

Inez Kowalczyk*, Magdalena Kwiatkowska*¹, Zbigniew Rostaniec*

Kwas 2,5-furanodikarboksylowy jako potencjalny składnik kopolimerów o właściwościach elastomerowych

Praca stanowi przegląd literatury na temat kwasu 2,5-furanodikarboksylowego, zaliczanego do grona najbardziej obiecujących monomerów pochodzenia roślinnego. Wykazuje podobieństwo pod względem budowy chemicznej oraz reaktywności do kwasu tereftalowego (PTA), głównego monomeru w syntezie poliestrów oraz estrowych elastomerów termoplastycznych. Opisano sposoby jego syntezy z biomasy (polisacharydów, skrobi lub ligninocelulozy), a także jego potencjalne zastosowania oraz prace badawcze nad charakterystyką elastomerów termoplastycznych z jego udziałem. Jak pokazują wyniki badań, zastąpienie PTA kwasem FDCA w estrowych segmentach sztywnych nie pogarsza właściwości kopolimerów, nadal zachowują one cechy elastomerów i łatwość przetwórstwa.

Słowa kluczowe: kwas 2,5-furanodikarboksylowy, elastomery termoplastyczne, biomasa, monomery pochodzenia roślinnego.

2,5-furandicarboxylic acid as a component of copolymers with elastomeric properties

The paper provides an overview on the knowledge on 2,5-furandicarboxylic acid, announced as one of the most promising bio-based monomer. Derived from polysaccharides, starch or lignocellulosic FDCA reveals a similarity in the chemical structure and reactivity to terephthalic acid (PTA) – the main petrochemical monomer for the synthesis of semicrystalline polyesters and ester block copolymers (TPE). The methods of its synthesis from biomass (polysaccharides, starch or lignocelluloses) was described, as well as potential applications, and current research on FDCA containing thermoplastic elastomers. As it is reported in literature the replacement of PTA by FDCA in ester rigid segments does not diminish copolymers performance. They retain the elastomeric behavior, and a processability typical for thermoplastics.

Keywords: 2,5-furandicarboxylic acid, thermoplastic elastomers, biomass, plant-derived monomers.

¹e-mail: Magdalena.Kwiatkowska@zut.edu.pl

* Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Instytut Inżynierii Materiałowej, Zakład Tworzyw Polimerowych, al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

Mgr. inż. Inez Kowalczyk jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2013 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, ZUT w Szczecinie. Pracę doktorską realizuje na kierunku Inżynieria Materiałowa w Zakładzie Tworzyw Polimerowych.



1. Wstęp

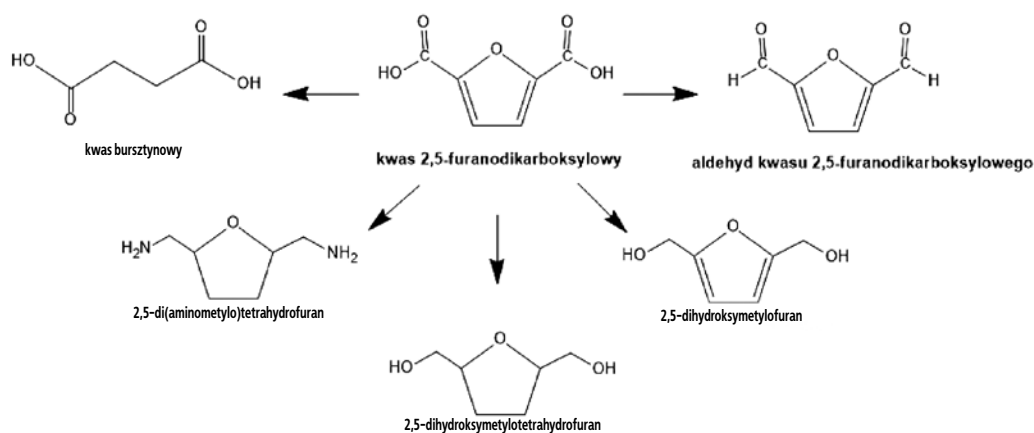
Malejące zasoby paliw kopalnianych, wahające się ceny ropy naftowej, znaczna emisja gazów cieplarnianych oraz ograniczona biodegradowalność tworzyw otrzymywanych z surowców pochodzenia petrochemicznego niosą za sobą konieczność poszukiwania do ich produkcji surowców odnawialnych [1–5]. Na potrzeby przemysłu chemicznego zużywanych jest prawie 10% wydobywanej ropy naftowej. Wszelkie wahania związane z wydobyciem oraz ceną tego surowca odbijają się na sytuacji w przemyśle polimerowym, gdzie poszukuje się rozwiązań alternatywnych [4]. Surowce odnawialne oferują szeroką paletę związków chemicznych, które mogą zastąpić dotychczas stosowane monomery lub otwierają możliwości syntezy nowych materiałów [2–6]. Niesie to jednak za sobą konieczność scharakteryzowania i przeanalizowania właściwości fizycznych polimerów bio-bazujących oraz określenia ich profilu zastosowań [7].

Wśród surowców odnawialnych kluczową pozycję zajmuje biomasa roślinna, na którą składają się m.in. ligninoceluloza, skrobia, oleje roślinne, białka roślinne, węglowodory alifatyczne, itp. Utylizacja biomasy zmierza w dwóch kierunkach: i) otrzymywania biopaliw ciekłych lub gazowych oraz ii) otrzymywania zdefiniowanych związków mogących służyć do syntezy materiałów lub nowych związków, których synteza z surowców petrochemicznych była dotąd niemożliwa lub utrudniona [1–7]. Ekonomiczne wykorzystanie biomasy do produkcji chemikaliów, biopaliw oraz energii (cieplnej i elektrycznej) wymaga stosowania zintegrowanych metod jej przeróbki. Otrzymane półprodukty poddaje się przemianom biochemicznym, chemicznym i termicznym w biorafineriach. Biorafinerie zbożowe wykorzystują powszechnie uprawiane: ryż, kukurydzę, pszenicę i pszenżyto, ligninocelulozowe wykorzystują drewno i trawy, natomiast „zielone” biomasę roślinną, bogatą w soki i oleje [6].

Skrobia, będąca głównym składnikiem zbóż, stanowi biopolimer, który w postaci naturalnej lub poddany chemicznej modyfikacji znajduje zastosowanie w przetwórstwie tworzyw syntetycznych. Poddana hydrolizie enzymatycznej lub kwasowej stanowi źródło glukozy, która jest drugim pod względem skali produkcji cukrem po sacharozie [6]. Metodami biochemicznymi i/lub chemicznymi ze skrobi można uzyskiwać związki mogące zastępować składniki otrzymywane dotychczas z surowców petrochemicznych. Należy do nich m.in. kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) syntezowany z 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF). Został on określony mianem jednego z dwunastu najbardziej obiecujących związków pochodzenia roślinnego do syntezy materiałów polimerowych, w tym poliuretanów, poliamidów i poliestrów [2, 4–6, 8], a także ich kopolimerów o właściwościach elastomerowych.

2. Kwas 2,5-furanodikarboksylowy

FDCA należy do grupy furfurali otrzymywanych z polisacharydów, skrobi lub ligninocelulozy. Może zostać poddany reakcjom przekształcającym go w inne związki chemiczne, które mają duży udział w zastosowaniach przemysłowych, m.in. kwas bursztynowy (Rys. 1) [5–8]. Jednak o szczególnym zainteresowaniu tym związkiem decyduje jego budowa chemiczna, wykazująca duże podobieństwo do kwasu tereftalowego (ang. *purified terephthalic acid*, PTA). PTA jest szeroko stosowany w przemyśle jako główny monomer petrochemiczny do syntezy semikrystalicznych poliestrów aromatycznych, tj. PET, PTT lub PBT [2, 5, 8–10]. Liczne badania nad syntezą poliestrów na podstawie kwasu FDCA dowodzą, że z powodzeniem może on zastąpić w produkcji przemysłowej kwas tereftalowy [2–5, 8–10].



Rys. 1. Związki pochodne FDCA [8]
Fig. 1. Derivatives of FDCA [8]

Według doniesień literaturowych istnieje kilka sposobów otrzymywania FDCA. Jednym z nich jest poddanie kwasu diglikolowego (ang. *2-(carboxymethyloxy) acetic acid* lub *diglycolic acid*, DGA) różnym reakcjom [8]. Na pierwszym etapie kwas ten jest estryfikowany metanolem w obecności chlorku tionyłu do diglikolanu dimetylu. Otrzymany diglikolan dimetylu poddaje się reakcji ze związkami karbonyłowymi w obecności tlenku potasu. Otrzymany FDCA zostaje odseparowany i oczyszczony przez zakwaszenie i ekstrakcję. Wydajność tego procesu może sięgać do 98,6%.

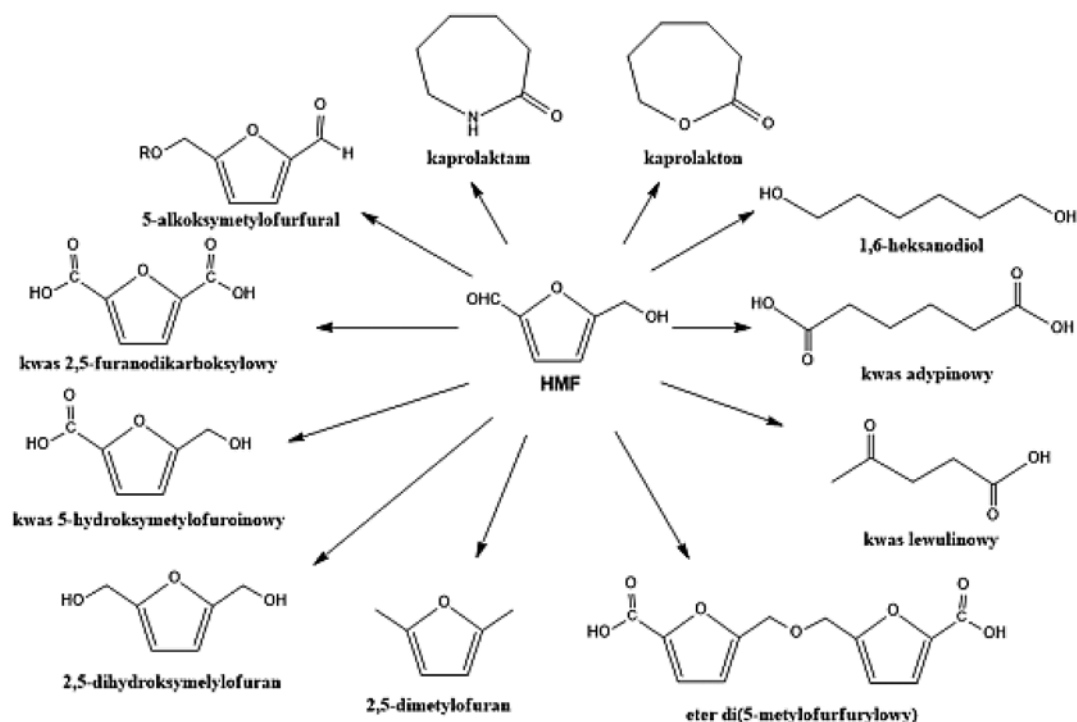
Do produkcji kwasu 2,5-furanodikarboksylowego stosuje się również monosacharydy otrzymywane z ligninocelulozy, np. glukozę. Monosacharydy poddaje się procesowi dehydratacji i otrzymuje kwas furano-2-karboksylowy, z którego na drodze reakcji estryfikacji, chlorometylowania, hydrolizy, utleniania lub dysproporcjonowania otrzymywany jest FDCA. Wydajność tego procesu sięga do 70% [8, 11, 12]. Najbardziej wydajnym procesem otrzymywania FDCA jest konwersja 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) [1–3, 5–10, 13].

Otrzymywany na drodze dehydratacji cukrów 5-hydroksymetylofurfural (HMF) jest znany od ponad 100 lat i uważany jako jeden z najbardziej obiecujących prekursorów związków chemicznych (Rys. 2). Obecnie produkcja HMF jest głównie wykorzystywana w przemyśle tworzyw polimerowych i paliwowym. Największym wyzwaniem jest jego wydajne i ekonomiczne otrzymywanie [5].

Spśród cukrów produkowanych w skali przemysłowej przemianom chemicznym najczęściej poddaje się glukozę, fruktozę, ksylozę i sacharozę. Fruktoza występująca w wielu owocach jako wolny cukier, a także w di-, oligo- i polisacharydach, szczególnie łatwo podlega dehydratacji do 5-hydroksymetylofurfuralu [13]. Można ją również otrzymywać w reakcji izomeryzacji glukozy, w związku z czym dostępna powszechnie biomasa (ligninoceluloza, skrobia, sacharoza) może stanowić surowiec do otrzymywania HMF [15]. Dehydratacji fruktozy poświęcono wiele uwagi, badając m.in. wpływ katalizatorów na przebieg procesu [16, 17].

Niektóre procesy otrzymywania HMF na drodze dehydratacji fruktozy, glukozy, a nawet celulozy charakteryzują się dość wysoką wydajnością, np. w przypadku użycia jako rozpuszczalnika dimetylosulfotlenku [18–20], wody lub wysokowrzących cieczy jonowych [18, 21–23]. Jednakże procesy te nie nadają się do zastosowania na skalę przemysłową ze względu na konieczność wyodrębniania HMF z rozpuszczalnika. W ostatnich latach prowadzono badania nad zastosowaniem systemu dwufazowego woda-rozpuszczalnik i wyodrębnianiem HMF na drodze ekstrakcji *in situ* [18, 24–26], jednakże proces ten również wymaga zastosowania dużej ilości rozpuszczalnika.

Najbardziej obiecującym sposobem otrzymywania HMF jest zastosowanie rozpuszczalników bazujących na składnikach bardziej ekologicznych, o niskiej temperaturze wrzenia, gdzie HMF można wyodrębnić



Rys. 2. Związki pochodne 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) [14]

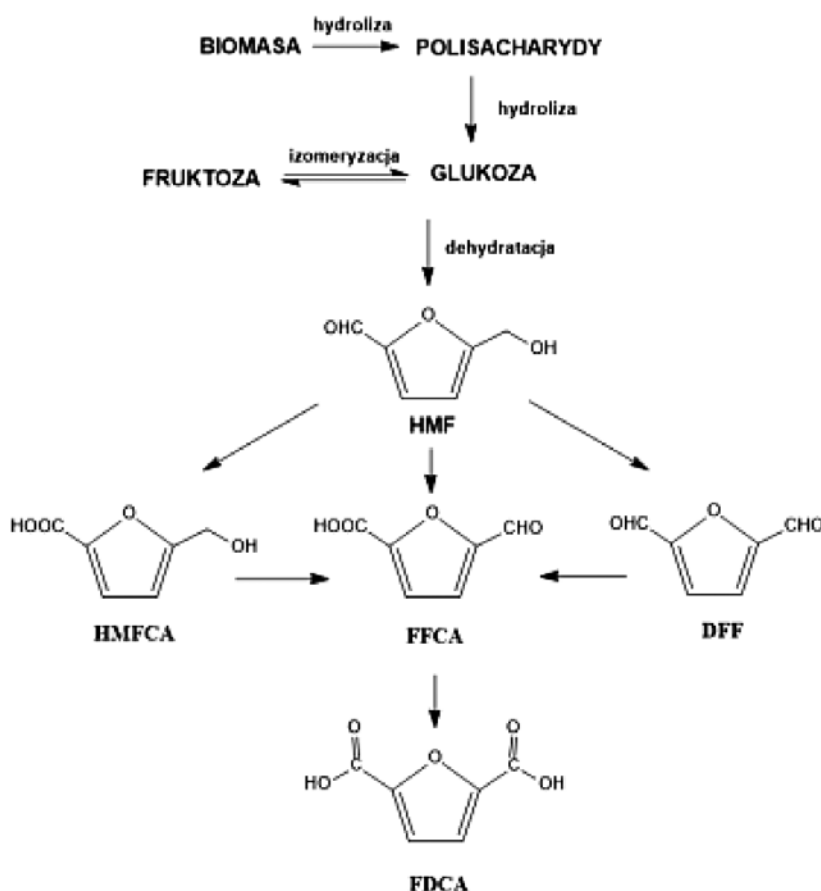
Fig. 2. Derivatives of 5 – hydroxymethylfurfural (HMF) [14]

stosując proces destylacji [18, 20, 27]. Według doniesień literaturowych możliwa jest produkcja HMF z wykorzystaniem nowej klasy “zielonych rozpuszczalników”, tzw. naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych (ang. *Natural Deep Eutectic Solvents*) [28], które są uznawane za najbardziej obiecujące i przyszłościowe rozpuszczalniki mające zastosowanie w przetwarzaniu biomasy [5].

3. Otrzymywanie i zastosowanie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego

Podczas konwersji biomasy w procesie dehydratacji w pierwszej kolejności otrzymywany jest wspomniany wcześniej 5-hydroksymetylofurfural. Następnie grupy hydroksymetylowe są poddawane reakcji utleniania do grup aldehydowych: dialdehyd furanowy (ang. *diformyl furan*, DFF), kwas hydroksymetylofuranokarboksylowy (ang. *hydroxymethyl furan carboxylic acid*, HMFCA), które z kolei są utleniane do grup karboksylowych: kwas formylofuranokarboksylowy (ang. *formylfuran carboxylic acid*, FFCA) i ostatecznie jest otrzymywany kwas 2,5-furanodikarboksylowy (FDCA) [Rys. 3] [8].

Kröger i inni [29] opracowali dwustopniową metodę otrzymywania FDCA z fruktozy. Na pierwszym etapie przez dehydratację fruktozy otrzymywali HMF, a następnie przy udziale katalizatora Pt/Bi/C w reakcji utleniania uzyskiwali FDCA z wydajnością 25%. Ribeiro i Schuchart [30] zwiększyli wydajność do 99%, stosując katalizator kobaltowy. Wang i inni [31] uzyskali FDCA z wydajnością 59,8%. Na pierwszym etapie z fruktozy, w obecności katalizatora $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$, otrzymano HMF, na kolejnym zaś po usunięciu pierwszego katalizatora dodano kolejne: nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}_x$ oraz wodorotlenek *tert*-butylu (t-BuOOH) i otrzymano FDCA. Przeprowadzono również próby otrzymywania tego kwasu przez konwersję jednoetapową, jednakże wydajność procesu była na poziomie kilku procent [31, 32]. Dlatego większość dotychczasowych badań skupia się wyłącznie na konwersji HMF do FDCA w procesie utleniania. Stosunkowo wysoką wydajność (>90%) zapewnia proces utleniania uwodnionego HMF w umiarkowanych warunkach z użyciem różnych nanocząstek jako katalizatorów, np. Pt [33, 34], Pt/Bi [35], Pd [36] i Au modyfikowanego Pd lub Pt na nośniku węglowym [37] oraz utleniania elektrokatalitycznego [38]. Stopień czystości HMF znacząco wpływa na jego konwersję do FDCA,



Rys. 3. Schemat otrzymywania FDCA z biomasy [8]

Fig. 3. The pathway of FDCA preparation from biomass [8]

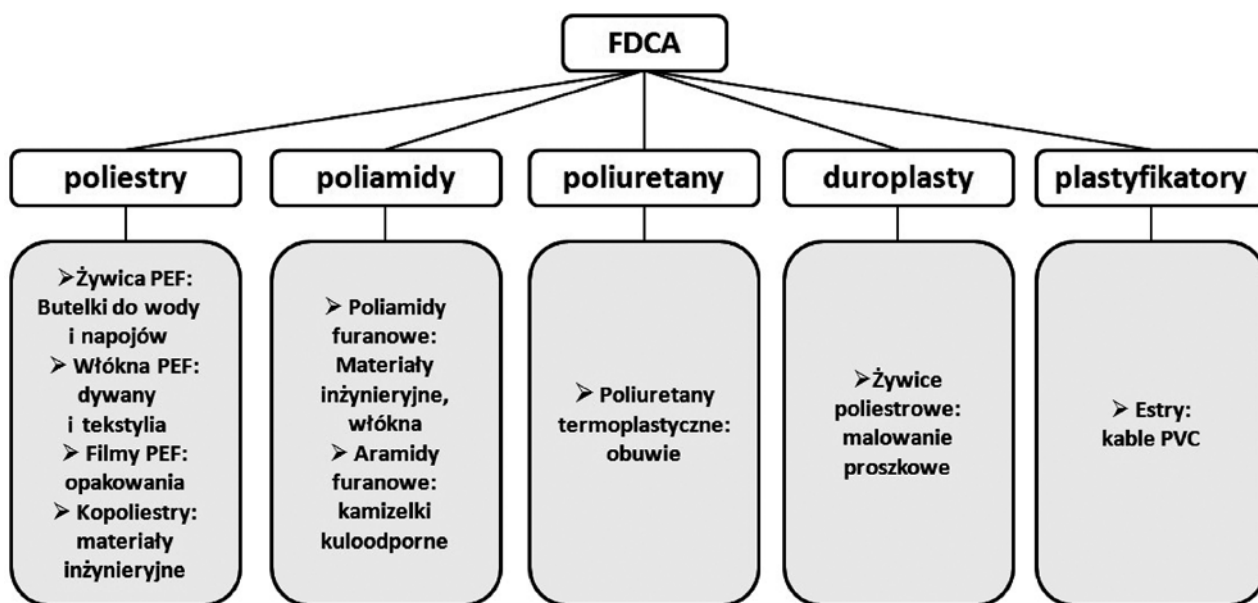
dlatego opracowano prostą metodę, w której można uzyskać hydroksymetylofurfural o czystości >99%. Proces polega na przeprowadzeniu ekstrakcji wodnej z użyciem katalizatora Au na nośniku hydrotalkitowym, tj. składającym się z warstw minerałów zawierających aniony wodorowęglanowe i wodorotlenowe [39, 40].

Produkcja przemysłowa FDCA jest dość ograniczona ze względu na aspekt ekonomiczny. Sam proces konwersji HMF do FDCA jest dość prosty w przeciwieństwie do syntezy 5-hydroksymetylofurfuralu, gdzie głównym problemem jest konieczność użycia drogich katalizatorów, zastosowanie wysokiego ciśnienia, dekompozycja HMF do kwasu lewulinowego i mrówkowego oraz odseparowanie produktów ubocznych [5].

W ostatnich 20 latach wzrosła liczba patentów dotyczących syntezy FDCA. Pojawiły się zgłoszenia z firm m.in. Hoechst (1988) [41], DuPont (2000) [42], ADM (2013) [43] i Avantium (2013) [44]. Proces opatentowany przez firmę Hoechst polega na otrzymaniu kwasu 2,5-furanodikarboksylowego metodą utleniania HMF w wodzie w obecności katalizatora Pd/C. Pozostałe trzy patenty polegają na utlenianiu powietrzem, z użyciem kwasu octowego jako nośnika i katalizatora Co/Mn/Br. Proces stosowany przez firmę DuPont jest oparty na stopniowym utlenianiu HMF i otrzymaniu diformylofuranu, kwasu furano-2-karboksylowego lub kwasu 2,5-furanodikarboksylowego, zależnie od warunków reakcji. W procesie prowadzonym przez firmę ADM jest otrzymywany ester monobutylowy kwasu furanodikarboksylowego przez utlenianie 5-butoksymetylofurfuralu. Firma Avantium natomiast opatentowała jednoetapowy proces konwersji 5-metoksymetylo-2-furfuralu. Obecnie jest to jedyna firma, która planuje uruchomienie produkcji FDCA na dużą skalę [5, 45, 46].

Jak już wspomniano, FDCA ze względu na swoją strukturę chemiczną wykazuje duże podobieństwo do monomerów ropopochodnych, takich jak kwas tereftalowy, izoftalowy, adypinowy, bisfenol A czy bezwodnik ftalowy, stosowanych do produkcji tworzyw polimerycznych [5, 8]. Kwas 2,5-furanodikarboksylowy może zatem znaleźć zastosowanie jako bio-bazujący monomer do produkcji poliestrów [47, 48], poliamidów [47, 48], poliuretanów [48], żywicy [49], plastyfikatorów [48] i rozpuszczalników (Rys. 4). FDCA może być również stosowany w lekach, środkach agrochemicznych, owadobójczych, przeciwbakteryjnych itp. W farmakologii jest stosowany w znieczuleniach oraz jako środek antybakteryjny. Rozcieńczony roztwór kwasu w tetrahydrofuranie jest wykorzystywany do wytwarzania sztucznych żył do przeszczepu. Jak większość kwasów karboksylowych może znaleźć zastosowanie również jako składnik pianek gaśniczych. Pianki tego typu pozwalają w krótkim czasie ugasić palące się polarne i niepolarne rozpuszczalniki [50].

Ze względu na bardzo szeroki profil zastosowań, a więc i duże zużycie termoplastycznych poliestrów, szczególnie zainteresowanie przemysłu dotyczy możliwości zastąpienia przez FDCA kwasu tereftalowego, a także użycia go do syntezy poli(furanianu etylenu) (PEF), będącego furanowym odpowiednikiem szeroko stosowanego poli(tereftalanu etylenu) (PET) [51]. Choć według danych literaturowych istnieje możliwość otrzymania PET z monomerów pochodzących ze źródeł odnawialnych, tj. w reakcji utleniania *p*-ksylenu lub monomerów otrzymywanych z ligniny [53], to jednak procesy te nie są na tyle wydajne, aby móc je zastosować na skalę przemysłową. Trzeba przyznać, że niewielkie różnice w budowie chemicznej PTA i FDCA, jak wielkość pierścienia



Rys. 4. Potencjał rynku FDCA [48]

Fig. 4. The market potential of FDCA application [48]

aromatycznego czy różna symetria cząsteczki, skutkującej nieznacznym obniżeniem temperatury topnienia oraz podwyższeniem temperatury zeszklenia, a także wolniejszą krystalizacją PEF [54–56]. Pomimo tego materiał ten (PEF) nadal ma bardzo dobre właściwości fizyczne, m.in. barierowe, termiczne i mechaniczne, co czyni go bardzo atrakcyjnym do zastosowań przemysłowych. W 2010 roku firma Avantium, bazując na własnej opatentowanej technologii, zaczęła wytwarzać z PEF m.in. filmy, włókna oraz puszki do napojów [47].

4. Zastosowanie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego w syntezie materiałów o cechach elastomerowych

Tendencja do zastępowania monomerów ropopochodnych środkami pochodzenia roślinnego dostrzegana jest również na rynku materiałów o właściwościach elastomerowych. Szczególnie w grupie elastomerów termoplastycznych (TPE) dostępne są produkty, w których część „klasycznych” monomerów została zastąpiona biobazującymi. Pebax®Rnew (firmy Arkema), składający się ze sztywnych segmentów poliamidu 11, otrzymywanych z oleju rycynowego, i polieteru jako segmentu giętkiego, zawiera do 90% udziału biomonimerów [57]. Arnitel®Eco, bio-kopolioester, w którym segmentem sztywnym jest poli(tereftalan butyleny), a segmentem giętkim pochodne oleju rzepakowego, zawiera 20–50% składników pochodzenia roślinnego [58]. Ponadto producent (DSM) planuje wykorzystanie glikolu butylenowego otrzymywanego metodą fermentacji, co sprawi, że udział tych składników wzrośnie do ponad 70%. Z kolei w elastomerach typu Hyrtel®RS jako segment giętki wprowadzono glikol poli(trimetylenowy), otrzymywany przez polikondensację bio-propanodiolu, w efekcie czego materiały te zawierają od 20 do 60% monomerów pochodzenia roślinnego [59].

Rozszerzenie oferty na elastomery termoplastyczne z udziałem surowców pochodzenia roślinnego wynika: po pierwsze – z dużej dynamiki rozwoju tej grupy materiałów pod względem zastosowań. Połączenie cech elastomerów z łatwością przetworstwa termoplastów oraz ich szeroki profil właściwości fizycznych zależnie od udziału segmentów sztywnych i giętkich oferuje bardzo szerokie możliwości aplikacyjne. Po drugie – jest to odpowiedź na wzrastającą świadomość ekologiczną konsumentów, którzy, wybierając produkty o zmniejszonym udziale składników ropopochodnym, dają wyraz swoim staraniom o czystsze środowisko i jego bardziej zrównoważony rozwój.

Prace badawcze nad zastosowaniem bio-bazujących związków z pierścieniem furanowym w syntezie elastomerów termoplastycznych zainicjowane zostały już w latach 90. XX wieku. Gandini i jego grupa [60] syntezyowali poliuretany o strukturze segmentowej, w których

pierścień furanowy wbudowany był w łańcuch główny lub stanowił grupy boczne. Materiały te wykazywały temperaturę zeszklenia w zakresie od –45 do –70 °C, temperaturę topnienia w zakresie 140–195 °C, zależnie od budowy makrocząsteczki, oraz strukturę wielofazową (separację fazową), charakterystyczną dla elastomerów termoplastycznych. Poliuretany furanowe wykazywały również charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowe typowe dla elastomerów z wydłużeniem względnym rzędu 500% oraz plateau elastyczności w zakresie temperatury 50–100 °C. Jednakże zdecydowanie zainteresowanie wykorzystaniem furfuranów, w tym kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA), jest obserwowane od ok. 2–3 lat, co wynika ze zwiększenia wydajności procesu produkcji FDCA i tym samym jego dostępności. Zhou i inni [61] opisali sposób otrzymywania oraz właściwości kopolioestrów blokowych, analogicznych do komercyjnych TPE typu Hyrtel®, w których jako segment giętki zastosowano taki sam polieter (PTMG), natomiast w segmencie sztywnym zamiast kwasu tereftalowego użyto FDCA. Pod względem właściwości otrzymane kopolimery mają cechy elastomerów termoplastycznych do zawartości ok. 60% mas. segmentów sztywnych. Przy wyższym udziale materiały te wykazują znaczący wzrost sztywności, o czym świadczy pięciokrotny wzrost modułu sprężystości. Przy niższych zawartościach segmentów sztywnych kopolimery osiągają wydłużenia przy zerwaniu nawet do 830% przy poziomie naprężeń 16–25 MPa. Temperatura topnienia zależna od udziału segmentów plasuje się w zakresie 126–150 °C, co daje szerokie możliwości przetworstwa przy stosunkowo małym zużyciu energii.

W grupie prof. Rosłańca podjęto prace badawcze nad otrzymywaniem elastomerów termoplastycznych zawierających tylko surowce pochodzenia roślinnego. W badanych kopolimerach segment sztywny otrzymywany jest z FDCA i bio-glikolu propylenowego, natomiast segmentem giętkim jest diol dimezyzowanych kwasów tłuszczowych, otrzymywanych z m.in. nasion słonecznika, siemienia lnianego, soi i rzepaku [62–63]. Kopolimery zawierające 35–65% mas. sztywnych segmentów furanowych wykazują budowę segmentową z wielofazową mikrostrukturą, typową dla elastomerów termoplastycznych. Zależnie od udziału segmentów sztywnych i giętkich temperatura topnienia wynosi 119–153 °C, temperatura zeszklenia zaś od –12 do 12 °C. Wszystkie badane kopolimery wykazują charakterystyki naprężeniowo-odkształceniowe typowe dla elastomerów z poziomem odkształceń do ok. 410% w przypadku kopolimeru o największym udziale dimezyzowanych kwasów tłuszczowych. Ponadto materiały te wykazują plateau elastyczności w dość szerokim zakresie temperatury 25–80 °C, co potwierdza ich elastomerowy charakter. Jednakże zakres temperatury pracy uzyskanych kopolimerów nie powinien przekraczać 70 °C, o czym świadczą wartości temperatury mięknienia Vicata,

szczególnie kopolimerów o przeważającym udziale segmentów giętkich. Analiza dynamicznych właściwości mechanicznych materiałów ujawniła również, że wraz ze wzrostem udziału segmentu pochodzącego od dimeryzowanych kwasów tłuszczowych zwiększa się ich zdolność tłumienia w temperaturze pokojowej [62]. Potwierdzono, że otrzymane kopolimery mogą być przetwarzane metodą wtryskiwania, jednakże obecność ugrupowań estrowych w makrocząsteczce czyni je podatnymi na procesy degradacji podczas przetwórstwa w obecności wilgoci, analogicznie do „klasycznych” kopolimerów estrowych. Analiza wskaźnika szybkości płynięcia MVR kopolimerów o różnym składzie i w różnej temperaturze dowodzi, że wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich zmniejsza się wrażliwość na degradację hydrolytyczną. Objawia się to mniejszym spadkiem lepkości materiału w stanie stopionym wraz z temperaturą. Efekt ten przypisuje się wysokiej hydrofobowości kwasów tłuszczowych, dzięki czemu dyfuzja wilgoci z powietrza w głąb materiału jest ograniczona [63]. Niemniej zaleca się staranne suszenie granulatu przed jego przetwarzaniem.

5. Podsumowanie

Obecnie wykorzystanie kwasu 2,5-furanodikarboksylowego do otrzymywania materiałów o właściwościach elastomerowych jest na etapie prac badawczych, a ich komercjalizacja jest jeszcze ograniczona zbyt małą dostępnością FDCA na rynku monomerów. Niemniej przytoczone przykłady pokazują potencjał aplikacyjny kopolimerów furanowych oraz szerokie możliwości wzornictwa dzięki łatwości przetwórstwa. Opisane nowe bio-bazujące elastomery termoplastyczne pod względem właściwości fizycznych nie ustępują znacząco materiałom otrzymywanym dotąd z surowców ropopochodnych, a aspekt ekologiczny wykorzystywania ich stanowi motywację do rozwoju tej grupy materiałów. Z materiałów prasowych firmy Avantium wynika, że wraz z Coca-Cola Company, Danone oraz Alpla pracują nad wprowadzeniem na rynek produktów z PEF [64], poli(furanianu etylenu), natomiast DuPont we współpracy z Archer Daniels Midland Company komercjalizuje produkcję PTF, poli(furanianu trimetyleny) [65]. Oba materiały należą do grupy poliesterów, w których kwas tereftalowy zastąpiono FDCA, a użyty małowcząsteczkowy glikol również pochodzi z przetwórstwa biomasy roślinnej, co czyni je w 100% bio-bazującymi. Oba polimery doskonale nadają się jako segmenty sztywne kopolimerów multiblokowych. Należy się zatem spodziewać, że w ciągu kolejnych kilku lat na rynku pojawią się również elastomery termoplastyczne z udziałem kwasu 2,5-furanodikarboksylowego.

Wykaz użytych akronimów

DFD – dialdehyd furanowy
DGA – kwas diglikolowy
FDCA – kwas 2,5-furanodikarboksylowy
FFCA – kwas formylofuranokarboksylowy
HMF – 5-hydroksymetylofurfural
HMFCFA – kwas hydroksymetylofuranokarboksylowy
PBT – poli(tereftalan butylenu)
PEF – poli(furanian etylenu)
PET – poli(tereftalan etylenu)
PTA – kwas tereftalowy
PTF – poli(furanian trimetyleny)
PTMG – poli(tlenek tetrametyleny)
TPE – elastomer termoplastyczny

Literatura

- Reddy M.M., Vivekanandhana S., Misra M., Bhatia S.K., Mohantya A.K., *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1653–1689.
- Bozell J.J., Petersen G.R., *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
- Muñoz-Guerra S., Lavilla C., Japu C., de Ilarduya A.M., *Green Chem.*, 2014, **16**, 1716–1739.
- Ten E. Vermerris W., *Polym.*, 2013, **5**, 600–642.
- Sousa A.F., Vilela C., Fonseca A.C., Matos M., Freire C.S.R., Gruter G-J.M., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D., *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 5961–5983.
- Elnashar M. (red.), *Biotechnology and Biopolymers*, s. 57–74, InTech, Croatia, 2011.
- Wool R.P., Sun X.S. (red.) *Bio-based polymers and composites*, s. 1–12, Elsevier Academic Press, USA, 2005.
- Zhang J., Li J., Tang Y., Lin L., Long M., *Carbohydr. Polym.*, 2015, **130**, 5, 420–428.
- Gandini A., *Polym. Chem.: Adv. Polym. Sci.*, 1977, **25**, 47–96.
- Gandini A., Coelho D., Gomes M., Reis B., Silvestre A., *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 8656–8664.
- Jöbstl D., Husøy T., Alexander J., Bjellaas T., Leitner E., Murkovic M., *Food Chem.*, 2010, **123**, 3, 814–818.
- Krutošková A., Kováč J., Šýkora V., *Collect. Czech. Chem. C.*, 1974, **39**, 7, 1892–1897.
- Burczyk B., *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 740–776.
- Van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G., *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499–1597.
- Suleiman M., Jisrawi N.M., Dankert O., Reetz M.T., Bahtz C., Kirchheim R., Pundt A., *J. Alloy. Compd.*, 2003, **644**, 356–357.
- Shun H.X., Wei F.J., Long Y.L., Xin J.L., *Mat. Chem. Phys.*, 2007, **106**, 82–87.
- Qi W.H., Wang M.P., Su Y.C., *J. Mater. Sci. Lett.*, 2002, **21**, 877–878.
- Teong S. P., Yi G., Zhang Y., *Green Chem.*, 2014, **16**, 2015–2026.
- Shimizu K., Uozumi R., Satsuma A., *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1849–1853.
- Seri K., Inoue Y., Ishida H., *Chem. Lett.*, 2000, **29**, 22–23.
- Tyrlík S.K., Szerszen D., Olejnik M., Danikiewicz W., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **106**, 223–233.
- Fayet C., Gelas J., *Carbohydr. Res.*, 1983, **122**, 59–68.

23. Zakrzewska M. E., Bogel-Łukasik E., Bogel-Łukasik R., *Energy Fuels*, 2010, **24**, 737–745.
24. Thananattananachon T., Rauchfuss T.B., *Angew. Chem.*, 2010, **49**, 6616–6618.
25. Takagaki A., Takahashi M., Nishimura S., Ebitani K., *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1562–1565.
26. Wei Z., Liu Y., Thushara D., Ren Q., *Green Chem.*, 2012, **14**, 1220–1226.
27. Wang F., Shi A.-W., Qin X.-X., Liu C.-L., Dong W.-S., *Carbohydr. Res.*, 2011, **346**, 982–985.
28. Vigier K.D.O., Chatel G., Jérôme F., *Chem. Cat. Chem.*, 2015, **7**, 1250–1260.
29. Kröger M., Prüße U., Vorlop K.-D., *Top. Catal.*, 2000, **13**, 237–242.
30. Ribeiro M. L., Schuchardt U., *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 83–86.
31. Wang S., Zhang Z., Liu B., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2015, **3**, 406–412.
32. Heinen A.W., Peters J.A., van Bekkum H., *Carbohydr. Res.*, 1997, **304**, 155–164.
33. Siankevich S., Savoglidis G., Fei Z., Laurency G., Alexander D.T.L., Yan N. Dyson P.J., *J. Catal.*, 2014, **315**, 67–74.
34. Sahu R., Dhepe P.L., *React. Kinet. Mech. Cat.*, 2014, **112**, 173–187.
35. Ait Rass H., Essayem N., Besson M., *Green Chem.*, 2013, **15**, 2240–2251.
36. Siyo B., Schneider M., Radnik J., Pohl M.M., Langer P., Steinfeldt N., *Appl. Catal., A*, 2014, **478**, 107–116.
37. Villa A., Schiavoni M., Campisi S., Veith G.M., Prati L., *Chem. Sus. Chem.*, 2013, **6**, 609–612.
38. Chadderdon D.J., Xin L., Qi J., Qiu Y., Krishna P., More K.L., Li W., *Green Chem.*, 2014, **16**, 3778–3786.
39. Lai L., Zhang Y., *Chem. Sus. Chem.*, 2011, **4**, 1745–1748.
40. Gupta N.K., Nishimura S., Takagaki A., Ebitani K., *Green Chem.*, 2011, **13**, 824–827.
41. Pat. EU EP0356703A3, 1990.
42. Pat. US 8748637B2, 2013.
43. Pat. WO 2010132740, 2013.
44. Pat. WO 2011/043660, 2013.
45. Harmsen P., Hackmann M., *Green Building Blocks for Bio-based Plastics*, 2013, Wegeningen.
46. de Jong E., Dam M.A., Sipos L., Gruter G.-J.M., *Polymers and Materials*, Washington, DC, 2012
47. <https://www.avantium.com/yxy/products-applications/> z dnia 26.09.2016 r.
48. Deng J., Liu X., Li C., Jiang Y., Zhu J., *RSC Adv.*, 2015, **5**, 15930–15939.
49. http://www.bioconcept.eu/wp-content/uploads/BioCon-SeptT_Market-potential-for-selected-platform-chemicals_report1.pdf z dnia 26.09.2016 r.
50. Gandini A., Silvestre A.J.D., Pascoal Neto C., Sousa A.F., Gomes M., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2009, **5**, 295–298.
51. Collias D.I., Harris A.M., Nagpal V., Cottrell I.W., Schultheis M.W., *Ind. Biotechnol.*, 2014, **10**, 91–105.
52. Tavener S., Hardy J., Hart N., *Green Chem.*, 2003, **5**, G46–G48.
53. Vilela C., Sousa A.F., Fonseca A.C., Serra A.C., Coelho J.F.J., Freire C.S.R., Silvestre A.J.D., *Polym. Chem.*, 2014, **5**, 3119–3141.
54. Jiang M., Liu Q., Zhang Q., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2012, **50**, 1026–1036.
55. Gomes M., Gandini A., Silvestre A.J.D., Reis B., *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 3759–3768.
56. Van Es D.S., *J. Renew. Mater.*, 2013, **1**, 61–72.
57. http://www.innovdaysplasturgie.com/innovdays/Illustrations/Documents/InnovDays/2012/20120927_Plastiques_Souples/10_ARKEMA_sept12.pdf z dnia 26.09.2016 r.
58. https://www.dsm.com/content/dam/dsm/arnitel/en_US/documents/DSM-Paper-Bio-BDO.pdf z dnia 26.09.2016 r.
59. <http://www.promaplast.com/uploads/brochures/hytreIRS.pdf> z dnia 26.09.2016 r.
60. Boufi S., Gandini A., Belgacem M.N., *Polym.*, 1995, **36**, 1689–1696.
61. Zhou W., Zhang Y., Xu Y., Wang P., Gao L., Zhang W., Ji J., *Polym. Degrad. Stab.*, 2014, **109**, 21–26.
62. Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., Szymczyk A., Roslaniec Z., *Polym.*, 2016, **99**, 503–512.
63. Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., *Inż. Mater.*, 2015, **6**, 548–551.
64. <https://www.avantium.com/media-room> z dnia 26.09.2016 r.
65. <http://www.dupont.com/products-and-services/industrial-biotechnology/press-releases/dupont-adm-announce-platform-technology-for-long-sought-after-molecule.html> z dnia 26.09.2016 r.