

Tổng hợp và đặc trưng hóa polyme sinh học dẫn xuất của 2,5-furandicarboxylic acid và 1,4-butanediol

Synthesis and Characterization of Bio-Based Polymer Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid
and 1,4- Butanediol

Vũ Trung Nam, Nguyễn Duy Hiếu, Nguyễn Tường Huy, Phạm Thị Ni, Trần Quang Tùng,
Nguyễn Huy Tùng, Nguyễn Thu Hà, Trần Thị Thúy*

Viện Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội, Việt Nam

*Email: thuy.tranhi3@hust.edu.vn

Tóm tắt

Hiện nay, polyme dựa trên nguyên liệu dầu mỏ đang chiếm ưu thế lớn trong lĩnh vực công nghiệp vật liệu với những ứng dụng đa dạng. Tuy nhiên, do nguồn cung cấp nhiên liệu hoá thạch giới hạn, cũng như những tác động xấu tới môi trường khi sử dụng chúng mà xu hướng nghiên cứu các vật liệu sinh học thay thế đang phát triển mạnh mẽ. Gần đây, các polyme sinh học dẫn xuất của 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) thu hút được nhiều quan tâm; tuy nhiên, nhiều tính chất cơ và nhiệt của chúng chưa được nghiên cứu chi tiết. Trong nghiên cứu này, poly(butylene 2,5-furandicarboxylic acid) (PBF) đã được tổng hợp từ FDCA và butane-1,4-diol bằng phản ứng trùng ngưng nóng chảy. Phổ ^1H NMR và IR đã xác nhận cấu trúc thẳng của polyester này; phân tích TGA và DSC cho thấy nhiệt độ nóng chảy của polyme là 159°C và nhiệt độ phân huỷ là 357°C .

Từ khóa: poly(butylene 2,5-furandicarboxylate), FDCA, phân tích cấu trúc PBF, các tính chất nhiệt

Abstract

Nowadays, petroleum-based polymers are currently dominant in material industries, with wide scope applications. However, due to the finite supply of fossil fuels as well as the negative effects on the environment while utilizing them, the need of developing bio-based alternatives is dramatically increase. Recently, the biopolymers derived from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) have been gradually investigated; however, some of their thermal and mechanical properties are not fully understood. Herein, we are conducting research about a FDCA-derived biopolymer – poly(butylene 2,5-furandicarboxylate) (PBF), which was synthesized from FDCA and butane-1,4-diol by the melting polycondensation. ^1H NMR and IR spectrum confirmed the linear structure of this polyester, then TGA and DSC results were analyzed to indicate the melting point at 159°C and the thermal degradation at 357°C .

Keywords: poly(butylene 2,5-furandicarboxylate), FDCA, chemical structure of PBF, thermal properties

1. Mở đầu

Tổng hợp polyme là một trong những ngành quan trọng hàng đầu của công nghiệp hóa chất. Những năm gần đây, theo cùng với xu thế phát triển nền kinh tế và công nghệ bền vững, nhiều hướng nghiên cứu polyme mới được khai thác và triển khai. Một trong số đó là tổng hợp polyme đi từ những nguồn tài nguyên tái tạo, thay thế cho những polyme dựa trên nguyên liệu dầu mỏ đang chiếm ưu thế trong công nghiệp polyme. Sự thay thế này góp phần hạn chế sự lệ thuộc vào nguồn tài nguyên hoá thạch có giới hạn, đồng thời giảm thiểu phát thải khí nhà kính từ những giai đoạn trong vòng đời của vật liệu polyme. Những monome sinh học tiềm năng được quan tâm gần đây bao gồm: levulinic acid [1], lactic acid [2], isosorbide [3], succinic acid [4], dodecanedioic acid [5], ethylene glycol [6], và

furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA). FDCA là một dẫn xuất của 5-hydroxymethylfurfural (HMF), một sản phẩm có thể tổng hợp trực tiếp từ sinh khối như đường, tinh bột, cellulose [7]. FDCA được đặc biệt quan tâm bởi tiềm năng thay thế hoàn hảo cho terphthalic acid (TPA) trong công nghiệp tổng hợp. Bên cạnh đó, polyme dẫn xuất của FDCA có những tính chất tương tự đặc biệt với polyme tương ứng của TPA.

Polyme dẫn xuất của FDCA và ethylene glycol, PEF, lần đầu được tổng hợp và khảo sát tính chất bởi Gandini và đồng nghiệp thông qua phản ứng polytransesterification với xúc tác Sb_2O_3 [8]. Dựa trên kết quả này, PEF cùng với một loạt polyme dẫn xuất của FDCA và diol tiếp tục được tổng hợp và khảo sát tiềm năng ứng dụng [9]. Những kết quả phân tích cho thấy polyme chứa vòng furan PEF có cấu trúc, tính chất nhiệt, cơ tính,... tương đồng với polyme dẫn xuất của TPA tương ứng [10], nhưng đồng thời tính chất thẩm thấu oxygen, nước, carbon dioxide tỏ ra ưu việt hơn trong ứng dụng đóng gói

[11,12]. Cùng với việc khảo sát tính chất, phản ứng polyme hóa cũng được cải tiến và phản ứng trùng ngưng nóng chảy được sử dụng phổ biến hơn với xúc tác titanate, thay thế cho antimony bởi hoạt tính cao, cũng như an toàn hơn với môi trường [13].

Cùng với mục tiêu thay thế PET, poly(butylene terphthalate) (PBT) cũng là một trong những polyme quan trọng cần có giải pháp thay thế bằng những polyme có tính bền vững hơn. Tương tự PET và PEF, polyme tiềm năng thay thế cho PBT là PBF - poly(butylene furan-2,5-dicarboxylate) bởi sự tương đồng về cấu tạo phân tử. Sự tạo thành PBF từ các monome là FDCA và butylene glycol cũng đi qua phản ứng trùng ngưng nóng chảy hai giai đoạn.

Trong nghiên cứu này, PBF đã được tổng hợp và đặc trưng hóa bằng các phép phân tích: ^1H NMR, IR, DSC, TGA. Qua đó đánh giá những tính chất nhiệt của polyme giàu tiềm năng này để đưa ra một kết luận sơ lược về khả năng thay thế PBT của nó.

2. Thực nghiệm

2.1 Hoá chất

FDCA (CAS: 3238-40-2) và 1,4-butanediol (CAS: 110-63-4) được cung cấp bởi công ty Sigma - Aldrich. Titanium tetraisopropoxide (CAS: 546-68-9) được mua từ Energy Chemical.

2.2 Tổng hợp PBF

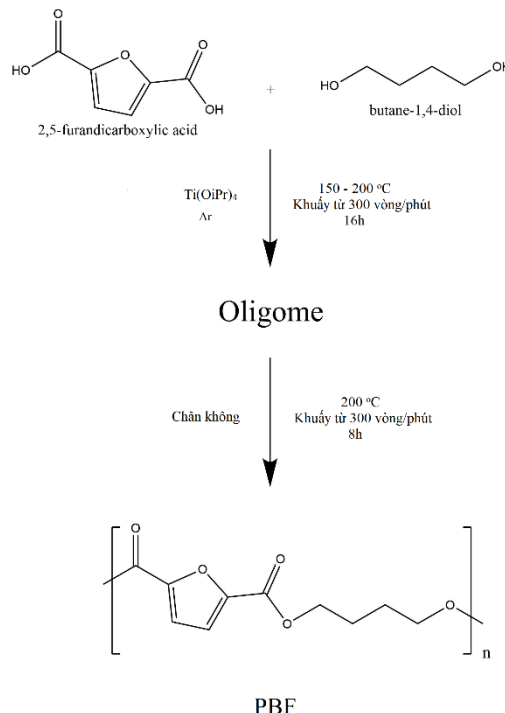
Phản ứng trùng ngưng trực tiếp được thực hiện theo quy trình đã được Zhu và đồng nghiệp phát triển [14].

1,56 g FDCA và một lượng dư butane-1,4-diol (tỉ lệ 1:3) được đưa vào một bình Schlenk 100ml, theo đó là thêm một thể tích thích hợp xúc tác $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (10 mg/ml $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ trong 1,4-butanediol) [14]. Sau đó bình Schlenk được kết nối với một sinh hàn Dimroth. Hệ phản ứng được nạp đầy với argon, sau đó thay thế bằng chân không; quá trình này lặp lại 3 lần để chắc chắn oxygen đã được loại bỏ hoàn toàn.

Giai đoạn đầu của phản ứng được thực hiện với môi trường argon. Nhiệt độ được nâng đến 150 °C và giữ trong 2 h, sau đó nâng lên đến 175 °C trong 12 h, và cuối cùng 200 °C trong 4 h. Tiếp theo trong giai đoạn 2, nhiệt độ được giữ ổn định tại 200 °C cùng với điều kiện chân không trong 8 h.

Trong cả hai giai đoạn, hệ phản ứng được khuấy trộn bằng khuấy từ với tốc độ 300 rpm.

Sản phẩm được lấy ra khỏi bình phản ứng bằng thìa khi còn nóng chảy, sau đó được làm nguội từ từ dưới nhiệt độ phòng. PBF có màu vàng nâu hơi trong suốt, cứng và giòn. Theo thời gian, PBF chuyển dần sang màu nâu đục. PBF không tan trong hầu hết các dung môi khảo sát, chỉ tan tốt trong TFA và tan ít được trong DMSO nóng.



Hình 1. Phản ứng trùng ngưng 2 bước tổng hợp PBF

2.3 Đặc trưng hóa

Phổ ^1H NMR được đo trong dung môi Trifluoroacetic acid-d sử dụng Bruker Avance 300 spectrometer với đầu dò QNP 300 MHz. Tính chất nhiệt của sản phẩm được nghiên cứu dựa vào kết quả phân tích trọng lượng nhiệt (TGA) và phân tích nhiệt quét vi sai (DSC). Mẫu phân tích được đo bằng máy phân tích Shimadzu DTG-60H trong khoảng nhiệt độ từ 25 °C tới 600 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút. Phổ hồng ngoại được thực hiện trên máy ATR/FTIR, Bruker TENSOR 27 FTIR.

3. Các kết quả và thảo luận

3.1 Cấu trúc polyme

Kết quả phân tích ^1H NMR và ATR-IR cho thấy cấu trúc của PBF là thẳng – tương tự các polyeste phổ biến.

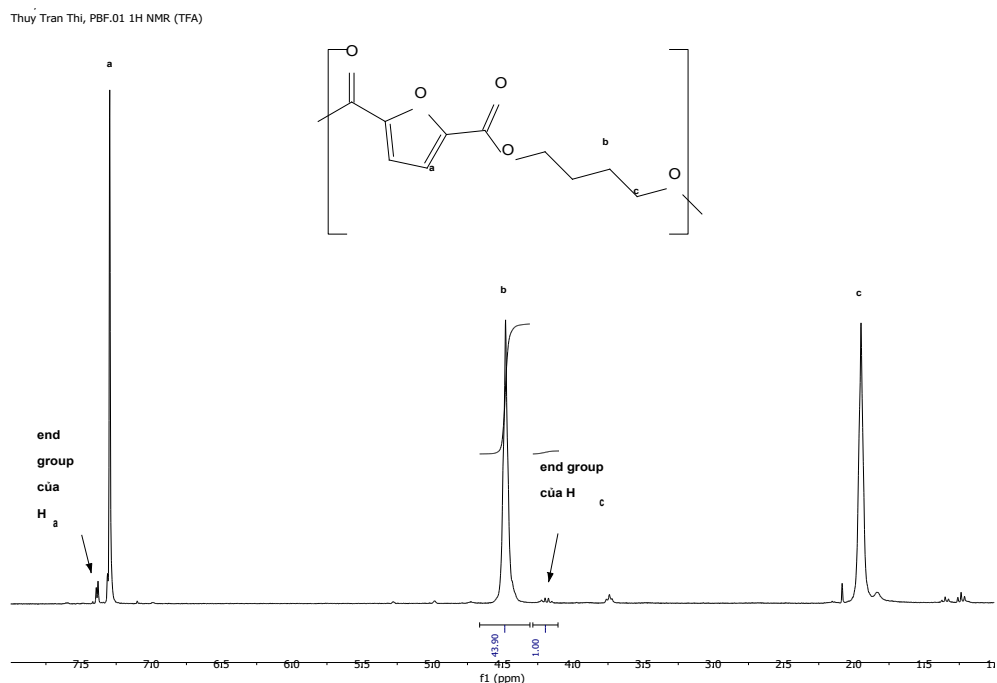
Dao động các liên kết của polyme cho những tín hiệu đặc trưng trên phổ IR trong hình 3: vòng furan tại 1574 cm^{-1} (C=C) và 3113 cm^{-1} (=CH), nhóm este tại 1715 cm^{-1} (C=O) và 1266 cm^{-1} (C-O), -CH no tại 2967 cm^{-1} .

Phổ ^1H NMR thể hiện trên hình 2 cho thấy tín hiệu của hydrogen vòng furan tại gần 7,5 ppm, nhóm $\text{CH}_2\text{-O}$ gần 4.5 ppm, cùng với nhóm tín hiệu hydrogen của mạch no trong khoảng 1-2 ppm. Sự vắng mặt của tín hiệu hydro của FDCA tại 7,29 ppm, đồng thời tỉ lệ các tín hiệu đều rất gần với hệ số tỉ lệ lượng chứng tỏ FDCA đã phản ứng hết, cũng như rượu đã được loại bỏ hoàn toàn bằng chân không.

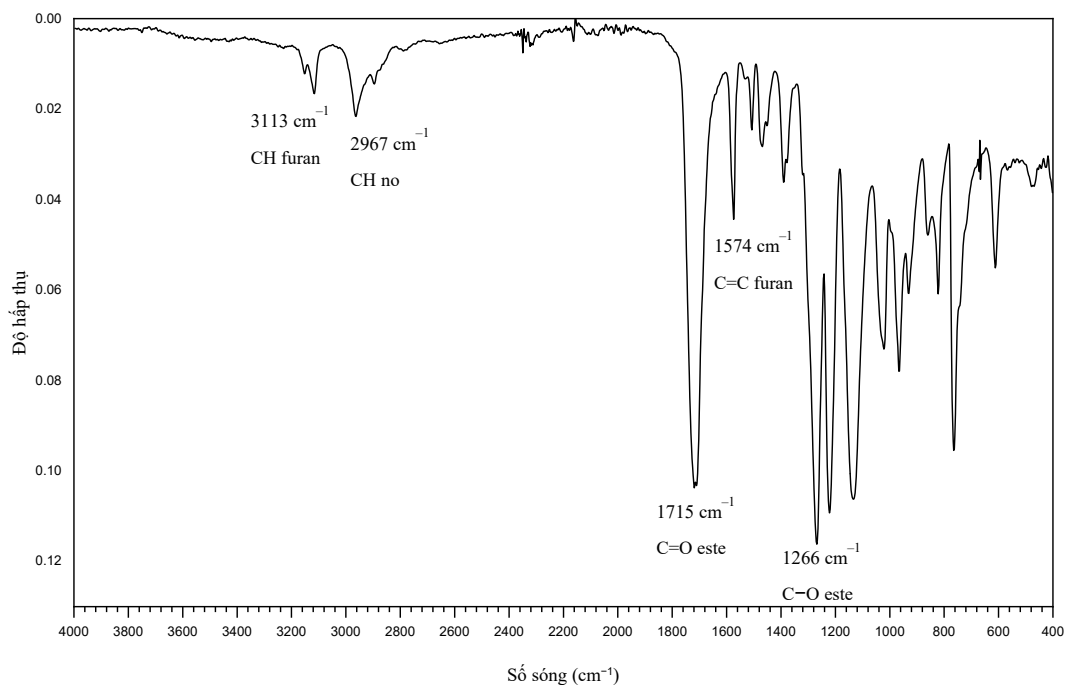
Bên cạnh những tín hiệu chính trên phổ ^1H NMR, các tín hiệu gán cho các nhóm chức đầu mạch được tìm thấy tại 4,2 ppm và 7,4 ppm; bằng cách tính tỉ lệ tích phân cường độ tín hiệu giữa tín hiệu chính và end-group tương ứng, giá trị thu được

là độ polyme hoá DP [15]. Ở đây, kết quả phân tích với mẫu PBF có được $DP = 44$, ứng với trọng lượng phân tử trung bình số (M_n) của polyme bằng:

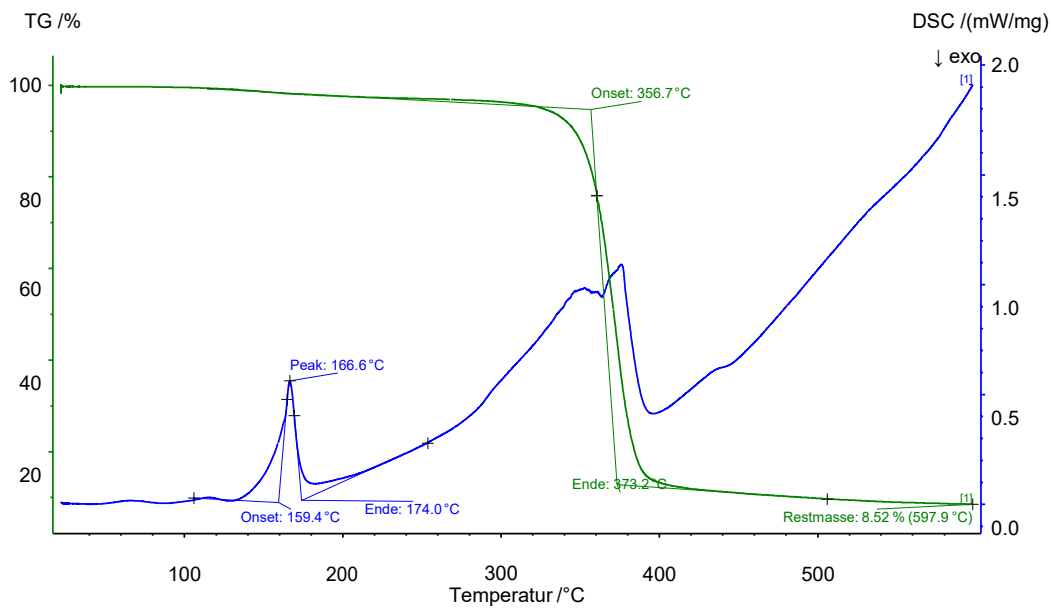
$$M_n = DP \times M_{\text{mắt xích}} = 44 \times 210 = 9,24 \times 10^3 \text{ (g/mol)}$$



Hình 2. Phổ ^1H NMR của PBF.



Hình 3. Phổ ATR-IR của PBF.



Hình 4. Đường cong DSC và TGA của PBF.

3.2 Phân tích nhiệt

Mẫu polyme không trải qua bất cứ quá trình xử lý nhiệt nào trước khi được gửi đi để thực hiện các phép đo.

3.2.1 Phân tích nhiệt quét vi sai DSC

Quá trình phân tích nhiệt quét vi sai được bắt đầu từ 25 °C tới 600 °C với tốc độ 10 °C/phút. Đường cong DSC thu được cho thấy những quá trình nhiệt xảy ra với mẫu polyme khi chịu tác dụng của tác nhân nhiệt bên ngoài. Ở đây, có một peak thu nhiệt đáng chú ý tại 159 °C (peak temp tại 167 °C), tương ứng với điểm nóng chảy của PBF. Kết quả này tương đương với mẫu PBF được Pouloupoulou và đồng nghiệp tổng hợp gần đây với điểm nóng chảy tại khoảng 160 °C [16].

Như vậy, nhiệt độ nóng chảy của PBF thấp hơn khá nhiều so với polyme tương tự dẫn xuất của TPA là PBT (224 °C) [17]. Trong điều kiện làm nguội chậm khi được tổng hợp, PBF kết tinh hình thành cấu trúc tinh thể trật tự. Vì vậy, mẫu đo không cho sự thay đổi rõ ràng trên đường cong DSC ứng với nhiệt độ hoá thủy tinh T_g . Một quy trình bao gồm gia nhiệt nóng chảy và làm lạnh nhanh với nitrogen lỏng nhằm tạo mẫu vật liệu vô định hình cần được thực hiện trước khi có thể đo đạc được T_g từ phép phân tích DSC.

3.2.2 Phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Phép đo TGA được thực hiện song song cùng DSC và cũng có những tham số phép đo như trên. Kết quả cho thấy mẫu PBF chỉ bắt đầu phân hủy tại 300 °C và sự sụt giảm khối lượng trở nên rõ ràng tại 357 °C (onset temp của quá trình phân hủy) với tổng cộng khoảng 90% khối lượng mất so với ban đầu. Sự

biến thiên khối lượng trong quá trình phân hủy nhìn chung tương tự với PBT, mặc dù nhiệt độ bắt đầu phân hủy của mẫu đo PBF này vẫn thấp hơn khá nhiều (442 °C của PBT) [14].

4. Kết luận

Polyme sinh học PBF mong muốn đã được tổng hợp thành công từ FDCA và butane-1,4-diol bằng phản ứng trùng ngưng hai giai đoạn sử dụng xúc tác $Ti(OiPr)_4$. Các kết quả phân tích nhiệt cho thấy nhiệt độ nóng chảy của sản phẩm PBF là 159°C và nhiệt độ phân hủy là 357 °C. Những kết quả này đều thấp hơn so với giá trị tương ứng của PBT. Tuy vậy, chúng vẫn nằm trong yêu cầu bền nhiệt cho sản xuất và những mục đích sử dụng cơ bản mà PBT đang được ứng dụng (vật liệu cách điện và đồ dùng nội thất,...).

Bên cạnh đó, bởi hạn chế về mặt thiết bị (khuấy cơ, độ chân không,...), những điều kiện thực nghiệm khi tổng hợp polyme trong nghiên cứu này chưa đạt tới sự tối ưu để có thể nhận được sản phẩm polyme tốt nhất. Do vậy, với những sự cải thiện về điều kiện thực nghiệm, sản phẩm polyme sinh học PBF được trông đợi sẽ có những tính chất nhiệt tốt hơn.

Mặt khác, khả năng ứng dụng của một polyme cần được đánh giá qua tổng thể tính chất cơ nhiệt của nó. Vì vậy, các nghiên cứu sâu hơn cần được tiếp tục tiến hành và phân tích để có được sự đánh giá chính xác hơn. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ tối ưu những điều kiện để có được polyme phân tử khối cao với PBF, cũng như những polyme dẫn xuất khác của FDCA, đồng thời phân tích và đánh giá những đặc trưng và tính chất cơ nhiệt của chúng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.02-2019.12.

Tài liệu tham khảo

- [1] F.D. Pileidis, M.M. Titirici, Levulinic acid biorefineries: new challenges for efficient utilization of biomass, *ChemSusChem*, 9 (2016) 562-582.
- [2] J. Duo, Z. Zhang, G. Yao, Z. Huo, F. Jin, Hydrothermal conversion of glucose into lactic acid with sodium silicate as a base catalyst, *Catalysis Today*, 263 (2016) 112-116.
- [3] A.F. Sousa, J.F. Coelho, A.J. Silvestre, Renewable-based poly ((ether) ester) s from 2, 5-furandicarboxylic acid, *Polymer*, 98 (2016) 129-135.
- [4] C. Rizescu, I. Podolean, J. Albero, V.I. Parvulescu, S.M. Coman, C. Bucur, M. Puche, H. Garcia, N-Doped graphene as a metal-free catalyst for glucose oxidation to succinic acid, *Green Chemistry*, 19 (2017) 1999-2005.
- [5] K.D. Green, M.K. Turner, J.M. Woodley, Candida cloacae oxidation of long-chain fatty acids to diolic acids, *Enzyme microbial technology*, 27 (2000) 205-211.
- [6] N. Li, Y. Zheng, L. Wei, H. Teng, J. Zhou, Metal nanoparticles supported on WO₃ nanosheets for highly selective hydrogenolysis of cellulose to ethylene glycol, *Green Chemistry*, 19 (2017) 682-691.
- [7] Y. Su, H.M. Brown, X. Huang, X.-d. Zhou, J.E. Amonette, Z.C. Zhang, Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical, *Applied Catalysis A: General*, 361 (2009) 117-122.
- [8] A. Gandini, A.J. Silvestre, C.P. Neto, A.F. Sousa, M. Gomes, The furan counterpart of poly (ethylene terephthalate): An alternative material based on renewable resources, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (2009) 295-298.
- [9] M. Jiang, Q. Liu, Q. Zhang, C. Ye, G. Zhou, A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 50 (2012) 1026-1036.
- [10] S.K. Burgess, J.E. Leisen, B.E. Kraftschik, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly (ethylene furanoate) compared to poly (ethylene terephthalate), *Macromolecules*, 47 (2014) 1383-1391.
- [11] S.K. Burgess, D.S. Mikkilineni, B.Y. Daniel, D.J. Kim, C.R. Mubarak, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Water sorption in poly (ethylene furanoate) compared to poly (ethylene terephthalate). Part 2: Kinetic sorption, *Polymer*, 55 (2014) 6870-6882.
- [12] S.K. Burgess, O. Karvan, J.R. Johnson, R.M. Kriegel, W.J. Koros, Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate), *Polymer*, 55 (2014) 4748-4756.
- [13] W.L. Jenkins, G. Rhodes, M. Rule, Process to prepare high molecule weight polyester, *Google Patents*, 1992.
- [14] J. Zhu, J. Cai, W. Xie, P.-H. Chen, M. Gazzano, M. Scandola, R.A. Gross, Poly (butylene 2, 5-furan dicarboxylate), a biobased alternative to PBT: synthesis, physical properties, and crystal structure, *Macromolecules*, 46 (2013) 796-804.
- [15] J. Ma, X. Yu, J. Xu, Y. Pang, Synthesis and crystallinity of poly (butylene 2, 5-furandicarboxylate), *Polymer*, 53 (2012) 4145-4151.
- [16] N. Pouloupoulou, G. Kantoutsis, D.N. Bikiaris, D.S. Achilias, M. Kapnisti, G.Z. Papageorgiou, Biobased engineering thermoplastics: poly (butylene 2, 5-furandicarboxylate) blends, *Polymers*, 11 (2019) 937.
- [17] M. Gomez, M. Cozine, A. Tonelli, High-resolution solid-state carbon-13 NMR study of the alpha. and beta. crystalline forms of poly (butylene terephthalate), *Macromolecules*, 21 (1988) 388-392.