http://pmse.scu.edu.cn

# 含呋喃环可交联生物基聚酯的合成与性能

倪 慧, 苗晓丽, 卢晓惜, 刘孟婷, 康海澜
(沈阳化工大学 材料科学与工程学院 辽宁省橡胶弹性体重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 为制备具有高热稳定性、优异力学性能和无细胞毒性的生物基热塑性聚酯弹性体,以生物基环状单体 2,5-呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)和其他大宗商品化的生物基单体为原料,采用酯交换和熔融缩聚法,成功制备了一系列含呋喃环的可交联生物基共聚酯(PBBFS)。研究了 DMFD 和癸二酸(SeA)的配比对 PBBFS 的分子链结构、相对分子质量及其分布、热性能及力学强度等性能的影响。PBBFS 相对分子质量在(6~45)×10$^3$ 之间,分子量分布指数在 1.91~3.32 之间。采用红外光谱和核磁共振氢谱表征了 PBBFS 的化学结构和组成。差示扫描量热分析和 X 射线衍射分析表明,随着 DMFD 含量增加,PBBFS 的熔点及结晶能力均呈降低再升高的趋势;拉伸性能测试表明,当 DMFD 的摩尔分数占二元酸的 80% 时,PBBFS 具有良好的力学性能,力学强度达 20.0 MPa,断裂伸长率为 492%。由于交联结构和结晶的存在,交联后的 PBBFS 可用于形状记忆材料。当 DMFD 的用量占二元酸的 20% 时,PBBFS 的形状固定率约为 95%,形状回复率约为 100%。PBBFS 不仅具有来源可再生性、良好的力学性能及生物相容性等优点,而且交联 PBBFS 可用作形状记忆材料,为制备生物基形状记忆材料提供了很有前途的途径。

**关键词:** 2,5-呋喃二甲酸二甲酯;生物基共聚酯;可交联;形状记忆材料
**中图分类号:** TQ334.1 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)02-0001-10

近年来,随着石化资源短缺、二氧化碳排放及传统不可降解塑料对环境造成的污染日益突出,开发绿色环境友好型生物基聚合物成为高分子领域的研究热点[1,2]。生物基聚酯是应用最广泛的聚合物之一,其发展与生物基单体的发展密切相关[3]。通过调控生物基单体的种类和比例可赋予聚酯优异性能和广泛应用。随着生物基单体制备技术日益成熟,生物基聚酯产业已进入蓬勃发展的时代,并逐渐实现商业化。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)作为一种由 5-羟甲基糠醛(HMF)催化氧化反应制备的生物基刚性单体,是最具潜力的 12 种生物基平台化合物之一[4~6]。它具有与石油基单体对苯二甲酸(PTA)相似的结构、物理化学性质,是对苯二甲酸的理想替代品[7,8]。随着呋喃二甲酸合成技术的成熟,呋喃基聚酯的研究和工业化生产进入新的阶段。常见的呋喃基聚酯包括聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)、聚 2,5-呋喃二甲酸丙二醇酯(PPF)、聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBF)、聚 2,5-呋喃二甲酸己二醇酯(PHF)等[9~11]。由于微相分离,对苯二甲酸基聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚乙二醇)(PET-PEG)和聚对苯二甲酸丙二醇酯(聚环氧乙烷)(PTT-b-PEG)等表现出优异的形状记忆效应(SME)[12~15]。为了开发生物基形状记忆聚合物,Wang 等[16]首次合成了具有优异热稳定性和形状记忆性能的聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)-聚乙二醇(PEFEGs),然而该聚酯断裂伸长率最大仅为 61%,无法承受更大的变形。在此基础上,Wang 等[17]合成了一种基于 PHF 硬段和 PEG 软段的聚(2,5-呋喃二甲酸酯)-b-聚(乙二醇)(PHPEG),其断裂伸长率达 304%,具有优异的形状

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0016
收稿日期: 2024-12-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52073178)
通讯联系人: 康海澜, 主要从事生物基聚酯弹性体的合成、天然杜仲胶功能化改性等研究, E-mail: Kanghailan@syuct.edu.cn

记忆性能,使呋喃基聚酯成为形状记忆材料的可行替代品。近年来,FDCA 基聚酯在形状记忆领域中取得了显著进展。Wang 等[18]采用熔融缩聚法合成了公斤级呋喃基聚酯 PEF 和 PBF,研究发现,PBF 表现出热响应形状记忆行为,其形状记忆固定率和回复率均高于 PLA。Yi 等[19]以 2,5-呋喃二甲酸和 5,5-(十二烷基氮二基)双(亚甲基)双(呋喃-5,2-二基)二甲醇(DoDM)为原料,成功合成了一系列形状记忆、可回收的生物基交联聚酯。该聚合物具有良好的可回收利用性,形状回复率可达 98%。尽管 FDCA 基聚酯在形状记忆功能领域中取得了显著进展,但仍存在一些挑战。首先,在强度和韧性之间实现平衡仍然是难题。纯 FDCA 基聚酯韧性不足,导致变形后无法完全恢复或易断裂。其次,呋喃环的刚性结构可能导致较高的玻璃化转变温度($T_g$),需较高温度才能激活形状恢复,限制了其在生物医疗等低温敏感场景的应用。基于此,为制备出具有高热稳定性、优异力学性能、无细胞毒性的生物基热塑性聚酯弹性体,本文以 2,5-呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)、癸二酸(SeA)、1,4-丁二醇(1,4-BDO)和 1,4-丁烯二醇(1,4-BeDO)为原料,通过酯交换和熔融缩聚法合成了生物基共聚酯(PBBFS)。其中,1,4-BeDO 的引入提供了交联反应位点,4 种单体共同作用可以调节玻璃化转变温度并抑制结晶,长碳链 SeA 的引入赋予大分子链一定的柔顺性。本文旨在设计并研究呋喃环含量对 PBBFS 结构-性能的影响,制备具有较高韧性的生物基共聚酯。当 DMFD 的用量占二元酸的 80% 时,PBBFS 的力学强度达 20.0 MPa,断裂伸长率达 492%。且交联后的 PBBFS 的形状固定率约为 95%,形状回复率约为 100%,具有一定的形状记忆功能。此外,通过细胞毒性分析,PBBFS 的细胞相对增殖率(RGR)均大于 83%,表明其具有良好的生物相容性,可用于生物医学领域。

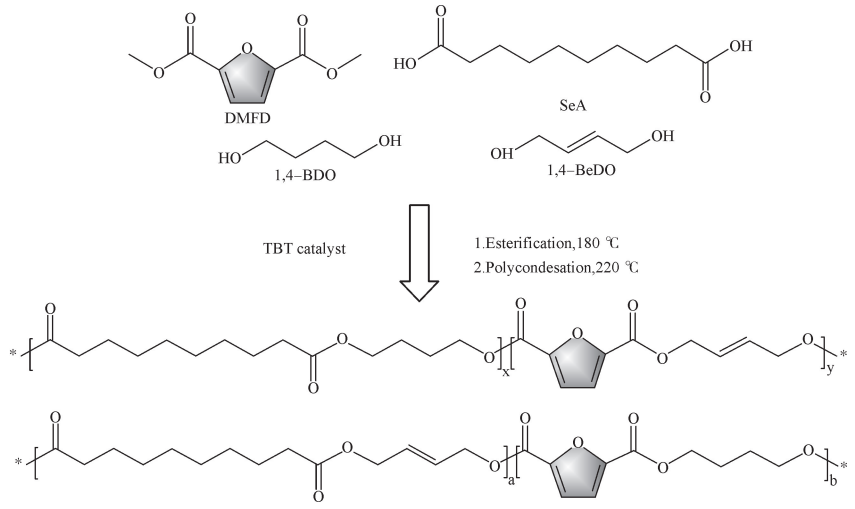
## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

2,5-呋喃二甲酸二甲酯:98.0%,武汉远成共创科技有限公司;癸二酸(99.0%)、1,4-丁二醇(99.0%)、1,4-丁烯二醇(98.0%)、钛酸四丁酯(TBT,98.0%)、对羟基苯甲醚(99.0%)、过氧化二异丙苯(DCP,98.0%):上海麦克林生化科技有限公司;二氯甲烷、四氢呋喃、甲醇:分析纯,国药试剂有限公司。

### 1.2 PBBFS 的合成

PBBFS 合成工艺涉及酯交换和缩聚过程。其中,总的醇酸摩尔比为 1.4∶1,1,4-BDO 与 1,4-BeDO 的摩尔比为 17∶3,DMFD 与 SeA 摩尔比从 0∶10 至 10∶0。以 DMFD∶SeA 为 2∶8 为例,合成过程如下。首先将 DMFD(0.0832 mol,11.4466 g),SeA(0.3334 mol,59.3267 g),1,4-BeDO(0.0875 mol,6.7845 g),1,4-BDO(0.4959 mol,39.3224 g)及对羟基苯甲醚(0.1169 g)依次加入四口烧瓶(配有冷凝器、机械搅




**Scheme 1 Chemical formula of bio-PBBFS-melt polycondensation**

拌器、氮气口及温度计)中,将物料于氮气气氛下加热至 180 ℃,反应 2 h;随后,降温至 80 ℃,加入钛酸四丁酯(单体总质量的 0.1%);在减压条件下(<0.09 MPa)将物料加热至 220 ℃,反应 8~10 h,直至出现维森堡效应,实验结束。将产物溶解于二氯甲烷中洗涤,再倒入冷甲醇中沉淀、过滤,最后放入 40 ℃真空烘箱中干燥。共聚酯的制备反应过程如 Scheme 1 所示。呋喃基共聚酯命名为 PBBFS-x,其中 x 表示 DMFD 单元占总二酸摩尔分数。

### 1.3　交联 PBBFS 的制备

以共聚酯 PBBFS-2 为基体,过氧化二异丙苯为交联剂,制备交联型共聚酯。将一定量的 PBBFS(10 g)与 DCP(质量分数为 0.5%)加入 100 mL 烧杯中,随后加入 50 g 二氯甲烷,在搅拌条件下使其充分溶解,将产物放入通风橱干燥 12 h,最后放置于 40 ℃真空烘箱中干燥至恒量。将所得产物在 160 ℃进行硫化模压成型,得到交联 PBBFS。

### 1.4　测试与表征

**1.4.1**　红外分析:采用衰减全反射式傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet is10 型,美国赛默飞世尔科技公司)进行测试。扫描范围为 400~4000 $cm^{-1}$,分辨率及扫描次数分别为 2 $cm^{-1}$ 和 16 次。

**1.4.2**　核磁分析:采用液体核磁共振波谱仪(AVANCE 300 型,美国 VARIAN 公司)进行 $^1H$-NMR 测试。溶剂为氘代氯仿($CDCl_3$)。

**1.4.3**　相对分子质量测试:采用凝胶渗透色谱仪(GPC,PL-GPC 50 型,美国 Waters 公司)进行测试。流动相为 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

**1.4.4**　热性能分析:采用差示扫描量热仪(DSC,Q-200 型,美国 TA 公司)进行分析。氮气气氛,从 25 ℃升温至 200 ℃,保温 5 min;从 200 ℃降温至-80 ℃,最后再升温至 200 ℃,升降温速率均为 10 ℃/min。采用热失重分析仪(TGA,Q-50 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)进行分析。$N_2$ 气氛,从 25 ℃升温至 600 ℃,升温速率为 20 ℃/min。

**1.4.5**　结晶结构分析:采用 X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型,德国 Bruker 公司)进行分析。扫描范围为 5°~40°,扫描速度为 2.5(°)/min。

**1.4.6**　力学性能测试:采用万能试验机(INSTRON3365 型,美国英斯特朗公司)进行力学性能测试。测试标准为 ASTM D412,测试温度为 25 ℃,拉伸速率为 200 mm/min。试样为截面宽 4 mm,厚度 1 mm 的样条,每个样品测试 5 次,取平均值及标准差。

**1.4.7**　体外细胞毒性测试:采用细胞计数试剂盒 8(CCK-8)进行 L929 小鼠成纤维细胞的体外细胞毒性测试。将样品灭菌,在低糖 DMEM 培养基中以 0.5 g/mL 的比例,37 ℃孵育 72 h。过滤提取液,加入 10% 胎牛血清(FBS)。L929 细胞在 DMEM 培养基中以 $5.0\times10^4$ $mL^{-1}$ 的密度增长,并在 5% 的 $CO_2$ 条件下,于 37 ℃进行潮湿孵育。24 h 后,用制备的提取物稀释液代替培养基,将初始培养基用作阴性对照。使细胞增殖 48 h 和 72 h,通过在培养基中添加 10 μL CCK-8 来确定活细胞的数目。再温育 1 h 后,测定 450 nm 处的吸光值(*OD*)。多次测试样品提取物,以获得平均结果。相对增长率(RGR)通过式(1)计算

$$RGR=(A_{test}A_0)/(A_{control}A_0) \tag{1}$$

式中:$A_{test}$——样品的吸光度;$A_{control}$——含有 DMEM 的对照孔的吸光度;$A_0$——仅含 DMEM 的溶液的吸光度。

**1.4.8**　形状记忆性能测试:采用橡塑材料万能拉力试验机(3365 型)对 PBBFS 进行形状记忆测试。将样品加热至熔点($T_m$)以上,平衡 10 min,然后以 50 mm/min 的速率进行拉伸,拉伸至应变 $\varepsilon_1$,随后采用液氮使样条迅速降温,固定形状,此时将应力卸载掉,会有部分发生形状回复,应变为 $\varepsilon_2$,最后放入 60 ℃水中,回复形状,此时应变为 $\varepsilon_3$。形状固定率(SF)和形状回复率(SR)计算公式分别为

$$SF=\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \tag{2}$$

$$SR=\frac{\varepsilon_2-\varepsilon_3}{\varepsilon_2} \tag{3}$$

## 2　结果与讨论

### 2.1　PBBFS 的相对分子质量分析

采用熔融缩聚法成功制备了一系列 PBBFS 共聚酯。由 Tab.1 可知,PBBFS 的数均分子量($\overline{M}_n$)范围为 $6\times10^3$~$4.2\times10^4$,分子量分布(PDI)范围为 1.91~3.32。随着呋喃环含量的增加,PBBFS 的相对分子质量呈下降趋势,PBBFS-10 的相对分子质量最低。

**Tab. 1 Feed ratio and molecular weight of PBBFS polyesters and composition calculated from $^1$H-NMR spectra**

| Samples | Mole compositions $n$(1,4-BDO)/$n$(1,4-BeDO)/$n$(DMFD)/$n$(SeA) | | Molecular weight | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Feed ratio[a] | Copolyester[b] | $\overline{M}_n\times10^{-4}$ | $\overline{M}_w\times10^{-4}$ | PDI |
| PBBFS-0 | 0.425/0.075/0.000/0.500 | 0.451/0.048/0.000/0.530 | 4.2460 | 12.5460 | 2.95 |
| PBBFS-2 | 0.425/0.075/0.100/0.400 | 0.450/0.050/0.082/0.418 | 3.9520 | 8.5370 | 2.16 |
| PBBFS-4 | 0.425/0.075/0.200/0.300 | 0.440/0.045/0.174/0.330 | 4.4920 | 9.1820 | 2.04 |
| PBBFS-5 | 0.425/0.075/0.250/0.250 | 0.435/0.054/0.231/0.269 | 3.0960 | 5.9410 | 1.91 |
| PBBFS-6 | 0.425/0.075/0.300/0.200 | 0.453/0.046/0.283/0.217 | 2.6280 | 5.1280 | 1.95 |
| PBBFS-8 | 0.425/0.075/0.400/0.100 | 0.446/0.051/0.382/0.118 | 2.0080 | 6.6710 | 3.32 |
| PBBFS-10 | 0.425/0.075/0.500/0.000 | 0.453/0.047/0.472/0.000 | 0.6540 | 2.1120 | 3.23 |

[a] feed molar fractions of monomers; [b] molar fractions of monomers calculated from the $^1$H-NMR results

这是由于 DMFD 具有刚性结构,分子链运动困难,与癸二酸相比,反应活性较低,因此,高 DMFD 含量的共聚酯相对分子质量较低。

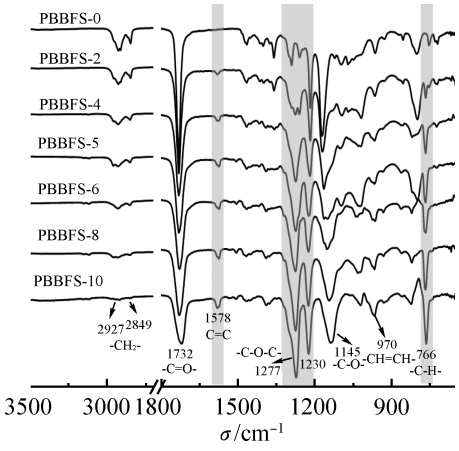



**Fig. 1 FT-IR spectra of PBBFS polyesters**

## 2.2 PBBFS 的红外光谱分析

Fig.1 为一系列 PBBFS 的 FT-IR 谱图。2927 $cm^{-1}$ 和 2849 $cm^{-1}$ 分别对应亚甲基( —$CH_2$— )的对称与反对称伸缩振动吸收峰;1732 $cm^{-1}$ 的强吸收峰代表酯羰基( —C═O— )的伸缩振动,1145 $cm^{-1}$ 处的强吸收峰代表酯基中碳氧单键( —C—O— )的伸缩振动,表明酯键形成;970 $cm^{-1}$ 处出现了 1,4-BeDO 单元的不饱和 —CH═CH— 键伸缩振动峰;呋喃环中 —C—O—C— 的伸缩振动吸收峰位于 1277 $cm^{-1}$ 和 1230 $cm^{-1}$ 处;呋喃环上 —C—H— 的面外弯曲振动吸收峰位于 766 $cm^{-1}$,呋喃环中 C═C 双键的伸缩振动峰位于 1578 $cm^{-1}$ 处。FT-IR 分析表明,PBBFS 共聚酯成功制备。随着 DMFD 含量增加,共聚酯中呋喃环上的吸收峰相对强度逐渐增大,说明共聚酯分子链中呋喃环结构单元含量提高。

## 2.3 PBBFS 的核磁共振氢谱分析

通过核磁共振氢谱进一步确定 PBBFS 的化学结构和组成。如 Fig.2 所示,各单体中不同氢原子的特征峰均可以在$^1$H-NMR 对应位置找到。$\delta$1.29(a),$\delta$1.60(b)和$\delta$2.3(d)处的特征峰分别属于 SeA 结构单元( —($C\underline{H}_2$)$_4$—$C\underline{H}_2$—$C\underline{H}_2$—COO— )上的氢原子。1,4-BDO 单元中 —$C\underline{H}_2$—$CH_2$—O— 的特征峰位于 c($\delta$1.69~1.91)处; —$CH_2$—$C\underline{H}_2$—O— 的特征峰位于 e($\delta$4.08 和 $\delta$4.39)。1,4-BeDO 单元中( —CH═CH—$C\underline{H}_2$—O— )的特征峰位于 $\delta$4.67 和 $\delta$5.01(f)处; —CH═C$\underline{H}$—$CH_2$—O— 的特征峰位于 $\delta$5.8(g)处。双键的存在为后续的硫化交联提供了反应位点。1,4-BDO 和 1,4-BeDO 单元两端分别连接着 SeA 和 DMFD 单元,二者对其影响程度不同,出现许多小的化学位移峰,DMFD 对吸收峰影响较大,故与其连接的基团特征吸收峰较强。呋喃环的特征峰位于 $\delta$7.21(h)处,并且随着呋喃环含量增加,其特

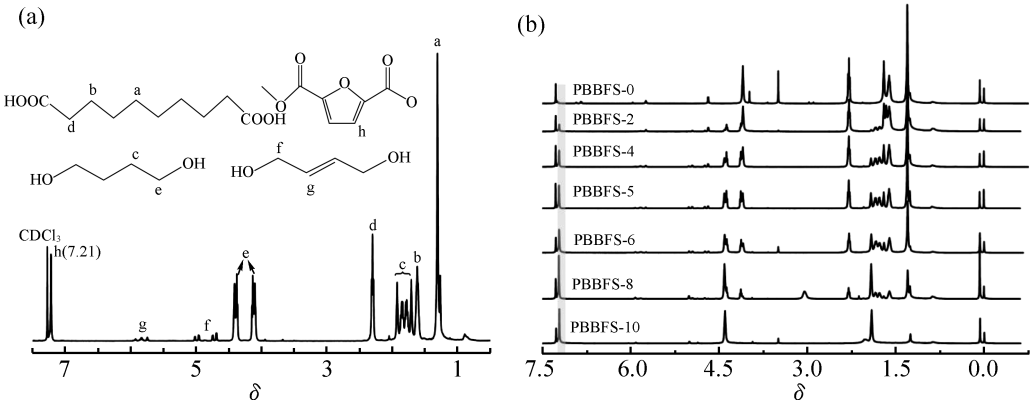



**Fig. 2　(a) $^1$H-NMR spectra and characteristic peak assignments of PBBFS-5 and its monomers; (b) $^1$H-NMR spectra and characteristic peak assignments of PBBFS polyesters**

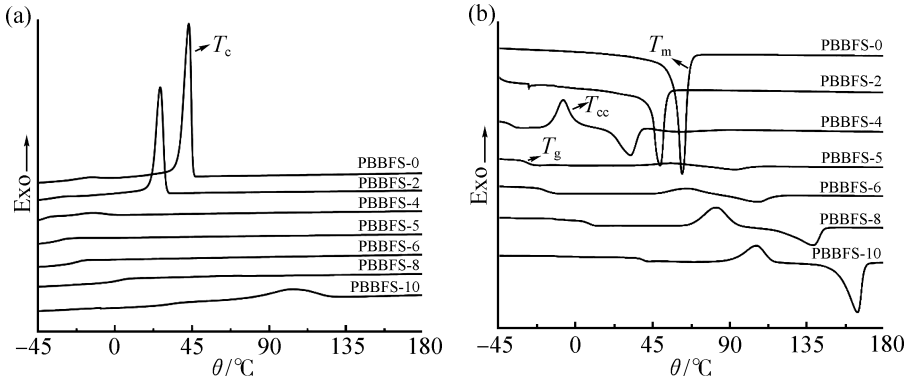



**Fig. 3　DSC curves of (a) cooling and (b) the second heating of PBBFS polyesters**

征峰积分面积逐渐增加。d($\delta$2.3),e($\delta$4.08,$\delta$4.39),f($\delta$4.67)和 g($\delta$5.8)处的峰发生裂分。由 c,b,f 和 h 的化学位移峰面积计算的 PBBFS 的组成示于 Tab.1 中。这些与 PBBFS 设计的结构和组成一致。$^1$H-NMR 分析表明,PBBFS 共聚酯成功制备。

### 2.4　PBBFS 的热性能分析

采用 DSC 对 PBBFS 的热性能和结晶性能进行表征。Fig.3 为共聚酯的一次降温和二次升温曲线,数据如 Tab.2 所示。由 Fig.3 和 Tab.2 可知,随着 DMFD 含量增加,PBBFS 的结晶峰面积($\Delta H_m$)逐渐减小并消失,玻璃化转变温度逐渐升高,其从塑料态转变为无定形弹性体。呋喃环的加入,使分子链杂化程度增加,刚性呋喃环结构会破坏分子链的规整性和柔顺性,使结晶能力下降,熔点向低温方向移动。而随着呋喃环含量进一步增加,PBBFS-4 共聚酯呈现结晶态,升温过程中开始出现冷结晶现象。冷结晶峰面积($\Delta H_{cc}$)先降低后升高,说明呋喃环的引入对聚合物的结晶有较大影响。此时分子链体系更趋向于呋喃环的刚性结构,刚性结构越多,呋喃环在结构中的作用越明显,呋喃环结构对称,分子链段运动困难,使得共聚酯的 $T_g$ 和 $T_m$ 向高温方向移动。此外,共聚酯 PBBFS-0 和 PBBFS-2,结晶度比较高,在 DSC 曲线中未观察到其 $T_g$。

### 2.5　PBBFS 的 X 射线衍射分析

为了进一步研究 DMFD 含量对 PBBFS 共聚酯结晶性能的影响,采用 X 射线衍射仪对其结晶性能进行表征,结果如 Fig.4 所示。PBBFS-0 和 PBBFS-2 在衍射角 2$\theta$ 为 21.55°和 24.78°处出现了明显的衍射峰;随 DMFD 含量增加,共聚酯的衍射峰强度明显变小。PBBFS-8 和 PBBFS-10 在 2$\theta$ 分别为 18.39°和 25.33°处出现 2 个衍射峰,为典型的呋喃环峰。随着呋喃环含量增加,共聚酯的结晶能力呈现先降低后升高的趋势。因为在 DMFD 含量较低时,体系中癸二酸占主体,呋喃环的加入破坏了 SeA 的结晶,共聚

**Tab. 2 Parameters of thermal properties of PBBFS polyesters**

| Samples | $T_g$/℃ | $T_c$/℃ | $\Delta H_c$/(J·g$^{-1}$) | $T_{cc}$/℃ | $\Delta H_{cc}$/(J·g$^{-1}$) | $T_m$/℃ | $\Delta H_m$/(J·g$^{-1}$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| PBBFS-0 | N. A. | 43 | 67.5 | N. A. | | 63 | 68.1 |
| PBBFS-2 | | 26 | 45.9 | | | 49 | 49.3 |
| PBBFS-4 | −38 | −13 | 2.1 | −7 | 16.7 | 32 | 20.6 |
| PBBFS-5 | −30 | N. A. | | 55 | 3.5 | 93 | 3.3 |
| PBBFS-6 | −21 | | | 65 | 8.4 | 106 | 8.7 |
| PBBFS-8 | −3 | | | 82 | 21.9 | 139 | 23.6 |
| PBBFS-10 | 34 | 104 | 14.4 | 80 | 34.7 | 165 | 37.3 |

$T_g$: glass transition temperature; $T_c$: crystallization temperature; $\Delta H_c$: enthalpy of crystallization; $T_{cc}$: cold crystallization temperature; $\Delta H_{cc}$: cold crystallization enthalpy; $T_m$: melting temperature; $\Delta H_m$: melting enthalpy; N. A.: not available

酯的结晶能力降低;当 DMFD 含量逐渐增多时,体系中以呋喃环为主体,呋喃环结构规整,结晶能力增强。

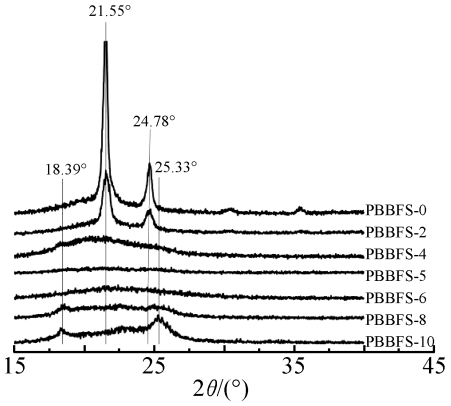



**Fig. 4 XRD patterns of PBBFS polyesters**

## 2.6 PBBFS 的力学性能分析

对 PBBFS 进行力学性能测试,其应力-应变曲线见 Fig.5,力学性能参数见 Tab.3。由图表可知,PBBFS-0 存在明显的屈服和冷拉现象,表现为韧性的塑料拉伸行为;随着 DMFD 含量增加,PBBFS-4 的拉伸强度下降至 7.6 MPa,断裂伸长率提高至 2180%,屈服现象消失。因为此时共聚酯体系以 SeA 单元为主,呋喃环的加入破坏了分子链结构的有序性,使其结晶能力减弱,从而屈服强度逐渐下降并趋于消失。直至 DMFD 含量进一步增加,PBBFS-6 出现屈服现象且拉伸强度逐渐增强。PBBFS-8 力学强度可达 20.0 MPa,断裂伸长率为 492%。此时共聚酯体系以 DMFD 单元为主,分子链刚性增强,拉伸强度提高,断裂伸长率下降。结果表明,刚性呋喃环的加入使共聚酯表现出从韧性塑料-弹性体-刚性塑料的变化过程。

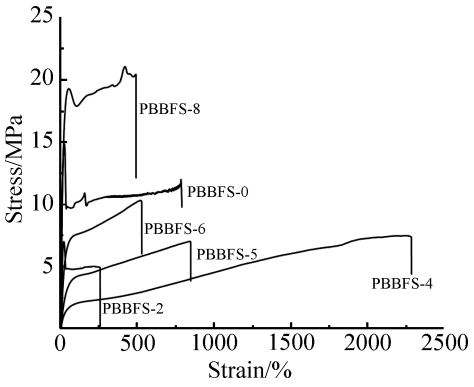



**Fig. 5 Stress vs. strain curves of PBBFS polyesters**

## 2.7 PBBFS 的细胞毒性分析

生物相容性是生物材料设计和应用的关键因素。通过浸体液中 L929 细胞的数量来观察 PBBFS 的细胞毒性。材料细胞毒性分为 6 个等级,等级 0 或 1 表明材料具有较低的细胞毒性,符合生物医学使用要求。PBBFS 的细胞相对增殖率如 Fig.6 所示,细胞相对增殖率与细胞毒性等级的关系如 Tab.4 所示。结果表明,PBBFS 的细胞相对增殖率均大于 83%,评定等级在 0~1 级之间,表明其具有良好的生物相容性,可应用于生物医学领域。

## 2.8 PBBFS 的形状记忆性能

对于半结晶共聚酯,聚合物的形状记忆行为可通过聚合物的结晶熔融行为和交联程度来调控,如

**Tab. 3　Mechanical properties of PBBFS polyesters**

| Samples | Tensile strength/MPa | Elongation at break/% | Shore D hardness |
|---|---|---|---|
| PBBFS-0 | 15±0.2 | 784±7.1 | 96 |
| PBBFS-2 | 7.5±0.4 | 360±69.0 | 88 |
| PBBFS-4 | 7.6±0.1 | 2180±147.8 | 60 |
| PBBFS-5 | 7.2±0.2 | 835±17.7 | 85 |
| PBBFS-6 | 8.9±1.6 | 528±167.5 | 92 |
| PBBFS-8 | 20.0±1.1 | 492±145.2 | 98 |
| PBBFS-10 | N. A. | | 101 |

**Tab. 4　Relationship between relative cell proliferation rate and cytotoxicity grade**

| RGR/% | ≥100 | 75~99 | 50~74 | 25~49 | 1~24 | 0 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cytotoxicity grade | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |

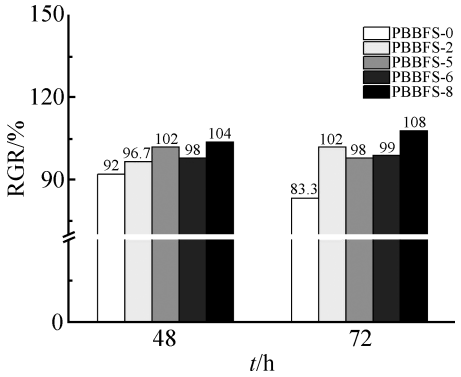



**Fig. 6　Relative cell proliferation rate of PBBFS**

果 $T_m$ 改变,则玻璃化转变温度也相应地发生改变。结晶在冷却后可固定临时形状,而交联结构确保材料能恢复其原始形状。如 Fig.7 所示,当温度低于熔点时,交联结构作为固定相,确定永久形状;将其加热至 $T_m$ 之上,再放在室温的条件下结晶定型,从而获得临时形状。当再次加热至 $T_m$ 之上,结晶消失,其又将恢复成永久形状。形状记忆性能与聚合物的 $T_m$ 密切相关。高熔点的聚酯在更高的温度才会触发形状恢复,这限制了其应用场景。如医疗领域,温度太高会损伤组织,所以需要中等熔点的材料。因此,选用共聚酯 PBBFS-2 为基体,过氧化二异丙苯为交联剂,制备了交联型呋喃环共聚酯,探究其形状记忆性能。Fig.8 为交联 PBBFS-2 的实际形状回复过程示意图。将胶料加热至 $T_m$ 之上,放入冰水中进行冷却,固定形状(螺旋形),最后放入 60 ℃水中进行形状回复。通过测试观察到,胶料形状回复速率较快,12 s 时形变已完全回复,证明 PBBFS 具有一定的形状记忆性能。

此外,采用拉力试验机对 PBBFS-2 进行 3 次形状记忆测试。测试过程中,样品经历了 3 次完整的变形和回复循环,每次循环包括从初始形状到临时形状的转变,以及从临时形状完全恢复到初始形状。如 Fig.9 所示,可以观察到,在 3 次重复测试中,PBBFS-2 形状固定率为 95%,这意味着材料能够稳定地保持临时形状,不会发生明显的松弛或变形。同时,形状回复率达到了 100%,表明材料在外界条件触发下可以完全恢复到原始形状,没有任何残留的变形。结果表明,PBBFS 具有良好的形状记忆性




**Fig. 7　Schematic diagram of shape recovery process**

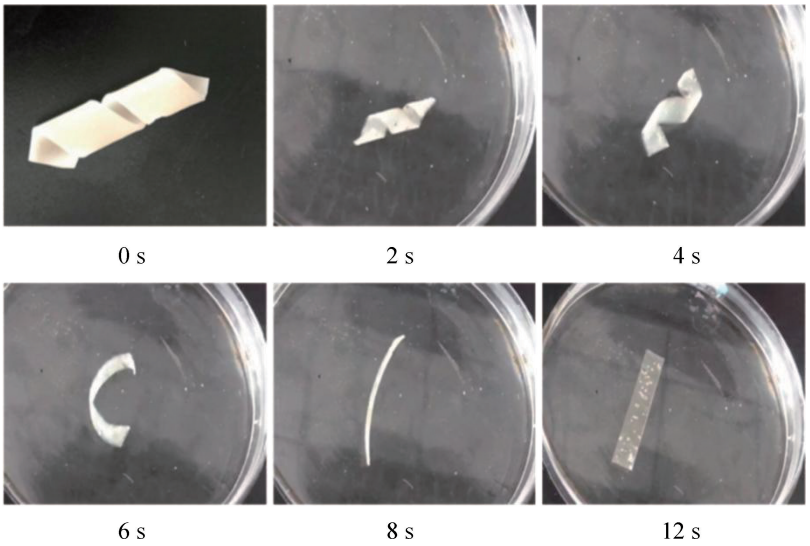



**Fig. 8 Schematic diagram of actual shape recovery process of PBBFS-2**

能及形状记忆的重复性能。

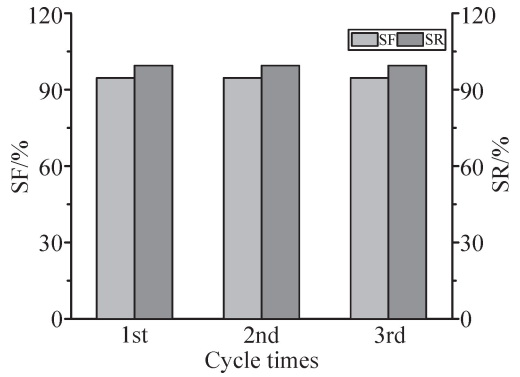



**Fig. 9 Shape fixity ratio (SF) and shape recovery ratio (SR) of PBBFS-2**

## 3 结论

采用2,5-呋喃二甲酸二甲酯、癸二酸、1,4-丁二醇和1,4-丁烯二醇为原料,成功合成了一系列含呋喃环的可交联生物基共聚酯 PBBFS。通过调控 DMFD 的含量改变了 PBBFS 的分子链结构、相对分子质量及其分布、热性能及力学强度等性能。结果表明,PBBFS 的数均分子量在 $6\times10^3$~$4.2\times10^4$ 之间,满足作为基体材料的使用条件。DSC 和 XRD 分析表明,随着 DMFD 含量增加,共聚酯的熔点及结晶能力均呈现先降低后升高的趋势。拉伸测试表明,随着呋喃环含量逐渐增加,PBBFS 表现出从韧性塑料-弹性体-刚性塑料的变化。此外,PBBFS 表现出对 L929 细胞较低的毒性,具有良好的生物相容性,可应用于生物医学领域。对交联 PBBFS 的热致形状记忆行为进行表征,共聚酯的交联结构使其表现出良好的形状记忆功能,形状固定率约为 95%,形状回复率约为 100%,为制备生物基形状记忆材料提供了很有前途的途径。

**参考文献:**

[1] 王浩宇, 李文倩, 张奇男, 等. 聚己内酯增强生物基聚酯弹性体[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(10): 62-69.
Wang H Y, Li W Q, Zhang Q N, *et al*. Poly(ε-caprolactone) reinforced bio-based polyester elastomers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(10): 62-69.

[2] Cui Y N, Deng C, Fan L Q, *et al*. Progress in the biosynthesis of bio-based PET and PEF polyester monomers[J]. Green Chemistry, 2023, 25: 5836-5857.

[3] Zhang Q N, Song M Z, Xu Y Y, *et al*. Bio-based polyesters: recent progress and future prospects[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 120: 101430.

[4] Geng Y T, Wang Z, Hu X R, *et al*. Bio-based polyesters based on 2, 5-furandicarboxylic acid as 3D-printing materials: design, preparation and performances[J]. European Polymer Journal, 2019, 114: 476-484.

[5] Kang H L, Miao X L, Li J H, *et al*. Synthesis and characterization of biobased thermoplastic polyester elastomers containing poly (butylene 2, 5-furandicarboxylate)[J]. RSC Advances, 2021, 11: 14932-14940.

[6] 刘嘉铨, 郭熙桃, 邱志明, 等. 生物基聚 2, 5-呋喃二甲酸乙二醇酯的改性及纺丝技术进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 184-190.
Liu J C, Guo X T, Qiu Z M, *et al*. Progress in modification and spinning technology of bio-based poly(2, 5-furandicarboxylic acid ethylene glycol ester)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 184-190.

[7] Sun D T, Mo J B, Liu W F, *et al*. Ultra-strong and tough bio-based polyester elastomer with excellent photothermal shape memory effect and degradation performance[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34: 2403333.

[8] Wang G Q, Dong Y K, Hao X Y, *et al*. Bio-based poly (decylene terephthalate-co-decylene furandicarboxylate) s derived from 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA): synthesis and properties[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 181: 105446.

[9] Yang T, Liu F, Gao R X, *et al*. Rational design for the development of thermoplastic poly (ether-ester) elastomers from bio-based 2, 5-furandicarboxylic acid with high elasticity[J]. European Polymer Journal, 2023, 198: 112385.

[10] 邵南启, 郭能. 聚 2, 5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成研究进展[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2023, 51(11): 1667-1672.
Shao N Q, Guo N. Research progress on the synthesis of poly (2, 5-furandicarboxylic acid ethylene glycol ester)[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2023, 51(11): 1667-1672.

[11] Zhang J, Liu Y, Qi Z, *et al*. Progress in the synthesis and properties of 2, 5-furan dicarboxylate based polyesters[J]. BioResources, 2020, 15: 1-26.

[12] Shim Y S, Chun B C, Chung Y C. Thermomechanical properties and shape memory effect of PET-PEG copolymers cross-linked with pentaerythritol[J]. Fibers and Polymers, 2006, 7: 328-332.

[13] Szymczyk A. Structure and properties of new polyester elastomers composed of poly (trimethylene terephthalate) and poly (ethylene oxide)[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 2653-2664.

[14] Chung Y C, Shim Y S, Chun B C. Effect of glucose crosslinking on thermomechanical properties and shape memory effect of PET-PEG copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 3533-3539.

[15] Wang G, Jiang M, Zhang Q, *et al*. Biobased multiblock copolymers: synthesis, properties and shape memory performance of poly (ethylene 2, 5-furandicarboxylate)-b-poly (ethylene glycol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144: 121-127.

[16] Wang G, Jiang M, Zhang Q, *et al*. Biobased multiblock copolymers: synthesis, properties and shape memory behavior of poly (hexamethylene 2, 5-furandicarboxylate)-b-poly (ethylene glycol)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 153: 292-297.

[17] Wang G, Hou M, Jiang M, *et al*. Poly (propylene naphthalate-co-propylene 2, 5-furandicarboxylate)s derived from bio-based 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA): synthesis, characterization and thermo-mechanical properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 179: 109244.

[18] Wang B, Wu W Y, Liu H, *et al*. 3D-printing of biomass furan-based polyesters with robust mechanical performance and shape memory property[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 254: 127701.

[19] Yi J, Dai Y, Li Y, *et al*. Biobased polyester network from 2, 5-furandicarboxylic acid and 5, 5′-((dodecylazanediyl) bis (methylene)) bis (furan-5, 2-diyl)) dimethanol: shape memory, adhesiveness, self-healing, and recyclability[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5: 8250-8259.

# Synthesis and Characterization of Furan-Containing Cross-Linkable Bio-Based Polyesters

Hui Ni, Xiaoli Miao, Xiaoxi Lu, Mengting Liu, Hailan Kang

(*School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber Elastomers of Liaoning Province, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China*)

**ABSTRACT:** To prepare bio-based thermoplastic polyester elastomers with high thermal stability, excellent mechanical properties, and no cytotoxicity, a series of furan ring-containing crosslinkable bio-based copolyesters (PBBFS) were successfully synthesized via transesterification and melt polycondensation, using bio-based cyclic monomer dimethyl 2, 5-furandicarboxylate (DMFD) along with other commercially available bio-based monomers. The effects of the mole ratio between DMFD and sebacic acid (SeA) on the chain structure, molecular weight, polydispersity index, thermal properties, and mechanical strength of PBBFS were systematically investigated. The number-average molecular weight ($\overline{M}_n$) of PBBFS ranges from $6\times10^3$ to $45\times10^3$, with PDI of 1.91 ~ 3.32. The chemical structure and composition of PBBFS were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and $^1$H nuclear magnetic resonance ($^1$H-NMR). Differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) analyses reveal that both the melting temperature and crystallinity of PBBFS initially decrease and then increase with higher DMFD content. Tensile tests demonstrate that PBBFS containing 80% DMFD (molar fraction to total diacids) exhibits optimal mechanical properties, achieving a tensile strength of 20.0 MPa and an elongation at break of 492%. Owing to the synergistic effects of crosslinked networks and crystalline domains, the crosslinked PBBFS shows potential as shape memory material. With 20% DMFD, the crosslinked PBBFS achieves a shape fixity ratio (SF) of ~95% and a shape recovery ratio (SR) approaching 100%. The developed PBBFS not only combines renewable sourcing, robust mechanical performance, and biocompatibility but also serves as a shape memory material, providing a promising strategy for the development of bio-based smart materials.

**Keywords:** 2, 5-furfural dicarboxylate dimethyl ester; bio-based copolyester; cross-linkable; shape memory material