

低分子量聚四氢呋喃二苯甲酸酯的合成及其应用

李纲¹, 张洋洋², 钱俊峰^{2*}, 何明阳², 陈群²

(1. 中石化长城能源化工(宁夏)有限公司, 宁夏银川 750409;

2. 常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:以 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [$n(\text{TiO}_2) : n(\text{SiO}_2) = 90 : 10$] 为催化剂, 催化合成了低分子量聚四氢呋喃二苯甲酸酯 (PTMGDB)。采用单因素法进行条件筛选, 借助响应面分析法建立连续变量曲面模型, 优化反应工艺并预测最佳反应工艺条件为: 反应时间为 4 h、反应温度为 202℃、催化剂质量分数为 0.319% (占酸醇总质量)、 $n(\text{苯甲酸}) : n(\text{聚四氢呋喃}) = 2.077 : 1$ 。预测的转化率为 99.96%, 实验重复 3 次, 酯化率高达 99.91%, 相对误差为 0.05%, 并通过 FT-IR、GPC 对产品结构进行表征。结果表明, 该模型能成功预测酯化反应结果。加入 10% PTMGDB 增塑后, PVA 水凝胶熔点从 183.5℃ 降低至 116.9℃, 热稳定性提高; 拉伸强度由 77.9 MPa 降至 38.4 MPa; 熔体流动速率由 0.005 g/min 升至 4.28 g/min。因此, 低分子量 PTMGDB 可提高 PVA 热稳定性、力学性能及熔体流动性, 可解决 PVA 难以热塑性加工的难题。

关键词: 低分子量聚四氢呋喃二苯甲酸酯; 酯化反应; 响应面分析; PVA 增塑

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0198-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.042

Synthesis and application of low molecular weight polytetrahydrofuran dibenzoate

LI Gang¹, ZHANG Yang-yang², QIAN Jun-feng^{2*}, HE Ming-yang², CHEN Qun²

(1. Sinopec Great Wall Energy and Chemical (Ningxia) Co., Ltd., Yinchuan 750409, China;

2. College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Low molecular weight polytetrahydrofuran dibenzoate (PTMGDB) is synthesized by using $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ [$n(\text{TiO}_2) : n(\text{SiO}_2) = 90 : 10$] as catalyst. The esterification process is optimized by adopting single factor method for condition screening and establishing a continuous variable surface model through response surface methodology. The predicted optimum reaction process conditions are determined as follows: reaction spends 4 h, reaction temperature is set at 202℃, catalyst dosage is 0.319% of total mass of acid and alcohol, and $n(\text{benzoic acid}) : n(\text{polytetrahydrofuran}) = 2.077 : 1$. Conversion rate is predicted to be 99.96%. The esterification rate is as high as 99.91% with a relative error of 0.05% in three repeated experiments. It is indicated that the established model can successfully predict the results of this esterification reaction. What's more, the structure of PTMGDB product is characterized by FT-IR and GPC. After being plasticized by adding 10% PTMGDB, the melting point of PVA hydrogel membrane is lowered from 183.5℃ to 116.9℃, its tensile strength declines from 77.9 MPa to 38.4 MPa, and its melt flow rate increases from 0.005 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ to 4.28 $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$. Therefore, it is verified that low molecular weight PTMGDB can help PVA improve thermal stability, mechanical properties and melt fluidity, thus overcoming the difficult in the thermoplastic processing of PVA.

Key words: low molecular weight PTMGDB; esterification reaction; response surface methodology; plasticization of PVA

聚四氢呋喃 (polytetrahydrofuran, PTMEG) 的分子式为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, 主要由单体四氢呋喃 (THF) 经阳离子催化开环聚合而得, 拥有 250、650、1 000、1 400、1 800、2 000 等数十种相对分子质量。其主要用于聚氨酯和弹性纤维的合成, 国内外主要使用数均分子质量为 600~2 000 的产品^[1-2], 而低分子量 PTMEG (分子质量为 250) 在国内外应用市场仍为空白, 常被用作废料进行处理。因此除提升 PTMEG 工业生产技术降低进出口依赖

外^[3-5], 还应大力开发低分子量 PTMEG 下游产品, 拓宽产品销路及方向^[6]。

下游产品中的低分子量聚四氢呋喃二苯甲酸酯 (polytetrahydrofuran dibenzoate, PTMGDB) 的性能及应用鲜有报道, 但与其结构相似的二甘醇二苯甲酸酯 (DEDB) 具有相容性好、毒性低、热稳定性好、挥发性低等特点^[7]。国外食品、医药等部门将 DEDB 作为可接触食品包装材料的增塑剂, 广泛应用于胶黏剂、聚氨酯、油墨及涂料等领域^[8]。

收稿日期: 2019-12-01; 修回日期: 2020-02-04

作者简介: 李纲 (1984-), 男, 工学学士, 工程师, 研究方向为 BDO 与 PTMEG 的生产及应用, ligang.nxn@sinocpc.com; 钱俊峰 (1980-), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为工业催化及化工分离, 通讯联系人, qianjunfeng@cczu.edu.cn。

PTMGDB 常由直接酯化法合成,工业上常用传统催化剂硫酸合成 DEDB,但存在腐蚀性强、副产物多、不可回收、产品提纯困难等缺点^[9]。目前酯化反应多采用固体超强酸^[10]、离子液体^[11]、杂多酸^[12]、离子交换树脂^[13]等催化剂。

聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 是一种极少见的水溶性高分子,具有耐化学腐蚀性、耐磨性、透明性好、印刷性能优异等特点^[14-15],被广泛应用于薄膜、纤维、粘结剂等行业^[16-17]。但 PVA 因结晶度高,其熔融温度与分解温度相近,导致 PVA 难以进行热塑性加工,限制了其应用。

笔者通过钛硅共沉淀催化剂,以低分子质量聚四氢呋喃 (PTMEG) 和苯甲酸 (benzoic acid, BA) 为原料,采用单因素法对条件进行筛选,运用 Design-Expert 试验设计软件进行响应面分析,设计、分析、优化反应工艺条件,高效合成低分子质量聚四氢呋喃二苯甲酸酯增塑剂,并将其应用于 PVA 增塑,考察其热稳定性能、力学性能及熔体流变性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PROTÉGÉ 460 型傅里叶变换红外光谱分析仪,美国 Nicolet 公司生产;凝胶色谱仪 (GPC),美国 Waters 公司生产;DSC8000 型差示扫描量热仪,德国耐驰公司生产;哈克 process 11 微型双螺杆挤出机,德国赛默飞世尔公司生产;WDT300 电子万能试验机,深圳市凯强利试验仪器有限公司生产。

钛酸异丙酯,质量分数为 95%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;正硅酸乙酯、苯甲酸,AR,上海凌峰化学试剂有限公司生产;低分子质量聚四氢呋喃、聚乙烯醇 (PVA-1799),工业级,中石化宁夏能源化工有限公司生产。

1.2 催化剂制备

快速称量一定量的钛酸异丙酯及正硅酸乙酯溶于 100 mL 无水乙醇中 (溶液 A);将少量蒸馏水与 100 mL 无水乙醇混合 (溶液 B)。首先将 A 引入四口烧瓶中,20℃ 水浴加热、搅拌,在 90 min 内滴完溶液 B,在 35℃ 老化温度下混合搅拌 1 h,过滤出残余物并用蒸馏水洗涤 2 遍,无水乙醇洗涤 1 遍,产物经 70℃ 鼓风干燥,得到 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 [n(\text{TiO}_2):n(\text{SiO}_2) = 90:10]$ 的催化剂。

1.3 PTMGDB 合成与精制

将酸醇摩尔比为 2.0~2.2:1 的 PTMEG 与 BA

于四口烧瓶中,搅拌均匀后加入占醇酸总质量 0.05%~0.5% 的钛硅催化剂及 10% 的甲苯带水剂,在 180~210℃ 下回流反应 0.5~6 h,反应结束后回收催化剂,得到粗产品 PTMGDB。

随后将粗产品 PTMGDB 用过量质量分数为 2% 的碳酸氢钠溶液进行碱洗,多次水洗分层,至水相为中性,再于 80℃ 减压蒸馏至无水蒸出,活性炭脱色,过滤后得到无色透明的低分子质量 PTMGDB。

工艺性能用酯化率进行评价,计算式为:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{OH}_2/\text{OH}_1) \times 100\% \quad (1)$$

其中: OH_1 和 OH_2 分别为反应前后总羟值, mg (KOH)/g。具体羟值检测方法参照文献^[18],酸值计算方法依据 GB 1668—2008。

1.4 实验设计

1.4.1 单因素实验设计

结合绿色、安全、经济等因素,分别对反应时间、投料比、催化剂质量分数、反应温度进行单因素考察,得到适宜的反应工艺条件。

1.4.2 响应面分析优化实验设计

以单因素反应工艺条件为参考,利用 Design-Expert 11 软件进行响应面分析,Box-Behnken 设计试验构建连续变量的曲面模型,对酸醇摩尔比、反应温度及催化剂质量分数三因素水平及其交互作用进行评价与优化,进而得到最佳工艺条件。响应面试验因素及水平如表 1 所示。

表 1 响应面试验因素及水平

因素	水平		
	-1	0	1
酸醇摩尔比	2.0	2.1	2.2
催化剂质量分数/%	0.1	0.3	0.5
反应温度/℃	190	200	210

1.5 聚乙烯醇 (PVA) 水凝膜的制备

采用湿法挤出吹塑法,将 PVA、等量蒸馏水及 10% (占 PVA 质量) 的 PTMGDB 混合均匀,室温溶胀 12 h,再经双螺杆挤出机熔融挤出、过滤脱泡后于 85℃ 吹塑成膜。

2 结果与分析

2.1 单因素反应工艺考察

2.1.1 反应时间的影响

在酸醇摩尔比为 2.0:1、反应温度为 200℃、催化剂质量分数为 0.1% 和甲苯带水剂质量分数为

10% (占醇酸总质量)、搅拌速度为 300 r/min 条件下,考察反应时间对酯化率的影响,结果如图 1 所示。前人研究已发现^[19-21],控制反应速率的外扩散只有在搅拌速度极小或混合黏度极大时才会发生,故采用 300 r/min 的转速。从图 1 中可以看出,反应 4 h 后,转化率随时间的波动幅度较小,且加热时间增加,能源消耗增多,产品颜色加深,影响产品质量,从经济效益综合考虑,选择反应时间为 4 h。

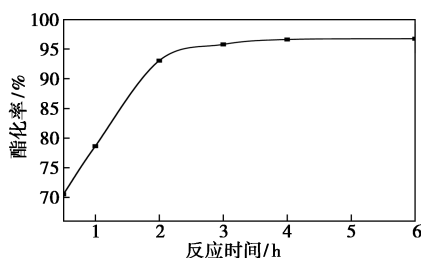


图 1 反应时间对酯化率的影响

2.1.2 酸醇摩尔比的影响

在转速为 300 r/min、反应时间为 4 h、反应温度为 200℃、催化剂质量分数为 0.1% 和甲苯带水剂质量分数为 10% (占醇酸总质量) 条件下,考察酸醇摩尔比对酯化反应的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着酸醇摩尔比的增加,转化率不断升高,当酸醇摩尔比为 2.1:1 时,PTMGDB 转化率为 98.56%,继续增加苯甲酸质量,转化率变化不大,而且废酸对产品的碱洗、水洗造成负担,因此,选择酸醇摩尔比为 2.1:1。

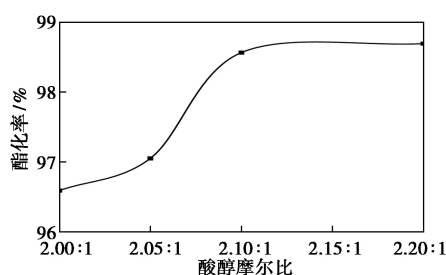


图 2 酸醇摩尔比对酯化率的影响

2.1.3 催化剂质量分数的影响

在搅拌速度为 300 r/min、反应时间为 4 h、酸醇摩尔比为 2.1:1、反应温度为 200℃、甲苯带水剂质量分数为 10% (占醇酸总质量) 条件下,考察催化剂质量分数对酯化率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着催化剂质量分数的增加,转化率升高。催化剂质量分数为 0.3% 时,曲线趋于平衡,此时 PTMGDB 转化率为 99.45%。考虑到经济成本等因素,选择催化剂质量分数为 0.3%。

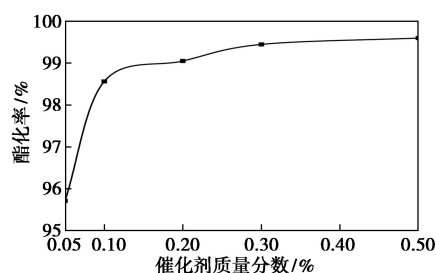


图 3 催化剂质量分数对酯化率的影响

2.1.4 反应温度的影响

在搅拌速度为 300 r/min、反应时间为 4 h、酸醇摩尔比为 2.1:1、催化剂质量分数 0.3% 及甲苯带水剂质量分数为 10% (占醇酸总质量) 条件下,考察反应温度对酯化率的影响,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,酯化率随着反应温度增加而增加,但在 200℃ 后,增加效果并不明显。而且随着温度升高,产品色泽加深,产品质量下降,耗能增加,从安全经济等角度考虑,选择反应温度为 200℃。

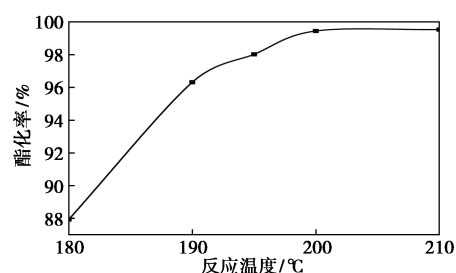


图 4 反应温度对酯化率的影响

2.2 响应面分析优化工艺条件考察

2.2.1 回归模型建立与显著性检验

采用 Box-Behnken 法设计的实验如表 2 所示,同时对表 2 中的数据进行处理及回归分析,结果如表 3 所示。

表 2 Box-Behnken 试验采集表

序号	A	B	C	酯化率/%
1	-1	-1	0	96.59
2	1	-1	0	98.97
3	-1	1	0	96.85
4	1	1	0	99.62
5	-1	0	-1	93.24
6	1	0	-1	96.49
7	-1	0	1	97.08
8	1	0	1	99.66
9	0	-1	-1	90.08
10	0	1	-1	98.24

续表

序号	A	B	C	酯化率/%
11	0	-1	1	99.36
12	0	1	1	99.93
13	0	0	0	99.45
14	0	0	0	99.95
15	0	0	0	99.95
16	0	0	0	99.47

对表 2 中的实验数据进行处理并建立二次回归模型,由于失拟项显著,此模型不可以用,需要通过增加 A^2B 、 A^2C 交互项来调整模型。从表 3 中可以看出,调整后的模型 $p=0.0001 < 0.01$,响应面回归模型为极显著水平;加之失拟项的 $p=0.4580 > 0.05$,不显著,回归模型调整后的相关系数 $R^2=0.9903$,表明模型对实验点的拟合度达到 99.03%,实验误差小,故认为模型可用。 F 值越大,影响越显著,故三因素对酯化率的影响大小为:温度>催化剂质量分数>酸醇摩尔比。分析模型回归方程系数 $p < 0.0500$,表明模型项显著,此时, A 、 B 、 C 、 BC 、 A^2 、 B^2 、 C^2 、 A^2B 、 A^2C 项非常显著,而 $p > 0.1000$ 表示模型项不显著,但因为 AB 、 AC 为支撑的层状结构,故不可舍弃此模型项,故转化率回归方程的响应面编码方程为:

$$y = 0.997 + 0.014A + 0.022B + 0.027C + 0.001AB - 0.002AC - 0.019BC - 0.010A^2 - 0.007B^2 - 0.021C^2 - 0.020A^2B - 0.010A^2C \quad (2)$$

表 3 拟合回归方程分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	p 值	显著性
模型	0.0115	11	0.0010	139.98	0.0001	显著
投料比(A)	0.0015	1	0.0015	202.21	0.0001	
催化剂用量(B)	0.0019	1	0.0019	255.66	<0.0001	
温度(C)	0.0030	1	0.0030	403.69	<0.0001	
AB	3.802E-06	1	3.802E-06	0.5102	0.5145	
AC	0.0000	1	0.0000	1.51	0.2871	
BC	0.0014	1	0.0014	193.25	0.0002	
A ²	0.0004	1	0.0004	52.74	0.0019	
B ²	0.0002	1	0.0002	26.77	0.0066	
C ²	0.0018	1	0.0018	235.85	0.0001	
A ² B	0.0008	1	0.0008	102.57	0.0005	
A ² C	0.0002	1	0.0002	26.30	0.0068	
残差	0.0000	4	7.452E-06			

失拟项	5.780E-06	1	5.780E-06	0.7216	0.4580	不显著
净误差	0.0000	3	8.010E-06			
总和	0.0115	15				

2.2.2 响应面分析

响应曲面可直观得出酸醇摩尔比(A)、催化剂质量分数(B)和反应温度(C)之间交互作用对酯化反应的影响,等高线为圆形则交互作用不显著,呈椭圆形或马鞍形则交互作用显著^[22]。各因素交互作用对酯化率影响的响应面及等高线如图 5 所示。由图 5 可以看出,AB 的交互的等高线呈马鞍形,AC 和 BC 的交互的等高线呈椭圆形,但 AC 较偏向于圆,表明 AB、BC 相互作用较显著,AC 交互强度较弱。结果表明,反应温度对酯化反应影响较大,催化剂的质量分数次之,酸醇摩尔比影响最小,这些均与方差分析结果一致。

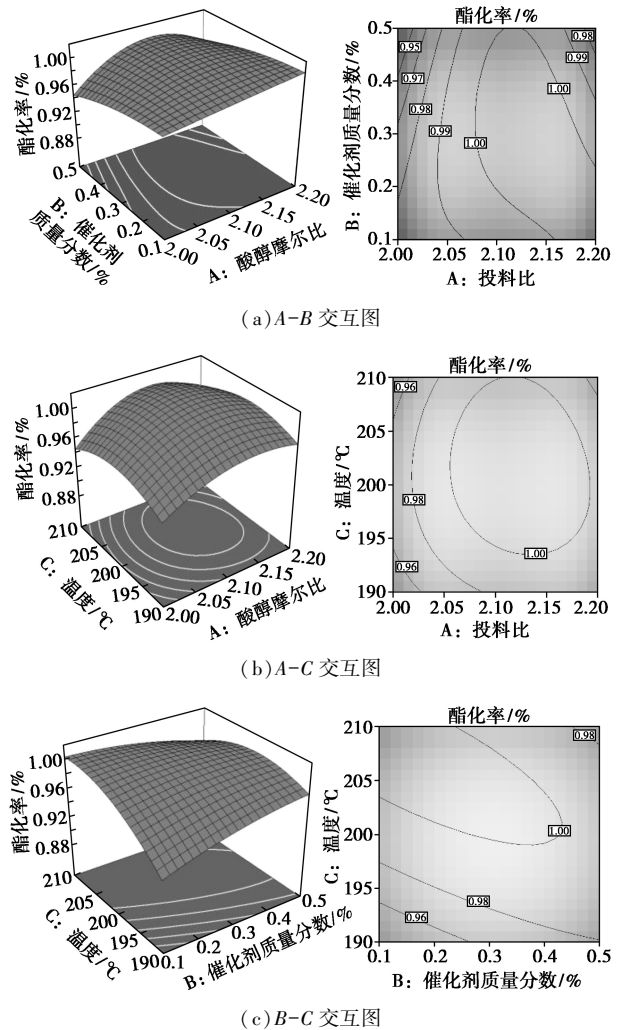


图 5 各因素交互作用对酯化率影响的响应面及等高线图

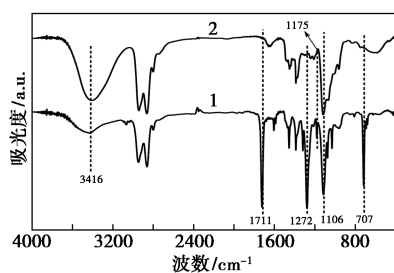
2.2.3 优化与验证

利用 Design-Expert 11 软件建立的回归模型,得到最佳工艺条件:反应温度为 202℃、催化剂质量分数为 0.319% (占酸醇总质量)、酸醇摩尔比为 2.077:1,反应时间为 4 h。预测酯化率为 99.96%,重复试验 3 次验证实验的准确性,得到平均酯化率达 99.91%,相对误差为 0.05%,表明该模型能很好地预测该酯化反应工艺。

2.3 PTMGDB 产品结构表征

由 GPC 分析得到该增塑剂数均分子质量 $M_n = 486 \text{ g/mol}$,多分散性 $PDI = 1.27$,表明 PTMGDB 分子质量分布很窄,分散均一,而且低分子质量聚四氢呋喃通过端基分析法测得分子质量为 270 g/mol,由此可知,酯化反应过程中,没有大规模发生分子间及分子内脱水。

对低分子质量 PTMGDB 的结构进行红外光谱分析,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,3416 cm^{-1} 左右的宽峰为形成氢键缔合状态的 OH 吸收峰,1106 cm^{-1} 为 C—O—C 的伸缩振动吸收峰,1711 cm^{-1} 为酯羰基的伸缩振动吸收峰,并在 1272 cm^{-1} 有 C—O—C 的不对称伸缩振动强吸收峰及 1175 cm^{-1} 处的对称伸缩振动,说明有酯类结构物质生成,707 cm^{-1} 左右为苯环单取代强吸收峰,说明产品与目标产物 PTMGDB 吻合。



1—PTMGDB; 2—PTMEG

图 6 PTMGDB 红外光谱图

2.4 PTMGDB 在 PVA 水凝膜中的应用

2.4.1 PVA 水凝膜性能考察

对不同质量分数 PTMGDB 增塑后 PVA 水凝膜的力学性能、熔体流变性进行考察,结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出,拉伸强度随 PTMGDB 质量分数的增加而降低,这是因为 PTMGDB 结构中含有的酯基、醚键等亲水性基团,破坏了 PVA 分子间氢键,塑性随分子间作用力降低而降低,进而拉伸强度降低,具有较好增塑效果。熔体流变速率(MFR)是测

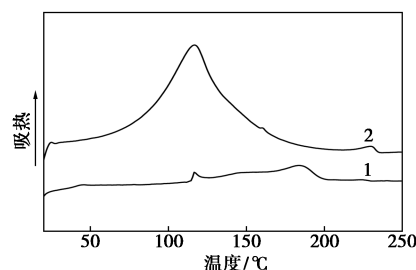
表 4 增塑剂 PTMGDB 对 PVA 性能的影响

组分	拉伸强度/MPa	MFR/(g·min ⁻¹)
PVA	77.9	0.005
PVA/5% PTMGDB	56.8	2.30
PVA/8% PTMGDB	52.7	2.65
PVA/10% PTMGDB	38.4	4.28

定加工过程中流动的难易程度,熔体流动性越大,10 min 内挤出的 PVA 熔体越多,流动性越好,这是因为加入小分子增塑剂,使得 PVA 分子间距离增加,分子间相对运动更容易,使得 PTMGDB 增塑 PVA 的熔体流动性增加,便于成型工艺的操作。

2.4.2 PTMGDB 应用于 PVA 的 DSC 分析

纯 PVA 与加入 10% (占 PVA 总质量) PTMGDB 的 PVA 水凝膜的 DSC 分析结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,加入增塑剂后产品的熔融峰向低温偏移,熔点从 183.5℃ 降至 116.9℃,熔融区间变宽,这更有利于热塑性加工。这是因为 PTMGDB 中的亲水基团与 PVA 链上羟基形成氢键,提高了分子链活动力,使得 PVA 熔融峰宽度变大,熔融温度降低。因此,PTMGDB 可以改善 PVA 热塑加工的问题。



1—PVA; 2—PVA+10% PTMGDB

图 7 增塑 PVA 的 DSC 图

3 总结

以低分子质量聚四氢呋喃和苯甲酸为原料,用 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2 [n(\text{TiO}_2) : n(\text{SiO}_2) = 90 : 10]$ 催化合成低分子质量聚四氢呋喃二苯甲酸酯(PTMGDB),进行单因素工艺及响应面分析,并对产品结构及应用性能进行表征,得出以下结论:

(1) 通过单因素法及响应面分析法对酯化工艺的考察,得出各因素对酯化率的影响程度为:温度 > 催化剂质量分数 > 酸醇摩尔比,各因素之间均具有交互作用,确定适宜工艺条件为:反应时间为 4 h、反应温度为 202℃、催化剂质量分数为 0.319% (占酸

醇总质量)、 $n(\text{BA}):n(\text{PTMEG})=2.077:1$, 预测转化率为 99.96%, 实验重复 3 次, 平均酯化率达 99.91%, 相对误差为 0.05%, 该模型能很好地预测酯化反应。

(2) PVA 水凝膜的拉伸强度降低, 增塑效果优于水的增塑; 熔体流动性快速增加, 加工流动性好, 便于产品成型; 根据 DSC 表征, 增塑后的 PVA 水凝膜的熔点降低, 熔融区间宽度变大, 热稳定性提高, 故低分子质量 PTMGDB 增塑 PVA 可提高其力学性能、热稳定性及熔体流动性, 有望解决 PVA 难以热塑性加工的难题。此外, 新型低分子质量 PTMGDB 增塑应用领域值得进一步深入研究。

参考文献

- [1] 钱文斌. 四氢呋喃和聚四氢呋喃生产技术进展[J]. 精细化工原料及中间体, 2008, (3): 34-37.
- [2] 魏玖明, 索志超, 邢顺范. 国内聚四氢呋喃生产应用及市场前景[J]. 辽宁化工, 2015, 44(11): 1336-1338.
- [3] 白庚辛. 聚四氢呋喃生产技术的发展及对我国研究开发现状的思考[J]. 现代化工, 2005, 25(1): 13-17.
- [4] 王桂莲. 聚四氢呋喃的生产方法及国内外技术发展[J]. 内蒙古石油化工, 2013, (3): 120-121.
- [5] 李相元. 聚四氢呋喃的生产方法与技术发展的研究[J]. 化工管理, 2018, (3): 184-185.
- [6] 程亮, 李健达, 马骏, 等. 聚四氢呋喃的生产工艺及发展建议[J]. 广州化工, 2018, 46(19): 114-115.
- [7] 倪潇, 曹震, 陶昌明, 等. 固定化酸性离子液体催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. 现代化工, 2017, 37(12): 101-105.
- [8] 杨涛. 二甘醇二苯甲酸酯性能及应用[J]. 塑料助剂, 2013, (4): 55-57.
- [9] 陈慕华, 陈燕青, 陈思, 等. 活性炭负载钛酸四丁酯催化合成二甘醇二苯甲酸酯[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1201-1204.
- [10] 邹家涛. 酯化反应催化剂的应用研究进展[J]. 中国化工贸易, 2013, 5(12): 249-249.
- [11] 郑爱华, 李为民, 任庆功, 等. 固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化合成十二烷二酸二异辛酯[J]. 现代化工, 2014, 34(4): 99-102.
- [12] Miao J, Wan H, Guan G. Synthesis of immobilized Brønsted acidic ionic liquid on silica gel as heterogeneous catalyst for esterification[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(5): 353-356.
- [13] Jagadeeshbabu P E, Sandesh K, Saidutta M B. Kinetics of esterification of acetic acid with methanol in the presence of ion exchange resin catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(12): 7155-7160.
- [14] 张玉霞. 可生物降解聚合物及其纳米复合材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2017: 279-281.
- [15] 仇春华, 杨凤林, 王文君, 等. 聚乙烯醇改性无纺布的制备及表征[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2008, 27(2): 318-320.
- [16] 崔小明. 国内外聚乙烯醇的市场现状及发展前景[J]. 上海化工, 2011, 36(4): 34-39.
- [17] 王永贵, 林承成, 张曾, 等. 高强耐水木薯淀粉/PVA 木材胶黏剂的合成与性能[J]. 现代化工, 2019, 39(4): 81-84.
- [18] 王家琴, 姜林. 三羟复酯及聚醚中羟基的测定[J]. 合成润滑材料, 1995, (4): 13-17.
- [19] Chakrabarti A, Sharma M M. Cationic ion exchange resins as catalyst[J]. Reactive Polymers, 1993, 20(1-2): 1-45.
- [20] Yu W, Hidajat K, Ray A K. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15[J]. Applied Catalysis A General, 2004, 260(2): 191-205.
- [21] Darge O, Thyron F C. Kinetics of the liquid phase esterification of acrylic acid with butanol catalysed by cation exchange resin[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2007, 58(4): 351-355.
- [22] Muralidhar R, Chirumamila R, Marchant R, et al. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Canida cylindracea* using two different carbon sources[J]. Biochemical Engineering Journal, 2001, 9(1): 17-23. ■

陶氏公司意欲在未来 5 年对张家港基地加大投资 3 亿美元

2020年3月23日,陶氏公司与江苏省张家港保税区举行了合作备忘录签署仪式。根据协议,陶氏公司意欲在未来5年中对张家港基地加大投资3亿美元,旨在通过实施扩产项目,深化与张家港市的长期合作关系,大幅提升陶氏公司有机硅中间体和产品的产能,以满足全球相关行业市场不断攀升的需求。

“得益于全球化、城市化等发展浪潮,以及人们对可持续发展这一议题的日益重视,我们看到各行各业尤其是中国及亚太市场,对更创新、更具可持续性的特种有机硅产品的需求不断攀升,”陶氏公司功能性材料和涂料业务总裁葛茂儒(Mauro Gregorio)表示。“根据协议中所概述,我们

将在未来5年中开展一系列低风险、高回报的投资计划,这项投资计划使我们有更强大的能力满足汽车、运输、建筑和基础设施、消费品、电子以及家庭、个人护理等关键应用市场快速增长的需求,与客户一道创新和成长,共创更大收益。”

在这项投资计划的推动下,陶氏公司将进一步发展诸如硅油、粘合剂和硅橡胶等有机硅中间体及其下游产品组合。张家港保税区将积极为陶氏公司张家港基地的发展提供基础设施和服务支持,从而助推张家港基地的扩产项目稳步实施。与此同时,陶氏公司还将与当地政府分享先进制造经验,协助张家港保税区改善辖区内化工园区的整体安全和环保管理水平。(倪文忠)