

FDCA 基聚酯的合成、性能及应用研究进展

马树刚¹, 才 华², 辛世煌^{1*}

(1. 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206;

2. 中国石油天然气股份有限公司华北化工销售分公司, 北京 100009)

摘要: 生物质资源是一种储量丰富的可再生资源。生物质资源的高效利用不仅具有非常巨大的经济和生态价值, 而且对新能源与生物基合成材料的可持续发展战略具有重大意义。由植物纤维素等生物质材料经生物或者简单化学过程处理, 可获得丰富的生物基单体 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)。FDCA 可用于生物基聚酯材料的合成。FDCA 系列聚酯材料性能优异, 可作为由石油基单体对苯二甲酸(PTA)而合成的芳香族聚酯材料(例如 PET)的一种潜在的高性能生物可降解替代材料。本文简要说明了生物基单体 FDCA 的物性及制备方法, 并重点阐述了包括聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF)与聚呋喃二甲酸丁二酯(PBF)等一系列 FDCA 基聚酯材料的合成及性质, 同时对 FDCA 基聚酯材料的应用进展进行了简要介绍, 最后对 FDCA 基聚酯生物基合成材料的发展前景作了初步展望。

关键词: 生物质资源; 2,5-呋喃二甲酸; 聚酯; 合成材料; 应用

引言

聚酯材料是高分子主链上含有机羧酸酯官能团的一类聚合物^[1]。聚酯材料广泛应用于纤维、薄膜、包装瓶以及工程塑料等领域。目前, 用于生产聚酯材料的单体主要来源于石油等化石资源。随着世界人口数量的增长以及社会经济的持续进步, 以聚酯为代表的合成材料的需求量逐年攀升, 导致聚酯材料性能提升与供应量的平衡发展矛盾日益突出。同时, 在石油基聚酯单体的生产过程中会产生一系列污染环境以及危害人类健康的中间产品及废弃物(如废液废气排放、对二甲苯原料泄露等)。故依照可持续发展以及环境保护的双重要求, 发展以可再生资源为原料的环境友好型聚酯材料具有重要的社会意义和生态价值。

生物质资源作为一种可再生资源, 具有存量丰富、来源广泛以及可生物降解等优越性^[2]。另外, 生物质资源被认为在其整个利用周期内可实现二氧化碳的零排放, 可在一定程度上减缓温室效应, 故采用基于生物质资源的生物基单体进行聚酯材料的生产具有十分重要的意义。在众多的生物基单体中, 2,5-呋喃二甲酸(FDCA)可由含有己糖、戊糖等成分的生物质资源通过“生物炼制”技术转化而成, 被认为是石油基单体对苯二甲酸(PTA)的潜在替代物质, 可用于芳香聚酯的合成。目前对于 FDCA 基聚酯材料研究进展的论述多分散于生物基聚合物研究进展的综述中^[3, 4]。本文对 FDCA 单体的制备进行简要介绍, 并对 FDCA 基聚酯材料的合成、性能以及应用的研究进展进行重点阐述, 以期对 FDCA 基聚酯材料进行系统性总结, 并对该系列聚酯材料的发展前景进行简要展望。

1 FDCA 物性及制备

FDCA 是一种含有两个羧基的呋喃衍生物, 具有环状共轭体系, 性质稳定, 不溶解于多数常用溶剂

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.09.001

收稿: 2017-06-10;

作者简介: 马树刚(1987—), 男, 博士, 工程师, 从事聚烯烃、生物基聚合物方面的研究;

* 通讯联系人, Tel.: +86-10-80165612; E-mail: xinshixuan@petrochina.com.cn.

(可溶于二甲基亚砷),由于氢键作用,其熔点高达 342°C ^[5]。作为一种具有类芳环结构的化合物,FDCA 被美国能源部推荐为最有潜力的十二种生物基平台化合物之一。FDCA 不仅可发生卤化、酯化等羧酸的典型反应,还可以通过氧化、还原以及开环等反应制备一系列具有高性能、高附加值的生物基化合物,如 2,5-二羟甲基呋喃、琥珀酸等。另外,除了可作为合成聚酯材料的单体,FDCA 还可用于聚酰胺^[6]、增塑剂^[7]的合成以及生物医药^[8]与消防领域。

FDCA 之所以被认为可替代石油基 PTA 用于芳香聚酯材料的生产,是因为其具有与 PTA 相似的结构(如图 1 所示),即均为环状的二元有机酸,且具有相同的环内共轭电子数。然而,相较于含有苯环结构的 PTA,一方面,含有呋喃环结构的 FDCA 的芳香性及结构对称性比之苯环较弱,另一方面,呋喃环中含有孤对电子的氧原子的存在,使得 FDCA 的极性增大。上述差异不可避免地会造成相应聚酯材料间性能的差异,同时也为合成具有独特特性的新型聚酯材料提供了一个基础结构单元。

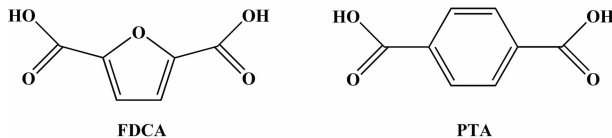


图 1 FDCA 与 PTA 的结构

Figure 1 Structure of FDCA and PTA

根据起始原料的不同,FDCA 的制备路线主要可分为三种,如图 2 所示。相比于路线 1 以及路线 2,路线 3 由于 FDCA 的产率较高且易于实施而受到了更为广泛的关注。路线 3 主要通过中间体 5-羟甲基糠醛(HMF)实现由生物基己糖向 FDCA 的转化。对于由果糖等己糖制备 HMF 的研究可追溯至 19 世纪末期。目前,该领域已取得了较为显著的进步,HMF 的产率以及选择性均可达到 90% 以上。典型的 HMF 制备方法主要包括单相法(水相^[9]或有机相^[10])、两相法^[11~13]以及其它非常规方法(如离子液体^[14]、亚临界体系^[15]和超临界体系^[16])。

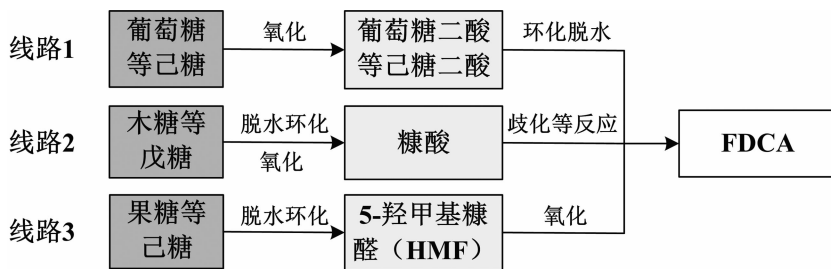


图 2 FDCA 的制备路线

Figure 2 Synthetic routes for FDCA

而对于 HMF 氧化制备 FDCA 的过程,研究的内容则多侧重于催化体系的选择。根据氧化过程中催化剂类型的不同,主要可分为均相催化过程、非均相催化过程以及酶促转化过程^[17]。

均相催化过程主要采用金属盐类催化剂。Partenheimer 等^[18]采用 Co、Mn、Zr 的溴盐为催化剂在乙酸溶液中氧化 HMF,FDCA 的收率为 60%。常萌等^[19]借助碱性条件下的高锰酸钾将 HMF 氧化为 FDCA,可使 FDCA 的收率接近 55%,纯度达 99% 以上。上述金属盐类催化剂价格低廉,但其催化活性以及氧化产物 FDCA 的收率通常较低。非均相催化过程则主要采用负载型贵金属催化剂,其中,所使用的贵金属主要包括 Au、Pt、Pd、Ru 等,而载体主要为活性炭、碳纳米管(CNT)、石墨烯以及二氧化钛等多孔介质。该类负载贵金属催化剂具有较高的催化活性,且 FDCA 的产率较高,因此吸引了众多研究者。Villa 等^[20]采用 Au/Pd、Au/Pt 双金属催化剂,并将该催化剂负载于活性炭,HMF 的转化率以及 FDCA 的产率均达到 99% 以上,同时解决了单金属 Au 催化剂易失活的问题,提高了整个催化体系的稳定性与可回收性。Cai 等^[21]将平均粒径为 1nm 左右的 Au 纳米晶簇负载于 HY 沸石中,实现了由 HMF 选择性

氧化为 FDCA 的过程,且该催化剂展现了良好的催化活性,在较为温和的条件下(60°C , 0.3MPa 氧气压力)可实现 HMF 的转化率与 FDCA 的产率均达到 99% 以上。Zhou 等^[22]以碳纳米管(CNT)为载体,分别采用 Pt/CNT、Au/CNT、Pd/CNT、Ru/CNT、Ir/CNT 催化体系对 HMF 氧化为 FDCA 的过程进行了详细研究。相对于其它催化体系,Pt/CNT 的催化性能最佳,HMF 的转化率达到 100%,FDCA 的收率则达到 98%。

2 FDCA 基聚酯材料的合成与性能

随着 FDCA 单体制备技术的进步,FDCA 基聚合物的合成愈加受到人们的关注,其中,关于 FDCA 基聚酯材料的研究最为活跃。通过选择不同的脂肪/环族、芳香族等二元醇单体与 FDCA 单体进行缩聚以及采取合理的共聚、共混等改性方式,从而合成出具有不同组成及性能的 FDCA 基聚酯材料。

2.1 聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF)与聚呋喃二甲酸丁二酯(PBF)

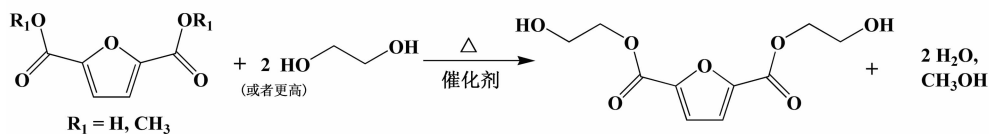
在众多的石油基聚酯产品中,聚对苯二甲酸乙二酯(PET)与聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)占据十分重要的地位。作为与上述两种石油基聚酯材料相对应的 FDCA 基聚酯材料——聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF)与聚呋喃二甲酸丁二酯(PBF),则无疑成为了人们研究的热点。

PEF 是由 FDCA 或 FDCA 二甲酯与乙二醇(EG)通过逐步缩聚而得到的聚合物材料。目前,原料单体中的 FDCA 以及 EG 均可实现由可再生的生物质资源制备,即相对于石油基 PET,PEF 可有效减缓对石油等不可再生资源的依赖,同时降低温室气体的排放强度。另外,作为一种新型的生物基材料,PEF 所具有的独特性能亦使其具有巨大的应用潜力。

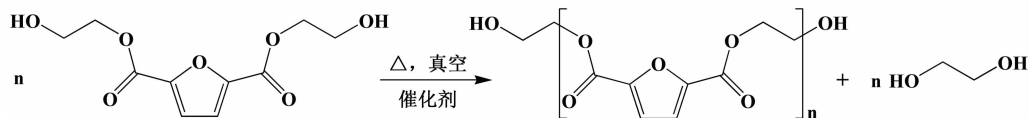
PEF 的合成可追溯至上世纪 40 年代。美国 Celanese 公司的 Drewitt 等^[23]在合成含有呋喃/噻吩环的聚酯材料专利中对 PEF 的合成进行了简要阐述。在甲醇钠与甲醇镁的催化作用下,FDCA 二甲酯与 EG 通过缩聚得到产物 PEF,该聚合物熔融后易于成丝,熔点范围为 $205^{\circ}\text{C} \sim 210^{\circ}\text{C}$ 。进入 21 世纪以来,FDCA 高效制备技术的涌现使得关于 PEF 的研究逐渐增多,主要涉及 PEF 的合成及特性表征。目前,两步法已成为 PEF 缩合制备的主流路线^[24]。如图 3 所示,FDCA 或 FDCA 二甲酯首先与适当配比的 EG 进行酯化/酯交换反应,得到呋喃二甲酸双羟乙酯单体或低聚物,继而进行缩聚反应,以使聚合产物达到相应的分子量。缩聚过程中,采用提高温度及真空度的方式脱除过量的及生成的 EG,促使缩聚反应向生成 PEF 的方向进行。Gandini 等^[25]采用少量盐酸催化 FDCA 与 EG 进行酯化反应,随后采用三氧化二锑作为缩聚催化剂,制得白色的 PEF 材料(聚合度 $DP=250 \sim 300$)。由此方法获得的 PEF 可溶解于三氟乙酸和热的四氯乙烷溶剂中,同时使用傅里叶变换红外光谱(FTIR)、核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)、核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)以及元素分析(EA)等分析手段对 PEF 链的组成和结构进行了确认和分析。另外,通过热重分析(TGA)可知,PEF 在 300°C 时可保持良好的热稳定性。通过差示扫描量热法(DSC)分析可知,PEF 具有较高的结晶度,玻璃化转变温度为 $75^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,熔融温度为 $210^{\circ}\text{C} \sim 215^{\circ}\text{C}$ 。Zhou 等^[26]对合成的 PEF(数均分子量 $M_n=10.53 \times 10^4$)进行了结构及热性能分析,通过动态力学分析(DMA)对 PEF 的储能模量及损耗模量随温度的变化进行了研究。对 PEF 样品进行了拉伸试验,表明 PEF 为热塑性聚酯材料,测得 PEF 的拉伸模量为 2070MPa ,拉伸强度为 66.7MPa ,断裂伸长率为 4.2%。

根据前人对 PEF 性能的研究可知,PEF 的热性能以及力学性能与传统的石油基 PET 相差不大,某些方面甚至还优于 PET。值得注意的是,PEF 的气体阻隔性能远优于 PET,这在 Koros 等^[27]的研究中得到了证实:由于呋喃环振动所产生的阻碍作用,PEF 的氧气扩散系数(35°C , $(1.04 \pm 0.06) \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$)远低于 PET(35°C , $(11.6 \pm 0.44) \times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{s}$)。因此,PEF 的氧气渗透性相比于 PET 降低了约 11 倍。对于 PEF 材料断裂伸长率过低的问题,进行共混或共聚改性操作是一种有效的解决途径。Natura Cosmetics 公司^[28]将 PEF 与 PET 进行共混改性,将 PEF 的断裂伸长率大幅提高。Zhu 等^[29]在 PEF 的合成过程中加入第三组分 1,4-环己烷二甲醇(CHDM),如图 4 所示,当 CHDM 单元的摩尔分数达到

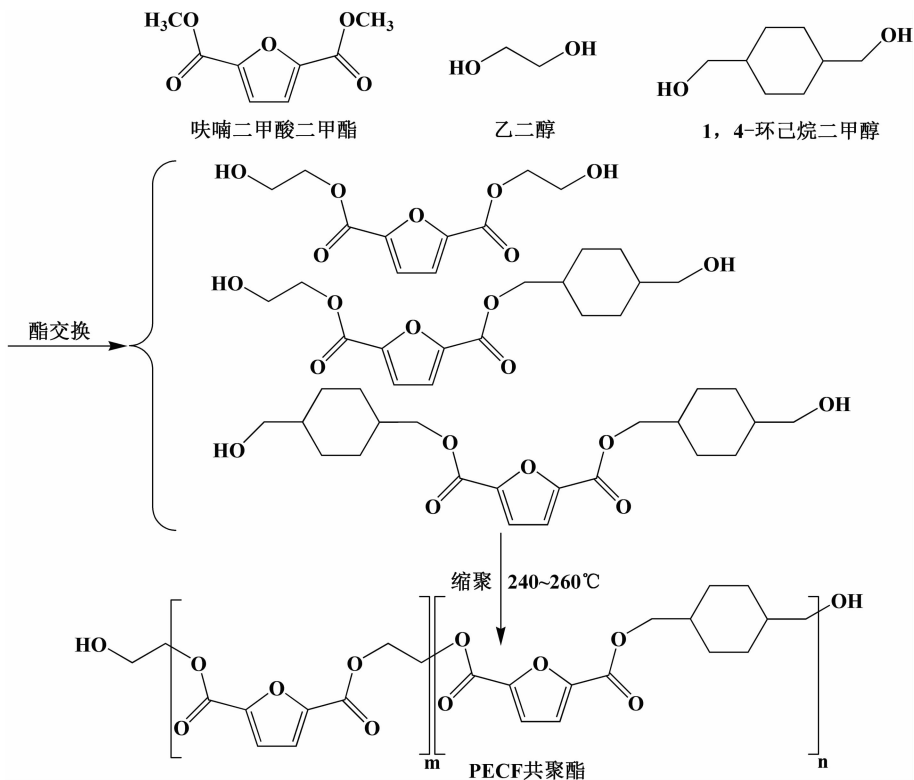
第一步：酯化/酯交换反应



第二步：缩聚反应

图 3 PEF 的主流合成路线^[24]Figure 3 The mainstream synthetic route for PEF^[24]

59%时,共聚酯的断裂伸长率高达 $(186 \pm 14)\%$ 。断裂伸长率的提高为 PEF 材料未来的推广应用提供了有力的支撑。另外,为了提高 PEF 材料的可降解性,Sousa 等^[30]将聚乳酸(PLA)与 PEF 进行共聚,得到 PEF-co-PLA 全生物基共聚酯材料,可有效解决由 PEF 聚酯废弃物所造成的环境问题。

图 4 FDCA、EG、CHDM 共聚酯的合成^[29]Figure 4 Synthesis of FDCA,EG and CHDM copolyester^[29]

近年来,关于 PBF 的研究逐渐增多,早期的研究主要为部分专利^[31, 32]中出现的对 PBF 合成过程的简要描述,缺乏对于 PBF 结构及性能的详细表征。Pang 等^[33]以钛酸四丁酯为催化剂,将原料 FDCA 及 1,4-丁二醇(BD)通过酯化、缩聚两步法合成为 PBF 材料。基于 X 射线衍射(XRD)及 DSC 分析可知,与石油基 PBT 材料类似,PBF 易于结晶,并呈现 β -相以及 α -相两种结晶态。同时,易于形成结晶态的特性使得 PBF 熔体更易纺丝。Gross 等^[34]则以钛酸四异丙酯为催化剂,对催化剂浓度、缩聚温度以及缩聚时

间与 PBF 重均分子量和分散性指数的关系进行了研究,同时对不同重均分子量的 PBF 的热性能及力学性能进行了表征,得到 PBF 最大热分解速率所对应的温度为 428℃。当重均分子量 $M_w \geq 38000$ 时,PBF 的玻璃化转变温度约为 39℃,熔融温度约为 172℃,杨氏模量及断裂伸长率均分别大于 900MPa 和 1000%,表明 PBF 具有优异的热稳定性、强度以及韧性,是一种具有潜在应用前途的新型工程塑料。另外,催化剂的选择对于 PBF 的合成速率、产率以及色泽均有重要的影响。使用小型高通量膜反应器,Gruter 等^[35]考察了 45 种不同的金属盐催化剂对 PBF 合成的催化活性,研究结果表明二丁基氧化锡及钛酸四异丙酯的催化活性最高,且后者所获得的 PBF 色泽更佳。通过催化剂活性的对比分析可知,金属的化合价越高,其对应的金属盐的催化活性越强。

同样,在 PBF 的合成过程中,可加入第三种共聚单体,从而对 PBF 进行改性,并且可通过改变单体间的配比进而合成出具有特定性能的聚合物产品。Pang 等^[36]将 FDCA、EG 以及 BD 进行共聚,发现在相同的条件下,相较于 EG,BD 与 FDCA 的反应活性更高,且二元醇与 FDCA 的反应活性随着二元醇碳链长度的增长而增强。另外,对不同组成的 PEF-co-PBF 共聚酯材料进行了热性能分析。由表 1 可知,随着 EG 含量的增加,共聚酯材料的玻璃化转变温度逐渐增大,且共聚酯材料的熔融温度均小于纯 PBF、PEF,而随着组分含量的变化,共聚酯材料的初始分解温度无明显改变。

表 1 不同组成 PEF-co-PBF 共聚酯的热性质^[36]
Table 1 Thermal properties of PEF-co-PBF copolyesters with different composition^[36]

样品	EG 物质的量/mmole	BD 物质的量/mmole	玻璃化转变温度/℃	熔融温度/℃	初始分解温度/℃
PBF	0	50	36	169	329
PEF-co-PBF-1/4	10	40	39	163	341
PEF-co-PBF-1/1	25	25	46	130	335
PEF-co-PBF-2/1	33.3	16.7	55	128	335
PEF-co-PBF-3/1	37.5	12.5	60	127	334
PEF-co-PBF-4/1	40	10	71	162	341
PEF	50	0	89	201	326

2.2 其它 FDCA 基聚酯材料

除了上述 PEF、PBF 两种 FDCA 基聚酯材料以外,采用部分长碳链、脂环族以及芳香族等二元醇单体的 FDCA 基聚酯材料也吸引了不少研究者的兴趣,研究的重点主要包括对不同二元醇单体与 FDCA 缩聚过程中的聚合方法与催化体系进行合理选择,以及对合成的新型 FDCA 基聚酯材料进行特性分析,以寻求其潜在的优异性能。

事实上,早在上世纪 70 年代,Moore 等就对 FDCA 基聚酯材料进行了深入研究,取得了突破性的进展。所涉及的二元醇单体主要包括 2,5-二羟甲基二氢呋喃^[37]、2,5-二羟甲基呋喃^[38]、1,6-己二醇^[38]以及双酚 A^[39]等。Gandini 等^[40]使用不同的聚合方法合成出基于不同二元醇单体的 FDCA 基聚酯材料,所用的二元醇单体如图 5 所示。对于 FDCA 基聚酯材料的合成,若涉及低沸点脂肪族二醇单体[如图 5 中单体(1)、(2)],则更宜采用酯交换的聚合方法,而对于高沸点二醇单体而言[如图 5 中单体(3)~(7)],采用溶液聚合及界面聚合可取得较为理想的结果。同时对不同聚酯材料的结构及热性能进行分析,结果表明 FDCA 基聚酯材料的热性能与对应的含芳香环的聚酯材料相近。分别以不同碳链长度的脂肪族二醇为单体,Zhou 等^[26]采用酯化-酯交换缩聚的方式合成出一系列 FDCA 基聚酯材料,不同聚酯材料的合成条件如表 2 所示。研究结果表明,所合成的聚酯材料均为结晶型亲水性聚合物。不同 FDCA 基聚酯材料的性质的表征结果如表 3 所示。FDCA 基聚酯材料的密度范围为 1.19g/m³~1.38g/m³,且 FDCA 基聚酯材料的玻璃化转变温度以及拉伸模量均随着二元醇中亚甲基数量的增长而降低。更为重要的是,

FDCA 基聚酯材料具有与相应芳香族聚酯材料相当的热性能以及力学性能,故 FDCA 可作为石油基 PTA 的一种潜在替代物质以用于聚酯材料的合成。

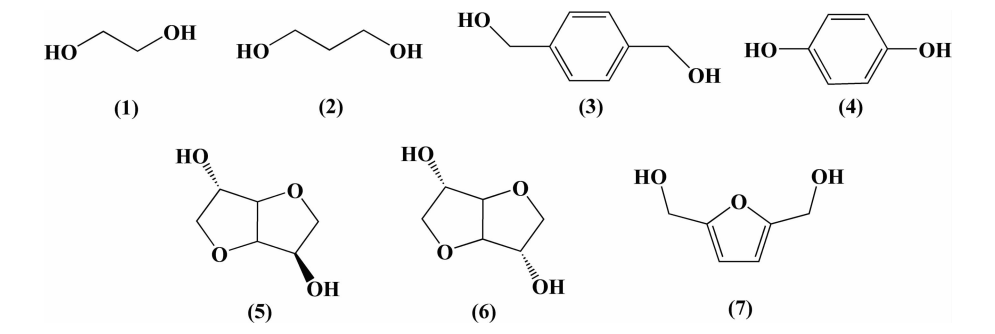


图 5 FDCA 基聚酯中使用的二醇^[40]

Figure 5 The diols used in FDCA based polyesters^[40]

表 2 PEF、PTF、PBF、PHF、POF 的合成条件^[26]

Table 2 The synthetic conditions of PEF,PTF,PBF,PHF,and POF^[26]

样品	二醇单体	FDCA:二醇(摩尔比)	酯化温度/℃	到达清晰点时间/min	缩聚温度/℃	缩聚时间/min
PEF	乙二醇	1.0:1.6	210	70	240	480
PTF	1,3-丙二醇	1.0:1.6	230	40	240	240
PBF	1,4-丁二醇	1.0:2.0	230	90	245	120
PHF	1,6-己二醇	1.0:1.2	235	60	235	180
POF	1,8-辛二醇	1.0:1.2	220	70	240	300

表 3 PEF、PTF、PBF、PHF、POF 的性质^[26]

Table 3 Properties of PEF,PTF,PBF,PHF and POF^[26]

样品	重均分子量 (×10 ⁴)	分散性 指数	密度/ (g/m ³)	玻璃化转变 温度/℃	熔融温度/ ℃	初始分解温度/ ℃	拉伸模量/ MPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
PEF	25.20	2.39	1.36	89.9	210.4	389.3	2070	66.7	4.2
PTF	8.98	1.49	1.38	57.9	—	375.3	1550	68.2	46
PBF	4.23	2.38	1.29	30.5	172.2	373.1	1110	19.8	2.8
PHF	6.67	2.08	1.27	28.1	148.2	374.8	493	35.5	210
POF	4.75	2.29	1.19	21.8	148.6	375.1	340	20.3	15

3 FDCA 基聚酯材料的应用进展

随着 FDCA 基聚酯材料研究的深入以及各国政府相关激励政策的推动,国内外各类科研机构及公司先后申请了涉及 FDCA 基聚酯材料的专利^[41~48],并着力推广 FDCA 聚酯材料的一系列应用。Evian 公司^[49]申请了使用 FDCA 基聚酯材料制造饮料瓶的专利,Xerox 公司则将 FDCA 聚酯材料用于成像设备中调色剂的制备,并申请了相关专利^[50]。DuPont 公司与 Archer Daniels Midland(ADM)公司合作,采用 FDCA 二甲酯与 1,3-丙二醇进行缩聚,制备出聚呋喃二甲酸丙二酯(PTF)。该 FDCA 基聚酯材料的原料可 100%来源于生物质资源,并且该聚酯材料同样具有优异的气体阻隔性能,可用于包装材料等领域。

显然,对应于用量最大的 PET 材料,PEF 的优异性能使其具有广阔的市场以及良好的应用前景,故在众多 FDCA 基聚酯材料中,对于 PEF 的应用、放大生产以及工业化进程的研究尤为突出。中国科学院宁波材料技术与工程研究所的朱锦团队对 FDCA 单体以及 PEF 的规模化生产进行了深入研究,并对 PEF 在纤维、薄膜以及工程塑料等领域的应用进行了探索。对于 FDCA 单体,目前已实现立方米级中试规模的高纯度制备,为 FDCA 的规模化生产奠定了工程技术基础。另外,实现了不同特性粘度 PEF 产品的公斤级生产,并且合成出了高韧性的共聚酯 PECF^[29],其性能如表 4 所示。相较于 PET,PECF 共聚酯材料较高的玻璃化转变温度使其具有更加优异的使用性能以及更为广泛的应用领域。而较低的熔融温度可降低其在加工过程中所需的能耗,同时 PECF 共聚酯材料还具有良好的气体阻隔性以及力学性能,故不仅可用于薄膜、饮料包装瓶的制造,还可用于电子电器、汽车工业等其它领域。

表 4 PEF 与 PECF 性能对比^[29]
Table 4 Comparison of properties between PEF and PECF^[29]

样品	玻璃化转变 温度/℃	熔融温度/ ℃	CO ₂ 阻隔性/ (10 ⁻¹⁰ cm ³ •cm/cm ² •s•cm Hg)	O ₂ 阻隔性/ (10 ⁻¹⁰ cm ³ •cm/cm ² •s•cm Hg)	拉伸模量/ GPa	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %
PET	70	260	0.130	0.060	1.9	60	>110
PECF	81	225	0.027	0.017	1.8	63	155

目前,致力于推广 PEF 材料应用以及规模化生产的国外公司主要包括 Avantium、Corbion 以及 AVA Biochem 等。其中,基于其独特的水热处理技术(HTP),AVA Biochem 公司主要从事 HMF、FDCA 单体的生产及销售,每年可实现数十吨级 HMF 的制备。Corbion 公司则主要致力于 FDCA 等单体的制备及纯化,并推进 PEF 材料的商业化。与传统的石油基聚酯 PET 瓶对比,生物基聚酯 PEF 瓶不仅可延长饮料的保质期、减轻瓶体重量,还可用于热灌装工艺。Avantium 公司则在 PEF 的规模化生产以及应用中处于世界领先地位。该公司自主研发的 YXY 技术用于 FDCA 单体的制备(如图 6 所示)。YXY 技术的根本理念为:以可再生的生物质资源为原料,生产出低成本、性能优异的环境友好型产品。基于 YXY 技术,Avantium 公司自 2010 年开始生产用于薄膜、纤维以及包装瓶等用途的商业化 PEF 材料,并且先后与 The Coca-Cola Company、Danone 以及 ALPLA 公司等签订了战略合作协议,以期共同推动 PEF 材料的商业化进程。另外,Avantium 近期已与 BASF 公司共同成立了合资公司,计划投资建设用于生产 FDCA、PEF 的样板工厂,以期加快 YXY 技术的推广以及 PEF 材料的产业化进程。

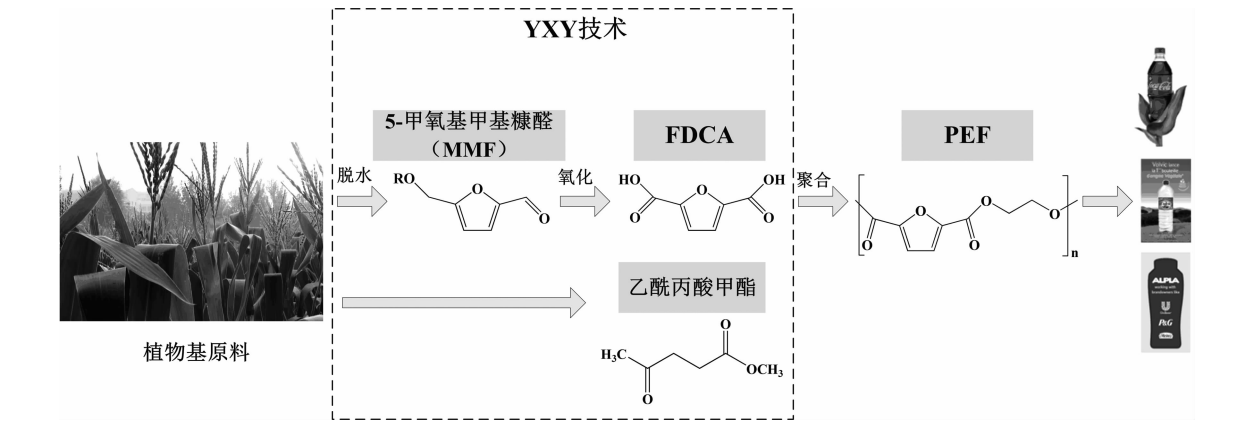


图 6 Avantium 公司的 YXY 技术
Figure 6 Avantium YXY technology

4 结 束 语

相对于传统的石油基聚酯材料(PET),基于生物质资源的 FDCA 基聚酯材料(PEF、PBF、PECF 等)在多方面展现出了优异的使用性能,故其不仅可作为石油基聚酯材料的潜在替代品应用于传统领域,更可作为一种新型材料,拓展更为广阔的应用领域。更为重要的是,相对于石油基聚酯材料,FDCA 基聚酯材料展现出了巨大的生态及环境价值。以 PEF 为例,在整个生命周期内相比于石油基的 PET 材料可以减少 40%~50%化石资源消耗,同时可减少 45%~55%温室气体的排放^[51]。

目前,FDCA 的生产制备技术已经成熟,FDCA 的规模化生产和大量供应指日可待。但因目前国内 FDCA 单体供应相对缺乏,FDCA 基聚酯材料的生产成本依然较高,与石油基聚酯材料相比还缺乏竞争力。相信随着 FDCA 单体规模化生产的深入进展、FDCA 基聚酯材料的性能优势不断凸显、政府可再生资源政策的施行、以及人们生态平衡意识的逐渐提高,不论在经济性还是环保方面,FDCA 基聚酯材料会越来越受到人们的青睐。

参考文献:

- [1] 潘祖仁. 高分子化学. 第 5 版. 北京: 化学工业出版社, 2011, 40.
- [2] 黄海涛, 刘旸, 马超, 顾继友. 材料导报, 2016, 30(11): 75~82.
- [3] Gandini A. Green Chem, 2011, 13(5): 1061~1083.
- [4] 陈沁, 杜杰毫, 谢海波, 赵宗保, 郑强. 高分子学报, 2016, (10): 1330~1358.
- [5] Lewkowski J. ChemInform, 2003, 34(2): 17~54.
- [6] Yeh I C, Rinderspacher B C, Andzelm J W, Cureton L T, Scala J L. Polymer, 2014, 55(1): 166~174.
- [7] Yu Z, Zhou J, Zhang J, Huang K, Cao F, Wei P. J Appl Polym Sci, 2014, 131(20): 1366~1375.
- [8] Lewis J C. J Biol Chem, 1972, 247(6): 1861~1868.
- [9] Carniti P, Gervasini A, Marzo M. Catal Commun, 2011, 12(12): 1122~1126.
- [10] Caes B R, Raines R T. ChemSusChem, 2011, 4(3): 353~356.
- [11] Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Science, 2006, 312(5782): 1933~1937.
- [12] Román-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, Dumesic J A. Nature, 2007, 447(7147): 982~985.
- [13] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. Green Chem, 2012, 14(2): 509~513.
- [14] Qi X, Watanabe M, Aida T M, Smith Jr R L. Cellulose, 2011, 18(5): 1327~1333.
- [15] Asghari F S, Yoshida H. Carbohydr Res, 2006, 341(14): 2379~2387.
- [16] Bicker M, Hirth J, Vogel H. Green Chem, 2003, 5(2): 280~284.
- [17] Dijkman W P, Groothuis D E, Fraaije M W. Angew Chem Int Ed, 2014, 53(25): 6515~6518.
- [18] Partenheimer W, Grushin V V. Adv Synth Catal, 2001, 343(1): 102~111.
- [19] 常萌, 黄关葆, 徐曼嘉. 塑料, 2014, 43(1): 75~77.
- [20] Villa A, Schiavoni M, Campisi S, Veith G M, Prati L. Chem Sus Chem, 2013, 6(4): 609~612.
- [21] Cai J, Ma H, Zhang J, Song Q, Du Z, Huang Y, Xu J. Chem Eur J, 2013, 19(42): 14215~14223.
- [22] Zhou C, Deng W, Wan X, Zhang Q, Yang Y, Wang Y. Chem Cat Chem, 2015, 7(18): 2853~2863.
- [23] Drewitt J G N, Lincoln J. GB, 621971. 1946.
- [24] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, Matos M, Freire C S R, Gruter G M, Coelho J F J, Silvestre A J D. Polym Chem, 2015, 6(33): 5961~5983.
- [25] Gandini A, Silvestre A J D, Neto C P, Sousa A F, Gomes M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47(1): 295~298.
- [26] Jiang M, Liu Q, Zhang Q, Ye C, Zhou G. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2012, 50(5): 1026~1036.
- [27] Burgess S K, Leisen J E, Kraftschik B E, Mubarak C R, Kriegel R M, Koros W J. Macromolecules, 2014, 47(4): 1383~1391.
- [28] Saywell C, Mai S, Capelas R C, Legramanti N J C. WO, 2013097013A1. 2013.
- [29] Wang J, Liu X, Zhang Y, Liu F, Zhu J. Polymer, 2016, 103: 1~8.
- [30] Matos M, Sousa A F, Fonseca A C, Freire C S R, Coelho J F J, Silvestre A J D. Macromol Chem Phys, 2014, 215(22): 2175~2184.
- [31] Matsuda K, Matsuhisa H, Horie H, Komuro T. US, 20090124763A1. 2009.

- [32] 东为富, 陈明清, 蓝丹, 倪忠斌, 殷红军, 赵继石. 中国. 101899145A. 2010.
- [33] Ma J, Yu X, Xu J, Pang Y. *Polymer*, 2012, 53(19), 4145~4151.
- [34] Zhu J, Cai J, Xie W, Chen P H, Gazzano M, Scandola M, Gross R A. *Macromolecules*, 2013, 46(3): 796~804.
- [35] Gruter G M, Sipos L, Adrianus Dam M. *Comb Chem High Throughput Screening*, 2012, 15(2): 180~188.
- [36] Ma J, Pang Y, Wang M, Xu J, Ma H, Nie X. *J Mater Chem*, 2012, 22(8): 3457~3461.
- [37] Moore J A, Kelly J E. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1978, 16(9): 2407~2409.
- [38] Moore J A, Kelly J E. *Macromolecules*, 1978, 11(3): 568~573.
- [39] Moore J A, Kelly J E. *Polymer*, 1979, 20(5), 627~628.
- [40] Gomes M, Gandini A, Silvestre A J D, Reis B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2011, 49(17): 3759~3768.
- [41] Sipos L. WO, 2010077133A1. 2010.
- [42] 周光远, 姜敏, 苏小龙, 刘茜, 张强. 中国, 102432847A. 2012.
- [43] Ghosh T, Mahajan K, Narayan-Sarathy S, Balgacem M N, Gopalakrishnan P. US, 20130171397A1. 2013.
- [44] 马继平, 徐杰, 杨艳良, 贾秀全, 王敏, 石松, 高进. 中国. 104277210A. 2015.
- [45] 张立生, 朱锦, 黄骏成, 虞瑞雷. 中国, 103483571A. 2014.
- [46] 巴塔查尔吉 D, 斯哈诺比什 K. 中国, 104995238A. 2015.
- [47] 科亨 G M, 内德伯格 F, 拉贾戈帕兰 B. 中国, 105849188A. 2016.
- [48] 默勒 A K, 莫拉维 K, 山本基仪. 中国, 106164170A. 2016.
- [49] Bouffand M B, Colloud A, Reutenauer P. WO, 2014032730A1. 2014.
- [50] Farrugia V M, Sacripante G G, Zhou K, Hadzidedic S. US, 20140170547A1. 2014.
- [51] Eerhart A J J E, Faaij A P C, Patel M K. *Energy Environ Sci*, 2012, 5(4): 6407~6422.

Research Progress of Synthesis, Properties and Applications of FDCA Based Polyesters

MA Shu-gang¹, CAI Hua², XIN Shi-xuan^{1*}

(1. *PetroChina Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China*;

2. *PetroChina North China Chemicals Marketing Company, Beijing 100009, China*)

Abstract: Biomass is a class of abundant renewable resource. The high efficiency use of biomass not only has a great economic and ecological value, but also of great significance for the implementation of sustainable development strategies for new energy and new bio-based synthetic materials. 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) as a bio-based monomer, can be obtained now in mass amount from plant cellulose via simple bio-or chemical processes. FDCA can be used for the syntheses of the FDCA based polyesters. These polyesters have excellent properties and are regarded as bio-degradable potentially substitution materials for aromatic polyesters (such as PET), which are synthesized from oil-based purified terephthalic acid (PTA). The properties and preparation methods of bio-based monomer FDCA are briefly summarized. The synthesis and properties of FDCA based polyesters, including poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) (PEF) and poly(1, 4-butylene 2, 5-furandicarboxylate) (PBF) are discussed. The progress of FDCA based polyesters application is introduced, and the expectations for the development and prospect of FDCA based polyesters are proposed.

Key words: Biomass; 2, 5-Furandicarboxylic acid; Polyester; Synthetic materials; Application