

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.05.007

抗静电生物基聚酯的制备与表征

王济源¹, 游革新¹, 关丽涛², 谭寿再³, 林嘉定³, 王春燕¹, 杨崇岭³

(1. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510641; 2. 华南农业大学材料与能源学院, 广州 510642;

3. 广东轻工职业技术学院轻工技术学院, 广州 510300)

摘要:以2,5-呋喃二甲酸(FDCA)、对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)为原料,钛酸四丁酯为催化剂,通过改变FDCA与PTA物质的量之比,采用原位聚合方法来制备聚2,5-呋喃二甲酸-对苯二甲酸乙二酯(PEFT),并对其结构和性能进行了分析表征。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱测试对不同配比PEFT共聚酯的结构进行分析,可以清晰地分辨出特征官能团的标志峰;通过热重分析、差示扫描量热测试对PEFT的热性能进行分析。研究发现随着FDCA含量的增加,其玻璃化转变温度先降低后升高;当FDCA含量超过10%之后,PEFT聚酯没有冷结晶温度及熔点。经过对抗静电性能测试,共聚酯的表面电阻率由 $10^{14} \Omega$ 降低至 $10^9 \Omega$ 数量级,并具有良好的抗静电功能耐久性和耐热性。

关键词:呋喃二甲酸;共聚酯;抗静电性能**中图分类号:** TQ324.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)05-0032-06

Preparation and Characterization of Antistatic Bio-based Polyester

Wang Jiyuan¹, You Gexin¹, Guan Litao², Tan Shouza³, Lin Jiading³, Wang Chunyan¹, Yang Chongling³

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2. School of Materials and Energy, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

3. Department of Chemical Engineering, Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China)

Abstract: With 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA), terephthalic acid (PTA), ethylene glycol (EG) as raw materials, tetrabutyl titanate as the catalyst, by changing the ratio of the amount of FDCA and PTA substances, poly(2,5-furandicarboxylic acid-ethylene terephthalate) (PEFT) copolyesters were prepared by in-situ polymerization, and the structure and properties were characterized. The structure of different proportions of PEFT copolyester was analyzed by FTIR and ¹H-NMR. The characteristic peaks of the characteristic functional groups were clearly distinguished. The thermal properties of PEFT polyester were analyzed by TG and DSC tests. It is found that the glass transition temperature decreases first and then increases with the increase of FDCA content. When FDCA content exceeds 10%, the PEFT polyesters have no cold crystallization temperature and melting point. Antistatic performance tests, show that the surface resistivity of the copolyester reduces from $10^{14} \Omega$ to $10^9 \Omega$ grade with good antistatic durability and heat resistance.

Keywords: furandicarboxylic acid; copolyester; antistatic property

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是常见的工程塑料之一,因其具有优良的力学性能、耐热性能以及加工性能等,被广泛应用于生活中的各行各业。但是,目前有两个问题引起人们的关注:一方面,用于合成PET的对苯二甲酸(PTA)是从石油中提炼,而石油资源是不可再生资源,PET的长久使用将面临一系

列现实问题,因此,这就需要探寻一种可再生资源来代替石油资源;另一方面,PET分子结构规整,易结晶,标准环境下表面电阻率高达 $10^{14} \Omega$,易产生静电,静电放电不仅会造成电子产品的报废,甚至会引起火灾和爆炸^[1]。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)是一种呋喃类衍生

基金项目: 广东省科技计划项目(2016A010103046)**通讯作者:** 杨崇岭,教授,主要研究方向为永久抗静电高分子功能材料制备技术 E-mail: 2009103069@gditch.edu.cn**收稿日期:** 2019-02-20**引用格式:** 王济源,游革新,关丽涛,等. 抗静电生物基聚酯的制备与表征[J]. 工程塑料应用,2019,47(5):32-37.

Wang Jiyuan, You Gexin, Guan Litao, et al. Preparation and characterization of antistatic bio-based polyester[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(5):32-37.

物,性质稳定且容易制得,可由玉米秸秆等农业废弃物通过系列催化裂解制备得到,是一个具有芳环平面、刚性结构的生物基来源化合物^[2-4];另一方面,其结构与PTA相似,都具有环状共轭体系,且都有2个羧基,可直接替代PTA与二醇、二胺等单体进行聚合,制备新型生物基聚酯材料^[4-6]。

相对于PET,呋喃基聚酯的研究起步较晚。G. Monica等^[7]将FDCA与乙二醇(EG)以直接酯化法制备了聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF);A. Gandini等^[8]将2,5-呋喃二甲酰氯与EG为原料,在低温下通过酯交换法制备了PEF。Ma J等^[9-13]将FDCA与1,4-丁二醇(BDO)通过直接酯化法制备了聚呋喃二甲酸丁二酯(PBF);蓝丹^[14]将FDCA与BDO分别采用酯交换法与溶液法制备了PBF。姜敏等^[15-17]将2,5-对苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸和EG为原料,通过直接酯化法制备了聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEFT)系列,考察了原料配比、催化剂用量、酯化反应温度、缩聚反应温度与时间等对酯化、缩聚反应及产物的影响,同时对共聚酯结构进行了表征。

目前国内外关于生物基聚酯的文献大多在结晶性能、力学性能等方面,均未见关于生物基聚酯静电耗散的文献报道。笔者以FDCA、PTA、EG为原料,以钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)为催化剂,采用原位聚合法制备了不同配比的PEFT,并且对制备的共聚酯进行了结构、热性能及静电耗散性能的研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PTA, FDCA, EG, $C_{16}H_{36}O_4Ti$, 1,1,2,2-四氯乙烷, 苯酚: 上海麦克林股份有限公司。

1.2 设备及仪器

聚合反应釜: 5 L, 扬州普利特化工技术有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nexus-670型, 美国 Nicolet 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q-2000型, 美国 TA 公司;

乌氏黏度计: 南京舜玛仪器设备有限公司;

核磁共振波谱仪: Avance 400型, 瑞士 Bruker 股份有限公司;

X射线衍射(XRD)分析仪: 德国 Bruker 股份有限公司;

高阻测试仪: 6517型, 美国 Keithley 仪器公司。

1.3 试样制备

以FDCA, PTA, EG为原料, $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 为催化剂,在聚合反应釜中采用原位聚合法制备了不同配比的抗静电功能母粒。其中PTA/FDCA的物质的量比分别为10/0.9/1.7/3.5/5.3/7.0/10;EG用量为FDCA与PTA总物质的量的150%; $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 用量为FDCA与PTA总物质的量的0.1%。

酯化阶段: 控制反应釜内温度为210~250℃,压力为0.30~0.40 MPa,当出水量达到理论出水量的98%时开始泄压,待泄压结束后,进入缩聚反应阶段。

缩聚阶段: 控制反应釜内温度为260~280℃,真空度20~60 Pa,缩聚过程持续3~4 h后,氮气破真空并出料。将共聚酯母粒在100℃下真空干燥3 h后,升温至120℃继续真空干燥6 h,备用。所制备的试样中,PTA与FDCA物质的量取10/0.9/1.7/3.5/5.3/7.0/10时,相应制得的母粒分别标记为PET, PEFT0.1, PEFT0.3, PEFT0.5, PEFT0.7, PEF。

1.4 分析测试

FTIR分析: 使用衰减全反射法进行测试,波数设置范围为450~4000 cm^{-1} ,设置扫描次数32次,分辨率8 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱(^1H -NMR)分析: 将10 mg共聚酯粉末融入0.5 mL氘代三氟乙酸溶剂中,待完全溶解后进行测试。

特性黏度: 使用规格为0.8 mm的乌氏黏度计,溶剂选用苯酚与四氯乙烷质量比为1:1的混合溶液,配制溶液质量浓度为5 mg/mL,将乌氏黏度计固定于 $25 \pm 0.1^\circ C$ 的恒温水槽中测定共聚酯的特性黏数。

XRD测试: 将真空干燥后的共聚酯粉末压片制样,采用 CuK_α 射线,扫描范围 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $7^\circ/min$,对共聚酯的结晶性能进行测试。

DSC分析: 将样品从30℃升温至300℃,升温速率为15℃/min, N_2 流速60 mL/min,降温至室温后再进行二次升温。

热重(TG)分析: 将样品放入待测坩埚中,从30℃升温至600℃,升温速率为15℃/min, N_2 流速60 mL/min。

表面电阻率测试: 按照EOS/ESD—S11.11—1993,将样品热压成130 mm×100 mm×4 mm的

长方形片材后,使用高阻测试仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 化学结构及其组分分析

(1) FTIR 分析。

图1为经提纯后产物 PEF 的 FTIR 谱图。图中, 3557 cm^{-1} 处为分子链末端的羟基伸缩振动峰; 2965 cm^{-1} 和 2786 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰; 1743 cm^{-1} 处为酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰; 1265 cm^{-1} 和 1126 cm^{-1} 处为 $-\text{COOC}-$ 中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; $1581, 1510, 1452, 740 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处为呋喃环的特征峰; 1218 cm^{-1} 处为呋喃环上 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 伸缩振动峰。说明合成出了目标产物。

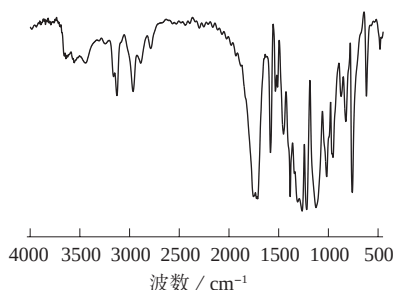
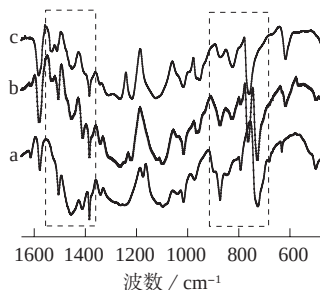


图1 PEF 的 FTIR 谱图

对比 PET 的红外谱图,发现 PEF 和 PET 的谱图区别主要是在 $700 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 范围,图2是 PET, PEF 和 PEFT 的部分 FTIR 谱图对比。从图2可以看出,在 $1400 \sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 和 $750 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围, PET 谱图中只存在有苯环的特征峰, PEF 谱图中只存在有呋喃五元环的特征峰,而 PEFT0.5 的谱图上,苯环的特征峰与呋喃环的特征峰同时存在。这表明所得产物与预期结构比较吻合。

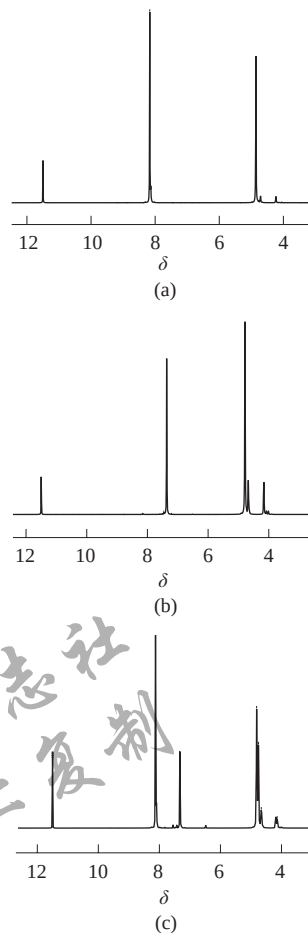


a—PET ; b—PEFT0.5 ; c—PEF

图2 PET, PEFT0.5, PEF 的 FTIR 谱图

(2) $^1\text{H-NMR}$ 分析。

图3为不同配比 PEFT 共聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。从图3可看出,3种产物都具有几组相同的峰, $\delta=11.50$ 处的峰归为溶剂氘代三氟乙酸的 H; $\delta=8.13$ 处的峰为苯环上的 H; $\delta=7.37$ 处的峰为呋喃环上的



a—PET ; b—PEFT0.5 ; c—PEF

图3 PET, PEFT0.5, PEF 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

H; $\delta=4.76$ 处的峰为 $-\text{OCH}_2-$ 的质子; $\delta=4.18$ 处的峰属于末端与羟基相连的亚甲基上的 H。不同的是, PET 在 $\delta=8.17$ 处存在苯环上的 H 质子峰,没有显示出呋喃环上的 H 质子峰; PEF 在 $\delta=7.37$ 处存在呋喃环上的 H 质子峰,而没有显示出苯环上的 H 质子峰; PEFT0.5 在 $\delta=8.13$ 和 $\delta=7.34$ 处分别显示出苯环上的 H 质子峰和呋喃环上的 H 质子峰。以上结果表明,所得产物与预期结构相同。

表1示出根据 $^1\text{H-NMR}$ 测试结果计算的 PET 和 PEF 含量及共聚酯的物理性能。由表1可看出, PET 和 PEF 含量与理论值相差不大。随着 FDCA

表1 不同配比 PEFT 共聚酯的物理性能

样品	PET 含量 / %	PEF 含量 / %	特性黏度 / (dL · g ⁻¹)	分子量 / (× 10 ⁴)	产品外观
PET	100	0	1.062	3.05	透明
PEFT0.1	89	10	0.801	2.28	浅棕色
PEFT0.3	70.3	29.7	0.647	1.76	棕色
PEFT0.5	51	49	0.641	1.63	深棕色
PEFT0.7	28.6	71.4	0.639	1.58	深棕色
PEF	0	100	0.324	1.22	深棕色

添加比例的增加,合成的共聚酯的特性黏度及分子量逐渐降低。由于 FDCA 为淡黄色粉末, FDCA 添加比例增加,使得共聚酯的颜色逐渐加深。

2.2 PEFT 聚酯的常规性能

(1) TG 分析。

图 4 为 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯在 N_2 保护下的 TG 曲线。表 2 示出相关起始热分解温度 (T_d) 和 600℃ 残炭率。由表 2 可知, PEFT 系列共聚酯的起始分解温度在 330~380℃, 虽相对 PET 的起始分解温度 395℃ 有所下降, 但仍具有良好的热稳定性。起始分解温度下降, 这是由于苯环为中心对称的共轭闭环环, 性质非常稳定; 而呋喃环是含氧五元杂环, 稳定性不如苯环, 电负性却大于苯环, 在醚键作用下会形成分子间氢键。破坏分子间氢键所需能量远小于破坏苯环所需的能量, 因此随着 FDCA 配比的增加, PEFT 共聚酯的热性能不如 PET, 起始热分解温度逐渐降低。由表 2 还可看出, PEFT 共聚酯残炭率相对稳定, 这是由于 PEF 与 PET 具有相似的化学结构, 链段中的亚甲基含量相同。

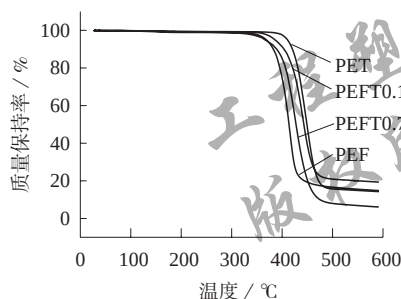


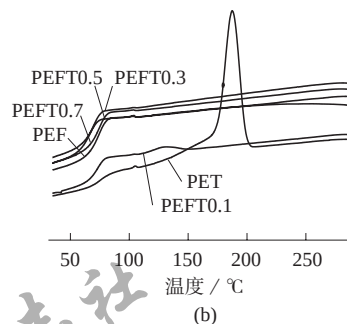
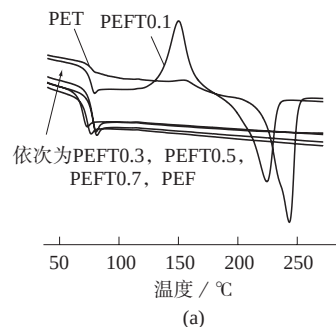
图 4 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 TG 曲线

表 2 不同配比 PEFT 共聚酯的热性能数据

样品	$T_d / ^\circ\text{C}$	残炭率 / %
PET	395.8	14.4
PEFT0.1	376.1	14.0
PEFT0.3	351.3	17.7
PEFT0.5	337.0	24.1
PEFT0.7	332.6	6.1
PEF	330.3	14.8

(2) DSC 分析。

图 5 为 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 DSC 二次升温曲线及降温曲线, 表 3 列出相关玻璃化转变温度 (T_g)、冷结晶温度 (T_c) 及熔点温度 (T_m)。图 5 显示 PEFT 共聚酯均只有一个玻璃化转变峰, 说明该方法制备的共聚酯结构稳定, 没有掺杂单一 PET 或 PEF 等未嵌段的聚合物。随着 FDCA 配比的增加, PEFT 共聚酯的 T_g 先降低后升高, 当共聚酯中 FDCA 配比超过 10% 后, PEFT 共聚酯没有冷结晶



a—升温曲线; b—降温曲线

图 5 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 DSC 二次升温及降温曲线

表 3 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 DSC 数据结果 $^\circ\text{C}$

样品	T_g	T_c	T_m
PET	79.9	188.4	246.8
PEFT0.1	79.6	151.1	225.7
PEFT0.3	77.2		
PEFT0.5	73.3		
PEFT0.7	81.9		
PEF	82.0		

峰及熔点温度。这是因为苯环的稳定性要强于五元环的呋喃环, 而且呋喃五元环上的两个羧基具有一定的角度, 呋喃五元环无法自由旋转, 使得 PEFT 共聚酯结晶能力变差, 甚至没有冷结晶峰和熔点峰。

(3) XRD 分析。

在 DSC 升温结晶实验中, PEFT 共聚酯中 FDCA 组分超过 10% 后, 共聚酯没有熔点及结晶峰, 故通过 XRD 测试进一步研究共聚酯结晶情况。图 6 为 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 XRD 谱图。图 6

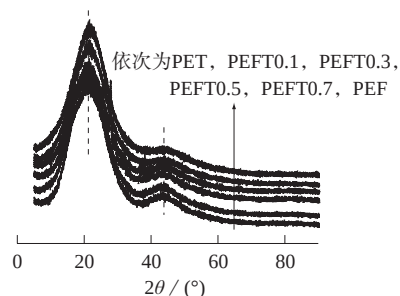


图 6 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的 XRD 图谱

显示,不同配比 PEFT 共聚酯在 $2\theta=22.4^\circ$ 处有明显衍射峰,在 $2\theta=43.8^\circ$ 附近有较弱衍射峰,说明所制备 PEFT 共聚酯均具有相似的结构,符合同一系列不同配比的预期结构。在 22.4° 处,从 PET 到 PEF,衍射峰的宽度逐渐变窄,意味着随着 FDCA 的比例增加,PEFT 共聚酯的结晶速率在逐渐加快,结晶度逐渐升高。

2.3 PEFT 聚酯抗静电性能

表 4 示出 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的表面电阻率,相对湿度为 64.5%,环境温度 26.5°C 。从表 4 可以看出,不同配比 PEFT 共聚酯的表面电阻率为 $10^9 \sim 10^{11} \Omega$,较常规 PET 的表面电阻率 $10^{14} \sim 10^{16} \Omega$ 降低了五个数量级。一方面,呋喃环上的醚氧键携带孤对电子,因此具有接受质子的能力,可以通过内部质子的传递实现静电耗散效果。另一方面,呋喃环上的醚氧键与空气中的水分子可形成氢键,使得共聚酯表面形成一层水膜,可加速表面电荷的散逸速率,使得共聚酯的抗静电性能进一步提高。

表 4 PET, PEF 及 PEFT 共聚酯的表面电阻率 Ω

样品	第一次测量	第二次测量
PET	3.75×10^{14}	4.13×10^{14}
PEFT0.1	7.66×10^{11}	6.74×10^{11}
PEFT0.3	1.68×10^{11}	2.67×10^{11}
PEFT0.5	1.48×10^{10}	6.84×10^{10}
PEFT0.7	7.87×10^{10}	7.52×10^{10}
PEF	2.79×10^9	2.14×10^9

为了测试 PEFT 共聚酯的抗静电功能的稳定性,尝试从耐久时间测试和沸水处理两个方面进行研究。

根据上述结构与热性能分析,选取较为稳定的 PEFT0.1 共聚酯进行静电性能耐久测试。将待测样品放置到真空干燥箱中恒温保存,从 2018 年 8 月 19 日起,隔一段时间对其表面电阻率进行测试,结果见表 5。通过表 5 可以看出,经过一段时间后,PEFT0.1 共聚酯的表面电阻率依然保持在 $6.0 \times 10^{11} \sim 9.0 \times 10^{11} \Omega$,没有发生大的改变,表明 PEFT 共聚酯具有良好的静电功能耐久性。

表 5 PEFT0.1 共聚酯抗静电功能耐久时间测试

时间/d	湿度/%	温度/ $^\circ\text{C}$	第一次测量电阻率/ $(\times 10^{11} \Omega)$	第二次测量电阻率/ $(\times 10^{11} \Omega)$
0	64.5	26.5	7.66	6.74
17	64.8	26.7	7.84	7.75
38	64.4	26.1	7.74	7.08
66	64.5	26.8	8.13	7.46
93	65.1	26.5	7.73	7.48
131	64.2	25.9	7.81	7.94

选取较为稳定的 PEFT0.1 共聚酯进行抗静电功能耐热性测试。将 5 份相同质量的 PEFT0.1 共聚酯放入加热锅中煮沸,选取五个时间段分别拿出一份,对共聚酯表面电阻率进行测试,结果见表 6。从表 6 可以看出,共聚酯在 100°C 的沸水中 10, 20, 40, 60, 120 min 后,其表面电阻率较未处理之前没有发生明显变化,表明 PEFT 共聚酯具有良好的抗静电功能耐热性。

表 6 PEFT0.1 共聚酯抗静电功能耐热性测试

煮沸时间/min	湿度/%	温度/ $^\circ\text{C}$	第一次测量电阻率/ $(\times 10^{11} \Omega)$	第二次测量电阻率/ $(\times 10^{11} \Omega)$
10	64.7	26.6	7.74	7.28
20	65.2	26.8	7.68	7.53
40	64.7	26.5	7.92	7.87
120	65.1	26.7	7.85	8.14
240	64.9	26.8	8.36	8.53

3 结论

以 PTA, FDCA 和 EG 为原料,采用原位聚合成功制备了一系列不同配比 PEFT 共聚酯。随着 FDCA 配比的增加,PEFT 共聚酯的 T_g 先降低后升高,当共聚酯中 FDCA 配比超过 10% 后,PEFT 共聚酯没有冷结晶峰及熔点温度。PEFT 系列共聚酯的起始分解温度在 $330 \sim 380^\circ\text{C}$,与制备的 PET 起始分解温度 395°C 相差不大,具有良好的热稳定性。通过对 PEFT 系列共聚酯的表面电阻率测试,发现随着 FDCA 配比的增加,共聚酯的表面电阻率由 $10^{14} \Omega$ 降低至 $10^9 \Omega$ 数量级,同时具有良好的抗静电功能耐久性和耐热性。

参考文献

- [1] Kobayashi T, Wood B A, Takemura A, et al. Antistatic performance and morphological observation of ternary blends of poly(ethylene terephthalate), poly(ether ester-amide), and naneutralized poly(ethylene-co-methacrylic acid) copolymers[J]. Journal of Electrostatics, 2006, 64:377.
- [2] 唐勇,朱莉伟,邢杨,等.生物质化学转化产品谱系及研究进展[J]. 化工时刊, 2011, 25(6):49-55.
Tang Yong, Zhu Liwei, Xing Yang, et al. Chemical conversion in biorefinery: Production genealogy, recent achievements and perspectives[J]. Chemical Industry Times, 2011, 25(6):49-55.
- [3] Nikolau B J, Perera M A D N, Brachova L, et al. Platform biochemicals for a biorenewable chemical industry[J]. The Plant Journal, 2008, 54(4):536-545.
- [4] Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A, et al. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose[J]. Science, 2006, 312:1933-1937.
- [5] Christensen C H, Rass-Hansen J, Marsden C C, et al. The renewable chemicals industry[J]. Chem Sus Chem, 2008, 1(4):283-

- 289.
- [6] Gandini A. Polymers from renewable resources:A challenge for the future of macromolecular materials[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24):9 491–9 504.
- [7] Monica G, Alessandro G, Armando J, et al. Synthesis and characterization of poly(2,5-furan dicarboxylate) based on a variety of diols[J]. *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 2011, 49(17):3 759–3 768.
- [8] Gandini A, Silvester A J D, Neto C P, et al. The furan counterpart of poly(ethylene terephthalate):An alternative material based on renewable resources[J]. *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 2009, 47(1):295–298.
- [9] Ma J, Pang Y, Wang M, et al. The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8):3 457–3 461.
- [10] Ma J, Yu X, Xu J, et al. Synthesis and crystallinity of poly(butylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *Polymer*, 2012, 53:4 145–4 151.
- [11] Jiang M, Liu Q, Zhang Q, et al. A series of furan-aromatic polyesters synthesized via direct esterification method based on renewable resources[J]. *Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry*, 2012, 50(5):1 026–1 036.
- [12] 刘茜,姜敏,周光远,等. 直接酯化法合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二酯[J]. *应用化学*, 2012, 29(7):751–756.
- Liu Qian, Jiang Min, Zhou Guangyuan, et al. Synthesis of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) via direct esterification method[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2012, 29(7):751–756.
- [13] Zhu J, Cai J, Xie W, et al. Poly (butylene 2,5-furandicarboxylate), a biobased alternative to PBT:Synthesis, physical properties, and crystal structure[J]. *Macromolecules*, 2013, 46(3):796–804.
- [14] 蓝丹. 2,5-呋喃二甲酸基聚酯的制备与性能研究[D]. 无锡:江南大学, 2012.
- Lan Dan. Synthesis and properties of polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid[D]. Wuxi:Jiangnan University, 2012.
- [15] 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):1 092–1 098.
- Jiang Min, Lu Tingting, Jiang Guowei, et al. Synthesis and characteratation of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2013(8):1 092–1 098.
- [16] 芦婷婷, 姜敏, 张强, 等. 运用 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 研究聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯 (PEFT) 的序列结构[J]. *分析化学*, 2014(8):1 117–1 123.
- Lu Tingting, Jiang Min, Zhang Qiang, et al. Sequence structures of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2,5-furandicarboxylate) via $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2014(8):1 117–1 123.
- [17] 芦婷婷. 聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸共聚酯的研究[D]. 长春:长春工业大学, 2014.
- Lu Tingting. The study on copolyesters of poly(terephthalate-co-2,5-furandicarboxylate)[D]. Changchun:Changchun University of Technology, 2014.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2018 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 19 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2004~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 400 元/套。

2. 2000~2018 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2018 年 19 本《论文集》的全部内容外,还包括约 3 700 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款地址:山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购:<http://www.epa1973.com>