

聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成研究进展

邵南启, 郭 能

(江苏赛瑞克新材料科技有限公司, 江苏 泰兴 225411)

摘要: 近年来石油基聚酯材料的大规模生产与应用带来了一系列的资源、能源及环境问题, 以生物质资源为原料制备生物基聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)已成为化工领域的研究热点。与广泛应用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等石油基塑料相比, PEF 不仅具有相近的物理性能, 而且在气体阻隔性能上的优势更为明显, 被认为是有望代替 PET 的大宗聚酯新品种。文中重点综述了 PEF 的合成方法研究, 总结了催化剂、聚合条件及原料来源对 PEF 颜色和相对分子质量的影响规律, 并展望了 PEF 未来的发展趋势和应用前景。

关键词: 生物基聚酯; 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯; 早期发展史; 合成方法; 影响因素

中图分类号: TQ35; TQ630

文献标志码: A

Research Progress in Synthesis of Bio-Based Poly(Ethylene 2, 5-Furandicarboxylate)

SHAO Nanqi, GUO Neng

(Jiangsu Celluranics New Material Technology Co., Ltd., Taixing 225411, China)

Abstract: In recent years, the large-scale production and application of petroleum-based polyester materials have brought a series of problems to resource, energy, and environment. The preparation of bio-based polyethylene furandicarboxylate (PEF) from biomass resources has become a hot topic in the chemical industry. Compared with widely used petroleum-based plastics such as polyethylene terephthalate (PET), PEF not only has similar physical properties, but also has more obvious advantages in gas barrier properties, which is considered as a perfect substitute for PET. This paper, focusing on the synthesis of PEF, summarizes the influence of catalysts, polymerization conditions, and raw material sources on the color and molecular weight of PEF, and

anticipates the future development trend and application prospects of PEF.

Key words: bio-based polyester; ethylene glycol 2, 5-furandicarboxylate; early development history; synthetic method; influencing factors

随着化工行业的迅速发展, 以石油资源为基础的聚合物材料, 如聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等已被广泛应用于人们的生活中^[1]。然而石油属于不可再生资源, 这些传统聚合物材料的大规模生产与应用, 会带来一系列的资源、能源及环境问题^[2]。

随着“双碳”战略的实施, 绿色低碳已经逐渐成为化工行业发展的主旋律。因此, 树木、农作物秸秆、玉米等来源广泛的生物基聚合物成为近年来聚酯材料的热点领域^[3-4]。其中最受关注的莫过于以 2, 5-呋喃二甲酸(FDCA)和乙二醇(EG)为单体所合成的聚呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)^[5]。PEF 单体 FDCA 与 PET 单体对苯二甲酸(PTA)有十分相似的化学结构, 但是由于呋喃环相比于对苯二甲酸酯单元具有更强的刚性, 使得生物基聚酯 PEF 具有更高的玻璃化转变温度以及机械强度, 尤其是其优异的气体阻隔性, 弥补了传统的 PET 材料在高密封性包装领域的应用限制。因此, PEF 聚酯被认为是未来有望代替 PET 的大宗聚酯新品种^[6]。近年来 PEF 的合成研究发展迅速, 但目前仍然存在一些难点尚未解决, 因此尚未实现工业化。本文将近年来 PEF 的合成策略进行综述, 研究和探讨目前合成方面的进展及存在的困难。

收稿日期: 2023-08-12

第一作者: 邵南启(1992—), 男, 理学博士, 主要研究方向为过渡金属催化的有机方法学。

E-mail: shaonq@sioc.ac.cn

通信作者: 郭 能(1981—), 男, 工学博士, 主要研究方向为均相催化, 异相催化, 烯烃聚合, 生物基化工, PTA 反应机

理和工艺优化。E-mail: neng.guo@celluranics.com



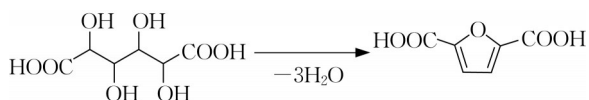
论文
拓展
介绍

1 FDCA 合成路线

根据起始原料的不同,FDCA的合成方法主要分为3大类:

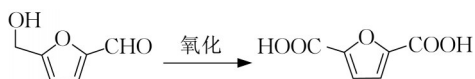
(1)以己糖(葡萄糖和半乳糖等)氧化而来的己糖二酸为原料,通过脱水环化反应得到FDCA。

这一步反应的催化剂可以采用无机酸如硫酸或者有机酸如对甲基苯磺酸,但原料己糖二酸在酸性条件下容易异构化和碳化,导致收率较低。反应方程式如下:



(2)以果糖脱水而来的5-羟甲基糠醛(HMF)及其衍生物为原料,通过氧化反应得到FDCA。

该氧化途径是目前研究最多的制备路线。氧化剂可以是等当量的高锰酸钾、次氯酸钠、有机过氧化物等;也可以是催化空气或者氧气氧化,催化剂为Co/Mn/Br均相催化体系或者负载的Au、Pt、Pd、Ru等异相催化体系。反应方程式如下:



(3)以戊糖(木糖等)脱水而来的糠醛为原料经氧化反应转化为糠酸然后经歧化反应制备FDCA。

此合成方法是Henkel反应在非苯芳环体系中的应用,产物除了2,5-FDCA外,还包括2,4-FDCA异构体。反应方程式如下:



2 PEF 早期发展史

1946年美国塞拉尼斯公司的Drewitt等^[7]发表了第一篇由DMFD(呋喃二甲酸二甲酯)与EG(乙二醇)聚合制备PEF的专利,所得产物的熔点为205~210℃,但对其相关性能没有提及。1958年大阪大学Shono等^[8]报道了铅催化的PEF的合成,得到了一系列棕色至灰白色的PEF产物。1978年Moore等^[9]使用溶液聚合的方法制备了一系列线型PEF的聚酯。1996年Khrouf等^[10]报道了DMFD熔融聚合制备PEF的方法,被普遍认为是制备高相对分子质量PEF的主要方法。2007年Canon Kaisha

公司申请了合成PEF、PPF及PBF的专利^[11],用FDCA本体聚合的方式在Sn/Ti的催化剂下得到了PEF聚合物,并将该产物通过固体聚合的方式进一步缩聚,提高了PEF的相对分子质量。2009年Gandini等^[12]报道了使用多种方法制备PEF聚酯的工作,为后续PEF合成的研究奠定了基础。

虽然最早在1946年第一份PEF的专利已经被提出,但是在2010年以前,关于PEF的研究只有一些零星的报道,主要原因是当时FDCA单体来源受合成技术所限^[13]。近年来,随着Avantium、BASF等公司成功实现了FDCA的量产,有关PEF的合成研究在2010年以后出现井喷式增长^[14]。

3 PEF 的合成方法

PEF聚酯的合成方法包括溶液聚合法、熔融聚合法、固相聚合法、开环聚合法以及酶催化聚合法。这些方法都可用于PEF的合成,其中以熔融聚合法研究最为广泛。

3.1 溶液聚合法

溶液聚合法使用的原料是将单体溶解在适当的溶剂中,加入催化剂在溶液中进行聚合反应的方法。Gandini等^[12]以四氯化乙烷为溶剂,在室温下用FDCA与乙二醇反应制备PEF,可制得浅色PEF,如图1所示。但此方法反应时间长,产率低,使用的溶剂容易造成污染,且制备出的PEF相对分子质量明显低于熔融聚合所得产物的相对分子质量。因此,该方法不适合大规模产业化。

3.2 熔融聚合法

熔融缩聚法是工业上最为常见的生产PET等聚酯的方法,分别为酯交换法和直接酯化法。PEF的熔融缩聚合成过程如图2所示。首先,将二元羧酸或其二酯与过量的二元醇进行酯化或酯交换反应得到预聚物,接着在高温及高真空条件下缩聚,除去多余的二醇及其他小分子,直至体系内PEF聚合物达到较高黏度。相比于酯交换路线,直接酯化法不需要制备DMFD的中间体,减少了时间和能源消耗,并且可以直接使用生产PET的工业设备,进一步减少了更换设备的经济成本,在工业化上有着巨大的优势,是工业上的首选方法^[15]。

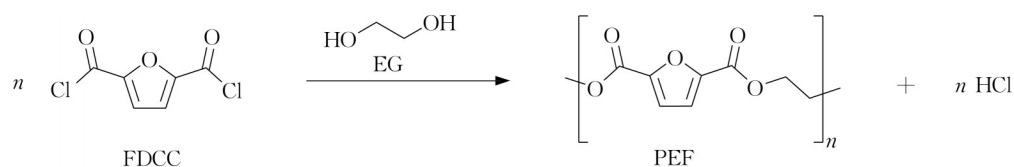


图 1 溶液聚合法制备 PEF 聚酯

Fig. 1 Preparation of PEF by solution esterification

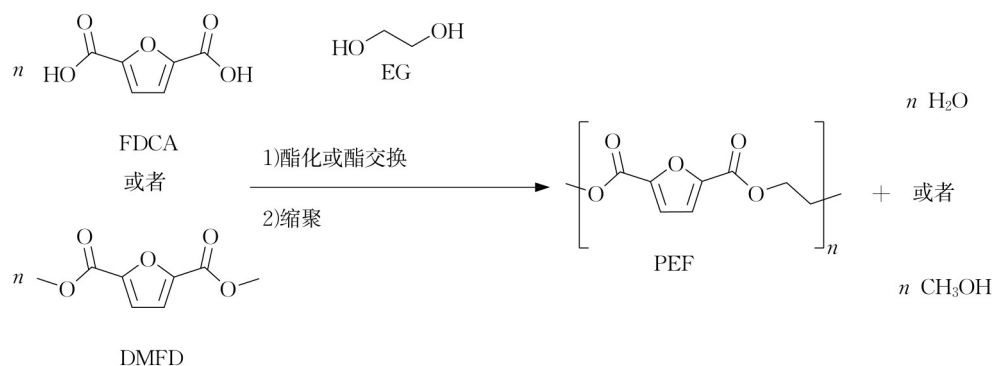


图 2 熔融聚合法制备 PEF 聚酯

Fig. 2 Preparation of PEF by melt polymerization

3.3 固相缩聚法

固相缩聚又称固相增黏。首先需要制备一定相对分子质量的低聚物预聚体,经过预结晶处理后,在熔点以下 10~30 °C 的温度且高真空的环境下进行再次聚合,是提高聚酯相对分子质量的一种后缩聚手段。较高的结晶度可以促进链端、小分子及催化剂富集于非晶区,有效浓度提高,进而提高聚合反应速率,达到“增黏”的目的。而相对较低的反应温度也有望减少黄变副反应。因此,PEF 的固相缩聚也引

起了研究人员的关注。Knoop 等^[16]于 2013 年首次报道了 PEF 的固相缩聚。他们首先通过酯交换-熔融缩聚合成数均 PEF 预聚物(相对分子质量为 5 000),接着在 180 °C 及高真空的条件下继续进行固相缩聚,时间长达 72 h,最终可将 PEF 的相对分子质量提高到 83 000。如图 3 所示,尽管固相缩聚可以明显提高 PEF 聚酯的黏度,但是由于该方法反应速度偏低,反应时间过长,导致投资和生产成本提高,限制了其产业化的应用。



图 3 固相缩聚法制备 PEF 聚酯

Fig. 3 Preparation of PEF by solid state polycondensation

3.4 开环聚合法

开环聚合是指以环状单体为原料经开环聚合制得相应聚合物的方法,合成过程见图 4。Morales-Huerta 等^[17]将 FDCA 与二氯亚砷在 DMF (N,N-二甲基甲酰胺)中反应得到 2,5-呋喃二甲酰氯,然后将其在三乙烯二胺的催化下与乙二醇反应得到环状预聚体,在草酸亚锡的催化下进行开环聚合,得到较高相对分子质量的 PEF。开环聚合法的优势是反应

速率大且没有副产物,所得 PEF 颜色较浅;缺点为反应条件苛刻,制备工艺复杂,且合成环状单体需用到大量溶剂,导致工业化生产中成本提高。

3.5 酶催化聚合法

除了传统的化学方法,Maniar 等^[18]使用酶催化的策略通过一种固定在丙烯酸树脂上的酵母脂肪酶 B(N435)进行两步酶促聚合反应合成了高相对分子质量颜色较浅的 PEF 聚酯,如图 5 所示。在该反应

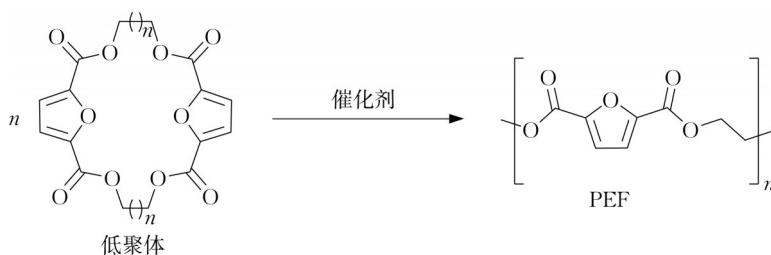


图4 开环聚合法制备PEF聚酯

Fig. 4 Preparation of PEF by ring-opening polymerization

中聚合温度大约维持在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,远低于通常熔融聚合时的温度($250\text{ }^{\circ}\text{C}$),但聚合时间较长,往往需要超过 24 h 。生物酶催化剂代替传统的毒性较大的

金属催化剂,具有独特的优势,但目前仍停留在实验室阶段。

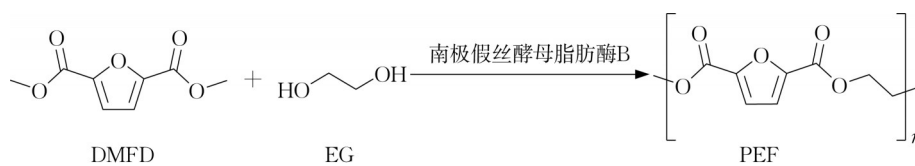


图5 酶催化聚合法制备PEF聚酯

Fig. 5 Preparation of PEF by enzyme-catalyzed polymerization

4 不同因素对PEF合成的影响

PEF合成的影响因素主要有3种,分别是原料的纯度、催化剂的种类及聚合条件。首先作为PEF的核心单体——FDCA的合成一直存在技术难点,这也是一直以来制约PEF合成研究的重要因素。目前可以大规模生产的FDCA单体中残留的痕量糖类或者HMF方法中残留的醛类化合物,均对聚合物颜色影响很大。FDCA在使用前必须纯化,从而抑制可能的热分解和着色的副反应,如果单体纯化不完全,则产物颜色可能会随着呋喃组分的增加而变深,即使是 99.5% 纯度的FDCA单体在聚合时也会使产品颜色变深^[19]。Wu等^[20]及De Jong等^[21]均发现在聚合中随着FDCA含量的增加,产物颜色也随之增加。此结果可能是由于FDCA单体中含有杂质。Gruter等^[22]在控制相对分子质量等条件相同的情况下,分别采用直接酯化法和酯交换法合成PEF,通过观察以及对吸光度,发现直接酯化法产品的变色更加严重,并指出FDCA易发生脱羧副反应,可能是导致产品变色的因素之一。人们发现当使用DMFD为起始原料时,制备的PEF颜色较浅,主要原因一是DMFD相对于FDCA更好提纯;二是反应条件更温和。由于DMFD在乙二醇中的溶解度更高,酯交换

过程通常为均相反应,而FDCA的酯化过程初期为固-液两相,直至酯化进行至中后期转为均相反应,且甲醇比水的沸点更低,更易脱除,可加快预聚反应平衡的正向移动。Gubbels等^[23]使用DMFD为原料时,在升高温度和减压缩聚前观察到无色熔体,这说明观察到的变色可能是高温和低压所致,而不是原料中自带的糖基杂质。此外,合成PEF常用的催化剂包括钛系(钛酸四丁酯、钛酸异丙酯)、锡系(草酸亚锡)、锑系(乙二醇锑、醋酸锑)等。不同的催化体系也对过程中的副反应有着重要的影响^[24-25]。不同催化剂主要影响聚合物产物的颜色、聚合度以及乙二醇链节的含量。钛酸四丁酯(TBT)、锰、钴和锆等催化剂会加深最终产品的着色,锡、锑类催化剂对颜色影响较小。另外,在真实的聚合反应中,二甘醇(DEG)链节作为副产物难以避免。聚酯的很多重要性能,如玻璃化转变温度、结晶性、阻隔性等都与DEG含量有关。在传统的PET生产中,DEG链节可以为链提供一定的柔韧性。Banella等^[26]通过乙酰丙酮铝、乙酸锌及使用广泛的钛酸四丁酯(TBT)作为催化剂对比,研究了直接酯化法中催化剂对特性黏度和DEG含量的影响。研究发现TBT得到的产物特性黏度较高,为 $0.36\text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$,同时DEG的摩尔分数也较高,为 4.7% 左右,颜色最深。锌基

催化剂得到的产物特性黏度次之,为 $0.34 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$,同时 DEG 摩尔分数为 3.7%,颜色较浅。铝基催化剂合成的 PEF 黏度较低,为 $0.19 \text{ mPa}\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1}$,同时 DEG 摩尔分数为 3.5%,颜色最浅。另外,如温度高低、反应时间长短、氧气含量多少、酸醇比大小等反应条件对 PEF 的颜色和聚合度的影响也至关重要。目前,熔融聚合的酸醇比在 1.0/1.2 至 1.0/3.0 之间,比例也不宜过高,否则不利于控制聚合物的 DEG 链节。另外,其他反应条件,如温度是导致直接酯化更易发生脱羧和变色副反应的原因之一。Gruter 等^[22]发现将温度从 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,聚酯的颜色会逐渐加深。另外,Wu 等^[20]观察到在合成聚丁二酸丁二酯-co-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBSF)反应过程中与氧气接触会使聚合物变黄。另外,可能由于副产物的分解,导致反应时间越长,颜色越深。综上所述,理论上通过纯化 FDCA 单体或者用 DMFD 代替 FDCA,控制聚合条件和催化剂可以得到高性能 PEF 聚酯。然而结合成本考虑,FDCA 直接聚合带来的产物变色问题仍未解决,如何在温和的条件下聚合并得到高相对分子质量且色度高的 PEF 聚合物仍然存在挑战,限制了 PEF 的工业化生产。

5 结语

本文总结了聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)合成的研究进展。PEF 具有比传统石油基聚酯 PET 更优异的环境效益,在高阻隔性包装材料、高性能纤维和工程塑料方面具有广泛的应用前景。同时,讨论了影响 PEF 的合成的因素,探讨了通过纯化原料、选择催化剂及改变聚合条件提高 PEF 的性能的可能性,以及仍然存在困难和挑战。随着 FDCA 和 PEF 合成技术研究的不断深入,有望在不久的将来实现高性能 PEF 聚酯的工业化生产和应用。

作者贡献声明:

邵南启:文献调研,论文框架构思,图形绘制,论文写作与修改。

郭能:论文选题,论文框架构思,论文写作与修改。

参考文献:

[1] MARK P. The plastics revolution: how chemists are pushing

- polymers to new limits[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 266.
- [2] HARMSSEN P F H, HACKMANN M M, BOS H L. Green building blocks for bio-based plastics[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014, 8(3): 306.
- [3] 李德利,任爽,张中娟,等. 化纤行业碳达峰标准现状及计划构想[J]. *高科技纤维与应用*, 2021, 46(6): 17.
LI Deli, REN Shuang, ZHANG Zhongjuan, *et al.* Status quo and plan concept of carbon peaking standard in chemical fiber industry[J]. *High Tech Fiber & Application*, 2021, 46(6): 17.
- [4] 林世东,杜国强,顾君,等. 我国生物基及可降解塑料发展研究[J]. *塑料工业*, 2021, 49(3): 10.
LIN Shidong, DU Guoqiang, GU Jun, *et al.* Research on the development of bio-based and degradable plastics in China[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(3): 10.
- [5] HAAS V, WENGER J, RANACHER L, *et al.* Developing future visions for bio-plastics substituting PET — a backcasting approach[J]. *Sustainable Production and Consumption*, 2022, 31: 370.
- [6] KUNAMANENI S. Bioplastics innovation: commercialization strategies for polyethylene furanoate (PEF) and polyhydroxy alkanoates (PHA)[J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2022. DOI: 10.1002/bbb.2438.
- [7] DREWITT J G N, LINCOLN J. Improvements in polymers: GB621971A[P]. 1949-04-25.
- [8] SHONO T, HYONO K, HACHIHAMA Y. Syntheses of polyesters containing furan ring [J]. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1960, 63: 176.
- [9] MOORE J A, KELLY J E. Polyesters derived from furan and tetrahydrofuran nuclei[J]. *Macromolecules*, 1978, 11(3): 568.
- [10] KHROUF A, BOUFI S, GHARBI R E, *et al.* Polyesters bearing furan moieties [J]. *Polymer Bulletin*, 1996, 37(5): 589.
- [11] MATSUDA K, MATSUHISA H, HORIE H, *et al.* Polymer compound and method of synthesizing the same [EB/OL]. [2023-05-10]. <https://patents.google.com/patent/US20090124763A1/en>.
- [12] GANDINI A, COELHO D, GOMES M, *et al.* Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: work in progress [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2009, 19(45): 8656.
- [13] SINGHAL S, AGARWAL S, MUDOI M P, *et al.* Chemical conversion of furan dicarboxylic acid to environmentally benign polyesters: an overview [J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021. DOI:10.1007/s13399-021-01871-6.
- [14] FEI X, WANG J, ZHANG X, *et al.* Recent progress on bio-based polyesters derived from 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA)[J]. *Polymers*, 2022, 14(3): 625.
- [15] DE JONG E, VISSER H A, DIAS A S, *et al.* The road to bring FDCA and PEF to the market[J]. *Polymers*, 2022, 14(5): 943.
- [16] 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.
- [17] MORALES-HUERTA J C, ILARDUYA A M, DE MUÑOZ-GUERRA S. Poly(alkylene 2, 5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by ring opening polymerization[J]. *Polymer*, 2016, 87: 148.
- [18] MANIAR D, JIANG Y, WOORTMAN A J J, *et al.* Furan-based copolyesters from renewable resources: enzymatic synthesis and properties [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(5): 990.
- [19] WANG J G, LIU X Q, ZHU J. From furan to high quality bio-based poly(ethylene furandicarboxylate)[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(6): 720.
- [20] WU L, MINCHEVA R, XU Y, *et al.* High molecular weight poly (butylene succinate-co-butylene furandicarboxylate) copolyesters: from catalyzed polycondensation reaction to thermomechanical properties[J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(9): 2973.
- [21] DE JONG E, DAM M A, SIPOS L, *et al.* Biobased monomers, polymers and materials [M]. Washington DC: ACS Symposium Series, 2012, 1105 (1): 1.
- [22] GRUTER G J M, SIPOS L, DAM M A. Accelerating research into bio-based FDCA-polyesters by using small scale parallel film reactors [J]. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2012, 15(2): 180.
- [23] GUBBELS E, JASINSKA-WALC L, NOORDOVER B A J, *et al.* Linear and branched polyester resins based on dimethyl-2, 5-furandicarboxylate for coating applications [J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3188.
- [24] PAPAGEORGIOU G Z, TSANAKTSIS V, BIKIARIS D N. Synthesis of poly(ethylene furandicarboxylate) polyester using monomers derived from renewable resources: thermal behavior comparison with PET and PEN [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(17): 7946.
- [25] PAPAGEORGIOU G Z, PAPAGEORGIOU D G, TSANAKTSIS V, *et al.* Synthesis of the bio-based polyester poly(propylene 2, 5-furan dicarboxylate). Comparison of thermal behavior and solid state structure with its terephthalate and naphthalate homologues[J]. *Polymer*, 2015, 62: 28.
- [26] BANELLA M B, BONUCCI J, VANNINI M, *et al.* Insights into the synthesis of poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) from 2, 5-furandicarboxylic acid: steps toward environmental and food safety excellence in packaging applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(21): 8955.