

http://pmse.scu.edu.cn

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

刘嘉铨¹, 郭熙桃¹, 邱志明¹, 严玉蓉^{1,2}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州510640; 2. 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心, 广东揭阳522000)

摘要: 采用生物基芳香单体2,5-呋喃二甲酸替代石油基单体TPA制备所得生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF), 是石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)最引人注目的替代品。由PEF制备所得纤维的拉伸强度和弹性模量均高于PET, 但其结晶速率、韧性远低于PET, 从而限制了其在纺织领域的产业化应用。文中介绍了PEF改性的几种方法, 包括通过共聚柔性链段或对称刚性结构的二元酸或二元醇单体实现分子结构设计、与柔性主链聚合物熔融共混以改善PEF韧性, 以及通过添加无机或有机成核剂改进PEF的结晶性能, 并概述了PEF纺丝技术的现状。

关键词: 生物基材料; 聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯; 增韧; 结晶; 纺丝

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2023)02-000

聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维(PET)具有较高的强度, 良好的抗皱性与弹性恢复能力, 是当前合成纤维的第一大品种。PET通常由对苯二甲酸(TPA)与乙二醇(EG)缩聚而成, 其原料主要依赖于石油化工产品^[1]。而随着社会发展和环境资源问题受到越来越多的关注, 利用可再生资源制备环保型高分子材料具有重要的研究价值和社会意义^[2]。由淀粉、纤维素等生物质经水解、脱水、氧化等反应制得的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种生物基芳香族单体, 被美国能源部认为是建立绿色化学工业的12种最重要的化学品之一^[3,4]。FDCA具有与石油基单体TPA相近的结构和物性, 将其与EG缩聚可得到生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF), 再经纺丝得到PEF纤维, 有望成为PET纤维的替代品。2011年, 荷兰Avantium公司以C6植物糖为原料成功开发出代表性的YXY技术, 生产出PEF树脂。与生产相当量的PET相比, PEF生产过程中所消耗的非可再生资源量和排放的温室气体量分别下降40~50%和45~55%^[5]。

聚合物的可纺性是指熔体承受稳定的拉伸作用所具备的形变能力, 即熔体在拉伸作用下形成细长丝条的能力^[6], 要求用于熔融纺丝的成纤高聚物具

有形成半结晶结构的能力, 这就对PEF的结晶性能和韧性提出了一定的要求。PEF与PET的主要区别在于二元酸单体的分子结构(见Fig.1), PEF重复单元上的呋喃环为非对称的, 使链段不易翻转。同时, 呋喃环因正负电荷中心不重合而存在永久偶极矩, 由此产生静电力, 增大了PEF的链间相互作用力, 使得聚合物的分子链难以运动, 分子间位阻较大, 从而导致PEF的拉伸强度和弹性模量均高于PET, 但是其结晶速率、韧性远低于PET^[7-9], 从而限制了PEF在纺织领域的产业化应用。

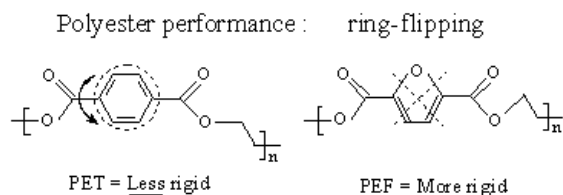


Fig.1 Ring-flipping of PEF and PET^[7]

本文针对PEF应用于纺织领域时, 其韧性和结晶性能的不足, 介绍了通过共聚柔性链段或对称刚性结构的二元酸或二元醇单体实现分子结构设计和与柔性主链聚合物熔融共混的方式来改善PEF韧性, 以及通过添加无机或者有机成核剂改进PEF的结晶性能的研究进展, 并概述了PEF纺丝技术现

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0015

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 化学与精细化工广东省实验室揭阳分中心科研启动项目(QD 20221010)

通讯联系人: 严玉蓉, 主要从事橡胶、塑料、纤维工程与理论研究, E-mail: yryan@scut.edu.cn

状,最后对PEF的应用前景进行了展望。

1 PEF的改性

1.1 增韧改性

对PEF进行增韧改性主要有2种方法:通过共聚引入含柔性链段或对称刚性结构的二元酸或二元醇单体;与柔性主链聚合物熔融共混改性。

1.1.1 共聚改性:因呋喃环的存在,PEF链结构呈现较强的刚性,韧性较差。目前较为有效且广泛使用的方式是对PEF进行无规或嵌段共聚改性,第三单体通常为二元酸或二元醇,或者与其他酯类共聚^[10]。

(1)以二元酸为第三单体:目前研究较多的是以脂肪族二酸为第三单体。如Wang等^[11]将1,4-环己烷二甲酸(CHDA)作为第三单体与FDCA、EG通过熔融缩聚法制备生物基聚(呋喃二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲酸乙二醇酯)共聚酯(PEFC)。随着CHDA单元含量(<50%)的增加,PEFC的断裂伸长率缓慢增加:当CHDA含量达到50%时,PEFC的断裂伸长率从PEF的7%提升到21%。此外,Jia等^[12]以十二烷二酸(DDCA)、Wang等^[13]以癸二酸(SA)作为第三单体也得到了类似的结果,即在第三单体达到一定含量时才有较好的增韧效果,并以牺牲材料的强度为代价。

为了兼顾强度和韧性,姜敏等^[14]以芳香族二元酸为第三单体,以对苯二甲酸(PTA)、FDCA和EG为原料,采用直接酯化法,合成了线型聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二醇无规共聚酯(PEFT)。结果发现,PEFT-10和PEFT-30(PTA:FDCA的投料摩尔比分别为9:1和7:3)的断裂伸长率由PEF的1.8%分别提高到74%和52%,且拉伸强度也由PEF的25.6 MPa分别提高到55.9 MPa和59.5 MPa,兼具增韧增强效果。

(2)以二元醇为第三单体:张婉迎认为^[15],基于酯交换原理,通过共聚,向PEF链段中引入聚乙二醇(PEG)柔性链段,可以形成一种软硬段共存的共聚酯,表现出一定热塑性弹性体行为。如Wang等^[16]以生物基EG、FDCA和PEG为原料,采用两步熔融缩聚法合成了嵌段共聚物聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯-聚乙二醇(PEFEGs)。当PEG的添加量为80%时,共聚物的断裂伸长率由纯PEF的(3±1)%提高到(61±1)%,但拉伸强度仅为(12±2)MPa,较PEF降低83%。相比PEF,该共聚物的韧性明显改善,但显著损失了材料的强度。这些特征在Kwiatkowska等^[17]以二聚脂肪酸二醇(FADD)、刘洋等^[10]以1,10-

癸二醇、Wang等^[18]以1,4-环己烷二甲醇(CHDM)为第三单体的研究中也得到了体现。

为了在提高PEF韧性的同时兼顾材料的强度,可通过引入更长链的二元醇或多种二元醇复配来实现。如Xie等^[19]通过在聚合体系中引入更长链的1,6-己二醇(HDO),制备得到韧性优异的聚2,5-呋喃二甲酸-乙二醇-己二醇酯(PEHF)。与PEF相比,PEHF具有显著改善的拉伸延展性(断裂伸长率54%~160%),并保持较高的拉伸模量(2.6~2.2 GPa)和屈服强度(71~65 MPa)。

(3)与其他酯类共聚:与加入二元酸或二元醇为第三单体相比,加入其他酯类进行共聚,可以形成软硬段并存的嵌段共聚酯结构,从而在改善材料韧性的同时,兼具一定的强度^[20-22]。如王公应等^[21]采用2,5-呋喃二甲酸、二元醇和内酯单体合成得到增韧2,5-呋喃二甲酸共聚酯,该共聚酯结构单元包含了由内酯形成的软段和由2,5-呋喃二甲酸与二元醇反应形成的硬段,软段贡献了柔性而硬段贡献强度和硬度,从而兼具有较高的断裂伸长率和弹性模量。吴林波等^[22]公开了一种基于2,5-呋喃二甲酸聚酯和脂肪族聚碳酸酯的多嵌段共聚物及其制备方法,所述多嵌段共聚物的大分子链由2,5-呋喃二甲酸聚酯硬段(I)与脂肪族聚碳酸酯软段(II)组成。通过调控软硬段单元比例,可得到性能各异的材料。当引入30%~50%的聚碳酸酯软段时,材料在冲击强度不低于40 kJ/m²的同时能保持不低于20 MPa的拉伸强度。

由上述可见,在PEF聚合时引入二元酸或二元醇第三单体进行共聚增韧改性,需要在PEF链上引入高含量的柔性链段,才有较好的增韧效果。但增韧PEF的同时,通常会出现材料强度明显下降的现象。即使是与其他酯类共聚,也只是在改善材料韧性的同时兼具一定的强度。

1.1.2 共混改性:PEF的共混主要是通过将PEF与其他聚合物,如PBS^[23],PBAT^[24]和PA^[25]等通过熔融共混的方法得到PEF共混物,从而改善其韧性。

陈英等^[3]通过熔融共混法制备了PEF/PBS共混物,当PBS的含量为15%时,冲击强度由纯PEF的2.5 kJ/m²提高到15.5 kJ/m²,断裂伸长率由纯PEF的3.3%提高到6.6%,同时拉伸强度由纯PEF的56.5 MPa增大到73.0 MPa,具有良好的增韧增强效果。为了改善PEF和PBS之间的相容性,徐建海^[23]在PEF/PBS共混体系中加入含多环氧官能团扩链剂作为相容剂。多个环氧官能团能够同时与PEF和PBS

分子链上的端羟基和端羧基进行反应,生成接枝共聚物 PEF-g-PBS,该接枝共聚物不仅能够有效降低 PBS 的表面张力,使 PBS 以更小的尺寸分散在 PEF 基体树脂中,而且还能改善 PEF 与 PBS 的相容性,提高两者界面结合力,最终提高 PEF/PBS 共混物的力学性能,获得“刚柔并济”的材料。

Yang 等^[25]在多功能环氧增容剂(Joncryl ADR®-4368)的存在下用聚酰胺(PA11)对 PEF 进行了增韧。由于 Joncryl 的环氧基能与 PEF 的端基—COOH/—OH 和 PA11 的端基—COOH/NH₂ 反应形成接枝共聚物,增加分子链间的缠结度,从而大大改善了 PEF 与 PA11 之间的相容性和界面黏合性,提高共混物的韧性。

可见,与共聚增韧改性 PEF 通常以牺牲材料的强度为代价相比,共混改性可以实现各组分性能的优势互补,获得综合性能较为理想的材料。

1.2 结晶性能改善

改善 PEF 结晶性能最直接有效的方法就是添加成核剂,其作用机理主要是通过增加 PEF 的成核位点,减少成核诱导周期来加快结晶速率^[26]。

1.2.1 添加无机成核剂:PEF 常用的无机成核剂有滑石粉、蒙托土、石墨烯、碳纳米管和二氧化硅等,通常无机成核剂与基体的相容性较差、容易团聚,需对其进行表面改性。

徐煜韬^[27]研究发现滑石粉对 PEF 具有良好的成核效果,当滑石粉质量分数为 2%,可以显著改善不同二甘醇链节(DEGF)含量的 PEF 的结晶性,其等温熔融结晶峰时间(T_p)从 6 min 以上下降到 1.8~4 min,且结晶度也略有提升。

Lotti 等^[28]研究了不同的纳米填料对通过原位聚合法合成的复合材料中 PEF 结晶性能的影响,复合材料中的纳米填料分别为质量分数 2.5%的氧化石墨烯(GO)、羧基修饰多壁碳纳米管、氨基修饰多层碳纳米管和纯多壁碳纳米管。由于纳米填料的成核作用,导致球晶变小,所有纳米填料都加速了复合材料中 PEF 基体的结晶,以纯多壁碳纳米管的成核效率最高。但所有纳米复合材料的热稳定性略有降低,尤其是含有 GO 的样品。

Martino 等^[29,30]研究了有机改性蒙托土(OMMT)对 PEF 结晶性能的影响,结果表明,OMMT 对 PEF 结晶成核的促进作用有限,仅在 2 °C/min 升降温的条件下充分结晶才有轻微的效果。由于改性黏土的异相成核效应,添加 2%和 4%的 OMMT 后,PEF 的结晶速率加快、结晶度提高。此外,OMMT 的加

入,还可以显著提高 PEF 的热稳定性(最大分解温度提高了近 20 °C)。Xie 等^[31]在商用十八烷基羟乙基二甲基铵改性蒙脱土(DK2)存在下,通过呋喃二甲酸二甲酯和 EG 熔融缩聚原位合成 PEF/蒙脱土(MMT)纳米复合材料。DK2 能够有效促进 PEF 的熔体结晶行为,含 2.5%DK2 的纳米复合材料在 10 °C/min 降温速率下结晶焓值提高到了 27.3 J/g,对 PEF 的结晶促进效果最为明显。且 OMMT 的存在将 PEF 的模量和拉伸强度分别提高了 20%和 33%。

1.2.2 添加有机成核剂:用以改善 PEF 结晶性能的有机成核剂包括苯甲酸钠、异辛酯、纤维素、聚乙二醇和离子聚合物等。相对于无机成核剂,有机成核剂在聚合物基体中分散性较好,具有更佳的异相结晶成核效果。

刘洋^[30]通过引入八乙烯基笼型倍半硅氧烷(ovi-POSS)作为成核剂促进 PEF 的结晶性能。引入 2%的 ovi-POSS,有利于 PEF 的非等温熔融结晶、冷结晶和等温熔融结晶过程进行,PEF 的熔融结晶温度发生下降,且相对于 PEF,PEF/ovi-POSS2 的熔融结晶的焓值从 20.5 J/g 上升到 33.7 J/g,结晶度由 15.8%提高到 28.0%。

Codou 等^[32]以纳米晶纤维素(NCC)作为成核剂研究了其对 PEF 结晶性能的影响。该研究采用熔融复合工艺制备出了 NCC 在 PEF 基体良好分散的 PEF/NCC 复合材料,由于更高的纤维素含量为 PEF 中诱导异相成核提供了更多的潜在位置,复合材料的结晶速率随着 NCC 含量的增加而逐渐增加。相比于纯 PEF,PEF/NCC(含 4%NCC)的半结晶时间缩短了 35%,且结晶度由 6%提高到了 13%。

张婉迎^[33]发现,PEG 能提高 PEF 共聚酯的结晶速率,当 PEG 质量分数为 40%、相对分子质量为 2×10^3 时,共聚酯的结晶速率最快。王梅梅等^[33]也采用相对分子质量 2×10^3 的 PEG 来改善 PEF 的结晶性能,通过 PEF 和小分子 PEG 在高温下的溶剂化作用,增大了分子间距离,削弱了 PEF 分子链之间的作用力,增大了其分子链的运动重排能力,明显提高了结晶速率,且能一定程度提高 PEF 的韧性。

此外,赵妮等^[26]比较了不同有机、无机成核剂对 PEF 结晶性能的改善效果(见 Tab.1)。由 Tab.1 可见,成核剂的加入可以明显提高 PEF 的相对结晶度,其中,PEF/滑石粉、PEF/SB 和 PEF/Surlyn®8920 在 170 °C 等温结晶的半结晶时间 $t_{1/2}$ 值较短,结晶促进效果较好。滑石粉成核效果显著,是由于滑石粉颗粒细小,造成成核位点增多,比表面积较大;SB 主

Tab.1 Crystallization properties of PEF and PEF modified with different nucleating agents^[26]

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	n	$t_{1/2}/\text{min}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PEF	88.8	3.48	21.30	18.18	18.4	13.1
PEF/Talc	86.3	3.99	5.99	40.45	47.0	33.9
PEF/ Na_2CO_3	86.6	3.56	9.05	41.29	43.9	31.7
PEF/ SiO_2	87.8	3.79	8.36	39.24	40.6	29.3
PEF/Isosorbide	84.2	3.63	7.55	46.73	49.9	36.0
PEF/SB	87.0	3.52	6.97	46.26	49.2	35.3
PEF/EBL ^①	86.2	3.55	9.46	45.02	47.0	33.9
PEF/Surlyn [®] 8920 ^②	86.3	3.54	7.17	45.47	51.1	36.7

^① EBL: N,N'-ethanediyil-bis-lauramide; ^② Surlyn [®]8920: ethylene/methacrylic acid ionomer from Dupont

要是在成核过程中起到了异相成核和均相成核作用,即在 PEF 中充当成核粒子,增加成核位点,又在 PEF 的挤出过程中与其反应生成聚合物盐,加快反应速率; Surlyn [®]8920 本身就是一种高分子成核剂,能与 PEF 在挤出时具有很好的相容性,因此促进成核效果较为显著。

2 PEF 纺丝技术进展

2013 年,Avantium 公司成功将 PEF 用于 T 恤生产,将废旧 PEF 瓶通过特殊工艺加工成 PEF 纤维,然后作为原料生产 100% 可再生的 T 恤。亚琛工业大学纺织技术学院通过传统聚酯加工技术和设备,对 PEF 纤维的纺丝、织造和染色进一步研究发现,与传统纤维相比,PEF 更适合生产编织及染色类衣物。

但由于生物基 PEF 本身分子结构特点,分子间空间位阻较大,分子链运动能力降低,结晶速率较慢,合成的 PEF 相对分子质量难以达到纺丝的要求^[15],因此,对 PEF 的纺丝研究较少,目前主要采取熔融纺丝法,另有少量的静电纺丝法、高速纺丝法等研究,但大多停留在实验室阶段,除 Avantium 公司生产的 PEF 纤维外,鲜见其他工业化生产的 PEF 纤维报道。

2.1 熔融纺丝

张婉迎等^[15,34]利用微型单螺杆挤出机与卷绕机对 PEF 熔融纺丝进行了探索。结果发现,PEF 单丝脆性较大,难以牵伸,其强度较低,仅为 1.15 cN/dtex。为了改善 PEF 的纺丝性能,张婉迎等基于酯交换原理,通过共聚合方法,向 PEF 链段中引入 PEG 柔性链段,以改善 PEF 的韧性和结晶性。结果发现,共聚酯的可纺性较差,但其单丝的力学性能

较好,在常温下可以进行高倍牵伸,牵伸倍率达到 4 倍,纤维强度可达到 2.48 cN/dtex,断裂伸长率为 52.4%。单丝具有较好的弹性和力学强度,但是共聚酯黏度较大,容易附着于模头处,成纤性较差,因此,所得到的单丝存在分布不均匀以及断丝毛丝等现象。

周光远等^[35]提供了一种高熔体黏度 PEF 的制备方法,通过将醇类、酯类和烷烃类等多功能单体与 PEF 共混反应,得到高熔体黏度的 PEF,并认为该改性方法能显著改变熔体的流变行为,提高熔体强度,改善其纺丝性能,但并未对该 PEF 进行进一步纺丝研究。李振环等^[36]将 PEF 固相增黏后,与阻脱羧试剂及抗氧化剂共混后纺丝。所得纤维指标纤度 100~120 d/tex,伸长率 25%~30%、强度 4.5~4.7 cN/dtex。Höhnemann 等^[37]通过催化剂优化和固相缩聚(SSP)以中试规模得到了特性黏度高达 0.85 dL/g 的 PEF 树脂,并对其进行了熔融纺丝。经熔纺后得到复丝的拉伸强度高达 65 cN/tex,伸长率为 6%,模量为 1370 cN/tex。

王鹏等^[38]采用熔融纺丝和热拉伸工艺制备了一系列生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯/2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEFT)纤维,研究了 EF 含量及纺丝工艺对 PEFT 共聚酯纺丝性能的影响。实验发现,当 EF 单元摩尔分数小于 6% 时 PEFT 能够顺利纺丝,超过 6% 则不能。究其原因,一方面是树脂的特性黏度还未能满足纺丝所需缠结程度;另一方面是此时 PEFT 树脂的结晶能力随 EF 单元含量增加而下降,难以承受拉伸流场的作用。对 PEFT 纤维染色性能的进一步研究表明^[39]:与相同相对分子质量、分子量分布的 PET 纤维相比,PEFT 纤维具有更高的分散染料上

染率和常压可染性,这归因于 PEFT 纤维的高取向度、低结晶度以及增加的分子链柔顺性。分子链规整性的破坏让共聚酯纤维的无定形区增加,容纳染料分子的空间变大;分子链柔顺性的增加意味着链段运动能力增强,进而有利于染料分子进入共聚酯纤维内部;FDCA 和 C₁₂-C₂₀ 二元醇醚分子链上的醚氧键与分散染料分子上的氨基、羟基等官能团存在较强的分子间相互作用力,有利于染料分子的吸附。

2.2 高速纺丝

Takarada 等^[40]对低分子量 PEF(L-PEF)和高分子量 PEF(H-PEF)进行了高速熔融纺丝,获得了连续的 PEF 纤维。2 种聚合物纺丝的卷绕速度都可以达到工业上生产 PET 纤维的最大速度 6.0 km/min。随着卷绕速度的增加,纤维的拉伸模量和韧性增加,而断裂伸长率降低。在高卷绕速度下,L-PEF 和 H-PEF 纤维均高度取向,并发生取向诱导结晶。与 L-PEF 纤维相比,H-PEF 纤维分子链取向程度更高,表现出更高的拉伸模量和韧性以及更低的断裂伸长率。在 5.0~6.0 km/min 的高卷绕速度下,H-PEF 纤维的拉伸模量 5 GPa 相对较低,但拉伸强度较高(约 500 MPa),这对纤维在一般半工程领域的应用来说已经足够。

3 结论与展望

随着资源和环保压力的进一步加大,用生物基 PEF 纤维替代石油基 PET 纤维吸引了社会更多的关注,然而 PEF 内在脆性和低结晶速率限制了其在纺织领域的应用。目前对 PEF 的增韧改性研究集中于共聚改性,且通常以牺牲力学强度为低价,而共混改性的研究相对较少;对 PEF 的纺丝研究也主要在熔融纺及共聚改性方面,而采用成核剂来促进 PEF 的结晶,从而改善 PEF 的纺丝性能的研究却鲜见报道。为早日实现 PEF 纤维的工业化应用,在改性技术上未来可发展同时提高 PEF 的韧性和结晶性,又保持较好强度的改性技术;在纺丝方法上,除了熔融纺之外,其他的纺丝技术也有待加强研究。

参考文献:

- [1] 朱青青,周家良,潘伟楠,等. 聚对苯二甲酸异山梨醇/乙二醇共聚酯及其熔纺纤维性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 24-31.
Zhu Q Q, Zhou J L, Pan W N, *et al.* Properties of polyisobornide/ethylene terephthalate copolyester and its melt-spun fiber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(1): 24-31.
- [2] 林晓清,陶顺辉,胡蕾,等. 生物基聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的改性研究进展[J]. 林产化学与工业, 2022, 42(2): 125-136.
Lin X Q, Tao S H, Hu L, *et al.* Research progress in the modification of bio-based poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2022, 42(2): 125-136.
- [3] 陈英,姜敏,孙长江,等. 聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯/聚丁二酸丁二醇酯共混物的制备与表征[J]. 应用化学, 2015, 32(9): 1022-1027.
Chen Y, Jiang M, Sun C J, *et al.* Preparation and characterization of poly(2,5-furandicarboxylate)/poly(butanediol succinate) blends[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(9): 1022-1027.
- [4] 曹小玉,李圆圆,李跃,等. 二异氰酸酯扩链聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(1): 1-6.
Cao X Y, Li Y Y, Li Y, *et al.* Chain extension of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) by diisocyanate[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(1): 1-6.
- [5] Eerhart A J J E, Faaij A P C, Patel M K. Replacing fossil based PET with biobased PEF: process analysis, energy and GHG balance[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 6407-6422.
- [6] 沈新元. 高分子材料加工原理[M]. 北京:中国纺织出版社, 2000: 180-181.
- [7] Burgess S K, Leisen J E, Kraftschik B E, *et al.* Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylene furanoate) compared to poly(ethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 1383-1391.
- [8] 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.
- [9] Hong S, Min K D, Nam B U, *et al.* High molecular weight bio-furan-based co-polyesters for food packing applications: synthesis, characterization and solid polymerization[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18: 5142-5150.
- [10] 刘洋. 聚呋喃二甲酸乙二醇酯基共聚酯和复合材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
Liu Y. Preparation and properties of poly(ethylene furandicarboxylate) based copolyesters and composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [11] Wang G Q, Jiang M, Zhang Q, *et al.* Biobased copolyesters:

- synthesis, crystallization behavior, thermal and mechanical properties of poly(ethylene glycol sebacate-co-ethylene glycol 2, 5-furan dicarboxylate) [J]. RSC Advance, 2017, 7: 13798-13807.
- [12] Jia Z, Wang J G, Sun L Y, *et al.* Fully bio-based polyesters derived from 2,5- furandicarboxylic acid(2,5- FDCA) and dodecanedioic acid(DDCA): from semicrystalline thermoplastic to amorphous elastomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 135: 46076.
- [13] Wang X S, Wang Q Y, Liu S Y, *et al.* Biobased copolyesters: synthesis, structure, thermal and mechanical properties of poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate- co- ethylene 1,4-cyclohexanedicarboxylate) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154: 96-102.
- [14] 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, 29(8): 1092-1098.
Jiang M, Lu T T, Jiang G W, *et al.* Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate- co- ethylene2, 5-furandicarboxylate) [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013, 29(8): 1092-1098.
- [15] 张婉迎. 生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯及其共聚酯的合成及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2019.
Zhang W Y. Bio-based poly(ethylene 2, 5- furandicarboxylate) and its copolyester synthesis and performance studies[D]. Shanghai: Donghua University, 2019.
- [16] Wang G Q, Jiang M, Zhang Q, *et al.* Biobased multiblock copolymers: synthesis, properties and shape memory performance of poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate)- b- ly(ethylene glycol) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 144: 121-127.
- [17] Kwiatkowska M, Kowalczyk I, Szymczyk A. Poly(ethylene furanoate) modified with dimerized fatty acid diol towards multiblock copolymers: microstructure- property relationship[J]. Materials Today Communications, 2019, 20: 100577.
- [18] Wang J G, Liu X Q, Zhang Y J, *et al.* Modification of poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate) with 1,4-cyclohexanedimethylene: influence of composition on mechanical and barrier properties[J]. Polymer, 2016, 103: 1-8
- [19] Xie H Z, Wu L B, Li B G, *et al.* Biobased poly(ethylene-co-hexamethylene 2,5-furandicarboxylate)(PEHF) copolyesters with superior tensile properties [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 13094-13102.
- [20] Wang X S, Liu S Y, Wang Q Y, *et al.* Synthesis and characterization of poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate- co- ϵ -caprolactone) copolyesters[J]. European Polymer Journal, 2018, 109: 191 - 197.
- [21] 王公应, 王贤松, 李建国, 等. 一种增韧2,5-呋喃二甲酸共聚酯及其制备方法:中国, 108467479B[P]. 2021-07-06.
- [22] 吴林波, 谢鸿洲. 一种基于2,5-呋喃二甲酸聚酯和脂肪族聚碳酸酯的多嵌段共聚物及其制备方法: 中国, 110407991B[P]. 2020-07-17.
- [23] 徐建海. 一种改性聚呋喃二甲酸乙二醇酯及其制备方法及应用:中国,112961472A [P]. 2021-06-15.
- [24] Zhang Q, Jiang M, Wang G Q, *et al.* Novel biobased high toughness PBAT/PEF blends: morphology, thermal properties, crystal structures and mechanical properties[J]. New Journal of Chemistry, 2020, 44: 3112-3121.
- [25] Yang Y, Tian A P, Fang Y J, *et al.* Improvement in toughness of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) by melt blending with bio-based polyamide11 in the presence of a reactive compatibilizer [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38: 1099-1106.
- [26] 赵妮, 汤兆宾, 王静刚, 等. 一种聚呋喃二甲酸乙二醇酯树脂组合物及其制备方法和应用:中国, 107118521A [P]. 2017-09-01.
- [27] 徐煜韬. 聚呋喃二甲酸乙二醇酯:合成与结构-性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
Xu Y T. Poly(ethylene furan- dicarboxylate): from synthesis to structure-properties[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- [28] Lotti N, Munari A, Gigli M, *et al.* Thermal and structural response of in situ prepared biobased poly(ethylene 2,5- furan dicarboxylate) nanocomposites[J]. Polymer, 2016, 103: 288-298.
- [29] Martino L, Niknam V, Guigo N, *et al.* Morphology and thermal properties of novel clay based poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate) (PEF) nanocomposites[J]. RSC Advances, 2016, 6: 59800-59807.
- [30] Martino L, Guigo N, Sbirrazzuoli N, *et al.* Influence of organically modified montmorillonite and sepiolite clays on the physical properties of bio- based poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate) [J]. Composites Part B:Engineering, 2017, 110: 96-105.
- [31] Xie H, Meng H, Wu L, *et al.* In- situ synthesis, thermal and mechanical properties of biobased poly(ethylene 2,5- furandicarboxylate)/montmorillonite (PEF/MMT) nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109266.
- [32] Codou A, Guigo N, Sbirrazzuoli N, *et al.* Preparation and crystallization behavior of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/

- cellulose composites by twin screw extrusion[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2017, 174: 1026-1033.
- [33] 王梅梅, 汤兆宾, 朱锦, 等. 一种改善聚呋喃二甲酸乙二醇酯结晶性能的方法、产品和应用: 中国, 107216619 B [P]. 2019-12-03.
- [34] Ji P, Lu D P, Zhang S M, *et al.* Modification of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) with poly(ethylene glycol) for biodegradable copolyesters with good mechanical properties and spinnability [J]. *Polymers*, 2019, 11:2105.
- [35] 周光远, 姜敏, 梁全铎, 等. 一种高熔体黏度聚 2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的制备方法: 中国, 108840995A[P]. 2018-11-20.
- [36] 李振环, 李立博, 苏坤梅, 等. 一种 2,5-呋喃二甲酸基聚酯纤维的制备方法: 中国, 106544754B [P]. 2018-09-21.
- [37] Höhnemann T, Steinmann M, Schindler S, *et al.* Poly(ethylene furanoate) along its life-cycle from a polycondensation approach to high-performance yarn and its recycle[J]. *Materials*, 2021,14: 1044.
- [38] Wang P, Huang W, Zhang Y J, *et al.* An evolved bio-based 2,5-furandicarboxylate copolyester fiber from poly(ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58: 320-329.
- [39] 陈鹏, 王鹏. 生物基 2,5-呋喃二甲酸基共聚酯纤维及其制法与应用: 中国, 112760740A [P]. 2021-05-07.
- [40] Takarada W, Sugimoto K, Nakajima H, *et al.* Melt-spun fibers from bio-based polyester – fiber structure development in high-speed melt spinning of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) [J]. *Materials* 2021, 14: 1172.

Progress in the Modification and Spinning of Bio- Based Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)

Jiaquan Liu¹, Xitao Guo¹, Zhiming Qiu¹, Yurong Yan^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;2.Guangdong Laboratory of Chemistry and Fine Chemical Industry Jieyang Center, Jieyang 522000, China)

ABSTRACT: Bio-based polyethylene terephthalate (PEF) was prepared by replacing petroleum based monomer TPA with bio-based aromatic monomer 2,5-furan dicarboxylic acid, which is the most attractive substitute for petroleum-based polyethylene terephthalate(PET). The tensile strength and Young's modulus of the fibers prepared from PEF are higher than those of PET, but its crystallization rate and toughness are much lower than those of PET, which limits its industrial applications in textile field. In this paper, several methods of PEF modification were introduced, including the molecular structure designing by copolymerizing flexible chain segments, binary acids or diols with symmetrical rigid structure and melt blending with flexible main chain polymers to improve the toughness of PEF, and adding inorganic or organic nucleating agents to improve the crystallization properties of PEF. The current situations of PEF spinning technology were also summarized.

Keywords: bio-based material; poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate); toughening; crystallization; spinning