



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102190785 A

(43) 申请公布日 2011.09.21

(21) 申请号 201010567897.8

(22) 申请日 2010.11.30

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 周光远 姜敏 刘茜 张强 叶冲

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.
C08G 63/42 (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01)

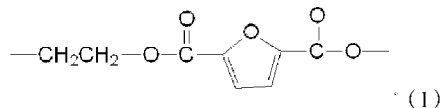
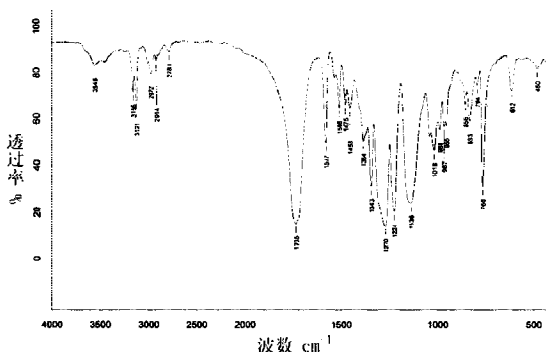
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

(54) 发明名称

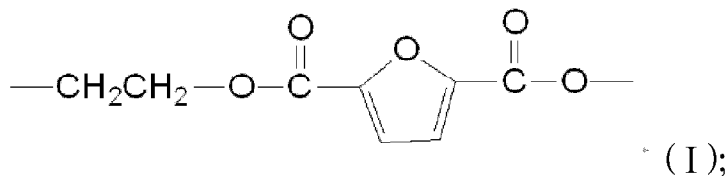
聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,具有式 (I) 所示的重复单元:所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的特性粘度 ≥ 0.2dL/g。本发明还提供了一种上述技术方案所述的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:在锡类催化剂的作用下,2,5-呋喃二甲酸与乙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物,所述酯化反应的压力为 0.1MPa ~ 0.4MPa;在 10 ~ 70Pa 的压力下,所述第一中间产物发生缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。实验表明,本发明提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯为棕褐色,其特性粘度 ≥ 0.2dL/g,玻璃化转变温度为 60°C ~ 63°C,熔点为 210°C ~ 215°C。



1. 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,具有式 (I) 所示的重复单元:



所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的特性粘度 ≥ 0.2 dL/g。

2. 如权利要求 1 所述的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

在锡类催化剂的作用下,2,5-呋喃二甲酸与乙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物,所述酯化反应的压力为 0.1MPa ~ 0.4MPa;

在 10 ~ 70Pa 的压力下,所述第一中间产物发生缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述锡类催化剂为氧化亚锡、辛酸亚锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、乙酸亚锡、草酸亚锡、硫酸亚锡或氢氧化亚锡。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述锡类催化剂的质量为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 0.018% ~ 0.06%。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇的摩尔比为 1 : 1.2 ~ 2.0。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述酯化反应的温度为 190°C ~ 230°C,所述酯化反应的时间为 120min ~ 300min。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述第一中间产物在磷类化合物的存在下发生缩聚反应。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述磷类化合物为磷酸三烷基酯、磷酸三苯基酯或磷酸。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法,其特征在于,所述磷类化合物的质量为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 0.001% ~ 0.007%。

10. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述缩聚反应的温度为 230°C ~ 280°C,所述缩聚反应的时间为 120min ~ 480min。

聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚酯技术领域,尤其涉及一种聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法。

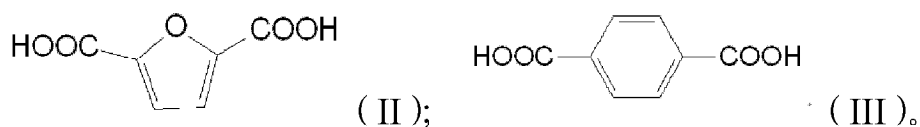
背景技术

[0002] 聚酯是由多元醇和多元酸缩聚而得的聚合物的总称,是一类性能优异、用途广泛的工程塑料,包括聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 和聚芳酯等,其中,PET 由于具有良好的成纤性、力学性能、耐磨性、抗蠕变性和电绝缘性而广泛应用于工程塑料、机械零件等的生产。

[0003] PET 是以对苯二甲酸和乙二醇为原料通过缩聚反应合成的,其中,乙二醇的分子式为 $C_2H_6O_2$, 分子量为 62.07, CAS 登录号为 107-21-1, 不仅可以通过环氧乙烷直接水合法合成,也可以通过生物发酵工艺合成,来源广泛而且价格便宜;对苯二甲酸的分子式为 $C_8H_6O_4$, 分子量为 166.13, CAS 登录号为 100-21-0, 虽然对苯二甲酸是产量最大的二元羧酸,但是对苯二甲酸是一种依赖石油资源的化工产品,不仅价格昂贵,而且随着石油资源的日益枯竭,对苯二甲酸的产量也会受到限制。因此,寻求基于可再生资源的二元酸代替对苯二甲酸制备结构和性能与 PET 相当的聚酯成为研究热点之一。

[0004] 2,5- 呋喃二甲酸的英文名称为 2,5-Furandicarboxylic acid, 简称为 FDCA, 分子式为 $C_6H_4O_5$, 分子量为 156.09, CAS 登录号为 3238-40-2, 是一种来源广泛的化合物,可以可再生资源为初始原料制备,如有以下两种方法:(1) 广泛存在于蜂蜜、水果、根类蔬菜等食品中的果糖经脱水形成 5- 羟甲基糠醛,5- 羟甲基糠醛经氧化后得到 2,5- 呋喃二甲酸;(2) 广泛存在于乳制品、甜菜、天然树脂等物质中的半乳糖、半乳糖醇或半乳糖醛经硝酸氧化生成半乳糖二酸,半乳糖二酸与溴化氢反应得到 2,5- 呋喃二甲酸。FDCA 具有式 (II) 结构,与具有式 (III) 结构的对苯二甲酸结构相似,可作为苯二甲酸的替代品与乙二醇发生反应制备聚酯。

[0005]

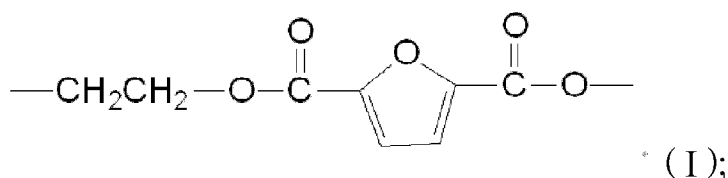


发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法,本发明提供的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯具有与聚对苯二甲酸乙二酯相似的结构,且其制备原料均基于可再生资源。

[0007] 本发明提供了一种聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯,具有式 (I) 所示的重复单元:

[0008]



[0009] 所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的特性粘度 ≥ 0.2 dL/g。

[0010] 本发明还提供了一种上述技术方案所述的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

[0011] 在锡类催化剂的作用下,2,5-呋喃二甲酸与乙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物,所述酯化反应的压力为 0.1MPa ~ 0.4MPa;

[0012] 在 10 ~ 70Pa 的压力下,所述第一中间产物发生缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0013] 优选的,所述锡类催化剂为氧化亚锡、辛酸亚锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、乙酸亚锡、草酸亚锡、硫酸亚锡或氢氧化亚锡。

[0014] 优选的,所述锡类催化剂的质量为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 0.018% ~ 0.06%。

[0015] 优选的,所述 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇的摩尔比为 1 : 1.2 ~ 2.0。

[0016] 优选的,所述酯化反应的温度为 190°C ~ 230°C,所述酯化反应的时间为 120min ~ 300min。

[0017] 优选的,所述第一中间产物在磷类化合物的存在下发生缩聚反应。

[0018] 优选的,所述磷类化合物为磷酸三烷基酯、磷酸三苯基酯或磷酸。

[0019] 优选的,所述磷类化合物的质量为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 0.001% ~ 0.007%。

[0020] 优选的,所述缩聚反应的温度为 230°C ~ 280°C,所述缩聚反应的时间为 120min ~ 480min。

[0021] 与现有技术相比,本发明以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,采用直接酯化法合成出具有与 PET 类似结构的线性聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯具有良好的综合性能,可以通过挤压、挤出、注射、成纤、成膜等加工工艺用于工程塑料、薄膜、粘合剂、泡沫等材料的制备。本发明采用的 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇均可以可再生资源为初始原料制备,来源广泛,不会受石油资源枯竭的影响。另外,本发明以锡类催化剂为催化剂,采用直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,操作简便、合成效率高,能够得到棕褐色、特性粘度较高的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。实验表明,本发明提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯为棕褐色,其特性粘度 ≥ 0.2 dL/g,玻璃化转变温度为 60°C ~ 63°C,熔点为 210°C ~ 215°C。

附图说明

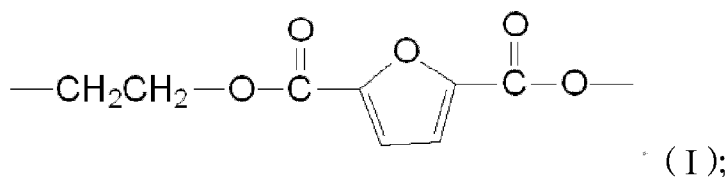
[0022] 图 1 为本发明实施例 1 提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的红外谱图;

[0023] 图 2 为本发明实施例 1 提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,具有式 (I) 所示的重复单元:

[0025]



[0026] 所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的特性粘度 ≥ 0.2 dL/g。

[0027] 所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度优选为 $60^{\circ}\text{C} \sim 63^{\circ}\text{C}$, 熔点优选为 $210^{\circ}\text{C} \sim 215^{\circ}\text{C}$ 。

[0028] 所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的颜色优选为棕褐色。

[0029] 本发明还提供了一种聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 在锡类催化剂的作用下,2,5-呋喃二甲酸与乙二醇进行酯化反应,得到第一中间产物,所述酯化反应的压力为 $0.1\text{MPa} \sim 0.4\text{MPa}$;

[0031] 在 $10 \sim 70\text{Pa}$ 的压力下,所述第一中间产物发生缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0032] 本发明以来源广泛的 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,采用直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0033] 本发明对所述乙二醇没有特殊限制,可以为生物基乙二醇,也可以为非全生物基乙二醇。

[0034] 本发明对所述 2,5-呋喃二甲酸没有特殊限制,可以为非全生物基的,也可以为全生物基的。

[0035] 虽然 2,5-呋喃二甲酸与对苯二甲酸结构相似,但是仍有差异,尤其采用直接酯化法制备聚酯时差异较为明显:呋喃环为富 π 电子杂环体系,芳香性小于苯环,其羧基碳的亲电能力弱于对苯二甲酸的羧基碳的亲电能力,导致其与乙二醇发生酯化反应的活化能提高,从而影响聚酯缩聚时的链增长反应,影响最终产物聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的粘性。本发明以锡类催化剂催化 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇的酯化反应,锡类催化剂催化活性较高,使 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇的酯化反应相对容易进行。按照本发明,所述锡类催化剂优选为氧化亚锡、辛酸亚锡、氯化亚锡、溴化亚锡、碘化亚锡、乙酸亚锡、草酸亚锡、硫酸亚锡或氢氧化亚锡,更优选为氧化亚锡、乙酸亚锡或草酸亚锡。

[0036] 在锡类催化剂的存在下,2,5-呋喃二甲酸与乙二醇发生酯化反应,生成第一中间产物,所述第一中间产物为 2,5-呋喃二甲酸混二醇酯及部分低聚物。进行酯化反应时,压力为 $0.1\text{MPa} \sim 0.4\text{MPa}$,优选为 $0.15\text{MPa} \sim 0.35\text{MPa}$,更优选为 $0.2\text{MPa} \sim 0.3\text{MPa}$,所述压力优选由氮气保持。所述酯化反应的温度优选为 $190^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$,更优选为 $200^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$,最优选为 $205^{\circ}\text{C} \sim 215^{\circ}\text{C}$;所述酯化反应的时间优选为 $120\text{min} \sim 300\text{min}$,更优选为 $150\text{min} \sim 250\text{min}$,最优选为 $180\text{min} \sim 230\text{min}$ 。

[0037] 所述 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇的摩尔比优选为 $1:1 \sim 2.5$,更优选为 $1:1.2 \sim 2.0$,最优选为 $1:1.5 \sim 1.8$ 。所述锡类催化剂的质量优选为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 $0.010\% \sim 0.08\%$,更优选为 $0.018\% \sim 0.06\%$,最优选为 $0.02\% \sim 0.05\%$ 。

[0038] 得到第一中间产物后,将压力降至 $10\text{Pa} \sim 70\text{Pa}$,所述第一中间产物发生缩聚反

应,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。酯化反应完毕后,优选升温至 230℃~280℃,优选在 20min~30min 内将压力降至 10Pa~70Pa,更优选降至 20Pa~60Pa,使第一中间产物发生缩聚反应。所述缩聚反应的时间优选为 120min~180min,更优选为 200min~450min;所述缩聚反应的温度优选为 230℃~280℃,更优选为 250℃~280℃。

[0039] 为了减少副反应发生、降低副产物的产量,所述第一中间产物优选在稳定剂的存在下发生缩聚反应。所述稳定剂优选为磷类化合物,更优选为磷酸三烷基酯、磷酸三苯基酯或磷酸。所述稳定剂的质量优选为 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇总质量的 0.001%~0.007%,更优选为 0.0015%~0.0065%,最优选为 0.002%~0.005%。

[0040] 对所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯进行红外光谱分析和核磁共振分析,其红外光谱图和核磁共振氢谱图均证明,所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯具有式 (I) 所示的重复单元。

[0041] 将所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25℃质量比为 1:1 的苯酚和四氯化碳混合溶剂中测定其特性粘度,其特性粘度能够达到 0.20dL/g 以上。

[0042] 采用 METTLER TOLEDO DSC1 差示扫描量热仪测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,测定条件如下:氮气保护下,升温速度 10℃/min,0℃~280℃。所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 60℃~63℃,熔点为 210℃~215℃。

[0043] 与现有技术相比,本发明以 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,采用直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,得到的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯具有与聚对苯二甲酸乙二酯相似的结构,具有良好的综合性能,可以通过挤压、挤出、注射、成纤、成膜等加工工艺用于工程塑料、薄膜、粘合剂、泡沫等材料的制备。本发明采用的 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇均可以可再生资源为初始原料制备,来源广泛,不会受石油资源枯竭的影响。另外,本发明以锡类催化剂为催化剂,采用直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯,操作简便、合成效率高,得到棕褐色、特性粘度较高的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。实验表明,本发明提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯为棕褐色,特性粘度 ≥ 0.2 dL/g,玻璃化转变温度为 60℃~63℃,熔点为 210℃~215℃。

[0044] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法进行详细描述。

[0045] 以下各实施例中所用的原料、催化剂、热稳定剂均为从市场上购得。

[0046] 实施例 1

[0047] 将 6mol 2,5-呋喃二甲酸与 7.2mol 乙二醇混合均匀,加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.018% 的草酸亚锡,在 210℃、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应,反应 200min,得到第一中间产物;

[0048] 酯化反应结束后,加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯,升温至 250℃,20min 内将压力降至 50Pa,反应 360min 后,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0049] 对所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯进行红外光谱分析,分析结果参见图 1,图 1 为本发明实施例 1 提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的红外谱图,由图 1 可知,在波数为 1270 cm^{-1} 和 1136 cm^{-1} 处出现 -COOC- 的 C-O 伸缩振动峰;在 1735 cm^{-1} 处出现 C=O 键伸缩振

动峰；在 1224cm^{-1} 处出现呋喃环上 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动峰；在 1577cm^{-1} 、 1508cm^{-1} 、 1453cm^{-1} 处出现了呋喃环的特征峰；在 2962cm^{-1} – 2880cm^{-1} 区域出现了 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动峰；而 3548cm^{-1} 附近的谱带是由未反应的羟基伸缩振动引起的，由此可见，所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯具有式 (I) 所示的重复单元。

[0050] 以氘代三氟醋酸为溶剂对所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯进行核磁共振分析，结果参见图 2，图 2 为本发明实施例 1 提供的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的核磁共振氢谱图，由图 2 可知，4.69ppm 化学位移处的峰归属于亚甲基上的质子；7.26ppm 化学位移处的峰归属于呋喃环上的质子；11.30ppm 化学位移处的峰归属于是溶剂氘代三氟醋酸的质子，由此可见，所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯具有式 (I) 所示的重复单元。

[0051] 将所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化碳混合溶剂中测定其特性粘度，其特性粘度为 0.20dL/g。

[0052] 采用 METTLER TOLEDO DSC1 差示扫描量热仪测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度和熔点，测定条件如下：氮气保护下，升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ， 0°C ~ 280°C 。所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 60.60°C ，熔点为 212.10°C 。

[0053] 实施例 2

[0054] 将 6mol 2,5-呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀，加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.018% 的草酸亚锡，在 210°C 、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应，反应 200min，得到第一中间产物；

[0055] 酯化反应结束后，加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯，升温至 250°C ，20min 内将压力降至 50Pa，反应 360min 后，得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0056] 将所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化碳混合溶剂中测定其特性粘度，其特性粘度为 0.49dL/g。

[0057] 按照实施例 1 提供的方法进行测定，所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 61.80°C ，熔点为 213.10°C 。

[0058] 实施例 3

[0059] 将 6mol 2,5-呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀，加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.04% 的草酸亚锡，在 210°C 、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应，反应 200min，得到第一中间产物；

[0060] 酯化反应结束后，加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯，升温至 250°C ，20min 内将压力降至 50Pa，反应 360min 后，得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0061] 将所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化碳混合溶剂中测定其特性粘度，其特性粘度为 0.60dL/g。

[0062] 按照实施例 1 提供的方法进行测定，所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 62.77°C ，熔点为 215.10°C 。

[0063] 实施例 4

[0064] 将 6mol 2,5-呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀，加入占 2,5-呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.04% 的草酸亚锡，在 210°C 、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应，反

应 200min, 得到第一中间产物;

[0065] 酯化反应结束后, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯, 升温至 250°C, 20min 内将压力降至 50Pa, 反应 480min 后, 得到棕褐色的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0066] 将所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化乙烷混合溶剂中测定其特性粘度, 其特性粘度为 0.53dL/g。

[0067] 按照实施例 1 提供的方法进行测定, 所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 62.60°C, 熔点为 214.50°C。

[0068] 实施例 5

[0069] 将 6mol 2,5- 呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.04% 的氧化亚锡, 在 210°C、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应, 反应 200min, 得到第一中间产物;

[0070] 酯化反应结束后, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯, 升温至 250°C, 20min 内将压力降至 50Pa, 反应 360min 后, 得到棕褐色的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0071] 将所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化乙烷混合溶剂中测定其特性粘度, 其特性粘度为 0.39dL/g。

[0072] 按照实施例 1 提供的方法进行测定, 所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 61.30°C, 熔点为 212.60°C。

[0073] 实施例 6

[0074] 将 6mol 2,5- 呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.04% 的乙酸亚锡, 在 210°C、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应, 反应 200min, 得到第一中间产物;

[0075] 酯化反应结束后, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯, 升温至 250°C, 20min 内将压力降至 50Pa, 反应 360min 后, 得到棕褐色的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0076] 将所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化乙烷混合溶剂中测定其特性粘度, 其特性粘度为 0.50dL/g。

[0077] 按照实施例 1 提供的方法进行测定, 所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 62.10°C, 熔点为 213.90°C。

[0078] 实施例 7

[0079] 将 6mol 2,5- 呋喃二甲酸与 9.6mol 乙二醇混合均匀, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.04% 的草酸亚锡, 在 210°C、压力为 0.25MPa 的氮气保护下进行酯化反应, 反应 200min, 得到第一中间产物;

[0080] 酯化反应结束后, 加入占 2,5- 呋喃二甲酸与乙二醇总质量 0.004% 的磷酸三甲酯, 升温至 260°C, 20min 内将压力降至 50Pa, 反应 360min 后, 得到棕褐色的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯。

[0081] 将所述聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯溶解于 25°C 质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯化乙烷混合溶剂中测定其特性粘度, 其特性粘度为 0.730dL/g。

[0082] 按照实施例 1 提供的方法进行测定,所述聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 62.87℃,熔点为 215.30℃。

[0083] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

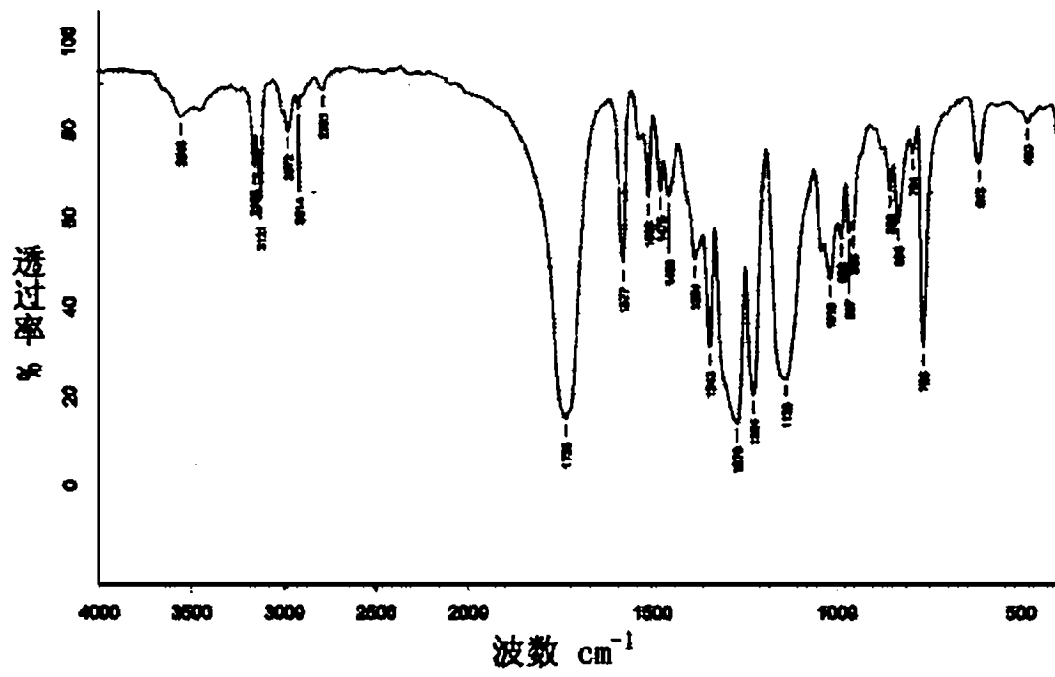


图 1

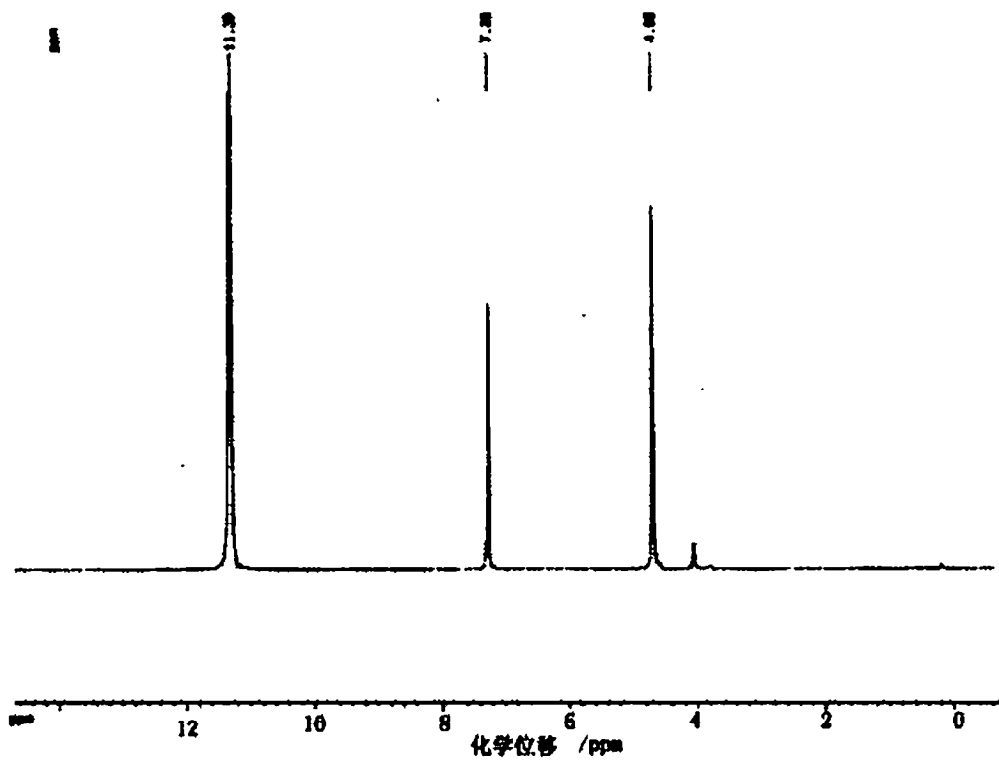


图 2