

呋喃类生物基聚酯的合成应用及经济发展

郝 赫 (吉林省安全生产检测检验股份有限公司, 吉林 长春 130103)

摘 要: 聚酯行业是一个高度依赖于石油资源的行业, 其生产和应用将给环境带来巨大的冲击。近年来, 以生物质为原料, 以生物质为主要原料的脂肪族聚酯被认为是一种理想的可降解材料。生物质基芳香族聚酯在耐热、力学等方面均优于脂肪族聚酯。因此研究生物质材料是目前解决环境污染最有效的途径, 同时所带来的经济效益也是当前研究的重要部分。本论文将从生物基聚酯的发展现状展开讨论带来的经济效益。

关键词: 聚酯; 呋喃类生物基聚酯; 可降解材料; 市场分析; 经济效益

1 绪论

1.1 生物质资源的利用

生物质是由光合作用产生的有机物质, 每年可产生 3×10^{18} kJ 的生物质能, 作为能源的 1% 就可以满足 14% 的需求。其资源如纤维素、甲壳素、淀粉、海藻酸钠、大豆蛋白等被广泛研究。所以研究者们更多地关注生物质这一极具潜力的能源。

如何将可再生的生物质资源高效地转化成所需的产物是人们长期关注的问题。“生物精炼”受原油提炼启发, 是指将生物质加工处理的工业化, 对各类产品的生产技术和生产设备进行改进的工艺。有关“生物精炼”开发进程的问题, 已有报告表明, 其可分为如下几个阶段: 制造燃油阶段; 制造某些平台化合物的阶段; 制造不同种类的化学物质的阶段。将食用油、淀粉类物质、纤维素类物质、蛋白质等直接制备高分子材料, 或者对其进行加工, 得到不同种类的碳水化合物, 如生物基合成气等, 然后进行气化、酶解、催化、发酵等过程, 将其转化为燃料、短链醇、短链酸等基本物质, 进而进行二次生产, 所得产物广泛应用于各行各业。此流程为石油化工产品转化过程中的一个环节, 也是生物精制过程中的一个环节。开发和利用生物质能不仅符合可持续发展的理念, 而且有利于缓解当前的能源紧张状况。预计未来十年, 生物量将主导有机化工原料。利用可再生资源制生物基聚酯是重要途径和研究热点。

1.2 呋喃类生物基聚酯

1.2.1 呋喃类生物质材料

呋喃基生物质产物在生物质基单体或高分子中占有重要地位, 其制备工艺与石化产业的发展模式极为类似。虽然多糖修饰等其它生物质制备方法也受到了广泛关注, 但呋喃衍生物因结构独特而迥异。本项目将以糖类、多糖为基, 化学合成一系列呋喃衍生物,

并分析其市场潜力。

1.3 研究的目的与意义

19 世纪后半叶, 石化工业推动高分子材料发展, 但引发“白色污染”等问题。石油资源矛盾加剧, 促进新型聚合物研究。生物质资源丰富且可再生, 环境友好, 是未来发展新趋势。

美国能源部预计, 未来 10 年, 以回收植物为原料生产的基本化学成分将占到 10%。在将来, 各种生物质基材料将替代现有的石油基高分子, 在节约石油资源的同时, 降低对环境的污染。对苯二甲酸基聚酯 (PET)、PTT (PTT) 和 PBT (PBT) 等在化工和日用化工中具有重要地位, 2,5- 呋喃二甲酸 (2,5- 呋喃) 是一种可替代 PTA 的生物质原料, 具有广阔的应用前景。如能以 FDCA 取代对苯二甲酸, 该产品将会有广阔的市场与应用前景。

2 呋喃类生物基材料的应用

在绪论部分提到呋喃类生物基材料在碳纳米管方面有所应用, 同时, 由于生物质材料的生物相容性, 在荧光碳点方面、涂料方面都有应用。下面将从这三个方面介绍以及总结出在化工材料方向上能够带来的经济收入。

2.1 碳纳米管方向应用

碳纳米管是电双层电容器理想电极材料, 具备高结晶度、佳导电性和大比表面积, 微孔可控等特性。而目前传统电极材料, 不但微孔分布宽 (对存储能量有贡献的孔不到 30%), 而且结晶度低、导电性差、导致容量小。碳纳米管比表面积大、结晶度高、导电性好, 微孔大小可通过合成工艺加以控制, 因而是一种理想的电双层电容器电极材料。而且碳纳米管具有开放的多孔结构, 能在与电解质的交界面形成双电层, 从而聚集大量电荷, 功率密度可达 8000W/kg。其不同频率下测得的电容容量分别为 102F/g(1Hz) 和 49F/

g(100H)。碳纳米管超级电容器是已知的最大容量的电容器,因此在各种家用电器中可得到广泛应用,存在着巨大的商业价值。

2.2 有机涂层方向应用

呋喃类生物基材料在生物基涂层、自修复涂层应用广泛除此之外,在其他领域如光固化涂层、碳纤维涂层等也有应用。Cho 团队利用呋喃甲醇和 2,5-呋喃二甲醇制备了两种可自由基光聚合的生物基化合物甲基丙烯酸羟丙酯呋喃甲醚 (FmPHM 和二甲基丙烯酸羟丙酯呋喃甲醚 (FdPHM)。这两种光固化聚合物粘接的玻璃与聚碳酸酯的拉伸剪切强度为 0.2~0.6MPa 两种光固化涂层的收缩率分别为 3.0% 和 6.1% 涂膜的铅笔硬度为 2H~3H。可用来取代石油基的双酚 A 丙三醇双甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯碳纤维增强复合材料因其独特的性能在民用、军工领域有着广泛的运用,但是实际应用中碳纤维表面会与外界的金属液反应或氧化等,因此在碳纤维表面引入一层涂层成为解决方法之一。Goedel 团队将糠醇引入了碳纤维涂层,制备了有机无机杂化材料其机械强度弱,是作为碳纤维涂层的潜在理想涂层。

呋喃生物基材料在有机涂层领域取得进展的研究已有一定进展,有望替代石油基涂层,且呋喃的共轭双键可作为二烯体发生 D-A 反应,因此呋喃类生物基材料在自修复涂层的应用也有着巨大前景。但是生物基呋喃类生物基材料的大规模应用的高成本限制其应用,需原材料降低成本。此外,呋喃衍生物如呋喃甲基缩水甘油醚作为环氧涂层的活性稀释剂取代商业化的石油基苯基缩水甘油醚,及改性石墨烯复合材料等也成新方向。预计低成本呋喃及其衍生物将广泛应用。

2.3 荧光碳点方向应用

碳点因具有光电转化能力、生物相容性和低毒性、响应性的荧光猝灭/增强性质、双光子吸收和 γ 转换荧光能力、以及易于化学修饰和功能集成性等优良特性而得到了极大的重视,并广泛用于生化分析等领域的研究。随着碳点制备方法及表面功能化修饰技术的不断改进,其荧光强度、发射波长可调水溶性及生物相容性等性能也得到提高,已被广泛地用作生化探针。目前已有许多碳点表面修饰的文献报道,并已成功用于金属离子、阴离子、有机小分子及生物分子等的传感。

碳点作为一种新型碳纳米材料,具有优异的荧光性能、良好的化学稳定性、优良的生物相容性以及易于表面功能化等特点,已在传感分析、环境监测等领域被广泛应用并展现出巨大的潜力。然而碳点的荧光

量子产率较低,是其应用受限的主要原因所在。碳点的发光机理及其结构的研究仍处于初步的研究阶段,因此应加大发光机理方面的研究力度,从而为有效提高荧光量子产率提供理论指导。此外在未来的工作中应致力于开发具有红外光发射或具有上转换荧光特性的碳点材料,从而使发射光更易穿透活体组织,且不受细胞自发荧光的影响。碳点在荧光检测方面的应用还处于起步阶段,识别响应的灵敏度和抗干扰能力仍需进一步提高,使用范围也应拓展而非局限于少数几种模型分子,以更好地应用于离子的检测、环境污染物的监测以及生物分子的传感等领域。

3 呋喃类生物基材料的市场分析

3.1 石油化工产业发展现状

石油化工工业是能源与基础原材料支柱,涵盖油品、化学品、合成材料等多领域,对国民经济至关重要。改革开放后,我国石油化学工业迅猛发展,形成完整工业体系,涵盖开采、加工、化肥、化学品等,企业众多,产品丰富。2009 年产值达 6.63 万亿元,占工业总产值 13.2%。2010 年原油加工能力超 4 亿吨,乙烯年产能 1400 万吨,实际产量更高。我国已成为世界第二大石油化工国,实力显著。

但是,近年来原油资源短缺是我国石油化工业面临的巨大挑战。目前我国原油可开采量可采量 212 亿吨,探明率 39%,品质下降,进口依赖度从 2002 年的 27.1% 升至 2009 年的 51.3%,预计 2020 年对外依存度将超 60%。2011 年上半年国际油价波动大,三地油价涨幅超 30%。受中东局势、供应紧张等影响,油价年初至 4 月飙升,后受战略储备释放影响回落。油价波动、品质下降及供应问题直接影响石化业,对国民经济影响重大。

3.2 呋喃类生物基材料的市场

生物材料是指由生物体或其他来源的生物大分子开发制造的材料。生物材料主要分为两类,一种是由天然原材料提取或生物合成的,如骨骼、胶原蛋白、纤维素等;另一种是人工合成的生物材料,如合成多肽、合成聚合物、生物活性玻璃等。生物材料行业拥有巨大的市场潜力,以广告、医疗、工业等多领域应用为主,市场价值极高,未来有很好的发展前景。

随着全球对可持续发展和环保意识的日益增强,生物基材料作为一种可再生、可降解的替代品,正逐渐受到市场的青睐。呋喃类生物基材料作为其中的一个重要分支,具有优异的物理和化学性能,在多个领域具有广泛的应用前景。由于石油的枯竭,很多化工

产品难以生产，因此能够替代化工产品的生物质材料的优点凸显出来。由于其广泛的来源以及加工的简便，使得生物质材料的研究越来越多。目前，呋喃类生物质材料市场呈现出稳步增长的趋势。由于其独特的性能，如高强度、耐腐蚀、可降解等，使得呋喃类生物质材料在建筑、包装、汽车、航空航天等领域具有广泛的应用。特别是在包装行业，随着消费者对环保包装的需求增加，呋喃类生物质材料作为一种可降解的替代品，受到了越来越多的关注。

3.2.1 医学市场

呋喃类生物基材料在医疗领域的医学应用日益广泛。利用呋喃类生物基材料不仅能够制造出更多适应性功能性更强的医疗产品，如人造良心、骨骼修复材料、药物传递载体等，也能够改善和提升医疗实践和效果。同时，随着人口老龄化加剧，呋喃类生物基材料在医疗领域的应用市场潜力日益被重视。

3.2.2 工业市场

呋喃类生物基材料在工业领域的应用也越来越广泛，尤其是在石化、航空航天、汽车等领域的应用。由于呋喃类生物基材料更环保、更节约资源，而且在生产过程中碳足迹更小，天然可降解等特点，所以呋喃类生物基材料在工业领域的市场潜力巨大。

3.2.3 环保市场

环境保护逐渐成为全球经济和政治发展的当务之急。生物材料作为环保材料，在此时正逐渐被世界各国和机构所认可和推崇。因为生物材料可以实现资源的循环利用，制造出的材料可以分解，因而其也可以有效降低二氧化碳排放等污染物质。

3.3 呋喃类生物质材料的经济效益

3.3.1 降低生产成本

相较于传统的石化材料，呋喃类生物质材料的生产成本更低。首先，生物质原料来源广泛，价格低廉，降低了原材料成本。其次，随着生产技术的不断进步和规模化生产的实现，呋喃类生物质材料的制造成本将进一步降低。此外，由于呋喃类生物质材料的可降解性，其在废弃物处理方面的成本也较低，减少了企业的后顾之忧。

3.3.2 提高产品附加值

呋喃类生物质材料作为一种高性能、环保型的材料，具有较高的附加值。在市场上，这类材料往往能够获得更高的售价，为企业带来丰厚的利润。同时，随着消费者对环保产品的认知度不断提高，对呋喃类生物质材料

的需求将持续增长，进一步推动其价格的上涨。

3.3.3 促进产业升级

呋喃类生物质材料的广泛应用将有助于推动材料行业的产业升级。一方面，企业为了满足市场需求，将加大对呋喃类生物质材料的研发和生产投入，提高产品质量和性能；另一方面，随着技术的进步和市场竞争的加剧，企业将不断寻求新的生产工艺和商业模式，推动整个行业的创新发展。

3.3.4 创造就业机会

呋喃类生物质材料产业的兴起将创造大量的就业机会。从原料种植、生产加工到产品销售等各个环节，都需要大量的人力资源。这不仅有助于缓解当前的就业压力，还能促进地方经济的发展和稳定。

3.3.5 推动绿色经济发展

呋喃类生物质材料作为一种可再生、可降解的环保材料，符合绿色经济的发展理念。其广泛应用将有助于减少对传统石化资源的依赖，降低碳排放，保护生态环境。同时，绿色经济的发展也将为企业带来更多的商机和市场空间。

4 总结

本文简要阐述了生物质材料在石油化工产品的逐渐枯竭下的重要发展，并简要阐述了呋喃类生物质材料的合成方法。通过分析得到在未来，生物质材料的重要性不亚于任何一种传统的化工产品，尤其在环保、医疗、工业方向，不仅可以解决石油枯竭化工产品的减少问题，同时，在工业以及医疗方面还解决了可降解材料以及一些人体器官难以与人类身体相互融合的问题，同时也展开了生物质材料的多方面应用，如碳纳米管、荧光材料以及有机涂层等应用的拓展。发展呋喃类生物质材料不仅仅拓宽了发展生物质材料的道路，同时所带来的经济收入也是无法估量的，发展绿色能源可以解决生态环保问题，响应绿水青山就是金山银山口号，也解决了当代就业困难等现实问题，给国家、人民都可以带来不菲的输入。

参考文献：

- [1] 王帆. 钕掺杂铈键合型稀土高分子荧光剂的合成及防伪油墨应用 [D]. 湖南工业大学, 2023.
- [2] 王德良. 《高分子合成：理论与实践》（第2章）英汉翻译实践报告 [D]. 齐鲁工业大学, 2023.

作者简介：

郝赫 (1986-) 男，汉，吉林长春，研究生，研究方向：高分子聚合与加工，弹性体的制备与改性。