

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.001

双向拉伸PEFT薄膜的制备及性能

吴思瑶^{1,2}, 王绪², 周玉波², 刘小青¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315031; 2. 宁波长阳科技股份有限公司, 浙江宁波 315201)

摘要: 以生物基共聚酯聚2,5-呋喃二甲酸对苯二甲酸乙二醇(PEFT)为原料,采用挤出流延及双向拉伸的方法制备了共聚酯薄膜(BOPEFT)。通过对BOPEFT的结晶性能、光学性能、力学性能和水蒸气阻隔性能等进行表征,研究了2,5-呋喃二甲酸(FDCA)共聚单体和双向拉伸的拉伸比对薄膜性能的影响。差示扫描量热分析和动态热机械分析的结果表明,在双向拉伸过程中PEFT的分子链发生取向,形成了应变诱导结晶(SIC)。进一步提高双向拉伸的拉伸比,可以增大PEFT的结晶度。而共聚呋喃单元因具有高刚性会阻碍SIC行为,相同拉伸比下,BOPEFT薄膜的SIC结晶度低于双向拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(BOPET)。测色仪、透湿仪、电子万用拉伸机等测试结果表明,双向拉伸对于BOPEFT薄膜性能的提高起到了关键作用。随着拉伸比的增大,BOPEFT薄膜的透光率和拉伸强度逐渐提高,水蒸气透过率降低。与相同拉伸比的BOPET薄膜对比,BOPEFT薄膜的光学性能及力学性能也均有提升。基于BOPEFT薄膜的高透光率和水蒸气阻隔性,其在透明光学膜和生物基包装等领域具有潜在的应用前景。

关键词: 双向拉伸; 2,5-呋喃二甲酸; 共聚酯; 薄膜; 应变诱导结晶; 拉伸比

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0001-07

Preparation and Properties of Biaxially Oriented PEFT Film

Wu Siyao^{1,2}, Wang Xu², Zhou Yubo², Liu Xiaoqing¹

(1. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315031, China;

2. Ningbo Solartron Technology Co., Ltd., Ningbo 315201, China)

Abstract : The copolyester film (BOPEFT) was prepared by using extrusion casting and biaxial orientation process with biobased copolyester poly (ethylene 2, 5-furandicarboxylate-co-ethylene terephthalate)(PEFT) as raw materials. The effects of 2, 5-furandicarboxylic acid (FDCA) comonomer and the stretch ratio of biaxially oriented on the properties of the BOPEFT film were investigated by characterizing the crystallization, optical, mechanical and water vapor barrier properties. The results of differential scanning calorimeter and dynamic mechanical analysis indicate that the PEFT chains are oriented and strain-induced crystallization (SIC) occurs during the biaxial stretching process. The crystallinity increases with the stretch ratio. The rigidity of furan units disrupts the SIC processes and the crystallinity of BOPEFT is lower than that of BOPET at the same stretch ratio. The results of the spectrophotometer, the universal testing machine and the water vapor transmission rate permeation analyzers show that biaxial orientation plays an important role in improving the properties of BOPEFT film. It reveals that with the increase of the stretching ratio, the transmittance and tensile strength of BOPEFT gradually increase, while the water vapor transmission rate decreases. The optical and mechanical properties of the BOPEFT film compared to the BOPET film with the same stretch ratio are also improved. Based on the high transmittance and water vapor barrier performance of BOPEFT film, it exhibits the potential applications in transparent optical film and biobased packaging.

Keywords : biaxially oriented ; 2,5-furandicarboxylic acid ; copolyester ; film ; strain-induced crystallization ; stretch ratio

双向拉伸聚酯薄膜(BOPET)是以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)切片为主要原料,经熔融、挤出、铸片、双向拉伸、收卷、分切等工序制成的薄膜材料,因其具有高拉伸强度、高透光率、优良电气绝缘性能、尺

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFB3700300)

通信作者: 吴思瑶, 博士, 主要从事高性能高分子薄膜的开发与研究

收稿日期: 2023-05-28

引用格式: 吴思瑶, 王绪, 周玉波, 等. 双向拉伸PEFT薄膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 1-7.

Wu Siyao, Wang Xu, Zhou Yubo, et al. Preparation and properties of biaxially oriented PEFT film[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 1-7.

寸稳定性等特点,广泛应用于包装材料、绝缘材料、光学显示、光伏等领域,具有广阔的市场前景和经济效益^[1-3]。2022年,全球BOPET市场规模估值为151亿美元,并预计将以6.58%的复合年增长率增长,到2028年达到221亿美元。其中,中国是BOPET的主要生产国和消费国之一,占全球市场份额30%以上。PET由对苯二甲酸(TPA)和乙二醇(EG)通过缩聚反应制备,两种单体均来自于化石资源。近年来,化石资源日益短缺,其过量使用对环境造成的破坏加剧,使用可再生的生物基单体代替不可再生的石油基单体,对可持续发展和减少碳排放具有重要的意义^[4-5]。

2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的化学结构与TPA类似,均为刚性共轭环状结构,可由淀粉、纤维素等生物质材料反应制得,被认为是TPA的理想生物基替代品^[6]。将FDCA与EG缩聚可得到生物基聚2,5-呋喃二甲酸乙二酯(PEF),PEF在力学性能和热性能上与PET相当,且阻隔性能更佳,这为高强度、高阻隔性聚酯包装材料的开发提供了新的思路 and 方向^[7-9]。据报道,与PET相比,使用PEF可减少约40%~50%的不可再生能源使用,同时也可降低约50%的温室气体排放量^[10]。

但不对称的FDCA也使得PEF链刚性更大,存在结晶速率慢和韧性差等缺点,这也限制了PEF在实际加工应用中的发展^[11-12]。同时,尽管FDCA是从生物质资源制得,但多使用贵金属催化剂且副反应较多,导致其市场价高居不下,无法与TPA竞争,给PEF的大规模产业化带来挑战。因此,当下更具有可行性的策略是制备聚2,5-呋喃二甲酸对苯二甲酸乙二醇共聚酯(PEFT),通过共聚改性的方式既可调整PEF的性能使其兼顾强度和韧性,也可有效的降低原料成本^[13]。

目前,关于PEFT共聚酯的研究大多集中在合成、结构表征、结晶性能、阻隔性能等方面,且多限于非取向材料^[14-17]。但实际在包装和光学显示等应用中,薄膜通常是通过双向拉伸工艺制备的,由此带来的取向结晶与薄膜的力学、光学等性能息息相关。在这项工作中,笔者测试了PEFT共聚酯的流变性能,并设计了流延铸片及双向拉伸的工艺条件,制备了双向拉伸PEFT薄膜(BOPEFT),探究不同拉伸比下薄膜的应变诱导结晶(SIC)行为,并测试了薄膜的光学、力学、阻隔等各项性能,研究拉伸比

对BOPEFT薄膜性能的影响。笔者所使用的PEFT和PET切片合成路线为:以三氧化二锑为催化剂,以EG、2,5-呋喃二羧酸二甲酯(DMFD)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)为原料,采用酯交换反应和缩聚反应的两步熔融缩聚路线合成了PEFT共聚酯和PET均聚物。在PEFT共聚酯中,DMFD占总的二甲酯的摩尔分数为20%。

1 实验部分

1.1 主要原材料

笔者所使用的PEFT和PET切片由中国科学院宁波材料技术与工程研究所提供。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆挤出系统:FDCL-35型,广州普同实验分析仪器有限公司;

薄膜双向拉伸机:FOHI-10A型,广州普同实验分析仪器有限公司;

流变仪:Discovery HR-10型,美国TA仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC250型,美国TA仪器公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA800型,美国TA仪器公司;

测色仪:UltraScan VIS型,美国Hunter Lab公司;

相位差测量仪:RETS-100NX型,日本大塚电子有限公司;

电子万用拉伸机:CTM8010型,协强仪器制造(上海)有限公司;

透湿仪:Permatran-W 3/61型,美国膜康公司。

1.3 试样制备

铸片的制备:将PEFT或PET切片放入150℃的真空烘箱中干燥过夜,然后使用单螺杆挤出系统进行熔融挤出。挤出机各区域的温度条件见表1。熔体从模头挤出,在温度为25℃的冷却辊上迅速冷却,制得PEFT,PET铸片,厚度约为1 mm。

表1 挤出流延铸片的温度参数 ℃

样品	料筒					换网器	计量泵	适配器	模头
	1区	2区	3区	4区	5区				
PET	230	260	280	280	280	280	280	280	280
PEFT	185	215	235	235	235	235	235	235	235

双向拉伸薄膜的制备:将铸片裁剪成100 mm×100 mm的方形厚片,使用薄膜双向拉伸机,在95℃的拉伸温度下预热1 min后,在不同的拉伸比下,进

行纵横两个方向的同步拉伸(3×3, 3.5×3.5或4×4), 拉伸速度为100 mm/s, 得到BOPEFT, BOPET薄膜。

1.4 测试与表征

流变性能测试:采用配有平板夹具的旋转流变仪, 样品提前干燥, 并在氮气保护下进行测试以防止降解。测试温度为215, 225, 235 °C, 剪切速率为0.1~100 s⁻¹。

DSC测试:样品以10 °C/min的速度从室温升温至290 °C, 测量玻璃化转变温度(T_g)、熔融温度(T_m)、冷结晶焓(ΔH_{cc})和熔融焓(ΔH_m)。样品的结晶度通过冷结晶和熔融峰的积分面积来确定的, SIC结晶度= $(\Delta H_m - \Delta H_{cc})/\Delta H_m^0$, 其中 ΔH_m^0 为完全结晶样品的熔融焓(140 J/g)。

DMA测试:在拉伸模式下进行了DMA测试。实验在0~150 °C范围内以1 Hz频率进行, 升温速度为3 °C/min, 位移幅值固定为0.1%。样品为6 mm宽的矩形条, 夹具之间的长度固定为10 mm。

光学性能测试:参照GB/T 2410-2008, 将薄膜裁剪为100 mm×100 mm大小, 使用测色仪测试样品的透光率和雾度。

双折射测试:将薄膜裁剪为50 mm×50 mm大小, 使用相位差测量仪测试样品的双折射率。

力学性能测试:参照GB/T 25255-2010, 将薄膜裁剪为150 mm×150 mm大小的长条形, 使用电子万用拉伸机测试薄膜样品的力学性能, 标距为100 mm, 拉伸速率为100 mm/min。

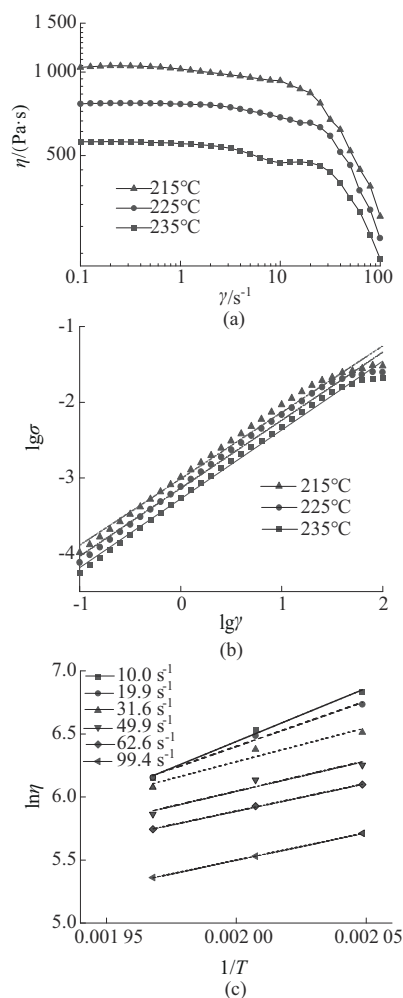
水蒸气透过率测试:参照GB/T 26253-2010, 采用透湿仪测试薄膜的水蒸气透过率, 测试温度为25 °C, 湿度为90%。

2 结果与讨论

2.1 PEFT的流变性能

PEFT切片的熔点约为205 °C, 在高于熔点的10~30 °C温度范围进行流变性能测试, 探究共聚酯黏度随剪切速率和温度的变化关系。图1a为PEFT在不同温度(T)下表观黏度(η)随剪切速率(γ)变化曲线。从图1a中可以看出, 在相同温度下, PEFT的 η 随着 γ 的增大而减小, 熔体表现出剪切稀化行为, 符合假塑性非牛顿流体的典型特征。发生该现象的原因主要有两方面, 一是分子链构象发生变化, 发生链段取向, 导致大分子容易移动, 熔体黏度降低; 二是PEFT中含有极性较高的FDCA基团, 缠结点更多, 剪切速率增加时, 这些由极性产生缠结点将

更容易被破坏, 导致缠结密度和分子间相互作用降低, 进而黏度减小。在相同剪切速率下, PEFT的表观黏度随着温度的升高而降低, 这是因为温度升高后高分子链热运动加快, 而缠结发生困难, 黏度降低^[15,18]。



a—不同温度下 η 与 γ 关系曲线; b—不同温度下 $\lg\sigma$ 与 $\lg\gamma$ 关系图;

c—不同剪切速率下 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 关系图

图1 PEFT的流变曲线

图1b为PEFT在不同温度下的剪切应力(σ)与 γ 的对数关系曲线, 根据幂律定律, 线性拟合得出斜率, 即为非牛顿指数(n), 可表征剪切黏度对剪切速率依赖性。表2为PEFT在不同温度下的非牛顿指数, 由表2可知, PEFT的非牛顿指数(n)随着温度的升高而增大, 非牛顿性下降, 流动性越来越好, 说明在高温下剪切黏度对剪切速率的敏感性下降, 加工成膜性更好。

表2 PEFT在不同温度下的非牛顿指数

温度/°C	215	225	235
n	0.877	0.898	0.909

剪切黏度的温度依赖性可以通过 Arrhenius 方程来研究,对不同剪切速率下 $\ln\eta$ 与 $1/T$ 的关系曲线作线性回归,如图 1c 所示,黏流活化能可从图中线的斜率获得,列于表 3 中。随着剪切速率的增加,由于大分子链间缠结的减少及链活性增大,克服的能垒减小,PEFT 的黏流活化能逐渐减小,对温度的敏感性下降,有利于挤出铸片和提升双向拉伸过程中薄膜均匀性。

表 3 PEFT 在不同剪切速率下的黏流活化能

剪切速率/ s^{-1}	10.0	19.9	31.6	49.9	62.6	99.4
黏流活化能/ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	70.20	59.74	44.82	40.02	36.44	36.16

2.2 BOPEFT 的结晶性能

在高于 T_g 温度下,对铸片进行双向拉伸得到聚酯薄膜,图 2 为不同拉伸比下 BOPEFT, BOPET 薄膜样品的 DSC 升温曲线,以研究薄膜双向拉伸后结晶度的变化。对于未拉伸的铸片样品(即拉伸比为 1×1),PET 和 PEFT 的 T_g 分别约为 $72.6^\circ C$ 和 $75.2^\circ C$,说明呋喃环结构的引入提高了分子链的刚性,可提高材料的耐热性。PET 和 PEFT 的 T_m 分别约为 $255.6^\circ C$ 和 $208.5^\circ C$,PEFT 的熔点明显下降,这对于材料的加工成型是有利的,可以在较低的温度下进行加工。PET 铸片出现放热冷结晶峰,而在相同的升温速率下,PEFT 铸片则没有出现,说明 PEFT 的冷结晶速率比 PET 慢。

双向拉伸后,BOPEFT 出现明显的冷结晶峰与熔融峰,这表明拉伸过程中出现了 SIC,非晶链的取

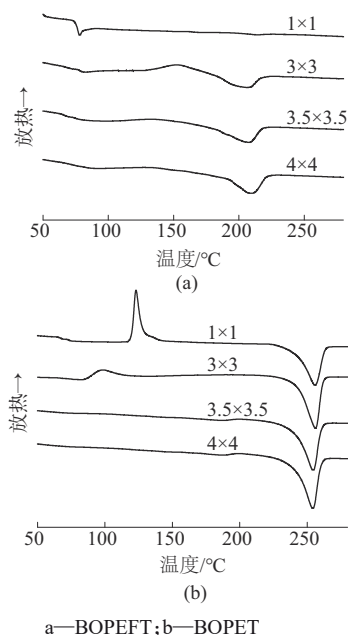


图 2 不同拉伸比下 BOPEFT 与 BOPET 的 DSC 升温曲线

向形成了晶核,从而在加热升温时发生冷结晶。随着拉伸比的增加,BOPEFT 的 T_g 向较高温度移动,而冷结晶峰逐渐向较低温度移动,且变得更宽,冷结晶焓减小,同时熔融焓增大。说明随着拉伸比的增大,分子链的排列更加规整,非晶区减少,结晶区增加,在拉伸过程中已经通过 SIC 形成结晶,限制了 DSC 测试升温中额外晶体的形成。SIC 结晶度计算结果列于表 4,在相同拉伸比下,BOPEFT 的 SIC 结晶度低于 BOPET,说明在主链中掺入呋喃单元会抑制链段的移动,减小拉伸过程中的取向程度。

表 4 不同拉伸比下 BOPEFT 与 BOPET 的 SIC 结晶度

拉伸比	1×1	3×3	3.5×3.5	4×4
SIC 结晶度	BOPEFT 0.5%	6.3%	9.6%	13.2%
	BOPET 9.83%	24.6%	33.4%	35.2%

2.3 BOPEFT 的动态力学性能

对 PEFT 铸片和 BOPEFT 进行了 DMA 测试,以更好地了解两种材料的取向程度与松弛过程。图 3 为储能模量与损耗正切($\tan\delta$)随温度的变化曲线。当温度从 $75^\circ C$ 升高到 $100^\circ C$,PEFT 铸片储能模量急剧下降,这主要是由于进入玻璃化转变温度区间,在这个区间,材料逐渐从玻璃态转变为橡胶态,发生 α -松弛过程^[19]。而双向拉伸后的薄膜 α -松弛发生在更高的温度。随着拉伸比增大, α -松弛过程中储能模量减小的幅度逐渐降低, $\tan\delta$ 峰更宽,峰值从 $96.6^\circ C$ 移至 $100.2^\circ C$,这说明高拉伸比下,PEFT

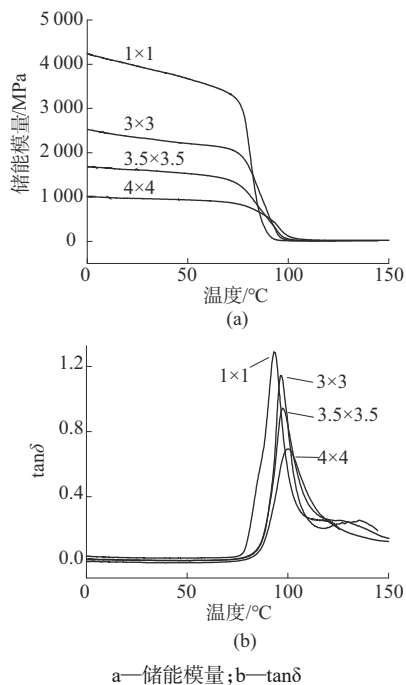


图 3 不同拉伸比下 BOPEFT 的储能模量与 $\tan\delta$ 随温度变化的 DMA 曲线

分子链的取向程度增加,取向分子链逐渐受到更大的约束,更难以移动,这也与DSC测试结果中高拉伸比下的更高的SIC结晶度相对应。

2.4 BOPEFT的光学性能

聚酯薄膜的光学性能对其在包装及光学显示等领域的商业应用具有重要的影响。在可见光波长范围内(400~780 nm)测定了PEFT铸片与双向拉伸后薄膜的透光光谱,如图4所示,不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的透光率和雾度列于表5。

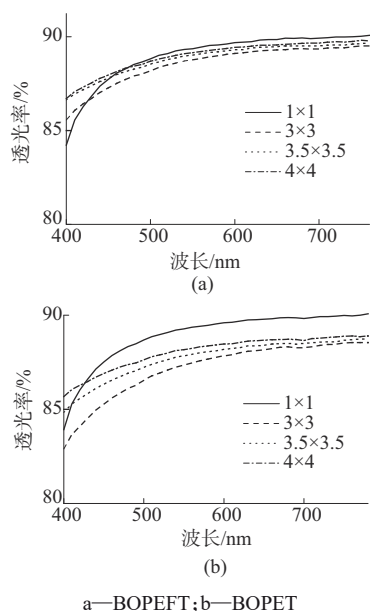


图4 不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的透光光谱

表5 不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的透光率和雾度

拉伸比		3×3	3.5×3.5	4×4
透光率/%	BOPET	87.2	87.7	88.1
	BOPEFT	88.7	88.9	89.1
雾度/%	BOPET	4.0	3.4	3.2
	BOPEFT	3.7	2.9	2.7

结果表明,无定型PEFT铸片的透光率和雾度与PET相近,双向拉伸后的BOPEFT样品透光率仍能保持88.5%以上,这说明尽管双向拉伸过程中出现了SIC,但所形成的晶粒尺寸较小,因此薄膜仍可保持较好的透明度。拉伸比增大,BOPEFT的透光率略有增加,同时雾度降低,因为拉伸比增大,分子取向排列更整齐,结晶更好,光线的透过性更好。在相同拉伸比下,BOPEFT的透光率高于BOPET,从结构角度来看,FDCA共聚单体的掺入显著降低了PEFT的结晶性,BOPEFT的低结晶度是其高透光率的重要原因。

薄膜在经过双向拉伸后会出现各向异性,在不同拉伸方向上的折射率差异形成双折射效应,高双

折射会限制其作为光学薄膜的使用。BOPEFT的双折射率与拉伸比的关系如图5所示,研究了拉伸对聚合物链分子取向的影响。结果表明,随着双向拉伸比的增加,双折射率增加,这是因为分子链在拉伸作用下的有序排列,任何非晶链的取向和晶体在拉伸方向上的生长都会使双折射增大。而在相同拉伸比下,BOPEFT的双折射率低于BOPET薄膜,表明在分子量骨架中掺入少量呋喃单元,抑制链段迁移率,延缓了拉伸过程中的取向,此外,随机分散的呋喃单元也扰乱了PET的结晶过程。总体来说,BOPEFT薄膜具有较低的双折射和良好的光学性能,有潜力应用于光学膜。

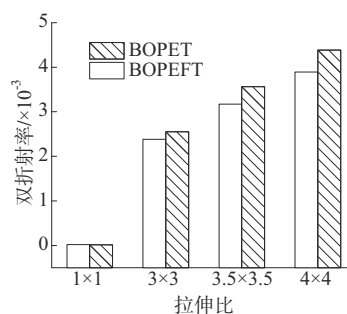


图5 不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的双折射率

2.5 BOPEFT的力学性能

通过拉伸试验测试了BOPEFT与BOPET薄膜的力学性能,图6为不同拉伸比下BOPEFT样品的应力-应变曲线,曲线的趋势比较呈现明显的屈服过程,符合聚酯材料的典型特征。

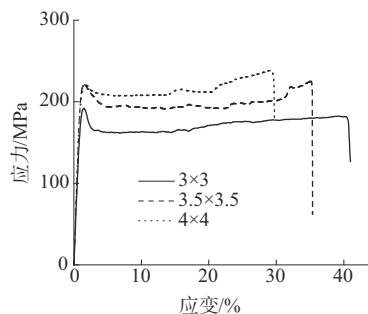
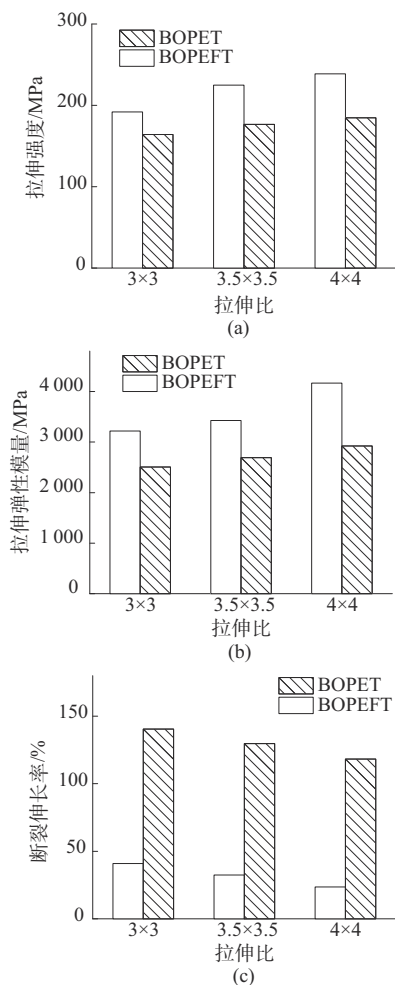


图6 不同拉伸比下BOPEFT应力-应变曲线

图7显示了从应力-应变曲线中获得的力学性能参数,结果表明,随着拉伸比的增大,BOPEFT薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量增加,断裂伸长率降低,拉伸比对力学性能的影响趋势与BOPET一致,这是因为双向拉伸过程会提高分子链的取向度和样品的结晶度,拉伸强度和拉伸弹性模量随结晶度的增加而增大,而结晶区域的存在会降低断裂伸长率,最终使得BOPEFT薄膜更坚硬但更脆。相同拉

伸比下,BOPEFT薄膜拉伸强度和拉伸弹性模量高于BOPET薄膜。此前的DSC测试结果表明,在引入共聚单体后,拉伸过程中的链段移动被抑制,BOPEFT的应变诱导取向程度与结晶度会低于BOPET,因此,BOPEFT的拉伸弹性模量及拉伸强度的增加还有一部分归因于呋喃环的引入导致分子链刚性增加,这也是BOPEFT断裂伸长率显著降低的原因^[20]。



a—拉伸强度;b—拉伸弹性模量;c—断裂伸长率
图7 不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的拉伸强度、拉伸弹性模量及断裂伸长率

2.6 BOPEFT的阻隔性能

聚酯薄膜应用在食品包装或柔性器件衬底时,其水蒸气阻隔性能至关重要,因此测试了不同拉伸比下BOPEFT与BOPET薄膜的水蒸气透过率,如图8所示。结果表明,PEFT铸片的阻隔性能优于PET,这可归因于呋喃环的非线性和氧原子的极性抑制了环翻转,不利于小分子的渗透。由于结晶度和取向的增加,降低了链段的迁移率,BOPEFT与

BOPET的水蒸气透过率均随着拉伸比的增加而降低。在相同拉伸比下,尽管BOPEFT的结晶度比BOPET低得多,但BOPEFT的阻隔性能更好,这可能是因为双向拉伸带来的SIC排除了随机分布的呋喃单元,导致了刚性非晶区域的增加,非晶相中呋喃单元的富集有利于阻隔性能的提升^[21]。

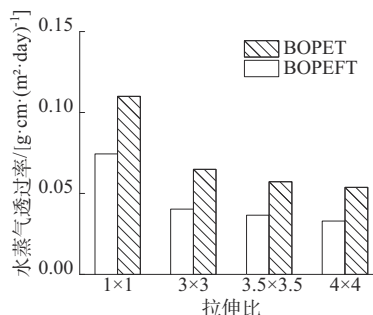


图8 不同拉伸比下BOPEFT与BOPET的水蒸气透过率

3 结论

研究了PEFT共聚酯的流变性能,采用单螺杆挤出机挤出流延的方式得到铸片,并通过同步双向拉伸法制备了BOPEFT薄膜,探究了呋喃环的引入和拉伸比变化对BOPEFT的结晶行为、光学、力学和阻隔性能的影响,得出以下结论:

(1)双向拉伸过程中,BOPEFT发生了SIC,随着拉伸比的增大,分子链的排列更加规整,SIC结晶度增加,但因聚酯主链中掺入呋喃环抑制链段移动,结晶度低于同等拉伸比下的BOPET薄膜。

(2)拉伸过程中较低的取向程度和结晶度,也使得BOPEFT具有高透光率和低双折射等优异的光学性能。

(3)BOPEFT的力学性能受到刚性呋喃环和SIC的协同影响,随拉伸比增大,BOPEFT的拉伸强度、拉伸弹性模量增加,但断裂伸长率降低。

(4)BOPEFT的水蒸气透过率明显低于BOPET,具有更好的阻隔性能,在高阻隔包装材料领域有一定的应用前景。

参考文献

- [1] 谈述战,杨有财,刘毅,等.双向拉伸聚酯薄膜的高性能化研究进展[J].工程塑料应用,2013,41(6):112-116.
- Tan Shuzhan, Yang Youcai, Liu Yi, et al. High-performance research progress of biaxially oriented polyester (BOPET) film[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):112-116.
- [2] 张鑫,张健,陈颖,等. BOPET薄膜市场现状分析及发展趋势[J]. 聚酯工业, 2021, 34(3):17-19.
- Zhang Xin, Zhang Jian, Chen Ying, et al. Analysis and develop-

- ment trend of BOPET market[J]. Polyester Industry, 2021, 34(3): 17–19.
- [3] 章少华. BOPET 聚酯膜的功能化改性及应用[J]. 塑料工业, 2019, 47(5):14–17.
- Zhang Shaohua. Functional modification and application of BOPET [J]. China Plastics Industry, 2019, 47(5):14–17.
- [4] Webb H, Arnott J, Crawford R, et al. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymers, 2013, 5(1):1–18.
- [5] Eerhart A, Faaija A, Patela M. Replacing fossil based PET with biobased PEF; process analysis, energy and GHG balance[J]. Energy & Environmental Science, 2012(5):6 407–6 422.
- [6] Zhang Haiyan, Jiang Min, Wu Yuanpeng, et al. Development of completely furfural-based renewable polyesters with controllable properties[J]. Green Chemistry, 2021(23):2 437–2 448.
- [7] Fei Xuan, Wang Jinggang, Zhu Jin, et al. Biobased Poly(ethylene 2, 5-furancarboxate); no longer an alternative, but an irreplaceable polyester in the polymer industry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(23):8 471–8 485.
- [8] Sousa A, Vilela C, Fonseca A, et al. Biobased polyesters and other polymers from 2, 5-furandicarboxylic acid: a tribute to furan excellency[J]. Polymer Chemistry, 2015(6):5 961–5 983.
- [9] 周俏, 王昊楠, 史亚飞, 等. 生物基聚酯 PEF 的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(1):140–146, 151.
- Zhou Qiao, Wang Haonan, Shi Yafei, et al. Research progress of bio-based polyester PEF[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1):140–146, 151.
- [10] Papageorgiou G, Papageorgiou D, Terzopoulou Z, et al. Production of bio-based 2, 5-furan dicarboxylate polyesters: Recent progress and critical aspects in their synthesis and thermal properties [J]. European Polymer Journal, 2016(83):202–229.
- [11] Burgess S, Leisen J, Kraftschik B, et al. Chain mobility, thermal, and mechanical properties of poly(ethylenefuranoate) compared to poly(ethylene terephthalate) [J]. Macromolecules, 2014, 47(4): 1 383–1 391.
- [12] Stoclet G, Gobius du Sart G, Yenziad B, et al. Isothermal crystallization and structural characterization of poly(ethylene-2, 5-furanoate)[J]. Polymer, 2015(72):165–176.
- [13] Sousa A, Matos M, Freire C, 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(2): 513–519.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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(2):320–329.
- [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, 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.
- [18] 姜敏, 刘茜, 李洋, 等. 聚 2, 5-呋喃二甲酸乙二酯的合成与表征 [J]. 高分子学报, 2013(1):24–29.
- Jiang Min, Liu Qian, Li Yang, et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate) [J]. Acta Polymerica Sinica, 2013(1):24–29.
- [19] Forestier E, Combeaud C, Guigo N, et al. Mechanical behaviour and induced microstructural development upon simultaneous and balanced biaxial stretching of poly(ethylene furandicarboxylate), PEF[J]. Polymers, 2023, 15(3): 661. DOI: 10.3390/polym15030661.
- [20] Berkel J, Guigo N, Kolstad J, et al. Biaxial orientation of poly(ethylene 2, 5-furandicarboxylate): an explorative study[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2018, 303(3). DOI:10.1002/mame.201700507.
- [21] Joshi A, Lawrence J, Coleman M, et al. Effect of biaxial orientation on microstructure and properties of renewable copolyesters of poly(ethylene terephthalate) with 2, 5-furandicarboxylic acid for packaging application[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 1 (7):1 798–1 810.