



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104379631 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 25

(21) 申请号 201280066195. 9

(22) 申请日 2012. 12. 27

(30) 优先权数据

61/582, 983 2012. 01. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/071766 2012. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/103574 EN 2013. 07. 11

(71) 申请人 百事可乐公司

地址 美国纽约

(72) 发明人 T·乔什 K·马哈简

S·纳拉扬-萨拉塞

M·N·贝勒卡塞姆

P·格帕拉克利西南

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006. 01)

C08G 63/553(2006. 01)

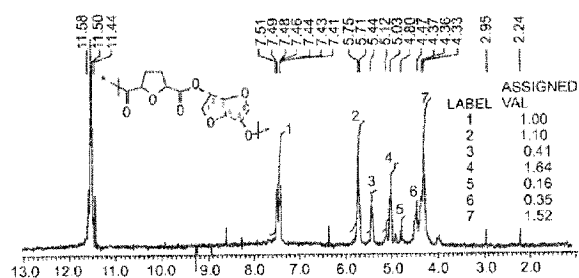
权利要求书1页 说明书18页 附图30页

(54) 发明名称

由生物质制备得到的 2,5-呋喃二羧基聚酯

(57) 摘要

本文所描述的聚酯全部或部分从生物质中制备。一方面,共聚酯由 2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯、至少一种脂族或脂环族 C_3 - C_{10} 二醇及对苯二甲酸单体生成。另一方面,聚酯是由 2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯和异山梨醇单体生成。在某些情况下,聚酯是聚亚乙基异山梨醇呋喃二羧酸酯,聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯)或聚香草酸酯。聚酯具有人们所期望的物理和热性能,可以用于部分或全部替代来自于化石原料的聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。



1. 一种共聚酯,其由以下单体形成:(i) 2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯,(ii) 至少一种脂族或脂环族 C_3-C_{10} 二醇,和 (iii) 对苯二甲酸。

2. 根据权利要求1的共聚酯,其中所述至少一种二醇选自1,4-丁二醇、异山梨醇、及其组合。

3. 权利要求1的共聚酯,其中所述单体进一步包括(iv) 乙二醇。

4. 权利要求1的共聚酯,其中所述至少一种二醇是1,4-丁二醇。

5. 权利要求1的共聚酯,其中所述至少一种二醇是异山梨醇。

6. 一种制品,其包含权利要求1的共聚酯。

7. 权利要求6的制品,其为食品包装。

8. 权利要求6的制品,其为饮料容器。

9. 一种由2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯和异山梨醇单体生成的聚酯。

10. 选自以下的聚酯:聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯)、聚香草酸酯和聚亚乙基异山梨醇呋喃二羧酸酯。

11. 一种制品,其包含权利要求10的聚酯。

12. 权利要求11的制品,其为食品包装。

13. 权利要求11的制品,其为饮料容器。

14. 一种制备2,5-呋喃二羧基共聚酯的方法,所述方法包括:

将2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯、至少一种脂族或脂环族 C_2-C_{10} 二醇、对苯二甲酸和催化剂混合,以形成反应混合物;

在氮气流中搅拌反应混合物;

将反应混合物逐渐加热到约200-230°C的第一温度,并保持所述第一温度约8至12小时;

将反应混合物逐渐加热到约240-260°C的第二温度,并保持所述第二温度约12至18小时;

从反应混合物中除去水;和

收集所得共聚酯。

15. 权利要求14的方法,其中所述至少一种二醇选自乙二醇、1,4-丁二醇、异山梨醇、及其组合。

16. 权利要求14的方法,其中所述至少一种二醇是乙二醇。

17. 权利要求14的方法,其中所述至少一种二醇是1,4-丁二醇。

18. 权利要求14的方法,其中所述至少一种二醇是异山梨醇。

19. 权利要求14的方法,其中所述催化剂为选自以下的金属的氧化物或盐:硅、铝、锆、钛、钴及其组合。

20. 权利要求14的方法,其中所述催化剂是三氧化铟。

由生物质制备得到的 2,5- 呋喃二羧酸基聚酯

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据 35U.S.C § 119(e) 本申请要求 2012 年 1 月 4 日申请的美国申请 No. 61/582,983 的权益,其公开内容通过引用整体并入本申请中。

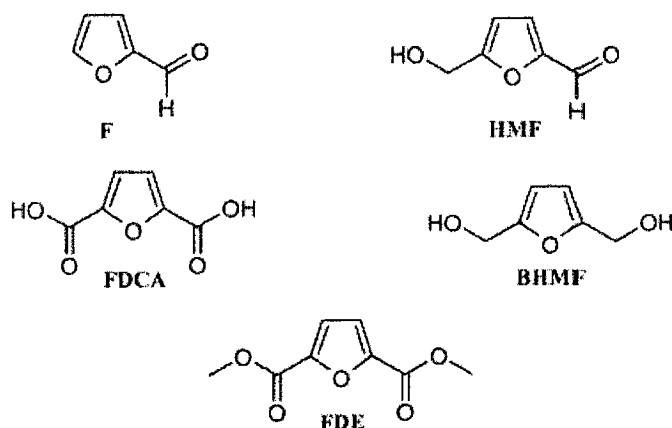
背景技术

[0003] 最近,人们更多关注从可再生资源来获取聚合材料,其中包括天然聚合物的化学改性和使用生物基单体合成新的大分子。这种增长趋势是旨在寻找替代品来减少化石资源消耗的更大战略的一部分。生物炼油厂的概念和应用表明这种全球趋势。生物质作为一种可再生资源提供了化石燃料源的有希望的替代,因为它可以碳中性的方式来生产。为了避免对用于食品和动物饲料的生产的土地资源的竞争,尤其期望在聚合物材料的生产中使用非食用生物质。木材基生物质提供了丰富的资源,其中包括纤维素(35-50%),半纤维素(25-30%)和木质素(25-30%)。纤维素和半纤维素可以被解聚成单糖,其中包括葡萄糖,果糖和木糖。

[0004] 发明概述

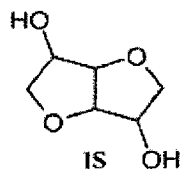
[0005] 利用糖和 / 或多糖作为呋喃衍生物的前体可能是聚合物制备的一个最有前途的领域,其可能替代现有的来源于石油的聚合物。糠醛(F)和羟甲基糠醛(HMF)分别是由戊糖和己糖获得的第二代化学品。F是一种丰富的化学品,其可以通过相对简单的技术来制造,并用在廉价且无处不在的宽泛的各种农业和林业副产物中。涉及其合成的天然结构是C₅糖和多糖,其为存在于生物质的残余物中。目前世界上糠醛的产量是每年约30万吨。HMF可以从己糖来获得,也可由取代C₅的F获得。HMF也可以被氧化或还原得到2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和2,5-双(羟甲基)呋喃(BHMF)。FDCA可以通过甲醇酯化,产生相应的甲基酯衍生物(FDE)。

[0006]



[0007] 异山梨醇(IS)也是一种商业可得的二醇,其源自于植物生物质。

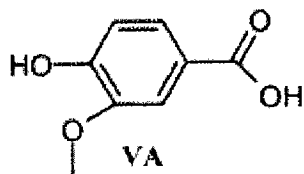
[0008]



[0009] 木质素是来自可再生资源的第二丰富的聚合物。一方面,木质素片段可以用作单体来源合成聚合物,通过引入它们(木质素作为大分子单体)到甲醛基木树脂或聚氨酯制剂中。木质素在造纸工艺中大量产生和原位消耗作为能量来源(能量恢复),一小部分可以被分离并用作单体来源,同时不影响其作为燃料的主要用途。某些造纸技术,如有机溶剂工艺和生物质提炼的方法,例如蒸汽爆破,给木质素片段提供更规则的结构。因此,木质素大分子单体如今代表特别有前景的基于可再生资源的新材料的来源。香草酸可得自于木质素。

[0010] 另一方面,香草酸(VA)可以用作A-B-型单体以制备源自于植物生物质的新型聚酯。

[0011]



[0012] 本发明的其它方面,不同的聚酯引入呋喃和/或其他的芳香部分结合补部分。一方面,共聚酯由以下单体形成:(i) 2,5-呋喃二羧酸,或其低级烷基酯,(ii) 至少一种脂族或脂环族 C_3-C_{10} 二醇,和(iii) 对苯二甲酸。

[0013] 另一方面,聚酯由 2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯单体和异山梨醇形成的。

[0014] 另一方面,聚酯是聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯)。

[0015] 另一方面,聚酯是聚香草酸酯。

[0016] 又一方面,聚酯为聚亚乙基异山梨醇呋喃二羧酸酯。

[0017] 在一些实施方案中,聚酯或共聚酯通过直接缩聚制得。在其它实施方案中,聚酯或共聚酯是由酯交换反应来制备。本文所描述的聚酯所具有的物理和热性能与聚对苯二甲酸乙二醇酯相似或甚至更高,这使得它们在宽广应用领域中使用。某些方面,使用合适的技术将聚酯成型为制品,例如片材或薄膜挤出,共挤出,挤出涂覆,注射成型,热成型,吹塑成型,纺丝,静电纺丝,层压,乳液涂布或类似技术。一方面,制品是食品包装。另一方面,制品是饮料容器。其他应用包括但不限于缓冲和绝缘材料的纤维,取向膜,双轴取向膜,液晶显示器,全息图,木制品涂料,在聚合物共混系统中的功能性添加剂。文中描述的聚酯可以单独使用或以包含一种或多种其它聚合物组分的共混物或混合物形式使用。

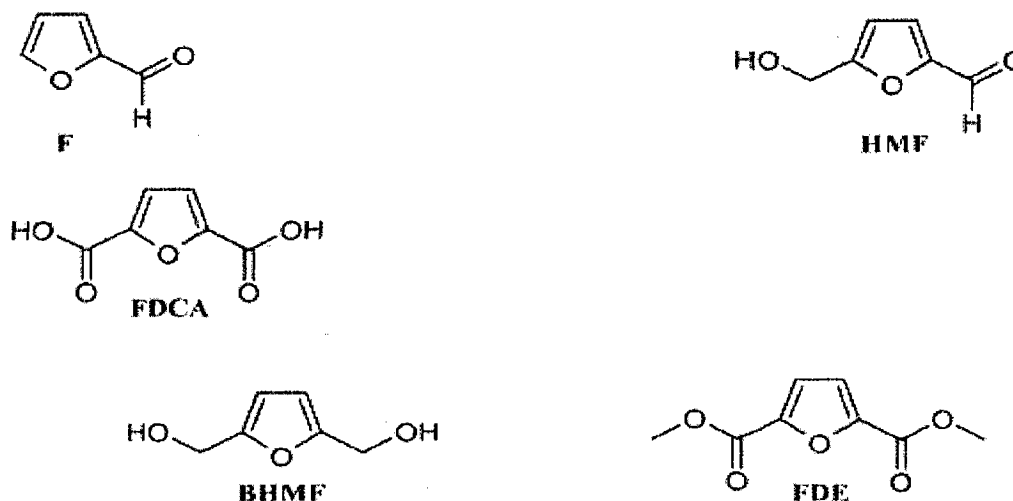
[0018] 根据另一方面,本文公开了一种制备 2,5-呋喃二羧基共聚酯的方法。该方法包括结合 2,5-呋喃二羧酸或其低级烷基酯、至少一种脂族或脂环族 C_2-C_{10} 二醇、对苯二甲酸和催化剂,以形成反应混合物,在氮气流中搅拌反应混合物。将反应混合物逐渐加热到约 200-230°C 的第一温度,并保持所述第一温度约 8 至 12 小时。将反应混合物逐渐加热到约 240-260°C 的第二温度,并保持所述第二温度约 12 至 18 小时。从反应混合物中除去水,和收集所得到的共聚酯。发现这个方案可以得到更快的反应时间,从而提供了一种更有效的和低成本途径来合成共聚酯。

[0019] 基于取代石化物衍生的聚合物的目标,由呋喃基单体与不同的二醇和二酸得到的聚合物以及由木质素单体得到的聚合物被成功地制备出来。聚(亚丁基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PBF)是人们尤其感兴趣的。作为聚(亚乙基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PEF)的同系物,可以预期的是,PBF 的玻璃化转变温度(T_g)会比 PEF 更低。相反的状况出乎意料地发生,即 PBF 的 T_g 比 PEF 高。PBF 还具有明显比 PEF 更低的熔化温度(T_m)。较低的 T_m 有利地使材料在较低温度下被加工。PBF 的这些特性一起使得其在食品和饮料包装应用上(尤其是热灌装饮料之类)是令人非常满意的。人们同样感兴趣的是 PEF 聚合物和异山梨醇(IS)以及 PBTF 的共聚酯。得到的共聚酯基本上是无定形聚合物。使用异山梨醇作为共聚单体有望改善直链聚酯的机械性能。

附图说明

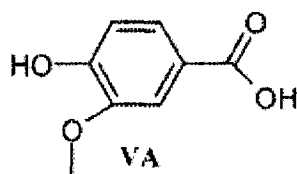
- [0020] 图 1 显示 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的 FTIR 图。
- [0021] 图 2 显示 FDCA 在 DMSO 溶剂中的 NMR 图。
- [0022] 图 3 显示 FDCA 的 DSC 图。
- [0023] 图 4 显示 FDE 的 FTIR 图。
- [0024] 图 5 显示 2,5-二甲基呋喃二甲酸酯(FDE)在溶剂 CD_3COCD_3 中的 NMR 图。
- [0025] 图 6 显示 FDE 在另一种溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 图。
- [0026] 图 7 显示 FDE 的 DSC 图。
- [0027] 图 8 显示异山梨醇(IS)的 FTIR 图。
- [0028] 图 9 和 10 显示 IS 的 DSC 图。
- [0029] 图 11 显示 2,5-双(羟甲基)呋喃(BHMF)在溶剂 DMSO 中的 NMR 图。
- [0030] 图 12 和 13 显示 BHMF 的 DSC 图。
- [0031] 图 14 显示香草酸(VA)的 FTIR 图。
- [0032] 图 15 显示 VA 在溶剂 CD_3COCD_3 中的 NMR 图。
- [0033] 图 16 显示 VA 的 DSC 图。
- [0034] 图 17 显示通过聚酯交换反应合成的聚(亚乙基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PEF)的 FTIR 图。
- [0035] 图 18 显示在溶剂 CF_3COOD 中通过聚酯交换反应合成的 PEF 的 NMR 图。
- [0036] 图 19 和 20 显示通过聚酯交换反应合成的 PEF 的 DSC 图。
- [0037] 图 21 显示通过聚酯交换反应合成的聚(亚丁基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PBF)的 FTIR 图。
- [0038] 图 22 显示通过聚酯交换反应合成的 PBF 的 NMR 图。
- [0039] 图 23 和 24 显示通过聚酯交换反应合成的 PBF 的 DSC 图。
- [0040] 图 25 显示通过直接缩聚反应得到的聚(亚乙基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PEF)的 FTIR 图。
- [0041] 图 27 显示通过直接缩聚得到的 PEF 的 DSC 图。
- [0042] 图 28 显示通过直接缩聚反应得到聚(亚丁基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PBF)的 FTIR 图。
- [0043] 图 29 和 30 显示 PBF 的 NMR 图,PBF 为在溶剂 CF_3COOD 中通过直接缩聚得到的。

- [0044] 图 31 和 32 显示通过直接缩聚得到的 PBF 的 DSC 图。
- [0045] 图 33 显示由异山梨醇合成的聚酯的 FTIR 图。
- [0046] 图 34 显示 PIF 在溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 图。
- [0047] 图 35 和 36 显示 PIF 的 DSC 图。
- [0048] 图 37 显示聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯)(PFA)的 FTIR 图。
- [0049] 图 38 和 39 显示 PFA 的 DSC 图。
- [0050] 图 40 显示合成后直接收集的聚香草酸酯(PVE)的 FTIR 图。
- [0051] 图 41 显示纯化后 PVE 的 FTIR 图。
- [0052] 图 42 显示在溶剂 DMSO 中合成后直接收集的 PVE 的 NMR 图。
- [0053] 图 43 显示在溶剂 DMSO 中纯化后 PVE 的 NMR 图。
- [0054] 图 44 和 45 显示 PVE 的 DSC 图。
- [0055] 图 46 显示聚亚乙基异山梨醇呋喃二甲酸酯(PEIF)的 FTIR 图。
- [0056] 图 47 和 48 显示 PEIF 的 DSC 图;图 48 显示含有 10% 的异山梨醇的共聚酯在 184°C 的熔点。
- [0057] 图 49 显示共聚酯 PBTF 的 FTIR 图。
- [0058] 图 50 显示 PBTF 的 NMR 图。
- [0059] 图 51 显示 PBTF 的 DSC 图。
- [0060] 图 52 显示 PEF 的 X-射线衍射(XRD)图。
- [0061] 图 53 显示 PBF 的 XRD 图。
- [0062] 图 54 显示 PEIF 的 XRD 图。
- [0063] 图 55 显示 PBTF 的 XRD 图。
- [0064] 图 57 和 58 分别显示用直接缩聚反应合成的 PBF 的 NMR 和 DSC 图。
- [0065] 详细描述
- [0066] 在本文所述的各个方面中,聚酯可以从生物质中制备,无论是直接或通过合成从生物质中获得的单体。如本文所用的术语“聚酯”是包括从多种单体制备的聚合物,其有时被称为共聚酯。术语如“聚合物”和“聚酯”在本文中在广义上是指特征在于重复部分的材料,并包括可被表征为低聚物的分子。除非上下文另有明确说明,这里的百分比均是以重量百分数表示的基于所述组合物的总重量计。
- [0067] 糠醛(F)和羟甲基糠醛(HMF)可以分别由戊糖和己糖获得。2,5-呋喃二甲酸(FDCA)可以通过甲醇进行酯化,得到相应的甲酯衍生物(FDE)。HMF 也可以被氧化或还原,得到 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和 2,5-双(羟甲基)呋喃(BHMF):
- [0068]



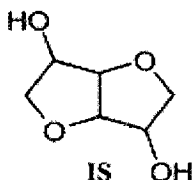
[0069] 木质素是来自可再生资源的第二丰富的聚合物。香草酸 (VA) 可以用作 A-B- 型单体以制备源自于植物生物质的新型聚酯。

[0070]



[0071] 通常, 聚酯通过使含呋喃和 / 或其它芳族官能团的二羧酸和至少一种二元醇反应来制备。合适的二元醇包括脂族或脂环族 C_3 - C_{10} 二醇, 其非限制性实例包括 1,4- 丁二醇和异山梨醇 (IS), 后者为可以在不同植物生物质中找到的市售的二醇。

[0072]



[0073] 除了这些单体, 聚酯可含有最多约 25mol% 的其它单体如乙二醇 (EG 或 MEG), 和 / 或其它具有约 4 至 12 个碳原子的脂族二羧酸基团, 以及具有约 8 至 14 个碳原子芳族或脂环族二羧酸基团。这些单体的非限制性实施例包括间苯二酸 (IPA), 邻苯二甲酸, 琥珀酸, 己二酸, 癸二酸, 壬二酸, 环己烷二乙酸, 萘-2,6-二羧酸, 4,4'-二亚苯基-二羧酸以及它们的混合物。

[0074] 聚合物也可以含有最多约 25mol% 的其他脂族 C_2 - C_{10} 或脂环族 C_6 - C_{21} 二元醇组分。非限制性实施例包括新戊二醇, 戊烷-1,5-二醇, 环己烷-1,6-二醇, 环己烷-1,4-二甲醇, 3-甲基戊烷-2,4-二醇, 2-甲基戊烷-2,4-二醇, 丙烷-1,3-二醇, 2-乙基丙烷-1,2-二醇, 2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇, 2,2,4-三甲基戊烷-1,6-二醇, 2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇, 2-乙基己烷-1,3-二醇, 己烷-2,5-二醇, 1,4-二(β-羟基乙氧基)苯, 2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)丙烷, 以及它们的混合物。

[0075] 聚酯可以根据众所周知的聚酯交换或直接缩聚技术合成。在缩聚反应中常用的催化剂包括硅、铝、锆、钛、钴, 以及它们的组合的氧化物或盐。在一些实施例中, 三氧化铟

(Sb_2O_3) 用作缩聚催化剂。

[0076] 适用于缩聚反应的其它条件对本领域技术人员而言是显而易见的,尤其根据以下所描述的实施例。

实施例

[0077] 下列实施例用来说明本发明的某些方面,不能视为是对本发明的精神或范围的限定。

[0078] 材料

[0079] 97%纯度的 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 购自 Aldrich。纯度为 99% 的异山梨醇 (IS) 的 (1,4:3,6-二酐-D-山梨醇) 购自美国 ADM Chemicals。双-(羟甲基)呋喃 (BHMF) 购自德国 Polysciences Inc.。乙二醇 ($\geq 99.5\%$), 1,4-丁二醇 (99%), 己二酸 ($\geq 99.5\%$), 香草酸 (VA) ($\geq 97\%$), 氧化锑 (99.999%), 以及本文所述的其它溶剂购自 Aldrich。

[0080] 技术

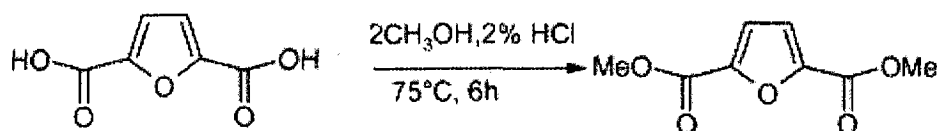
[0081] FTIR-AT 光谱是用 Perkin Elmer 光谱仪 (Paragon 1000) 以 125 纳米的采集间隔的扫描红外射线获得。该 ^1H NMR 光谱记录在 Bruker AC 300 光谱仪上,其在 CF_3COOD , $\text{DMSO}-d_6$, CD_3COCD_3 中使用 30° 脉冲、2000/3000 赫兹的谱宽、2.048s 采集时间、50s 松弛延迟针对 ^1H 光谱在 300.13MHz 下操作,和累计 16 次扫描。用 DSC Q100 差示量热计 (TA 仪器) 进行了差示扫描量热法 (DSC) 实验,该差示量热计装有手动液氮冷却系统。将样品置于密闭的 DSC 腔体中。在 N_2 气氛中的加热和冷却速率分别为 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 和 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。样品重量在 5 和 15 毫克之间。使用传统的尺寸排阻色谱多角度激光光散射 (SEC-MALLS), 热重分析 (TGA), 和 X-射线衍射 (XRD) 技术来确认结构。

[0082] 实施例 1

[0083] 该实施例描述了通过酯化合成单体 2,5-二甲基呋喃二甲酸酯 (FDE) 的方法。

[0084] 在 500ml 的圆底烧瓶中,加入 10 克 2,5-呋喃二甲酸,5ml HCl 和 120ml 甲醇 (过量)。在回流和磁力搅拌作用下,将混合物加热至 80°C 9 小时。将反应混合物在室温下冷却 (为了全部沉淀,将混合物在冰箱中或冷库中冷却 1 天),所形成的灰白色沉淀物通过过滤溶液进行分离,并在干燥之前进行洗涤 (在烧杯中反复用甲醇分离沉淀物和过滤溶液)。反应收率为 97%。

[0085]



[0086] 该 2,5-二甲基呋喃酯可溶于甲醇、乙醇、丙酮、DMSO 和二异丙醚。

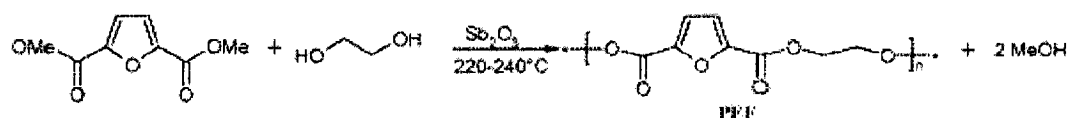
[0087] 实施例 2A

[0088] 本实施例描述通过聚酯交换反应制备聚(亚乙基 2,5-呋喃二甲酸酯) (PEF)。

[0089] 在 50ml 的圆底烧瓶中,加入 3.68g (0.02mol) 的 2,5-二甲基呋喃二甲酸酯和 1.11ml (0.02mol) 乙二醇以及 0.01g (0.000034mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流中搅拌 1 小时。然后,中断氮气流,并将混合物在 220°C 下加热 3 小时 (直到其变得粘稠)。当溶液变得粘稠,通过真空下抽吸反应器移除释放出的甲醇。释放的甲醇被收集在用液氮冷却 5-10

分钟的弯管中。然后,将温度降低到 150℃,和在加热下将粘性的聚合物溶解于 DMSO(15ml) 中。溶解于 DMSO 中之后,将聚合物在甲醇中沉淀,过滤和干燥前用甲醇洗涤。每次试验的产率分别为 66、38 和 30%。

[0090]



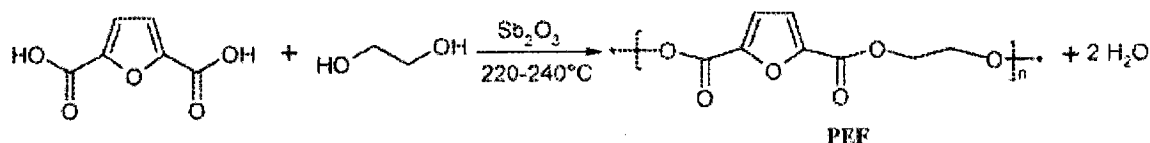
[0091] 实施例 2B

[0092] 本实施例描述通过直接缩聚制备聚(亚乙基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PEF)。

[0093] 使用摩尔比为 1 : 1.5 的酸和二醇,以及 0.02g 的 Sb_2O_3 。作为直接缩聚反应,水分子替代甲醇被释放,并且产率高。

[0094] 在 100ml 的圆底烧瓶中,加入 3.12g (0.02mol) 2,5-呋喃二甲酸,1.64ml (0.03mol) 乙二醇和 0.02g (0.000068mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流中搅拌 1 小时。然后,中断氮气流,并将混合物加热 7 小时以缓慢升温到 220℃。然后将温度缓慢升高至 240-250℃,并在加热下将混合物保持 5 小时。当溶液变得粘稠,通过真空下抽吸反应器移除释放的水。释放的水被收集在用液氮冷却 2-3 分钟的弯管中。然后,将温度降低到 150℃,和在 180℃ 加热 4-5 小时下将粘性的聚合物溶解于 DMSO(15ml) 中。溶解于 DMSO 中之后,将聚合物在甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤和干燥。产率为 52 和 97%。

[0095]

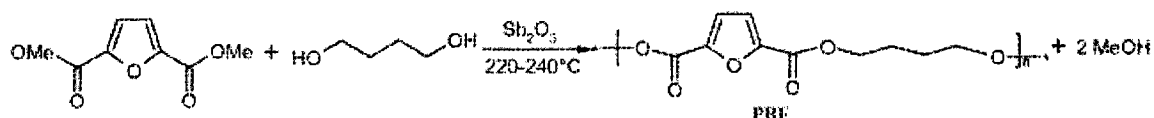


[0096] 实施例 3A

[0097] 本实施例描述通过聚酯交换反应制备聚(亚丁基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PBF)。

[0098] 在 50ml 的圆底烧瓶中,加入 3.68g (0.02mol) 2,5-二甲基呋喃二甲酸酯和 1.76ml (0.02mol) 1,4-丁二醇以及 0.01g (0.000034mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流中充分搅拌 1 小时。然后,中断氮气流,并将混合物在 220℃ 下加热 7 小时(直到其变得粘稠)。当溶液变得粘稠,释放的甲醇在真空下被收集在弯管中并用液氮冷却 5-10 分钟。然后,将温度降低到 150℃,和在加热条件下将粘性的聚合物溶解于 DMSO(15ml) 中。溶解于 DMSO 中之后,将聚合物在甲醇中沉淀,过滤和干燥前用甲醇洗涤。产率为 12 和 9%。

[0099]



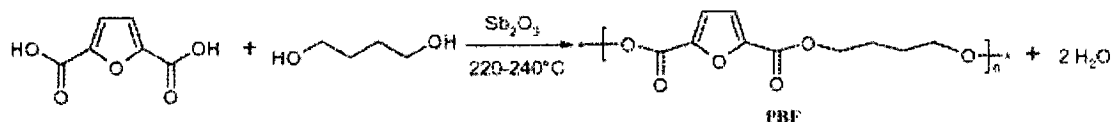
[0100] 实施例 3B

[0101] 本实施例描述由直接缩聚制备聚(亚丁基 2,5-呋喃二甲酸酯)(PBF)。

[0102] 在 100ml 的圆底烧瓶中,加入 3.12g (0.02mol) 2,5-呋喃二甲酸和 2.65ml (0.03mol) 1,4-丁二醇以及 0.02g (0.000068mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流中搅拌

1 小时。然后,中断氮气流,并将混合物加热以缓慢升温到 220-230℃。然后将反应混合物保持在该温度下 10 小时。然后,将温度缓慢升高至 250-260℃,并在加热下将混合物再保持 10 小时。当溶液变得粘稠,通过真空下抽吸反应器移除释放的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。然后,将温度降低到 180℃,和在 180℃ 的加热 3-4 小时下将粘性的聚合物溶解于 DMSO (25ml 中)。溶解于 DMSO 中之后,将聚合物在甲醇中沉淀,过滤用甲醇洗涤和干燥。产率为 32 和 40%。

[0103]

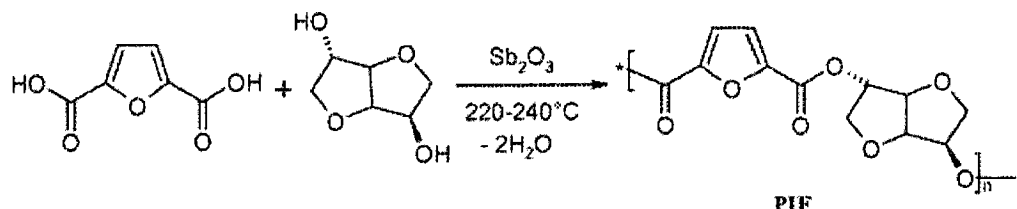


[0104] 实施例 4

[0105] 本实施例描述由异山梨醇制备聚酯 (PIF)。

[0106] 在 100ml 圆底烧瓶中,加入 3.12g (0.02mol) 2,5-呋喃二甲酸,4.38g (0.03mol) 1,4:3,6-二酐-D-山梨醇和 0.02g (0.000068mol) Sb₂O₃。将此混合物在氮气流下搅拌 1 小时。然后中断氮气流,并将混合物加热以缓慢升温到 220-230℃。当达到该温度值时,将混合物保持在该温度下反应 10 小时。然后,将温度再次缓慢升高至 250-260℃,并在加热下将混合物再保持 10 小时。当溶液变得粘稠时,通过真空下抽吸反应器移除释放的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。然后,将温度降低到 180℃,和在 180℃ 加热 3-4 小时的条件下将粘性的聚合物下溶解于 DMSO (20ml) 中。溶解于 DMSO 中之后,将聚合物在甲醇中沉淀,过滤,用甲醇洗涤和干燥。产率为约 57%。

[0107]

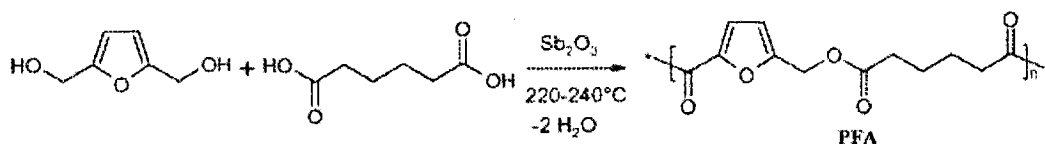


[0108] 实施例 5

[0109] 本实施例描述制备聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯) (PFA)。

[0110] 在 100ml 圆底烧瓶中,加入 2.923g (0.02mol) 己二酸,3.843g (0.03mol) 的 BHMF 和 0.02g (0.000068mol) Sb₂O₃。将此混合物在氮气流下搅拌 1 小时。然后,中断氮气流,并将混合物加热以缓慢升温到 190-220℃。反应混合物保持在该温度下 10 小时。然后,将温度缓慢升高至 230-240℃,并在加热下将混合物再保持 10 小时。当溶液变得粘稠时,通过真空下抽吸反应器移除释放的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。然后,将温度降低到室温,在不使用任何溶剂(既不用 DMSO 也不用甲醇)的情况下,回收聚合物。反应产率为 62%。

[0111]

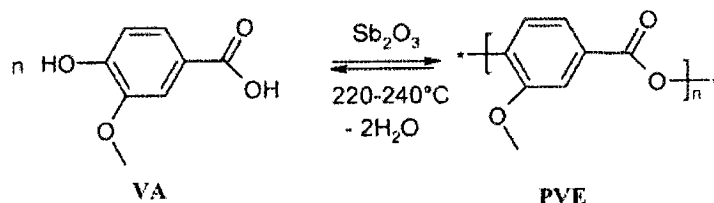


[0112] 实施例 6

[0113] 本实施例描述制备聚香草酸酯 (PVE)。

[0114] 在 100ml 圆底烧瓶中, 加入 5.0445g (0.03mol) 香草酸, 0.02g (0.000068mol) Sb_2O_3 。将此混合物以及在氮气流中充分搅拌 1 小时。然后, 中断氮气流, 并将混合物加热以缓慢升温到 220-230°C。在该稳定水平下, 让混合物反应 7 小时。然后, 将温度缓慢升高至 250-260°C, 并在加热下将混合物再保持 6.5 小时。当溶液变得粘稠时, 通过真空下抽吸反应器移除释放的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。然后, 将温度降低到 180°C, 和在 180°C 加热 3-4 小时的条件下将粘性的聚合物溶解于 DMSO (20ml) 中。溶解于 DMSO 中之后, 将一半聚合物溶液在甲醇中沉淀, 过滤, 用甲醇洗涤和干燥。另一半被回收并被原样表征。反应产率为约 60%。

[0115]



[0116] 实施例 7

[0117] 本实施例描述制备聚亚乙基异山梨醇呋喃二甲酸酯 (PEIF)。

[0118] 在 100ml 圆底烧瓶中, 加入 3.12g (0.02mol) 2,5-呋喃二甲酸, (nmol) 乙二醇和 0.2192g (mmol) 异山梨醇和 0.02g (0.000068mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流下充分搅拌 1 小时。然后中断氮气流, 并将混合物加热以缓慢升温到 200-230°C。将反应混合物保持在该温度下 11 小时。然后, 将温度缓慢升高至 245-255°C, 并在加热下将混合物再保持 14 小时。施加真空以通过真空下抽吸反应器移除释放在反应介质中的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。再次加热 5 小时。然后, 将温度降至室温并收集聚合物。

[0119] 合成具有 4 个不同摩尔比的乙二醇和异山梨醇的共聚酯。得到的产率为 70-90%。

[0120] 实施例 8

[0121] 本实施例描述制备共聚酯 PBTF。

[0122] 在 100ml 圆底烧瓶中, 加入 1.56g (0.01mol) 2,5-呋喃二甲酸, 0.03mol 乙二醇和 1.66g (0.01mol) 对苯二甲酸和 0.02g (0.000068mol) Sb_2O_3 。将此混合物在氮气流下充分搅拌 1 小时。然后, 中断氮气流, 并将混合物加热以缓慢升温到 200-230°C。将反应混合物保持在该温度下 12 小时。然后, 将温度缓慢升高至 245-255°C, 并在加热下将混合物再保持 18 小时。施加真空以通过真空下抽吸反应器移除释放在反应介质中的水。释放的水被收集在弯管中并用液氮冷却 4-5 分钟。再次加热 1 小时。然后, 温度降至室温并收集聚合物。反应产率为约 40%。

[0123] 结果和讨论

[0124] 使用 DSC, NMR, FTIR, SEC-MALLS, XRD 和 TGA 研究所有的单体 (包括购买的)。

[0125] 单体

[0126] 图 1 显示了 2,5- 呋喃二甲酸 (FDCA) 的 FTIR 图。主峰和对应基团是：

[0127]

(羧酸) C=O -1678cm^{-1}
O-H (酸) 的伸缩 $-2700-3400\text{cm}^{-1}$
呋喃环 (C=C) -1570cm^{-1}
酸 (C-O-H 弯曲) -1400cm^{-1}

[0128] 呋喃环 (C-H 弯曲和呋喃环) $-960, 840, 762\text{cm}^{-1}$

[0129] 图 2 显示 FDCA 在溶剂 DMSO 中的 NMR 谱图。在 ^1H -NMR, 在 7.26ppm 的化学位移 (δ) 的信号对应于呋喃环的 H3 和 H4 质子, 而 3.46ppm 处出现的被认定为该酸的 OH, 2.50ppm 处所观察到的是由于 DMSO 的存在。

[0130] 图 3 显示 FDCA 的 DSC 图。DSC 测试方案如下：

[0131] (1) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 350°C

[0132] (2) 恒温 5 分钟

[0133] (3) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 350°C 降温至 50°C 。

[0134] 从 DSC 追踪, 观察到 $T_f = 334^\circ\text{C}$ 的熔融温度, $T_c = 232^\circ\text{C}$ 的结晶放热。

[0135] 2,5- 二甲基呋喃二甲酸酯 (FDE)

[0136] 图 4 显示 FDE 的 FTIR 谱图。主峰及其对应基团是：

[0137]

C=H (呋喃环) -3142cm^{-1}
C-H (甲基) -2965cm^{-1}
C=O -1712cm^{-1}
C-O (酯) -1298cm^{-1}

[0138] 图 5 显示 FDE 在溶剂 CD_3COCD_3 中的 NMR 图。在谱图中, 在 δ 7.33ppm 的信号对应于呋喃环的 H3 和 H4 质子, 而 δ 3.86ppm 处出现的被认定为形成的酯基团的 CH_3 。

[0139] 图 6 显示 FDE 在另一溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 谱图。当使用溶剂 (CF_3COOD) 时, 得到类似的谱图, 其在 $\delta = 7.33\text{ppm}$ 和 $\delta = 4.02\text{ppm}$ 处的峰分别对应于呋喃环的一个质子和酯的 CH_3 。在 $\delta = 11.5\text{ppm}$ 对应于溶剂。

[0140] 图 7 显示 FDE 对应的 DSC 图。所采用的 DSC 方案如下：

[0141] (1) 以 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 150°C 的加热步骤

[0142] (2) 恒温 5 分钟

[0143] (3) 以 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 150°C 降温至 50°C 的冷却步骤

[0144] (4) 恒温 5 分钟

[0145] (5) 以 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 150°C 的第二加热步骤。

[0146] 首先加热是为了去除单体的热历史。从 DSC 热分析图可以观察到, FDCA 的二甲基酯单体的 T_m 在约 $\sim 110^\circ\text{C}$ 。FDCA 的高 T_f 值 (334°C) 可能取决于分子间氢键的强烈的内聚能。但是在二酯的情况下, 没有这样的相互作用 (110°C), 因为当 COOH 基团转化为 COOMe

对应物时,来源于羧基官能团的氢键被打破。

[0147] 异山梨醇 (IS)

[0148] 图 8 显示异山梨醇 (IS) 的 FTIR 图 (KBr)。红外光谱显示在 3374 (OH 伸长)、2943、2873 cm^{-1} 处存在峰,其对应于甲基伸缩 (非对称和对称) 和在 1120、1091、1076、1046 cm^{-1} 处归因于 C-O-C 振动的那些。

[0149] 图 9 和 10 显示 IS 的 DSC 图。所用的 DSC 方案如下:

[0150] (1) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 的加热步骤

[0151] (2) 恒温 5 分钟

[0152] (3) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度从 300 $^{\circ}\text{C}$ 降温至 50 $^{\circ}\text{C}$ 的冷却步骤

[0153] (4) 恒温 5 分钟

[0154] (5) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ 的第二加热步骤 (图 9)

[0155] (6) 第一升温 (以 10 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速度 50 $^{\circ}\text{C}$ -300 $^{\circ}\text{C}$) (图 10)。

[0156] 观察到异山梨醇 62 $^{\circ}\text{C}$ 的熔点和开始于 ~ 205 $^{\circ}\text{C}$ 左右的热降解。

[0157] 2,5-双(羟甲基)呋喃 (BDMF)

[0158] 图 11 显示 BDMF 在溶剂 DMSO 中的 NMR 图。NMR 谱显示了几个位移,即:在 $\delta = 6.18\text{ppm}$ 处对应呋喃环的 2H, $\delta = 5.18\text{ppm}$ 对应 OH, $\delta = 4.35\text{ppm}$ 处对应于 CH_2OH 的 4H, $\delta = 3.36$ 和 2.25ppm 处对应于溶剂和其中存在的水的 OH。

[0159] 图 12 和 13 显示 BDMF 的 DSC 图。图 12 显示出 BDMF 的全部热图解,图 13 显示第二加热步骤。方案如下:

[0160] (1) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度升温至 260 $^{\circ}\text{C}$ 的加热步骤

[0161] (2) 恒温 5 分钟

[0162] (3) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度冷却至 45 $^{\circ}\text{C}$

[0163] (4) 恒温 5 分钟

[0164] (5) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度至 260 $^{\circ}\text{C}$ 的第二加热步骤

[0165] (6) 10 $^{\circ}\text{C}$ /min 的速度至 260 $^{\circ}\text{C}$ (第 3 步)。

[0166] 从 DSC 热谱图观察到 BDMF 的熔点 T_m 为 ~ 77 $^{\circ}\text{C}$ 。单体的降解开始于约 230 $^{\circ}\text{C}$ 的温度。在第二和第三步,即,在冷却和加热步骤中,在 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$ 观察到一个小峰。这可能是由于水的结晶 (冷却工序) 和蒸发 (加热工序) 所致。没有检测到其他峰 (T_m , T_c)。

[0167] 香草酸 (VA)

[0168] 图 14 显示 VA 的 FTIR 图。从 FTIR 谱图可以得出如下排布:3483 cm^{-1} 的峰对应 OH 伸长 (酚醛);2963 cm^{-1} 的峰对应 OH(COOH) 的拉伸和 CH 不对称拉伸;2628 cm^{-1} 的峰对应 CH 对称拉伸。1673 cm^{-1} 的谱带对应于 C=O 拉伸以及 585 cm^{-1} 处出现的对应平面变形内的 OH (酚)。

[0169] 图 15 显示 VA 在溶剂 CD_3COCD_3 中的 NMR 谱图。NMR 谱显示在 $\delta = 7.6\text{ppm}$ 的化学位移,其对应于 2H_a, $\delta = 6.9\text{ppm}$ 对应于 1H_b, $\delta = 3.9\text{ppm}$ 对应 CH₃ 的 3H 和 $\delta = 2.05\text{ppm}$ 对应溶剂。

[0170] 图 16 显示 VA 的 DSC 图。DSC 方案是:

[0171] (1) 以 10 $^{\circ}\text{C}$ / 分钟的速度从 50 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 250 $^{\circ}\text{C}$

[0172] (2) 恒温 5 分钟

[0173] (3) 以 10℃ / 分钟的速度从 250℃ 降温至 50℃

[0174] (4) 恒温 5 分钟

[0175] (5) 以 10℃ / 分钟的速度从 50℃ 升温至 250℃。

[0176] 观察到香草酸的熔点在 210℃ 和结晶温度为 190℃, 这与文献中的数据吻合。

[0177] 聚合物

[0178] 从实验部分可以观察到, 与聚酯交换方法相比, 由直接缩聚方法获得的聚合物的产率较高。

[0179] a) 聚酯交换反应

[0180] 聚(亚乙基 2,5- 呋喃二甲酸酯) (PEF)

[0181] 图 17 显示 PEF 的 FTIR 谱图。FTIR 光谱显示在 1715 和 1264 的峰 (cm^{-1}) 对应于酯羰基和 C-O 部分以及二取代的呋喃环的特征谱带 (3120, 1575, 1013, 953, 836 和 764)。据观察, OH(3400) 的特性谱带消失, 所以可以确认, 没有酸单体残留。

[0182] 图 18 显示 PEF 在溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 谱图。在溶剂 DMSO 中, 观察到在 δ 7.4ppm 处对应于呋喃 H3 和 H4 的共振峰和在 δ 4.6ppm 处酯 CH_2 的共振峰以 1 : 2 的大约比率混合。看上去呋喃质子是过量的。在溶剂 CF_3COOD 中, 发现呋喃环的 H3 和 H4 质子的化学位移 (δ) 值移位至约 8.75ppm 处的而不是约 7.33ppm 处, 比值也与预期的结构不太一致。

[0183] 图 19 和 20 显示 PEF 的 DSC 图。所用 DSC 测试方案如下:

[0184] (1) 以 10℃ / 分钟的速度从 50℃ 升温至 250℃

[0185] (2) 恒温 5 分钟

[0186] (3) 以 10℃ / 分钟的速度从 250℃ 降温至 50℃

[0187] (4) 恒温 5 分钟

[0188] (5) 以 10℃ / 分钟的速度从 50℃ 升温至 250℃ (图 19)

[0189] (6) 第 3 步 (以 10℃ / 分钟的速度从 50℃ 升温至 250℃) (图 20)。

[0190] 首先加热除去聚合物的热历史。从第二曲线, 它们显示出在 212℃ 的高的熔融温度, T_g 为大约 $\sim 74^\circ\text{C}$ (类似于 PET), 并且结晶放热也是在 150℃。

[0191] 聚(亚丁基 2,5- 呋喃二甲酸酯) (PBF)

[0192] 图 21 显示 PBF 的 FTIR 图。谱图显示峰值在 3113, 1573, 1030, 964, 829, 767 cm^{-1} 处, 分别对应于 2,5- 二取代的呋喃环。发现 C=O 酯相应的带和 C-O 拉伸带在 1715 和 1272 cm^{-1} 处。此谱图表明, 没有二酸残留。实际上, 二酸完全转化为聚合物。2959 cm^{-1} 处的峰是由于亚甲基的非对称拉伸导致, 而亚甲基的对称拉伸导致 2889 cm^{-1} 处的弱峰。另外, 在 1129 cm^{-1} 处的峰是 C-O-C 醚的不对称振动的特征, 根据文献其归因于末端 OH 基团之间醚连接的形成和 / 或归因于呋喃环的 C-O-C。

[0193] 图 22 显示 PBF 的 NMR 图。从 PBF 的 NMR 谱图 (均为 2 次试验), PBF 的合成从 $\delta = 7.3\text{ppm}$ 对应的呋喃环的 H3 和 H4 的质子以及 $\delta = 4.5\text{ppm}$ 对应的 αCH_2 和 $\delta = 1.98\text{ppm}$ 对应的 βCH_2 质子相应的峰得以确定, 这里, 这些质子的比例在数量上再次与结构不一致。

[0194] 图 23 和 24 显示 PBF 的 DSC 图。所用 DSC 测试方案如下:

[0195] (1) 以 10℃ / 分钟的速度从 50℃ 升温至 250℃

[0196] (2) 恒温 5 分钟

[0197] (3) 以 10℃ / 分钟的速度从 250℃ 降温至 50℃

[0198] (4) 恒温 5 分钟

[0199] (5) 以 10°C / 分钟的速度从 50°C 升温至 250°C (图 23)

[0200] (6) 第 3 步 (以 10°C / 分钟的速度从 50°C 升温至 250°C) (图 24)。

[0201] 上面的曲线分别显示出在 155°C 和 239°C 的熔融温度, 其 T_g 为 $\sim 104^{\circ}\text{C}$, 结晶放热也在 112°C 和 221°C 。此 DSC 跟踪表明存在两种不同的聚合物。较大比例的聚合物具有约 155°C 的 T_m , 而其余部分由具有较高分子量熔点 T_m 为 239°C 的大分子构成。这种结果可表明, PBF 的合成并没有以最高的转化率可能发生, 和 / 或与乙二醇进行比较 1,4- 丁二醇具有低得多的反应性。

[0202] b) 直接缩聚

[0203] 聚 (亚乙基 2,5- 呋喃二甲酸酯) (PEF)

[0204] 图 25 显示 PEF 的 FTIR 图。聚合物 (PEF) 通过与 FDCA (2,5- 呋喃二甲酸) 直接缩聚所获得的 IR 谱与由二酯单体得到的之前的 PEF 聚合物一致。谱图显示峰值在 3119 , 1574 , 1013 , 955 , 831 和 779cm^{-1} , 其对应于 2,5- 二取代的呋喃环。C = O 酯对应的峰和 C-O 拉伸带在 1714 和 1264cm^{-1} 。因此可以确认, 酸完全转化为聚合物, 因为没有检测到更多的酸。此外, 在 1129cm^{-1} 处的峰是 C-O-C (醚) 的非对称振动的特征峰, 根据文献, 是由于末端 OH 基团之间的醚连接的形成和 / 或可能是由于呋喃环的 C-O-C。

[0205] 图 26 显示 PEF 在溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 谱图。与以前的相比, 较宽的峰表明高分子量聚合物的形成。这里从谱图中观察到对应于呋喃 H3 和 H4 的在 $\delta 7.6\text{ppm}$ 处的峰和在 $\delta 5\text{ppm}$ 的酯 CH_2 的峰的比值为 1 : 2。

[0206] 图 27 显示 PEF 的 DSC 图。DSC 测试方案如下:

[0207] (1) 以 10°C / 分钟的速度从 50°C 升温至 260°C 的加热步骤

[0208] (2) 恒温 5 分钟

[0209] (3) 以 10°C / 分钟的速度从 260°C 降温至 50°C 的冷却步骤

[0210] (4) 恒温 5 分钟

[0211] (5) 第二加热步骤, 以 10°C / 分钟的速度从 50°C 升温至 260°C 。

[0212] 从 DSC 曲线可以发现, 其 T_m ($\sim 204^{\circ}\text{C}$) 和玻璃化温度 T_g ($\sim 79^{\circ}\text{C}$) 与使用二酯单体和乙二醇通过聚酯交换反应合成的 PEF 聚合物 ($T_m \sim 212^{\circ}\text{C}$) 具有非常接近的数值, 因此证实这两种聚合物之间的相似特性。因此, 这表明这些聚合物具有十分相似的结构。

[0213] 聚 (亚丁基 2,5- 呋喃二甲酸酯) (PBF)

[0214] 图 28 显示 PBF 的 FTIR 图。它与以前所获得的结果一致 (即由聚酯交换反应合成的 PBF)。谱图显示峰值在 3115 , 1574 , 1018 , 965 , 821 和 769cm^{-1} , 其对应于 2,5- 二取代的呋喃环。C = O 酯对应的谱带和 C-O 拉伸谱带在 1710 和 1269cm^{-1} 。因此, 二酸完全转化为聚合物。该 2959cm^{-1} 处的峰是由于亚甲基的非对称拉伸, 而亚甲基的对称拉伸会导致 2892cm^{-1} 处的弱峰的出现。同样观察到在 1127cm^{-1} 处的峰是 COC (醚) 的非对称振动的特征峰。值得说明的是, 所有含呋喃环的聚酯中, 相应的 FTIR 谱显示在约 1020 - 1050cm^{-1} 处谱带的存在, 其对应于环呼吸和证明杂环的保存。因此, 该合成在高温期间, 呋喃环不会经历任何降解 (开环和 / 或 C3 或 C4 取代)

[0215] 图 29 和 30 显示 PBF 在溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 谱图。从 PBF 的 NMR 谱图看出, PBF 的合成从 $\delta = 7.67\text{ppm}$ 对应的呋喃环的 H3 和 H4 的质子以及 $\delta = 4.85\text{ppm}$ 对应的 αCH_2

和 $\delta = 2.5\text{ppm}$ 对应的 βCH_2 质子相应的峰得以证实。这里,与通过聚酯交换合成的 PBF 相比,其积分值同样具有较好的比值。

[0216] 图 31 和 32 显示 PBF 的 DSC 图。图 31 显示 PBF 的完整热曲线图,图 32 显示第二加热步骤。所用 DSC 测试方案如下:

[0217] (1) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 260°C 的加热步骤

[0218] (2) 恒温 5 分钟

[0219] (3) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 260°C 降温至 50°C 的冷却步骤

[0220] (4) 恒温 5 分钟

[0221] (5) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 260°C 的第二加热步骤

[0222] (6) 第 3 步 (以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 250°C)。

[0223] 与通过聚酯交换反应合成 PBF 相比,从 DSC 曲线可以观察到更好的峰。熔融温度 T_m 为 163°C ,和 T_g 在 $\sim 104^\circ\text{C}$ 。另外,观察到在 121°C 下的结晶放热。

[0224] 来自异山梨醇的聚酯 (PIF)

[0225] 图 33 显示 PIF 的 FTIR 图。IR 光谱在 3400cm^{-1} 处的峰对应于 OH 伸长。此光谱也显示了,在合成过程中可能有一些副产物在较高温度下形成或一些残留的水仍然存在于介质中。

[0226] 图 34 显示 PIF 在溶剂 CF_3COOD 中的 NMR 谱图。从 NMR 谱图中,PIF 的合成通过几个峰的存在得到证实: $\delta = 7.67\text{ppm}$ 的呋喃环的 H3 和 H4 质子; $\delta = 5.75\text{ppm}$ 的 1H(H5); $\delta = 5.44\text{ppm}$ 的 1H(H2); $\delta = 5.12\text{ppm}$ 的 1H(H3); $\delta = 4.8\text{ppm}$ 的 1H(H4); $\delta = 4.47\text{ppm}$ 和 4.33ppm 相对应的两个质子 H6 和 H1。其积分值不具有良好的比值。

[0227] 图 35 和 36 显示 PIF 的 DSC 图。图 35 显示 PIF 的完整热曲线图,图 36 显示第二加热步骤。所用 DSC 测试方案如下:

[0228] (1) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 260°C 的加热步骤,恒温 5 分钟

[0229] (2) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 260°C 降温至 50°C 的冷却步骤

[0230] (3) 恒温 5 分钟

[0231] (4) 以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 260°C 的加热步骤

[0232] (5) 第 3 步:以 $10^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 50°C 升温至 260°C 。

[0233] 通过直接缩聚制得的 PIF 的 T_g 为 $\sim 137^\circ\text{C}$,其与文献值基本一致,文献中所用的是另一合成方法。

[0234] 聚(2,5-呋喃二亚甲基己二酸酯)(PFA)

[0235] 图 37 显示 PFA 的 FTIR 图。谱图显示峰值在 920 和 733cm^{-1} ,其对应于 2,5-二取代的呋喃环。 $\text{C}=\text{O}$ 酯对应的谱带和 $\text{C}-\text{O}$ 拉伸信号在 1687 和 1274cm^{-1} 分别被检测出来。 2946cm^{-1} 处的峰是由于亚甲基的非对称拉伸所致,而亚甲基官能团的对称拉伸导致 2648cm^{-1} 处的弱信号的出现。在 1190cm^{-1} 处的峰归因于 COC 醚的非对称振动。

[0236] 得到的聚合物是焦炭状,且不溶于任何溶剂。

[0237] 图 38 和 39 显示 PFA 的 DSC 图。方案如下:

[0238] (1) 以 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 45°C 加热至 250°C 的加热步骤

[0239] (2) 恒温 5 分钟

[0240] (3) 以 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的速度从 250°C 冷却至 45°C 的冷却步骤

[0241] (4) 恒温 5 分钟

[0242] (5) 以 5℃ / 分钟的速度从 50℃ 加热至 250℃ 的加热步骤

[0243] (6) 第 3 步 (以 5℃ / 分钟的速度从 45℃ 升温至 250℃) (图 39)。

[0244] 从 DSC 热曲线图, 在第一加热步骤中, 观察到在大约 100℃ 的宽峰, 这是由于水的蒸发所致。在第三步骤中, 在相同的温度区域内 (100℃) 仅观察到一个峰。该峰是放热峰。它可被归因于的一些聚合物级分的结晶, 尽管这一级分的量似乎非常低。

[0245] 聚香草酸酯 (PVE)

[0246] 图 40 显示合成后直接收集的 PVE 的 FTIR 图。图 41 显示纯化后 PVE 的 FTIR 图。比较这两个谱图, 合成后直接回收的聚合物比“沉淀的”第二个具有更好的分辨率。所述第一谱图显示在 3280cm^{-1} 的宽峰, 对应于 OH 伸长, 和分别归因于 CH 不对称和对称拉伸的 2929 和 2832cm^{-1} 两个小峰。在 1693 和 1248cm^{-1} 处的峰归因于 C=O 酯的 C-O 拉伸谱带特征。 1110cm^{-1} 的峰与 C-O-C 的不对称振动有关。但是, 在每个光谱中, 峰都没有明确定义, 特别是第二个。

[0247] 图 42 显示在溶剂 DMSO 中合成后直接收集的 PVE 的 NMR 谱图。图 43 显示在溶剂 DMSO 中纯化后的 PVE 的 NMR 谱图。纯化前 PVE 的 NMR 谱图显示出 $\delta = 7.4\text{ppm}$ 和 6.87ppm 的峰。但这些峰都很弱, 也没有对应于这些峰的积分。纯化后 PVE 显示只对应溶剂的峰。因此, 从 NMR 谱图中没有观察到 PVE 的相应的峰, 可能是因为所测试聚合物的溶解度非常低。

[0248] 图 44 和 45 显示 PVE 的 DSC 图。图 44 显示 PIF 的完整热曲线图, 图 45 显示第二加热步骤。所用测试方案如下:

[0249] (1) 以 5℃ / 分钟的速度从 -25℃ 升温至 240℃

[0250] (2) 恒温 5 分钟

[0251] (3) 以 5℃ / 分钟的速度从 240℃ 冷却至 -25℃

[0252] (4) 恒温 5 分钟

[0253] (5) 以 5℃ / 分钟的速度从 -25℃ 加热至 240℃

[0254] (6) 第 3 步 (以 5℃ / 分钟的速度从 -25℃ 升温至 250℃)。

[0255] 从 DSC 曲线观察到在第一加热步骤中在 $\sim 100^\circ\text{C}$ 的峰, 这可能是由于水的蒸发所致。

[0256] 共聚酯

[0257] 图 46 显示 PEIF 的 FTIR 图。所得到的 FTIR 谱图显示出在 $3400, 3115, 2936, 1710, 1575, 1261, 1128, 957, 820$ 和 759cm^{-1} 处的峰。在 $3115, 1575, 1010, 957, 820, 759\text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于 2,5-二取代的呋喃环。C=O 酯对应的谱带和 C-O 拉伸谱带在 1710 和 1261cm^{-1} 。 2936cm^{-1} 处的峰是由于亚甲基的非对称拉伸, 而亚甲基官能团的对称拉伸导致 2868cm^{-1} 处的弱峰。在 1128cm^{-1} 处的峰归因于 COC(醚)的非对称振动。所得峰显示出二酸被转化 (1710 和 1261cm^{-1} 处的峰), 同时 3400cm^{-1} 处的峰可能是由于聚合物中水的存在所致。

[0258] 图 47 显示 PEIF 的 DSC 图。所用测试方案如下:

[0259] (1) 以 5℃ / 分钟的速度从 45℃ 升温至 260℃

[0260] (2) 恒温 5 分钟

[0261] (3) 以 5℃ / 分钟的速度从 260℃ 冷却至 45℃

[0262] (4) 恒温 5 分钟

[0263] (5) 以 5℃ / 分钟的速度从 45℃ 加热至 260℃。

[0264] 由共聚酯得到的 DSC 热曲线图显示于图 47 中。热曲线图表明,随着异山梨醇的增加, T_g 增加,接着下降。此外,观察到含有 10% 异山梨醇的共聚酯的熔点为 184℃,如图 48 所示。

[0265] 图 49 显示 PBTF 的 FTIR 图,图 50 显示 PBTF 的 NMR 图。NMR 谱图显示出 $\delta = 8.2\text{ppm}$ 的峰,其对应于对苯二甲酸的芳环,7.38ppm 对应于呋喃环的峰,4.5ppm 的对应 αCH_2 的峰和 2.1ppm 的对应 βCH_2 基团的峰,其对应的比值为 1 : 1 : 3 : 3。从以上这些可以看出,在共聚聚酯中单体嵌段的比例为一个对苯二酸酯基团有 2 个呋喃环。

[0266] 图 51 显示 PBTF 的 DSC 图。该 DSC 热曲线图显示了没有与聚合物的热性能相对应的峰。

[0267] 聚合物和共聚物的其它性能,如聚合物的热降解性能,摩尔质量和结晶度讨论如下。

[0268] 表 1 显示了聚合物的分解温度和起始温度 :

[0269] 表 1

[0270]

聚合物	分解温度 (T_d) °C	起始温度 (T_{di}) °C
PEF	384	355
PBF	374	330
PIF	395	350
PFA	340	305
PVE	—	—
PEIF	380	335
PBTF	390	330

[0271]

[0272] 以上数据表明,所有获得的聚合物具有良好的热性能。PEF 和 PBF 的值与对于合成聚合物得到的值一致。

[0273] 对三种聚合物 PEF, PBF 和 PEIF 进行分子量计算。从 SEC-MALLS 分析获得的结果显示在下面的表 2 中。

[0274] 表 2

[0275]

样 品	MALLS 校准			DP _n
	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	d _n /d _c (mg/ml)	
PEF	16500	5200	0.233	29
PBF	159000	47750	ND	228
PEIF	86500	17400	ND	56

[0276] 图 52-55 显示对聚合物的 X-射线衍射 (XRD) 结果。各聚合物的结晶度用下式计算：

$$[0277] \quad X_c = [A_c / (A_c + A_a)] \times 100$$

[0278] 图 52 显示 PEF 的 X-射线衍射 (XRD) 结果。得到的结晶度为 40-50%。

[0279] 图 53 显示 PBF 的 XRD 结果。得到的结晶度为 30-40%。

[0280] 图 54 显示 PEIF 的 XRD 结果。得到的结晶度为 20-25%。

[0281] 图 55 显示 PBTF 的 XRD 结果。得到的结晶度为 17-20%。

[0282] 从以上结果可以发现,共聚酯基本上是无定形聚合物。对于 PEF 和 PBF 获得的值与 PET 和 PBT 的值接近。

[0283] 密度

[0284] 聚合物的密度用玻璃比重计测定。所使用的方法如下所述：

[0285] 测量空比重瓶的重量。然后比重瓶的 1/3 被填充有聚合物,并测量重量。然后加入水,以使塞子中的毛细管孔充满水并测定重量。然后将比重瓶倒空,并通过加入水称重。基于已知的水的密度,其体积可以被计算出来。然后,计算对象的质量和体积,以确定密度。下面的表 3 给出了聚合物的密度和它们的结晶度。

[0286] 表 3

[0287]

聚合物	密度 (g/cm ³)	结晶度 (%)
PET (合成的)	1.35	54
PEF	1.39	45 - 50
PBF	1.40	30 - 40
PEIF	1.38	20 - 25
PBTF	1.37	17 - 20

[0288] 以下表格汇总了聚酯 PEF, PBF-a, PBF-b 和 PEIF 的 T_g, T_c 和 T_m 值。

[0289] 表 4

[0290]

聚合物	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
PEF	79	-	203

PBF-a	105	121	163
PBF-b	105	120	161
PEIF	78	-	-

[0291] 催化剂效果

[0292] 通过使用咪唑作为催化剂来代替三氧化铟,对催化剂在聚合反应中的效果进行研究。合成的聚合物是使用直接缩聚法得到的 PBF。图 56 显示所得到的聚合物的 FTIR。所获得的 IR 谱图与使用三氧化铟作为催化剂合成的 PBF 一致。

[0293] 图 57 显示聚合物(溶剂:CF₃COOD)的 NMR 图。从 NMR 谱图中看出,PBF 的合成从相应的峰得到确认: $\delta = 7.47\text{ppm}$ 的呋喃环的 H3 和 H4 质子; $\delta = 4.51\text{ppm}$ 对应的 α CH₂ 和 $\delta = 2.15\text{ppm}$ 对应的 β CH₂ 质子。与 PBF 相比,这里的积分值具有良好的比率。

[0294] 图 58 显示聚合物的 DSC 图。从 DSC 热曲线图观察到其 T_g 为 101°C, T_m 为 150°C, T_c 为 113°C。与使用铟催化剂的 PBF 相比,其 T_c 和 T_m 值均有 $\sim 10^\circ\text{C}$ 的减少。因此,可以通过使用不同的催化剂获得具有不同 T_m 值的聚合物。

[0295] 放大实验

[0296] 用于 PET 和 PEF 和 PBF 所做的关于聚合物合成的放大试验是成功的。这些聚合物被制备和表征。FTIR 光谱和 DSC 追踪显示,这些聚合物与先前制备的相似。值得注意的是,在这些试验中,反应时间较短。这可以提供更有效的和节约成本的聚合物的制备方法。

[0297] 前面的描述应被视为说明性的而非限制性的。应当认识到,在不违背这里所描述和要求保护的本发明的本质或范围的情况下,可以进行各种调整。

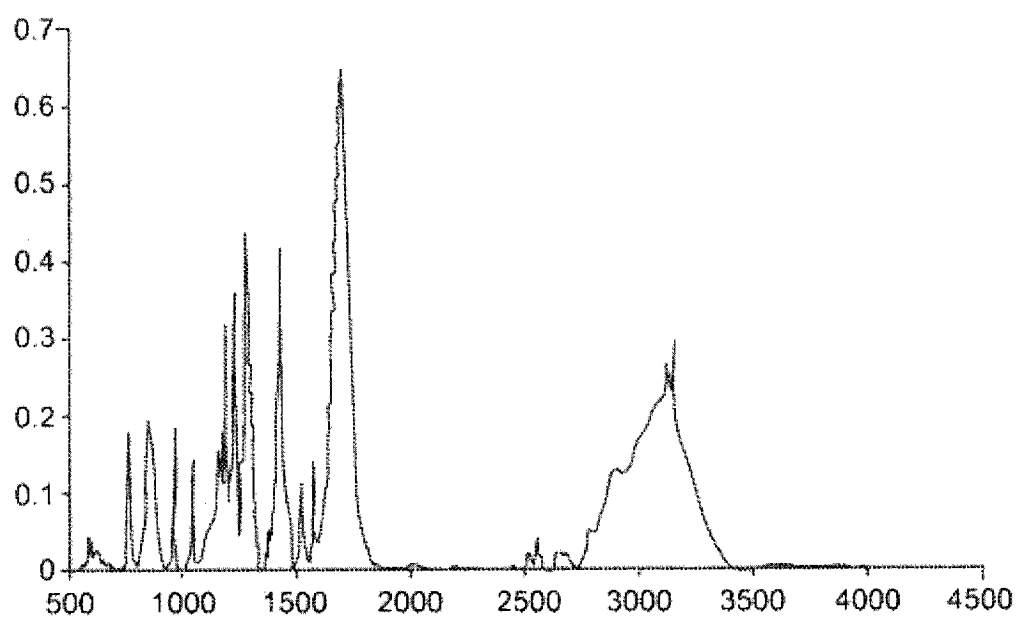


图 1

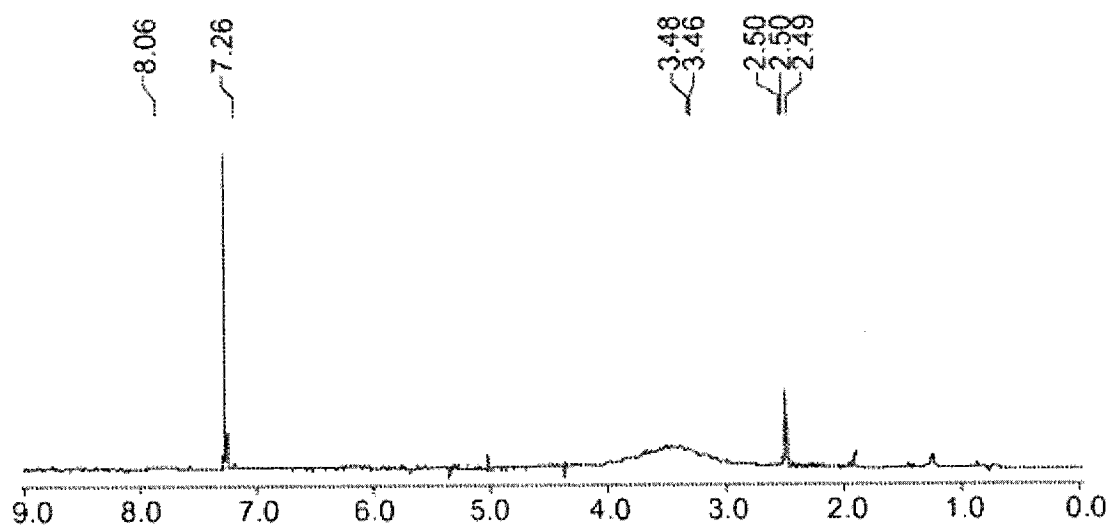


图 2

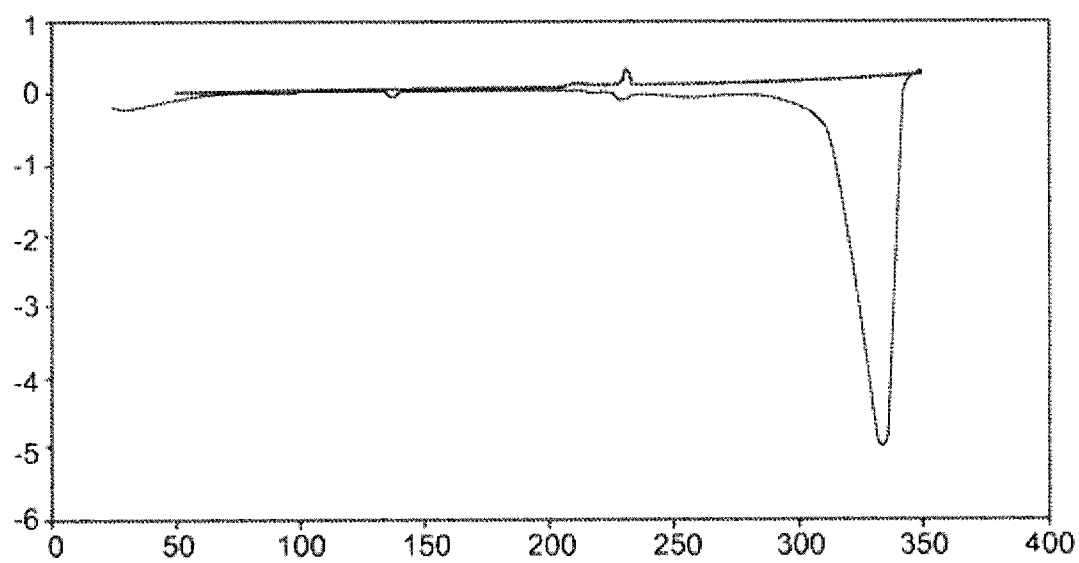


图 3

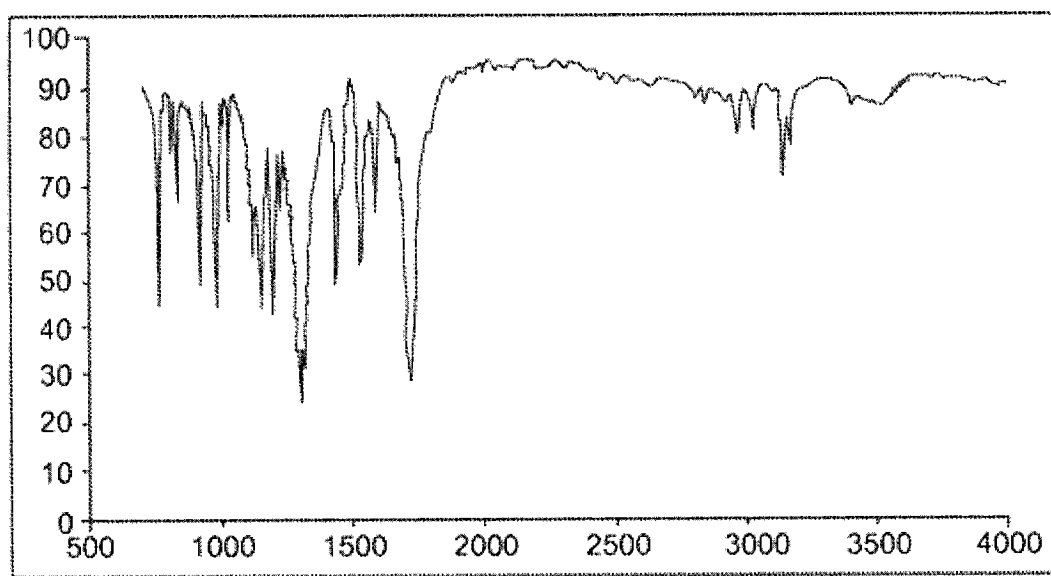


图 4

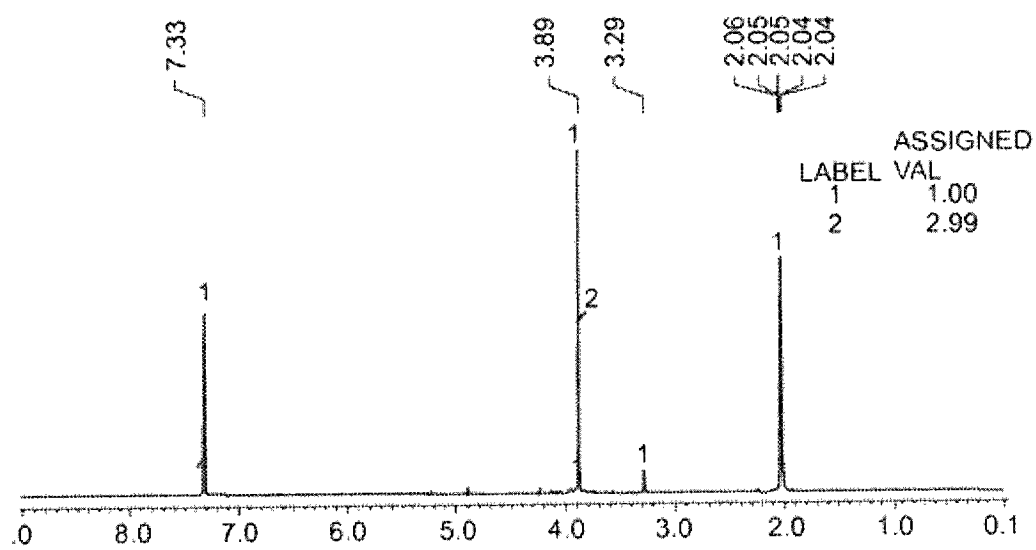


图 5

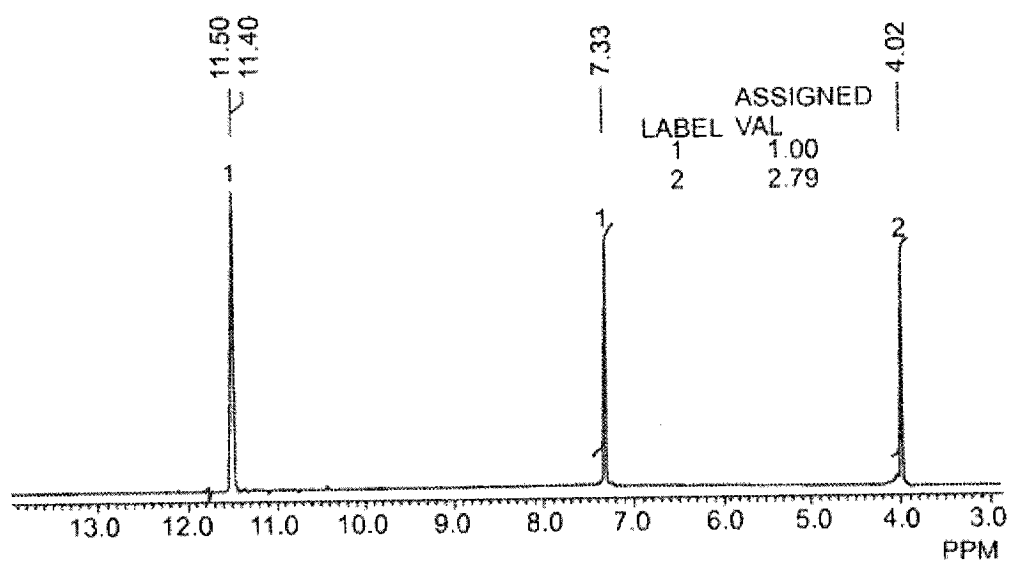


图 6

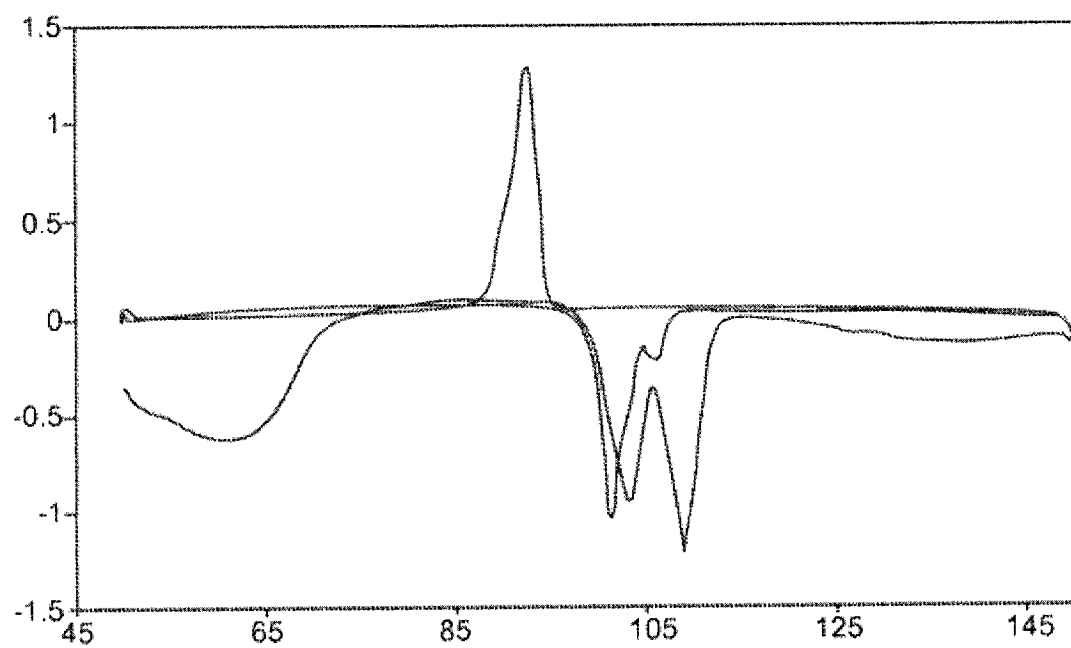


图 7

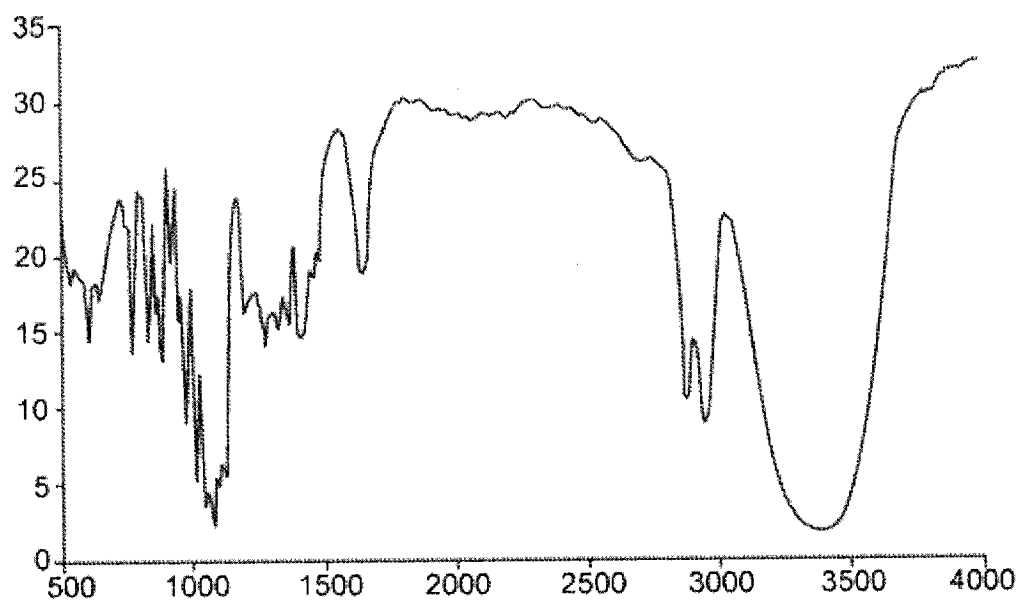


图 8

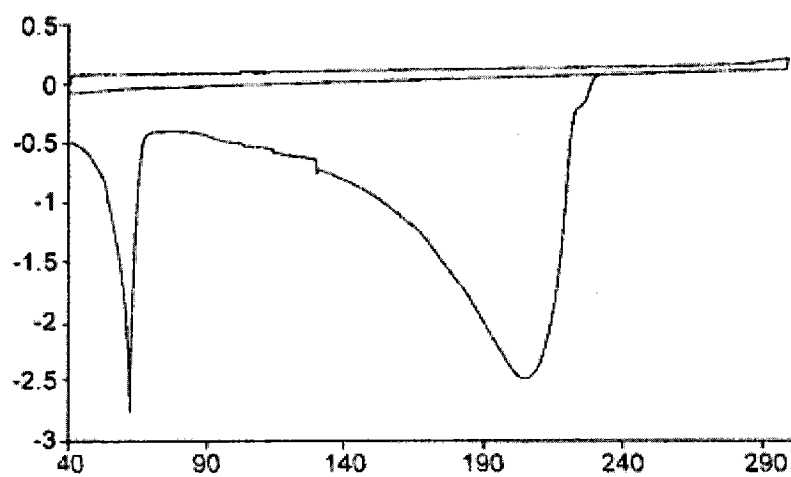


图 9

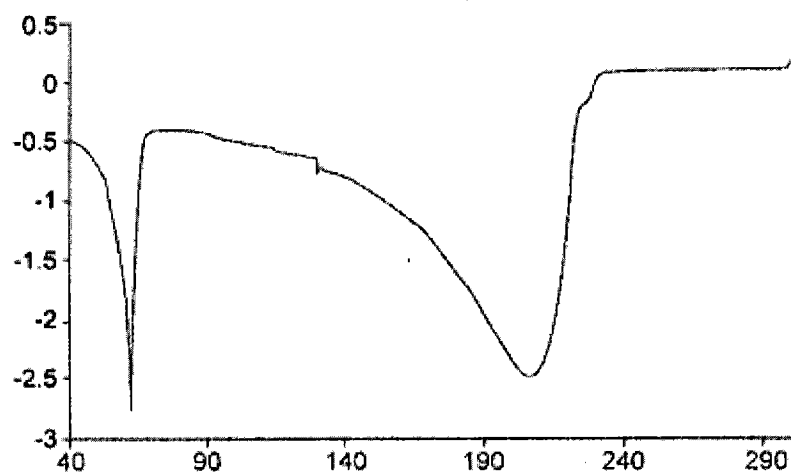


图 10

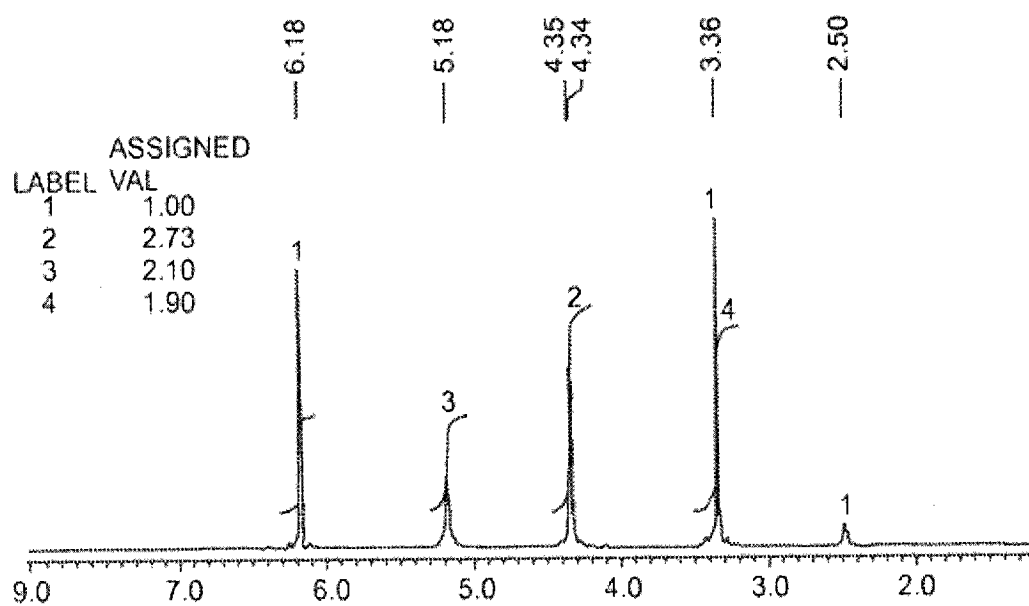


图 11

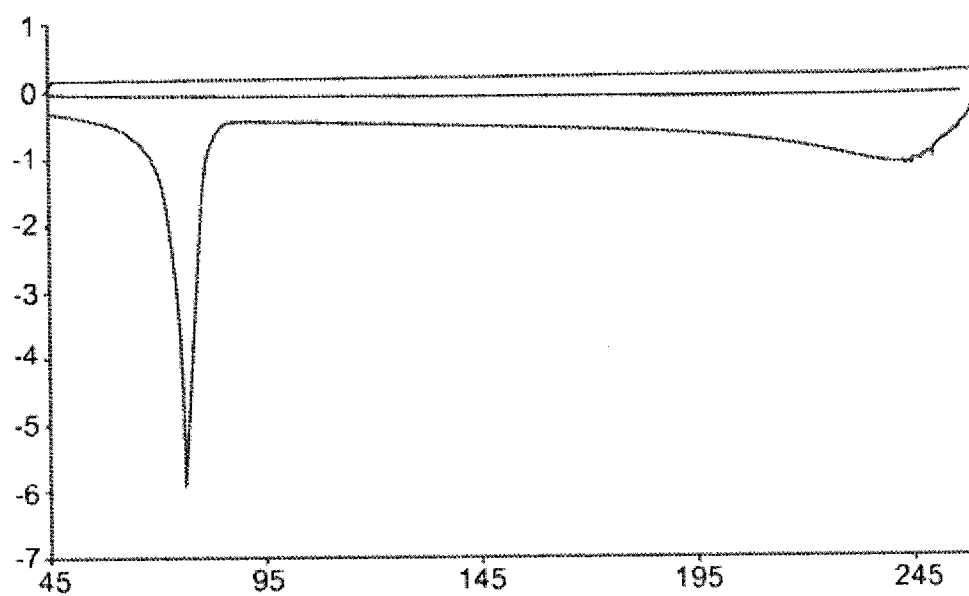


图 12

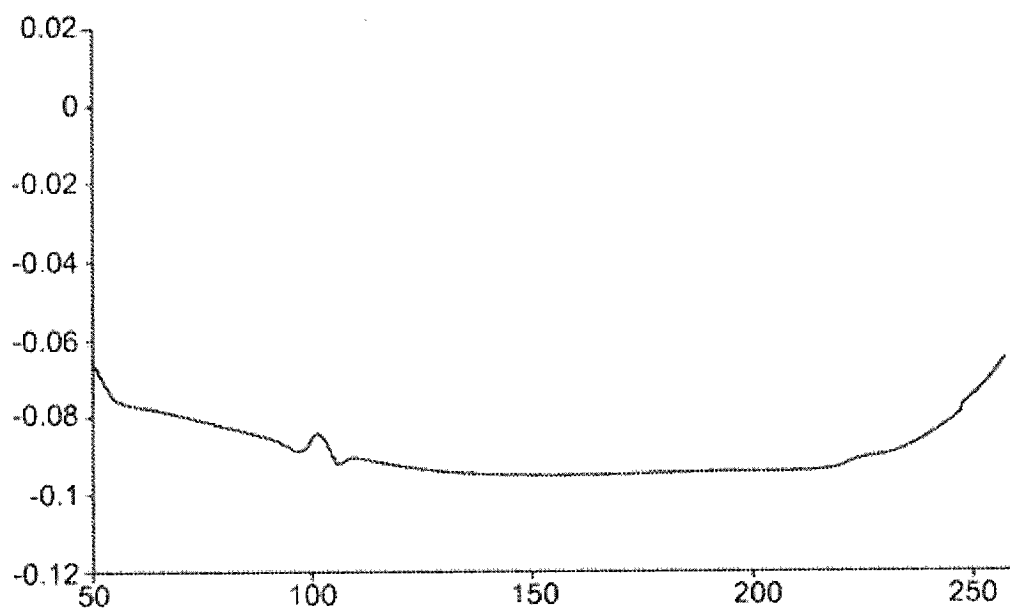


图 13

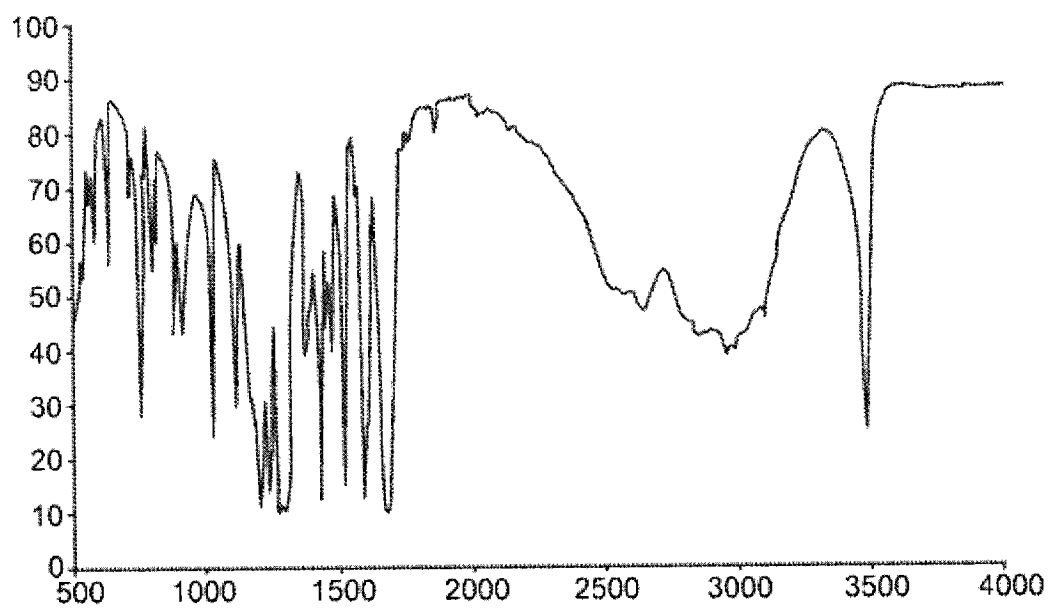


图 14

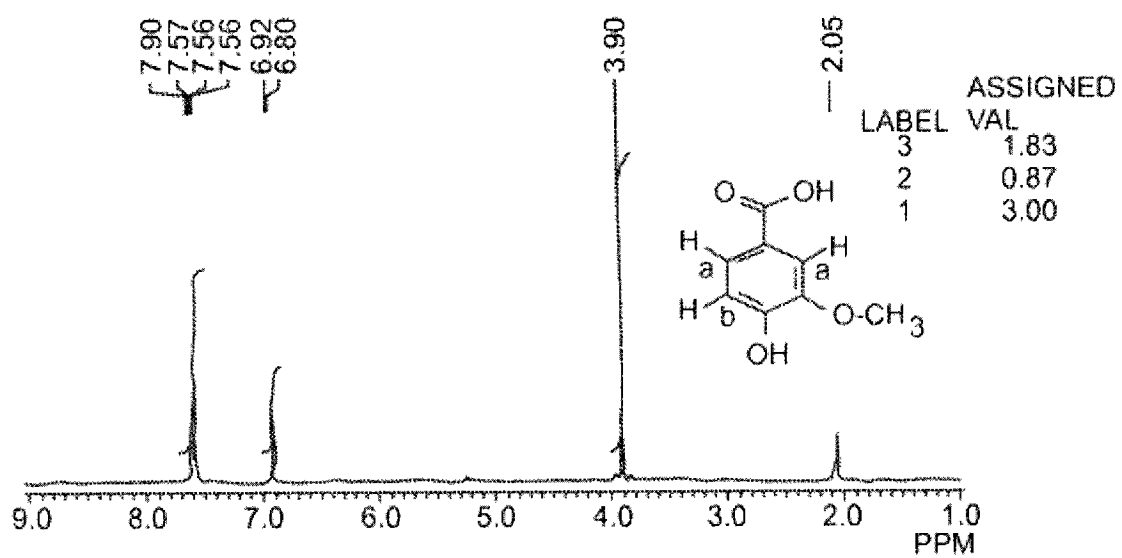


图 15

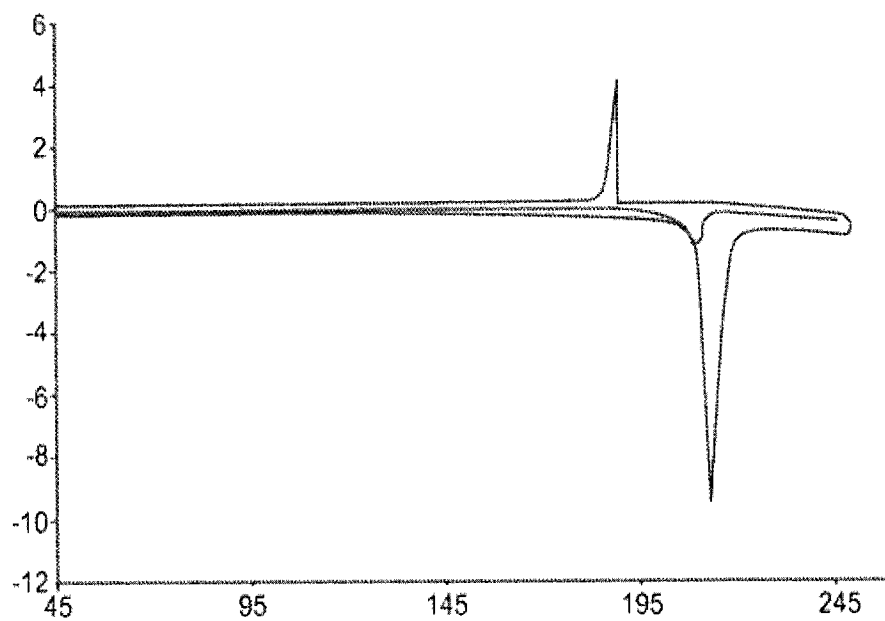


图 16

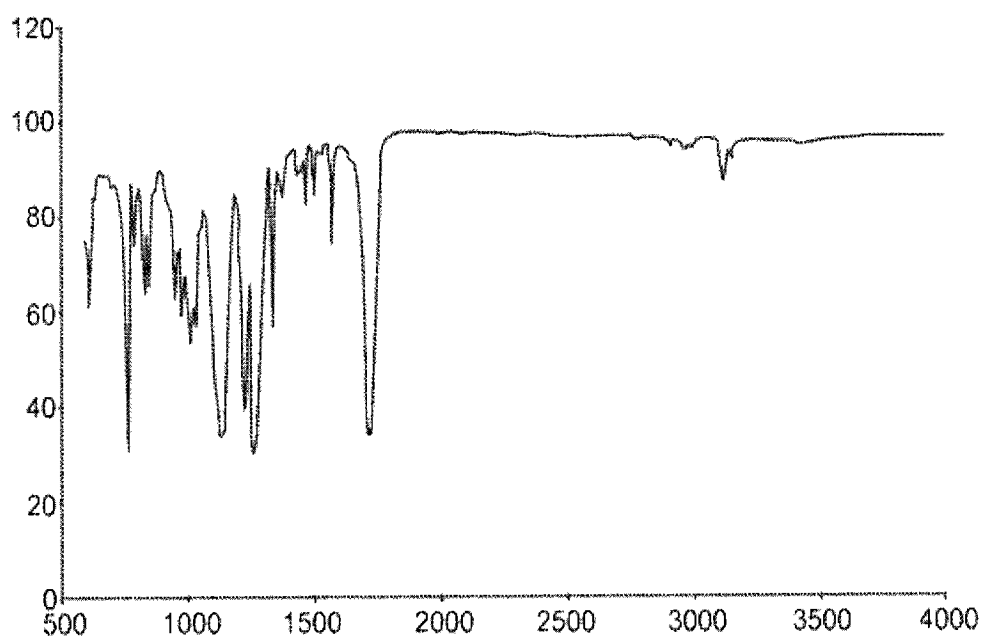


图 17

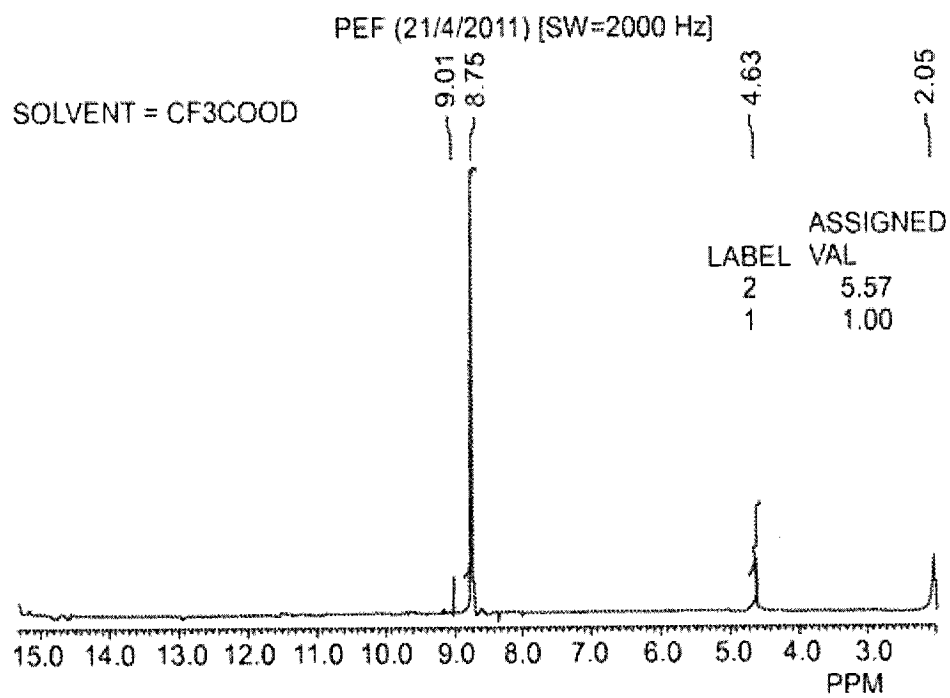


图 18

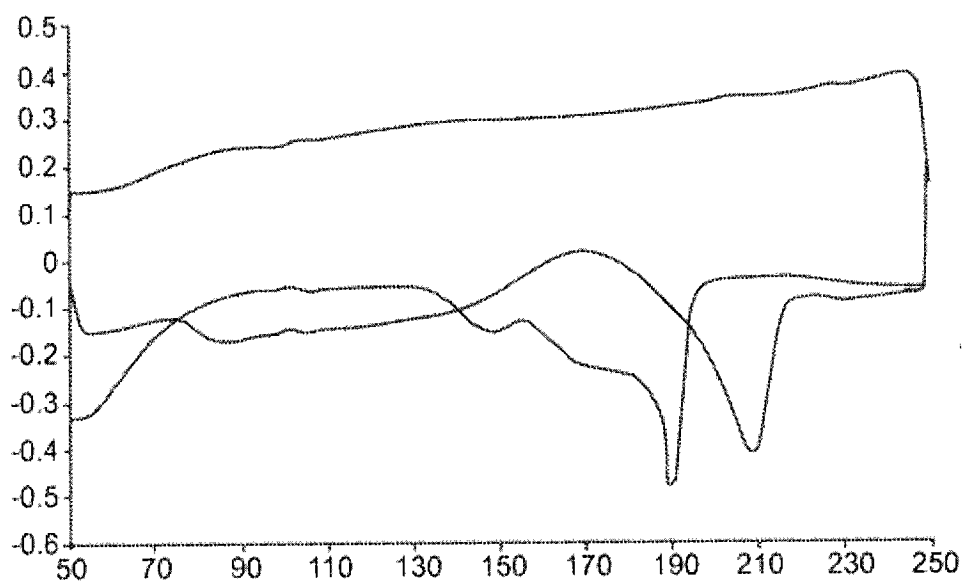


图 19

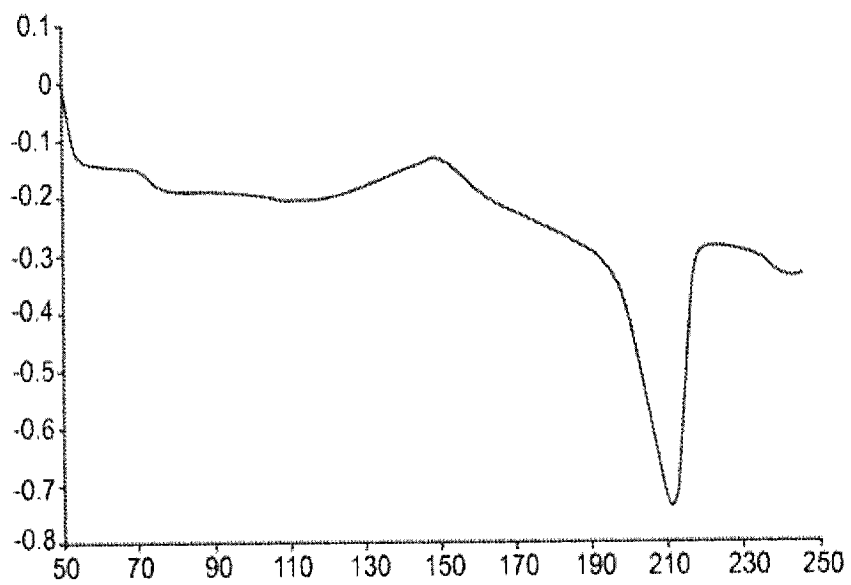


图 20

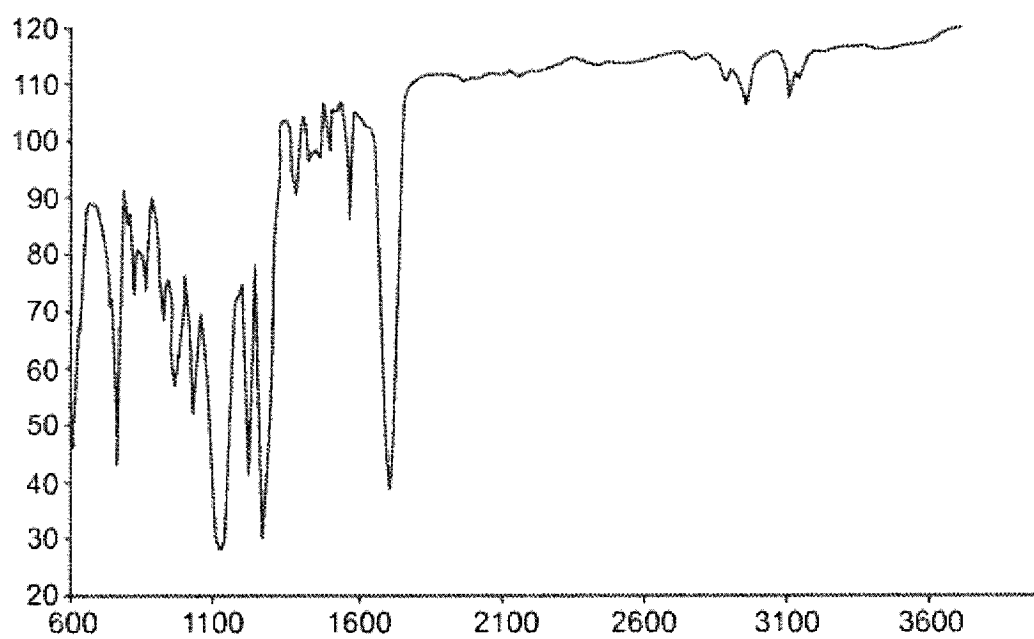


图 21

SOLVENT = CF₃COOD PEF (11/5/2011) [SW=3000 Hz]

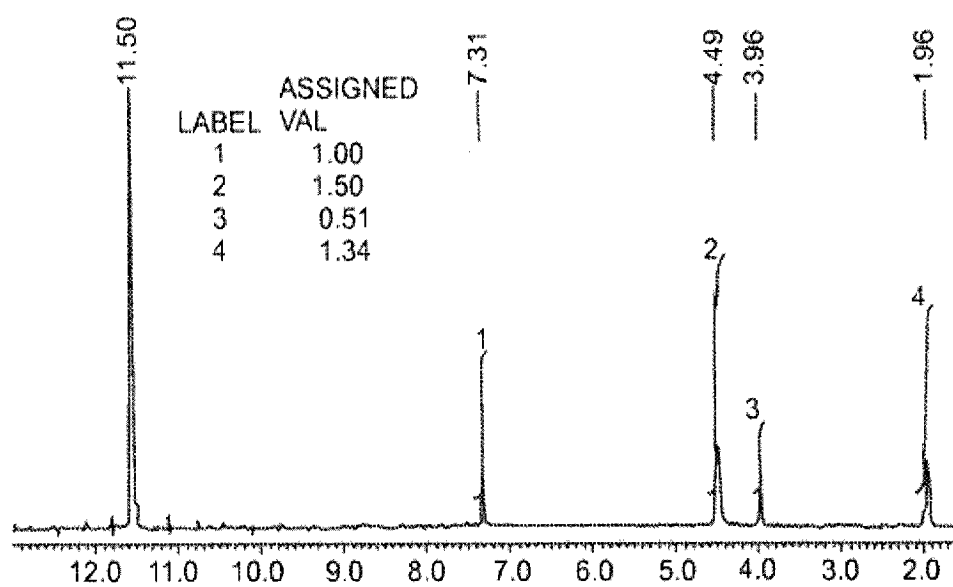


图 22

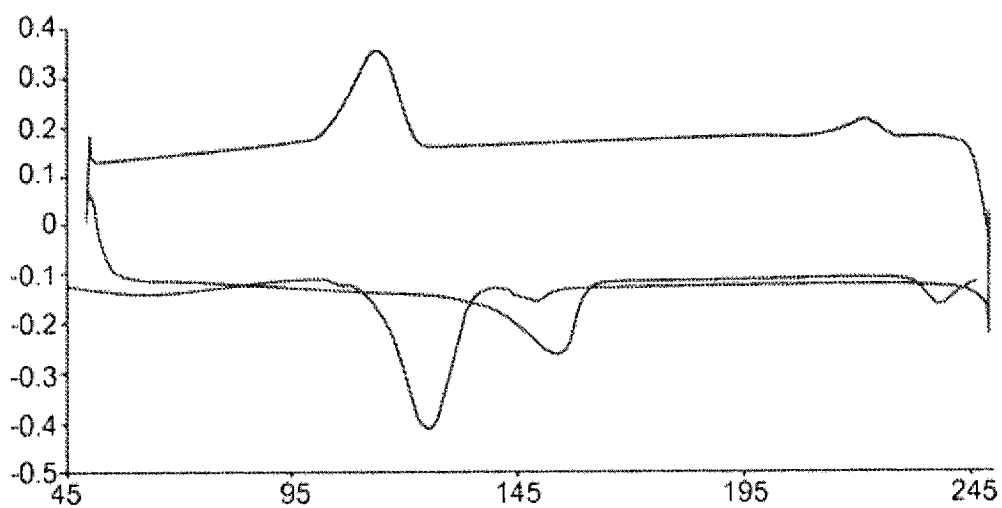


图 23

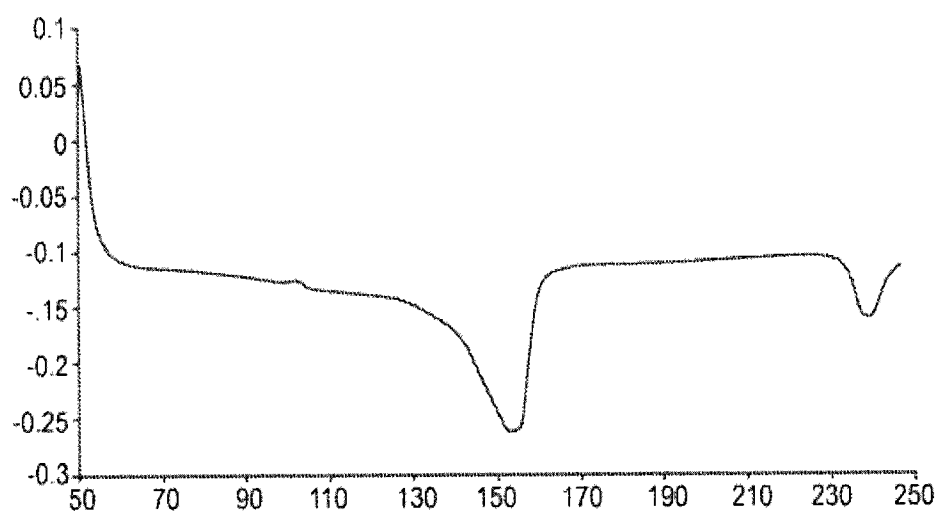


图 24

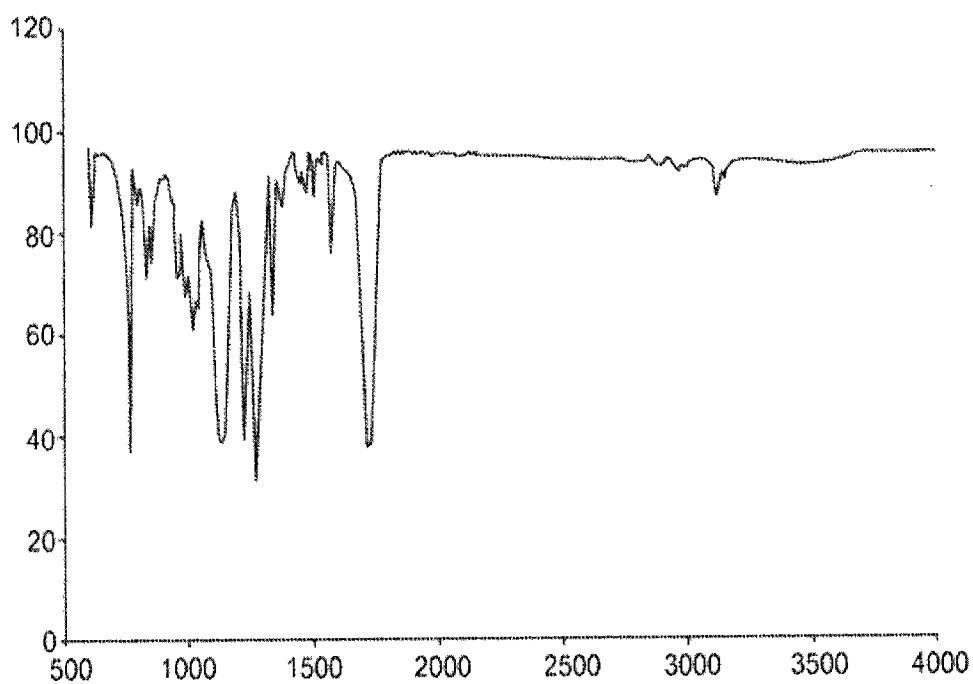


图 25

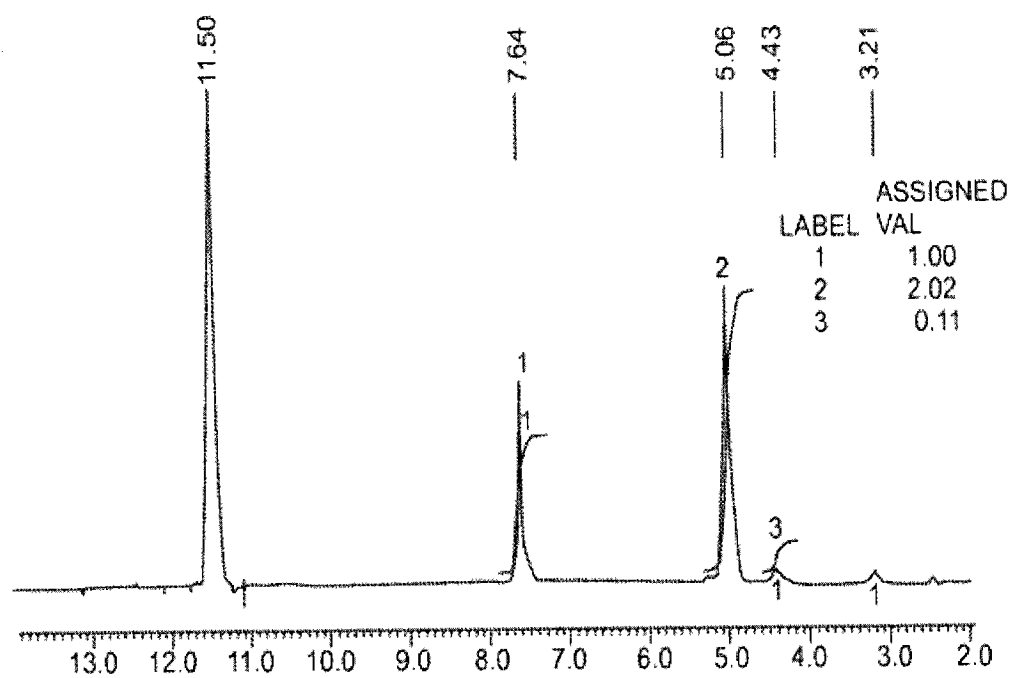


图 26

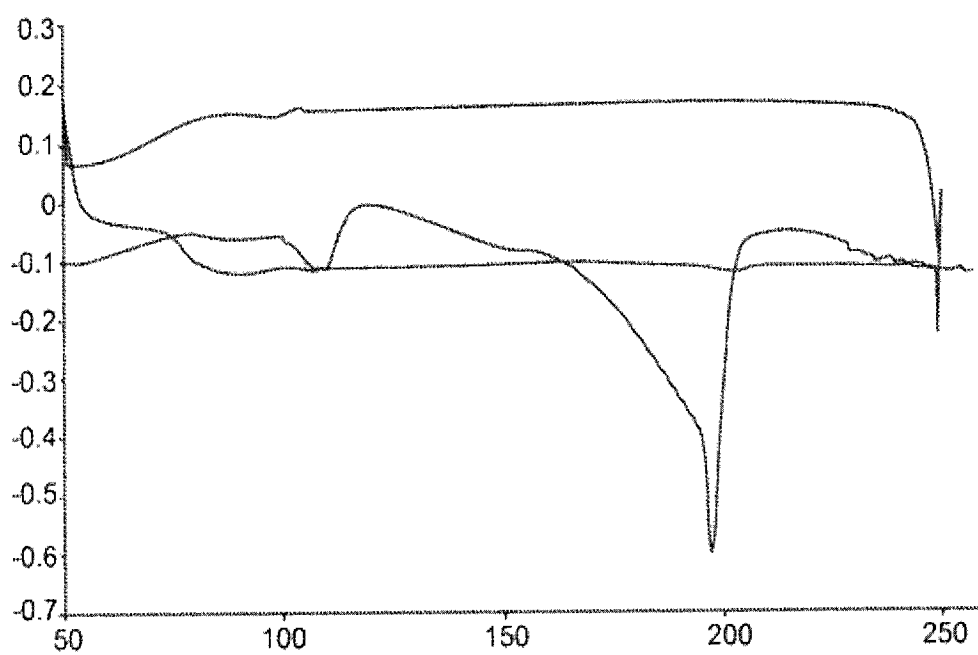


图 27

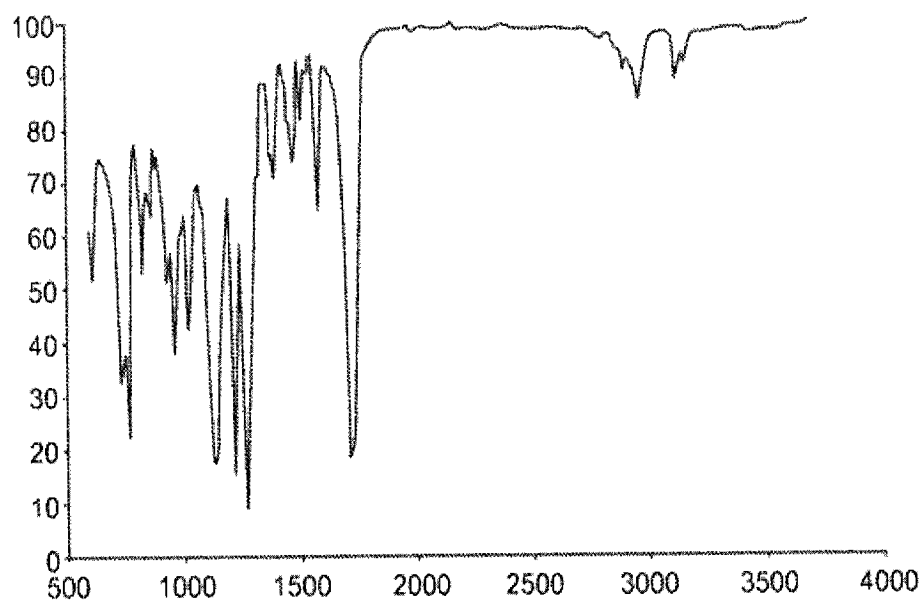


图 28

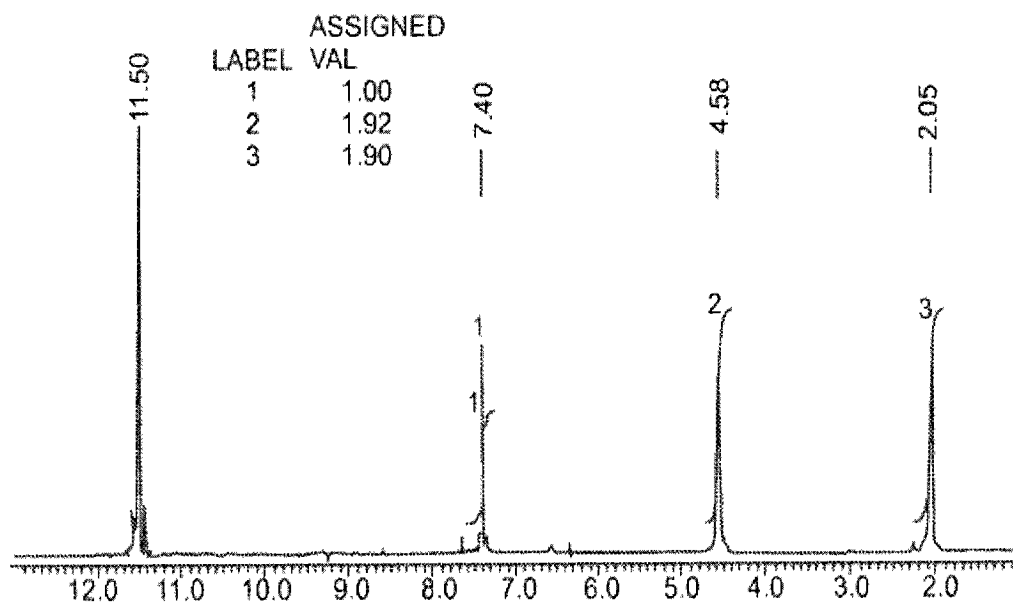


图 29

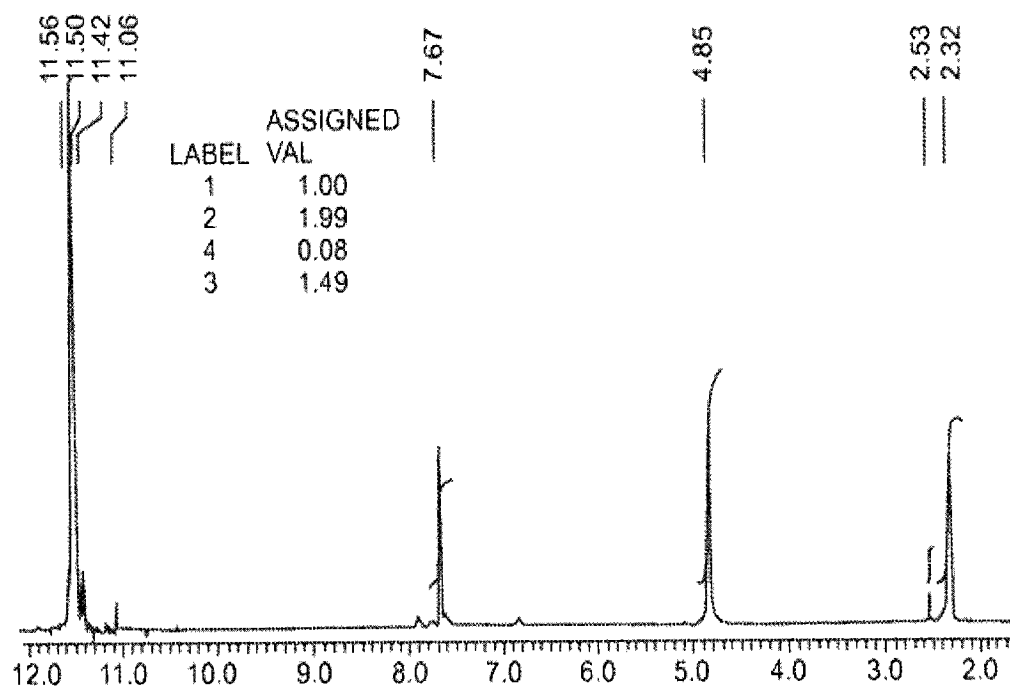


图 30

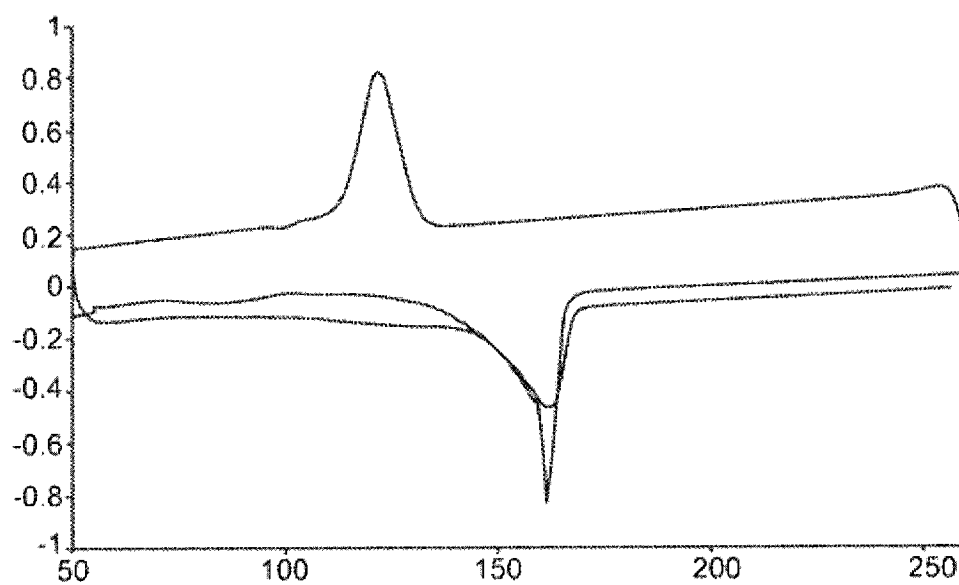


图 31

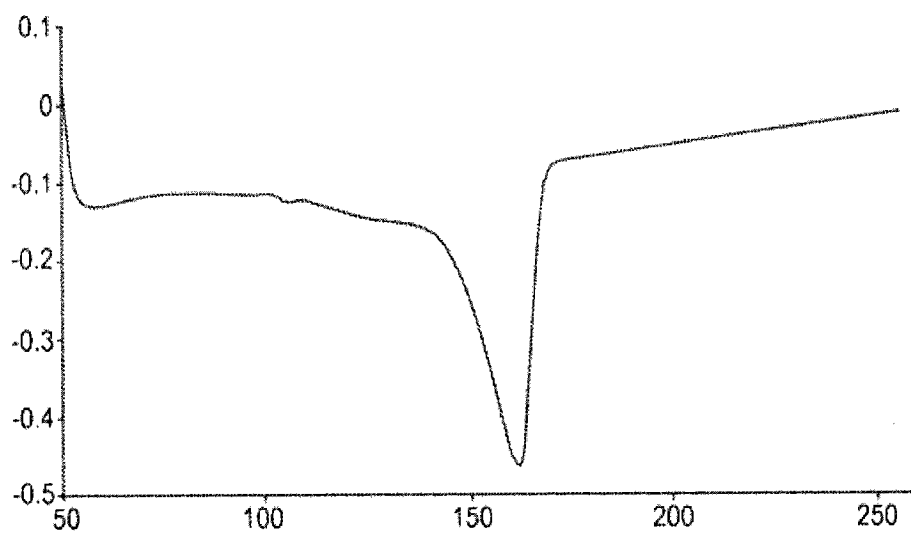


图 32

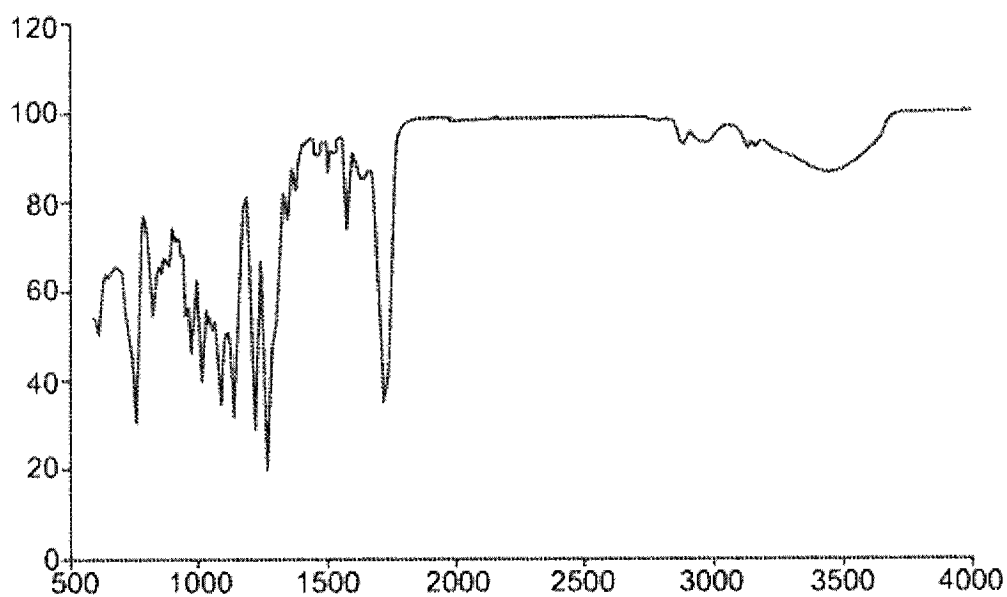


图 33

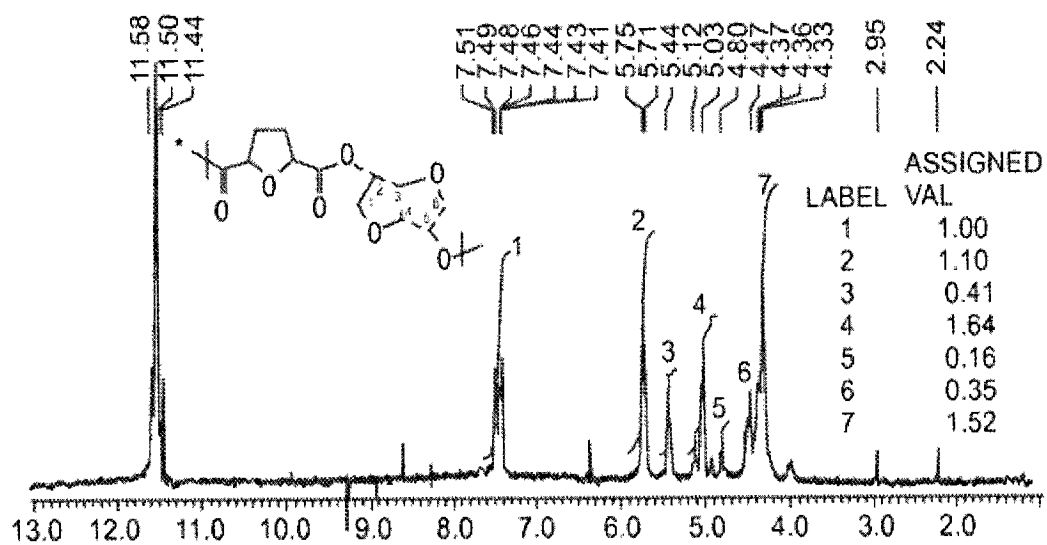


图 34

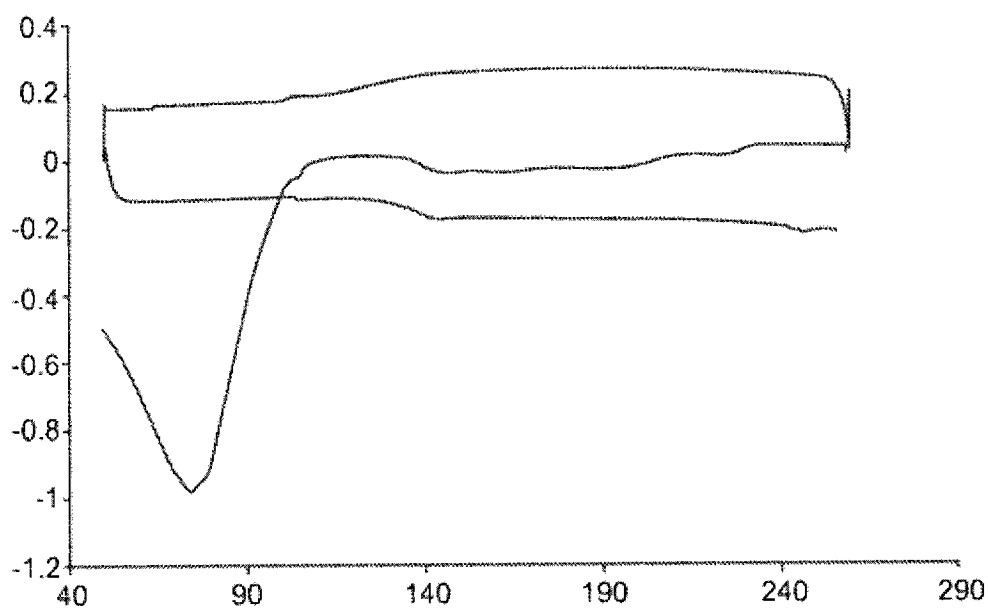


图 35

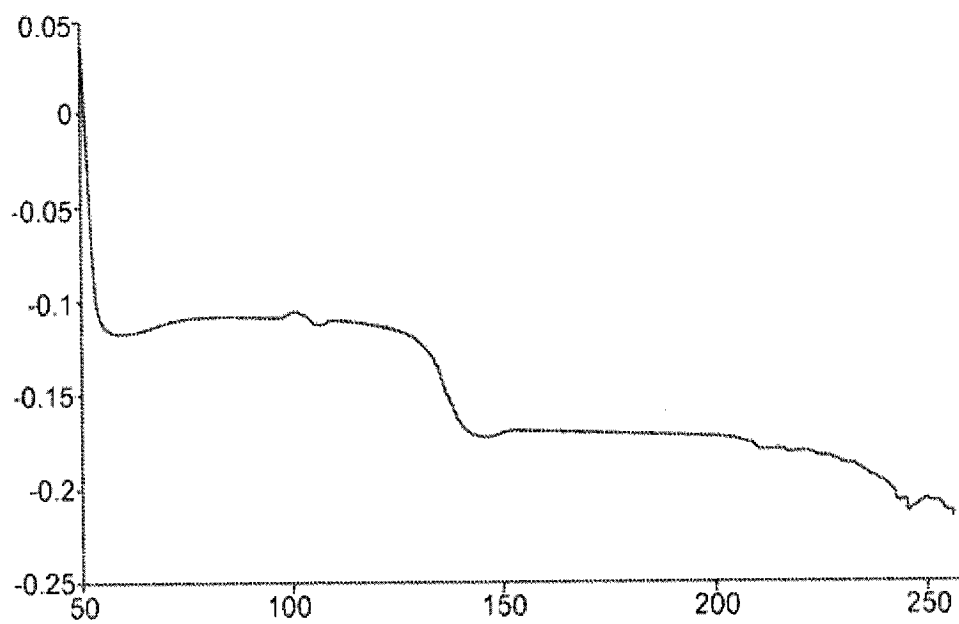


图 36

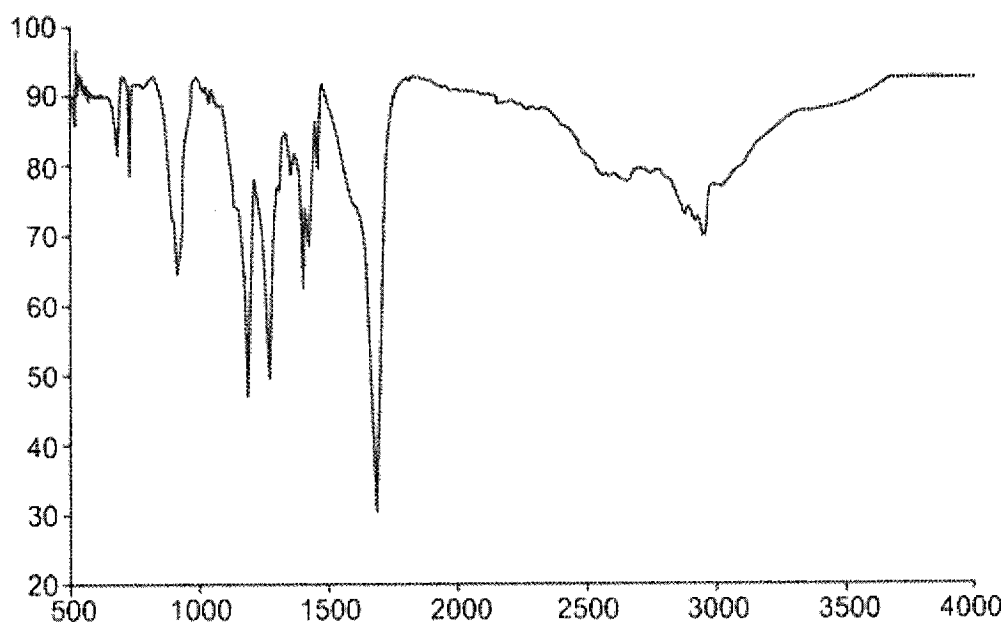


图 37

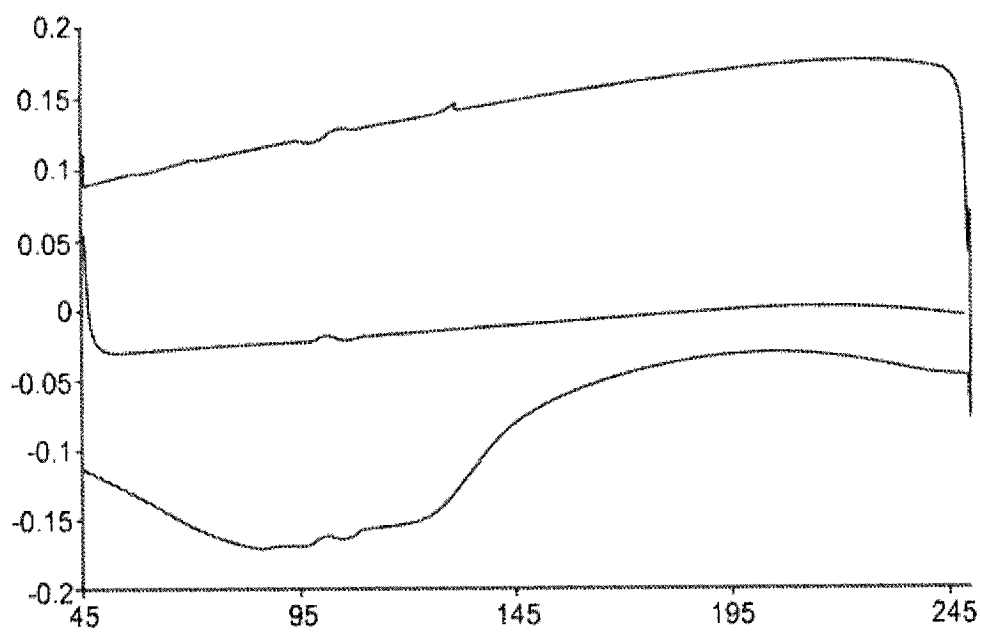


图 38

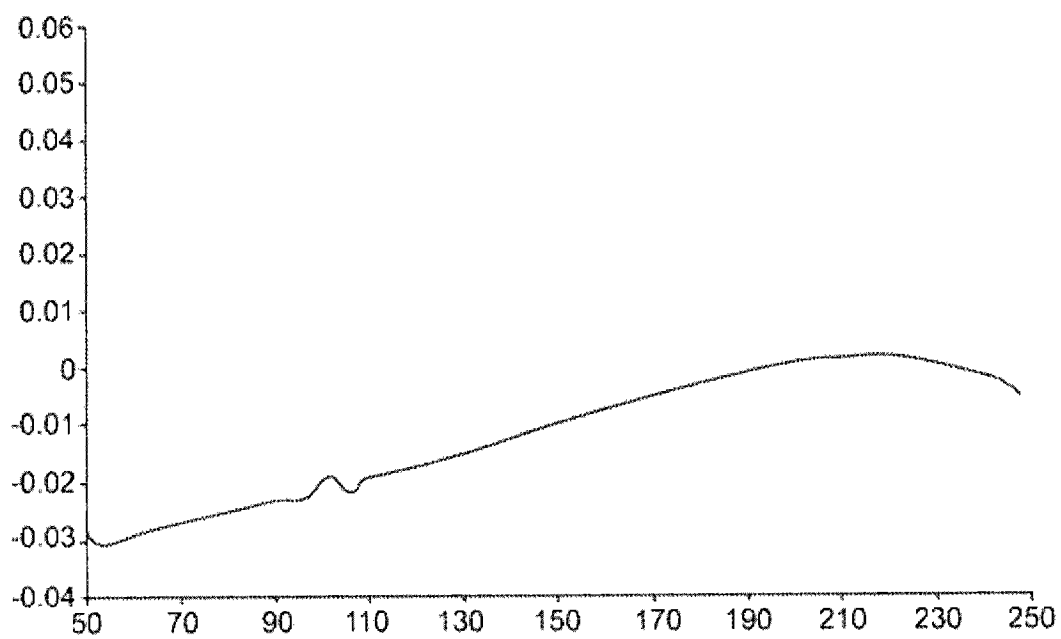


图 39

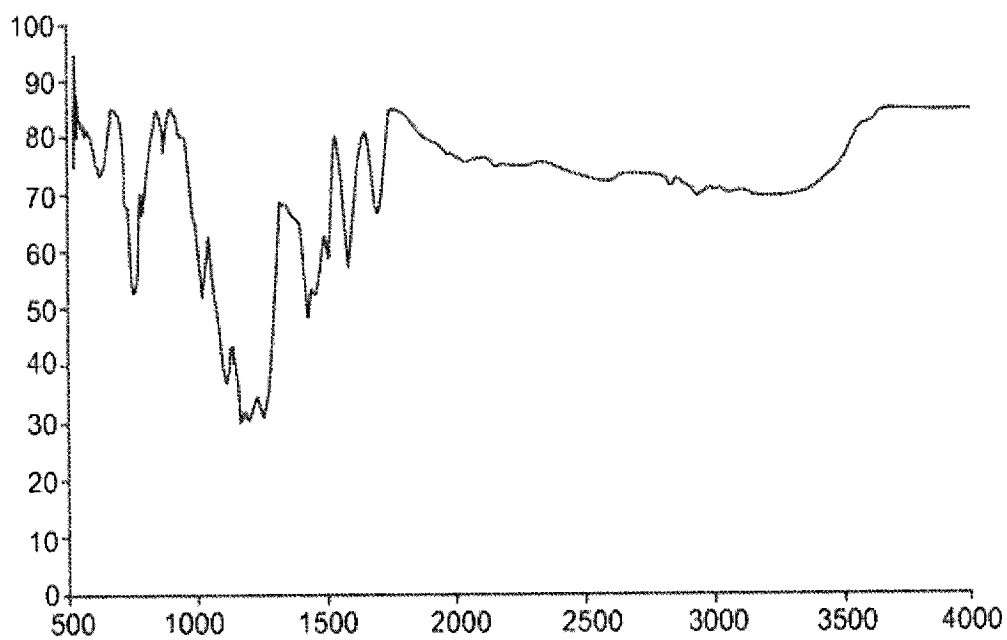


图 40

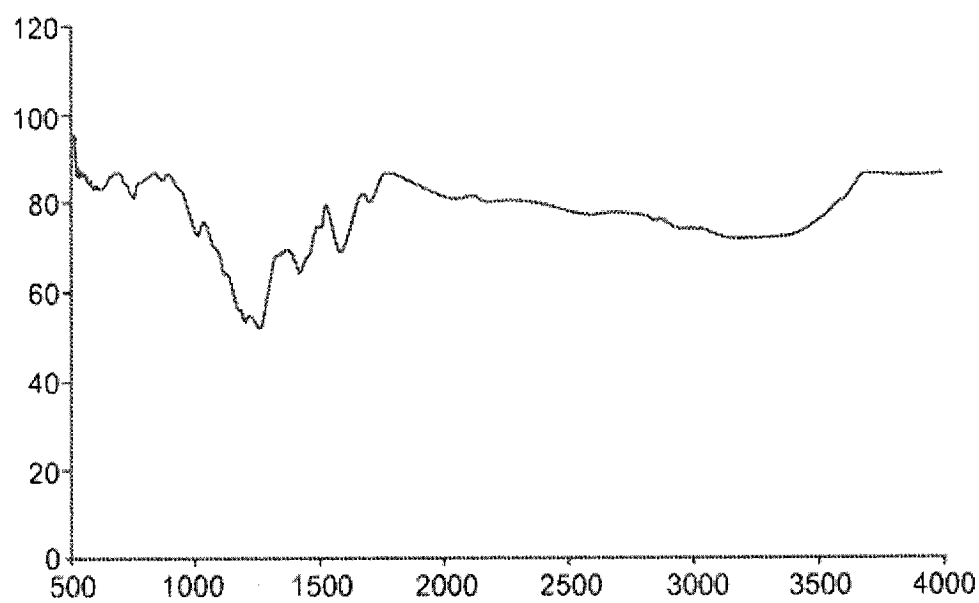


图 41

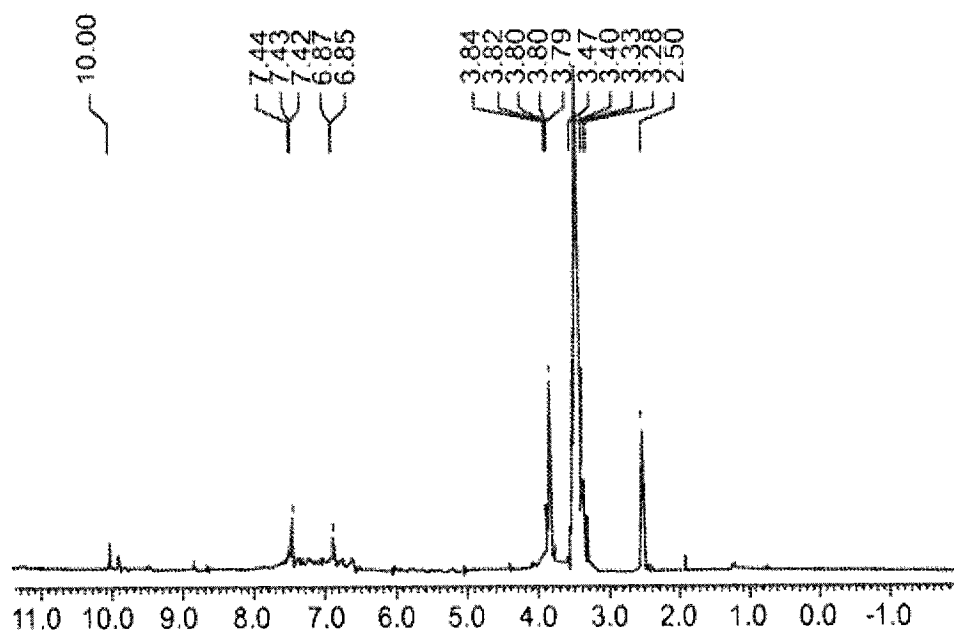


图 42

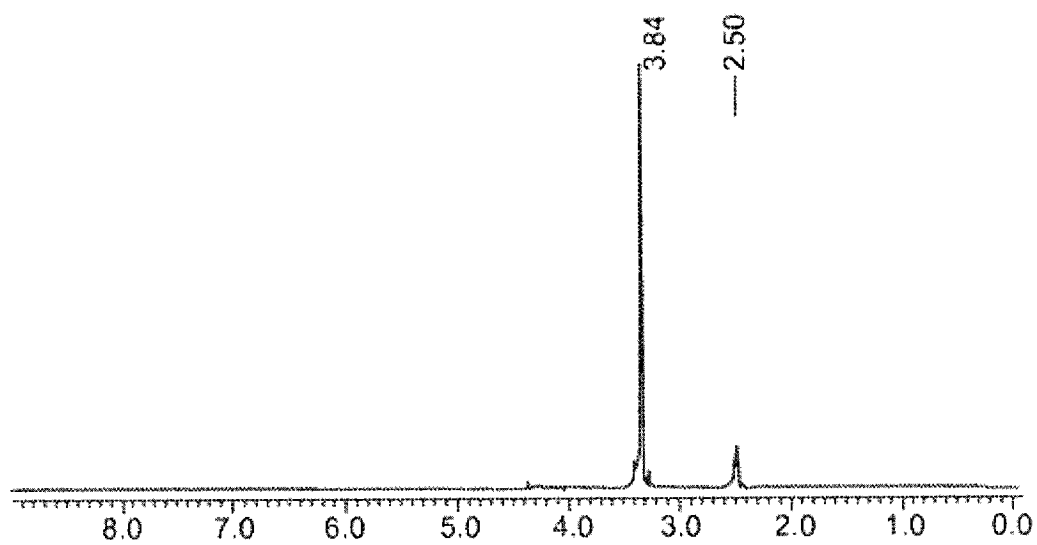


图 43

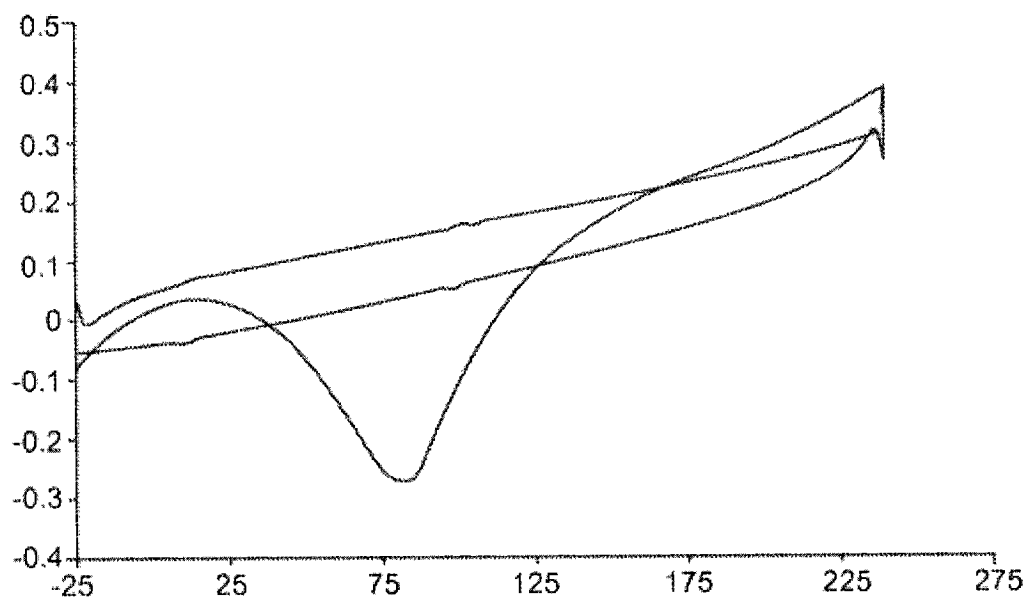


图 44

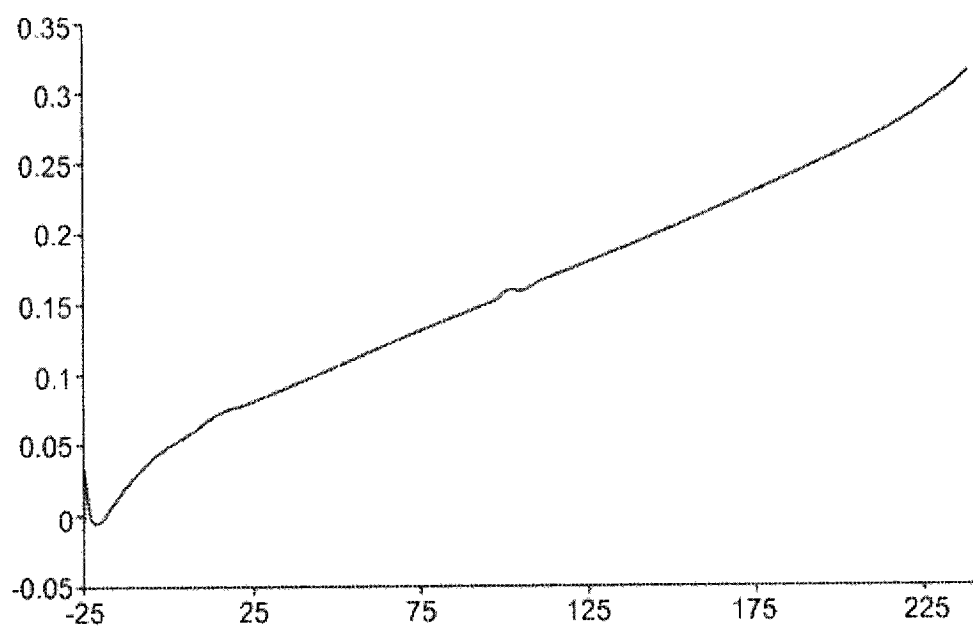


图 45

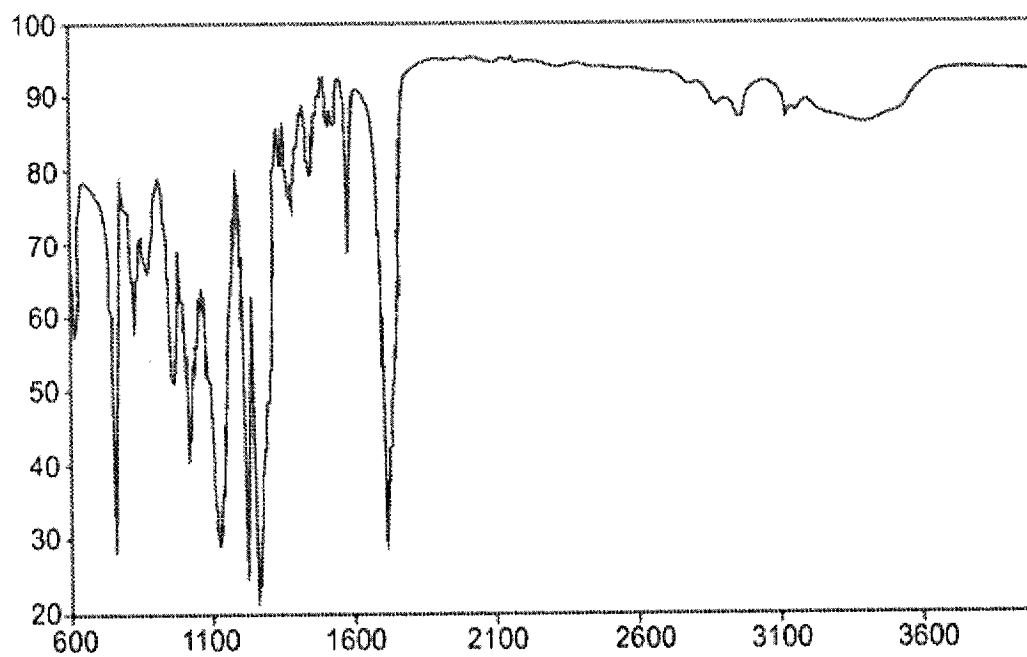


图 46

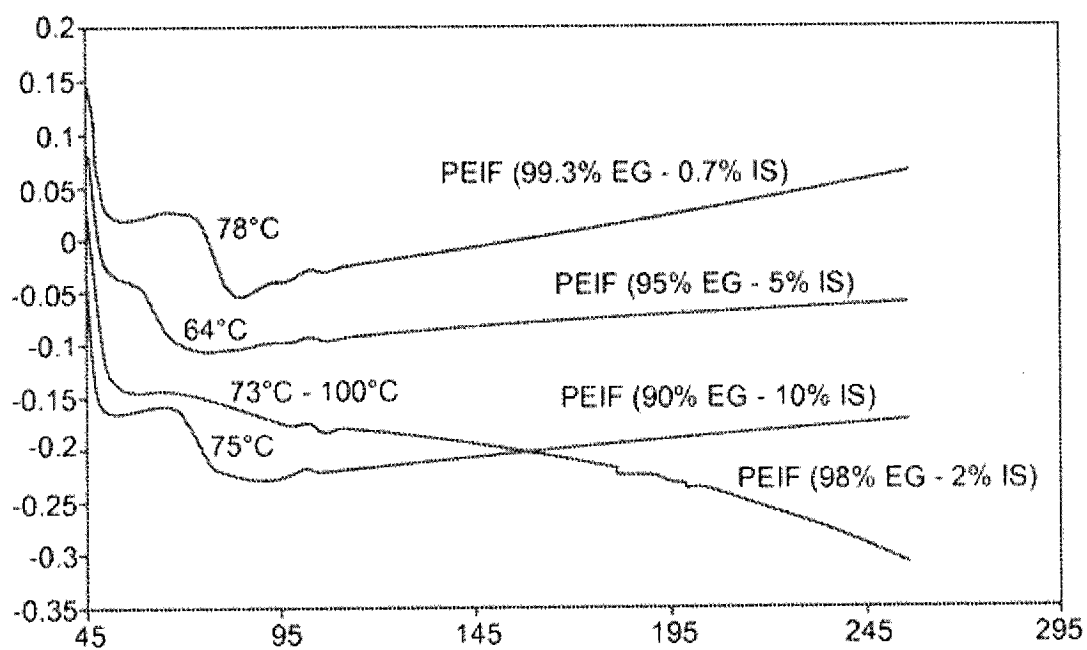


图 47

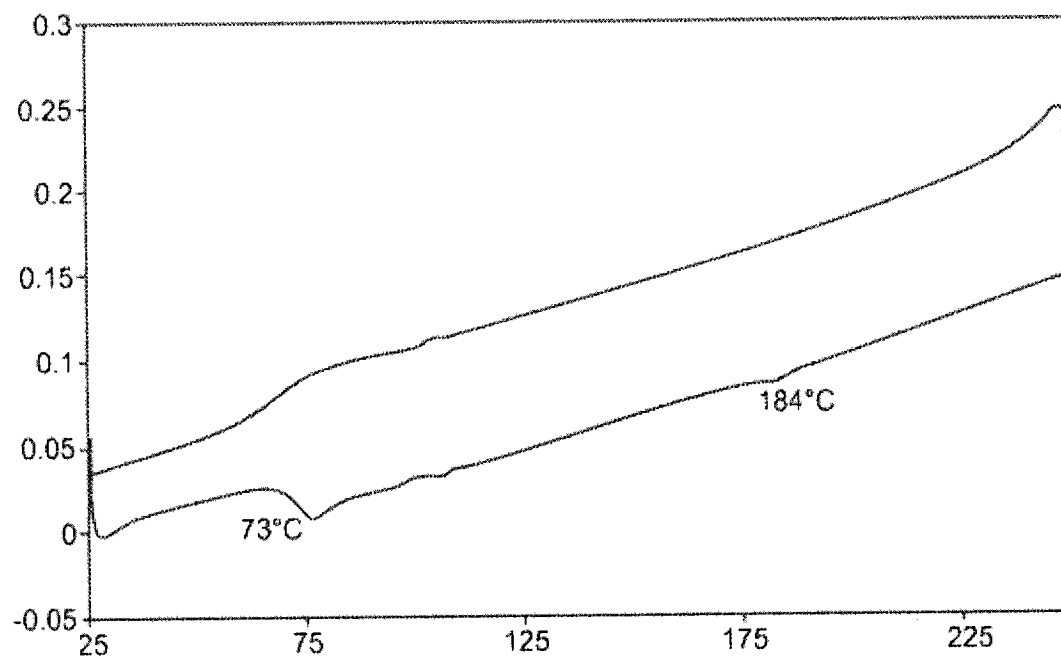


图 48

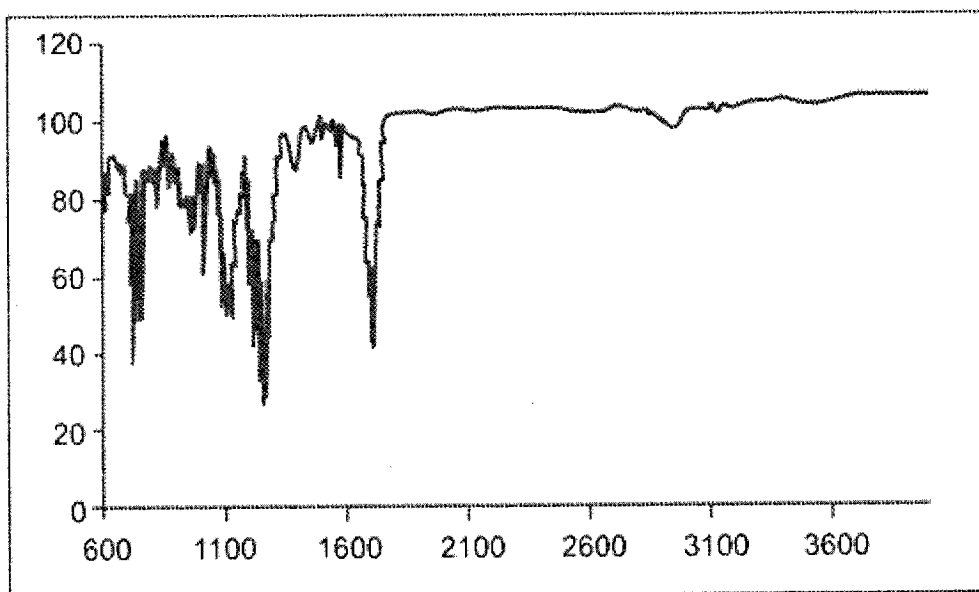


图 49

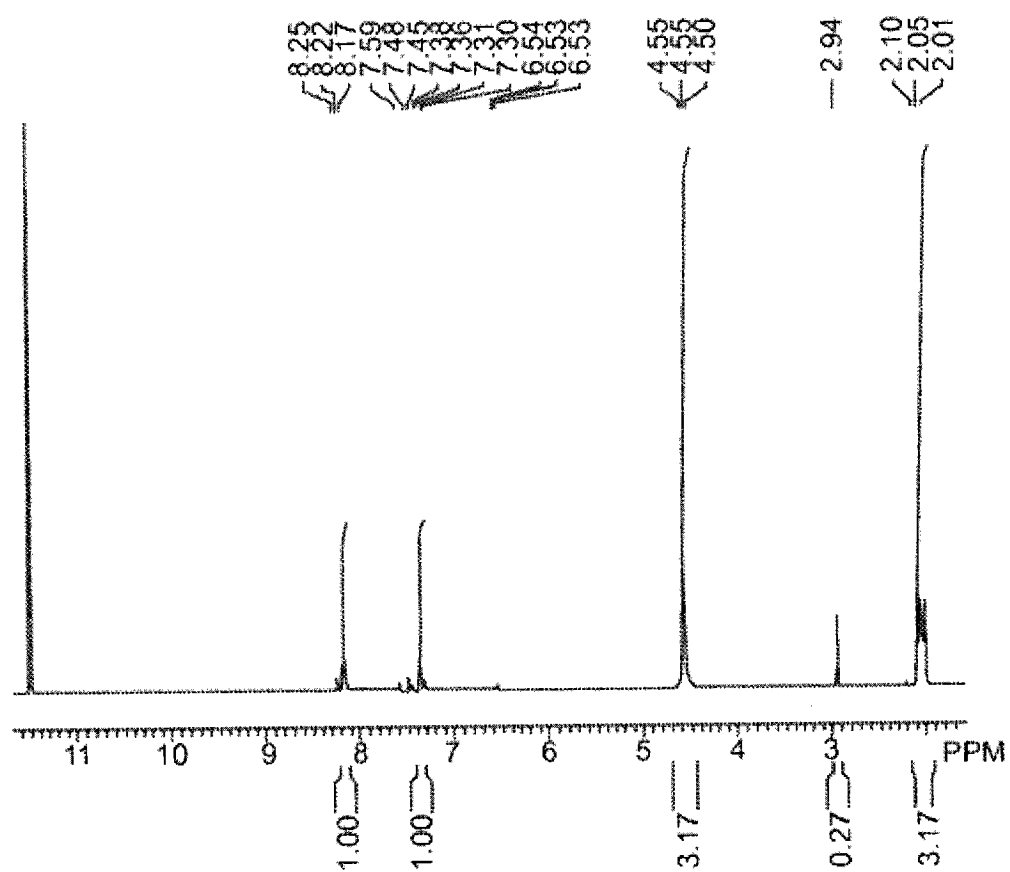


图 50

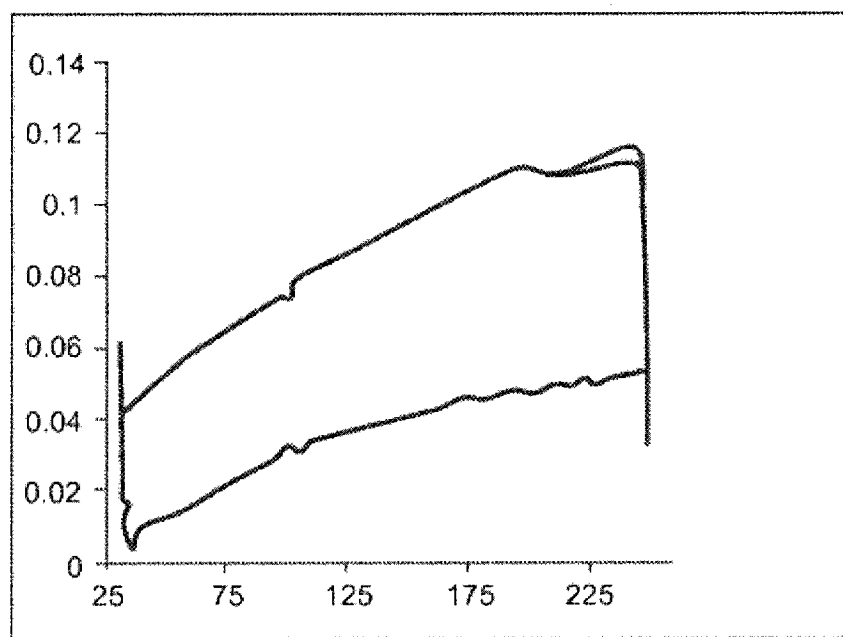


图 51

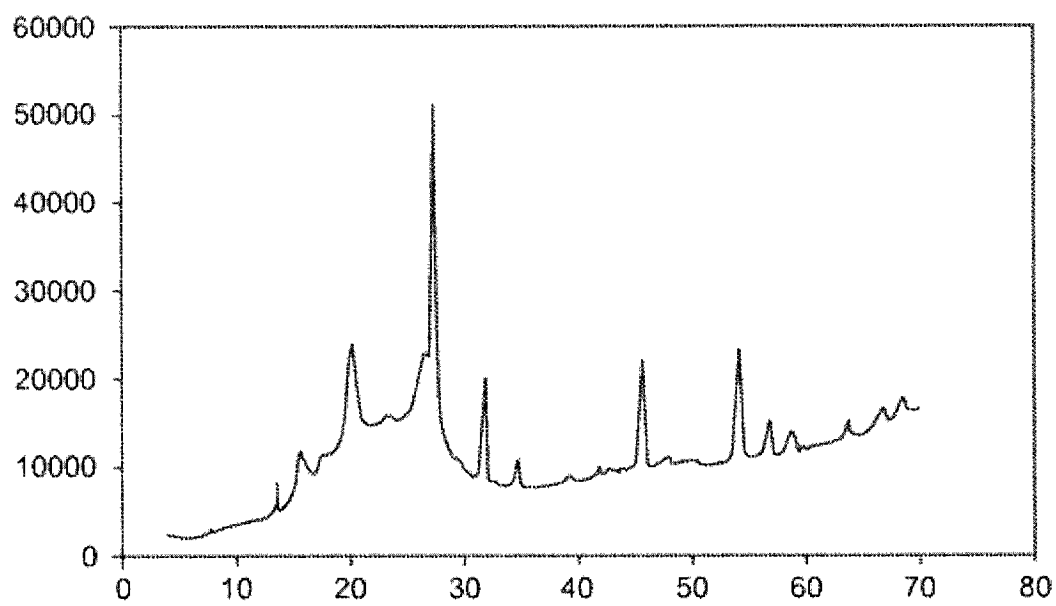


图 52

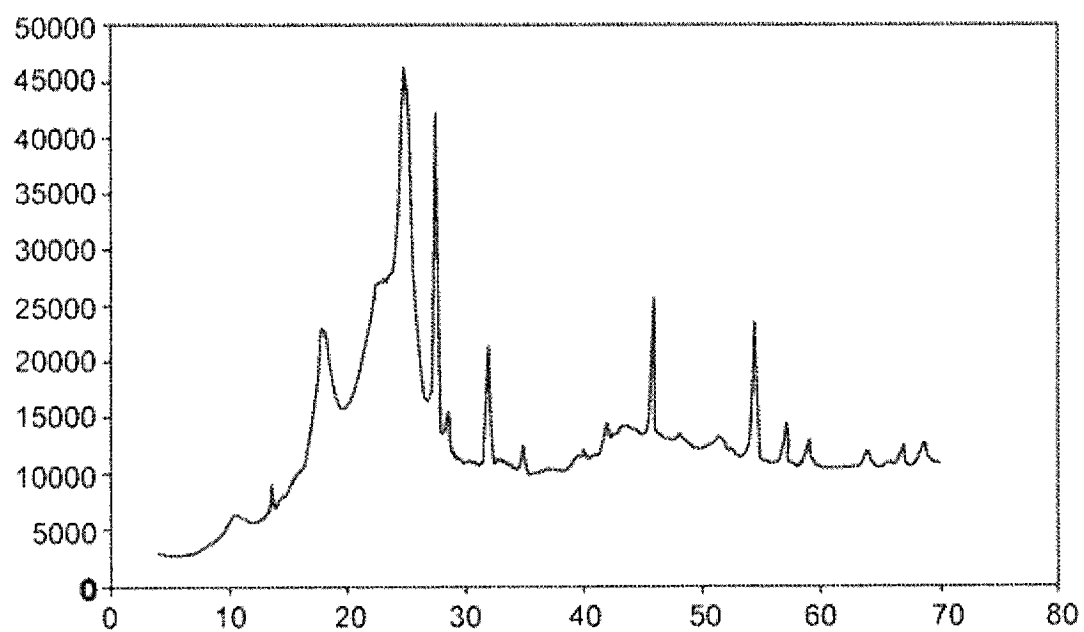


图 53

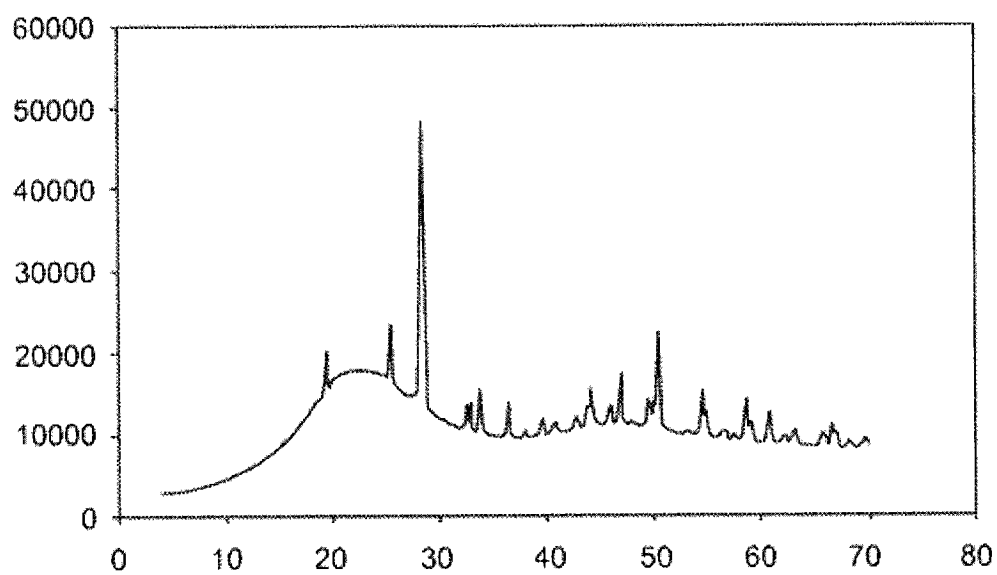


图 54

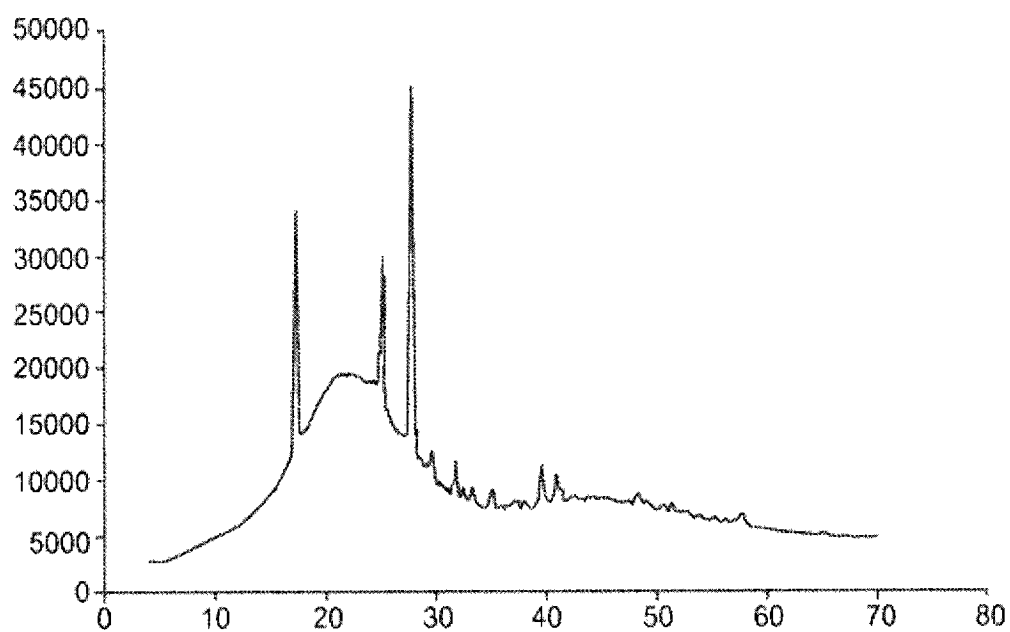


图 55

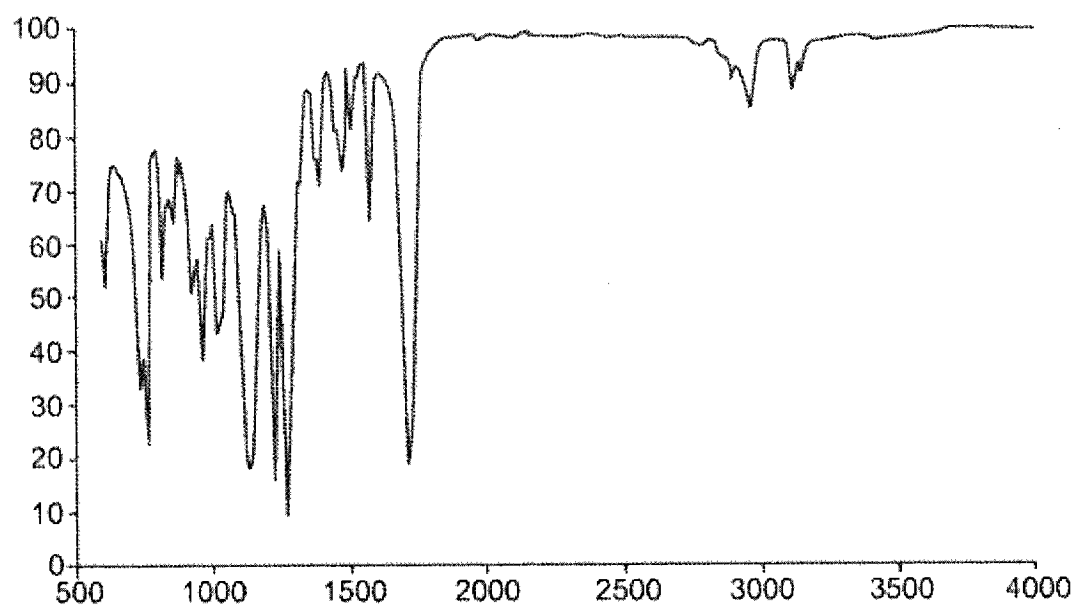


图 56

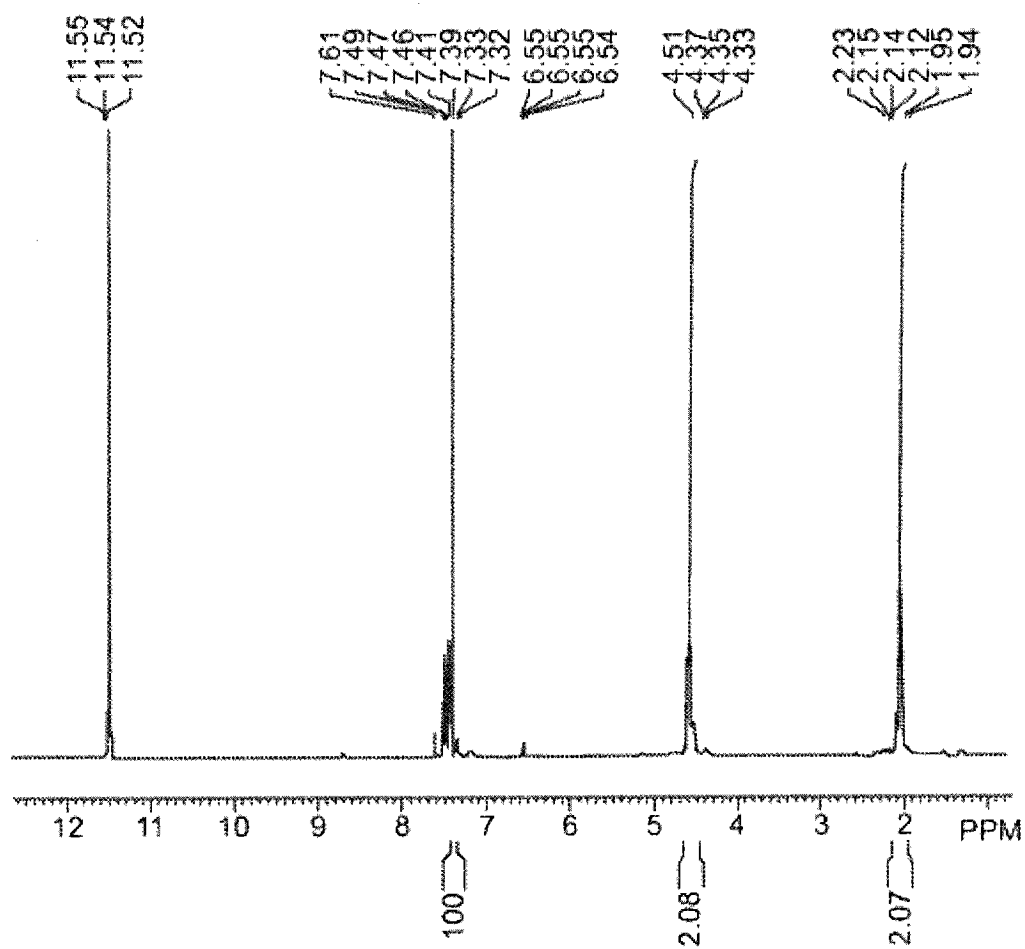


图 57

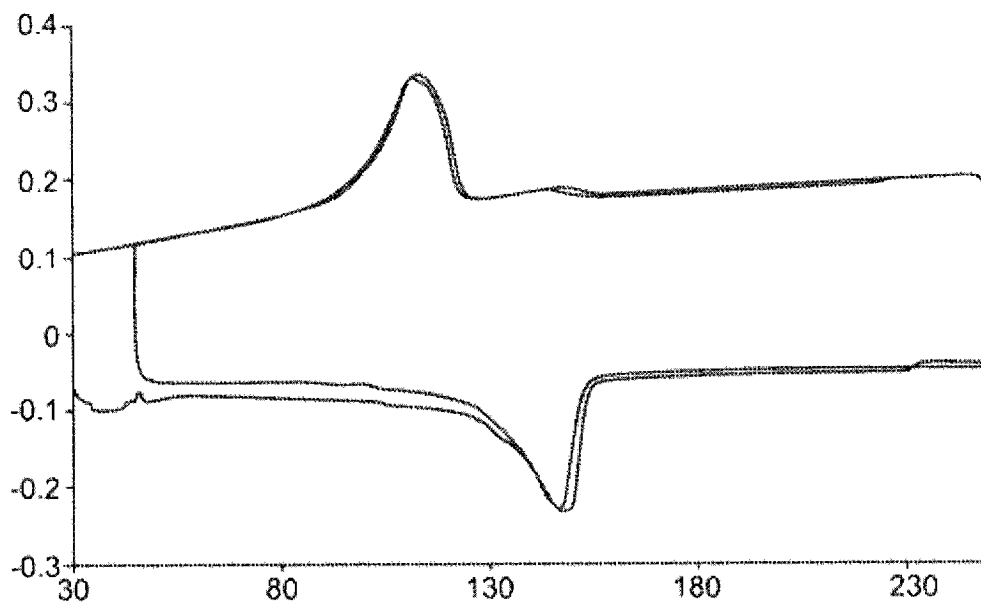


图 58