http://pmse.scu.edu.cn

呋喃二甲酸二甲酯改性PET共聚酯的合成及性能

廉学威[1,2]，陈 康[1,2]，张先明[1,2]，张 涛[2,3]

（1. 浙江理工大学 纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室，浙江 杭州 310018; 2. 浙江省现代纺织技术创新中心，浙江 绍兴 312030; 3. 浙江理工大学 艺术与设计学院，浙江 杭州 310018）

摘要：文中以生物基单体2, 5-呋喃二甲酸二甲酯（DMFD）为原料，采用酯交换熔融缩聚法将DMFD与对苯二甲酸二甲酯（DMT）和乙二醇（EG）进行共聚，制备了一系列不同DMFD单体含量的聚对苯二甲酸-2, 5-呋喃二甲酸乙二醇（PEFT）共聚酯。采用超高效聚合物色谱-多角度激光光散射仪-示差检测器（APC-MALLS-RID）联用分析了共聚酯的绝对分子量及分子量分布。利用核磁共振、红外光谱、差示扫描量热分析、热重分析、X射线衍射等方法，研究了DMFD单体含量对PEFT共聚酯的聚合反应动力学、化学结构、相对分子质量及分子量分布、热性能、结晶性能及力学性能的影响。结果表明，成功制备了符合纤维级分子量要求的PEFT共聚酯；反应动力学研究显示，酯交换反应主要集中在反应前期（0~35 min），符合聚酯缩聚反应中逐步聚合的机理特点；随着DMFD单体含量的增加，PEFT共聚酯的玻璃化转变温度（T_g）呈线性增加，热分解温度有所降低，拉伸强度和断裂伸长率先增加后降低，结晶性能有所下降。当DMFD单体含量超过20%，共聚酯由于规整性遭到破坏无法结晶。

关键词：生物基单体；2, 5-呋喃二甲酸二甲酯；共聚酯；绝对分子量；结晶性能

中图分类号：TQ323.4 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0010-10

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）由于其成本低、热学性能和力学性能好等优点，广泛应用于纤维、瓶子、工程和包装材料[1]。据报道，全球PET产量预计将从2021年的8090万吨增加到2028年的1.147亿吨[2]。PET通常由石油基单体对苯二甲酸（PTA）合成，由于当前石油成本的波动和全球原油储量的减少[3, 4]，开发和利用以生物基单体为原料的PET替代品至关重要。近些年来，生物基材料的研究得到了迅速的发展，Gomes等[5]采用酯交换熔融缩聚法制备了生物基聚2, 5-呋喃二甲酸乙二醇酯（PEF），发现PEF具有良好的热性能，玻璃化转变温度为80 ℃，熔点为215 ℃；Koros等研究了PEF的气体阻隔性能，结果表明，PEF的CO_2渗透率比PET降低了19倍[6]，氧渗透率降低了约11倍[7]。

2, 5-呋喃二甲酸（FDCA）与PTA具有相似的芳香结构，通常由来源于葡萄糖、单糖等天然糖类的5-羟甲基-2-糠醛(5-HMF)通过化学方法或者生物方法合成[8]，因此，FDCA可作为替代石油基单体PTA的良好选择之一。目前，以生物基单体FDCA为原料制备生物基聚酯得到了广泛的研究和关注，Yu等[9]将FDCA与聚丁二酸乙二醇酯(PES)进行共聚，制备出数均分子量超过2.56×10^4的聚2, 5-呋喃二甲酸丁二酸乙二醇酯（PEFS）。姜敏等[10]将FDCA引入PET主链中，合成了聚对苯二甲酸-2, 5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯（PEFT），发现其具有良好的热稳定性和力学性能，可广泛应用于包装材料，但是针对作为纤维材料的改性以及绝对分子量的测定研究则较少。

本文以FDCA的衍生物2, 5-呋喃二甲酸二甲酯（DMFD）为原料，采用酯交换熔融缩聚法以DMFD对PET进行共聚改性[11]，制备了一系列不同DMFD

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0036
收稿日期：2024-02-26
基金项目：浙江省“尖兵”、“领雁”研发攻关计划项目(2024C01083，2023C01095)
通讯联系人：张先明，主要从事高分子复合材料研究，E-mail: zhangxm@zstu.edu.cn

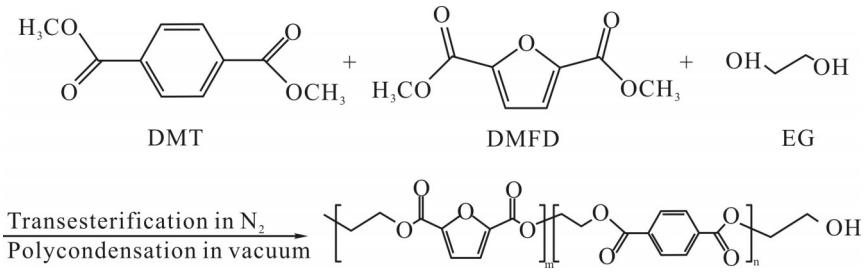


Fig. 1 Synthesis and chemical structure of PEFT

单体含量的聚对苯二甲酸-2, 5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯。运用超高效聚合物色谱-多角度激光光散射仪-示差检测器(APC-MALLS-RID)联用法表征了共聚酯的绝对分子量和多分散系数,研究了绝对分子量与特性黏度的关系;对共聚酯的化学结构、热学性能、结晶性能和动力学进行了分析,系统研究了DMFD单体的加入对PEFT共聚酯的热学性能和结晶性能的影响,为实现利用生物基原料改性聚酯纤维材料提供了理论依据。

1　实验部分

1.1　原料与设备

对苯二甲酸二甲酯(DMT,99%)、乙二醇(EG,99%)、三氟乙酸钠(分析纯)、六氟异丙醇(HFIP,色谱纯99.9%)、苯酚(分析纯,99.5%)、1,1,2,2,-四氯乙烷(分析纯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2,5-呋喃二甲酸二甲酯:99.9%,濮阳拜奥迈斯生物技术有限公司;醋酸锌(化学纯)、乙二醇锑 ($Sb_2(OCH_2CH_2O)_3$,97%):上海麦克林生化科技有限公司。

烧瓶磁力搅拌机:SPCA0.15型,常州中实三水机械科技有限公司;智能数显恒温加热套:ZNHW 500 mL型,上海标和仪器有限公司;自动黏度测试仪:IVS400-2型,杭州中旺科技有限公司;多角度激光光散射仪:DAWN HELEOS II型,美国Wyatt公司;示差折光仪:Optilab T-rEX型,美国Wyatt公司。

1.2　共聚酯的制备

共聚酯的合成路线见Fig.1。

1.2.1　酯交换阶段:如Fig.2所示搭建酯交换反应装置,在500 mL四口烧瓶中加入0.4 mol二甲酯混合物(DMT和DMFD)和0.64 mol乙二醇,催化剂醋酸锌的摩尔分数为0.15%(相对于二甲酯混合物的物质的量)、乙二醇锑的摩尔分数为0.2%(相对于二甲酯混合物的物质的量)。对反应体系进行抽真空,之后再通入氮气,排除反应体系中的水分和空气。在氮气氛围中,反应温度设置为180 ℃,待原料全部熔化后,开始酯交换反应。反应进行2 h,甲醇馏出量达到理论值的85%以上,继续延长酯交换时间,再无甲醇馏出,认为酯交换反应阶段结束。

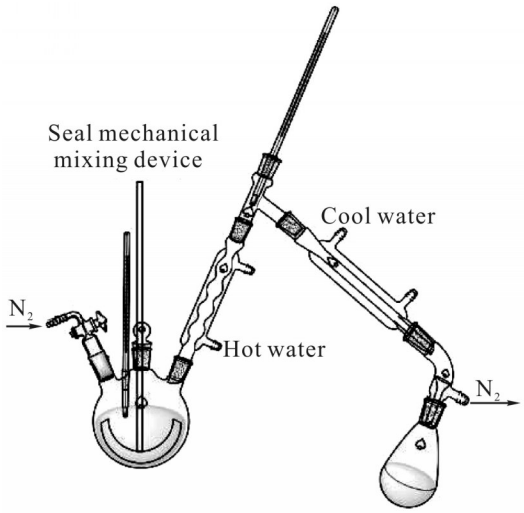


Fig. 2 Transesterification reaction device

1.2.2　缩聚阶段:如Fig.3所示搭建缩聚反应装置。将反应温度升至260 ℃,为避免低聚物升华,在结束通氮气后,将反应体系压力缓慢降低至800 Pa进行预缩聚,反应维持约1 h,除去反应体系内多余的二醇,以避免过度发泡,进一步减少低聚物的升华。之后将压力降低至200 Pa以下进行缩聚反应,该反应进行约3 h,维持搅拌转速不变,每5 min读取电表计度器所显示的搅拌功率,待电表计度器功率达到固定值以使产物具有相似的黏度。结束反应后通入氮气,得到目标共聚酯。制备DMFD单体含量为5%,

10%，15%和20%的共聚酯，分别标记为PEFT5，PEFT10，PEFT15和PEFT20。

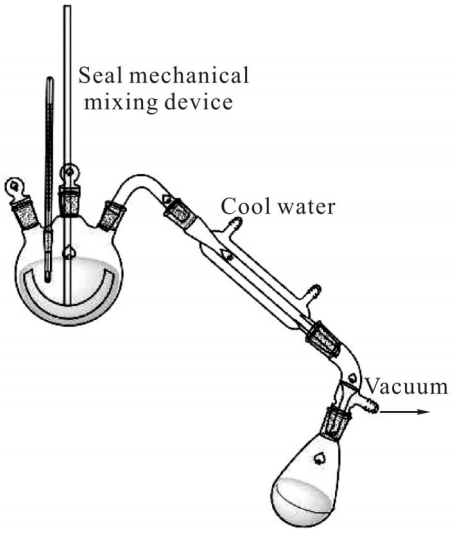


Fig. 3 Polycondensation reaction device

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振氢谱分析：使用德国Bruker AVANCE III 400 MHz质子核磁共振(^{1}H-NMR)谱仪对样品的分子结构进行表征。以氘代三氟乙酸(TFA-d)为溶剂，测试环境为25 ℃，所需磁场为400 MHz。

1.3.2 傅里叶变换红外光谱分析：使用德国Thermo公司的Antaris II型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)进行红外分析。将样品压片，之后对所得到的无定形薄膜进行分析，分辨率为2 cm^{-1}，波数范围为600~4000 cm^{-1}，扫描次数为64次。

1.3.3 超高效聚合物色谱分析：使用美国Waters公司的Acquity APC型超高效聚合物色谱仪(APC)-LS+RI+VI检测器进行分子量测试，将含有5 mmol/L三氟乙酸钠的六氟异丙醇(HFIP)抽滤后作为溶剂和流动相。将样品配置成浓度为2 mg/mL的溶液，使用孔径为0.22 μm的聚四氟乙烯过滤头过滤，配置为待测样品进行测试。测试时，流速为0.4 mL/min，色谱柱温度为55 ℃，示差折光检测器温度为25 ℃，多角度激光光散射检测器温度为25 ℃，检测波长为658 nm，进样量为50 μL。

1.3.4 特性黏度测试：使用IVS400-2型自动黏度测试仪进行特性黏度测试。称取0.125 g样品溶解于25 mL苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比1:1)的混合溶液中，根据国标GB_T 14190-2017的方法，在25 ℃的恒温水槽中进行测试，测定样品溶液及纯溶剂的流出时间。根据如式(1)~式(3)的Mark-Houwink方程计算样品的特性黏度

$$\eta_r = \frac{t_1}{t_0} \tag{1}$$

$$\eta_{sp} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \tag{2}$$

$$[\eta_r] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \tag{3}$$

式中：c——样品溶液的浓度，g/dL；t_1——样品溶液流经毛细管的时间，s；t_0——溶剂流经毛细管的时间，s；η_r——相对黏度；η_{sp}——增比黏度；$[\eta]$——特性黏度，dL/g。

1.3.5 差示扫描量热分析：使用瑞士Mettler Toledo公司的DSC 3型差示扫描量热仪(DSC)对样品的玻璃化转变温度(T_g)和结晶/熔融行为进行分析。在氮气氛围中，样品质量为6.5~7.0 mg。将样品以50 ℃/min的速率从25 ℃升至290 ℃，保持5 min以消除热历史；以10 ℃/min的速率从290 ℃冷却至30 ℃，并在此温度保持5 min。再以10 ℃/min的速率从30 ℃加热至290 ℃。以第1次的降温段作为DSC的降温曲线，以第2次的升温段作为DSC的升温曲线。样品的结晶度(X_c)可根据式(4)计算

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m0}} \tag{4}$$

式中：ΔH_m——第2次升温过程中得到的熔融焓，J/g；ΔH_{cc}——第2次升温过程中得到的冷结晶焓，J/g；ΔH_{m0}——100%结晶PET的熔融焓，为140 J/g[12]。

1.3.6 热重分析：使用德国NETZSCH公司的STA 2500 Regulus型热重分析仪(TGA)进行热稳定性分析。样品测试前需要在真空环境进行干燥，测试过程在氮气保护条件下进行，称取5~8 mg样品于坩埚中，以10 ℃/min的速率从30 ℃升至600 ℃，氮气的流速为40 mL/min。

1.3.7 X射线衍射分析：使用英国Malvern Pamalytical公司的Empyrean型X射线衍射仪(XRD)进行分析。样品测试前粉碎成粉末后进行干燥，采取Cu Kα辐射源(λ=0.154 nm)，测试电流和电压分别为40 kA和40 mV，样品的2θ角度范围为5°至35°，扫描时间15 min。

1.3.8　力学性能测试:使用上海力试科学仪器公司的LD25型万能试验机进行力学性能测试。根据国标GB/T 1040-92《塑料拉伸性能试验方法》,将共聚酯制成尺寸为40 mm×5 mm×2 mm的哑铃型样条。以10 mm/min的拉伸速度在25 ℃进行测试,每组样品测试5次,取平均值。

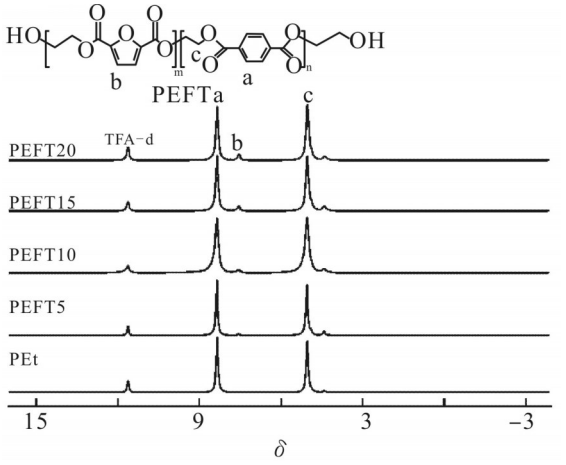


Fig. 4 ^{1}H-NMR hydrogen spectra of PET and PEFT copolyesters

2　结果与讨论

2.1　共聚酯结构与组成分析

核磁共振常用于共聚物组分的分析。利用^{1}H-NMR谱对PET和PEFT共聚酯的化学结构进行表征,结果如Fig.4所示。DMT单元中苯环上的质子(a质子)对应δ8.22处的峰,DMFD单元中呋喃环上的质子(b质子)对应δ7.43处的峰,乙二醇单元上的质子(c质子)对应δ4.91处的峰,溶剂TFA-d上的质子对应δ11.50处的峰[4]。此外,可以观察到,在δ4.29处有微小的分裂峰存在,这属于乙二醇单元中与主峰相连的亚甲基的质子峰,说明乙二醇单元和不同的芳环(苯环和呋喃环)相连接,所处的化学环境不同。将δ8.22处对应苯环上的质子峰进行峰面积归一化处理,可以观察到,随着DMFD含量的增加,δ7.43处对应呋喃环上的质子峰的峰面积也随之变大。PEFT共聚酯中DMFD的含量可通过相应的峰面积计算得出,结果列于Tab.1中。所得共聚酯的比例与初始投料比相近,表明共聚反应的过程在实验中是可控的。

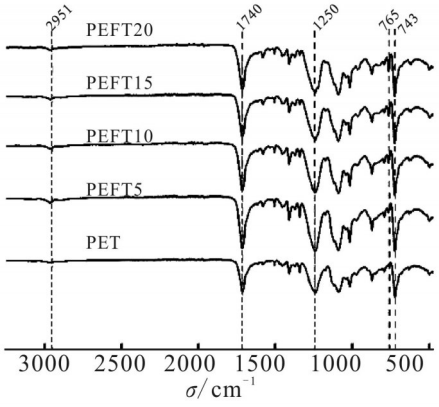


Fig. 5 FT-IR spectra of PET and PEFT copolyesters

红外谱图可以对物质的基团与结构进行定性分析。PET和PEFT共聚酯的FT-IR光谱如Fig.5所示。由图可见,1740 cm^{-1}处的峰对应于羰基—C=O的伸缩振动峰,1250 cm^{-1}处的峰对应于—C—O—C—的伸缩振动峰,2951 cm^{-1}处的峰对应于亚甲基—CH_2—的伸缩振动峰,743 cm^{-1}处的峰是由苯环上的—CH—弯曲变形振动引起的,同时,DMFD单体中765 cm^{-1}处呋喃环的弯曲振动峰出现在共聚酯的红外谱图中,并且随着DMFD含量的增加,峰强度逐渐增强。

综上所述,^{1}H-NMR和FT-IR光谱结果可以表明,成功合成了PEFT共聚酯。

2.2　动力学实验结果分析

为进一步说明PEFT共聚酯聚合过程中生物基

Tab. 1 Feed ratio, composition, intrinsic viscosity and molecular weight related parameters of copolyesters

Sample	DMFD/DMT in feeding	DMFD/DMT in copolyesters	$\overline{M}_n\times10^{-4}$	$\overline{M}_w\times10^{-4}$	PDI	$\overline{M}_\eta\times10^{-4}$	$[\eta]$ /(dL·g^{-1})
PET			2.41	3.33	1.38	3.12	0.62
PEFT5	5.00/95.00	5.24/94.76	2.32	3.13	1.35	2.89	0.60
PEFT10	10.00/90.00	9.42/90.52	2.33	3.19	1.37	2.94	0.61
PEFT15	15.00/85.00	15.33/84.67	2.35	3.17	1.35	2.96	0.61
PEFT20	20.00/80.00	20.26/79.74	2.39	3.27	1.37	3.01	0.62

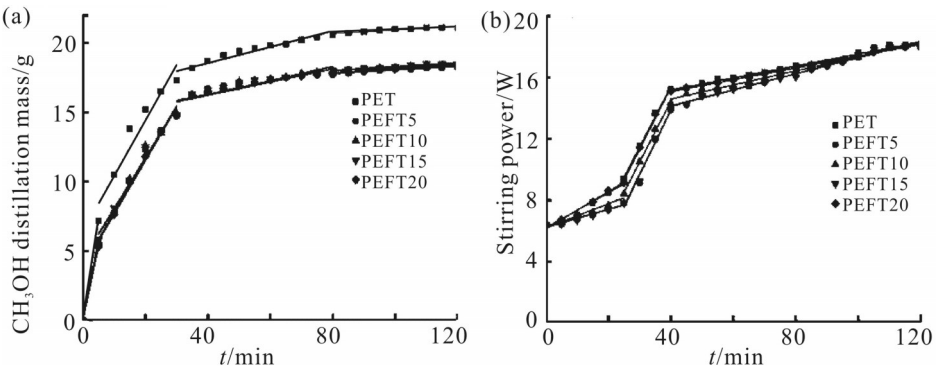


Fig. 6 Experimental kinetic results: (a) relationship between CH_3OH distillation mass and time; (b) relationship between stirring power and time

单体DMFD的加入对酯交换熔融缩聚过程的影响，在酯交换阶段，根据Zoe Terzopoulou提出的模型[13]，采用馏出物法对酯交换反应进行动力学分析。馏出物法通常通过收集、称量反应过程中馏出物的质量，计算馏出物质量与反应时间的比值得到酯交换反应速率。酯交换反应开始后，保持酯交换反应体系的温度和搅拌速率恒定，每5 min称取酯交换反应产物甲醇的质量，对甲醇质量和时间作图。在缩聚阶段，预缩聚结束后，从终缩聚开始，保持缩聚反应体系的温度和搅拌速率恒定，每5 min读取电表计度器所显示的功率，对搅拌器功率和时间作图。对所得到的结果进行分析。

在酯交换阶段，Fig.6(a)为甲醇馏出量和时间的关系，对每5 min测得的甲醇馏出质量进行曲线拟合。可以观察到，酯交换反应大致可以分为4个阶段，分别为0~5 min，5~35 min，35~80 min和80~120 min。在0~5 min阶段，反应副产物甲醇快速馏出，反应速率加快；随着反应的进行，反应速率逐渐减慢，可见酯交换反应主要集中在前期。继续延长反应时间，酯交换速率降低，酯交换率也无明显增长，视为酯交换阶段结束。

在缩聚阶段，Fig.6(b)为搅拌功率和时间的关系，对每5 min测得的搅拌功率的数值进行曲线拟合。熔融缩聚指聚酯在高温、高真空条件下以熔融态进行分子链之间的交联、重排，实现特性黏度的提升。在此过程中，保持反应温度和搅拌速率恒定，随着聚酯特性黏度的升高，搅拌功率会有所上升。通过观察搅拌功率的变化，缩聚反应大致可以分为3个阶段，分别为5~25 min，25~40 min和40~120 min。从图中可以观察到，在0~25 min阶段，搅拌功率缓慢提升，与此同时，特性黏度增长也较为缓慢；随着反应的进行，在25~40 min阶段，搅拌功率上升明显加快，表明此阶段聚酯特性黏度在迅速提高，继续延长反应时间，搅拌功率变缓并趋于恒定，最终得到特性黏度相似的聚酯产物，符合聚酯缩聚反应中逐步聚合的机理特点。

2.3 共聚酯分子量分析

材料的力学性能和热学性能很大程度上取决于相对分子质量的大小。特性黏度可以有效的表征聚合物的相对分子质量。使用乌氏黏度计在25 ℃测定了PET和PEFT共聚酯的特性黏度($[\eta]$)，测得的结果列于Tab.1中，所制得的PEFT共聚酯和PET有着相近的特性黏度，其范围处于0.60~0.62 dL/g，符合纤维级聚酯的要求。

使用超高效聚合物色谱（APC）与多角度激光光散射仪（MALLS）和示差折光检测器（RID）联用测定PET和PEFT共聚酯的绝对分子质量及分子量分布。APC-MALLS-RID联用法是本文作者课题组基于前期的研究，开发的一种测定聚酯绝对分子量及分子量分布的有效方法，其中MALLS响应微粒的数量和大小，RID响应浓度，在不需要使用标准样品做标准曲线的情况下，就可以得到物质的绝对分子量大小及分子量分布情况，测试速度提升，测试结果精确[14]。结果如Tab.1所示。PET和PEFT共聚酯的数均分子量（$\overline{M}_n$）在(2.32~2.41)×10^4之间，重均分子量（$\overline{M}_w$）在(3.13~3.33)×10^4之间，多分散系数（PDI）在1.35~1.38之间。结果表明，所合成的共聚酯具有较高分子量，且分子量分布较窄，说明合成了符合纤维

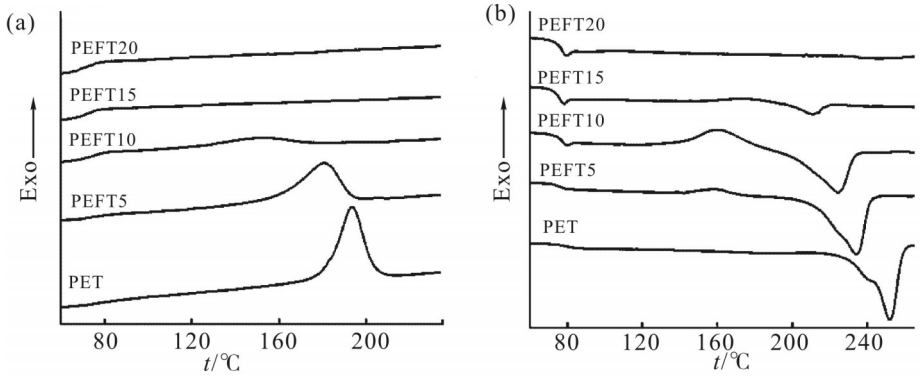


Fig. 7 DSC curves of PET and PEFT copolyesters: (a) cooling scans for PET and PEFT copolyesters; (b) second heating scans for PET and PEFT copolyesters

Tab. 2 Thermal properties and crystallinity of PET and PEFT copolyesters

Samples	T_g/℃	T_m/℃	T_c/℃	T_{cc}/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔH_{cc}/(J·g^{-1})	X_c/%
PET	76.2	252.6	193.9		35.1		25.1
PEFT5	77.2	234.0	181.5	153.1	34.3	2.1	23.0
PEFT10	77.6	224.6	153.4	159.4	25.8	9.4	11.7
PEFT15	77.8	210.6		179.9	4.9	1.0	2.9
PEFT20	78.5						0

材料分子量要求的共聚酯。

2.4　共聚酯的热性能分析

使用DSC研究了PET和PEFT共聚酯的热力学行为。Fig.7(a)和Fig.7(b)分别为一次降温曲线和二次升温曲线,表征结果如Tab.2所示。通过一次降温曲线可以观察到,只有PET,PEFT5和PEFT10存在熔融结晶峰,随着DMFD单体含量的增加,结晶温度(T_c)有明显的下降趋势,分别为193.9 ℃,181.5 ℃和153.4 ℃,结晶焓也呈现出下降趋势。当DMFD单体含量继续增加时,PEFT15和PEFT20均不能结晶,这表明DMFD单元的引入抑制了PEFT共聚酯的熔融结晶[15]。通过二次升温曲线可以观察到,PET,PEFT5,PEFT10和PEFT15均出现了熔融峰,随着DMFD单体含量的增加,熔融温度(T_m)有明显下降的趋势,分别为252.6 ℃,234.0 ℃,224.6 ℃和210.6 ℃。熔融焓(ΔH_m)也呈现出明显的下降趋势,当DMFD单体含量继续增加时,PEFT20没有观察到熔融峰。这些结果表明,DMFD单元共聚到PET的分子链段后,PET分子链段的规整性被破坏,共聚酯的熔融结晶受阻,材料的熔融温度下降。

通过二次升温曲线还可以观察到,PEFT5,PEFT10和PEFT15出现了冷结晶峰,形成冷结晶峰的原因是分子链的运动能力比较弱,在降温过程中未能结晶,而在后续加热过程中,分子链重新排列,表现出结晶行为[16, 17]。随着DMFD单体含量的增加,冷结晶温度(T_{cc})逐渐增大,分别为153.1 ℃,159.4 ℃和179.9 ℃。相较于PEFT10,PEFT15的冷结晶行为在较宽的温度范围为发生,冷结晶焓变小,其原因是DMFD的单体含量相对较高,导致熔融结晶不能发生,而且冷结晶变得非常困难。当DMFD单体含量继续增加时,PEFT20没有发生冷结晶行为,以上行为说明,当DMFD单体含量相对较高时,会导致共聚酯难以发生冷结晶行为。因此,DMFD单体的引入及含量对PEFT共聚酯的熔融和冷结晶行为有着显著的影响[3]。

PET作为纤维材料使用时,其过高的结晶度(X_c)会导致织物手感变得粗糙,从而降低穿着的舒适感,因此,适度降低PET的结晶度是提升纤维品质的有效途径[18]。结晶度可以通过第2次升温过程中得到的熔融焓减去冷结晶焓,再与PET100%结晶的熔融焓的比值得出,计算结果列于Tab.2中。可知随着DMFD单体含量的增加,结晶度逐渐降低,PET,

PEFT5，PEFT10和PEFT15的结晶度分别为25.1%，23.0%，11.7%和2.9%。此外，PEFT20样品没有观察到熔融结晶和冷结晶，这表明该共聚物为无定形共聚酯。

玻璃化转变温度（T_g）决定了无定形聚酯的热形变温度，提高T_g可以拓展材料的应用范围。由数据可知，T_g随着DMFD单体含量的增加逐渐上升，PET的T_g为76.2 ℃，PEFT20上升至78.5 ℃。这表明，DMFD单体中呋喃结构的引入，使聚合物主链的刚性增加，导致分子链运动能力降低，有利于T_g的升高[12]。根据式(5)所示的FOX方程，如Fig.8所示，图中横坐标为DMFD在共聚酯中的含量，直线为通过对PET和PEF的理论T_g计算出来的Fox方程曲线，实心方块为PEFT共聚酯的实际T_g，其中，DMFD单体含量由^{1}H-NMR所测得。从图中可以观察到，PEFT共聚酯的T_g值介于2个均聚物之间，并且与拟合曲线的数值非常接近，T_g值与DMFD单体含量呈线性关系，随着DMFD单体含量的增加而增加。

$$\frac{1}{T_g}=\frac{w_a}{T_{ga}}+\frac{w_b}{T_{gb}} \tag{5}$$

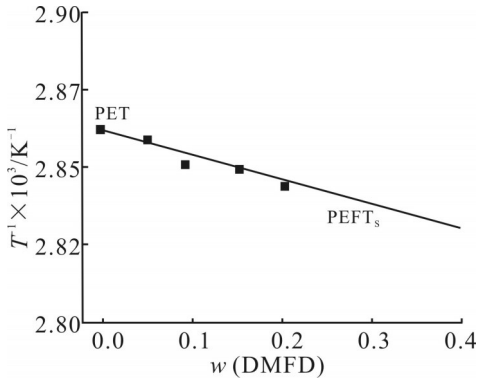


Fig. 8 FOX equation curve of PEFT copolyesters

2.5 共聚酯的热稳定性分析

聚合物的热稳定性决定了其在实际应用中的用途，通过热重分析（TGA）对PEFT共聚酯的热稳定性进行了研究，Fig.9为PET和PEFT共聚酯的TGA曲线。$T_{5\%}$（失重率为5%的温度）和残留率如Tab.3所示，一般来讲，随着DMT含量的增加，聚合物会在更高的温度下发生分解[19]。PET和PEFT共聚酯的$T_{5\%}$在371~396 ℃，随着DMFD单体含量的增加，热分解温度有所下降，最终的残留率有所提升，热稳定性良好。

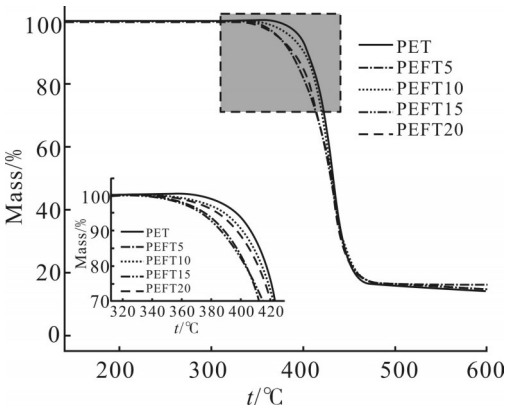


Fig. 9 TGA curves of PET and PEFT copolyesters

Tab. 3 Thermal stability of PET and PEFT copolyesters

Samples	$T_{5\%}$/℃	Mass retention/%
PET	396	13.95
PEFT5	388	15.91
PEFT10	383	14.66
PEFT15	375	14.22
PEFT20	371	15.30

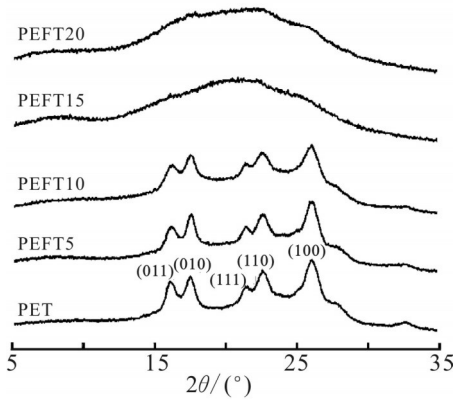


Fig. 10 XRD diffraction patterms of PET and PEFT copolyesters

2.6 共聚酯的结晶性能分析

通过X射线广角衍射对PET和PEFT共聚酯的结晶性能进行了研究，其X射线衍射图如Fig.10所示。PET的主要衍射峰位于15.9°，17.6°，21.6°，22.6°和26.7°，它们分别对应PET的三斜晶胞晶体的(011)，(010)，(111)，(110)和(100)晶面[12, 20]。可以观察到，PEFT5，PEFT10共聚酯的衍射峰出现在和PET相同的位置，表明少量DMFD单体的加入并没有破坏PET的晶体结构。但随着DMFD单体含量的增加，衍射峰逐渐弱化，峰面变宽，说明结晶性能逐渐降低。此外，PEFT15和PEFT20共聚酯不能结晶，表

明DMFD单体共聚时链迁移受阻,限制了PEFT共聚酯的结晶[3]。

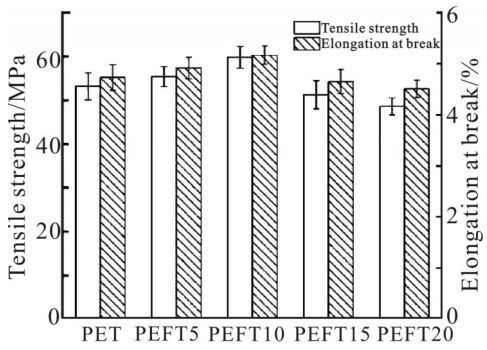


Fig. 11 Tensile strength and elongation at break of PET and PEFT copolyesters

2.7 共聚酯的力学性能分析

Fig.11展现了PET和PEFT共聚酯在拉伸强度和断裂伸长率方面的表现。从图中可以观察到,相较于PET,随着DMFD单体含量的增加,PEFT共聚酯的拉伸强度和断裂伸长率起初有所上升,但随后又出现下降趋势。其主要原因是DMFD单体中含有呋喃环刚性结构,当单体少量引入时,增加了PET主链的刚性,从而提高了拉伸强度和断裂伸长率。然而,随着单体添加量的增加,共聚酯的结晶度显著降低,导致PEFT15和PEFT20的拉伸强度和断裂伸长率都有所降低。具体来看,PEFT5和PEFT10的拉伸强度分别为55.38 MPa和59.84 MPa,断裂伸长率分别为4.92%和5.17%,可见其力学性能均优于PET。因此,当DMFD单体含量控制在10%及以下时,共聚酯展现出良好的力学性能。

3 结论

(1) 本文采用酯交换熔融缩聚法成功合成了含有不同DMFD单体含量的生物基PEFT共聚酯。采用APC-MALLS-RID联用测定了PEFT共聚酯的绝对分子量及分子量分布,共聚酯的分子量符合纤维材料的要求。

(2) 随着DMFD单体含量的增加,共聚酯的T_g几乎呈线性增加,从PET的76.2 ℃增加至PEFT20的78.5 ℃。同时,共聚酯的熔点呈下降趋势,热分解温度有所下降,使加工成本有效降低。

(3) 少量DMFD单体的加入并没有改变PET的晶体结构,但降低了其结晶度,当单体含量增加至20%,共聚酯不能结晶,纤维材料的结晶度适当降低有助于增强舒适感。结合力学性能分析,随着DMFD单体含量的增加,共聚酯的拉伸强度和断裂伸长率呈现出先增加后降低的趋势,其中PEFT5和PEFT10的力学性能优于PET,因此生物基DMFD作为纤维材料改性单体时,含量应控制在10%及以下。

参考文献:

[1] Xie H, Wu L, Li B G, *et al*. Modification of poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) with aliphatic polycarbonate diols: 1. randomnized copolymers with significantly improved ductility and high CO_2 barrier performance[J]. European Polymer Journal, 2020, 134: 109856.

[2] Duong T H, Kim S Y, Chung S Y, *et al*. Biomass formation and organic carbon migration potential of microplastics from a PET recycling plant: implication of biostability[J]. Journal of Hazardous Materials,, 2023, 455: 131645.

[3] Wang Z, Wang J, Pang Y, *et al*. Comparing non-isothermal melt and cold crystallization behavior and kinetics of poly(ethylene 2, 5- furandicarboxylate- co- ethylene terephthalate) copolyesters[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 17503-17516.

[4] Sun L, Zhang Y, Wang J, *et al*. 2, 5-Furandicarboxylic acid as a sustainable alternative to isophthalic acid for synthesis of amorphous poly(ethylene terephthalate) copolyester with enhanced performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47186.

[5] Gomes M, Gandini A, Silvestre A J D, *et al*. Synthesis and characterization of poly(2, 5- furan dicarboxylate)s based on a variety of diols[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49: 3759-3768.

[6] Burgess S K, Kriegel R M, Koros W J. Carbon dioxide sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate) [J]. Macromolecules, 2015, 48: 2184-2193.

[7] Burgess S K, Karvan O, Johnson J R, *et al*. Oxygen sorption and transport in amorphous poly(ethylene furanoate) [J]. Polymer, 2014, 55: 4748-4756.

[8] Banella M B, Bonucci J, Vannini M, *et al*. Insights into the

synthesis of poly(ethylene 2, 5- furandicarboxylate) from 2, 5-furandicarboxylic acid: steps toward environmental and food safety excellence in packaging applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 8955-8962.

[9] Yu Z, Zhou J, Cao F, *et al*. Chemosynthesis and characterization of fully biomass- based copolymers of ethylene glycol, 2, 5-furandicarboxylic acid, and succinic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130: 1415-1420.

[10] 姜敏, 芦婷婷, 姜国伟, 等. 聚对苯二甲酸-2, 5-呋喃二甲酸乙二醇无规共聚酯的合成与表征[J]. 高分子学报, 2013(8): 1092-1098.

Jiang M, Lu T T, Jiang G W, *et al*. Synthesis and characteration of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2, 5-furandicarboxylate)[J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(8): 1092-1098.

[11] 朱坚, 尚小愉, 王滢, 等. 螺环二醇改性PET共聚酯的合成及性能[J]. 化工进展, 2022, 41(11): 6003-6010.

Zhu J, Shang X Y, Wang Y, *et al*. Synthesis and properties of PET copolyester modified by spirocyclodiol[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(11): 6003-6010.

[12] Konstantopoulou M, Terzopoulou Z, Nerantzaki M, *et al*. Poly (ethylene furanoate- co- ethylene terephthalate) biobased copolymers: synthesis, thermal properties and cocrystallization behavior[J]. European Polymer Journal, 2017, 89: 349-366.

[13] Terzopoulou Z, Karakatsianopoulou E, Kasmi N, *et al*. Effect of catalyst type on molecular weight increase and coloration of poly (ethylene furanoate) biobased polyester during melt polycondensation[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 6895-6908.

[14] 刘梅, 刘雄, 陈世昌, 等. 联合超高效聚合物色谱和激光光散射法的聚酯分子质量及其分布测定[J]. 纺织学报, 2016, 37(5): 11-16.

Liu M, Liu X, Chen S C, *et al*. Determination of polyester molecular weight and its distribution by advanced polymer chromatography and laser light scattering detection[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(5): 11-16.

[15] 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[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16: 7946-7958.

[16] Henricks J, Boyum M, Zheng W. Crystallization kinetics and structure evolution of a polylactic acid during melt and cold crystallization[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 120: 1765-1774.

[17] 王智军, 王静刚, 庞永艳, 等. PEFT等温结晶动力学及多重熔融行为[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(7): 110-116.

Wang Z J, Wang J G, Pang Y Y, *et al*. Isothermal crystallization kinetics and multiple melting behavior of PEFT[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7): 110-116.

[18] Zhou R, Wang X, Huang L, *et al*. Poly(ethylene terephthalate) copolyesters and fibers modified with NPG and SIPE for improved hydrophilicity and dyeability[J]. The Journal of the Textile Institute, 2017, 108: 1949-1956.

[19] Sousa A F, Matos M, Freire C S R, *et al*. New copolyesters derived from terephthalic and 2, 5- furandicarboxylic acids: a step forward in the development of biobased polyesters[J]. Polymer, 2013, 54: 513-519.

[20] Stoclet G, Gobius Du Sart G, Yeniad B, *et al*. Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2, 5-furanoate)[J]. Polymer, 2015, 72: 165-176.

Synthesis and Properties of PET Copolyester Modified with Dimethyl Furandicarboxylate

Xuewei Lian[1,2], Kang Chen[1,2], Xianming Zhang[1,2], Tao Zhang[2,3]

(*1. State-Locality Joint Engineering Laboratory of Textile Fiber Material and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312030, China; 3. School of Art & Design, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)

ABSTRACT: In this study, a series of poly(ethylene 2, 5- furandicarboxylate- co- ethylene terephthalate) copolyesters (PEFT) with different dimethyl 2, 5- furandicarboxylic acid (DMFD) monomer contents were prepared from biobased monomer DMFD by copolymerization with dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG) by ester- exchange melt polycondensation. The absolute molecular weight and molecular weight distribution of the copolyesters by APC-MALLS-RID. By ^{1}H-NMR, FT-IR, DSC, TGA, XRD and other testing methods, the effects of DMFD monomer content on the polymerization reaction kinetics, chemical structure, molecular weight and molecular weight distribution, thermal properties, crystallinity and mechanical property of the PEFT co-polyesters were investigated. The results show that the PEFT copolyester was successfully prepared in accordance with the molecular weight requirement of fiber grade; the reaction kinetics study shows that the transesterification reaction was mainly concentrated at the early stage of the reaction (0~35 min), which is in line with the characteristics of the gradual polymerization mechanism in polyester polycondensation reaction; with the increase of DMFD monomer content, the glass transition temperature (T_g) of PEFT copolyester increases linearly, and the thermal decomposition temperature decreases, tensile strength and elongation at break first increase and then decrease. When the content of DMFD monomer exceeds 20%, the copolyester could not be crystallized because the regularity is destroyed.

Keywords: bio- based monomer; 2, 5- dimethyl furanediformate; copolyesters; absolute molecular weight; crystallization properties