液的流出时间(s);  $t_0$  为溶剂的流出时间(s)。

## 1.4 端羧基含量的测定

以质量比为 7:3 的邻甲酚与氯仿混合溶剂,用 NaOH-乙醇标准溶液进行滴定,酚酞作指示剂。

$$x = \frac{(V - V_0) \times c \times F}{m}$$

式中,  $x$  为试样的羧基含量 ( $\text{mol/t}$ ),  $V$  为试样溶液消耗 KOH-乙醇滴定液的体积 ( $\text{mL}$ ),  $V_0$  为空白试验消耗 KOH-乙醇滴定液的体积 ( $\text{mL}$ ),  $c$  为 KOH-乙醇溶液的浓度 ( $0.05\text{ mol/L}$ ),  $F$  为以草酸标定 KOH-乙醇溶液的因子,  $m$  为试样的质量 ( $\text{g}$ )。

## 1.5 FDCA 的转化率

$$A = \left( 1 - \frac{x}{y} \right) \times 100\%$$

式中,  $A$  为 FDCA 的转化率,  $x$  为缩聚产物的羧基含量 ( $\text{mol/t}$ ),  $y$  为 FDCA 的羧基含量 ( $\text{mol/t}$ )。

# 2 结果与讨论

## 2.1 产物结构表征

将产物溶于邻氯苯酚,在甲醇中沉淀,如此反复 3 次后,于  $120\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥  $48\text{ h}$ ,图 1 和图 2 分别为经提纯后产物的 FTIR 和  $^1\text{H}$  NMR 谱图。在 IR 谱(图 1)中,  $3548\text{ cm}^{-1}$  附近是末端的羟基伸缩振峰;  $2972$  和  $2781\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动峰;  $1735\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{C}=\text{O}$  键伸缩振动峰;  $1270$  和  $1136\text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{COOC}-$  的  $\text{C}-\text{O}$  伸缩振动峰;  $1577$ 、 $1508$  和  $1453\text{ cm}^{-1}$  处为呋喃环的特征峰;  $1224\text{ cm}^{-1}$  处为呋喃环上  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  伸缩振动峰。在  $^1\text{H}$  NMR 谱(图 2)中,  $\delta 11.30$  处的峰归属于溶剂氘代三氟醋酸的质子;  $\delta 7.26$  处的峰归属于呋喃环上的质子;  $\delta 4.68$  处的峰归属于  $-\text{OCH}_2-$  的质子;  $\delta 3.96$  处的峰归属于末端与羟基相连的亚甲基上的质子。以上结果表明,所得产物与预期结构相同。

## 2.2 影响酯化反应、缩聚反应和聚合产物的几种因素

2.2.1 FDCA 与 EG 摩尔比的影响 由表 1 可知,当体系中 EG 含量增加时,达到清晰点的时间明显缩短,酯化速率明显提高。这是因为酯化反应为可逆平衡反应,当醇的含量增加时,参与反应的端羧基含

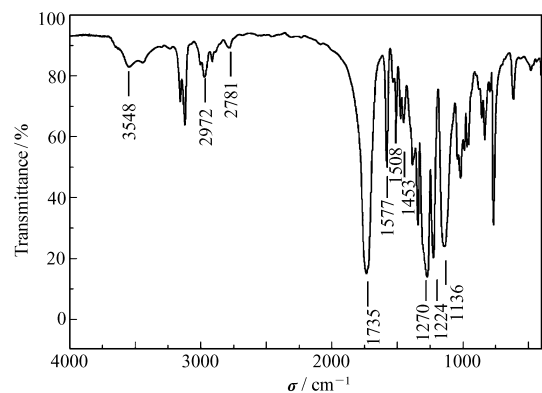


图1 PEF 的红外谱图

Fig. 1 ATR-FTIR spectrum of PEF

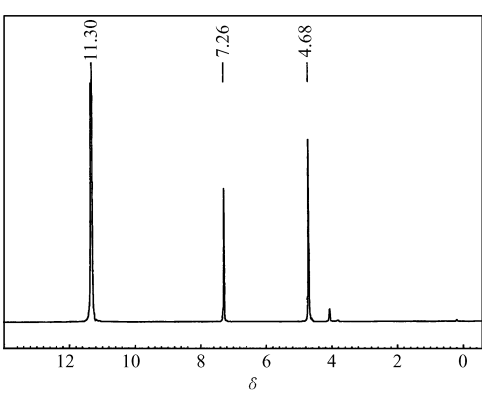


图2 PEF 的<sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 2 <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEF in CF<sub>3</sub>COOD

量增大,有利于反应向正反应进行。达到清晰点时端羧基含量随 EG 的增加而降低。因为增加醇含量,在加速了酯化反应的同时也提高了 FDCA 在醇和低聚物中的溶解度;酯化率随着醇含量的增大而降低,但均高于 87%。

随着 EG 含量的增加,比浓粘度出现最大值后下降,而酸值逐步减小,达最小值后升高,因为缩聚反应为可逆平衡反应,EG 含量的增加在促进酯化反应的同时也会促进缩聚反应进行,但当 EG 含量过大时,使缩聚反应向逆向进行,导致产物粘度降低,端羧基含量升高;FDCA 的转化率在 98% 以上,PEF 收率高于 80%。综上考虑,FDCA 与 EG 摩尔比为 1:1.6 时最佳。

表 1 FDCA 与 EG 摩尔比对合成 PEF 的影响

Table 1 The effect of FDCA/EG molar ratio on the synthesis of PEF

$n(\text{FDCA}):n(\text{EG})$	Time of arriving at clear point/ min	The carboxylic group content/ $(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$ (Esterification products)	Yield of the ester/%	$\eta_{\text{sp}}/c$ / $(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	The carboxylic group content/ $(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$ (polycondensation products)	FDCA conversion/%	PEF yield/%
1:1.2	115	951.90	88.60	0.29	86.80	98.96	84.68
1:1.4	85	917.20	88.39	0.63	78.40	99.01	81.27
1:1.6	60	907.50	87.88	0.69	69.20	99.08	82.14
1:1.8	56	909.20	87.92	0.63	77.90	99.02	84.16
1:2.0	50	934.80	86.23	0.62	80.35	98.31	82.39

2.2.2 催化剂用量的影响 FDCA 在常温下不溶于 EG,随着酯化反应的进行 FDCA 逐步溶解在 EG 和低聚物中。所以 FDCA 与 EG 的酯化反应属于固液非均相反应,反应开始时,酯化的快慢取决于 FDCA 在体系中的溶解速度,随着 FDCA 在反应体系中溶解度的提高,体系逐渐变成均相透明,酯化速率取决于 FDCA 与 EG 的反应速率。催化剂用量对酯化反应有双重作用,一

表 2 催化剂用量对合成 PEF 的影响

Table 2 The effect of catalyst dosage on the synthesis of PEF

$x(\text{Catalyst dosage})/\%$	Time of arriving at clear point/ min	The carboxylic group content/ $(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$ (Esterification reaction)	Yield of the ester/%	$\eta_{\text{sp}}/c$ / $(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	The carboxylic group content/ $(\text{mol}\cdot\text{t}^{-1})$ (Polycondensation products)	FDCA conversion/%	PEF yield/%
0.03	90	1 013.10	83.24	0.45	312.70	95.83	81.72
0.05	84	1 104.60	82.28	0.69	99.80	98.61	81.26
0.1	78	427.30	94.30	0.79	61.80	99.15	83.14
0.3	60	907.50	87.88	0.69	69.20	99.08	82.14
0.5	58	882.30	88.20	0.71	181.30	97.55	82.32

方面加速反应进行,另一方面对酯化产物分解及各种副反应也有催化作用。因此,随着催化剂含量增加,酯化速率加快,达到清晰点的时间明显缩短(见表 2),达到清晰点时端羧基含量先降后升,在草酸亚锡摩尔分数为 0.1% 时,端羧基含量最低,酯化率最高。

催化剂对缩聚反应也有双重作用,既催化反应向正向进行也催化聚合物降解及副反应,随着催化剂用量的增加,比浓粘度出现最大值后下降,而端羧基含量出现最小值后上升。在草酸亚锡摩尔分数为 0.1% 时,比浓粘度最大,端羧基含量最低,FDCA 的转化率为 99.15%,PFE 的收率为 83.14%(表 2)。

2.2.3 酯化温度的影响 由表 3 可知,当酯化温度升高时,达到清晰点的时间明显缩短,酯化速度明显提高。这是因为酯化反应为吸热反应,提高反应温度有利于向正反应方向进行;同时提高酯化温度也有利于 FDCA 溶解于 EG 中;有利于提高酯化率,在酯化温度为 210℃ 时,端羧基含量最低(427.3 mol/t),酯化率最高(94.30%)。

表 3 酯化温度对合成 PEF 的影响  
Table 3 The effect of esterification temperature on the synthesis of PEF

Esterification temperature/℃	Time of arriving at clear point/min	The carboxylic group content/(mol·t <sup>-1</sup> ) (Esterification reaction)	Yield of the ester/%	$\eta_{sp}/c/$ (dL·g <sup>-1</sup> )	The carboxylic group content/(mol·t <sup>-1</sup> ) (Polycondensation products)	FDCA conversion/%	PEF yield/%
180	298	561.20	92.52	0.59	264.40	96.48	81.24
190	141	856.70	88.55	0.70	185.40	97.53	82.73
200	94	710.90	90.52	0.74	108.30	98.56	83.92
210	78	427.30	94.30	0.79	61.80	99.15	83.14
220	61	458.60	93.89	0.77	78.60	98.95	83.27

酯化程度越高越有利于提高缩聚产物的分子量,降低端羧基含量。由表 3 可见,随着酯化温度的提高,产物的比浓粘度逐渐升高后趋于平缓,端羧基含量逐渐降低后稍有增高。在酯化温度为 210℃ 时,酯化程度最高,缩聚产物比浓粘度最高,端羧基含量最低。

2.2.4 缩聚温度的影响 缩聚反应时化学反应非常复杂,既有链增长的可逆平衡反应,也有大分子链的热降解反应和链端热降解反应,同时还有扩散过程的影响,而反应时间的影响则更为显著。

由图 3 和图 4 可见,缩聚温度由 220℃ 升高至 250℃,随着反应时间的增加比浓粘度逐渐升高到最大值后快速减小,而端羧基含量则是快速降低至最小值后又升高,这可能是由于 PEF 的热降解所致。在不同缩聚温度下,FDCA 的转化率均可达 96% 以上,PEF 的收率在 82% 以上(见表 4)。当缩聚温度为 240℃ 时,产物的比浓粘度最大,端羧基含量最小。

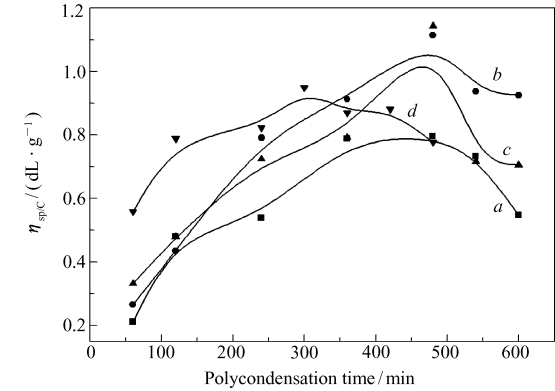


图 3 不同缩聚温度时比浓粘度随缩聚反应时间的变化  
Fig. 3 Variation of viscosity with polycondensation time and temperature  
Temperature/℃ : a. 220; b. 230; c. 240; d. 250

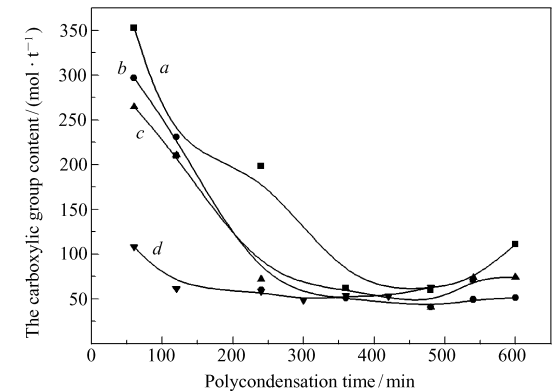


图 4 不同缩聚温度时产物酸值随缩聚反应时间的变化  
Fig. 4 Variation of the carboxylic group content with polycondensation time and temperature  
Temperature/℃ : a. 220; b. 230; c. 240; d. 250

表 4 缩聚温度对合成 PEF 的影响

Table 4 The effect of different polycondensation temperature on the synthesis of PEF

Polycondensation time/min	Polycondensation temperature/℃							
	220		230		240		250	
	FDCA conversion/%	PEF yield /%	FDCA conversion/%	PEF yield/%	FDCA conversion/%	PEF yield /%	FDCA conversion/%	PEF yield/%
60	95.29	82.38	96.03	83.15	96.47	83.20	98.56	83.06
120	97.20	83.15	96.91	82.96	97.19	83.08	99.18	82.28
240	97.35	81.59	99.20	82.75	99.04	82.75	99.22	82.31
300	—	—	—	—	—	—	99.35	83.16
360	99.15	83.14	99.32	83.46	99.18	82.79	99.28	83.29
420	—	—	—	—	—	—	99.29	83.18
480	99.20	83.28	99.45	83.58	99.46	83.34	99.16	83.39
540	99.05	82.96	99.34	82.86	99.02	82.96	—	—
600	98.52	82.47	99.32	83.78	99.01	83.36	—	—

2.2.5 稳定剂用量的影响 稳定剂可降低缩聚反应中的热氧分解,提高产物相对分子量和降低端羧基含量。随着稳定剂磷酸三甲酯用量的增加,产物的比浓粘度快速升高至最大值后逐渐降低,端羧基含量则降低至最小值后升高;但对 FDCA 的转化率及 PEF 的收率影响不大(见表 5)。当磷酸三甲酯摩尔分数为 0.03% 时,产物的比浓粘度最高,端羧基含量最低。

表 5 稳定剂用量对合成 PEF 的影响

Table 5 The effect of stabilizing dosage on the synthesis of PEF

$x$ (trimethyl phosphate dosage)/%	$\eta_{sp}/c/(dL \cdot g^{-1})$	The carboxylic group content/( $mol \cdot t^{-1}$ ) (polycondensation products)	FDCA conversion/%	PEF yield/%
0.01	1.05	48.60	99.35	83.16
0.03	1.29	34.30	99.54	82.19
0.05	1.23	37.10	99.50	83.47
0.07	1.21	37.60	99.49	81.68
0.1	1.17	39.80	99.46	82.79
0.3	1.08	46.30	99.38	83.65

3 结 论

以可再生资源 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,通过直接酯化法制备了聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。经 FTIR 和<sup>1</sup>H NMR 对产物的结构表征,证明其为聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。对聚合反应控制条件的考察结果表明,草酸亚锡在该体系中既可催化酯化反应又可催化缩聚反应;聚合过程中 FDCA 与 EG 配比、草酸亚锡用量、酯化温度、缩聚温度及稳定剂用量等条件对酯化反应、酯化产物及聚酯产物的比浓粘度和端羧基含量均有影响。当  $n$ (FDCA): $n$ (EG) = 1:1.6、 $x$ (草酸亚锡)为  $1 \times 10^{-3}$ 、酯化温度为 210℃、缩聚温度为 240℃,缩聚反应时间为 480 min 和  $x$ (磷酸三甲酯)为  $3 \times 10^{-4}$  时,酯化程度最高,缩聚产物相对分子量最高,端羧基含量最低。

参 考 文 献

[1] Gandin A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials [J]. *Macromolecules*, 2008, **41**(24):9491-9504.

[2] Moreau C, Belgacem M N, Gandini A. Recent Catalytic Advances in the Chemistry of Substituted Furans from Carbohydrates and in the Ensuing Polymers[J]. *Top Catal*, 2004, **27**:11-30.

[3] Benecke H P, Kawczak A W, Garbark D B. Furanic-modified Amine Amine-based Curatives; US, 280186-Al[P], 2010.

[4] Otto G, Ulrich F, Kristian K, et al. Synthese und Charakterisierung von Polyestern und Polyamiden auf der Basis von Furan-2,5-dicarbonssäure[J]. *Chem Ing Tech*, 2009, **81**(11):1829-1835.

[5] Shono T, Hyono K, Hachihama Y, et al. Syntheses of Polyesters Containing the Furan Ring[J]. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1960, **63**:176-178.

[6] Moore J A, Kelly J E. Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei[J]. *Macromolecules*, 1978, **11**(3):567-

573.

- [7] Gandini A, Silvester A J D, Neto C P, *et al.* The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources[J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, **47**: 295-298.

## Synthesis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) via Direct Esterification Method

LIU Qian<sup>a</sup>, JIANG Min<sup>b</sup>, ZHOU Guangyuan<sup>b</sup>, ZHANG Qiang<sup>b</sup>, YE Chong<sup>a</sup>, AO Yuhui<sup>a\*</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun, 130022, China;

<sup>b</sup>Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) was directly and successfully synthesized *via* the direct esterification method (PTA method) starting from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) and ethylene glycol (EG), in which stannous oxalate was chosen as catalyst. Effect of the molar ratio of FDCA to EG (1:1.2 ~ 1:2.0), dosage of stannous octanoate ( $0.3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$  mol/mol FDCA), esterification temperature (180 ~ 220 °C), polycondensation temperature (220 ~ 250 °C) and dosage of trimethyl phosphate ( $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$  mol/mol FDCA) on the esterification and polycondensation processes were studied in details. The optimized process conditions were found to be:  $n(\text{FDCA}):n(\text{EG}) = 1:1.6$ , stannous oxalate dosage is  $1 \times 10^{-3}$  mol/mol FDCA, polycondensation temperature is 240 °C, polycondensation time is 480 min and trimethyl phosphate dosage is  $3 \times 10^{-4}$  mol/mol FDCA. The results of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance spectroscopy (<sup>1</sup>H NMR) confirmed the expected PEF structure.

**Keywords** poly(ethylene furandicarboxylate), furandicarboxylic acid, direct esterification method, renewable resources