高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

酸性离子液体的制备及在生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯合成中的催化性能

周　俏，赵园园，郭立颖*，史亚飞，郑荣荣
（沈阳工业大学石油化工学院，辽阳 111003）

摘要　制备了5种酸性离子液体催化剂([DA-2PS][X]$_2$)，利用红外光谱仪、核磁共振波谱仪、紫外光谱仪和热重分析仪对其化学结构、Brønsted酸性和热性能进行了表征与测试. 用其代替传统金属催化剂催化2,5呋喃二甲酸(FDCA)与乙二醇(EG)直接酯化反应合成聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)，讨论了Brønsted酸性强弱对催化性能的影响，其中Brønsted酸性最强的[DA-2PS][HSO$_4$]$_2$催化性能最好. 通过正交实验获得了最佳工艺参数，即催化剂用量为FDCA摩尔数的0.10%，n(EG)∶n(FDCA)=2∶1，酯化温度为210 ℃，缩聚温度为240 ℃，缩聚时间为6 h. 在最佳工艺参数下，FDCA转化率为98.1%，PEF的特性黏度为0.63 dL/g，数均分子量达到25592. PEF的结构表征和热性能测试结果表明，所合成的物质为目标产物，且具有与传统金属催化剂合成的PEF相当的热性能.

关键词　离子液体；直接酯化法；生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯
中图分类号　O631　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20230488

Preparation of Acidic Ionic Liquids and Their Catalytic Performance in Synthesis of Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)

ZHOU Qiao, ZHAO Yuanyuan, GUO Liying*, SHI Yafei, ZHENG Rongrong
(*School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang* 111003, *China*)

Abstract　Five acidic ionic liquid catalysts, [DA-2PS][X]$_2$, were prepared, characterized and tested for their chemical structures, Brønsted acidity and thermal properties using a Fourier transform infrared(FTIR) spectrometer, a nuclear magnetic resonance instrument (^{1}H NMR), an ultraviolet(UV-Vis) spectrosmeter, and a thermal gravimetric analyser(TGA). The acidic ionic liquid catalysts were then used to replace conventional metal catalysts to catalyze the direct esterification of 2,5-furanodicarboxylic acid(FDCA) with ethylene glycol(EG) to poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)(PEF), and the effect of the strength of Brønsted acidity on the catalytic performance was discussed, in which the [DA-2PS][HSO$_4$]$_2$ with the strongest Brønsted acidity had the best catalytic performance. The optimal parameters obtained from orthogonal tests are as follows: the catalyst dosage was 0.10% of the molar number of FDCA, the feeding ratio was n(EG)∶n(FDCA)=2∶1, the esterification temperature was 210 ℃, the polycondensation temperature was 240 ℃, and the polycondensation time was 6 h. Experiments were carried out under the optimal conditions process parameters, and the conversion rate of FDCA was 98.1%, the intrinsic viscosity of PEF was 0.63 dL/g, the number average molecular weight of PEF reached 25592. The structural characterization and

收稿日期：2023-11-28. 网络首发日期：2024-04-02.
联系人简介：郭立颖，女，博士，教授，主要从事离子液体工业催化及生物基高分子材料制备方面的研究. E-mail: lyguo1981@163.com
基金项目：国家自然科学基金(批准号：22278271，52103225)和辽宁省“揭榜挂帅”科技计划项目(批准号：2023JH1/10400062)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22278271, 52103225) and the Liaoning “Jie Bang Gua Shuai” Technology Plan Project, China(No.2023JH1/10400062).

thermal properties of PEF were tested by FTIR, ^{1}H NMR, TGA and differential scanning calorimetry (DSC) analyzer, and the results showed that the synthesized substance is the target product, and it had the comparable thermal properties to those of PEF synthesized by the traditional metal catalysts.

Keywords Ionic liquid; Direct esterification; Biobased poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)

随着石油和煤炭等不可再生资源的短缺以及人们环境保护意识的增强，由可再生生物质制备生物基材料逐渐成为引领科技创新和经济发展的新型产业[1~5]. 其中生物基聚酯，如聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)，主要是由木质纤维素提取出的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)和乙二醇(EG)熔融缩聚而得，被视为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的良好替代品[6,7]. 与PET相比，PEF的单体源自可再生的生物基原料FDCA，而且在热稳定性、抗压强度、机械强度、杨氏模量、拉伸强度等方面与PET高度相似[8,9]，在气体阻隔性方面比PET更具优势[10]. 更重要的是，PEF与PET相比可减少50%以上的二氧化碳排放量[11,12]. PEF的合成方法主要有开环聚合法、溶液缩聚法、酶催化聚合法、熔融固相缩聚法、熔融缩聚直接酯化法和熔融缩聚酯交换法[13~15]. 其中熔融缩聚直接酯化法因具有效率高、耗能少、用时短、过程稳定及产物分子量高等优点而被广泛使用. 合成PEF所用的催化剂主要分为有机金属催化剂、有机碱类催化剂及生物酶类催化剂[16~19]. 有机金属催化剂(包括Sb, Ti, Ge和Sn等)在PEF合成反应中催化效果较好，但毒性大，不能用于食品级PEF生产；有机碱类催化剂制备过程较复杂且在产物中会有残留；而生物酶类催化剂制备得到的产物分子量较低. 因此，开发一种高效的非金属类催化剂用于催化PEF合成反应具有重要意义.

离子液体具有绿色环保、结构可设计、无饱和蒸气压、热稳定性高、导电性强和溶解性好等优点[20,21]，近年来在催化领域展现出较大优势[22~25]. 按照阴阳离子提供的酸碱性的不同，离子液体可分为酸性、中性和碱性. 在聚酯合成方面，酸性离子液体由于酸性可调控且酸强度分布均匀，已被广为使用[26~28]. 徐玥等[29]采用四步法合成了一种新型功能化双核磺酸类咪唑离子液体，用于熔融缩聚法合成聚丁二酸丁二醇酯(PBS)，当催化剂与丁二酸的质量比为1∶40、反应温度为230 ℃、反应时间为5 h时，所合成的PBS的黏均分子量可达到81000. Ma等[30]选择1-丁基-3-甲基咪唑为阳离子，不同种酸根为阴离子，制备出多种酸性离子液体用于催化碳酸二苯酯(DPC)和异山梨醇(ISB)反应合成异山梨醇　型聚碳酸酯(PIC)，研究表明，1-丁基-3-甲基咪唑乳酸盐是最佳催化剂，当酯交换反应时间为5 h、酯交换温度为100 ℃、缩聚温度为240 ℃、缩聚30 min且催化剂用量为ISB摩尔数的0.05%时，可以得到聚合分散指数为1.71，数均分子量为61700的PIC. Qu等[28]使用常规离子液体[C_nMIM]BF_4、[C_nMIM]NTf_2和[C_nMIM]PF_6催化合成PEF，发现[C_nMIM]BF_4催化活性最高，[C_nMIM]BF_4(n=2, 4, 6, 8)的催化活性随咪唑环上取代基烷基链长度的增加而下降，探究出最佳工艺条件是催化剂用量为FDCA摩尔数的0.1%、醇酸摩尔比为2∶1、酯化温度为220 ℃、缩聚温度为250 ℃和缩聚时间为6 h，最终产物分子量比使用传统催化剂合成的PEF更高. 以上研究为酸性离子液体催化合成聚酯提供了重要的研究基础.

本文设计制备了5种具有较高催化活性且绿色环保的非金属酸性离子液体催化剂，并用于催化FDCA和EG直接酯化合成生物基PEF，有望解决传统金属催化剂毒性大的问题. 优化了最佳催化剂下反应的工艺参数，可为生物基PEF的工业化生产提供重要的理论基础和数据支持.

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

2,5-呋喃二甲酸(FDCA，纯度99.5%)，嘉兴瑞源生物技术有限公司；1,3-丙烷磺酸内酯，分析纯，广州宏程生物科技有限公司；浓盐酸，质量分数36%，分析纯，铁岭新兴试剂有限公司；四氯乙烷，分析纯，天津大茂化学试剂厂；三乙烯二胺、六氟磷酸、对硝基苯胺和乙二醇，分析纯，上海麦克林生化科技有限公司；浓硫酸、磷酸和乙酸乙酯，分析纯，天津北辰方正试剂厂；1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、乙酸锰[$(CH_3COO)_2Mn$]、三氧化二锑(Sb_2O_3)、四氟硼酸和苯酚，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；参照文献[31]方法制备氯化1-丁基-3-甲基咪唑([Bmim]Cl)；参照文献[32]方法制

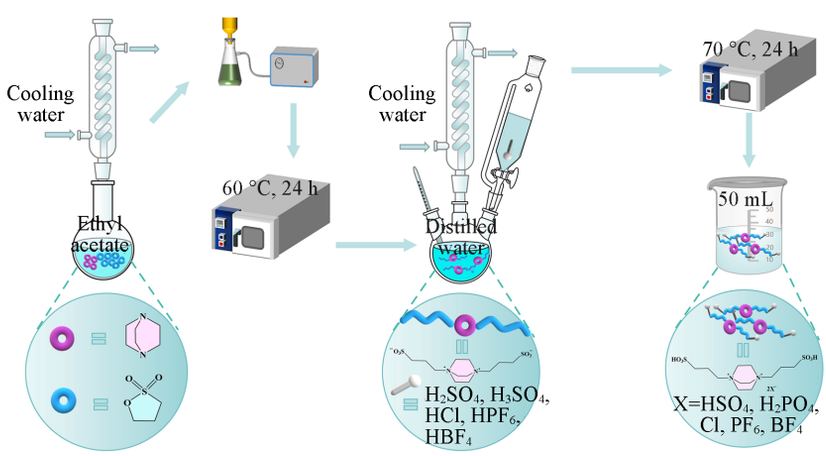
备1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸盐{[HO_3S-$(CH_2)_2$-mim]-HSO_4}；蒸馏水为实验室自制；N_2气(质量分数>99.9%)由辽阳石化公司提供.

TENSOR II型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)，德国布鲁克公司；AVANCE III HD 400型核磁共振波谱仪(^{1}H NMR)，德国布鲁克公司；UV-2600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，日本岛津公司；HCT-4型热重分析仪(TGA)，北京恒久实验设备有限公司；Agilent1260型凝胶渗透色谱仪(GPC)，美国安捷伦科技有限公司；DSC-822e型差示扫描量热分析仪(DSC)，瑞士梅特勒-托利多有限公司；UltiMate3000型高效液相色谱仪(HPLC)，赛默飞世尔科技(中国)有限公司.

1.2 实验过程

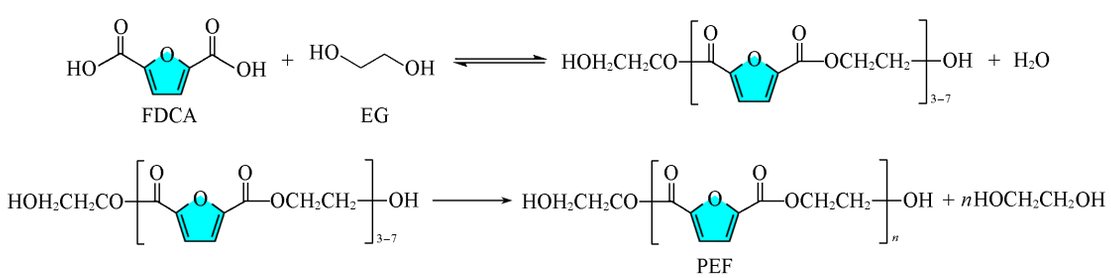
1.2.1 酸性离子液体催化剂的制备 首先，将11.22 g(0.1 mol)三乙烯二胺加入圆底烧瓶中，同时加入100 mL乙酸乙酯作为保护溶剂，在磁力搅拌下缓慢向瓶中加入24.43 g(0.2 mol)1,3-丙烷磺酸内酯，在N_2气保护下于室温搅拌反应48 h. 反应结束后，减压抽滤，将滤饼用乙酸乙酯洗涤5次，旋转蒸发除去残余的乙酸乙酯后于60 ℃下真空干燥24 h，得到白色内鎓盐[DA-2PS].

将3.60 g(0.01 mol)[DA-2PS]加入三口烧瓶中并用少量蒸馏水溶解，将100 mL 0.2 mol/L的酸溶液(HCl，H_2SO_4，H_3PO_4，HPF_6或HBF_4)缓慢滴加到三口烧瓶中，室温下磁力搅拌1 h，再升温至80 ℃，并在N_2气保护下冷凝回流8 h. 反应结束后旋转蒸发除去残余的水分，于70 ℃下真空干燥24 h，分别得到5种酸性离子液体催化剂[DA-2PS][X]$_2$，制备过程如Scheme 1所示.



Scheme 1 Schematic of acidic ionic liquid catalysts preparation

1.2.2 生物基PEF的合成 合成过程分为酯化反应阶段和缩聚反应阶段，如Scheme 2所示. 催化剂选择本文制备的5种酸性离子液体催化剂以及用于对比催化性能的DBU，$(CH_3COO)_2Mn$，Sb_2O_3，[Bmim]Cl和[HO_3S-$(CH_2)_3$-mim]-HSO_4等5种传统催化剂.



Scheme 2 Synthesis of biobased polyesters by direct esterification PEF preparative equation

将46.83 g(0.30 mol)FDCA与29.79 g(0.48 mol)EG加入到装有机械搅拌与减压蒸馏装置的250 mL四口烧瓶中，在N_2气保护下快速加入FDCA摩尔数0.15%的催化剂(0.45 mmol)，随后开启机械搅拌并加热反应体系至60 ℃，持续通N_2气置换出装置中的空气. 然后缓慢升温至190 ℃，继续常压反应，在反应过程中及时分离并收集生成的水. 达到澄清点后继续反应，直至柱顶温度低于80 ℃，即

表明酯化反应结束.

开启抽真空装置，将压强调至−0.1 MPa，升温至240 ℃，缩聚5 h，过程中持续收集生成的乙二醇，停止加热，最后将四口烧瓶中的产物于80 ℃下真空干燥24 h，即得到最终产物生物基PEF.

1.2.3 FDCA转化率的测定 采用高效液相色谱仪，通过外标法[31]测定酯化阶段结束(即达到澄清点)时FDCA的含量，进而计算出酯化阶段FDCA转化率. 将酯化产物溶解于二甲基亚砜中制备1 mg/mL的样品，以FDCA为参照物，测定酯化阶段FDCA转化率. 酯化阶段在澄清点时FDCA的转化率(Con.，%)用下式计算：

$$\mathrm{Con.}=\left(1-\frac{cAD}{1000A_R}\right)\times 100\% \tag{1}$$

式中：c(mg/mL)为待测样品浓度；A为待测样品色谱峰面积；D为稀释倍数；A_R表示参考样品色谱峰面积.

1.2.4 生物基PEF特性黏度的测定 采用0.7~0.8 mm的乌氏黏度计测定生物基PEF的特性黏度. 将0.25 g干燥后的样品加入到50 mL的容量瓶中，加入m(苯酚)∶m(四氯乙烷)=1∶1的混合溶剂，得到浓度为0.5 g/dL的混合溶液，静置12 h使其完全溶解，在(25±0.05) ℃的恒温水槽中测定其流出时间，按下式计算样品的特性黏度([η]，dL/g)：

$$[\eta]=\frac{\sqrt{1+1.4\eta_{sp}}-1}{0.7c} \tag{2}$$

式中：η_{sp}(dL/g)为增比黏度[$\eta_{sp}=\eta_r-1$，$\eta_r=t_1/t_0$，η_r(dL/g)为相对黏度，t_0(s)为溶剂的流出时间，t_1(s)为聚酯溶液的流出时间]；c(g/dL)为溶液浓度，本文中为0.5 g/dL.

通过Mark-Houwink方程[32]即可计算出产物的黏均分子量(M_V)：

$$[\eta]=KM_V^{\alpha} \tag{3}$$

式中：K=1.27×10^{-4}，α=0.86.

2 结果与讨论

2.1 酸性离子液体催化剂的结构

图1(A)和(B)分别为5种酸性离子液体催化剂的FTIR谱图和^{1}H NMR谱图. 图1(A)中，3450 cm^{-1}处的吸收峰归属于磺酸基O—H的伸缩振动，3028 cm^{-1}处的特征峰归属于C—H的反对称伸缩振动，1643 cm^{-1}处的特征峰是由于部分催化剂残留水导致，1476 cm^{-1}处的特征峰归属于C—H的变形振动，1164 cm^{-1}处的特征峰归属于S═O的伸缩振动，1038 cm^{-1}处的特征峰归属于C—N的伸缩振动，847 cm^{-1}处的特征峰则归属于磺酸基中O—S的伸缩振动. 在3610和820 cm^{-1}附近未出现磺酸内酯环的弯曲振动峰，说明原料1,3-丙烷磺酸内酯已经成功开环. 图1(B)中δ 3.77~3.92处的吸收峰归属于三乙烯

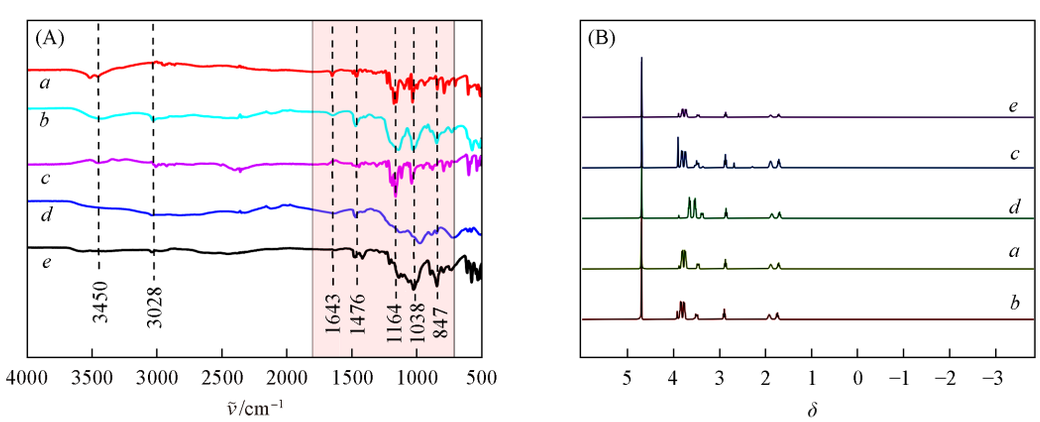


Fig. 1 FTIR(A) and ^{1}H NMR(B) spectra of acidic ionic liquid catalysts

a. [DA-2PS][H_2PO_4]$_2$; *b*. [DA-2PS][HSO_4]$_2$; *c*. [DA-2PS][Cl]$_2$; *d*. [DA-2PS][PF_6]$_2$; *e*. [DA-2PS][BF_4]$_2$.

二胺上的氢，δ 3.51~3.53处的吸收峰归属于链上靠近—SO_3^-的亚甲基中的氢，δ 2.89~2.93处的吸收峰归属于链上中间亚甲基中的氢，δ 1.73~1.95处的吸收峰归属于链上靠近N的亚甲基中的氢．5种离子液体的结构与理论结构一致，因此，结合相关文献可知成功制备了5种酸性离子液体催化剂[33,34].

2.2 酸性离子液体催化剂的Brønsted酸强度

采用Hammett指示剂与紫外-可见吸收光谱联用法测定所制备的5种酸性离子液体催化剂的Brønsted酸强度．Hammett指示剂选择对硝基苯胺（pK_a=0.99），将对硝基苯胺与酸性离子液体配制成溶液，对硝基苯胺的非质子化形式可以通过吸光度降低表现出来．

称取一定质量的对硝基苯胺配制成固定浓度的标准液，之后分别将5种离子液体溶解于对硝基苯胺的水溶液中，通过紫外-可见分光光度计在380 nm处观测指示剂的最大吸光度．

不同离子液体和空白对照组的吸光度曲线如图2所示．根据Hammett方程[式(4)]计算离子液体的酸度函数(H_0)，从而比较Brønsted酸性的强弱[35]，结果列于表1.

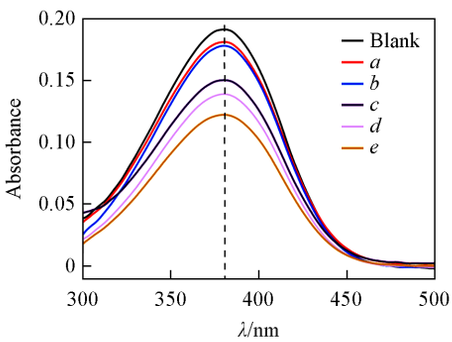


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of *p*-nitroaniline in aqueous solutions of different acidic liquid catalysts

a. [DA-2PS][$Cl]_2$; *b*. [DA-2PS][$BF_4]_2$; *c*. [DA-2PS][$H_2PO_4]_2$; *d*. [DA-2PS][$PF_6]_2$; *e*. [DA-2PS][$HSO_4]_2$.

$$H_0 = pK_a + \lg\frac{[B]}{[BH^+]} \quad (4)$$

式中：pK_a为Hammett指示剂的电解常数；[B](mol/L)为未质子化的对硝基苯胺的浓度；[BH^+](mol/L)为质子化的对硝基苯胺的浓度．

Table 1 Brønsted acid strength of different acidic ionic liquids

Sample	A_{max}	Unprotonated *p*-nitroaniline(%)	Protonated *p*-nitroaniline(%)	H_0
Blank	0.192	100	0	—
[DA-2PS][$Cl]_2$	0.181	94.27	5.73	2.18
[DA-2PS][$BF_4]_2$	0.178	92.71	7.29	2.11
[DA-2PS][$H_2PO_4]_2$	0.147	76.56	23.44	1.51
[DA-2PS][$PF_6]_2$	0.139	72.40	27.60	1.40
[DA-2PS][$HSO_4]_2$	0.122	63.54	36.46	1.24

由表1可知，酸性离子液体的H_0在1.24~2.18之间，相差较多．不同阴离子结构的酸性离子液体Brønsted酸性强弱顺序为：HSO_4^-(1.24)>PF_6^-(1.40)>$H_2PO_4^-$(1.51)> BF_4^-(2.11)>Cl^-(2.18)，这是由于阴离子HSO_4^-可电离出大量的H^+而显示出较强的酸性，而阴离子Cl^-基本不释放H^+，所以酸性相对较弱．

2.3 酸性离子液体催化剂[DA-2PS][$HSO_4]_2$的热性能

图3为Brønsted酸性最强的离子液体催化剂[DA-2PS][$HSO_4]_2$在10 ℃/min升温速率下的TGA曲线．由图3可见，从室温到314 ℃，[DA-2PS][$HSO_4]_2$由于残留水的失去而发生轻微失重；继续加热时，[DA-2PS][$HSO_4]_2$快速失重，这可能是由该酸性离子液体熔化并发生了热分解，离子液体结构发生变化导致；在582 ℃时分解基本完成，此时总失重率为82.9%．整体来看，[DA-2PS][$HSO_4]_2$有较高的热稳定性，完全满足催化合成生物基PEF的温度要求．

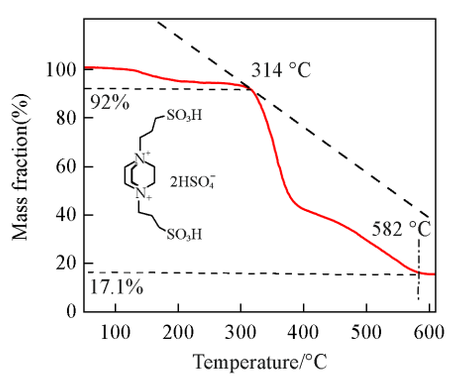


Fig. 3 TGA curve of [DA-2PS][$HSO_4]_2$ ionic liquid catalyst

2.4 催化剂种类对催化性能的影响

采用本文制备的5种酸性离子液体催化剂及5种常规催化剂，催化FDCA与EG的反应来合成生物基PEF，对比研究催化剂种类和酸性对催化性能的影响．具体反应条件和步骤见1.2.2节，考察了不同催化剂对FDCA的转化率、生物基PEF特性黏度和黏均分子量的影响，结果如表2所示．

Table 2 Effects of catalyst types on catalytic performance

Catalyst	Con.(%)	$[\eta]$/(dL·g^{-1})	M_V	Catalyst	Con.(%)	$[\eta]$/(dL·g^{-1})	M_V
——	92.2	0.14	3380	$[DA\text{-}2PS][Cl]_2$	94.8	0.40	11708
DBU	93.4	0.38	11030	$[DA\text{-}2PS][BF_4]_2$	96.1	0.43	12735
$(CH_3COO)_2Mn$	94.6	0.41	12049	$[DA\text{-}2PS][H_2PO_4]_2$	96.5	0.45	13426
Sb_2O_3	95.3	0.42	12391	$[DA\text{-}2PS][PF_6]_2$	97.1	0.47	14122
[Bmim]Cl	92.8	0.29	8055	$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$	97.3	0.48	14473
$[HO_3S\text{-}(CH_2)_3\text{-mim}]\text{-}HSO_4$	95.2	0.40	11708				

由表2可见，没有催化剂时，FDCA转化率达92.2%，PEF特性黏度为0.14 dL/g，表明可以通过酸自催化获得低分子量PEF．同时可以看出，在相同反应条件下，酸性离子液体催化剂的催化效果优于传统催化剂DBU，$(CH_3COO)_2Mn$和Sb_2O_3，也优于普通离子液体催化剂[Bmim]Cl及含有单磺酸基的酸性离子液体催化剂$[HO_3S\text{-}(CH_2)_3\text{-mim}]\text{-}HSO_4$．

比较表2数据可以看出，本文制备的酸性离子液体催化剂含有双磺酸基，催化性能高于含有单磺酸基的酸性离子液体催化剂，说明酸性位点越多，对反应的催化效果越好．同时，阴离子不同的离子液体表现出的催化效果也不相同，不同阴离子对催化效果的影响顺序为$HSO_4^->PF_6^->H_2PO_4^->BF_4^->Cl^-$，这与表1依据Hammett函数得出的Brønsted酸性大小的变化趋势一致，说明对于酸性离子液体催化剂，Brønsted酸性越强，催化活性越高．当以$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$为催化剂时，FDCA转化率达到97.3%，产物PEF的特性黏度达到0.48 dL/g，黏均分子量可以达到14473．

综上所述，本文制备的5种酸性离子液体催化剂的阳离子由于含有双磺酸基，酸性组分浓度高，均表现出优异的催化性能，其中$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$中的阴离子Brønsted酸性最强，因此催化性能最佳．

2.5 工艺参数对催化性能的影响

以$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$为催化剂，先对催化剂用量进行单因素考察，具体反应条件和步骤见1.2.2节．以PEF的特性黏度作为衡量指标，探究最佳的催化剂用量．不同催化剂用量下合成的PEF的特性黏度如图4所示．可见，PEF的特性黏度随催化剂用量先增大后减小，当催化剂用量为FDCA摩尔数的0.10%时，PEF特性黏度达到最大值，为0.50 dL/g，当催化剂用量进一步增加时，PEF的特性黏度又开始逐渐变小，这是因为催化剂用量对PEF合成有双重影响，该反应是可逆反应，催化剂在加速正反应的同时也能催化副反应．因此，在$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$作催化剂时，最佳催化剂用量为FDCA摩尔数的0.10%．

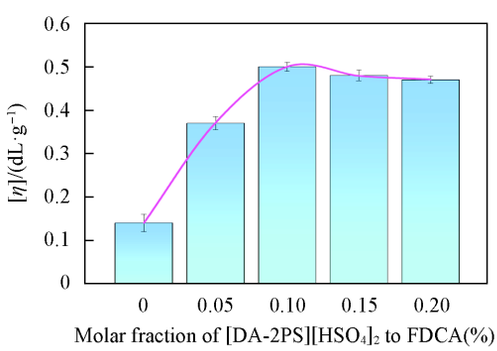


Fig. 4 Effect of catalyst dosage on intrinsic viscosity of PEF

将$[DA\text{-}2PS][HSO_4]_2$作为催化该反应的催化剂，选择最佳用量(FDCA摩尔数的0.10%)，利用$L_9(3^4)$的正交实验考察投料比、酯化反应温度、缩聚反应温度、缩聚反应时间对PEF特性黏度的影响，从而确定最佳催化工艺条件组合．具体因素及水平等级分类见表3，正交实验结果见表4，正交实验效应曲线见图5．

通过正交实验结果分析因变量极差值R，投料比、酯化温度、缩聚反应温度及缩聚反应时间4个因素对FDCA与EG合成生物基聚酯PEF的影响程度为：缩聚时间>缩聚温度>投料比>酯化温度．分析可知，针对PEF特性黏度的最优水平搭配为$A_2B_3C_2D_2$，即投料比$n(EG):n(FDCA)$为2∶1，酯化温度为

Table 3　Factors and levels of ($L_9 3^4$) orthogonal tests

Level	Factor A, n(EG)/n(FDCA)	Factor B, Esterification temperature/℃	Factor C, Polycondensation temperature/℃	Factor D, Polycondensation time/h
1	1.6	190	230	5
2	2.0	200	240	6
3	2.4	210	250	7

Table 4　Effects of different parameters on the catalytic process

Trial number	Factor A, n(EG)/n(FDCA)	Factor B, Esterification temperature/℃	Factor C, Polycondensation temperature/℃	Factor D, Polycondensation time/h	$[\eta]_{PEF}$/(dL·g^{-1})
1	1	1	1	1	0.35
2	1	2	2	2	0.55
3	1	3	3	3	0.41
4	2	1	2	3	0.50
5	2	2	3	1	0.34
6	2	3	1	2	0.58
7	3	1	3	2	0.43
8	3	2	1	3	0.52
9	3	3	2	1	0.44
K_1	1.17	1.28	1.45	1.13	—
K_2	1.42	1.41	1.49	1.56	—
K_3	1.39	1.43	1.18	1.43	—
k_1	0.39	0.43	0.48	0.38	—
k_2	0.47	0.47	0.50	0.52	—
k_3	0.46	0.48	0.39	0.48	—
R	0.08	0.05	0.10	0.14	—

210 ℃，缩聚温度为240 ℃，缩聚时间为6 h为最佳催化工艺条件. PEF特性黏度随着投料比增加呈现先增大后减小的趋势，这是由于该反应为可逆反应，投料比增加会使反应正向移动从而提高反应程度，但EG过多不仅会使催化剂浓度降低，同时会使缩聚反应难以完全进行，因此最佳投料比为n(EG)∶n(FDCA)=2∶1；PEF特性黏度随酯化温度升高逐渐增大，这是由于酯化温度的升高会使反应正向移动，同时有利于提高EG在FDCA中的溶解度，因此最佳酯化温度是210 ℃；PEF特性黏度随缩聚温度升高出现先增大后减小的趋势，这是因为反应开始时缩聚温度越高，反应越充分，但温度过高PEF发生降解，所以最佳缩聚温度是240 ℃；PEF特性黏度随缩聚时间延长先增大后减小，这是由于反应开始时随缩聚时间的延长，反应更充分，但该反应在高真空和长时间高温下会出现猛烈的交联和爬杆现象，不利于反应继续进行，导致PEF特性黏度降低，所以最佳缩聚时间是6 h.

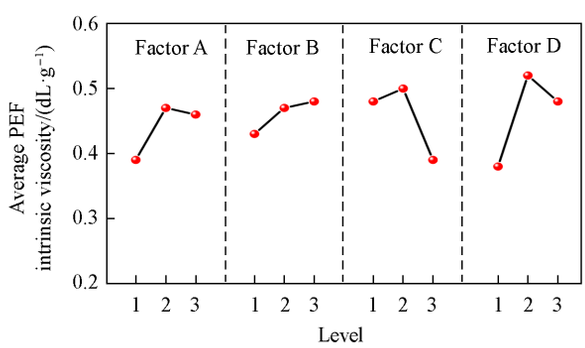


Fig. 5　Effect curves of orthogonal test

通过单因素考察和正交实验结果综合分析可得，以[DA-2PS][HSO_4]$_2$作为催化剂催化FDCA与EG合成PEF的最佳工艺条件为：催化剂用量为FDCA摩尔数的0. 10%，投料比为n(EG)∶n(FDCA)=2∶1，酯化温度为210 ℃，缩聚温度为240 ℃，缩聚时间为6 h. 在最佳的工艺条件下，进行3次平行实验(结果取平均值)，最终FDCA的转化率为98. 1%，PEF的特性黏度为0. 63 dL/g，数均分子量达到25592.

2.6　生物基PEF的结构

图6(A)和(B)分别为生物基PEF的FTIR谱图和^{1}H NMR谱图. 图6(A)中，3126 cm^{-1}处为呋喃环上C—H的伸缩振动峰，2959 cm^{-1}处为—CH_2的伸缩振动峰，1721 cm^{-1}处为C═O的伸缩振动峰，1582和

1495 cm^{-1}处为呋喃环上C═C的伸缩振动峰，1264 cm^{-1}处为C—O伸缩振动峰，1016 cm^{-1}处为呋喃环上C—C的伸缩振动峰，而964，829和760 cm^{-1}处为呋喃环的弯曲振动峰．图6(B)中，δ 7.35处为PEF呋喃环上的质子峰，δ 4.76处为链段中—OCH_2—CH_2—上的质子峰，而δ 4.66和4.14处的2个吸收峰为反应副产物二甘醇中亚甲基上氢的吸收峰．由图6结果可知，所合成产物的特征峰位置均与文献中PEF的特征峰位置吻合，说明了成功合成了生物基PEF[36~38]．

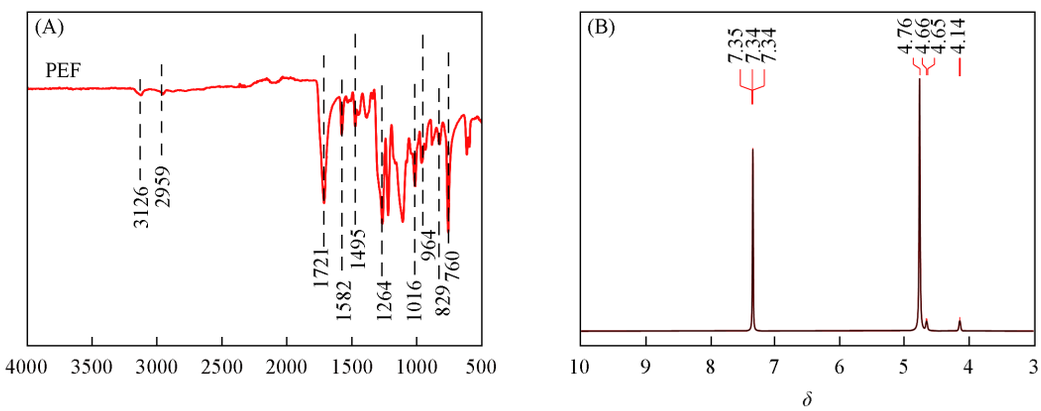


Fig. 6　FTIR(A) and ^{1}H NMR(B) spectra of PEF

2.7　生物基PEF的热性能

图7(A)和(B)分别为生物基PEF的TGA曲线和DSC曲线．由图7(A)可见，PEF具有较高的热稳定性，热失重过程主要分为3个阶段：第一阶段为从室温至371.5 ℃，该阶段的质量变化较小；第二阶段为371.5—418 ℃，此阶段的质量损失显著，为快速分解阶段；第三阶段为继续加热至530 ℃后，在此阶段已无明显质量变化，残余物的质量分数为8.5%．由图7(B)可见，PEF的玻璃化转变温度(T_g)为88.3 ℃，比PET更高，但由于合成的PEF分子量较大，PEF结晶能力下降，基本观察不到熔融峰．对[DA-2PS][HSO_4]$_2$催化合成的PEF和传统金属催化剂催化得到的PEF[17,32,36,39,40]的热性能进行比较，结果(表5)表明，本文合成的PEF与文献中合成的PEF各项数据基本相当．表明采用酸性离子液体催化合成的PEF完全具备新型环保生物基聚酯的性能．

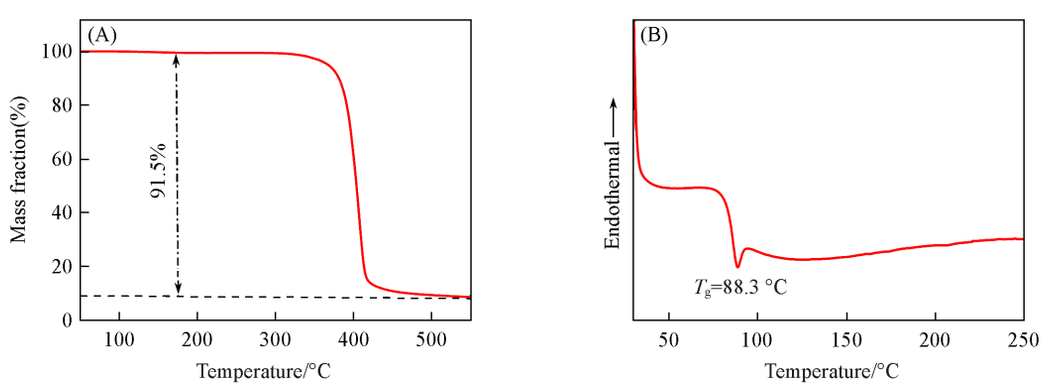


Fig. 7　TGA curve(A) and the secondary heating DSC curve(B) of PEF

Table 5　Thermal properties of PEF reported by some literautures

Synthetic method	Catalyst	$T_{5\%}$/℃	T_{max}/℃	T_g/℃	T_m/℃	Ref.
Transesterification polycondensation method	Ti@Si	376	416	89	213.4	[17]
Esterification polycondensation method	Sb_2O_3	347	386	84.1	—	[32]
Esterification polycondensation method	SnC_2O_4	370	400	84	211	[36]
Esterification polycondensation method	Tetrabutyl titanate	379	400	89	210	[39]
Transesterification polycondensation method	Antimony glycolate	368	407.2	90.7	211.6	[40]
Esterification polycondensation method	[DA-2PS[HSO_4]$_2$	372	418	88.3	—	This paper

3 结　论

采用生物基原料FDCA代替传统石油基原料对苯二甲酸与EG直接酯化合成生物基PEF，设计并制备了5种非金属基酸性离子液体催化剂[DA-2PS][X]$_2$. 利用FTIR，UV-Vis，^{1}H NMR和TGA对催化剂进行表征测试，证明其为目标产物，其中[DA-2PS][HSO_4]$_2$热稳定性优异且酸性最强，催化效果最佳. 在最佳工艺条件，即催化剂[DA-2PS][HSO_4]$_2$用量为FDCA摩尔数的0.10%，投料比n(EG)∶n(FDCA)=2∶1，酯化温度为210 ℃，缩聚温度为240 ℃，缩聚时间为6 h下进行实验，FDCA转化率为98.1%，PEF特性黏度为0.63 dL/g，数均分子量达到25592. 对最佳工艺条件下合成的PEF采用FTIR，^{1}H NMR，TGA和DSC进行表征测试，结果表明合成的物质为目标产物，且与金属类催化剂合成的PEF拥有同样优异的热性能. 本文研究结果可为绿色高效催化合成生物基PEF提供新的研究思路和数据支持.

参　考　文　献

[1] Xia Y. W., Wang G. X., Feng Y. L., Hu Y. X., Zhao G. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(8), 1881—1887(夏艺玮, 王光鑫, 冯玉林, 胡跃鑫, 赵桂艳. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(8), 1881—1887)
[2] Fiorani G., Perosa A., Selva M., *Green Chem.*, **2018**, *20*(2), 288—322
[3] Ochoa-Gomez J. R., Gil-Rio S., Maestro-Madurga B., Gomez-Jimenez-Aberasturi O., *Arab. J. Chem.*, **2019**, *12*(8), 4764—4774
[4] Shen X. L., Wang Z. Q., Wang Q. Y., Liu S. Y., Wang G. Y., *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, *36*(9), 1027—1035
[5] An H. Z., Yang Z. F., Bi K. L., Xu F., Huo F., Li C. H., Fang W. J., Zhang Z. C., Lan X. Y., Zhang S. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, *59*(31), 13948—13955
[6] Garg M., White S. R., Sottos N. R., *Acs Appl. Mater. Inter.*, **2019**, *11*(49), 46226—46232
[7] Laurichesse S., Avérous L., *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, *39*(7), 1266—1290
[8] Hong S., Min K. D., Nam B. U., Park O. O., *Green Chem.*, **2016**, *18*(19), 5142—5150
[9] Sousa A. F., Coelho J. F., Silvestre A. J., *Polymer*, **2016**, 98, 129—135
[10] Jiang M., Liu Q., Zhang Q., Ye C., Zhou G. Y., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2012**, *50*(5), 1026—1036
[11] Burgess S. K., Kriegel R. M., Koros W. J., *Macromolecules*, **2015**, *48*(7), 2184—2193
[12] Knoop R. J., Vogelzang W., van Haveren. J., van Es D. S., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2013**, *51*(19), 4191—4199
[13] Jia Z., Wang J. G., Sun L. Y., Zhu J., Liu X. Q., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, *135*(14), 46076
[14] Wang J. G., Liu X. Q., Jia Z., Liu Y., Sun L. Y, Zhu J., *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2017**, *55*(19), 3298—3307
[15] Poulopoulou N., Kasmi N., Bikiaris D. N., Papageorgiou D. G., Floudas G., Papageorgiou G. Z., *Macromol. Mater. Eng.*, **2018**, *303*(8), 1800153
[16] Lotti N., Munari A., Gigli M., Gazzano M., Tsanaktsis V., Bikiaris D. N., Papageorgiou G. Z., *Polymer*, **2016**, *103*, 288—298
[17] Xie H Z., Wu L. B., Li B. G., Dubois P., *Polymer*, **2018**, *155*, 89—98
[18] Wang X. S., Liu S. Y., Wang Q. Y., Li J. G., Wang G. Y., *Eur. Polym. J.*, **2018**, *109*, 191—197
[19] Martino L., Niknam V., Guigo N., van Berkel J. G., Sbirrazzuoli N., *Rsc. Adv.*, **2016**, *6*(64), 59800—59807
[20] Miao L., Song Z. Y., Zhu D. Z., Li L. C., Gan L. H., Liu M. X., *Energ. Fuel.*, **2021**, *35*(10), 8443—8455
[21] Yan S. R., Han F., Hou Q. N., Zhang S., Ai S. Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, *58*(31), 13804—13818
[22] Sun W., Xu F., Cheng W. G., Sun J., Ning G. Q., Zhang S. J., *Chinese J. Catal.*, **2017**, *38*(5), 908—917
[23] Yang Z. F., Li X., Xu F., Wang W. W., Shi Y. Q., Zhang Z. C., Fang W. J., Liu L., Zhang S. J., *Green Chem.*, **2021**, *23*(1), 447—456
[24] Zhang Z. C., Xu F., He H. Y., Ding W. L., Fang W. J., Sun W., Zhang S. J., *Green Chem.*, **2019**, *21*(14), 3891—3901
[25] Ding Z. X., Liang J. H., Liu Z., Shen J. C., Zhang F., Ren X. Q., Jiang M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *405*), 1029—1036(丁中协, 梁金花, 刘振, 沈节灿, 张峰, 任晓乾, 姜岷. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(5), 1029—1036)
[26] Zhao X. D., Guo L. Y., Xu T. J., Wang H. Y., Zheng R. R., Jiang Z. Z., *New J. Chem.*, **2022**, *46*(33), 15901—15910
[27] Zhao X. D., Guo L. Y., Xu T. J., Zheng R. R., Wang H. Y., *New J. Chem.*, **2022**, *46*(42), 20092—20101
[28] Qu X. L., Jiang M., Wang B., Deng J., Wang R., Zhang Q., Tang J., *Chemsuschem.*, **2019**, *12*(22), 4927—4935
[29] Xu Y., Liang J. H., Ren X. Q., Jiang M., Wei P., Ouyang P. K., *J. Nanjing Tech. University*, **2012**, *34*(2), 48—52(徐玥, 梁金花, 任晓乾, 姜岷, 韦萍, 欧阳平凯. 南京工业大学学报, **2012**, *34*(2), 48—52)
[30] Ma C., Xu F., Cheng W. C., Tan X., Su Q., Zhang S. J., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, *6*(2), 2684—2693
[31] Chen M. Q., Yang Z. L., Zhang W. T., Cao W. W., *J. Anhui University of Science and Technology (Natural Science)*, **2014**, *34*(2), 1—4(陈明强, 杨忠连, 张文涛, 曹巍巍. 安徽理工大学学报(自然科学版), **2014**, *34*(2), 1—4)
[32] Shi K. Y., Guo L. Y., Zheng R. R., Wang H. Y., Chen Y. M., *Catal. Lett*, **2022**, *152*(4), 1182—1193
[33] Qu X. L., *Study on Synthesis and Chemical Recovery of Poly (ethylene glycol 2, 5-furanadecarboxylate) Catalyzed by Ionic Liquid*, Jilin

University, Changchun, **2021**(曲小玲. 离子液体催化合成聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其化学回收的研究, 长春: 吉林大学, **2021**)

[34] Wang J. G., *Synthesis and Properties of 2,5-Furandicarboxylic Acid and Its Bio-based Aromatic Polyesters*, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Ningbo, **2018**(王静刚. 基于2,5-呋喃二甲酸的生物基芳香聚酯合成与共聚改性研究, 宁波: 中国科学院大学宁波材料技术与工程研究所, **2018**)

[35] Hui Y. H., Wang H., Liu F. S., Song X. Y., *Petrochemical Technology*, **2021**, *50*(2), 123—129(惠燕华, 王辉, 刘福胜, 宋修艳. 石油化工, **2021**, *50*(2), 123—129)

[36] Li C., *Synthesis of SO_3H-functionalized Acidic Ionic Liquids and Its Application in Biomass Conversion*, Heilongjiang University, Harbin, **2022**(李超. 磺酸功能化离子液体的合成及其在生物质转化中应用, 哈尔滨: 黑龙江大学, **2022**)

[37] Liu X. M., Liu M., Guo X. W., Zhou J. X., *Catal. Commun.*, **2008**, *9*(1), 1—7

[38] Jiang M., Liu Q., Li Y., Zhang Q., Zhou G. Y., *Acta Polymerica Sinica*, **2013**, (1), 24—29(姜敏, 刘茜, 李洋, 张强, 周光远. 高分子学报, **2013**, (1), 24—29)

[39] Wu J. P., Xie H. Z., Wu L. B., Li B. G., Dubois P., *RSC Adv.*, **2016**, *6*(103), 101578—101586

[40] Xie H. Z., *The Synthesis and Structure - peoperties of High Performance Random and Multiblock Copolymers Based on Biobased Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)*, Zhejiang University, Hangzhou, **2019**(谢鸿洲. 基于生物基聚呋喃二甲酸乙二醇酯的高性能无规和多嵌段共聚物的合成与结构-性能, 杭州: 浙江大学, **2019**)

[41] Cao X. Y., Tao L., Zhu D. Z., Xiao R., *J. Donghua University(Natural Science)*, **2016**, (6), 775—781, 815(曹小玉, 陶磊, 朱德振, 肖茹. 东华大学学报(自然科学版), **2016**, (6), 775—781, 815)

[42] Zhang W. Y., Ji P., Wang Y., Wang C. S., Wang H. P., *China Synthetic Fiber Industry*, **2019**, (5), 12—18(张婉迎, 吉鹏, 王宇, 王朝生, 王华平. 合成纤维工业, **2019**, (5), 12—18)

(Ed.: W, K, M)