

2,5-Furaanidikarboksyylihapon valmistaminen biomassasta ja sen käyttäminen biomuovien valmistuksessa

Noora Pirnes
Kandidaatin tutkielma
2018
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	2,5-FURAAANIDIKARBOKSYYLIIHAPPO.....	2
3	2,5-FURAAANIDIKARBOKSYYLIIHAPON VALMISTUS.....	3
3.1	5-hydroksimetyylifurfuraalin valmistus biomassasta.....	3
3.2	2,5-furaanidikarboksyylihapon valmistus 5-hydroksimetyylifurfuraalista.....	6
4	2,5-FURAAANIDIKARBOKSYYLIIHAPON KÄYTTÖ BIOMUOVIEIN VALMISTUKSESSA	11
4.1	Polyesterit.....	11
4.2	Polyamidit.....	15
4.3	Polyuretaanit	17
4.4	Epoksihartsit	20
4.5	Polyeetteriesterit.....	23
4.6	Polyesteriamidit	25
5	YHTEENVETO.....	28
	VIITTEET.....	29

1 JOHDANTO

Muovien tuotanto on hyvin suurta, ja pelkästään polyestereihin kuuluvaa PET-muovia tuotetaan noin 1,8 miljardia kilogrammaa vuodessa.¹ Tähän asti suurin osa markkinoilla olevista muoveista on valmistettu öljypohjaisista raaka-aineista, kuten tereftaalihaposta. Öljyvarantojen hiipumisen takia kehitetään uusia muoveja, jotka voivat korvata öljypohjaiset muovit.

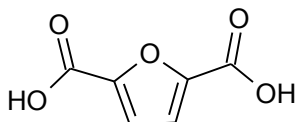
Uusien muovien lähtöaineena on pyritty käyttämään biomassasta peräisin olevia lähtöaineita, jotta muovien valmistaminen olisi ympäristöystävällisempää ja jotta lähtöaineita olisi helposti saatavilla. Haasteena biopohjaisten muovien valmistuksessa on kyetä valmistamaan monipuolisesti käytettäviä polymeerejä, joilla on yhtä hyvät tai paremmat ominaisuudet kuin perinteisillä valtamuoveilla.

Tässä tutkielmassa perehdytään biomassasta saatavaan, rakenteeltaan lähellä tereftaalihappoa olevaan, 2,5-furaanidikarboksyylihappoon (FDCA). Tutkielman alkuosa keskittyy FDCA:n valmistamiseen erilaisten katalyyttisten reaktioiden avulla biomassasta. Valmistusreaktio on kaksivaiheinen. Sen ensimmäisessä vaiheessa pääsääntöisesti biomassan fruktoosista valmistetaan 5-hydroksimetyylifurfuraalia (HMF) ja toisessa vaiheessa siitä valmistetaan FDCA:ta.

Tutkielman jälkimmäisessä osassa paneudutaan FDCA:n käyttämiseen biomuovien valmistuksessa. Siitä pystytään valmistamaan useita eri polymeerityyppejä, kuten polyestereitä ja polyamideja. Lisäksi tutkielmassa vertaillaan valmistettujen polymeerien ominaisuuksia sekä keskenään että verrattuna vastaaviin tereftaalihappopohjaisiin polymeereihin.

2 2,5-FURAANIDIKARBOKSYYLIHAPPO

2,5-furaanidikarboksyylihappo (FDCA) on orgaaninen yhdiste, jota voidaan valmistaa uusiutuvista raaka-aineista. FDCA:n rakenteessa (kuva 1) on furaanirengas, johon on liittyneenä kaksi karboksyylihapporyhmää. Furaaniryhmä tekee yhdisteestä aromaattisen.



Kuva 1. 2,5-furaanidikarboksyylihapon rakenne

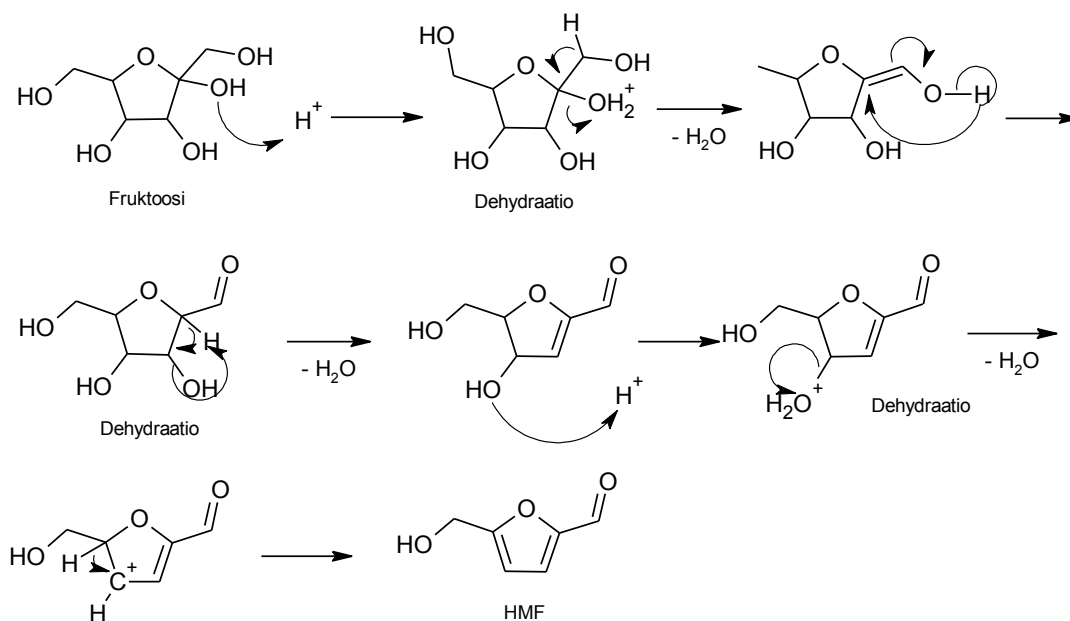
2,5-furaanidikarboksyylihappo on herättänyt mielenkiintoa sen ominaisuuksiensa vuoksi. Rakenteeltaan se on hyvin lähellä petrokemiallisista lähteistä saatavaa tereftaalihappoa, jota käytetään yleisesti muovien valmistuksessa. Koska rakenteet ovat lähellä toisiaan, myös ominaisuudet ovat hyvin samanlaiset. Lämmön-sietokyvyn ja FDCA:n aromaattisen luonteen ansiosta FDCA on sopiva korvaamaan tereftaalihapon.²

FDCA on listattu Yhdysvaltojen energiaministeriön (US Department of Energy) listauksessa jo vuonna 2004 yhdeksi arvokkaimmaksi biomassasta saatavaksi yhdisteeksi.¹

3 2,5-FURAANIDIKARBOKSYLIHAPON VALMISTUS

3.1 5-hydroksimetyylifurfuraalin valmistus biomassasta

Biomassa koostuu hiilihydraateista, ligniineistä, rasvahapoista, lipideistä ja proteiineista.³ 5-hydroksimetyylifurfuraalin (HMF) synteisiin käytetään hiilihydraatteihin kuuluvaa fruktoosia, jonka dehydraation seurauksena syntyy välivaiheiden kautta HMF:a (kaavio 1). Myös muista biomassan yhdisteistä on mahdollista valmistaa HMF:a, tällöin yksi välituotteista on fruktoosi. Fruktoosi dehydratoidaan katalyytin avulla. Sen lisäksi reaktion onnistumiseen vaikuttavat käytettävä liuotin sekä reaktiolämpötila ja -aika. Pääsääntöisesti fruktoosin dehydraatio HMF:ksi tapahtuu yli 100 °C:ssa ja reaktioaika vaihtelee minuuteista muutamaan tuntiin. HMF:n lähtöaineena on usein käytetty yhdisteitä, joita voidaan hyödyntää myös ihmisten ravintona.³ Tämä ei ole kuitenkaan suotavaa, koska maailman ruokavarannot ovat hiipumassa.



Kaavio 1. Fruktoosin dehydraation mekanismi

Fruktoosin dehydraatio vaatii katalyytin toimiakseen tehokkaasti. Volframioksididi (WO₃), joka on tuettu tinaoksidilla (SnO₂), toimii reaktiossa tehokkaasti kiinteänä happokatalyyttinä. 120 celsius asteen lämpötilassa fruktoosin konversio on 100 % ja HMF:n saanto 93 %. Reaktion jälkeen katalyytti saadaan poistettua sent-

rifugoimalla. Käytettäessä sitä uudelleen reaktion tehokkuuden lasku on hyvin pientä. WO_3/SnO_2 on siis uudelleen käytettävä katalyytti, mikä kasvattaa reaktion ympäristöystävällisyyttä.⁴

HMF:n valmistus raa'asta lignoselluloosaa sisältävästä biomassasta, kuten riisitärkkelyksestä ja puusta, on hyvin käyttökelpoinen reaktio. Tällöin raa'an biomassan huolellinen esikäsittely on hyvin tärkeää, jotta mahdollisimman suuri osa siitä saadaan reagoimaan halutuksi tuotteeksi. Yleisesti lignoselluloosaa sisältävää biomassaa liotetaan happoihin tai alkaliseen liuottimeen vuorokauden ajan 60 °C:ssa. Tehokkain reaktio saavutetaan, kun katalyyttinä toimii kidevedellinen kromikloridi (CrCl_3) liuottimen ollessa ioninen neste 1-butyyl-3-metyyliimidatsoliumkloridi ([BMIM]Cl). Reaktion tapahtuessa 120 °C:ssa HMF:n saannoksi saadaan 79 %, joka on erittäin hyvä ottaen huomioon, että lähtöaineena käytettiin raakaa biomassaa eikä pelkästään fruktoosia.⁵

HMF:n lähtöaineen kilpailu ihmisen ravinnon kanssa on merkittävä haaste synteessin kehittämisessä, koska synteessin lähtöaine on usein fruktoosi, jota ihminen pystyy käyttämään ravintonaan. HMF:n tuotannossa on kuitenkin päädytty hyödyntämään ruokajätettä, jota maapallolla syntyy jatkuvasti. Näin saadaan vähennettyä myös jätteen aiheuttamaa taakkaa ympäristölle. Leipäjätettä on tutkittu, koska se on yleinen ruokajäte ympäri maailman. Leipäjätteen muuntaminen HMF:ksi sisältää kolme vaihetta, jotka ovat yleensä katalysoitu happokatalyyteillä. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu glukaanin hydrolyysi glukoosiksi. Toisessa vaiheessa tapahtuu glukoosin isomerisaatio fruktoosiksi ja viimeisessä vaiheessa fruktoosi dehydratoituu HMF:ksi. Reaktioissa käytetään katalyyttinä tinakloridia (SnCl_4). Nopeimmin leipäjäte saatiin hyödynnettyä käytettäessä asetonitriliin ja veden seosta (ACN/ H_2O) sekä asetonin ja veden seosta. Näissä liuksissa HMF ei kuitenkaan ole kovin stabiili, vaan se rehydratoituu helposti levuliinihapoksi ja muurahaihapoksi. Kun ACN/ H_2O ja asetonin/ H_2O seosten tilalla käytetään dimeetyylisulfoksidia (DMSO) tai tetrahydrofuraania (THF) muodostunut HMF on stabiilimpi. Reaktion saantoon käytetyllä liuotinseoksella ei ole suurta merkitystä.⁶ Leipäjätteestä valmistettaessa HMF:a taloudellisesti kannattavinta on käyttää DMSO/ H_2O :ta, vaikka reaktio ei tällöin tapahdu nopeimmin.

Biomassan fruktoosia voi muuttaa HMF:ksi mikroaltoaavusteisesti, käyttäen katalyyttinä vahvaa happokationinvaihtoartsia. Liuottimena käytetään orgaanisen liuottimen ja veden seosta. DMSO:n on todettu olevan tehokas orgaaninen liuotin,

koska se estää fruktoosin dehydraation sivureaktioita. Haasteena DMSO:n käytössä on sen korkea kiehumispiste. Tämän takia tutkimuksessa on käytetty asetonivesi-seosta, vaikka se ei estä sivureaktioita yhtä tehokkaasti kuin DMSO. Lämpötilalla on suuri vaikutus tuotteen saantoon. 100 °C:ssa fruktoosin konversio on alhainen, mutta suoritettaessa reaktio mikroaaltouunissa 150 °C:ssa, fruktoosin konversio ja HMF:n saanto paranevat huomattavasti. Ioninvaihtohartsin taloudellista kannattavuutta lisää sen uudelleenkäytettävyys, sillä sitä voidaan käyttää uudelleen viisi kertaa eikä sen tehokkuus laske merkittävästi.⁷

Fruktoosi ja glukoosi voidaan muuttaa HMF:ksi käyttäen imidatsolipohjaisia ionisia liuottimia katalyyttinä ($C_nMI.Cl$, $n=4, 8, 10, 12$ tai 16). Fruktoosin konversio on jokaista näitä liuosta käytettäessä täydellistä. Glukoosin konversio on merkittävä vain $C_{12}MI.Cl$:lla ja $C_{16}MI.Cl$:lla. Tällöin HMF:n saanto on kuitenkin alhainen. Fruktoosi voidaan muuttaa jo 80 celsius asteen lämpötilassa hyvällä saannolla vain kahdeksassa minuutissa kahdella ensimmäiseksi mainitulla katalyytillä ($C_4MI.Cl$ ja $C_8MI.Cl$). Paras saanto fruktoosista saadaan käyttämällä yhdistettä $C_{12}MI.Cl$. Tällöin reaktion saanto on 96 %, kun reaktioaika on 12 min ja reaktiolämpötila on 120 °C.⁸

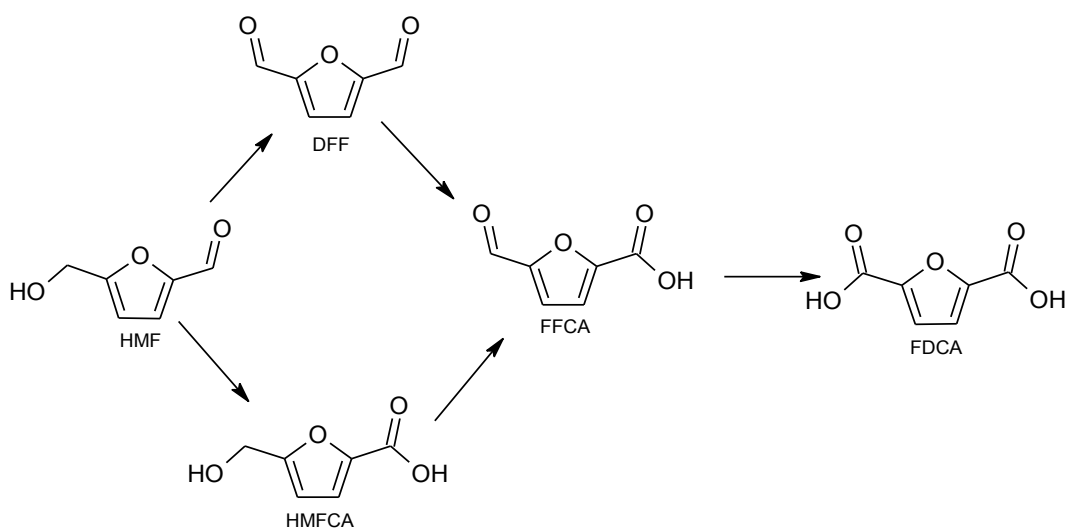
Taulukossa 1 on esitetty HMF:n saantoprosentit eri katalyyttien avulla.

Taulukko 1. 5-hydroksimetyylifurfuraalin saanto katalyyttien avulla eri lähtöaineista

Katalyytti	Lähtöaine	Liutin	Reaktiolämpötila	Reaktioaika	HMF:n saantoprosentti
WO_3/SnO_2	Fruktoosi		120 °C	2 t	93 %
$CrCl_3$	Lignoselluloosa	[BMIM]Cl	120 °C	6 t	79 %
$SnCl_4$	Leipäjäte	DMSO/ H_2O	140 °C	2 t	27 %
Ioninvaihtohartsi ja mikroaallot	Fruktoosi	Asetoniv/ H_2O	150 °C	15 min	73 %
$C_{12}MI.Cl$	Fruktoosi	HCl:n vesiliuos	120 °C	12 min	96 %
$C_{12}MI.Cl$	Glukoosi	HCl:n vesiliuos	120 °C	12 min	34 %

3.2 2,5-furaanidikarboksyylihapon valmistus 5-hydroksimetyylifurfuraalista

Hapettamalla 5-hydroksimetyylifurfuraalia saadaan valmistettua useita erilaisia yhdisteitä kuten 5-diformyylifuraania (DFF), 5-hydroksimetyyli-2-furaanikarboksyylihappoa (HMFCA) ja 5-formyylifuraani-2-karboksyylihappoa (FFCA). HMF:n täydellisesti hapettunut tuote on 2,5-furaanidikarboksyylihappo. HMF:n hapetus FDCA:ksi tapahtuu kahden välituotteen kautta (kaavio 2). Ensimmäinen välituote on joko 2,5-diformyylifuraani tai 5-hydroksimetyyli-2-furaanikarboksyylihappo, joka hapettuu 5-formyylifuraani-2-karboksyylihapoksi. Tämä hapettuu edelleen 2,5-furaanidikarboksyylihapoksi.



Kaavio 2. 5-hydroksimetyylifurfuraalin hapetus 2,5-furaanidikarboksyylihapoksi

FDCA:n valmistusta HMF:stä on tutkittu ja hapetusreaktiossa on käytetty useita eri katalyyttejä ja hapettimia. Perinteisesti FDCA:n synteesi on tehty emäk-sissä vesiliuoksessa jalometallin, esimerkiksi platinan, toimiessa katalyyttinä. Jalometallien korkea hinta ja niistä syntyvä jätteen suuri määrä vaikuttavat siihen, että niitä ei ole taloudellisesti järkevää käyttää katalyytteinä.⁹ Pääsääntöisesti jäte, joka katalyyttimetalleista aiheutuu, on ympäristölle haitallista tai vaarallista ihmisen terveydelle.¹⁰ Tämän takia niiden käyttö ei ole kannattavaa suuressa mittakaavas-sa, vaan on kehitetty turvallisempia ja ympäristöystävällisempiä reaktioita FDCA:n synteesiin HMF:stä.

Tutkijat ovat yrittäneet löytää mahdollisimman tehokkaan reaktion kokeile-malla HMF:n hapetusreaktioita erilaisissa liuoksissa erilaisten katalyyttien kanssa.

Tutkimuksissa on tarkkailtu HMF:n konversiota sekä FDCA:n saantoa. Liuottimen valinnalla vaikutetaan yleisimmin HMF:n konversioon ja katalyytin valinnalla FDCA:n saantoon. Liuottimen tehtävänä on saada HMF liukenemaan mahdollisimman hyvin, jolloin se reagoi täydellisesti. Katalyytillä sen sijaan vaikutetaan FDCA:n saantoon, eli siihen kuinka täydellisesti HMF:n hapetus FDCA:ksi tapahtuu. Liuottimen ja katalyytin lisäksi tutkimuksia on tehty erilaisten hapettimien avulla. Liuottimen, katalyytin ja hapettimen yhteisvaikutuksella pyritään saamaan mahdollisimman korkea FDCA:n saanto. Lisäksi reaktioita on tutkittu erilaisissa paineissa ja lämpötiloissa. Hyvin korkeassa lämpötilassa tai paineessa tapahtuvat reaktiot nostavat kustannuksia, mikä estää niiden käytön kaupallisessa tarkoituksessa.

Platina on yksi jalometalleista, joka voi toimia katalyyttinä HMF:n hapetusreaktiossa. Platina-nanopartikkelit (Pt NPs) toimivat tehokkaasti katalyyttinä kyseessä olevassa reaktiossa, eivätkä tarvittavat reaktio-olosuhteet ole vaativat. Liuottimena toimii vesi ja hapettimena toimii happikaasu. Lämpötilassa 80 °C FDCA:n saanto on 95 %.¹¹

Platina-nanopartikkelien lisäksi myös palladium-nanopartikkeleita (Pd NPs) on tutkittu HMF:n hapetusreaktion katalyyttinä. Kun Pd NPs:a on tuettu zirkoniumoksidilla (ZrO_2) ja lantaanioksidilla (La_2O_3) saadaan saannoksi 90 %. Oksidien tehtävänä on stabiloida katalyyttiä sekä toimia samalla hapettimena reaktiossa.¹²

Käytettäessä kulta-nanopartikkeleita (Au NPs) katalyyttinä tehokkaan hapetusreaktion aikaansaamiseksi täytyy niitä tukea ceriumoksidilla (CeO_2). Reaktion saanto on 92 % 70 °C lämpötilassa ja 10 bar paineessa. Myös tässä reaktiossa katalyyttiä tukevat oksidit stabiloivat kulta-nanopartikkeleita niin, että ne ovat erottavissa tuotteen seasta. Lisäksi oksidit toimivat hapetusreaktion hapettimina.¹³

Kulta-palladium (Au-Pd) -seos voi toimia katalyyttinä tehokkaasti, kun se on tuettu hiilinanoputkillalla (CNT, carbon nanotubes). Tällöin hapettimeksi riittää ilmakehän happi, eikä emäksistä liuotinta tarvita. Kulta-nanopartikkelien tapaan kulta-palladium tarvitsee stabiloivan yhdisteen. Tässä tapauksessa kyseisessä tehtävässä toimivat hiilinanoputket.¹⁴

Kiinteiden ruteniumhydroksidien ($Ru(OH)_x$) toimiessa katalyyttinä HMF:n hapetusreaktiossa riittää liuottimeksi vesi kuten platina-nanopartikkeleilla. Ruteniumoksidi on tuettu reaktiossa magnesiumalumiinioksidilla, jonka happea käyte-

tään reaktiossa hapettimena. Lämpötilan täytyy olla 140 °C, jotta saanto olisi yhtä hyvä kuin käytettäessä platina-nanopartikkeleita.¹⁵

Aktiivihieillä tuetut ruteniumnanopartikkelit (Ru/C) voivat myös toimia katalyyttinä HMF:n hapetusreaktiossa FDCA:ksi. Tämä synteesi tapahtuu autoklaavissa ja olosuhteita muuttamalla saadaan vaikutettua reaktion saantoon. Lämpötilassa 110 °C ja hapen paineen ollessa 10 bar FDCA:n saanto on 97 %. Tätä alemmassa lämpötilassa ja paineessa reaktion saanto alenee huomattavasti. 110 °C on rajalämpötila, jota korkeammassa lämpötilassa saannon paraneminen on vähäistä.¹⁶

Ruteniumia on käytetty katalyyttinä myös magneettisessa muodossa yhdessä sinkin ja raudan kanssa (ZnFe_{1.65}Ru_{0.35}). Tällöin reaktio vaatii 130 °C lämpötilan, jolloin saanto on yli 90 prosenttia. Tehokkain liuotin tässä reaktiossa on dimeetyylisulfoksidin ja veden seos.¹⁷

Yllä olevissa menetelmissä on katalyyttissä käytetty arvokkaita jalometalleja. FDCA:ta voidaan valmistaa hyvällä saannolla myös epäjalon metallin fotokatalyyttinä, kobolttitioporfyratsiini (CoPz), johon on sitoutuneena g-C₃N₄, avulla edullisissa olosuhteissa.¹⁸ Fotokatalyyttisen reaktion periaatteena on se, että kemiallinen reaktio tapahtuu katalyytin pinnalla auringon valon vaikutuksesta. CoPz/g-C₃N₄:n toimiessa katalyyttinä lämpötilaa ei tarvitse nostaa huoneenlämpöä korkeammaksi ja hapettimena voidaan tässäkin reaktiossa käyttää ilmakehän happea. Tutkimuksessa on saatu jopa 96 prosentin saanto FDCA:lle.¹⁸

Käytettäessä katalyyttinä metalliferriitteihin kuuluvaa MnFe₂O₄:a ja valittaessa hapettimeksi *tert*-butyylihydroperoksidi (TBHP) saadaan saannoksi 85 %. Tämä reaktio vaatii, että lämpötila on nostettava 100 °C:een. Liuottimena tässä reaktiossa toimii tehokkaimmin asetonitrili.¹⁰

Kaikissa yllä olevissa FDCA:n synteesimenetelmissä on käytetty katalyyttiä, joka sisältää metalliosan. Näiden lisäksi on kehitetty menetelmä, jonka katalyyttissä ei ole metalliosaa. Tällöin katalyyttinä toimii jodi/natriumhydroksidi-seos (I₂/NaOH) vesiliuoksessa. Tässä haasteena on kuitenkin varsin alhainen saantoprosentti, 53 %. Tämän vuoksi kyseinen menetelmä ei ole taloudellisesti kannattava.²

Taulukkoon 2 on kerätty tutkimuksissa käytetyt katalyytit, liuottimet ja hapettimet sekä huomioita reaktio-olosuhteista. Lisäksi taulukosta löytyy kunkin reaktion FDCA:n saantoprosentti.²

Taulukko 2. HMF:n hapetusreaktioissa käytetyt reaktio-olosuhteet sekä reaktion saanto

Katalyytti	Liuotin	Hapetin	Reaktiolämpötila ja -paine	FDCA:n saantoprosentti
Pt NPs	H ₂ O	O ₂	80 °C	95 %
Pd/ZrO ₂ /La ₂ O ₃	NaOH	O ₂		90 %
Au/CeO ₂	NaOH	O ₂	70 °C, 10 bar	92 %
Ru(OH) _x	H ₂ O	O ₂	140 °C	95 %
AuPd/CNT	H ₂ O	O ₂	100 °C	94 %
CoPz/g-C ₃ N ₄	Neutraali tai emäksinen vesiliuos	O ₂	25 °C	96 %
MnFe ₂ O ₄	Asetonitrili	TBHP	100 °C	85 %
Ru/C	Mg(OH) ₂	O ₂	110 °C, 10 bar	97 %
ZnFe _{1.65} Ru _{0.35}	H ₂ O/DMSO	O ₂	130 °C	91 %
I ₂ /NaOH	H ₂ O	TBHP	70 °C	53 %

Katalyyttien uudelleenkäytettävyys on taloudellisesti tärkeä tekijä synteessin kehittämisessä. Uudelleenkäytettävyyteen vaikuttaa se, kuinka helppo katalyytti on poistaa tuotteen joukosta ja kuinka tehokkaasti kierrätetty katalyytti toimii reaktiossa, eli onko saanto lähellä ensimmäisen reaktion saantoa. Katalyytin kierrättäminen on ympäristöystävällisyyden lisäksi taloudellisesti tehokasta, koska tällöin ei tarvitse huolehtia katalyyttijätteen käsittelystä ja siitä aiheutuvista kuluista.

Käytettäessä katalyyttinä ZnFe_{1.65}Ru_{0.35}O₄:a tai spinelliferriitteihin kuuluvaa MnFe₂O₄:a, voidaan katalyytti käyttää uudelleen.^{10,17} Katalyytti saadaan erotettua reaktiotuotteen joukosta helposti ulkoisen magneetin avulla ja katalyytin uudelleen käyttäminen ei tutkimusten mukaan alenna FDCA:n saantoa tai selektiivisyyttä.^{10,17}

Tutkimuksen mukaan käytettäessä fotokatalyyttiä CoPz/g-C₃N₄ saadaan katalyytti kierrätettyä, eikä uudelleen käytettäessä reaktion tehokkuus laske.¹⁸ Käytettäessä katalyyttinä aktiivihilellä tuettuja ruteniumnanopartikkeleita voidaan katalyytti suodattaa tuotteen joukosta ja käyttää uudelleen lähes yhtä tehokkaasti kuin ensimmäisessä reaktiossa.¹⁶

Toinen ruteniumia sisältävä katalyytti, ZnFe_{1.65}Ru_{0.35}O₄, kestää hyvin kierrätyä, sillä reaktion saanto pienenee katalyytin viidellä käyttökerralla vain kuusi prosenttiyksikköä ensimmäiseen reaktioon verrattuna. Vertailu on tehty hapetetta-

essa HMF DFF:ksi, mutta katalyytin voidaan olettaa toimivan samoin myös hapettaessa HMF FDCA:ksi.¹⁷ Kolmas ruteniumia sisältävä katalyytti on ruteniumoksidi, joka on tuettu magnesiumalumiinioksidilla. Myös tämä katalyytti on kierrätettävä, eikä sen uudelleen käyttäminen vaikuta tuotteen saantoon merkittävästi.¹⁵

Palladiumnanopartikkeleiden uudelleen käytettävyyttä on tutkittu ja Pd/ZrO₂/La₂O₃-katalyytillä saanto oli toisessa reaktiossa 87 % ja kolmannessa reaktiossa 86 %. Pd/KF/Al₂O₃:lla ensimmäisen reaktion saanto oli prosenttiyksikön parempi kuin Pd/ZrO₂/La₂O₃:lla, mutta sitä uudelleen käytettäessä saantoprosentti laski jo toisen reaktion kohdalla 55 prosenttiin.¹²

Katalyyttiä käytettäessä uudelleen sen tehokkuus usein laskee. Päinvastaiseen tilanteeseen on kuitenkin päädytty käytettäessä ceriumoksidilla tuettuja kulta-nanoputkia katalyyttinä. Tämän oletetaan johtuvan siitä, että ceriumoksidi reagoi nanopartikkelien pinnan kanssa muodostaen pinnasta aktiivisemmän, jolloin reaktion tehokkuus kasvaa.¹³

Toisin kuin suurin osa uusien tutkimusten katalyyteistä, hiilinanoputkilla tuettu kulta-palladium katalyytti ei ole hapetusreaktiossa stabiili, joten sitä ei voi kierrättää käytettäväksi uusiin reaktioihin.¹⁴

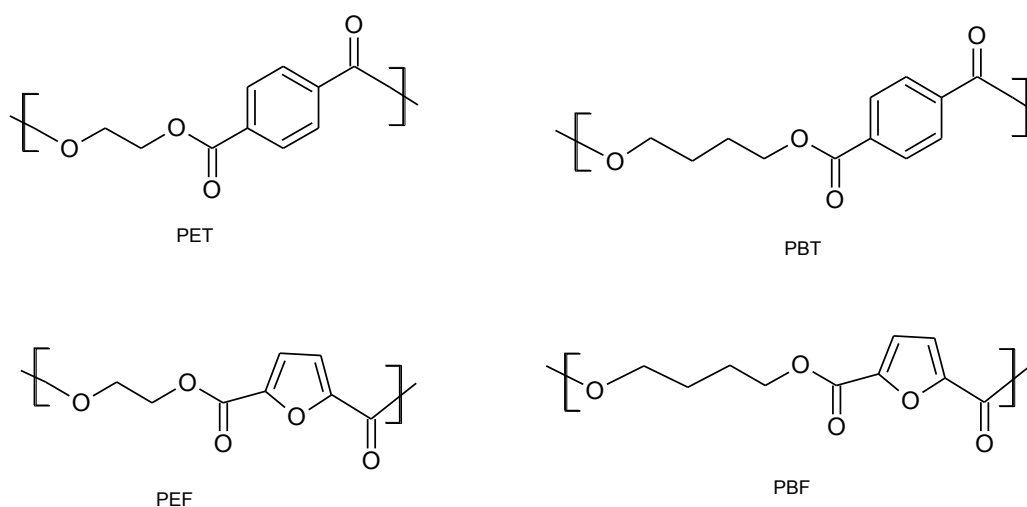
Taloudellisesti kannattavaa synteesiä kehittäessä tulee verrata kustannuksia jotka tulevat käytetyistä katalyyteistä ja liuottimesta. Myös reaktion vaatimat olosuhteet ja niiden ylläpito aiheuttavat kustannuksia. Synteesin tulee olla myös tarpeeksi tehokas, eli saannon on oltava hyvä. Yllä esitetty esimerkki katalyytistä, joka ei sisällä metalliosaa (I₂/NaOH), on ympäristöystävällinen ja olosuhteet ovat edulliset, mutta saanto ei ole tarpeeksi hyvä, jotta reaktio olisi kannattava. Näiden tekijöiden lisäksi reaktioon kuluva aika on oleellinen asia reaktiota kehitettäessä. HMF:n hapetusreaktio FDCA:ksi kestää useiden välivaiheiden takia useita tunteja lähes kaikissa synteeseissä.

4 2,5-FURAANIDIKARBOKSYYLHAPON KÄYTTÖ BIOMUOVIEIN VALMISTUKSESSA

4.1 Polyesterit

Polyesterit ovat yksi eniten valmistetuista polymeereistä. Ne ovat polymeerejä, joissa esterisidokset liittävät monomeerit toisiinsa. Perinteisesti niiden valmistuksessa on käytetty tereftaalihappoa. Yleisimpiä polyestereitä ovat poly(etyleenitereftalaatti) (PET), jota käytetään esimerkiksi muovipullojen valmistuksessa, ja poly(butyleenitereftalaatti) (PBT).

Käytettäessä polyestereiden valmistuksessa FDCA:ta, niiden rakenne eroaa tereftaalihappopohjaisista polyestereistä siten, että bentseenirenkaan tilalla on furaani, jonka rakenne muistuttaa bentseenirenkaan rakennetta. PET:ä vastaava FDCA-pohjainen polyesteri on poly(etyleenifuranoaatti) (PEF) ja PBT:ä vastaa poly(butyleenifuranoaatti) (PBF). Näiden yhdisteiden rakenteet on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Erilaisten polyestereiden rakenteita

Biopohjaisten polyestereiden valmistuksessa voidaan käyttää esimerkiksi renkaanavauspolymerisaatiota tai polykondensaatiota.

Renkaanavauspolymerisaation ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu FDCA:n ja tionyylikloridin (SOCl_2) välinen reaktio, jossa muodostuu 2,5-furaanidikarbonyylikloridia (FDCA-Cl_2). Tätä yhdistettä voidaan käyttää lähtöaineena suuren laimennoksen sykliisaatiossa (*HDC high dilution cyclization*).

HDC:ssä laimennettu FDCA-Cl₂ reagoi diolin kanssa. Reaktiossa syntyy syklisiä oligomeerejä c(BF)_n ja c(EF)_n (n=2, 3 tai 4). Oligomeerien runko määräytyy käytetävän diolin mukaan. Valmistettaessa niistä ensimmäistä (c(BF)_n) käytetty dioli on 1,4-butaanidioli (BD) ja valmistettaessa c(EF)_n diolina toimii etyleeniglykoli (EG). Taulukossa 3 on esitetty reaktioiden saannot ja muodostuneen seoksen koostumus.¹⁹

Taulukko 3. Syklisten polyestereiden oligomeerien saanto ja koostumus

c(AF) _n	Dioli	Saanto (%)		Koostumus (n=2/3/4)	
		Raaka	Puhdistettu	Seos	Erotettu
c(BF) _n	Butaanidioli	80	67	62/30/8	50/22/9
c(EF) _n	Etyleeniglykoli	78	64	20/74/6	ei määritetty

Näistä yhdisteistä valmistetaan polyestereitä renkaanavauspolymerisaatiolla. PBF:a voidaan valmistaa sekä eri monomeerejä sisältävästä seoksesta c(BF)_n tai näiden monomeerien homogeenisista liuoksista. Verrattaessa näitä, eri lähtöaineista valmistettuja PBF:ä, ominaisuuksissa ei ole huomattavia eroja. Seoksen ominaisuudet ovat lähimpänä c(BF)₄:n ominaisuuksia. Esimerkiksi sekä sulamislämpötila (T_m) että lasisiirtymälämpötila (T_g) ovat seoksella ja c(BF)₄:lla samat. PEF:a on valmistettu eri monomeerejä sisältävästä seoksesta, eikä lainkaan homogeenisesta polymeeriliuoksesta. PEF:n moolimassa on samaa suuruusluokkaa, kuin PBF:llä, mutta lämpötilaominaisuudet poikkeavat huomattavasti. Esimerkiksi PEF:n sulamislämpötila on 215 °C, kun taas PBF:lla se on huomattavasti matalampi, noin 170 °C.¹⁹

PEF ja PBF voidaan valmistaa myös polykondensaatioreaktiolla. Sen ensimmäisessä vaiheessa FDCA:sta syntetisoidaan metanolin kanssa dimetyyli-2,5-furaanidikarboksylaattia (FDCA-Me₂). Toisessa vaiheessa tapahtuu vaihtoesteröinti joko butaanidiolin tai etyleeniglykolin kanssa. Viimeisessä vaiheessa viimeistellään polykondensaatio nostamalla reaktiolämpötilaa ja antamalla reaktion tapahtua muutaman tunnin ajan. Tällä reaktiolla valmistettujen polyestereiden ominaisuudet eivät juuri poikkea renkaanavauspolymerisaatiolla valmistetuista. Suurimmat erot ovat yhdisteiden moolimassoissa, joissa polykondensaatiolla valmistetuilla polyestereillä vaihtelua esiintyy enemmän. Taulukossa 4 on esitetty eri monomeereistä

renkaanavauspolymerisaatiolla ja polykondensaatiolla valmistettujen polyestereiden (PBF ja PEF) moolimassat sekä sulamis- ja lasisiirtymälämpötilat.²⁰

Taulukko 4. Renkaanavauspolymerisaatiolla ja polykondensaatiolla valmistettujen polyestereiden ominaisuuksia

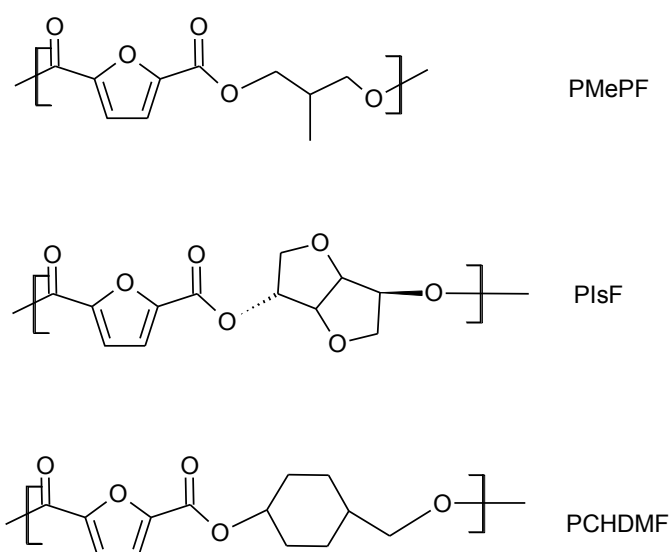
Menetelmä	PAF	Monomeeri	Moolimassa M_w (kg/mol)	Lämpötila (°C)	
				T_g	T_m
Renkaan avaus polymerisaatio	PBF	c(BF) _n	58,00	41	168
	PBF	c(BF) ₂	65,00	40	171
	PBF	c(BF) ₃	59,90	42	169
	PBF	c(BF) ₄	57,00	41	168
	PEF	c(EF) _n	55,00	80	215
Polykondensaatio	PBF	FDCA	65,00–34,00	30–39	168–175
	PEF	FDCA	47,00–10,00	80–90	200–215

PEF:n ominaisuuksia on verrattu PET:iin sekä polyetyleeninaftalaattiin (PEN), jossa furaani- tai bentseenirenkaan tilalla on naftaleeni. Kaikki vertailtavat polyesterit on valmistettu polykondensaatiolla. Yhdisteiden moolimassoilla ei ole merkittäviä eroja, kun taas yhdisteille ominaisilla lämpötiloilla on. Korkein lasisiirtymä- (T_g) ja sulamislämpötila (T_m) on PEN:lla. PEF:n lasisiirtymälämpötila on korkeampi kuin PET:lla, mutta sulamislämpötila on korkeampi PET:lla kuin PEF:lla. Lämpötilaominaisuuksien vertaileminen on tärkeää, jotta voidaan selvittää onko tereftaalihappopohjaisten polyestereiden korvaaminen furaanidikarboxyylihappopohjaisilla polyestereillä mahdollista. Taulukossa 5 on esitetty vertailussa olleiden polyestereiden ominaisuudet.²⁰

Taulukko 5. PEF:n, PET:n ja PEN:n ominaisuuksia

Polyesteri	Moolimassa (kg/mol)	Lämpötila (°C)	
	M_n	T_g	T_m
PEF	11,20	87	214,7
PET	13,70	80	245,5
PEN	12,10	123	267,4

FDCA:sta on valmistettu myös muita polyestereitä yleisimpien (PEF ja PBF) lisäksi. Poly(2-metyyli-1,3-propyleeni-2,5-furanoaatti) (PMePF), poly(isosorbidi-2,5-furanoaatti) (PIsF) ja poly(1,4-sykloheksaani-dimetyyleeni-2,5-furanoaatti) (PCHDMF) ovat uusia polyestereitä (kuva 3), joiden mahdollinen käyttökohde on elintarviketeollisuuden pakkausmateriaalit. Näistä kaksi ensimmäistä, PIsF ja PMePF, on valmistettu kaksivaiheisella reaktiolla, jossa ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu esterifikaatio ja toisessa vaiheessa polykondensaatio. Reaktio on siis sama, jolla myös PEF ja PBF on valmistettu. PCHDMF:n lähtöaine on heikosti liukeneva, joten perinteinen polykondensaatiomenetelmä ei sovi käytettäväksi sen valmistuksessa. Reaktiossa sivutuotteena muodostuvan diolin poistamiseen tarvitaan korkea lämpötila aikaisemmassa vaiheessa kuin perinteisessä reaktiossa. Tämä polykondensaatioreaktion variaatio toimii menetelmänä PCHDMF:n valmistukselle.²¹

**Kuva 3.** PMePF:n, PIsF:n ja PCHDMF:n rakenteet

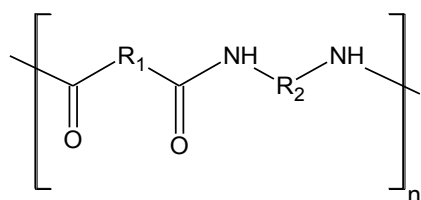
PIsF ja PMePF ovat amorfisia aineita, joten niille ei voida määrittää sulamislämpötilaa. Lasisiirtymälämpötilat (T_g) olivat 157 °C (PIsF) ja 55 °C (PMePF). PCHDMF on puolikiteinen materiaali, jonka sulamislämpötila on 262 °C ja T_g on 74 °C. Näistä kolmesta kaikki hajoavat vasta yli 300 °C:ssa, joten niiden voidaan sanoa olevan termisesti stabiileja. Taulukkoon 6 on koottu näiden polyestereiden valmistusmenetelmät sekä lämpötilaominaisuudet.²¹

Taulukko 6. PIsF:n, PMePF:n ja PCHDMF:n valmistusmenetelmät ja lämpötilaominaisuuksia

Polyesteri	Valmistusmenetelmä	Aineen esiintymismuoto	Lämpötila (°C)	
			T_g	T_m
PIsF	Polykondensaatio	Amorfinen aine	157	-
PMePF	Polykondensaatio	Amorfinen aine	55	-
PCHDMF	Polykondensaation variaatio	Puolikiteinen aine	74	262

4.2 Polyamidit

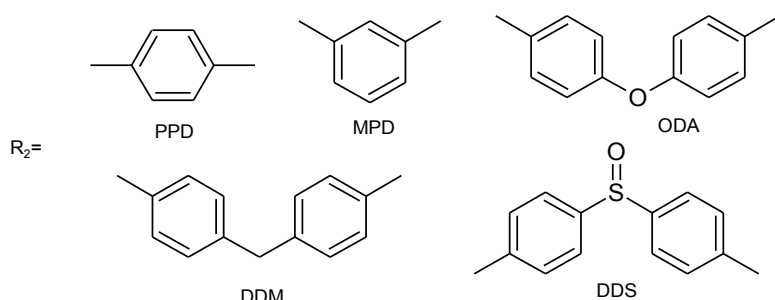
Polyamidit ovat teollisuuden toinen tärkeä polymeeriryhmä. Puhekielessä polyamidit tunnetaan nylonina. Niiden ominaisuudet riippuvat niiden kemiallisesta rakenteesta. Perinteisesti polyamidien toistuvaan yksikköön kuuluu kaksi karbonyylihapetta ja kaksi amiiniryhmää (Kuva 4). Erilaiset hiiliketjujen muodot ja pituudet johtavat polyamidien ominaisuuksien keskinäisiin eroihin. Aromaattisilla polyamideilla on korkea terminen stabiilisuus sekä mekaaninen kestävyys, minkä takia ne ovat herättäneet kiinnostusta huipputekniikan sovelluksissa.²²



Kuva 4. Polyamidien monomeeri

Yleisesti polyamideja valmistetaan dihapon ja diamiinin välisellä polykondensaatioreaktiolla. Aromaattisia polyamideja valmistettaessa kuvassa 4 oleva R_2 hiili-

runko on aromaattinen. Kuvassa 5 on esitetty käytetyt aromaattiset diamiinien rakenteet.²³



Kuva 5. Diamiinien rakenteet

Aromaattisten polyamidien valmistuksen tehokkaimmaksi reaktioksi on todettu Yamazaki-Higashi reaktio. Siinä pyridiinin suolat reagoivat diamiinien kanssa aminolyyssillä tuottaen polyamideja. Reaktiossa käytetään sekä Yamazaki että Higashi olosuhteita, jotta saavutetaan ominaisuuksiltaan käyttökelpoisimpia aromaattisia polyamideja.²⁴

Valmistettujen aromaattisten polyamidien moolimassat (M_n) vaihtelevat välillä 58–140 kg/mol. Moolimassojen suuri vaihtelu eri yhdisteiden välillä johtuu käytetyn diamiinin rakenteesta. Taulukkoon 7 on esitetty moolimassojen arvot kullakin yhdisteellä. Yhden bentseenirenkaan sisältävillä yhdisteillä, PPF ja PMF, moolimassat ovat lähellä toisiaan, kun taas kaksi bentseenirengasta sisältäviä diamiineja käytettäessä moolimassoissa erot ovat suurempia. Nämä erot selittyvät bentseenirenkaiden välissä olevan atomin kemiallisen luonteen avulla. POF:n korkea moolimassa selittyy sen elektroneja luovuttavalla eetteriryhmällä bentseenirenkaiden välissä, mikä nostaa amino-ryhmien reaktiivisuutta karboksyylihapon kanssa. Elektroneja puoleensa vetävä ryhmä PSF:ssa alentaa amino-ryhmän reaktiivisuutta, minkä seurauksena sen moolimassa on pienempi kuin muilla tutkituilla polyamideilla.²³

Reaktiossa käytettävä diamiini vaikuttaa muodostuneen polyamidin lasisiirtymälämpötilaan (T_g). Rakenteista jäykin on PPF ja se ilmenee yhdisteen korkeassa lasisiirtymälämpötilassa 302 °C. Myös toisella polyamidilla, jonka rakenteessa on vain yksi bentseenirengas, PMF:lla, lasisiirtymälämpötila on melko korkea, mutta kuitenkin huomattavasti alhaisempi kuin PPF:lla.²³

Tärkeä aromaattisten polyamidien ominaisuus on korkea hajoamislämpötila. Kaikilla tutkituilla polyamideilla esiintyy termistä stabiilisuutta 300 Celsius asteeseen saakka ilman massahäviötä. 5 % massahäviö (T_5) tapahtuu ensimmäisenä PSF:llä noin 316 Celsius asteen lämpötilassa kun taas PPF:llä tämä tapahtuu vasta lähes 400 °C:ssa. PSF:n polymeeriketju on hyvin joustava, mikä aiheuttaa alhaisen T_5 lämpötilan, kun taas PPF:n polymeeriketju on hyvin jäykkä. Nopein hajoaminen tapahtuu lämpötilassa T_d , ja sillä ei ole yhtä suuria eroavaisuuksia polyamidien kesken kuin T_5 :llä, vaan kaikkien T_d oli välillä 433–443 °C.²³

Taulukko 7. Aromaattisten polyamidien ominaisuudet ja niiden valmistuksessa käytetty diamiini

Polyamidi	Diamiini	Moolimassa (kg/mol)		Lämpötila (°C)		
		M_n	M_w	T_g	T_5	T_d
PPF	PPD	64,0	100	302	395	442
PMF	MPD	53,2	118	277	370	439
POF	ODA	83,8	140	219	342	434
PSF	DDM	39,3	58,8	235	320	441
PCF	DDS	40,8	70,5	217	335	442

Tutkittujen aromaattisten polyamidien liukoisuudet ovat keskenään hyvin samanlaisia. Yksikään näistä ei liukene metanoliin, kloroformiin tai tetrahydrofuraaniin. Ne liukenevat kuitenkin esimerkiksi dimetyyli-formamidin (DMF) ja dimetyylisulfoksidiin (DMSO). PPF:n liukeneminen tapahtuu vain litiumkloridin ja lämmityksen lisäyksen johdosta, kun taas muut liukenevat huoneenlämmössä.²³

4.3 Polyuretaanit

Polyuretaanit ovat maailmanlaajuisesti kuudenneksi kulutetuin polymeerilaji, koska niiden fysikaaliset ja mekaaniset ominaisuudet ovat erinomaiset. Esimerkiksi sitkeys, kestävyys ja kimmoisuus ovat haluttuja ominaisuuksia polymeereiltä. Niiden käyttökohteita ovat muun muassa maalit, liimat, tiivisteet ja erilaiset sidosaineet ilmailuteollisuudessa. Uusi käyttökohde polyuretaaneille on biolääketieteen materiaalit, joissa hyödynnetään polyuretaanien hyvää bioyhteensopivuutta sekä bio-

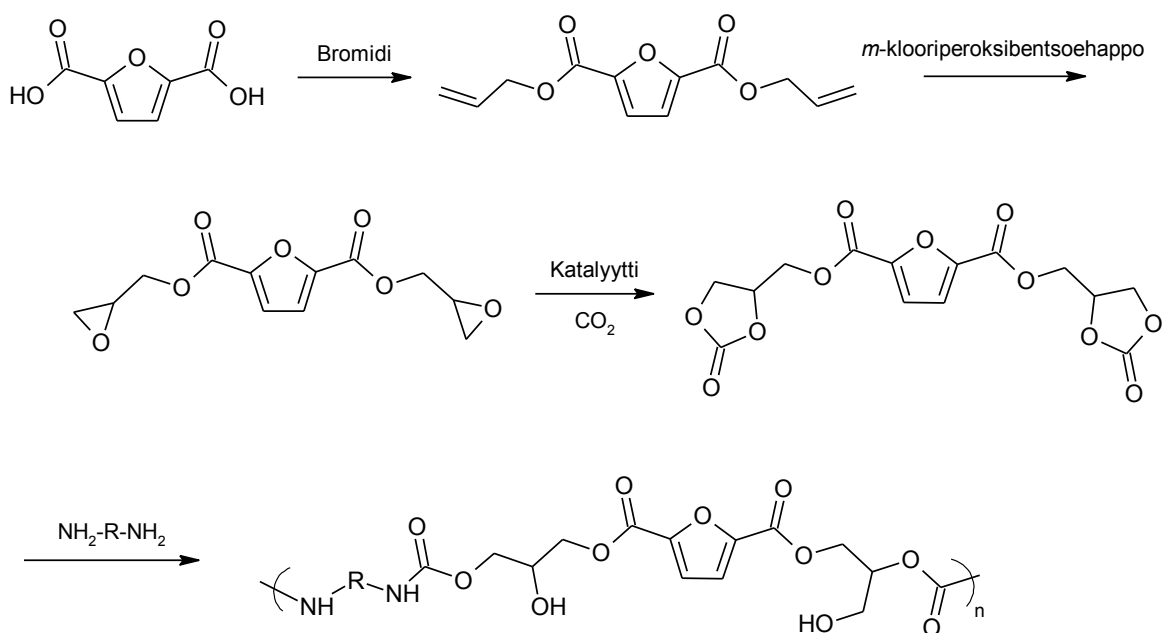
stabiliteettia.²⁵ Perinteisesti polyuretaanit on valmistettu käyttäen lähtöaineena isosyanaatti-pohjaista yhdistettä. Ne ovat kuitenkin hyvin vaarallisia sekä ympäristölle että ihmisen terveydelle.²⁶

Viime vuosien aikana isosyanaattittomien polyuretaanien (NIPUs, non-isocyanate polyurethanes) valmistus on kasvattanut kiinnostusta, koska on haluttu kehittää ympäristöystävällinen valmistusmenetelmä. Niitä voidaan valmistaa kolmella eri tavalla: etyleeni-imiinien kopolymerisaatiolla hiilidioksidin kanssa, biskarbamaatin ja diolin välisellä reaktiolla tai bis-syklisen karbonaatin ja diamidin välisellä renkaanavauspolyadditiolla. Näistä viimeisellä reaktiolla on suuri potentiaali teollisuudessa. Tällä menetelmällä valmistettuja NIPUs:ja kutsutaan myös poly(hydroksiuretaaneiksi) (PHU). Näitä yhdisteitä on valmistettu myös biopohjaisista yhdisteistä, joista kuitenkin suurin osa on valmistettu kasviöljyistä, joten lähtöaineet kilpailevat ihmisen ravinnon kanssa. Lähtöaineena voidaan kuitenkin käyttää myös 2,5-furaanidikarboksyylihappoa, jolloin ei synny kyseistä ongelmaa.²⁷

Polyuretaanien valmistus FDCA:sta on monivaiheinen prosessi (kaavio 3). Ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan FDCA:n diglysidyyliesteri (DGF) kaksivaiheisella epoksidaatiolla, minkä jälkeen siitä valmistetaan polyadditiolla diaminiin kanssa haluttu tuote. Kaksivaiheisen epoksidaation ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan bis(prop-2-enyyli)furaani-2,5-dikarboksyylaattia (FDCE) FDCA:n ja allylibromidin välisellä reaktiolla. Epoksidaation toisessa vaiheessa tarvitaan *m*-klooriperoksibentsoehappoa, jotta ensimmäisessä vaiheessa valmistettu FDCE saadaan epoksidoitua DGF:ksi. Seuraavassa vaiheessa tapahtuu hiilidioksidin lisäys DGF:aan katalyytin ja korkean paineen avulla. Tällöin tuotteeksi saadaan bis(syklinen karbonaatti).²⁷

Viimeisessä vaiheessa tapahtuu bis(syklisen karbonaatin) polyadditio. Toisena lähtöaineena toimii diamini, jonka valinta vaikuttaa reaktioaikaan, tuotteen saantoon ja sen ominaisuuksiin (taulukko 8). Suurikokoisia diamineja, kuten 1,6-heksaanidiamineja ja 1,8-diamino-oktaaneja, käytettäessä tuotteen moolimassa, M_n , on odotetusti suurempi kuin käytettäessä pienempää diaminiä, isoforonidiamiinia. Lisäksi tuotteen moolimassaan vaikuttaa reaktiolämpötila. 140 °C:ssa tuotteen moolimassa on huomattavasti pienempi, käytettäessä suuria diamineja, kun taas 160 °C ja 180 °C:ssa moolimassojen ero ei ole keskenään merkittävä, mutta poikkeaa huomattavasti ensimmäisestä arvosta. Käytettäessä pientä diaminiä moolimassojen erot ovat erilaiset kuin kahta muuta diaminiä käytettäessä. Täl-

löin moolimassaltaan pienin yhdiste syntyy 160 °C:ssa, ja suurin 180 °C:ssa, joten moolimassan kasvu ei ole lineaarisesti verrannollinen lämpötilan kasvun kanssa. Verrattaessa samojen diamiinien kanssa valmistettuihin tereftaalihappopohjaisiin vastaaviin polyuretaaneihin, moolimassoissa on eroja. 1,6-heksaanidiamiinista valmistetun FDCA-pohjaisen polyuretaanin moolimassa on pienempi kuin vastaavan tereftaalihappopohjaisen. Tämä johtuu FDCA-pohjaisen bis(syklisen karbonaatin) alhaisesta reaktiivisuudesta, mikä johtuu furanirenkaan elektroneja luovuttavasta luonteesta. Kuitenkin verrattaessa isoforonidiamiinista valmistettuja polyuretaaneja keskenään FDCA-pohjaisen polyuretaanin moolimassa on suurempi kuin tereftaalihappopohjaisen.²⁷



Kaavio 3. Polyuretaanien valmistus 2,5-furaanidikarboksyylihaposta

Polyuretaanien valmistuksen polyadditio vaatii melko korkean lämpötilan, eikä sitä tapahdu merkittävästi vielä 80 °C:ssa. Tämä reaktio on korkeammissakin lämpötiloissa hyvin hidas, mutta reaktiolämpötilan nostaminen kuitenkin nopeuttaa sitä. 140 °C:ssa reaktio kestää päiviä, riippuen reaktiossa käytettävästä diamiinista. Lämpötilaa nostettaessa 180 °C:een reaktioaika laskee tunteihin. Kaikilla näistä diamiineista reaktion saanto on, lämpötiloissa 140 °C, 160 °C ja 180 °C, yli 80 %. Parhaimmillaan saanto on tietyissä olosuhteissa lähes 90 %. Parhaan saannon olosuhteet kuitenkin vaihtelevat keskenään, joten pelkästään esimerkiksi diamiinin

tai lämpötilan valinnalla ei voida vaikuttaa saantoon, vaan täytyy huomioida yhteisvaikutukset.²⁷

Reaktiossa käytettävä diamiini vaikuttaa myös tuotteen lasisiirtymälämpötilaan (T_g). 1,6-heksaanidiamiinia ja 1,8-diamino-oktaania käytettäessä T_g on lähellä 65 °C:ta kaikilla reaktiolämpötiloilla, kun taas käytettäessä isoforonidiamiinia se ylittää 100 °C. Tämä ero johtuu diamiinin jäykästä rengasrakenteesta, jonka ansiosta polymeerin joustavuus on alhaisempaa kuin lineaarisista diamiineista valmistettujen polymeerien joustavuus.²⁷

Taulukko 8. Polyuretaanien polyadditiossa käytetyt reaktio-olosuhteet sekä tuotteen ominaisuudet

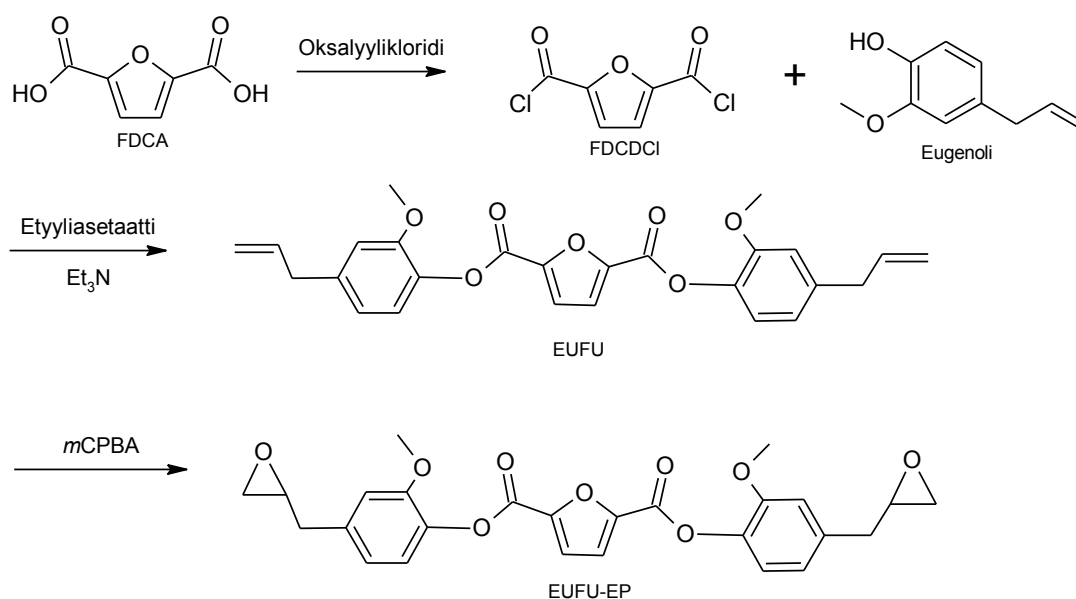
Diamiini	Reaktio lämpötila	Reaktio-aika	Saanto	M_n (g/mol)	T_g
1,6-heksaanidiamiini	140 °C	5,5 vrk	87 %	6500	66 °C
1,6-heksaanidiamiini	160 °C	2 vrk	87 %	7000	65 °C
1,6-heksaanidiamiini	180 °C	8 t	88 %	7000	66 °C
1,8-diamino-oktaani	140 °C	4 vrk	85 %	5200	65 °C
1,8-diamino-oktaani	160 °C	2 vrk	89 %	6800	65 °C
1,8-diamino-oktaani	180 °C	8 t	88 %	7000	63 °C
Isoforonidiamiini	140 °C	8 vrk	86 %	4700	107 °C
Isoforonidiamiini	160 °C	3 vrk	88 %	3900	113 °C
Isoforonidiamiini	180 °C	15 t	81 %	5500	106 °C

4.4 Epoksihartsit

Epoksihartseja käytetään laajasti eri teollisuuden aloilla, etenkin ilmailuteollisuudessa. 90 % käytetyistä epoksihartseista on bisfenoli A epoksihartseja (DGEBA), jotka valmistetaan petrokemiallisista lähteistä riippuvaisesta bisfenoli A:sta, jonka myrkyllisyys on todettu laajasti useissa tutkimuksissa.²⁸

Vaihtoehto näille on biopohjaisista lähtöaineista, 2,5-furaanidikarboksyylisäpöistä ja eugenolista, valmistettu bis(2-metoksi-4-oksiran-2-yyliimetyyli)fenyyli-furaani-2,5-dikarboksyylaatti (EUFU-EP), jonka biomassapitoisuus on korkea 93,3 %. Synteesin ensimmäisessä vaiheessa (kaavio 4.) FDCA

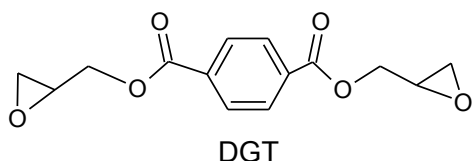
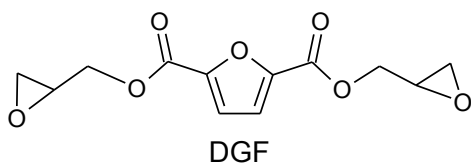
valmistetaan happokloridi (FDCDCI) oksalyylikloridin kanssa. Se siirretään suoraan synteisiin toiseen vaiheeseen ilman puhdistamista. Toisessa vaiheessa FDCDCI ja eugenoli esterifioidaan käyttäen trietyyliamiinia emäksenä. Esterifoinnin tuotteena syntyy väliaine, EUFU, korkealla 91,4 % saannolla. Viimeisessä vaiheessa EUFU:n allyyliryhmät hapetetaan käyttäen *m*-CPBA:ta. Viimeisen vaiheen saanto on 63,5 %. Kovettumisen nopeuttamiseksi reaktiossa käytetään metyyliheksahydroftalaattia ja 2-etyyli-4-metyyliimidatsolia. Muodostunut biopohjainen epoksihartsin on EUFU-EP/MHHPA.²⁹



Kaavio 4. EUFU-EP:n valmistus FDCA:sta

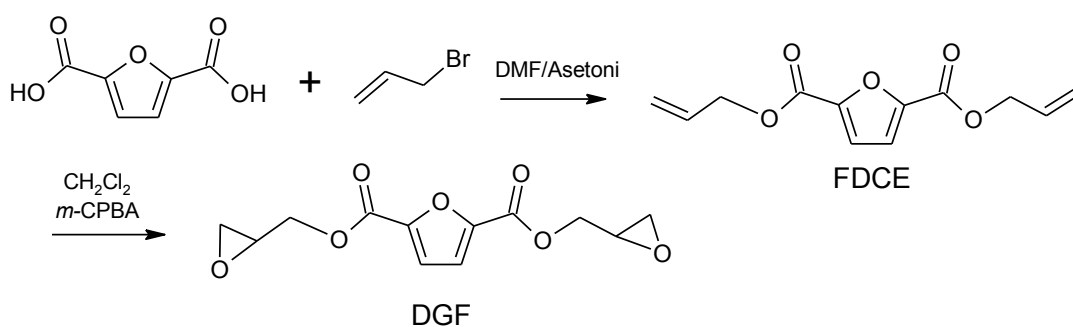
Verrattaessa biopohjaisen epoksihartsin (EUFU-EP/MHHPA) ja vastaavan petrokemiallisen lähtöaineen omaavan epoksihartsin (DGEBA/MHHPA) ominaisuuksia, huomataan paljon yhtäläisyyksiä, mutta myös eroja. Yhdisteiden kovettumisreaktiivisuudet olivat hyvin samanlaiset. Sekä lämpöominaisuudet että mekaaniset ominaisuudet ovat parempia EUFU-EP/MHHPA:lla kuin DGEBA/MHHPA:lla. Esimerkiksi lasinsiirtymälämpötila (T_g) on EUFU-EP/MHHPA:lla 9 °C korkeampi kuin DGEBA/MHHPA:lla. Paremmat ominaisuudet, verrattuna petrokemiallisesta lähtöaineesta tuotettuun epoksihartsiin, johtuvat yhdisteen rakenteesta: bentseenirenkaiden lisäksi rakenteessa oleva furaani parantaa keskeisiä ominaisuuksia.²⁹

Toinen syntetisoitu biopohjainen epoksihartsin on 2,5-furaanidikarboxyylihapon diglysidyyliesteri (DGF). Sen tereftaalihappopohjainen vastine on DGT. Rakenteet on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. DGF:n ja DGT:n rakenteet

DGF:n synteesi on kaksivaiheinen (kaavio 5), ja sen ensimmäisessä vaiheessa FDCA:sta valmistetaan bis(prop-2-enyyli)furaani-2,5-dikarboxylaattia (FDCE) allyylibromidin kanssa. Liuottimena tässä reaktiossa käytetään asetonin ja DMF:n seosta. Toisessa vaiheessa FDCE:sta syntetisoidaan dikloorimetaanin ja *m*-CPBA:n kanssa DGF. Epoksihartsit kovetettiin kahdella eri tavalla. Toisena kovetusaineena käytettiin MHHPA:ta ja toisena D230:a.²⁸



Kaavio 5. DGF:n synteesi

Valmistetun DGF:n lämpötilaominaisuuksia verrattiin rakenteeltaan hyvin samanlaisen DGT:n ominaisuuksiin. Kovetusaineen ollessa MHHPA yhdisteiden lasisiirtymälämpötila (T_g) on korkeampi kuin käytettäessä D230:a. Myös hajoamislämpötilat (5 prosentin massahäviö (T_{d5}) ja 30 prosentin massahäviö (T_{d30})) tällä kovetusaineella ovat korkeammat. Lasisiirtymälämpötilat poikkeavat huomattavasti

riippuen sekä yhdisteestä että käytetystä kovetusaineesta, mutta hajoamislämpötilat riippuvat lähinnä vain jälkimmäisestä. Lähes kaikissa tapauksissa DGF:llä on korkeampi ominaislämpötilan arvo kuin DGT:llä (taulukko 9).²⁸

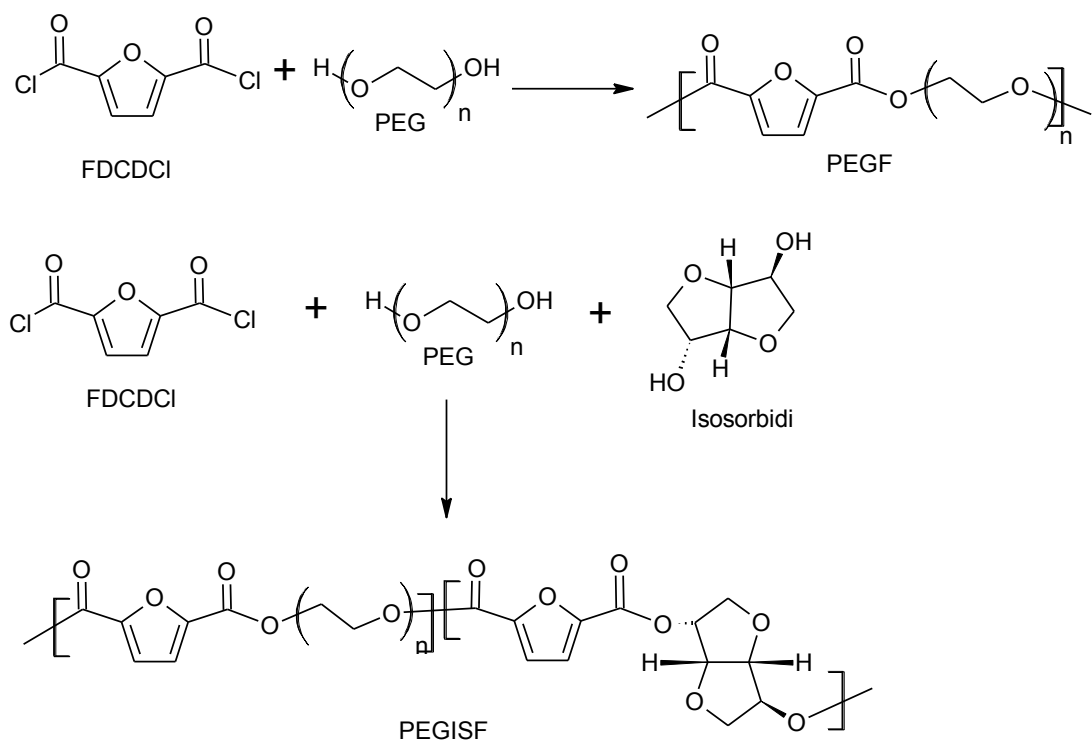
Taulukko 9. DGF:n ja DGT:n lämpötilaominaisuudet ja käytetty kovetusaine

Epoksihartsi	Kovetusaine	T_g	T_{d5}	T_{d30}
DGF	MHHPA	152	267	320
DGT	MHHPA	128,8	266	322
DGF	D230	101,2	293	381
DGT	D230	91,8	284	378

Sekä jäykkärakenteista kovetusainetta MHHPA että pehmeämpää D230 käytettäessä epoksihartsi-epoksihartsi DGF ja DGT ominaisuudet ovat hyvin samanlaisia. Tästä johtuen biopohjainen FDCA on hyvin potentiaalinen lähtöainemateriaali epoksihartsin valmistuksessa.²⁸

4.5 Polyeetteriesterit

Polyeetteriesterit ovat yksi polymeeriryhmä, joita käytetään esimerkiksi kalvojen valmistuksessa. Niitä valmistettaessa ensimmäisessä vaiheessa valmistetaan 2,5-furaanidikarbonyylikloridia (FDCACl) FDCA:sta ja tionyylikloridista (SOCl_2). Toisessa vaiheessa tapahtuu polykondensaatioreaktio, jossa dioli reagoi ensimmäisessä vaiheessa valmistetun FDCACl:n kanssa. Diolina reaktiossa käytetään joko poly(etyleeniglykolia) (PEG) tai sen seosta isosorbidiin kanssa. Moolimassaltaan erilaisia poly(etyleeniglykoleja) (PEG200, PEG400 ja PEG2000, numero lyhenneessä viittaa yhdisteen moolimassaan) on käytetty polyeetteriestereiden valmistuksessa. Pelkän PEG:n kanssa valmistetut yhdisteet ovat poly((poly(etyleeniglykoli))-2,5-furaanidikarboksylaatteja) (PEGF). Jos taas reaktiossa käytetään PEG:n lisäksi myös isosorbidiä, muodostuu tuotteena poly((poly(etyleeniglykoli))-2,5-furaanidikarboksylaatti)-co-poly(isosorbidi-2,5-furaanidikarboksylaatteja) (PEGISF). Reaktiot on kuvattu kaaviossa 6.³⁰



Kaavio 6. Polyeetteriestereiden valmistus

Valmistettujen yhdisteiden moolimassat vaihtelevat huomattavasti riippuen käytetystä diolista. Korkein saanto on polymeerillä, jonka valmistuksessa käytetään moolimassaltaan suurinta diolia, PEG2000. Tuotteiden keskimääräinen saantoprosentti on noin 65 %. Taulukossa 10 on esitetty muodostuneiden tuotteiden moolimassat sekä saantoprosentit.³⁰

Taulukko 10. Valmistettujen polyeetteriestereiden reaktiossa käytetty dioli sekä tuotteiden moolimassa ja saantoprosentti.

Polyeetteriesteri	Dioli	Moolimassa (kg/mol)	Saanto% (%)
PEGF200	PEG200	3,300	58
PEGF400	PEG400	7,400	57
PEGF2000	PEG2000	17,30	76,
PEGISF2000	PEG2000 + Isosorbidi	13,20	69

Polyeetteriestereiden lasisiirtymälämpötilat (T_g) ovat alle huoneenlämpötilan. Alhainen T_g johtuu siitä, että diolina toimiva PEG ei ole rakenteeltaan jäykkä. Lämpötilat laskevat hiiliketjun rungon pituuden kasvaessa, koska rungon pituuden

kasvaessa sen jäykkyys pienenee. Vaikka yhdisteiden lasisiirtymälämpötilat olivat alhaiset, ne eivät hajooneet alhaisissa lämpötiloissa. 5 prosentin massahäviö tapahtui kaikilla yhdisteillä lämpötilavälillä ($T_{d,5\%}$) 248–352 °C. Sulamislämpötilat pystytään määrittämään vain pitkäketjuisimmille yhdisteille, koska vain ne muodostavat kiderakenteen, kun taas lyhyempiketjuiset yhdisteet ovat amorfisia aineita. Polyetteriestereiden ominaiset lämpötila-arvot on esitetty taulukossa 11.³⁰

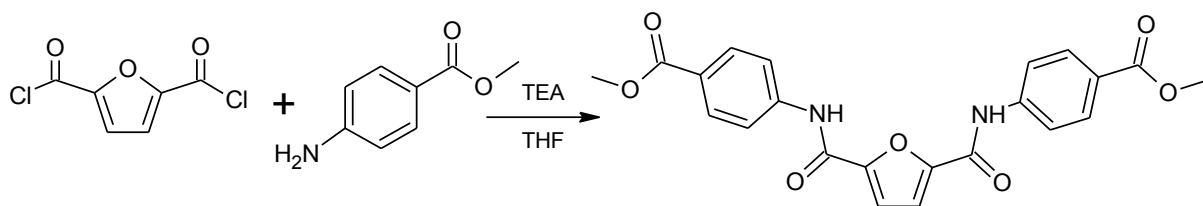
Taulukko 11. Polyetteriestereiden lämpötilaominaisuuksia

Polyetteriesteri	Lasiirtymälämpötila T_g (°C)	Sulamislämpötila T_m (°C)	Hajoamislämpötila $T_{d,5\%}$ (°C)
PEGF200	-6,5	-	254
PEGF400	-29,0	-	248
PEGF2000	-35,1	49,1	318
PEGISF2000	-26,4	40,9	352

Polyetteriestereille määritetyt lämpötila-arvot, esimerkiksi lasisiirtymälämpötila, ovat korkeammat kuin reaktiossa käytetyillä dioleilla (samoilla moolimassoilla). Tämä johtuu polymeerien rakenteessa olevasta jäykästä furaani-osasta. Tärkeä ominaisuus biopohjaisten polyetteriestereiden ominaisuuksissa on niiden helppo hallinta ja muuntelu vain reaktiossa käytettävän diolin hiiliketjun pituuden vaikutuksesta. Osa näistä ominaisuuksista on parempia kuin vastaavien tereftaalihappopohjaisten polymeerien ominaisuuksista.³⁰

4.6 Polyesteriamidit

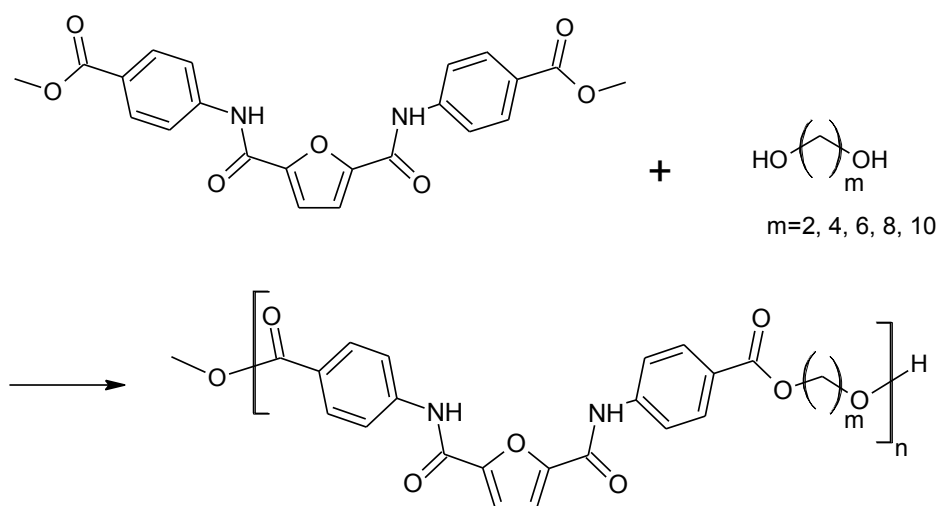
Polyesteriamideja voidaan valmistaa 2,5-furaanidikarboksyylihaposta. Näidenkin valmistus aloitetaan syntetisoimalla FDCA:sta kloridien kanssa 2,5-furaanidikarbonyylikloridia (FDCACl). Reaktion varsinaisessa ensimmäisessä (kaavio 7) vaiheessa FDCACl:n annetaan reagoida 4-metyyliaminobentsoatin kanssa jolloin muodostuu dimetyyli-4,4-((furaani-2,5-dikarbonyyli)bis-(azanedyyli))dibentsoatti.³¹



Kaavio 7. Polyesteriamidien valmistuksen ensimmäinen vaihe

Muodostuneen tuotteen sulamislämpötila (T_m) on 242 °C. Samalla mekanisilla on valmistettu myös muita aromaattisen renkaan sisältäviä polyesteriamidien esiasteita. Näiden yhdisteiden sulamislämpötilat ovat huomattavasti korkeampia kuin FDCA:sta valmistetun yhdisteen. FDCA-pohjaisen polyesteriamidin esiasteen matala sulamispiste johtuu sekä 2,5-furaanidikarboksiamidin jäykästä rakenteesta että FDCA:n furaanirenkaassa olevasta happi-atomista, joka luo intramolekulaarisia vuorovaikutuksia. FDCA:n jäykkä rakenne sekä intramolekulaariset vuorovaikutukset lisäävät toistensa vaikutusta yhdisteen stabiilisuuteen ja sulamislämpötilaan.³¹

Polyesteriamidien valmistuksen toisessa vaiheessa tapahtuu diolin ja ensimmäisen vaiheen tuotteen polymerisaatio (kaavio 8). Diolin valinnalla voidaan vaikuttaa muodostuvan tuotteen rakenteeseen ja ominaisuuksiin.³¹



Kaavio 8. Polyesteriamidien valmistuksessa tapahtuva polymerisaatio

Polymerisaation tuotteina syntyvien polyesteriamidien lasisiirtymälämpötilat vaihtelevat 117–138 °C:n välillä (taulukko 12). Alhaisin arvo on tuotteella, jonka

valmistuksessa on käytetty suurikokoisinta diolia. Sulamislämpötila pystyttiin mittaamaan vain yhdelle muodostuneista polyesteriamideista.³¹

Taulukko 12. Polyesteriamidien moolimassat ja lasisiirtymälämpötilat

Polyesteriamidi	M_n (kg/mol)	T_g (°C)
p(2,5-FDCAn2)	6,0	ei määritetty
p(2,5-FDCAn4)	9,6	138
p(2,5-FDCAn6)	13,4	132
p(2,5-FDCAn8)	28,7	119
p(2,5-FDCAn10)	37,8	118

5 YHTEENVETO

Tutkielmassa perehdyttiin 2,5-furaanidikarboksyylihapon valmistamiseen biomassasta sekä sen käyttämiseen biomuovien valmistuksessa. Biomuoveiksi luokitellaan muovit, joiden lähtöaineena käytetään biopohjaisia yhdisteitä, tai muovit jotka ovat biohajoavia. Tällä hetkellä muovin tuotanto perustuu öljypohjaisiin lähteisiin kuten tereftaalihappoon. Öljy ei kuitenkaan ole uusiutuva luonnonvara, joten on kehitettävä muita, ympäristöystävällisempiä muoveja korvaamaan öljypohjaiset muovit.

FDCA voidaan valmistaa biomassasta peräisin olevista yhdisteistä ja sen ominaisuudet ovat lähellä tereftaalihappoa niiden samankaltaisten rakenteiden takia. Sen valmistuksen ensimmäisessä vaiheessa biomassan fruktooseista valmistetaan 5-hydroksimetyylifurfuraalia, josta voidaan valmistaa FDCA:ta. Lähtöaineena pyritään käyttämään jättemateriaaleja tai muuten ihmisten ravintoon kelpaamattomassa muodossa olevaa biomassaa. FDCA:n valmistamiseen käytettävät reaktiot ovat katalyyttisiä reaktioita, ja katalyyttien valinnalla voidaan vaikuttaa reaktion tehokkuuteen sekä ympäristöystävällisyyteen.

2,5-furaanidikarboksyylihapon käyttämistä biomuovien valmistuksessa on tutkittu paljon. Eniten on tutkittu biopohjaisten polyestereiden valmistusta, koska polyesterit ovat yleisin polymeerityyppi. PEF-muovi pystyykin kilpailemaan esimerkiksi juomapulloteollisuudessa käytetyn PET-muovin kanssa. Myös muita polymeerilajeja, kuten polyamideja ja epoksihartseja, on valmistettu FDCA:sta. Niistä on onnistuttu valmistamaan käyttökelpoisia biomuoveja, esimerkiksi erilaisia kalvoja.

Biopohjaisten muovien valmistaminen herättää tutkijoissa varmasti kiinnostusta tulevaisuudessa yhä enemmän, koska muovien käyttö on hyvin yleistä ja maailman öljyvarannot ovat hiipumassa. FDCA-pohjaiset biomuovit ovat todennäköisesti avainasemassa niiden kehityksessä. Tutkijat pyrkivät kehittämään biomuoveja, jotka olisivat ominaisuuksiltaan vielä öljypohjaisia vastineitaan parempia, jotta kiinnostus niistä heräisi myös teollisuudessa. Jatkossa polymeerien sisältämää FDCA-pohjaista monomeeriä tullaan luultavasti jalostamaan nykyistä pidemmälle, jotta sen ominaisuuksia saadaan parannettua, koska nykyisten tutkimusten mukaan FDCA-pohjaisten biomuovien ominaisuudet eivät pääsääntöisesti ole parempia kuin öljypohjaisten.

VIITTEET

1. Werpy, T.; Petersen, G. Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. **2004**.
2. Hazra, S.; Deb, M.; Elias, A. J. Iodine catalyzed oxidation of alcohols and aldehydes to carboxylic acids in water: A metal-free route to the synthesis of furandi-carboxylic acid and terephthalic acid. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5548–5552.
3. Van Putten, R. -.; Van Der Waal, J C; De Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; De Vries, J. G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.
4. Raveendra, G.; Surendar, M.; Sai Prasad, P. S. Selective conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over WO₃/SnO₂ catalysts. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 8520–8529.
5. Nguyen, C. V.; Lewis, D.; Chen, W.; Huang, H.; AlOthman, Z. A.; Yamauchi, Y.; Wu, K. C. -. Combined treatments for producing 5-hydroxymethylfurfural (HMF) from lignocellulosic biomass. *Catalysis Today* **2016**, *278*, 344–349.
6. Yu, I. K. M.; Tsang, D. C. W.; Chen, S. S.; Wang, L.; Hunt, A. J.; Sherwood, J.; De Oliveira Vigier, K.; Jérôme, F.; Ok, Y. S.; Poon, C. S. Polar aprotic solvent-water mixture as the medium for catalytic production of hydroxymethylfurfural (HMF) from bread waste. *Bioresour. Technol.* **2017**, *245*, 456–462.
7. Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith Jr., R. L. Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating. *Green Chem.* **2008**, *10*, 799–805.
8. De Melo, F. C.; De Souza, R. F.; Coutinhob, P. L. A.; De Souza, M. O. Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from dehydration of fructose and glucose using ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2378–2384.
9. Ventura, M.; Dibenedetto, A.; Aresta, M. Heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to added value products in water. *Inorg. Chim. Acta* **2018**, *470*, 11–21.
10. Gawade, A. B.; Nakhate, A. V.; Yadav, G. D. Selective synthesis of 2, 5-furandicarboxylic acid by oxidation of 5-hydroxymethylfurfural over MnFe₂O₄ catalyst. *Catalysis Today* **2018**, *309*, 119–125.
11. Siankevich, S.; Savoglidis, G.; Fei, Z.; Laurenczy, G.; Alexander, D. T. L.; Yan, N.; Dyson, P. J. A novel platinum nanocatalyst for the oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural into 2,5-Furandicarboxylic acid under mild conditions. *J. Catal.* **2014**, *315*, 67–74.

12. Siyo, B.; Schneider, M.; Radnik, J.; Pohl, M. -.; Langer, P.; Steinfeldt, N. Influence of support on the aerobic oxidation of HMF into FDCA over preformed Pd nanoparticle based materials. *Appl Catal A Gen* **2014**, *478*, 107–116.
13. Albonetti, S.; Lolli, A.; Morandi, V.; Migliori, A.; Lucarelli, C.; Cavani, F. Conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au-based catalysts: Optimization of active phase and metal-support interaction. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *163*, 520–530.
14. Wan, X.; Zhou, C.; Chen, J.; Deng, W.; Zhang, Q.; Yang, Y.; Wang, Y. Base-free aerobic oxidation of 5-hydroxymethyl-furfural to 2,5-furandicarboxylic acid in water catalyzed by functionalized carbon nanotube-supported au-pd alloy nanoparticles. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2175–2185.
15. Gorbanev, Y. Y.; Kegnæs, S.; Riisager, A. Selective aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural in water over solid ruthenium hydroxide catalysts with magnesium-based supports. *Catal Lett* **2011**, *141*, 1752–1760.
16. Zheng, L.; Zhao, J.; Du, Z.; Zong, B.; Liu, H. Efficient aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid on Ru/C catalysts. *Sci. China Chem.* **2017**, *60*, 950–957.
17. Yang, Z.; Qi, W.; Su, R.; He, Z. Selective synthesis of 2,5-diformylfuran and 2,5-furandicarboxylic acid from 5-hydroxymethylfurfural and fructose catalyzed by magnetically separable catalysts. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 533–541.
18. Xu, S.; Zhou, P.; Zhang, Z.; Yang, C.; Zhang, B.; Deng, K.; Bottle, S.; Zhu, H. Selective Oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural to 2,5-Furandicarboxylic Acid Using O₂ and a Photocatalyst of Co-thioporphyrazine Bonded to g-C₃N₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14775–14782.
19. Carlos Morales-Huerta, J.; Martínez De Ilarduya, A.; Muñoz-Guerra, S. Poly(alkylene 2,5-furandicarboxylate)s (PEF and PBF) by ring opening polymerization. *Polymer* **2016**, *87*, 148–158.
20. 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. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7946–7958.
21. Terzopoulou, Z.; Kasmi, N.; Tsanaktsis, V.; Doulakas, N.; Bikiaris, D. N.; Achilias, D. S.; Papageorgiou, G. Z. Synthesis and characterization of bio-based polyesters: Poly(2-methyl-1,3-propylene-2,5-furanoate), Poly(isosorbide-2,5-furanoate), Poly(1,4-cyclohexanedimethylene-2,5-furanoate). *Mater.* **2017**, *10*, 2–19.
22. Cureton, L. T.; Napadensky, E.; Annunziato, C.; La Scala, J. J. The effect of furan molecular units on the glass transition and thermal degradation temperatures of polyamides. *J Appl Polym Sci* **2017**, *134*, 45514–45526.

23. Luo, K.; Wang, Y.; Yu, J.; Zhu, J.; Hu, Z. Semi-bio-based aromatic polyamides from 2,5-furandicarboxylic acid: Toward high-performance polymers from renewable resources. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 87013–87020.
24. Kotek, R.; Krigbaum, W. R.; Preston, J. Preparation of polyamides via the phosphorylation reaction VII synthesis of polyoxamines and regular copolyoxamides. *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1983**, *21*, 2837–2841.
25. Rokicki, G.; Parzuchowski, P. G.; Mazurek, M. Non-isocyanate polyurethanes: Synthesis, properties, and applications. *Polym. Adv. Technol.* **2015**, *26*, 707–761.
26. Benyahya, S.; Boutevin, B.; Caillol, S.; Lapinte, V.; Habas, J. Optimization of the synthesis of polyhydroxyurethanes using dynamic rheometry. *Polym. Int.* **2012**, *61*, 918–925.
27. Zhang, L.; Luo, X.; Qin, Y.; Li, Y. A novel 2,5-furandicarboxylic acid-based bis(cyclic carbonate) for the synthesis of biobased non-isocyanate polyurethanes. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 37–46.
28. Deng, J.; Liu, X.; Li, C.; Jiang, Y.; Zhu, J. Synthesis and properties of a bio-based epoxy resin from 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA). *RSC Adv.* **2015**, *5*, 15930–15939.
29. Miao, J. -.; Yuan, L.; Guan, Q.; Liang, G.; Gu, A. Biobased Heat Resistant Epoxy Resin with Extremely High Biomass Content from 2,5-Furandicarboxylic Acid and Eugenol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 7003–7011.
30. Sousa, A. F.; Coelho, J. F. J.; Silvestre, A. J. D. Renewable-based poly((ether)ester)s from 2,5-furandicarboxylic acid. *Polymer* **2016**, *98*, 129–135.
31. Wilsens, C H R M; Deshmukh, Y. S.; Noordover, B. A. J.; Rastogi, S. Influence of the 2, 5-furandicarboxamide moiety on hydrogen bonding in aliphatic-aromatic poly(ester amide)s. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6196–6206.