

# 酰氯化法提纯 2,6-萘二甲酸的研究

徐仿海<sup>1,2</sup>, 乔 迁<sup>3</sup>, 刘丽莉<sup>3</sup>

(1. 延安职业技术学院化学工程系, 陕西延安 716000; 2. 长春工业大学化学工程学院, 吉林长春 130012; 3. 温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325027)

**摘 要:** 采用酰氯化-重结晶-水解-酸析的方法实现了对 2,6-萘二甲酸的纯化, 提纯产物结构通过红外光谱、核磁谱图确定其为 2,6-萘二甲酸, 并通过对提纯产物酸值的测定, 确定提纯后的 2,6-萘二甲酸纯度达到 99.73%, 达到聚合级要求. 该方法反应条件温和, 操作简单, 比较适用于工业化生产.

**关键词:** 2,6-萘二甲酸; 酰氯化; 提纯

**中图分类号:** O643.624 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-0375(2007)05-0011-04

2,6-萘二甲酸 (2,6-Naphthalene dicarboxylic acid, 简称 2,6-NDCA) 是制备各种聚酯、聚氨酯、聚酰胺的重要单体. 由 2,6-NDCA 制备得到的聚萘二甲酸乙二醇酯 (简称 PEN) 是聚酯家族中的一个新品种, 与常用的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (简称 PET) 相比, 在化学结构上的区别在于其聚酯分子链上由刚性更大的萘环替代了苯环, 这使其具有独特的物理机械性能、耐热性能、光学性能、气体阻隔性、电学性能<sup>[1]</sup>、化学稳定性及形成液晶的能力<sup>[2]</sup>.

2,6-NDCA 也可用于合成高分子液晶聚合物, 由萘二甲酸和对苯二酚形成的聚酯 LCP 中, 以 2,6-NDCA 为原料合成的 LCP 具有更好的耐热性和可加工性<sup>[2]</sup>. 2,6-NDCA 在聚酰胺中也得到了广泛的应用, 以 2,6-NDCA 为主体制备的系列聚芳酰胺具有良好的力学性能, 可用于制备高强度的聚酰胺纤维. 此外, 2,6-NDCA 还可用于制备环氧树脂等.

目前 2,6-NDCA 的合成主要有三类方法<sup>[3]</sup>: Henkel 法; 羧基转移法; 2,6-二烷基萘合成及氧化法. 无论采用哪一种工艺合成的 2,6-NDCA, 都含有不同程度的杂质, 所含杂质主要是其同系物、异构体、催化剂杂质以及反应过程的部分开环副产物<sup>[4]</sup>. 这些杂质的存在, 会严重影响后续合成产品如聚酯、液晶材料、聚酰胺、环氧树脂等的性能<sup>[5]</sup>. 而其纯度主要受同分异构体的影响, 同分异构体的存在严重影响聚合物的各种性能. 由于各异构体的物理、化学性质十分相似, 并且 2,6-NDCA 不溶不熔, 所以很难通过物理方法使其达到聚合级的纯度. 文献专利报道 2,6-NDCA 的纯化方法较多<sup>[6]</sup>, 归纳起来主要有碱-酸法、重结晶法、酯化-水解法、催化氢化法等. 本文采用酰氯化-水解法实现了对 Henkel 异构化法制备的 2,6-NDCA 粗品的实验室化学方法的提纯, 纯度达到聚合级要求.

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及器材

收稿日期: 2007-01-08

作者简介: 徐仿海(1973-), 男, 黑龙江依兰人, 讲师, 硕士研究生, 研究方向: 高分子材料的开发和回收利用

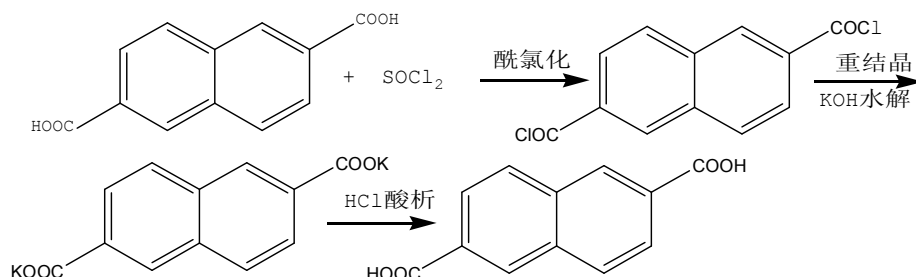
药品：二甲苯、吡啶、二甲基甲酰胺、盐酸、氢氧化钾均为分析纯，氯化亚砷为化学纯，2,6-NDCA 粗品为实验室自制。

仪器：四口烧瓶、回流冷凝管、抽滤漏斗、抽滤瓶、温度计等常用仪器，DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、HH-1 型恒温水浴锅、通气密封机械搅拌桨（南开大学）、EQUINOX55 红外光谱仪（Bruker 公司）、AVANCE-300MHz 核磁共振仪（Bruker 公司）、SHZ-D (III) 循环水式真空泵等。

### 1.2 2,6-萘二甲酸的提纯

#### 1.2.1 提纯化学反应过程

将实验室自制的 2,6-NDCA 粗产品转化为高纯度的精制品，所经历的化学反应过程如下：



该提纯方法主要是利用萘二甲酰氯异构体物理性能的差异而达到 2,6-NDCA 与其异构体和单酸的分离。在上述发生的三步化学反应中，尽管其它异构体和单酸同样参与反应，但第一步的反应产物酰氯，因其在萘环的取代位置不同，具有不同的熔点和溶解性。因此通过对 2,6-萘二甲酰氯在二甲苯中的重结晶达到除去其它异构体和单酸的目的，且经过水解酸析处理，不会改变其取代位置。

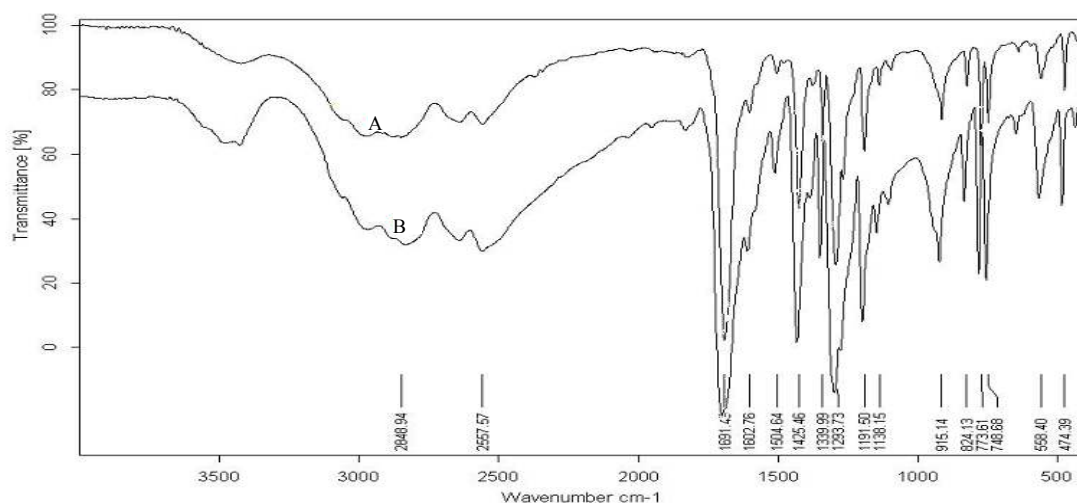
#### 1.2.2 提纯实验操作过程

在四口瓶中加人 20mL 二甲苯、两滴 N,N-二甲基甲酰胺（或者吡啶）以及实验室 Henkel 法制备的 2,6-NDCA 粗品 8.64g，将其置于水浴锅中，在 90℃ 下搅拌使 2,6-NDCA 完全溶解，氮气吹扫 2 分钟。然后体系温度控制在 79℃ 以下，搅拌下在 1 小时内缓慢滴加 4.76g 氯化亚砷，其中氯化亚砷与 2,6-NDCA 的摩尔比为 1.1:1，回流至反应物变为棕褐色透明液以及酸性气体收集器的导气管无气体放出为止，升温到 90℃，再继续反应 1 小时后，降温至 5℃，产物在二甲苯中重结晶，过滤、干燥，得到黄白色针状晶体 2,6-萘二甲酰氯 7.5g。将上述针状晶体用 25% 的氢氧化钾溶液进行水解并回流至透明褐色液体，用活性炭脱色，过滤。滤液用去离子水稀释，然后用 1 mol·L<sup>-1</sup> 的盐酸酸析至 pH 值为 2-3，析出白色物质即为 2,6-NDCA，经过滤、水洗、烘干，得精制 2,6-NDCA 3.46 克。

## 2 结果分析

### 2.1 提纯产物的红外光谱分析

图 1 为提纯后的 2,6-NDCA 与美国 Amoco 公司标准样品 2,6-NDCA 的红外谱图，由谱图可知，在 2848.94cm<sup>-1</sup> 附近存在缔合 O-H 的伸缩振动宽峰，是由于分子间的氢键缔合形成了二聚体；在 2557.67 cm<sup>-1</sup> 附近存在羧酸的典型两个肩式吸收带，来源于 C-O 的伸缩振动和 O-H 的变形振动的和频以及 C-O 伸缩的倍频；羰基的振动吸收峰在 1691.43 cm<sup>-1</sup>，与文献报道红外谱图相同。

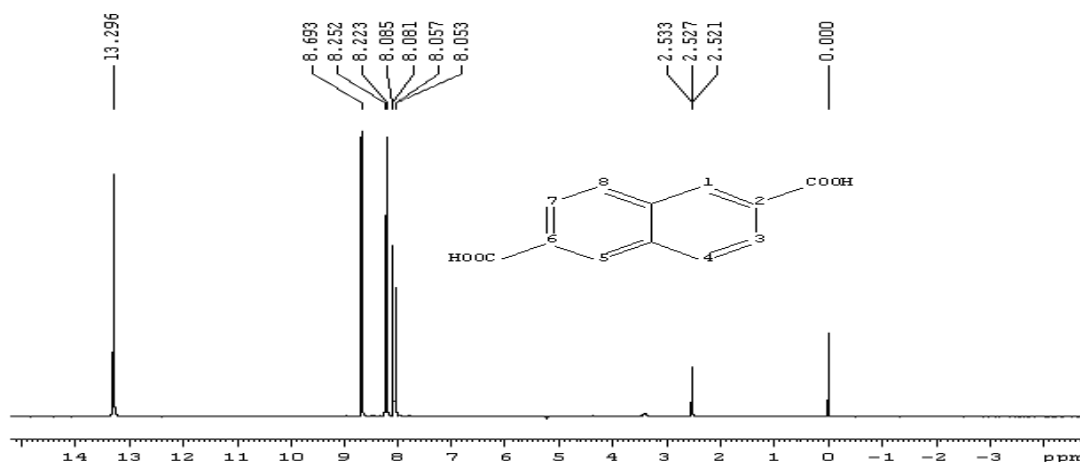


A. 美国 Amoco 公司标准 2,6-NDCA 红外光谱; B. 提纯后的 2,6-NDCA 红外光谱

图 1 红外光谱图

## 2.2 提纯产物的 $^1\text{H}$ NMR 谱图分析

图 4 是 2,6-NDCA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 图中只有 3 种不同化学位移的氢原子, 含有的氢个数均为 2, 为萘环上的 6 个氢原子. 容易判断化学位移  $\delta 8.693$  处的质子信号为 H1 和 H5, 而  $\delta 8.223 \sim \delta 8.252$  和  $\delta 8.053 \sim \delta 8.085$  处的双峰质子信号分别为 H3、H7、H4、H8. 核磁谱图的信息与 2,6-NDCA 的结构相符, 证明提纯产物为 2,6-NDCA, 达到了与杂质及异构体产物的分离.

图 2 提纯 2,6-NDCA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

## 2.3 提纯产物酸值的测定

酸值的测定按文献[7]中所介绍的方法. KOH 溶液用邻苯二甲酸氢钾标定, 酚酞为指示剂, 标定后的浓度为  $0.09458 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 待测定的 2,6-NDCA 在红外灯下烘干 4 小时后, 准确称取  $0.1500 \text{ g}$  溶于  $10 \text{ mL}$  吡啶中, 以酚酞为指示剂滴定到颜色变红, 记录此时所消耗 KOH 溶液的体积. 测定三份, 取其平均值  $V$ , 酸值的计算公式为:  $A = 5.3069 \times V / m$ . 式中  $A$  为酸值,  $V$  为 KOH 体积、 $m$  为 2,6-NDCA 的质量. 精制后的 2,6-NDCA 的酸值测定值为  $517.6 \text{ (mgKOH}\cdot\text{g}^{-1})$ , 其理论值为  $518.9 \text{ (mgKOH}\cdot\text{g}^{-1})$ . 因此精制所得 2,6-NDCA 的纯度相当于 99.73%.

### 3 结 论

实验室由 Henkel 异构化法制备的 2,6-NDCA 粗品经酰氯化并在二甲苯溶液中重结晶,脱除了异构体和单酸等杂质,再经氢氧化钾水解、盐酸酸析,获得 2,6-NDCA 精制品,通过红外光谱、核磁谱图分析,证实了提纯产物为 2,6-NDCA. 并通过酸值的测定计算出 2,6-NDCA 的纯度,提纯产物纯度达到聚合级要求. 该提纯法与高压法或超临界法相比,设备简单,操作方便,对 Henkel 异构化法和羧基转移法制备的 2,6-NDCA 粗品的提纯尤其适用,便于实现工业化生产.

#### 参考文献

- [1] Lillwitz L D. Production of Dimethyl 2,6-Naphthalene dicarboxylate: precursor of polyethylenenaphthalene [J]. Appl Catal A, 2001, 221: 3373-3380.
- [2] Yang C P, Hsiao S H, Lin Y S. Synthesis and properties of polyamides and copoly-amides based on 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid [J]. Polym Sci, 1994, 51(12): 2063-2072.
- [3] 叶启亮, 郭世卓, 曹发海, 等. 2,6-二甲基萘制备工艺进展[J]. 精细石油化工, 2002, (5): 41-44.
- [4] Kitayama M. Method for refining 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid [P]. US, 0261518, 2005-11-27.
- [5] Chen C P, Chang T C. Studies on Thermotropic Liquid Crystalline Polymers. XVI. Synthesis and Properties of Fully Aromatic Polyamide-esters with Naphthalene Structures [J]. Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996, 34(14): 2857-865.
- [6] Cosmo 石油公司. Purifying 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid [P]. JP, 6279355, 1994-12-29.
- [7] 华平, 沙兆林, 李建华. 从污泥废料中提纯PTA和DOPT的制备[J]. 南通工学院学报(自然科学版), 2004, 3(3): 42-44.

## Study on Purification of 2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid by Chlorization

XU Fanghai<sup>1,2</sup>, QIAO Qian<sup>3</sup>, LIU Lili<sup>3</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Yanan Poly-Technique College, Yanan, China 716000;  
2. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun,  
China 130012; 3. School of Chemistry and Materials Engineering,  
Wenzhou University, Wenzhou, China 325027)

**Abstract:** In this article, 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid was purified by the method of Chlorization-recrystallization-hydrolyticaction-acidout; structure of product was analyzed through the FT-IR spectrum and <sup>1</sup>H NMR. The product was ascertained as 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid. Purity of product was confirmed by the measure of acid number of product, which meets the requirement of polymerization. Its reaction conditions were moderate and its operation was simple, so it was suitable for use in industrial production.

**Key words:** 2,6-Naphthalene dicarboxylic acid; Chlorization ; Purification

(编辑: 王一芳)