



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102276812 A

(43) 申请公布日 2011.12.14

(21) 申请号 201110179469.2

(22) 申请日 2011.06.29

(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 63/672(2006.01)

C08G 63/85(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,包括以下步骤:2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇在四价钛化合物催化剂的作用下发生酯化反应,得到酯化产物;将所述酯化产物进行缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯。本发明以催化活性较高的四价钛化合物催化剂作为酯化反应和缩聚反应的催化剂,使得缩聚反应过程中无需另行添加催化剂,从而简化了操作,另外,本发明提供的制备方法生产周期短,制备效率高,适于工业化生产。实验表明,本发明制备的聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的比浓粘度 $\geq 0.2\text{dL/g}$,其玻璃化转变温度为 $28^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,熔点为 $145^{\circ}\text{C}\sim 214^{\circ}\text{C}$ 。

1. 一种聚 2,5- 呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

2,5- 呋喃二甲酸与脂肪族二元醇在四价钛化合物催化剂的作用下发生酯化反应,得到酯化产物;

将所述酯化产物进行缩聚反应,得到聚 2,5- 呋喃二甲酸二醇酯。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述四价钛化合物催化剂为四价钛化合物 / 纳米二氧化硅负载催化剂,所述四价钛化合物 / 纳米二氧化硅负载催化剂包括表面修饰有有机改性剂的纳米二氧化硅及负载在所述纳米二氧化硅上的四价钛化合物;所述四价钛化合物的通式为 $Ti(C_nH_{2n+1}O)_4$, n 为正整数;所述有机改性剂为含磷酸酯基团的钛酸酯偶联剂。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述四价钛化合物 / 纳米二氧化硅负载催化剂中的四价钛化合物为钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述酯化产物在磷类化合物的存在下发生缩聚反应。

5. 根据权利要求 4 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。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述四价钛化合物催化剂的质量为所述 2,5- 呋喃二甲酸和脂肪族二元醇的总质量的 0.018% ~ 0.06%。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述酯化反应的温度为 200℃ ~ 260℃,所述酯化反应的压力为 0.1MPa ~ 0.5MPa,所述酯化反应的时间为 60min ~ 180min。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述脂肪族二元醇为 1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇或 1,8- 辛二醇。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述 2,5- 呋喃二甲酸与脂肪族二元醇的摩尔比为 1 : 1.2 ~ 1 : 2.0。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述缩聚反应的温度为 230℃ ~ 280℃,所述缩聚反应的压力为 10Pa ~ 80Pa,所述缩聚反应的时间为 120min ~ 480min。

一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法

技术领域

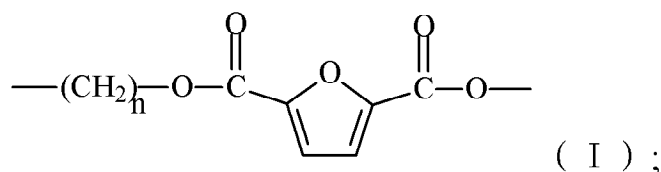
[0001] 本发明涉及聚酯技术领域,尤其涉及一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸二醇酯是一种重要的聚酯,其一般是由对苯二甲酸和二元醇通过缩聚反应而制备的。作为原料之一的对苯二甲酸虽然是产量最大的二元羧酸,但是它也是一类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,以基于可再生资源的原料制备的、性能优异的新型聚酯已经成为研究热点之一。

[0003] 聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯是一类以基于可再生资源的 2,5-呋喃二甲酸为原料制备得到的聚酯,其具有式 (I) 所示的重复单元:

[0004]



[0005] 聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯具有良好的综合性能,应用广泛,可以通过挤压、挤出、注射、成纤和成膜等加工工艺制备成工程塑料、粘合剂、薄膜和泡沫等材料。

[0006] 目前,现有技术公开了聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的多种制备方法,如公开号为 CN101899145A 的中国专利文献公开了一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,该方法首先将摩尔比为 1 : 2 ~ 80 的 2,5-呋喃二甲酸和乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇等脂肪族二元醇混合均匀,加入催化剂盐酸或醋酸锌,升温至 75℃ ~ 110℃ 进行酯化反应,反应 6h ~ 12h 后,继续加入催化剂三氧化二锑或钛酸四丁酯,升温至 140℃ ~ 160℃,在氮气气氛中进行缩聚反应,反应 4h ~ 8h 后,再将反应体系抽真空,继续升温至 180℃ ~ 200℃,反应 4h ~ 12h,制备得到聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯。该方法虽然能够制备得到聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯,但是其操作繁杂、生产周期长,制备效率较低,不适于工业化生产。

发明内容

[0007] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,本发明提供的制备方法操作简便、生产周期短,制备效率较高,适于工业化生产。

[0008] 本发明提供了一种聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇在四价钛化合物催化剂的作用下发生酯化反应,得到酯化产物;

[0010] 将所述酯化产物进行缩聚反应,得到聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯。

[0011] 优选的,所述四价钛化合物催化剂为四价钛化合物 / 纳米二氧化硅负载催化

剂,所述四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂包括表面修饰有有机改性剂的纳米二氧化硅及负载在所述纳米二氧化硅上的四价钛化合物;所述四价钛化合物的通式为 $Ti(C_nH_{2n+1}O)_4$, n 为正整数;所述有机改性剂为含磷酸酯基团的钛酸酯偶联剂。

[0012] 优选的,所述四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂中的四价钛化合物为钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯。

[0013] 优选的,所述酯化产物在磷类化合物的存在下发生缩聚反应。

[0014] 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。

[0015] 优选的,所述四价钛化合物催化剂的质量为所述2,5-呋喃二甲酸和脂肪族二元醇的总质量的0.018%~0.06%。

[0016] 优选的,所述酯化反应的温度为200℃~260℃,所述酯化反应的压力为0.1MPa~0.5MPa,所述酯化反应的时间为60min~180min。

[0017] 优选的,所述脂肪族二元醇为1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或1,8-辛二醇。

[0018] 优选的,所述2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇的摩尔比为1:1.2~1:2.0。

[0019] 优选的,所述缩聚反应的温度为230℃~280℃,所述缩聚反应的压力为10Pa~80Pa,所述缩聚反应的时间为120min~480min。

[0020] 与现有技术相比,本发明以2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇为原料,在四价钛化合物催化剂的催化作用下进行酯化反应,得到的酯化产物继续进行缩聚反应后,得到聚2,5-呋喃二甲酸二醇酯。本发明以四价钛化合物为催化剂,其既可以作为酯化反应的催化剂,又可以作为缩聚反应的催化剂,因此,在后续缩聚反应阶段无需另行加入催化剂,从而简化了操作。另外,所述四价钛化合物催化剂具有较高的催化活性,用于2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇的反应时能够缩短反应时间,提高反应效率,适于工业化生产。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例2得到的聚2,5-呋喃二甲酸丙二醇酯的红外光谱图;

[0022] 图2为本发明实施例2得到的聚2,5-呋喃二甲酸丙二醇酯的核磁共振氢谱图。

具体实施方式

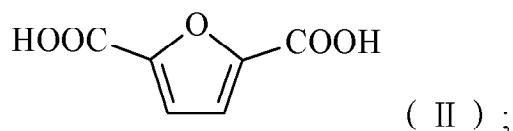
[0023] 本发明提供了一种聚2,5-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇在四价钛化合物催化剂的作用下发生酯化反应,得到酯化产物;

[0025] 将所述酯化产物进行缩聚反应,得到聚2,5-呋喃二甲酸二醇酯。本发明首先将2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇混合均匀,加入四价钛化合物催化剂进行酯化反应,得到酯化产物。

[0026] 本发明以2,5-呋喃二甲酸为原料,所述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 $C_6H_4O_5$,相对分子质量为156.09,具有式(II)所示结构:

[0027]



[0028] 所述 2,5-呋喃二甲酸可以可再生资源为初始原料制备,来源广泛,不会受石油资源减少的影响,如用以下两种方法制备:(1)广泛存在于蜂蜜、水果和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、甜菜和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。

[0029] 本发明对所述 2,5-呋喃二甲酸的来源没有特殊限制,可以为非全生物基的,也可以为全生物基的。

[0030] 本发明以脂肪族二元醇为原料,所述脂肪族二元醇优选为三个以上碳原子的脂肪族二元醇,更优选为 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或 1,8-辛二醇。

[0031] 本发明以四价钛化合物为催化剂,所述催化剂优选为四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂,所述四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂包括表面修饰有有机改性剂的纳米二氧化硅及负载在所述纳米二氧化硅上的四价钛化合物;所述四价钛化合物的通式为 $Ti(C_nH_{2n+1}O)_4$, n 为正整数,所述四价钛化合物优选为钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯,更优选为钛酸四丁酯;所述有机改性剂为含磷酸酯基团的钛酸酯偶联剂,优选为异丙基二甲基丙烯酰基二异辛基焦磷酸基钛酸酯、异丙基三(二异辛基焦磷酸基)钛酸酯、异丙基三(二异辛基磷酸基)钛酸酯、二乙酰基(二异辛基焦磷酸基)钛酸酯、二(二异辛基焦磷酸基)甲基羟乙酸钛酸酯、二(二异辛基磷酸基)钛酸乙二酯、二(二异辛基磷酸基)甲基羟乙酸钛酸酯和二(二异辛基焦磷酸基)钛酸二乙胺二乙酯中的一种或多种。

[0032] 所述含有磷酸酯基团的钛酸酯修饰在纳米二氧化硅表面,能够增加纳米二氧化硅的分散性和稳定性,另外,含有磷酸酯基团的钛酸酯能够通过含磷酸酯基团与钛 IV 化合物的络合作用实现催化剂的固载化,提高钛 IV 化合物的稳定性,防止钛 IV 化合物水解及防止所述催化剂吸湿和团聚。

[0033] 所述四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂优选按照如下方法制备:首先将纳米二氧化硅在真空烘箱中于 $50^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ 的温度下干燥,然后将干燥后的纳米二氧化硅与有机改性剂以及第一有机溶剂混合,搅拌加热反应,待反应结束后,停止加热及搅拌,静置冷却至常温,然后将得到的反应产物分散液旋转蒸发,将旋转蒸发后得到的固体物洗涤和过滤后,得到表面修饰有有机改性剂的纳米二氧化硅,其中,第一有机溶剂优选为 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、甲基叔丁基醚、四氯化碳、二甲亚砜、正己烷、苯、甲苯、丙二醇、乙醇和乙二醇中的一种或多种。

[0034] 将得到的表面修饰有有机改性剂的纳米二氧化硅与四价钛化合物以及第二有机溶剂混合,在 $25^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$ 的温度下进行负载,负载 24h ~ 96h 后,得到上文所述的四价钛化合物/纳米二氧化硅负载催化剂,其中,第二有机溶剂优选为四氢呋喃、二甲亚砜、四氯乙烷、甲苯、环己烷、正己烷、苯和二氧六环中的一种或多种。

[0035] 本发明采用的四价钛化合物催化剂具有较高的催化活性,其既可以作为酯化反应的催化剂,又可以作为缩聚反应的催化剂,使得本发明在进行缩聚反应时无需另行加入催化剂,因此,本发明提供的制备方法操作简便,生产周期短。

[0036] 另外,本发明提供的四价钛化合物催化剂对三个以上碳原子的脂肪族二元醇和 2,5-呋喃二甲酸的反应具有良好的催化效果,能够显著缩短反应时间、提高反应产率。

[0037] 在进行酯化反应时,所述 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇的摩尔比优选为 1 : 1.2 ~ 1 : 2.0,更优选 1 : 1.3 ~ 1 : 1.8,最优选为 1 : 1.5 ~ 1 : 1.7。所述四价钛化合物催化剂的质量优选为所述 2,5-呋喃二甲酸和脂肪族二元醇的总质量的 0.018% ~ 0.06%,更优选为 0.02% ~ 0.05%,最优选为 0.03% ~ 0.04%。

[0038] 在四价钛化合物催化剂的存在下,所述 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇发生酯化反应,生成酯化产物。进行酯化反应时,温度优选为 200℃ ~ 260℃,更优选为 210℃ ~ 250℃,最优选为 220℃ ~ 240℃。所述酯化反应的压力优选为 0.1MPa ~ 0.5MPa,更优选为 0.2MPa ~ 0.4MPa,最优选为 0.25MPa;所述酯化反应的时间优选为 60min ~ 180min,更优选为 100min ~ 170min,最优选为 120min ~ 160min。

[0039] 酯化反应结束后,所述酯化产物继续在四价钛化合物催化剂的催化作用下进行缩聚反应,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯。所述缩聚反应的压力优选为 10Pa ~ 80Pa,更优选为 50Pa ~ 60Pa;本发明优选在 20min ~ 30min 内将压力降至 10Pa ~ 80Pa。所述缩聚反应的温度优选为 230℃ ~ 280℃,更优选为 240℃ ~ 280℃,最优选为 250℃ ~ 270℃;所述缩聚反应的时间优选为 120min ~ 480min,更优选为 180min ~ 480min,最优选为 240min ~ 450min。

[0040] 在本发明中,所述酯化产物优选在磷类化合物的存在下发生缩聚反应。所述磷类化合物能够提高所述催化剂的催化活性和热稳定性,从而缩短反应时间,提高反应产率。所述磷类化合物优选为磷酸三烷基酯、磷酸三苯基酯或磷酸,更优选为磷酸三甲酯。所述磷类化合物的质量优选为 2,5-呋喃二甲酸和脂肪族二元醇的总质量的 0.001% ~ 0.008%,更优选为 0.001% ~ 0.007%,最优选为 0.002% ~ 0.005%。

[0041] 得到聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯后,对其进行红外光谱分析和核磁共振氢谱分析。结果显示,所述聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯具有式 (I) 所示的重复单元。

[0042] 将所述聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯在 25℃ 溶解于质量比为 1 : 1 的苯酚和四氯乙烷混合溶剂中,测定其比浓粘度。结果表明,所述聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的比浓粘度 $\geq 0.2\text{dL/g}$ 。

[0043] 利用 METTLER TOLEDO DSC1 差示扫描量热仪测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,测定条件如下:在氮气保护下,升温速度为 10℃ /min,测定的温度范围为 0℃ ~ 280℃。结果表明,所述聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯的玻璃化转变温度为 28℃ ~ 60℃,熔点为 145℃ ~ 214℃。本发明以四价钛化合物为催化剂,以 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇为原料,通过酯化反应和缩聚反应制备了聚 2,5-呋喃二甲酸二醇酯。所述四价钛化合物催化剂既可以作为酯化反应的催化剂,又可以作为缩聚反应的催化剂,因此,在后续缩聚反应阶段无需另行加入催化剂,从而简化了操作。另外,所述四价钛化合物催化剂具有较高的催化活性,能够显著缩短 2,5-呋喃二甲酸与脂肪族二元醇反应的时间,提高反应效率,使得本发明提供的制备方法更适于工业化生产。

[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-呋喃二甲酸二醇酯的制备方法进行详细描述。

[0045] 实施例 1

[0046] 在反应器中,加入 0.6g 干燥的粒径为 12nm 的二氧化硅、0.03g 异丙基二甲基丙烯酸酯二异辛基焦磷酸基钛酸酯有机改性剂和 200mL 甲苯,通入流量为 0.5L/min 的氮气做保护气体,经超声分散 30min 后,继续搅拌并加热至 80℃进行反应,反应 300min 后,将得到的反应产物分散液旋转蒸发,将旋转蒸发后得到的固体物洗涤和过滤后,得到有机改性剂修饰的纳米二氧化硅;

[0047] 在反应器中,加入 0.5g 所述有机改性剂修饰的纳米二氧化硅、0.15g 钛酸四丁酯和 200mL 甲苯,通入氮气做保护气体,经超声震荡 30min 后,在 25℃下搅拌 48h,停止搅拌及加热,静置冷却至常温,经离心分离、洗涤和干燥后,得到松散粉末状团聚体状的钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载催化剂。

[0048] 实施例 2

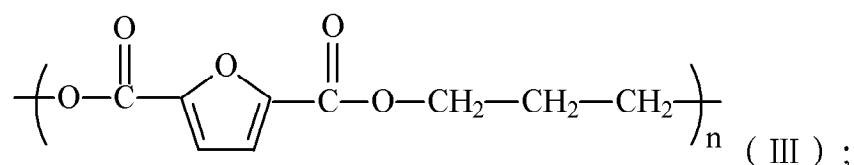
[0049] 将 3mol 2,5- 呋喃二甲酸和 4.8mol 1,3- 丙二醇混合均匀,加入质量为 2,5- 呋喃二甲酸和 1,3- 丙二醇的总质量的 0.018% 的、实施例 1 制备的钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载催化剂,在氮气保护下,在压力为 0.25MPa、温度为 230℃下进行酯化反应,反应 100min 后,得到酯化产物;

[0050] 酯化反应结束后,继续加入质量为 2,5- 呋喃二甲酸和 1,3- 丙二醇的总质量的 0.004% 的磷酸三甲酯,升温至 240℃,在 20min 内将压力降至 50Pa 进行反应,反应 240min 后,得到棕褐色的聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯。

[0051] 对所得棕褐色产物进行红外光谱分析,结果参见图 1,图 1 为本发明实施例 2 得到的聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯的红外光谱图。由图 1 可知,在波数为 1271 cm^{-1} 和 1127 cm^{-1} 出现的峰为 -COOC- 的 C-O 伸缩振动峰,在波数为 1717 cm^{-1} 处出现的峰为 C=O 键伸缩振动峰,在波数为 1222 cm^{-1} 处出现的峰为呋喃环上 -C-O-C- 伸缩振动峰,在波数为 1583 cm^{-1} 、1508 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} 处出现的峰为呋喃环的特征峰,在波数为 2783 cm^{-1} ~ 2906 cm^{-1} 区域出现的峰为 -CH₂ 伸缩振动峰,而波数 3432 cm^{-1} 附近的谱带是由未反应的羟基伸缩振动引起的。综上所述,所得聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯具有式 (III) 所示的重复单元。

[0052] 以氘代三氟醋酸为溶剂对所得聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯进行核磁共振氢谱分析,结果参见图 2,图 2 为本发明实施例 2 得到的聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯的核磁共振氢谱图。由图 2 可知,4.37ppm 化学位移处的峰归属于与氧原子相连的亚甲基上的质子,2.09ppm 化学位移处的峰归属于两端与亚甲基相连的亚甲基上的质子,7.11ppm 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。综上所述,所得聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯具有式 (III) 所示的重复单元:

[0053]



[0054] 测定所述聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯的比浓粘度,其比浓粘度为 0.72dL/g。

[0055] 测定所述聚 2,5- 呋喃二甲酸丙二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,其玻璃化转变温度为 57.8℃,未检测到熔点。

[0056] 实施例 3

[0057] 将 3mol 2,5- 呋喃二甲酸和 4.8mol 1,4- 丁二醇混合均匀,加入质量为 2,5- 呋喃

二甲酸和 1,4-丁二醇的总质量的 0.018%的、实施例 1 制备的钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载催化剂,在氮气保护下,在压力为 0.25MPa、温度为 230℃下进行酯化反应,反应 110min 后,得到酯化产物;

[0058] 酯化反应结束后,继续加入质量为 2,5-呋喃二甲酸和 1,4-丁二醇的总质量的 0.004%的磷酸三甲酯,升温至 240℃,在 20min 内将压力降至 50Pa 进行反应,反应 240min 后,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯。

[0059] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯的比浓粘度,其比浓粘度为 0.28dL/g。

[0060] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,其玻璃化转变温度为 32.1℃,熔点为 168.88℃。

[0061] 实施例 4

[0062] 将 3mol 2,5-呋喃二甲酸和 4.8mol 1,6-己二醇混合均匀,加入质量为 2,5-呋喃二甲酸和 1,6-己二醇的总质量的 0.018%的、实施例 1 制备的钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载催化剂,在氮气保护下,在压力为 0.25MPa、温度为 235℃下进行酯化反应,反应 70min 后,得到酯化产物;

[0063] 酯化反应结束后,继续加入质量为 2,5-呋喃二甲酸和 1,6-己二醇的总质量的 0.004%的磷酸三甲酯,升温至 235℃,在 20min 内将压力降至 50Pa 进行反应,反应 180min 后,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸己二醇酯。

[0064] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸己二醇酯的比浓粘度,其比浓粘度为 0.63dL/g。

[0065] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸己二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,其玻璃化转变温度为 28.08℃,熔点为 148.23℃。

[0066] 实施例 5

[0067] 将 3mol 2,5-呋喃二甲酸和 4.8mol 1,8-辛二醇混合均匀,加入质量为 2,5-呋喃二甲酸和 1,8-辛二醇的总质量的 0.018%的、实施例 1 制备的钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载催化剂,在氮气保护下,在压力为 0.25MPa、温度为 220℃下进行酯化反应,反应 110min 后,得到酯化产物;

[0068] 酯化反应结束后,继续加入质量为 2,5-呋喃二甲酸和 1,8-辛二醇的总质量的 0.004%的磷酸三甲酯,升温至 230℃,在 20min 内将压力降至 50Pa 进行反应,反应 240min 后,得到棕褐色的聚 2,5-呋喃二甲酸辛二醇酯。

[0069] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸辛二醇酯的比浓粘度,其比浓粘度为 0.43dL/g。

[0070] 测定所述聚 2,5-呋喃二甲酸辛二醇酯的玻璃化转变温度和熔点,其玻璃化转变温度为 21.8℃,熔点为 144.0℃。

[0071] 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。

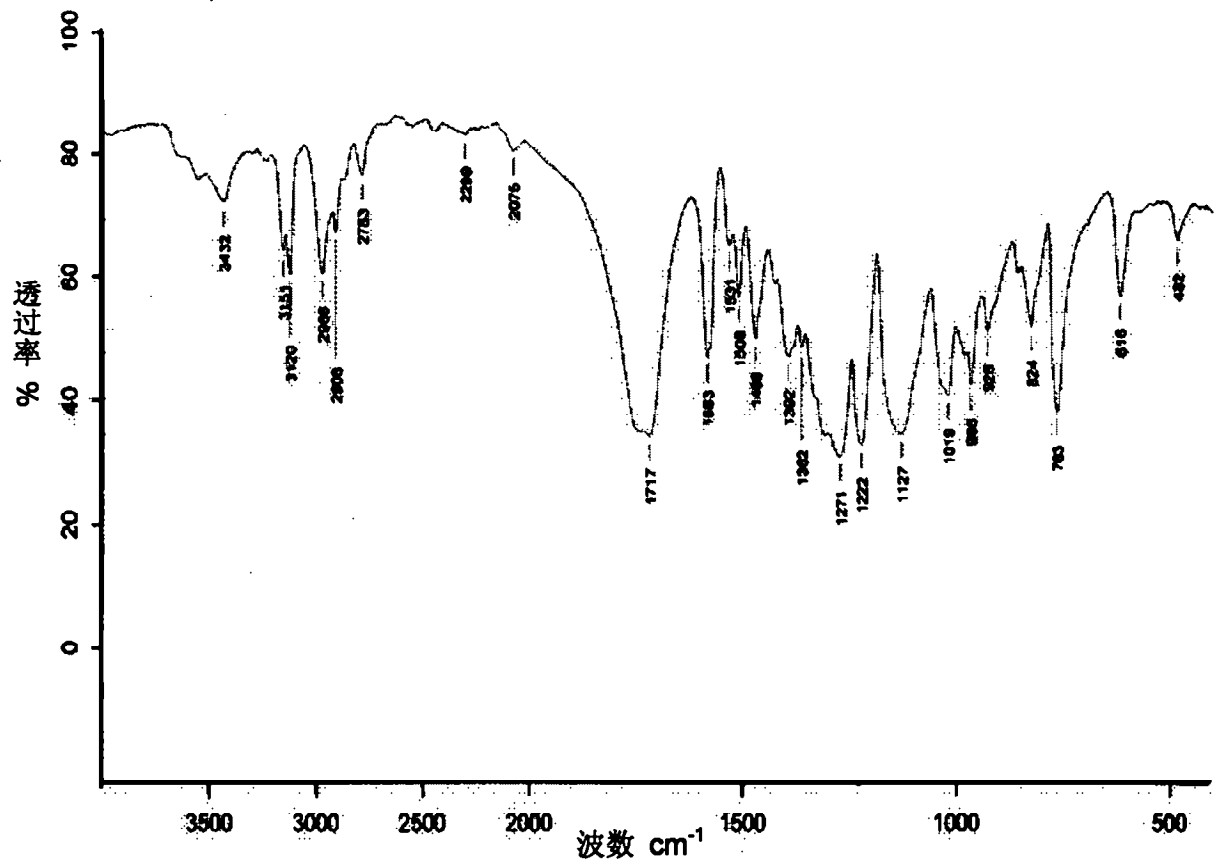


图 1

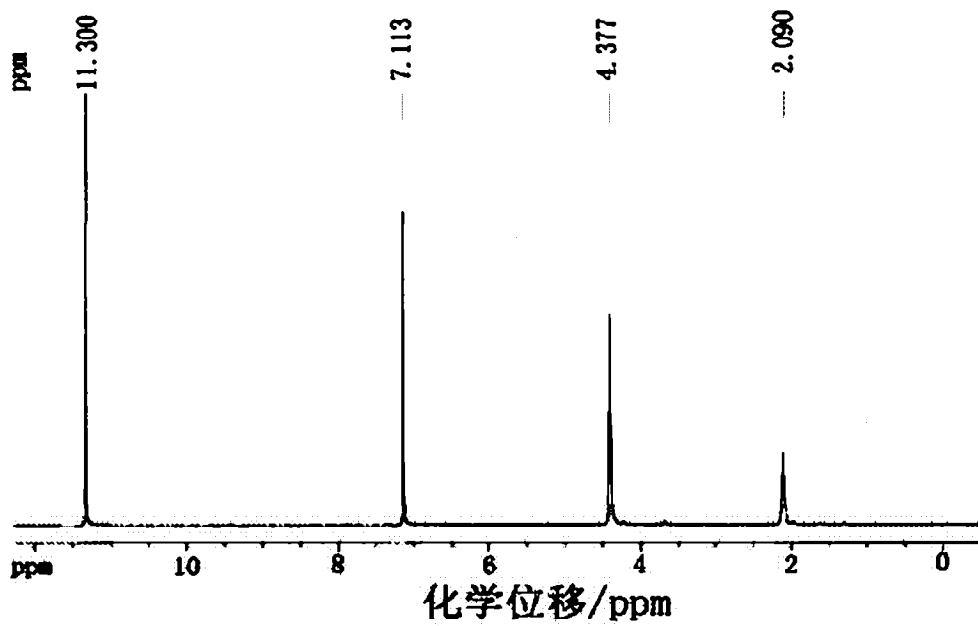


图 2