

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.018

PEFT 等温结晶动力学及多重熔融行为

王智军^{1,2}, 王静刚², 庞永艳², 朱锦², 郑文革²

(1. 江西理工大学材料冶金化学学部, 江西赣州 341000; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201)

摘要: 为探究共聚单元 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 对聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯 (PEFT) 的等温结晶动力学和多重熔融行为的影响, 首先, 利用差示扫描量热 (DSC) 仪研究聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和 PEFT 在固定降温 and 升温速率下的熔融结晶和冷结晶行为。其次, 研究 PET 和 PEFT 在不同结晶温度下的等温熔融结晶和冷结晶动力学, 采用 Avrami 方程和 Arrhenius 方程计算相应的动力学参数。最后, 研究 PET 和 PEFT 熔融结晶后的多重熔融行为, 计算平衡熔点。结果表明, FDCA 共聚单元破坏了 PET 分子链的对称性和规整性, 降低了 PEFT 的结晶温度和熔融温度; FDCA 共聚单元含量和结晶温度是影响 PEFT 等温熔融结晶和冷结晶动力学的两大重要因素; PET 和 PEFT 在熔融结晶后的多重熔融行为对结晶温度具有明显的依赖性, 且平衡熔点随着共聚酯中 FDCA 含量的增加而减小。

关键词: 聚对苯二甲酸-2,5-呋喃二甲酸乙二醇共聚酯; 等温结晶动力学; 熔融结晶和冷结晶; 多重熔融行为; 聚对苯二甲酸乙二醇酯

中图分类号: TQ323.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2022)07-0110-07

Isothermal Crystallization Kinetics and Multiple Melting Behavior of PEFT

Wang Zhijun^{1,2}, Wang Jinggang², Pang Yongyan², Zhu Jin², Zheng Wenge²

(1. Faculty of Material Metallurgical and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: The effect of 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) copolymerization unit on isothermal crystallization kinetics and multiple melting behavior of poly(ethylene terephthalate-co-2,5-furandicarboxylate) copolyesters (PEFT) was studied. First, the melt crystallization and cold crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and PEFT were studied at a fixed cooling and heating rate with differential scanning calorimetry (DSC). Second, the melt crystallization and cold crystallization kinetics of PET and PEFT isothermally crystallized at different crystallization temperatures were studied, and the corresponding kinetic parameters were calculated with the Avrami equation and the Arrhenius equation. Finally, the multiple melting behavior of PET and PEFT after melt crystallization was studied, and the equilibrium melting temperature was also calculated. The results show that the FDCA copolymerization unit destroys the symmetry and regularity of PET molecular chains and decreases crystallization temperature and melting temperature of PEFT. The content of FDCA copolymerization unit and crystallization temperature are two important factors influencing the isothermal melt crystallization and cold crystallization kinetics of PEFT. The multiple melting behavior of PET and PEFT after melt crystallization depends closely on crystallization temperature, and the equilibrium melting temperature decreases with the FDCA content increase in PEFT.

Keywords: poly(ethylene terephthalate-co-2,5-furandicarboxylate) copolyesters; isothermal crystallization kinetics; melt crystallization and cold crystallization; multiple melting behavior; poly(ethylene terephthalate)

基金项目: 宁波市科技创新 2025 重大专项 (2018B10013), 浙江省重点研发计划项目 (2021C01005)

通信作者: 庞永艳, 博士, 研究员, 主要从事聚合物发泡、加工及结构-性能关系研究

收稿日期: 2022-04-13

引用格式: 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, 127.

Wang Zhijun, Wang Jinggang, Pang Yongyan, et al. Isothermal crystallization kinetics and multiple melting behavior of PEFT[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(7):110-116, 127.

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是一种以对苯二甲酸 (PTA) 与乙二醇 (EG) 为单体通过缩聚反应制备成的半结晶性芳香族聚酯^[1-2]。PET 分子链对称性和规整性好,并且存在刚性的苯环,因此具有优异的力学性能、热稳定性、耐磨耐候性和阻隔性,被广泛应用于纤维、薄膜、工程塑料、聚酯瓶等领域^[1-4]。

近年来,随着石化资源日益枯竭,全球能源形势日益严峻,合理开发和利用可再生资源来代替石化资源,对实现化学工业和能源产业的可持续性发展具有重要意义^[4-5]。PET 的原料之一 PTA 是一种传统石油化工产品,属于不可再生的石油基单体。目前,2,5- 呋喃二甲酸 (FDCA) 被认为是最有望代替 PTA 的一种生物基单体,具有广阔的市场发展前景,备受学术界和产业界关注^[5-7]。一方面,FDCA 和 PTA 具有相似的化学结构,都属于环状芳香共轭体系^[6-8]。另一方面,FDCA 可以从植物提取出的半乳糖或果糖制备,原料来源相当广泛^[5]。以 FDCA 为单体制备的聚 2,5- 呋喃二甲酸乙二醇酯 (PEF) 具有与 PET 相媲美的力学性能和热性能,且气体阻隔性更优异^[6-8],因此备受青睐。但考虑到目前 PEF 价格昂贵,因此使用聚对苯二甲酸-2,5- 呋喃二甲酸乙二醇共聚酯 (PEFT),实现部分生物基替代,在当前更具有实际可行性^[9-12]。

当结晶性聚合物的单体与第三单体发生共聚时,分子链的对称性和规整性会受到影响,共聚物的结晶能力和结晶速率也会发生变化^[9-12]。研究共聚物的结晶动力学将有助于理解共聚单体的结构、共聚物的组成、共聚物分子链的对称性和规整性等对共聚物结晶能力的影响,从而更好地控制结晶过程,并为成型加工提供理论依据。等温结晶是指聚合物在恒定温度下的结晶过程,是表征聚合物结晶行为常用的实验方法,等温结晶动力学常用 Avrami 方程来描述。

PEFT 作为一种半结晶聚合物,结晶过程和晶体结构都会显著影响其物理、化学性质及力学性能。然而目前关于 PEFT 的研究基本集中在 PEFT 的合成、结构表征、力学性能和热稳定性等方面^[9-12],尚缺乏关于 PEFT 等温结晶行为的系统研究。笔者通过差示扫描量热仪研究了 PET 和 PEFT 等温熔融结晶和冷结晶动力学以及多重熔融行为,探究了第三单体 FDCA 的引入对 PEFT 结晶行为和熔融行为的影响,阐明了分子结构和结晶条件对 PEFT 结晶的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET 和 PEFT 是以对苯二甲酸二甲酯 (DMT), 2,5- 呋喃二甲酸二甲酯 (DMFD) 和乙二醇 (EG) 为原料,以三氧化二锑 (Sb_2O_3) 为催化剂,在 N_2 保护下,通过两步熔融缩聚法 (酯交换和熔融缩聚) 制备。共聚单体 DMFD 和 DMT 的物质的量之比为 0 : 100, 5 : 95, 10 : 90 时,所制备的样品分别命名为 PET, PEFT 5%, PEFT 10%。所使用的 PET 和 PEFT 由中国科学院宁波材料技术与工程研究所提供。PEFT 的结构式见图 1,具体合成方式和步骤见参考文献^[12]。

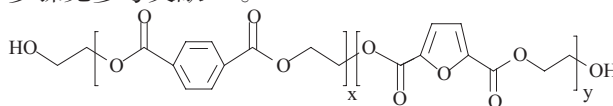


图 1 PEFT 的结构式

1.2 主要仪器与设备

差示扫描量热 (DSC) 仪: TGA/DSC1 型,瑞士梅特勒公司;

平板硫化仪: XLB50-D 型,湖州双力自动化科技装备有限公司;

电热鼓风干燥箱: DHG-9070 型,上海一恒科学仪器公司。

1.3 淬冷样品制备

首先,将 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 放置在 80℃ 的电热鼓风干燥箱中干燥 12 h,彻底去除水分。然后,将样品放入模具中,置于 290℃,10 MPa 的平板硫化仪上热压 5 min 得到熔融状态的预制品。最后,将预制品连同模具迅速置于冰水中冷却,得到几乎呈非晶态的淬冷样品。

1.4 性能测试与表征

(1) 熔融结晶和冷结晶行为。

使用 DSC 表征 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的熔融结晶和冷结晶行为,分别取干燥后的样品 (5 ~ 10 mg) 置于 DSC 铝制坩埚中。首先,样品以 10℃/min 的升温速率从 30℃ 加热至 300℃,保持 5 min 消除热历史;然后,样品以 10℃/min 的降温速率从 300℃ 降温至 30℃,记录一次降温曲线;最后,样品以 10℃/min 的升温速率从 30℃ 再次加热至 300℃,记录二次升温曲线。所有测试均在 N_2 氛围保护下进行。

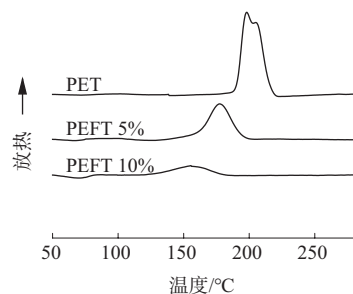
(2) 等温熔融结晶和冷结晶动力学及多重熔融行为。

首先,将 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 分别从 30℃ 加热至 300℃,保持 5 min 消除热历史;然后,样品以 100℃/min 的降温速率从 300℃ 快速降温至不同的结晶温度,等温结晶 60 min,保证样品在设定温度下能够完成结晶,记录样品在不同温度下的等温熔融结晶曲线;最后,将样品以 10℃/min 的升温速率加热至 300℃,记录样品熔融结晶完成后的 DSC 升温曲线。与此相对应,取经平板硫化仪熔融后淬冷的样品,以 100℃/min 的升温速率将样品直接从 30℃ 快速升温至不同的结晶温度,等温结晶 60 min,记录样品在不同温度下等温冷结晶曲线。

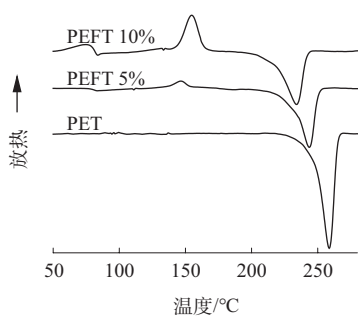
2 结果与讨论

2.1 PEFT 熔融结晶和冷结晶行为

图 2a 和图 2b 分别是一次降温曲线和二次升温曲线。由图 2a 可以看出, PET 在 197.7℃ 时存在明显的熔融结晶峰,熔融结晶焓为 53.3 J/g。与 PET 相比, PEFT 的结晶温度更低,结晶焓也更小,这说明了 FDCA 共聚单元抑制了 PEFT 熔融结晶^[9-12]。



(a)



(b)

a——一次降温曲线; b——二次升温曲线

图2 样品的 DSC 曲线

从图 2b 可以看出, PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的熔融温度分别为 259.3, 244.0℃ 和 234.3℃, 随着 FDCA 共聚单元含量增加, 熔融温度降低, 熔融焓也逐渐变小。值得注意的是, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在加热过程中出现冷结晶峰, 冷结晶峰的形成是由于分子链的运动能力比较差, 在降温过

程中来不及结晶, 而在后续加热过程中, 分子链可以重新排列, 表现出结晶行为^[6,9,12]。一方面, PEFT 10% 的冷结晶温度比 PEFT 5% 的冷结晶温度高, 分子链只能在更高温度下才能排列入晶格形成晶体, 说明 PEFT 10% 链段运动能力更弱。另一方面, PEFT 10% 的冷结晶焓为 24.6 J/g, 远大于 PEFT 5% 的冷结晶焓 (4.8 J/g), 这主要因为当共聚单体含量较高时, PEFT 的熔融结晶能力更弱, 而冷结晶变得更为显著。根据文献^[7-8]报道, FDCA 的两个羧基之间的角度为 129.4°, FDCA 的引入破坏了 PET 分子链的对称性和规整性; 同时 FDCA 正负电荷中心不重合而存在永久偶极矩, 增加了分子链间的作用力, 降低了分子链的运动能力^[7-10]。

2.2 PEFT 等温熔融结晶和冷结晶动力学

(1) PEFT 等温熔融结晶和冷结晶行为。

为了进一步研究了 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的熔融结晶和冷结晶行为, 根据一定温度下结晶热焓随时间的变化^[13-14], 计算相对结晶度 (X_t), 可以得到各个样品在不同温度下的相对结晶度随时间变化曲线, 如图 3、图 4 所示。

从图 3、图 4 可以得到几条结论: 第一, 三组样品在不同结晶温度下, X_t 随时间的变化均呈现“S”型, 说明等温结晶过程包括结晶诱导期、结晶中期和结晶后期三个阶段^[13]。第二, 对于等温熔融结晶 (图 3a ~ 图 3c), 随着结晶温度提高, X_t 随时间变化曲线逐渐变宽, 曲线斜率不断减小, 说明熔融结晶速率随着温度的提高逐渐降低。第三, 对于等温冷结晶 (图 4a ~ 图 4c), 随着结晶温度提高, 曲线斜率逐渐增大, 说明冷结晶速率不断增大。第四, 在相同温度下, 无论是熔融结晶还是冷结晶, 共聚单元 FDCA 的引入都会延长结晶完成时间, 降低结晶速率。第五, 随着 PEFT 中 FDCA 含量增加, 熔融结晶所需要的过冷度越大, 即所需要的结晶温度越低; 基于相同的原因, 冷结晶的发生则需要更高的结晶温度。

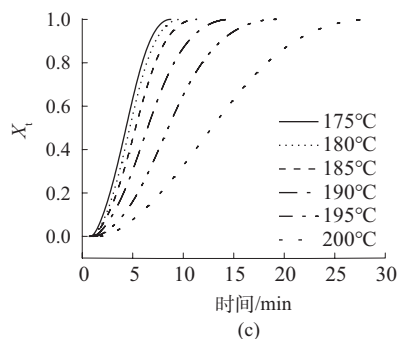
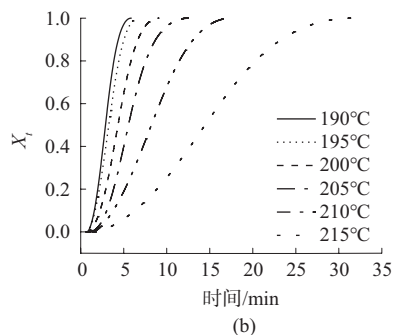
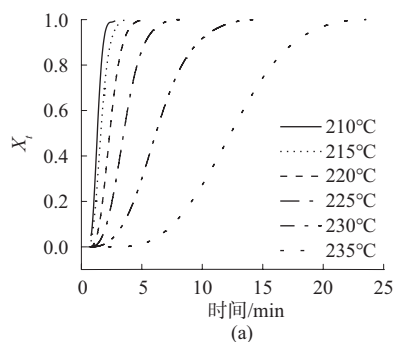
(2) PEFT 等温熔融结晶和冷结晶动力学。

Avrami 方程^[13-18]常用于分析等温结晶动力学, 笔者在研究 PEFT 的熔融结晶和冷结晶的相对结晶度随时间变化基础上, 进一步采用 Avrami 方程研究结晶动力学, 其形式如式 (1) 所示。

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n) \quad (1)$$

式中: K ——结晶速率常数;

n ——Avrami 指数, 与晶体成核机制和生长方式有关。



a—PET; b—PEFT 5%; c—PEFT 10%

图3 样品在不同结晶温度下相对结晶度(熔融结晶)

随时间的变化曲线

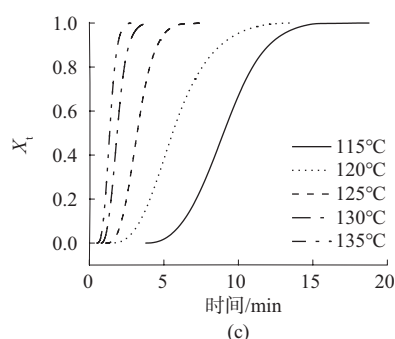
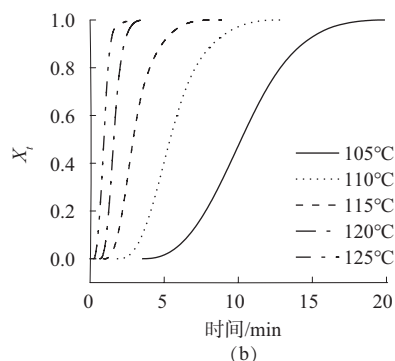
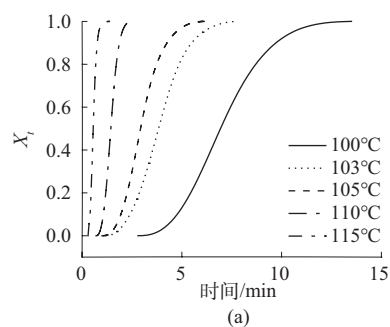
将式(1)等号两边分别取对数得到式(2)。

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K + n \log t \quad (2)$$

半结晶时间 $t_{1/2}$, 为 X_t 达到 50% 时所需要的时间^[14-20], 根据式(3)计算:

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

通过式(2)进行拟合可得到 Avrami 指数和结晶速率常数, 进一步根据式 3 可计算得出 $t_{1/2}$ 。PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在不同温度下等温熔融结晶和冷结晶的 n 如图 5a 所示。可以看出, PET 等温熔融结晶的 n 约为 3~4, 一般认为 PET 的结晶方式是晶体在三维方向生长形成球晶^[14-16]。与 PET 相比, PEFT 熔融结晶的 n 值减小, 约为 2~3, 说明 FDCA 的引入对球晶成核和生长方式影响很大。对比熔融结晶和冷结晶的 n 值大小, 发现冷结晶的 n 值要大



a—PET; b—PEFT 5%; c—PEFT 10%

图4 样品在不同结晶温度下相对结晶度(冷结晶)

随时间的变化曲线

于熔融结晶的 n 值。Liu 等^[17] 和 Sorrentino 等^[15] 对比了聚醚醚酮(PEEK)和扩链 PET 熔融结晶和冷结晶的 n 值大小, 发现冷结晶的 n 大于熔融结晶的 n , 认为冷结晶过程更为复杂。

PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在不同温度下等温熔融结晶和冷结晶的 $t_{1/2}$ 如图 5b 所示, $t_{1/2}$ 可用来描述聚合物结晶速率的快慢^[16-20]。从图 5b 可以看出, 对于熔融结晶, 随着结晶温度提高, $t_{1/2}$ 逐渐延长, 结晶速率逐渐降低; 而对于冷结晶, 随着结晶温度提高, 结晶速率不断增大。Descamps 等^[18] 认为 $t_{1/2}$ 随结晶温度的变化是由于热力学驱动力与分子链运动能力相互竞争的结果, 即晶核的生成速度和晶体的生长速度与结晶温度之间存在着不同的依赖性^[16-20]。

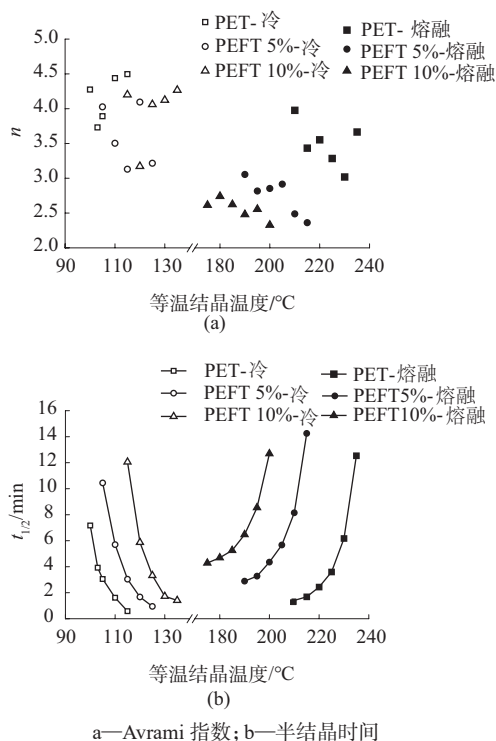


图5 样品在不同温度下等温熔融结晶和冷结晶的参数

此外, FDCA 含量对半结晶时间也存在显著的影响,无论是熔融结晶还是冷结晶, PEFT 的半结晶时间都要大于 PET 的半结晶时间,且 FDCA 含量越高,半结晶时间越长。Descamps 等^[18]和 Shyr 等^[19]在研究聚对苯二甲酸-异山梨醇乙二醇共聚酯 (PEIT) 和聚对苯二甲酸-1,3-丙二醇乙二醇共聚酯 (PETT) 的等温结晶动力学时,也发现共聚酯中异山梨醇和 1,3-丙二醇摩尔含量增加会导致共聚酯半结晶时间延长。综上所述, FDCA 含量和结晶温度是影响 PEFT 等温熔融和冷结晶动力学的两大重要因素。

(3) PEFT 等温结晶活化能。

根据方程 4 所示的 Arrhenius 方程^[14,16-19]可以计算 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在熔融结晶和冷结晶过程中的结晶活化能 (ΔE_a)。

$$K^{1/n} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT_c}\right) \quad (4)$$

式中: K ——结晶速率常数;

T_c ——结晶温度;

K_0 ——与温度无关的常数;

R ——气体常数。

对式 (4) 等号两边分别取对数可得到式 5。

$$\frac{1}{n} \ln K = \ln K_0 - \frac{\Delta E_a}{RT_c} \quad (5)$$

根据式 (5) 对 $(1/n)\ln K$ 与 $(1/T_c)$ 进行线性拟合,得到拟合曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出,对于

熔融结晶,拟合直线呈现正相关,结晶活化能为负值,说明样品由熔融状态转化为结晶状态会放出能量^[14,16-20]。PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在熔融结晶过程中的结晶活化能分别为 -178.1 , -120.0 , -75.8 kJ/mol。对于冷结晶,分子链在升温过程中需要吸收能量才可以运动并发生结晶,因此,冷结晶活化能为正值^[17,19]。PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 在冷结晶过程中的结晶活化能分别为 194.3 , 150.2 , 146.4 kJ/mol。结合结晶速率快慢和结晶活化能绝对值大小发现,当结晶速率越快时,拟合直线斜率绝对值越大,结晶活化能的绝对值越大。Zendehzaban 等^[16]研究不同分子量的 PET 的等温结晶动力学,发现分子量越小的 PET 结晶速率越快,所对应结晶活化能的绝对值也越大。与熔融结晶过程相比, PET 和 PEFT 在冷结晶过程中表现出更大的活化能绝对值。Henricks^[20]等报道过聚乳酸也存在类似的现象。

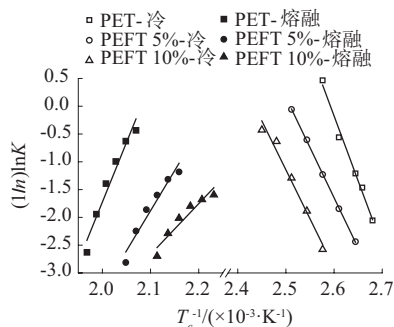


图6 样品在不同温度下等温熔融结晶和冷结晶的 $(1/n)\ln K$ 与 $(1/T_c)$ 的拟合曲线

2.3 PEFT 多重熔融行为

样品在不同温度下等温熔融结晶 60 min 后的 DSC 升温曲线如图 7 所示。根据熔点从低到高将熔融峰依次标记为 I, II 和 III。对于 PET 而言 (图 7a), 熔融峰 I 在 $T_c \leq 215^\circ\text{C}$ 时, 强度相对较小, 当 $T_c > 215^\circ\text{C}$ 时, 强度逐渐增大。熔融峰 I 是较大晶体的边界处形成的微晶熔融产生的, 与二次结晶过程中产生的晶体有关。熔融峰 II 是一次结晶过程中产生的晶体熔融形成的, 强度随着温度提高不断增强, 但在高温下其强度对温度的依赖性减弱。熔融峰 III 与样品在升温过程中的再结晶所形成的晶体有关, 其位置与结晶温度关系不大^[14,21-22]。

从图 7a 可以看出, 在 $T_c \leq 215^\circ\text{C}$ 时, PET 显示三重熔融峰, 而当 $T_c > 215^\circ\text{C}$, 熔融峰 III 完全消失, 仅显示两个熔融峰。Righetti 等^[21]发现当 $T_c \leq 215^\circ\text{C}$ 时, PET 分子链运动能力较弱, 链段缠

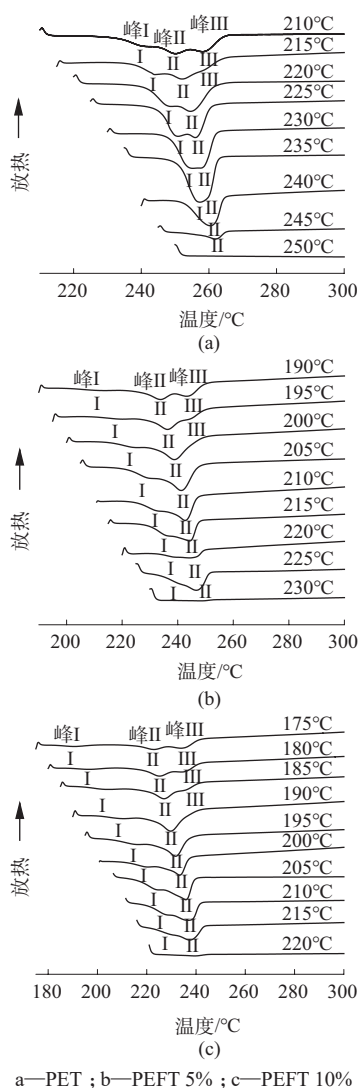


图7 样品在不同温度下等温熔融结晶 60 min 后的 DSC 升温曲线
 导致晶体结构趋于复杂,形成大量刚性无定型区;当 $T_c > 215^\circ\text{C}$ 时,分子链具有足够的运动能力,链段有序排列形成完善的晶体结构,刚性无定型区减少甚至消失。因此,他们认为晶片周围的刚性无定型区的减少或消失是决定 PET 的多重熔融行为在结晶温度为 215°C 发生转变的重要原因。

当 $T_c > 215^\circ\text{C}$ 时,随着结晶温度的提高,熔融峰 I 和 II 均向高温方向移动,且未观察到熔融峰 III。表明结晶温度提高,分子链有足够的能量规整排列成更大、更完善的晶体,且高温有利于在一次结晶过程中形成较完善的晶体,在后续升温过程中不会发生再结晶。当结晶温度进一步提高时,熔融峰 I 逐渐与熔融峰 II 融合,在温度为 240°C 时, PET 只存在一个熔融峰。当温度继续提高时,熔融峰面积逐渐减小甚至完全消失。这主要是因为,当结晶温

度设定在熔点附近时,链段运动过快难以成核,结晶速率降低至很小甚至为零,因此在加热过程中未出现熔融峰。

从图 7b 和图 7c 可以看出,一方面, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的多重熔融峰呈现出与 PET 类似的变化规律,且以一次结晶形成的熔融峰 II 为主;另一方面,二者的三重熔融峰对应的温度及熔融焓均比 PET 小,这是因为 PEFT 中存在刚性的呋喃环,导致分子链运动困难,难以规整排列,只有在更低的温度下才能发生结晶,且形成的晶体更不完善。

聚合物在不同结晶温度下会形成不同晶片厚度的晶体,平衡熔点 (T_m^0) 是指晶片厚度趋于无穷时聚合物的熔点。根据 Hoffman-Week 方程^[21-23] 熔融温度 (T_m) 与结晶温度 (T_c) 的关系见式 6。

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{1}{v}\right) + \frac{T_c}{v} \quad (6)$$

式中: v ——与结构有关的参数,聚合物一般为 2。

图 8 清晰展示了 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的三重熔融峰的 T_m 随 T_c 的变化,熔融峰 I 和 II 的

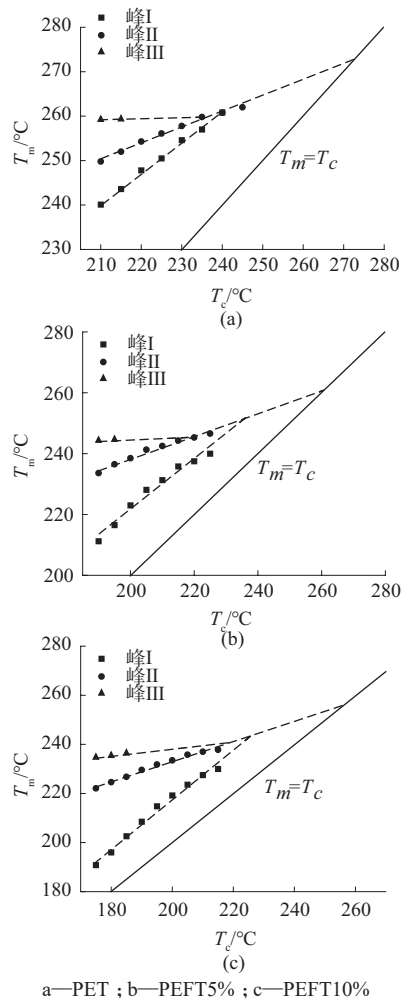


图8 样品的熔融温度随结晶温度的变化曲线

熔点随着结晶温度提高逐渐增大,而熔融峰 III 变化较小。将熔融峰 II 的熔点随结晶温度变化的拟合直线外推至与 $T_m = T_c$ 直线相交,即可得到 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的平衡熔点分别为 271.3, 260.4, 255.6 °C。可以看出, PEFT 的平衡熔点比 PET 的低,且随着 FDCA 含量增大而减小。

3 结论

通过研究 PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的等温熔融结晶和冷结晶行为及动力学,并进一步研究熔融结晶后的多重熔融行为,阐明了分子结构和结晶条件是影响聚合物结晶的两大重要因素。

(1) FDCA 的引入破坏了 PET 分子链的对称性和规整性,导致 PEFT 分子链的运动能力下降,熔融结晶变得困难,在后续升温过程中出现了冷结晶现象。PEFT 的熔融结晶和冷结晶行为与分子链中 FDCA 共聚单元的含量密切相关。

(2) 等温结晶动力学研究表明,随着 T_c 提高,样品的熔融结晶速率降低,而冷结晶速率增大;FDCA 的引入影响了晶体成核和生长方式、延长了 $t_{1/2}$ 、降低了结晶速率,同时也减小了结晶活化能的绝对值。

(3) 样品在熔融结晶后的升温过程中均出现了多重熔融现象,且多重熔融峰的位置和强度对结晶温度存在明显依赖性;PEFT 的平衡熔点随着 FDCA 含量增加而减小, PET, PEFT 5% 和 PEFT 10% 的平衡熔点分别为 271.3, 260.4, 255.6 °C。

参考文献

- [1] Gao Rui, Pan Haojie, Lian Jiazhang. Recent advances in the discovery, characterization, and engineering of poly(ethylene terephthalate)(PET) hydrolases[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2021, 150. DOI:10.1016/j.enzmictec.2021.109868.
- [2] Djouonkep L D W, Tamo A K, Doench I, et al. Synthesis of high performance thiophene-aromatic polyesters from bio-sourced organic acids and polysaccharide-derived diol: characterization and degradability studies[J]. *Molecules*, 2022, 27(1). DOI:10.3390/molecules27010325.
- [3] Girard M, Combeaud C, Billon N. Effects of annealing prior to stretching on strain induced crystallization of polyethylene terephthalate[J]. *Polymer*, 2021, 230. DOI:10.1016/j.polymer.2021.124078.
- [4] Webb H K, Arnott J, Crawford R J, et al. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)[J]. *Polymers*, 2013, 5:1–18.
- [5] Sousa A F, Vilela C, Fonseca A C, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2,5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6:5961–5983.

- [6] Papageorgiou G Z, Tsanakis 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(17):7946–7958.
- [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(4):1383–1391.
- [8] 王鹏, 黄威, 刘明巧, 等. 呋喃基聚酯的结构与性能关系研究进展[J]. *高分子通报*, 2017, 4:33–41.
Wang Peng, Huang Wei, Liu Mingqiao, et al. Advances in relationship between structure and properties of furan-based polymers[J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 4:33–41.
- [9] Wang Peng, Huang Wei, Zhang Yajie, et al. An evolved bio-based 2,5-furandicarboxylate copolyester fiber from poly(ethylene terephthalate)[J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58:320–329.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Sun Liyuan, Zhang Yajie, Wang Jinggang, 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(11). DOI:10.1002/app.47186.
- [13] 支景鹏, 田瑶珠, 秦军, 等. 聚丙烯/改性水滑石复合材料的等温结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(8):103–109.
Zhi Jingpeng, Tian Yaozhu, Qin Jun, et al. Isothermal crystallization kinetics of polypropylene/modified layered double hydroxides composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(8):103–109.
- [14] Wang Guoli, Chen Yinghong. Isothermal crystallization and spherulite morphology of poly(ethylene terephthalate)/Na⁺-MMT nanocomposites prepared through solid-state mechanochemical method[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 131(3):2611–2624.
- [15] Sorrentino L, Iannace S, Di Maio E, et al. Isothermal crystallization kinetics of chain-extended PET[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43:1996–1972.
- [16] Zendehzaban M, Shamsipur M. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate)s of different molecular weights[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2013, 10(1):77–84.

- membrane[J]. Sichuan Chemical Industry, 2015, 18(2):21–24.
- [14] 李栋. 聚四氟乙烯双向拉伸膜生化隔离防护服的研究[J]. 山东化工, 2015, 44(13):53–57.
- Li Dong. Research on biaxially oriented polytetrafluoroethylene film biochemical isolation protective clothing[J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(13):53–57.
- [15] 陈珊妹, 李敖琪. 双向拉伸 PTFE 微孔膜的制备及其孔性能[J]. 膜科学与技术, 2003, 23(2):19–22.
- Chen Shanmei, Li Aoqi. Preparation and pore performance of biaxial stretching PTFE microporous membranes[J]. Membrane Science and Technology, 2003, 23(2):19–22.
- [16] 蔡海锋. 制备聚四氟乙烯微孔膜的关键技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- Cai Haifeng. Study on key technologies of preparing polytetrafluoroethylene porous membrane[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2018.
- [17] 王新木, 刘宝林, 李德华, 等. 膨体聚四氟乙烯膜在牙种植体周围骨缺损中的应用[J]. 中国口腔颌面外科杂志, 2003, 1(1):28–30.
- Wang Xinmu, Liu Baolin, Li Dehua, et al. Clinical report on the guided bone regeneration technique used in peri-implants bone defects with e-PTFE membrane[J]. China Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, 2003, 1(1):28–30.
- [18] 何正兴. 国产聚四氟乙烯纤维的特性与应用[J]. 合成纤维, 2007, 36(4):16–18.
- He Zhengxing. Characteristics and applications of local made polytetrafluoroethylene fiber[J]. Synthetic Fiber in China, 2007, 36(4):16–18.
- [19] 罗衍慧, 邓新华, 孙元, 等. 功能化聚四氟乙烯微孔膜研究进展[J]. 中国塑料, 2009, 23(5):20–25.
- Luo Yanhui, Deng Xinhua, Sun Yuan, et al. Progress in functionalized PTFE porous membrane[J]. China Plastics, 2009, 23(5):20–25.
- [20] 周洋, 杨青芳, 张恒. 聚四氟乙烯微孔膜的改性进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(1):66–69, 75.
- Zhou Yang, Yang Qingfang, Zhang Heng. Modification progress of PTFE porous membranes[J]. Development and Application of Materials, 2011, 26(1):66–69, 75.
-
- (上接第 116 页)
- [17] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang, et al. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) (PEEK)[J]. European Polymer Journal, 1997, 33(9):1 405–1 414.
- [18] Descamps N, Fernandez F, Heijboer P, et al. Isothermal crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) copolymerized with various amounts of isosorbide[J]. Applied Sciences, 2020, 10(3). Doi:10.3390/app10031046.
- [19] Shyr T W, Tung C H, Cheng W S, et al. The crystallization rate and morphological structure of poly(ethylene/trimethylene terephthalate) copolyesters under isothermal melt-crystallization and cold-crystallization[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20(7). DOI:10.1007/s10965-013-0186-5.
- [20] 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(3):1 765–1 774.
- [21] Righetti M C, Laus M, Di Lorenzo M L. Rigid amorphous fraction and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)[J]. Colloid and Polymer Science, 2014, 292(6):1 365–1 374.
- [22] Kong Y, Hay J N. Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer, 2003, 44:623–633.
- [23] Zheng Kang, Yao Xiayin, Chen Lin, et al. Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)/attapulgit nanocomposites studied by step-scan DSC[J]. Journal of Macromolecular Science Part B:Physics, 2009, 48(2):318–328.