

新型聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的合成与表征

郑 威 兰建武* 杨 琴 石 坤 古 隆

(四川大学轻纺与食品学院,成都 610065)

摘 要 通过直接酯化法,以 2,5-噻吩二羧酸(TDCA)和乙二醇(EG)为原料,钛酸丁酯为催化剂,合成了新型的聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析(TGA)、电子单纤维强力仪对制得的聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯和纤维进行了测试。研究表明:2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 63.2°C ,熔点为 185.5°C ,起始热分解温度(失重率 2%条件下)为 353.9°C ,主要失重温度为 412°C ,具有良好的热稳定性;2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯纤维的断裂强度最高可达 2.92cN/dtex 。

关键词 2,5-噻吩二羧酸,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯,直接酯化

Synthesis and characterization of novel poly(ethylene 2,5-thiophenedicarboxylate)

Zheng Wei Lan Jianwu Yang Qin Shi Kun Gu Long

(College of Light Industry & Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract Novel poly(ethylene 2,5-thiophenedicarboxylate) was synthesized via direct esterification method based on 2,5-thiophenedicarboxylic acid and ethylene glycol. Tetrabutyl titanate was used as catalyst. The behaviour of polymer and fibers were studied by FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, DSC, TGA and single fiber strength tester. The results of DSC showed that the glass transition temperature (T_g) and the melting temperature (T_m) of polyester were 63.2 and 185.5°C , respectively. The initial thermal decomposition temperature (under a weight loss rate of 2%) was 353.9°C . Moreover, the maximum decomposition temperature was about 412°C , which indicated it also had good thermal stability. The fracture strength of polyester could reach to 2.92cN/dtex as the draw ratio rising.

Key words 2,5-thiophenedicarboxylic acid, poly(ethylene 2,5-thiophenedicarboxylate), direct esterification

近年来,日益减少的石油资源和日益严重的环境问题迫使研究者们不得不寻求可替代的解决方案^[1]。可再生资源的使用对聚酯工业的可持续发展具有重大的意义。如,生物基单体 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)^[2]的应用,成功制得聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)^[3-4]、聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBF)^[5-6]以及其他二元醇相的聚酯^[7]。它们的性能与聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)相当,而且还具有更好的可降解性能。2,5-呋喃二羧酸已被认为是对苯二甲酸的替代品^[8-10]。然而,对于结构相似的 2,5-噻吩二羧酸(TDCA)的研究和报道却不多,尤其是其在聚酯合成方面的研究和报道几乎没有。TDCA 主要用于制备荧光增白剂、高效农业杀菌剂和抗癌药物,以及在金属配合物方面的应用^[11-12]。从结构上分析,

TDCA 的理化性质与 FDCA 和 TPA 相似,而且 TDCA 也可以以糖类为原料合成^[13],即 TDCA 也属于一种可再生资源。因此,对 TDCA 基聚酯的研究具有重要的探索 and 实际指导意义。

本研究以 TDCA 和乙二醇(EG)为原料,通过直接酯化法合成了新型聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯,表征了其结构,并研究了其热性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

TDCA(纯度 $\geq 98\%$),上海笛柏化学品技术有限公司;EG、钛酸丁酯,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

真空干燥箱(DZF-6210 型),上海一恒科技有限公司;电动压片机(DY-20 型),天津天光光学仪器有

作者简介:郑威(1992-),男,硕士,主要研究方向为新型聚合物材料。

联系人:兰建武,教授,主要从事聚合物合成和纤维制备及应用。

限公司;乌氏黏度计(NDJ-1S/4S型),上海衡平仪器仪表厂;单孔熔融纺丝机,实验室自制;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 560型),美国 Nicolet Co 公司;核磁质谱仪(^1H -NMR, Bruker AV-400MHz型),瑞士布鲁克公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC-60A型),日本 Shimadzu 公司;热重分析仪(TGA, TG-60型),日本 Shimadzu 公司;电子单纤强力仪(LLY-06A型),莱州元茂仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的合成

称取 0.25mol TDCA, 0.45mol EG 和钛酸丁酯,加入到 100mL 的三口烧瓶中,在氮气的保护下缓慢升温至 170℃,并不断搅拌,常压反应 2.5h,至出现清晰点和酯化反应产生的水接近理论值,表示酯化反应结束。酯化反应结束后,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)在 200℃ 低真空下继续反应 1h,预缩聚脱去多余的 EG,然后在 225℃, 60Pa 的真空下反应 4h,将反应物倒入冷水中,切粒,110℃ 真空干燥 5h,即制得聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。

1.2.2 聚酯薄膜的制备

将干燥好的聚酯平铺于自制的模具中,采用电动压片机(DY-20型,天津天光光学仪器有限公司)模压温度为 215℃,预热 2min,热压 2min,即制得聚酯薄膜。

1.2.3 聚酯纤维的制备

用自制的单孔熔融纺丝机进行熔融纺丝实验,纺丝孔直径 0.7mm,纺丝温度为 205℃,纺丝速率为 240r/min,然后对初生纤维在 75℃ 下进行热拉伸,拉伸倍数分别为 2、3、4 和 5 倍,拉伸完成后在 75℃ 下热定型 2min,制得的后拉伸处理的纤维用于断裂强度和断裂伸长率的测试。

1.3 样品测试

采用乌氏黏度计(NDJ-1S/4S型,上海衡平仪器仪表厂)对样品的黏度进行测试。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet560型,美国 Nicolet Co 公司)对制得的聚酯薄膜进行测试,扫描范围为 650~4000 cm^{-1} ,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数 20 次。采用核磁质谱仪(^1H -NMR, Bruker AV-400MHz型,瑞士布鲁克公司)对样品进行测试,溶剂为氘代三氟乙酸(TFA-d),四甲基硅烷 TMS 为内标。采用差示扫描量热仪(DSC, DSC-60A型,日本 Shimadzu 公司)对聚酯进行测试,称取 6.2mg 样品置于铝制坩埚内,在 N_2 氛围中,流率为 50mL/min,以

10℃/min 的速率升温至 215℃,测得聚酯升温的 DSC 曲线,在 215℃ 保持 3min,消除热历史,然后再以 10℃/min 的速率降温,测得其降温的 DSC 曲线。采用热重分析仪(TGA, TG-60型,日本 Shimadzu 公司)对样品进行测试,称取 7.9mg 样品置于氧化铝坩埚内,在 N_2 氛围中,流率为 50mL/min,升温速度为 10℃/min,测温范围为 40~600℃,以质量损失 2%对应的温度记为起始分解温度(T_d),以质量损失最快对应的温度记为分解最快温度(T_{dm})。采用电子单纤强力仪(LLY-06A型,莱州元茂仪器有限公司)对样品的力学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 黏数、粘均分子量分析

以 TDCA 和 EG 为原料,钛酸丁酯为催化剂,采用直接酯化的方法成功合成了聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。通过测试得到其特性黏数 $[\eta]$ 为 0.46dL/g,相对应的粘均分子量 M_v 为 25687。结果表明:成功合成了具有较高分子量的聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯^[14]。

2.2 FT-IR 分析

聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,3103 cm^{-1} 是噻吩环上 C—H 键的伸缩振动峰,2961 cm^{-1} 是—CH₂—的伸缩振动峰,1701 cm^{-1} 是 C=O 键的伸缩振动峰,1529 和 1447 cm^{-1} 是噻吩环上 C=C 键的伸缩振动峰,1223 cm^{-1} 是酯羰基上的 C—O 键的伸缩振动峰,1030 cm^{-1} 是噻吩环上 C—S—C 键的伸缩振动峰,873, 834 和 670 cm^{-1} 是噻吩环的弯曲振动峰。结果表明成功合成了聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。

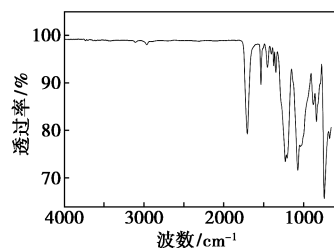


图 1 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 FT-IR 谱图

2.3 ^1H -NMR 分析

聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 ^1H -NMR 谱图见图 2。从图可以看出,各峰的详细归属:11.30 $\times 10^{-6}$ 处的峰归属于溶剂氘代三氟乙酸的质子;7.63 $\times 10^{-6}$ (a) 处的峰归属于噻吩环上的质子;4.55 $\times 10^{-6}$ (b) 处的峰归属于—OCH₂CH₂—的质

子。结果表明以 TDCA 和 EG 为原料通过直接酯化法成功合成了聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。

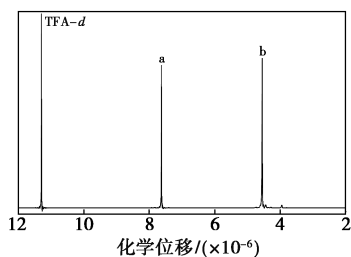


图2 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 ^1H -NMR 谱图

2.4 热性能分析

聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 DSC 曲线见图 3。从图可以看出,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的玻璃化转变温度(T_g)为 63.2°C ,熔点(T_m)为 185.5°C ;从降温 DSC 曲线上,并没有看见明显的结晶放热峰,可能是由于在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率条件下,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的结晶速率很慢所致,表明聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的结晶能力弱^[15],可以在较低温度下加工。

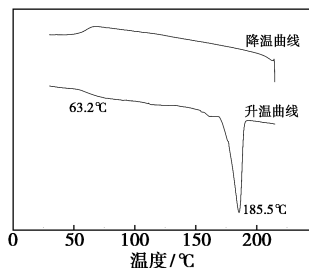


图3 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 DSC 曲线图

聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 TGA 曲线见图 4。从图可以看出,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的起始分解温度(T_d)为 353.9°C ,分解最快时对应温度(T_{dm})为 412°C ,说明聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯具有良好的热稳定性。

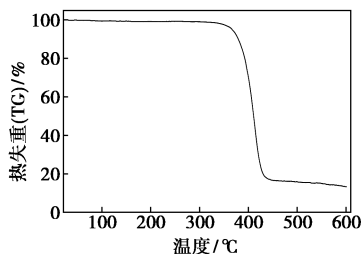


图4 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的 TGA 曲线图

2.5 拉伸力学性能分析

聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯纤维的拉伸力学性能见表 1。从表 1 可知,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯纤维的拉伸倍数为 5 倍时,其断裂强度为

2.92cN/dtex ,而且其纤维的断裂强度随着拉伸倍数的增大而增加,而纤维的断裂伸长率降低。结果表明:拉伸倍数对纤维的力学性能有显著的影响。

表 1 聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯纤维的拉伸力学性能

拉伸倍数/倍	断裂强度/($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂伸长率/%
2	1.28	2438.0
3	1.51	437.7
4	2.19	199.7
5	2.92	80.4

3 结论

(1)通过直接酯化的方法成功合成了新型的具有高分子量的聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯。

(2)聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的玻璃化转变温度为 63.2°C ,熔点为 185.5°C 。研究结果表明:聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的结晶能力弱,可以在相对较低的温度条件下,加工成型具有较高使用温度的产品。

(3)聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的起始分解温度(失重率 2% 条件下)为 353.9°C ,失重温度为 412°C 。研究结果表明:聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯具有较好的热稳定性。

(4)随着拉伸倍数的增大,聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的断裂强度缓慢增加而断裂伸长率降低。研究结果表明:聚 2,5-噻吩二羧酸乙二醇酯的最大的断裂强度达到 2.92cN/dtex 。

参考文献

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuel and biomaterials[J]. Science, 2006, 311 (5760): 484-489.
- [2] 周佳栋,曹飞,余作龙,等.生物基聚酯单体 2,5-呋喃二甲酸的制备及应用研究进展[J].高分子学报,2016(1):1-13.
- [3] Knoop R J I, Vogelzang W, van Haveren J, et al. High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate): critical aspects in synthesis and mechanical property determination[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2013, 51(19): 4191-4199.
- [4] Ma J P, Yu X F, Xu J, et al. Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) [J]. Polymer, 2012, 53 (19): 4145-4151.
- [5] Gomes M, Gandini A, Silvestre A J D, et al. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate)s based on a variety of diols[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2011, 49(17): 3759-3768.

- [6] Ma J P, Pang Y, Wang M, et al. The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(8):3457-3461.
- [7] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, et al. New copolyesters derived from terephthalic and 2,5-furandicarboxylic acids: a step forward in the development of biobased polyesters[J]. Polymer, 2013, 54(2):513-519.
- [8] Mincheva R, Delangre A, Raquez J-M, et al. Biobased polyesters with composition-dependent thermomechanical properties: synthesis and characterization of poly(butylene succinate-co-butylene azelate) [J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3):890-899.
- [9] Zhu J H, Cai J L, Xie W C, et al. Poly(butylene 2,5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: synthesis, physical properties, and crystal structure [J]. Macromolecules, 2013, 46(3):796-804.
- [10] Munoz-Guerra S, Lavilla C, Japu C, et al. ChemInform abstract: renewable terephthalate polyesters from carbohydrate-based bicyclic monomers[J]. Green Chemistry, 2014, 16(4):1716-1739.
- [11] Roux M V, Temprado M, Jimenez P, et al. Thermochemistry of 2,5-thiophenedicarboxylic acid [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2006, 110(45):12477-12483.
- [12] Gong Y, Wang T, Zhang M, et al. Synthesis, structure and property of metal thiophene-2,5-dicarboxylate: novel three-dimensional coordination polymers [J]. Journal of Molecular Structure, 2007, 833:1-7.
- [13] 丁为民, 吴宝华, 赵春山, 等. 噻吩-2,5-二羧酸合成方法的研究[J]. 化学工程师, 2005, 19(2):33-34.
- [14] Li K X, Song X F, Zhang D. Molecular weight evaluation of depolymerized poly(ethylene terephthalate) using intrinsic viscosity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(2):1294-1297.
- [15] 魏家瑞. 热塑性聚酯及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011, 76-80.

收稿日期: 2017-05-19

修稿日期: 2018-06-06

(上接第 179 页)

参考文献

- [1] Tse-Hao Ko, Hsing-Yie Ting, Lin Chunghua, et al. The microstructure of stabilized fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1988, 35(4):863-874.
- [2] Bashir Z. A critical review of the stabilization of polyacrylonitrile[J]. Carbon, 1991, 29(8):1081-1090.
- [3] Fitzer E, Frohs W, Heine M. Optimization of stabilization and carbonization of PAN fibers and structural characterization of the resulting carbon fibers[J]. Carbon, 1986, 24(4):387-95.
- [4] Dalton S, Heatley F, Budd P M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers[J]. Polymer, 1999, 40(20):5531-5543.
- [5] Ko T H, Li C H. The influence of pre-carbonization on the properties of PAN-based carbon fibers developed by two-stage continuous carbonization and air oxidation[J]. Polymer Composites, 1995, 16(3):224-232.
- [6] 薛一萌, 杨晨, 苏华, 等. 聚丙烯腈预氧纤维致密结构的温度时间效应[J]. 北京化工大学学报, 2012, 39(5):59-62.
- [7] 蓝雁. 聚丙烯腈基碳纤维结构型元素高温演变规律的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
- [8] 谢怀玉, 李常清, 杨策宇, 等. PAN 纤维环构化结构形成对温度的依赖性研究[J]. 材料导报, 2011, 6(2):23-26.

收稿日期: 2017-05-23

修稿日期: 2018-05-05

(上接第 182 页)

- [3] He L, Liao X Z, Yang K, et al. Electrochemical characteristics and intercalation mechanism of ZnS/C composite as anode active material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3):1213-1218.
- [4] Tenne R. Advances in the synthesis of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(42):5124-5132.
- [5] Li X L, Li Y D. MoS₂ nanostructures: synthesis and electrochemical Mg²⁺ intercalation [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(37):13893-13900.
- [6] Hwang H, Kim H, Cho J. MoS₂ nanoplates consisting of disordered graphene-like layers for high rate lithium battery anode materials[J]. Nano Letters, 2011, 11(11):4826-4830.
- [7] Du G, Guo Z, Wang S, et al. Superior stability and high capacity of restacked molybdenum disulfide as anode material for lithium ion batteries[J]. Chemical Communications, 2010, 46(7):1106-1108.
- [8] Zhao C, Kong J, Yao X, et al. Thin MoS₂ nanoflakes encapsulated in carbon nanofibers as high-performance anodes for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(9):6392-6398.
- [9] Xie D, Xia X, Wang Y, et al. Nitrogen-doped carbon embedded MoS₂ microspheres as advanced anodes for lithium- and sodium-ion batteries[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(33):11617-11623.
- [10] Ding J, Zhou Y, Li Y, et al. MoS₂ nanosheet assembling superstructure with a three-dimensional ion accessible site: a new class of bifunctional materials for batteries and electrocatalysis[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(7):2074-2080.

收稿日期: 2017-12-22