

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.01.025

生物基聚酯PEF的研究进展

周俏,王昊楠,史亚飞,郭立颖

(沈阳工业大学石油化工学院,辽宁辽阳 111003)

摘要:综述了可有效替代石油基聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的生物基聚酯聚2,5呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)的各种合成方法的优缺点,主要包括开环聚合法、溶液缩聚法、酶催化聚合法、熔融固相缩聚法及熔融缩聚法。其中熔融缩聚法由于效率高、耗能少、用时短、过程稳定等优势应用最广泛。同时介绍了在合成过程中常用的金属基催化剂、有机酶类催化剂、离子液体催化剂的研究进展。并针对PEF拉伸及冲击韧性不佳这一缺点,对共聚、共混、纳米复合等几种改性方法进行简述。最后从合成技术和结构性能上对PEF聚酯工业化前景进行展望。

关键词:生物基;聚2,5呋喃二甲酸乙二醇酯;合成;催化剂;改性

中图分类号: TQ321.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)01-0139-07

Research Progress of Bio-Based Polyester PEF

Zhou Qiao, Wang Haonan, Shi Yafei, Guo Liying

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : The advantages and disadvantages of various synthetic methods of biobased polyester poly (2,5 glycol furanedi-formate)(PEF), which can effectively replace petroleum-based polyethylene terephthalate (PET) were reviewed, including ring-opening polymerization, solution polycondensation, enzyme-catalyzed polymerization, melt solid phase polycondensation and melt polycondensation. Among them, melt polycondensation method is the most widely used because of its advantages of high efficiency, less energy consumption, short time and stable process. The research progress of metal-based catalysts, organic enzymes and ionic liquid catalysts used in the process of synthesis was also introduced. Some modification methods such as copolymerization, blending and nanocomposite were briefly introduced in view of the poor tensile and impact toughness of PEF polyester. Finally, the industrial prospect of PEF polyester was prospected from the perspectives of synthesis technology and structural properties.

Keywords : biobased ;poly (2,5 glycol furanedi-formate) ; synthesis ; catalyst ; modify

我国近年经济迅速发展,石油基聚酯聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在各行业的使用给人们生活带来极大的便利。目前,我国PET年产量接近5 000万t,占全世界近70%。但是随着石油资源的日渐枯萎、白色污染日渐加剧及我国“双碳”目标和限塑令的相继出台,石油基聚酯的使用必将受限。生物基聚酯由于原材料全部或部分来自生物质,如在自然界可以直接获得的农作物秸秆、谷物、豆科、玉米、残木、淀粉、纤维素等,可以有效减少碳排放且节约能源,在实现全球碳中和目标及应对传统石化原料供应链危机等方面正在体现出不可或缺的作用。

聚2,5呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)是以木质纤维素为基础原料制备的生物基聚酯^[1]。其原材料2,5呋喃二甲酸

(FDCA)早已在2004年就被评为最具潜力的12种生物基平台化合物之一^[2]。由于FDCA与对苯二甲酸(PTA)具有相似的环状共轭双羟基的结构,如图1所示,所以两者化学性质也近似。PEF也被大部分学者视为PET的完美替代品。同

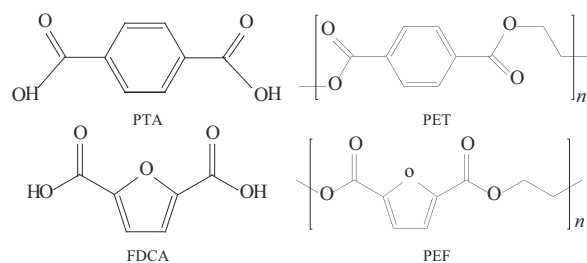


图1 PTA,PET和FDCA,PEF的化学结构式

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278271,52103225),国家自然科学基金青年项目(5210030294),辽宁省教育厅重点项目(LZGD2020005)

通信作者: 郭立颖,教授,博士生导师,主要研究方向为改性高分子材料

收稿日期: 2022-10-06

引用格式: 周俏,王昊楠,史亚飞,等.生物基聚酯PEF的研究进展[J].工程塑料应用,2023,51(1):140-146,151.

Zhou Qiao, Wang Haonan, Shi Yafei, et al. Research progress of bio-based polyester PEF[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 140-146, 151.

时,与石油产品PET不同的是,PEF可以100%基于生物技术生产,并在关键应用中增强可循环使用性,并且由于它完全基于生物基础,可以有效减少二氧化碳的排放。其与PET相比可降低温室气体排放量达到50%以上。

令人惊喜的是,PEF不仅在热稳定性、压缩强度、力学强度、杨氏模量、拉伸强度、玻璃化转变温度等性质上与PET高度相似^[3],其在气体阻隔性的性能上更是比PET高出一个数量级。PEF对CO₂、O₂、H₂O的阻隔能力分别提高了2.3~19.0倍、9.3~11.0倍、2.1~2.8倍,见表1。相信PEF由于高阻隔能力在包装领域会表现出更优异的效果^[4-6]。笔者主要对PEF的合成方法、催化剂种类及改性方法进行综述,并对PEF聚酯工业化前景进行展望。

表1 PET与PEF的各项性能比较^[3]

性能	PET	PEF
玻璃化转变温度/°C	76~80	75~90
熔点/°C	245~247	210~215
起始热分解温度/°C	340~413	300~391
最大分解速率温度/°C	456	377~407
断裂伸长率/%	200~250	2.8~5.0
压缩强度/MPa	45~57	35~85
拉伸弹性模量/MPa	2 000~2 255	2 070~2 800
阻隔能力(CO ₂)	1	2.3~19.0
阻隔能力(O ₂)	1	9.3~11.0
阻隔能力(H ₂ O)	1	2.1~2.8

1 生物基聚酯PEF的合成方法

1.1 开环聚合

开环聚合是将环状的单体进行开环聚合制取聚酯的方法^[7]。最初是在1933年,Hill等^[8]提出环解聚法,在整个过程中,首先生成聚合度中等偏高的聚合物,在高度稀释情况下聚合物再依次解聚生成环状单体。

Morales-Huerta等^[9]在2016年采用假高稀法合成了重均分子量在60 000 g/mol的PEF。其中环状低聚物反应时间为120 min,分子量达到50 000 g/mol。最终得出结论该法比酯交换熔融缩聚法聚合速率更快。同时他们用FDCA与二氯亚砷(SOCl₂)首先制得2,5-呋喃二甲酰氯,采用1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(FEDA)为催化剂,与乙二醇(EG)共同反应先得得环状单体,之后开环聚合最终得到分子量较高的PEF。

Rosenboom等^[10]在2018年等通过酯交换熔融缩聚法,采用呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)和EG为原料,先得到预聚的PEF,之后将解聚产物进行开环聚合。整个开环解聚的过程在金属基催化剂的催化下,并且同时增加了各种添加剂,最终得到的产物颜色接近无色。过程如图2所示。开环聚合可以有效抑制产物变色、缩短反应时间且不产生副产物。但存在反应条件复杂、反应物反应率低及成本较高有污染等缺点,所以并不适合工业化生产。

1.2 溶液缩聚法

溶液缩聚是在惰性溶剂中进行缩聚的方法。其中不易稳定存在的及活性不高的单体也可在该反应中缩聚。早期的PEF大多数通过该法制备。主要合成路线如图3所示。

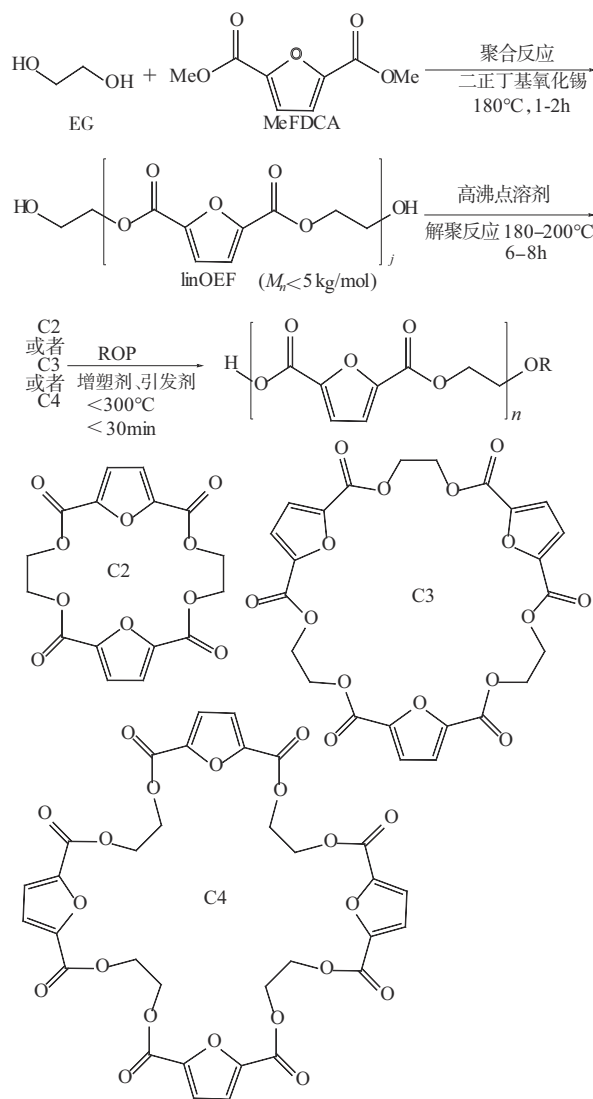


图2 开环聚合过程图^[10]



图3 溶液聚合过程图

1978年Moore等^[11]以FDCA为起始原料,首先合成2,5-呋喃二甲酰氯再让其与二元醇反应,溶剂为氯仿,制备了含呋喃环的聚酯,但是最终发现所得聚酯分子量较低。

2009年Gandini等^[12]以1,1,2,2-四氯乙烷(TCE)为溶剂,选择2,5-呋喃二甲酰氯让其与EG发生反应,使用传统的吡啶进行催化,但是只得到了聚合度为70的PEF。其虽有较高的热稳定性和环保性,但还是存在分子量偏低等问题。为解决这一问题,该课题组又在后续的实验中升温,添加催化剂Sb₂O₃,质量含量为1%,分子量有所提高。2011年,该课题组Gomes等^[13]使用2,5-呋喃二甲酰氯及EG、异山梨醇(IS)缩聚,TCE为溶剂,合成了聚酯。所得产品分子量依然不高。其对此分析应该是IS中的其中一个羟基活性较低所导致。2016年,该课题组Sousa^[14]在先前的实验基础上,依然采用2,5-呋喃二甲酰氯进行反应,让其与不同分子量的聚乙二醇(PEG)

反应,同时添加 IS 共聚,发现 PEG 分子量会影响结晶程度,当 PEG 分子量为 2 000 g/mol 时,聚酯可以结晶。

溶液缩聚法在过程中可操控性强,反应时对单体要求较低。但是过程中操作较难、能耗较大且对环境有污染,所以难以用于 PEF 工业化生产。

1.3 酶催化聚合法

酶催化聚合法是在生物酶的催化下,催化单体聚合生成聚酯的方法。Jiang 等^[15]利用咪喃二甲醇和 4~12 个碳链长度的二酸二乙酯进行反应,在南极假丝酵母脂肪酶 B (CALB) 的催化作用下,反应进行 70 h,最终得到 FDCA 基聚酯。发现其结晶度 34%~65%,熔融温度为 43~86 °C,数均分子量在 2 000 g/mol 左右。利用酶催化聚合合成咪喃基聚酯的合成路线如图 4 所示。

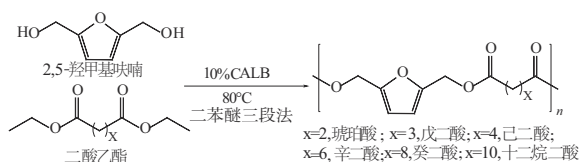


图4 酶催化聚合示意图

酶催化法对环境无害,但过程中酶的催化效率不高且产物分子量也较低。所以关于 PEF 的酶催化聚合研究较少。

1.4 熔融固相缩聚法

固相缩聚(SSP)是将预聚体加热至玻璃化温度以上进行聚合反应的方法^[16]。

Knoop 等^[5]将单体在真空条件下加热 72 h,温度为 180 °C,采用钛酸异丙酯(TIS)催化,最终获得分子量为 83 000 g/mol 的 PEF。Van Berkel 等^[17]首先通过酯交换熔融缩聚法获得 PEF 预聚物,再在 TIS 催化作用下,控制温度在 195 °C 左右,最终得到特性黏数为 0.80 dL/g 的 PEF。Hong 等^[18]以纯 PEF 和含有 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)的共聚物进行反应,反应时间在 48 h,发现特性黏数增长到 0.72 dL/g。

为进一步提高产物的特性黏度,Terzopoulou 等^[19]将反应时间 6 h,温度为 205 °C 所制取的 PEF 再进行熔融处理。之后采用冷结晶,时间同样为 6 h,温度为 170 °C。最终再进行相同条件下的一次缩聚,可以得到特性黏数为 1 dL/g 以上的 PEF 聚酯。

熔融固相缩聚所得到的产物分子量较高,但在整个过程中时间长、成本较高,不适合工业化生产。

1.5 熔融缩聚

熔融缩聚是目前应用最多的方法^[20],包括酯交换熔融缩聚法和直接酯化熔融缩聚法。

(1) 酯交换熔融缩聚法。

酯交换熔融缩聚法简称酯交换法,也是应用较早的合成 PEF 的聚合方法。首先发生酯交换反应生成聚酯低聚物,过程中加热蒸出醇类,缩聚后生成 PEF 聚酯,如图 5 所示。

1960 年,Toshiyuki 等^[21]首先将原材料二元酸甲酯化变为二甲酯,并让其与二醇反应。后续通过熔融缩聚酯交换法

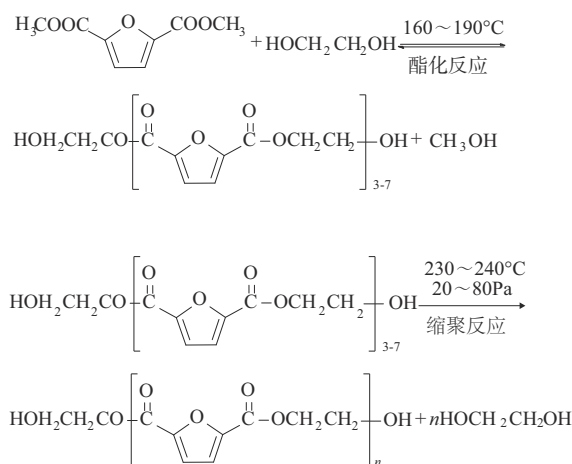


图5 酯交换熔融缩聚法示意图

开始制备 PEF。为了验证比较酯交换法制备出的 PEF 在产物颜色上的优势,M Gruter 等^[22]进行多组实验,最终发现该法与直接酯化法对比制取的聚酯颜色较浅。

近年来为了得到结晶度和分子量更佳的聚酯,曲小玲^[23]以锌粉为原位催化剂,通过酯交换法制得了具有高分子量、外观好、结晶速度快的生物基聚酯 PEF。催化活性物 Zn (II) 由副产物 FDCA 与金属 Zn 在聚合体系中形成,不仅表现出优异的催化活性,而且有效抑制副产物 FDCA 对 PEF 颜色的影响。并且预测未来的研究将集中在以金属锌为原位催化剂的咪喃基聚酯的成核机理和结晶动力学上。

酯交换法对反应物纯度要求低,是比较成熟的生产聚酯 PEF 方法^[24]。但存在反应过程较复杂、反应时间长等缺点。

(2) 直接酯化熔融缩聚法。

直接酯化熔融缩聚法,首先二元酸和二元醇直接反应,再通过缩聚制备聚酯。在制备生物基聚酯 PEF 过程中,主要包括酯化反应和缩聚反应。目前,该方法已被广泛应用于 PEF 的合成,如图 6 所示。

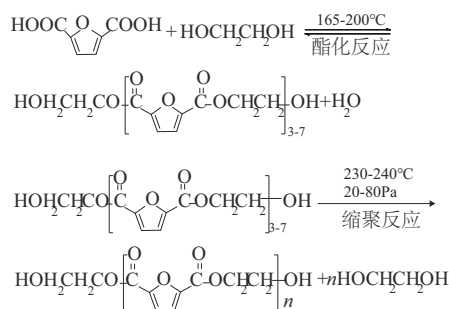


图6 直接酯化缩聚法示意图

1946 年,Drewitt 等^[25]首次将 FDCA 和 EG 在常压下以物质的量比为 1:2.5 进行反应,温度设定为 180~210 °C、反应时间为 7 h 得到低聚物。其后再通过真空条件,温度为 210 °C,同样反应 7 h 最终合成了 PEF。直接酯化法得到大规模发展是在 1965 年,阿莫克公司对粗苯二甲酸精制获得成功,首先按照合适比例将 2,5-FDCA、EG 和适当的催化

剂投入到反应体系,再将温度升高至200℃左右开始进行4 h酯化反应。结束后,将温度升高至240℃左右,压力调至20-80 Pa,进行缩聚反应^[26]。

Jiang等^[27]采用低酸醇物质的量比,选择钛酸四丁酯(TBT)为催化剂。最终得到结论,亚甲基含量会影响产物的各项性能。而后该课题组刘茜等^[28]提高酸醇比至1:1.6投料,采用草酸亚锡催化,其中催化剂含量为FDCA的0.1%,控制酯化反应进行78 min、温度为210℃,缩聚反应进行480 min、温度为240℃时,缩聚产物相对分子量最高。同时该组李连贵等^[29]又以FDCA和1,8-辛二酯以1:1.2投料,依然选择TBT催化,在酯化过程中控制温度为240℃,此时酯化程度最高。

Martino等^[30]以FDCA和EG为原料,采用Sb₂O₃进行催化,温度控制在220℃左右进行反应,最终得到重均分子量为89 kg/mol,多分散指数(PDI)为2.3的PEF。

Xie等^[31]以EG与FDCA的物质的量比为2.0:1.0进行投料,采用钛@硅催化剂进行催化。酯化阶段,200℃条件下蒸馏出大部分水。缩聚阶段,在100 Pa的条件及240℃条件下进行反应,出现明显的爬杆效应时,反应视为完成。最终得到特性黏度为0.82dL/g的PEF。

Joshi等^[32]探究了反应温度对FDCA在EG中的溶解度的影响。发现温度在200℃条件下,其溶解度最大。发现是由于FDCA的极性呋喃环使得分子极性增强,FDCA与EG之间产生较强的氢键作用促进了其在EG中的溶解性。

Gopalakrishnan等^[33]分别采用熔融缩聚的两种聚合方法进行对比,过程中采用Sb₂O₃为催化剂。最终发现直接酯化法产率更高,比酯交换法在工业生产上拥有更加优异的性能。但是直接酯化法也有相对的缺点,M Gruter等^[22]研究不同聚合方法对产物的影响,最终发现,直接酯化法所制取的PEF分子量更高。但由于FDCA在该过程中发生了脱羧反应导致产品颜色更深一些。

总体来说,直接酯化法在整个过程中呈现效率高、耗能少、用时短、过程稳定及产物分子量高等优点。但过程中由于脱羧反应会导致产物颜色较深。

2 生物基聚酯PEF合成过程中的催化剂

综上所述,熔融缩聚法是合成PEF最常用的途径,反应中催化剂的选择尤为关键。催化剂在反应中会影响产物的颜色、分子量和副产物的发生。目前,常用的催化剂多为金属基催化剂、有机碱类催化剂及新型离子液体催化剂。

2.1 金属基催化剂

金属基催化剂是使用时间最早、应用最多的一种催化剂。常见的金属基催化剂包括铅类、锆类、钛类、锡类及钨类等^[34]。1978年,Moore等^[11]采用DMFD与二元醇反应制备聚酯,使用氧化铅(或乙酸钙/氧化锆)和TBT作为催化剂。其中以氧化铅为催化剂制得的聚酯颜色较浅,其余颜色均较深。

M Gruter等^[22]以DMFD和二元醇通过酯交换法制备聚酯,采用TIS催化。发现以DMFD对应生成的聚酯紫外吸收

较小。在后续的研究中,M Gruter等又发现锰系、钴系催化剂会使PEF色泽较深。Gubbels等^[35]发现缩聚阶段的温度是导致FDCA基聚酯的变色的主要原因之一。

Terzopoulou等^[36]对比TBT,TIS,2-乙基己酸亚锡(TEH)和二丁基氧化锡(DBTO)该四种催化剂的催化效果。发现TIS催化所得的PEF的特性黏度最高,且钛酸盐类对其颜色改性较好。Terzopoulou等^[37]对比钛系、锡系催化剂在反应过程中的影响,发现钛系催化剂得到的PEF特性黏度相对较高,可达到0.31dL/g,但所得聚合物的颜色较深。Wang等^[38]对比锑系、钛系、锡系催化剂的催化效果。其中锡系催化剂的效果最佳,发现所得PEF的特性黏度为0.82dL/g。

为了改善产品色泽,将两种催化剂复合使用效果更佳。Van Berkel等^[17]在进行熔融缩聚酯交换过程中,选择醋酸钙-三氧化二锑复合催化剂,其最终产品颜色较浅。Wang等^[39]则将三氧化二锑与醋酸锌复合使用,产物特性黏度较高,可达到0.80 dL/g以上。吴佳萍^[40]则分别使用锡-锑复配催化剂和改性钛系催化剂进行反应,发现其均有优异的性能。并且也可以使PEF特性黏度达0.80 dL/g以上,同时在稳定剂的存在下可以有效改善产物的颜色。

为了使PEF的合成更具可持续性并解决上述问题,Rosenboom等^[10]通过使用快速开环聚合技术合成PEF。该技术使用FDCA环状低聚物,有助于调节分子量,降低色变程度。

金属催化剂(包括Sb,Ti,Ge和Sn等)在PEF合成反应中催化效果均较好^[41]。整体来看,锡系催化性较好,所得PEF特性黏度较高,但产物分子量较低。钛类催化剂稳定性较差、颜色较深。有机锡的毒性较大。锑类催化剂副反应少,但有毒。锆类催化剂稳定性良好,但其价格较高,同时易使FDCA聚酯染色。在食品级生产的过程中金属基催化剂都会不可避免地导致安全问题。

2.2 有机碱催化剂

有机碱催化剂是近年来制备的新型催化剂。Wu等^[42]选择1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)和1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(TBD)做催化剂。其中DBU催化效果接近Sb₂O₃。Wu等^[43]在制备PEF的过程中使用DBU,所得聚酯分子量及特性黏度均不高。

Morales-Huerta等^[9]将双氮杂双环-[2.2.2]-辛烷为催化剂用于环状低聚物(环状PEF)的开环聚合,但由于需要有机溶剂,这种合成方法并不环保。

该类催化剂问世不久,可以部分替代金属基催化剂进行催化,但由于制备过程较复杂且催化效率不高,所以相关文献记载不多。

2.3 离子液体催化剂

近年来,离子液体催化剂由于优越的性能在合成PET及其他聚酯的报道已经层出不穷^[44],但合成PEF的报道不多。Qu等^[45]通过直接酯化法使用各种基于咪唑鎓(CnMIM)环保型无金属离子液体催化剂催化EG与FDCA的聚合反应。系

系统地研究了一系列咪唑鎓阳离子在各种阴离子存在下的催化活性,发现其主要受阴离子控制。其中离子液体的催化活性会受到与原料的互溶性的影响。对于 PEF 聚合,他们发现具有更强电负性的 C_nMIM 基 IL 是更有效的催化剂。使用 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐作为高效、选择性和生态友好型催化剂,即使在低催化剂负载量下也表现出优异的催化活性、选择性和稳定性。

曲小玲^[23]同时合成了四正丁基膦羧酸类离子液体,同时通过熔融缩聚直接酯化法合成 PEF,其中该离子液体催化剂的热分解温度在 282.4 ~ 335.3 °C 的区间中。酯化温度和缩聚温度分别控制在 210 °C 和 240 °C,反应 5 h,催化剂的用量为 FDCA 物质的量数的 0.2 mol% 时效果最佳,可以得到分子量为 4.31×10^4 g/mol 的 PEF。同时研究机理发现,酯化阶段主要为酸自身催化作用,四丁基膦咪唑二甲酸盐 ($[P_{4444}]_2$ [FDCAc]) 催化作用不明显。缩聚阶段,由于催化剂的阴离子部分和体系中酯化阶段生成的 PEF 的端羟基氢原子形成氢键,该过程有利于提高端羟基中的氧原子的活性,实现咪唑酯羰基的碳原子亲核进攻,该过程可以显著提高聚酯的分子链长度。

3 生物基聚酯 PEF 的改性方法

PEF 的气体阻隔性极好,刚性、玻璃化转变温度及熔点等也较优于 PET。但是也存在延展性、拉伸及冲击韧性和结晶速率慢的缺点,使其在加工应用等方面难以发展。为了改善这一劣势,学者不断对 PEF 进行改性,主要包括共聚、共混、纳米复合等几种方式。

3.1 无规共聚改性

无规共聚一般是指将混合充分的各种单体随机发生聚合反应,其中重复单元会在大分子链上无规排列,两种单体则会在主链上随机分布。

(1) 与二元酸的共聚。

Karayannidis 等^[46]使用 FDCA、EG 和 TPA 合成了共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸-co-对苯二甲酸乙二酯 (PEFT)。相比 PEF 均聚酯,PEFT 在对苯二甲酸乙二酯链节含量达 70 ~ 90 mol% 时才实现脆-韧转变,但低于该数值时 PEFT 并没有明显提高断裂伸长率,且拉伸强度及其弹性模量稍低于 PEF。该共聚酯可以较好地保持高的玻璃化温度和力学强度,但增韧效果不佳。

Wang 等^[47]使用 FDCA、EG 和 1,10-癸二酸 (Se) 采用熔融缩聚法合成了共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸-co-癸二酸乙二酯 (PEFSe),当癸二酸乙二酯链节含量到达 30 mol% 时,实现脆-韧转变。但玻璃化转变温度降低明显,只有 21 °C,甚至会到达负值,同时拉伸强度及模量大幅下降。

Jia 等^[48]使用 FDCA、EG 和十二二酸合成共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸-co-十二二酸乙二酯。当十二二酸乙二酯链节含量达到 20 mol% 时,其断裂伸长率高至 380%,但玻璃化温度低至 38 °C。同时杨氏模量和拉伸强度也都显著降低。

(2) 与二元醇的共聚。

Wang 等^[39]采用 CHDM 对 PEF 进行改性,选择与 FDCA、EG 反应,采用乙酸锌和三氧化二锡为催化剂,最终制取的共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸乙二酯-co-环己烷二甲酯 (PECF) 具有较高的断裂伸长率。当环己烷二甲酯 (CF) 链节物质的量分数为 32% ~ 76% 时,PECF 共聚酯的断裂伸长率达到 50% ~ 186%,拉伸弹性模量和拉伸强度有所降低。Wang 等^[49]在后续实验中,选择了 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇进行共聚改性,改性效果不如 CHDM。

Hong 等^[18]也采用 CHDM 对 PEF 进行改性,选择与 DMFD 和 EG 进行反应,以 TIS 为催化剂,得到 PECF 共聚酯,当 CF 的物质的量分数达到 50% ~ 75% 时,断裂伸长率提高至 20% ~ 79%,拉伸弹性模量和强度有所降低。

可以看出,加入高含量的 CHDM 进行共聚不仅可以改善 PEF 拉伸韧性,还可以很好地维持其他的性能,但需添加高含量的共聚单体,改性成本显然较高。

谢鸿洲^[41]引入直链柔性二元醇单体,以 1,5-戊二醇和 1,6-己二醇为共聚单体,合成了一系列具有优良拉伸韧性的共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸乙二酯-co-1,5-戊二酯 (PEPeF) 和聚 2,5-咪唑二甲酸乙二酯-co-1,6-己二酯 (PEHF)。当 PeF 链节物质的量百分数为 9 ~ 47 mol% 时,PEPeF 共聚物的断裂伸长率最大提高 265%,冲击强度最大达 3.9 kJ/m²。同时维持了高水平的拉伸弹性模量、拉伸强度、玻璃化转变温度和气体阻隔性。

(3) 与内酯的反应。

Wang 等^[50]利用 ϵ -己内酯对 PEF 进行共聚改性,得到一系列共聚酯聚 2,5-咪唑二甲酸乙二酯-co- ϵ -己内酯 (PEFCL),当聚己内酯 (PCL) 重复单元含量为 17 mol% ~ 25 mol% 时,断裂伸长率就有了明显的提高,最大可达到 980%,增韧效果明显。但是拉伸强度和拉伸弹性模量同时降低。并且玻璃化转变温度减低幅度较大,最终温度仅为 34 °C。

3.2 嵌段共聚改性

嵌段共聚是指将 PEF 与结构灵活的软段进行共聚,PEF 的硬段与其通过共价键相连,两者为微相分离结构,相互配合发挥出更加优异的性能。这种共聚方式往往使共聚物具有优异的延展性和冲击强度。

(1) 扩链法。

扩链法是先合成低聚物后,再添加性质优异的扩链剂使其预聚体之间不断结合形成大分子链,这样可以使得产物分子量增加速率显著提高。

谢鸿洲^[41]将 PEF 低聚物和两种脂肪族聚碳酸酯二醇通过异氰酸酯进行扩链-偶联法合成了一系列多嵌段共聚物,其断裂伸长率达到 55%、冲击强度为 4.0 kJ/m²、拉伸弹性模量为 2.8 GPa、拉伸强度为 65 MPa。但气体阻隔性没有达到很优异的效果。

(2) 共聚大单体法。

共聚大单体法是在反应前半阶段加入低分子量的羟基或者羧基封端的低聚物作为大单体接入聚酯的分子链中。

Xie等^[51]用聚四亚甲基二醇对PEF进行共聚改性,断裂伸长率增加并且PEF力学强度没有降低,同时玻璃化温度的变化也在可用范围内。

3.3 共混改性

最初的多相分散的共混体系是在材料中添加弹性体及橡胶制备。但是整个过程中难以保证材料本身的强度、耐热性、刚性及阻隔性等。后续为了有效改善维持材料高性能,国内外不断报道对聚合物的增韧改性的研究,如非弹性体增韧理论^[52]、刚性无机粒子增韧体系等。聚酯的熔融共混改性由于会发生酯交换反应^[53],产物中可能会有多嵌段的共聚物和无规共聚物^[54]。总体来说,该法成本不高、操作简单可以被广泛使用在工业生产中。

陈英等^[55]报道了PEF和PBS进行共混发现其相容性不佳,虽然最终共混物的冲击性能与拉伸强度均有所提高,但断裂伸长率提升程度不大。同时发现不超过50%的PEF作为刚性组分与对苯二甲酸-co-己二酸丁二酯(PBAT)共混,可以起到增强PBAT的作用。这是因为PBAT的结晶性遭到破坏,共混物具有更高的断裂伸长率。PEF质量含量为7%~50%时,其共混物比PBAT的冲击强度和拉伸弹性模量分别提高为PBAT的3~10倍和2.3~4.5倍。

Pouloupoulou等^[53]研究了一系列呋喃二甲酸基聚酯与其他聚酯的共混,首先将PEF与其他三种呋喃基聚酯共混,最终发现PEF与聚2,5-呋喃二甲酸丙二酯(PPF)相容性最好,其次是PPF与聚2,5-呋喃二甲酸丁二酯(PBF)部分相容,而PEF与PBF则不相容。同时PEF与PET/聚2,6-萘二甲酸乙二酯/聚乳酸部分相容并且结晶度会提高,但是与聚碳酸酯不相容。作者认为共混改性是改善呋喃基聚合物各项指标很好的方式,可以有效推动呋喃基聚酯的工业化及应用。

共混改性的重点是选择合适的改性共混单体,但共混单体含量增加必然会导致成本提高、生物基碳含量降低等缺点。

3.4 纳米复合

纳米复合主要通过溶液共混、熔融共混和原位聚合进行制备。往往可起到促进结晶、提高力学性能和气体阻隔性的作用。

Martino等^[56]报道了PEF/蒙脱土(MMT)纳米复合材料。在2℃/min的降温速率下,熔体结晶焓可以迅速提高到14.5 J/g。可以看出最终会使PEF的结晶性提高。在后续的实验过程中,Martino等^[50]使用插层结构的PEF/MMT和PET/海泡石纳米复合材料,但PEF的结晶性未得到提高。

与熔融共混相比,原位聚合更有利于纳米粒子的均匀分散和表面接枝改性。Lotti等^[57]使用原位聚合制备PEF与多壁碳纳米管或氧化石墨烯的纳米复合材料。在2℃/min的降温速率下促进PEF结晶。

4 结语与展望

随着能源危机以及环境污染问题日渐突出,我国先后在各项重点计划中提出低成本生物基工程塑料的制备与产业

化。PEF在力学性能、耐高温性、阻气性等方面均优于PET,有望替代世界五大工程塑料之一的PET在食品包装领域、电子家电、汽车以及服装纺织等领域发挥作用。同时在高阻隔性包装材料、高性能纤维和工程塑料方面更是具有光明的应用前景。而且低碳的生物基材料PEF完美契合了“碳达峰、碳中和”这一政策。所以加快PEF工业化生产和应用急不可待。PEF在合成技术上,由于原材料FDCA主要由贵金属催化剂制取,成本较高,应该进一步制备出低成本催化剂。同时应该注重反应过程中催化剂的选择、抑制副反应发生、促进分子量增加。PEF在结构性能上,其自然环境中难以降解,并且产品脆性大,更多改性方法需不断研发。相信PEF成功工业化生产后,对环境和人类的收益将会不可估量。

参考文献

- [1] 胡晗. 基于呋喃二甲酸的生物降解聚酯的合成、高性能化与降解研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2020.
Hu Han. Synthesis, high performance and degradation studies on 2, 5-furandicarboxylic acid based biodegradable polyesters[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [2] 刘洋. 聚呋喃二甲酸乙二醇酯基共聚酯和复合材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
Liu Yang. Preparation and properties poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) based copolyesters and composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [3] 王贤松, 等. 精细化工, 2019, 36(12): 2 341-2 352.
Wang Xiansong, et al. Fine Chemicals, 2019, 36(12): 2 341-2 352.
- [4] Burgess S K, et al. Macromolecules, 2015, 48(7): 2 184-2 193.
- [5] Knoop R J I, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51(19): 4 191-4 199.
- [6] 林晓清, 等. 林产化学与工业, 2022, 42(2): 125-136.
Lin Xiaqing, et al. Chemistry and Industry of Forest Products, 2022, 42(2): 125-136.
- [7] 王国强, 等. 化学进展, 2018, 30(6): 719-736.
Wang Guoqiang, et al. Progress in Chemistry, 2018, 30(6): 719-736.
- [8] Hill J W, et al. Journal of the American Chemical Society, 1933, 55(12): 5 031-5 039.
- [9] Morales-Huerta J C, et al. Polymer, 2016, 87: 148-158.
- [10] Rosenboom J G, et al. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-7.
- [11] Moore J A, et al. Macromolecules, 1978, 11(3): 568-573.
- [12] Gandini A, et al. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(45): 8 656-8 664.
- [13] Gomes M, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(17): 3 759-3 768.
- [14] Sousa A F, et al. Polymer, 2016, 98: 129-135.
- [15] Jiang Y, et al. Biomacromolecules, 2014, 15(7): 2 482-2 493.
- [16] 谢鸿洲, 等. 生物加工过程, 2019, 17(5): 449-459.
Xie Hongzhou, et al. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2019, 17(5): 449-459.
- [17] Van Berkel J G, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2015, 300(4): 466-474.

- [18] Hong S, et al. *Green Chemistry*, 2016, 18(19): 5 142–5 150.
- [19] Terzopoulou Z, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 357–370.
- [20] 李立博, 等. *石油化工*, 2017, 46(8): 1 080–1 088.
Li Libo, et al. *Petrochemical Technology*, 2017, 46(8): 1 080–1 088.
- [21] Toshiyuki S, et al. *Journal of the Society of Chemical Industry Japan*, 1960, 63(1): 176–178.
- [22] M Gruter G J, et al. *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening*, 2012, 15(2): 180–188.
- [23] 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[D]. 吉林: 吉林大学, 2021.
Qu Xiaoling. Study on synthesis and chemical recovery of poly(ethylene glycol 2, 5-furandicarboxylate) catalyzed by ionic liquid [D]. Jilin: Jilin University, 2021.
- [24] 付志鹏. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯嵌段共聚物的研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
Fu Zhipeng. The study on copolyesters of poly(ethyleneterephthalate)-block-poly(ethylene furandicarboxylate) [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016.
- [25] Drewitt J G, Lincoln J. *Polyesters from heterocyclic components* [J]. US2551731, 1951.
- [26] 张婉迎. 生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其共聚物的合成及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
Zhang Wanying. Bio-based poly(ethylene 2, 5-furandiformate) and its copolyester synthesis and Study [D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [27] Jiang M, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2012, 50(5): 1 026–1 036.
- [28] 刘茜, 等. *应用化学*, 2012, 29(7): 751–756.
Liu Qian, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2012, 29(7): 751–756.
- [29] 李连贵, 等. *应用化学*, 2013, 30(6): 661–666.
Li Liangui, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(6): 661–666.
- [30] Martino L, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 110: 96–105.
- [31] Xie H, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(39): 13 094–13 102.
- [32] Joshi A S, et al. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2018, 3(4): 447–453.
- [33] Gopalakrishnan P, et al. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(1): 1–9.
- [34] 孟洪旭. 高韧高阻隔生物基PEF共聚物的合成与结构-性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
Meng Hongxu. Synthesis and structure-properties of biobased PEF copolyesters with high ductility and gas barrier properties [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022.
- [35] Gubbels E, et al. *European Polymer Journal*, 2013, 49(10): 3 188–3 198.
- [36] Terzopoulou Z, et al. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 357–370.
- [37] Terzopoulou Z, et al. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(44): 6 895–6 908.
- [38] Wang J, et al. *Polymers*, 2017, 9(9). DOI:10.3390/polym9090305
- [39] Wang J, et al. *Polymer*, 2016, 103: 1–8.
- [40] 吴佳萍. 生物基聚呋喃二甲酸乙二醇酯的合成及链结构和结晶性调控[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Wu Jiaping. Synthesis, chain structure and crystallization of biobased poly(ethylene furan-dicarboxylate) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [41] 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[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
Xie Hongzhou. The synthesis and structure-properties of high performance random and multiblock copolymers based on biobased poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [42] Wu J, et al. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(1): 67–72.
- [43] Wu J, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(103): 101 578–101 586.
- [44] Shi K, et al. *Catalysis Letters*, 2022, 152(4): 1 182–1 193.
- [45] Qu X, et al. *Chem Sus Chem*, 2019, 12(22): 4 927–4 935.
- [46] Karayannidis G P, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(1): 200–207.
- [47] Wang G, et al. *RSC Advances*, 2017, 7(23): 13 798–13 807.
- [48] Jia Z, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(14). DOI: 10.1002/app.46076.
- [49] Wang J, et al. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55(19): 3 298–3 307.
- [50] Wang X, et al. *European Polymer Journal*, 2018, 109: 191–197.
- [51] Xie H, et al. *Polymer*, 2018, 155: 89–98.
- [52] Kurauchi T, et al. *Journal of materials science*, 1984, 19(5): 1 699–1 709.
- [53] Pouloupoulou N, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2018, 303(8). DOI: 10.1002/mame.201800153.
- [54] Pouloupoulou N, et al. *Polymer*, 2019, 174: 187–199.
- [55] 陈英, 等. *应用化学*, 2015, 32(9): 1 022–1 027.
Chen Ying, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(9): 1 022–1 027.
- [56] Martino L, et al. *RSC advances*, 2016, 6(64): 59 800–59 807.
- [57] Lotti N, et al. *Polymer*, 2016, 103: 288–298.