

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.06.003

生物基呋喃聚酯纤维的制备与表征

苏坤梅¹, 张祥辉¹, 刘成志², 李振环²

(1. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了解决传统石油基聚酯纤维生产带来的资源短缺和环境问题, 以 2,5-呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)、碳酸二丁酯(DBC)和 1,4-丁二醇(BDO)为原料, 采用熔融聚合和熔融纺丝制备了聚 2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBF)纤维和聚(2,5-呋喃二甲酸-碳酸-1,4-丁二醇)酯(PBCF)纤维; 利用乌氏黏度计测试制备的聚酯切片与纤维的特性黏度以及纺丝过程的黏度损失; 利用声速取向度仪、DSC 和 XRD 来分析纤维的取向度以及结晶性能; 利用沸水收缩率测试来比较 2 种纤维的尺寸稳定性; 利用 TG 分析纤维的热稳定性; 利用纤维线密度测试和纤维强伸测试来表征纤维的力学性能。结果表明: PBF 聚酯切片特性黏度为 0.88 dL/g, 与 PBCF 的特性黏度 1.01 dL/g 相比偏低; 在 2 倍牵伸下, 与 PBF 纤维相比, PBCF 纤维的取向度($f_s=0.27$)、结晶性能、尺寸稳定性(沸水收缩率=37.42%)、力学性能(断裂强度=5.88 cN/dtex, 断裂伸长率=110.34%)略低; 但 PBCF 纤维的热稳定性($T_{d,0}=363.4\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max}=383.3\text{ }^\circ\text{C}$)优于 PBF 纤维, 能满足在纺织品领域的应用。

关键词: 生物基; 2,5-呋喃二甲酸二甲酯; 呋喃基聚酯; 熔融纺丝; 熔融聚合; 聚酯纤维

中图分类号: TS102.511; TS102.522 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2024)06-0015-07

Preparation and characterization of bio-based furan polyester fiber

SU Kunmei¹, ZHANG Xianghui¹, LIU Chengzhi², LI Zhenhuan²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to address the resource shortage and environmental issues caused by the production of traditional petroleum-based polyester fibers, poly(2,5-furandimethyleneoxyterephthalate) (PBF) fibers and poly(2,5-furandimethyleneoxyterephthalate-co-cyclohexanedimethanol-co-dibutyl carbonate) (PBCF) fibers were prepared by melt polymerization and melt spinning using dimethyl 2,5-furandicarboxylate (DMFD), dibutyl carbonate (DBC), and 1,4-butanediol (BDO) as raw materials. The characteristics viscosity of the prepared polyester chips and fibers, as well as the viscosity loss during the spinning process, were measured using an Ubbelohde viscometer. The fiber orientation and crystallinity were analyzed using a sonic velocity orientator, DSC and XRD. The size stability of the two fibers was compared using a boiling water shrinkage tester, while the thermal stability was tested using TG analysis. The mechanical properties of the fibers were characterized by fiber linear density and tensile properties test. The results show that the characteristic viscosity of PBF is 0.88 dL/g, lower than that of PBCF (1.01 dL/g). Under stretching for 2 times, PBCF fibers exhibits slightly lower orientation ($f_s = 0.27$), crystallization properties, dimensional stability (boiling water shrinkage = 37.42%), and mechanical properties (breaking strength = 5.88 cN/dtex, elongation at break = 110.34%) compared with PBF fibers. However, the thermal stability of PBCF fibers ($T_{d,0} = 363.4\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{d,max} = 383.3\text{ }^\circ\text{C}$) is superior to that of PBF fibers, demonstrating potential for applications in the textile industry.

Key words: bio-based; dimethyl 2,5-furandicarboxylate; furan-based polyester; melt spinning; melt polymerization; polyester fiber

收稿日期: 2023-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878231, 21676202); 天津市自然科学基金重点资助项目(22JCZDJC00100)

通信作者: 苏坤梅(1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为生物质转化。E-mail: primer673@126.com

聚酯经过熔体纺丝即可得到聚酯纤维。作为化学合成纤维中产量与用量都最大的种类,聚酯纤维的重要性不言而喻。其中由石油基单体对苯二甲酸(PTA)^[1-4]所制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)纤维以及聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)纤维在纺织领域有着广阔的应用前景。随着科技的发展以及人们生活水平的提高,越来越多的人意识到石油基纤维易造成环境污染问题^[5]。与化石原料相比,生物质可再生原料具有可循环再生、来源广泛易得、价格低廉、碳中性、对环境无害等优点^[6-8]。因此研究以生物质为原料制备新型生物基纤维以代替传统石油基聚酯纤维成为热点。

目前,2,5-呋喃二甲酸(FDCA)^[9-13]已经实现工业化生产,但由于其熔点和沸点都特别高,且在大多数工业溶剂中的溶解度很低,因此其在工业上的大规模应用受到极大阻碍^[14]。研究发现,将FDCA酯化生成的2,5-呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)具有低熔点、低沸点的物理性质,而且易溶解于大多数工业溶剂^[15],更适合作为PTA的替代品用于制备聚酯^[16-20]。理论上,将以FDCA或者DMFD为原料的呋喃聚酯制备为纤维,用以替代传统石油基聚酯纤维,可以很好地解决能源短缺和环保问题。

近十年来,世界各国对于开发应用生物质可再生原料的研究取得了极大的进展,从而使得生物质的利用成本迅速降低,使得生物质的利用率得到显著提升。以此为前提,聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)纤维和聚2,5-呋喃二甲酸丙二醇酯(PTF)纤维相继面世^[21]。聚2,5-呋喃二甲酸丁二醇酯(PBF)与上述两者结构相似,并且其本身性能优异^[22-23],因此存在将其制备为新型生物基聚酯纤维的可行性。

本文以2,5-呋喃二甲酸二甲酯(DMFD)、碳酸二丁酯(DBC)和1,4-丁二醇(BDO)为原料,以钛酸四丁酯为催化剂,通过熔融聚合法制备PBF聚酯和聚(2,5-呋喃二甲酸-碳酸-1,4-丁二醇)(PBCF)共聚酯及其聚酯纤维,并对其性能进行测试研究,以期为推动呋喃基聚酯和生物基化学纤维的发展提供更多的理论基础和技术基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂与设备

试剂:2,5-二甲基呋喃二甲酸酯(DMFD),纯度99.9%,湖北鸿鑫瑞宇精细化工有限公司;1,4-丁二醇(BDO)、碳酸二丁酯(DBC)、钛酸四丁酯(TBT),上海

麦克林生化科技有限公司;1,1,2,2-四氯乙烷,天津市科密欧化学试剂有限公司;无水乙醇、苯酚,天津市风船化学试剂有限公司。

设备:反应釜,自制;XJGWF-20型熔融纺丝机,无锡市新金州纺织有限公司;TQ型切片机,湘潭湘仪仪器有限公司;VC432型纤维牵伸加捻机,山西同丰纤维机械有限公司;DZF-6090型真空干燥箱,巩义市英峪高科仪器厂;D8ADVANCE型X-射线衍射仪,德国Bruker公司;DSC 200F3型差示扫描量热分析仪, TG 209 F3 Tarsus型热重分析仪,德国NETZSCH公司;LLY-06E/PC型单纤维强度测试仪,莱州市电子仪器有限公司;SCY-III型声速取向测量仪,上海新纤仪器有限公司。

1.2 PBF纤维和PBCF纤维的制备

1.2.1 聚酯制备

将DMFD与BDO按照摩尔比为1:2的比例加入到5L的聚酯反应釜中,然后加入质量分数为0.5%(与DMFD相比)的钛酸四丁酯作为催化剂。先抽真空,然后充氮气,重复3次置换釜内空气。往反应釜内充氮气,控制压力在0.15 MPa(以下压力均为表压),然后将搅拌机设置为50 Hz,开始加热反应。酯交换过程中,控制反应釜夹套温度在200~220℃,控制反应釜内压力在0.30~0.35 MPa。逐步泄压,收集馏出物甲醇。当收集的甲醇超过理论值的95%时即可结束酯交换阶段,进入缩聚阶段。将反应釜内压力降至0.05 MPa,然后通过真空阀门缓慢抽真空,在45 min内降至-0.1 MPa。

开始抽真空时设置夹套温度为230℃,进行预聚反应,当压力降至-0.1 MPa后将夹套温度设为240℃,进行缩聚反应。搅拌机的功率随着缩聚反应的进行会逐渐升高,当功率达到80 W时将搅拌机设为20 Hz。当搅拌机功率再次达到70 W时停止反应,出料后即可得到PBF聚酯。

制备PBCF聚酯时,控制酯醇比为1:2,DBC占酯总量的5%(摩尔分数)。其他步骤与制备PBF聚酯相同。

1.2.2 熔融纺丝与牵伸

将得到的PBF聚酯与PBCF聚酯使用切片机制成聚酯切片,然后放入真空干燥箱于120℃干燥48 h。干燥后的切片利用熔融纺丝机先制备成PBF初生纤维和PBCF初生纤维。最后再利用纤维牵伸加捻机对初生纤维进行热牵伸,得到PBF牵伸纤维和PBCF牵伸纤维。纺丝工艺参数和牵伸工艺参数分别如表1和表2所示。

表1 纺丝工艺参数

Tab.1 Spinning process parameters

温度/°C				速率/(m·min ⁻¹)			
螺杆1区	螺杆2区	螺杆3区	螺杆模头	对辊1	对辊2	对辊3	卷绕辊
198	210	218	218	600	660	720	800

表2 牵伸工艺参数

Tab.2 Drawing process parameters

样品	温度/°C		速率/(m·min ⁻¹)			牵伸倍率
	导盘1	导盘2	导盘1	导盘2	卷绕辊	
PBF-2	60	90	120	220	240	2
PBF-3	60	90	120	350	360	3
PBF-4	60	90	120	465	480	4
PBCF-2	60	90	200	390	400	2
PBCF-2.5	60	90	200	480	500	2.5
PBCF-3	60	90	200	590	600	3

1.3 性能测试与结构表征

1.3.1 特性黏度测试

采用乌式黏度计测定聚酯和聚酯纤维的特性黏度 $[\eta]$ 。精确称取 0.125 g 试样溶于 25 mL 1,1,2,2-四氯乙烷和苯酚的混合溶液(质量比为 1:1),严格控制测试温度为 (25 ± 0.1) °C,用秒表计时,每个样品至少测 4 个不同浓度(C_1),每个浓度至少测 3 次,取平均值。计算公式为:

$$\text{相对黏度为 } \eta_r = t/t_0 \quad (1)$$

$$\text{增比黏度为 } \eta_{sp} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

式中:纯溶剂的流出时间为 t_0 ;不同浓度聚合物溶液的流出时间为 t 。以 η_{sp}/C 为纵坐标, C_1 为横坐标做一条直线,直线的纵截距为 $[\eta]$ 。

1.3.2 差示扫描量热分析(DSC)

采用 DSC200F3 型差示扫描量热仪,在氮气氛围下测试聚酯和聚酯纤维在不同升降温过程中的热量变化情况。测试过程为:取 5 mg 样品放在坩埚中,在 50 mL/min 的氮气保护下,快速升温至 300 °C 消除热历史,然后以 10 °C/min 将温度降至-40 °C,最后以 10 °C/min 二次升温至 300 °C,记录升温和降温曲线。

1.3.3 X-射线衍射分析(XRD)

利用 D8 DISCOV-ER 型 X-射线衍射(XRD)仪对聚酯和聚酯纤维的结晶性能进行测试表征。测试温度为室温, 2θ 扫描范围为 $5^\circ\sim 45^\circ$ 。

1.3.4 热重分析(TG)

利用 209 F3 Tarsus 型热重分析仪测试聚酯及聚酯纤维的热稳定性。测试过程为:取 10 mg 左右样品置于坩埚中,于氮气气氛下由室温将温度升至 800 °C,升温速率为 10 °C/min。根据起始分解温度 $T_{d,0}$ 和最大失重速率温度 $T_{d,max}$ 来判断样品的热稳定性。

1.3.5 声速取向仪测试

取单根长度在 50 cm 以上的纤维置于声速取向仪中,开启仪器后记录声音由纤维的初始位置传递至 20 cm 处的时间 t_{20} 和 40 cm 处的时间 t_{40} 。测试 5 次后由仪器打印测试数据,计算公式为:

$$C_2 = \frac{0.3 \times 10^{-3}}{(t_{40} - \Delta t) \times 10^6} \text{ (km/s)} \quad (3)$$

$$f_s = 1 - \frac{C_u^2}{C^2} \quad (4)$$

式中: C_2 为纤维试样的实测声速值; C_u 为纤维试样在无规取向时的声速值,而 PBF 的新 C_u 值设置成 1.34, PBCF 的新 C_u 值设置成 1.335; $\Delta t = 2t_{20} - t_{40}$ 。

1.3.6 沸水收缩率测试

测试标准为 GB/T 6505—2008。采用特制的夹子使纤维处于悬垂状态,量取长度为 50 cm 的纤维,记为 L_0 ,允许误差范围为 1%。将量取的纤维以“8”字形放入网纱袋中,完全浸没在持续加热的沸水中 30 min;然后将样品从网纱袋中取出,以松弛状态自然晾干;最后以相同的测量条件读取纤维长度,记为 L 。每个样品都以上述步骤重复测量 10 次,取平均值,沸水收缩率 S 通过式(5)计算:

$$S = [(L - L_0)/L_0] \times 100\% \quad (5)$$

1.3.7 纤维线密度测试

测试标准为 GB/T 14343—2008。量取 100 m 长度的纤维,准确称取其质量。每个样品都需要经过 3 次重复测量,取平均质量,再以平均质量乘以 100 即为该样品的线密度,单位为 dtex。

1.3.8 纤维强伸测试

根据测试标准 GB/T 14344—2008 设置仪器,夹持距离为 250 mm,拉伸速率为 300 mm/min。每种纤维取 20 个样品进行测试,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 切片与纤维的特性黏度

表 3 展示的是 PBF 聚酯和 PBCF 共聚酯的切片与纤维的特性黏度以及在熔融纺丝过程中 PBF 聚酯与 PBCF 共聚酯的特性黏度损失。

表3 PBF、PBCF 切片与纤维的特性黏度

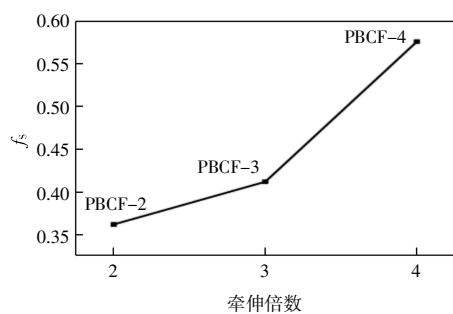
Tab.3 Intrinsic viscosity of slicing and fiber of PBF and PBCF

样品	特性黏度 $[\eta]$ /(dL·g ⁻¹)	特性黏度损失/%
PBF 切片	0.88	18.18
PBF 纤维	0.72	
PBCF 切片	1.01	22.77
PBCF 纤维	0.78	

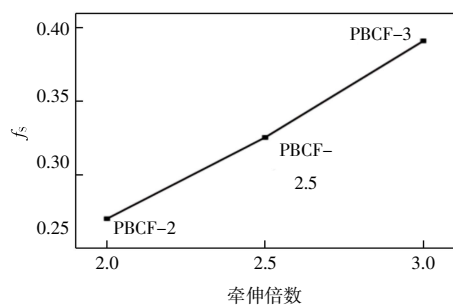
由表 3 可以看出,PBCF 共聚酯切片特性黏度和特性黏度损失都大于 PBF 聚酯切片,说明 PBCF 共聚酯在熔融纺丝过程中的降解要比 PBF 聚酯大。因此,PBCF 共聚酯的纺丝工艺参数还需进一步优化。

2.2 纤维的取向度与结晶性能

图 1 展示的是 PBF 纤维与 PBCF 纤维的取向因子。



(a) PBF 纤维的取向因子



(b) PBCF 的取向因子

图 1 纤维的取向因子

Fig.1 Orientation factors of fibers

由图 1 可以看出,随着牵伸倍数的增加,2 种纤维的取向因子也在逐渐增加。这是因为随着牵伸倍数的增加,纤维内部的分子链会沿着纤维轴向排列得更加规整,所以纤维的取向因子会随之增加。同时可以观察到,PBF 纤维整体的取向因子都要高于 PBCF 纤维。

PBF 纤维和 PBCF 纤维的 DSC 谱图如图 2 所示,其热力学数据如表 4 所示。

由图 2 和表 4 可以发现,PBF 纤维和 PBCF 纤维在二次升温曲线中均出现熔融峰,且峰的大小相差不多,PBF 纤维的熔点稍高于 PBCF 纤维。在一次降温曲线中,2 种纤维也都出现了结晶峰,表明 2 种纤维均可结晶。PBF 纤维的结晶峰面积比 PBCF 纤维的大,并且结晶峰的宽度比 PBCF 纤维的小,因此可以判断出 PBF 纤维的结晶能力稍强于 PBCF 纤维。

图 3 为 PBF 和 PBCF 纤维的 XRD 谱图。

由图 3 可见,2 种纤维在 2θ 为 18° 、 22.5° 、 25° 和

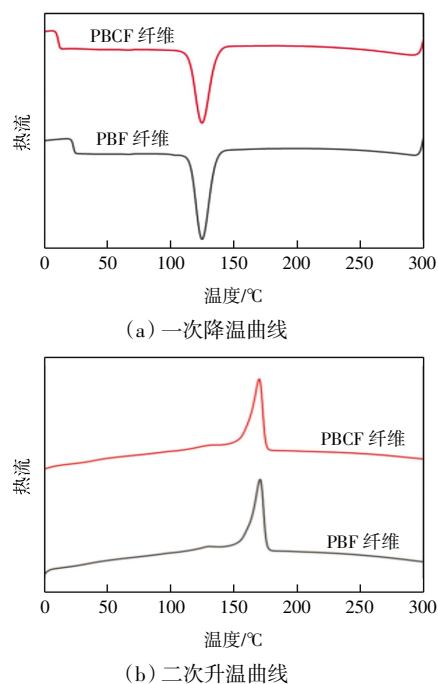


图 2 PBF 纤维和 PBCF 纤维的 DSC 谱图

Fig.2 DSC spectra of PBF fiber and PBCF fiber

表 4 PBF 纤维和 PBCF 纤维的热学性能数据

Tab.4 Thermal performance data of PBF fiber and PBCF fiber

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PBF 纤维	170.6	39.6	40.42	124.8	44.6
PBCF 纤维	169.9	34.2	38.96	124.3	41.7

注: T_m 为熔融温度; T_g 为玻璃化转变温度; H_m 为熔融焓; T_c 为结晶温度; H_c 是结晶焓。

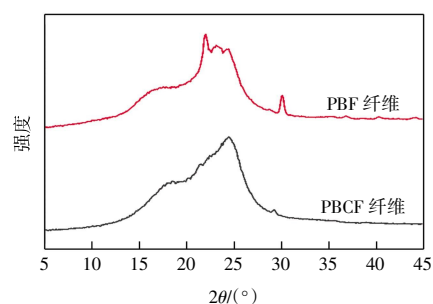


图 3 PBF 纤维和 PBCF 纤维的 XRD 谱图

Fig.3 XRD spectra of PBF fiber and PBCF fiber

30° 处均有明显的衍射峰,证明 PBF 纤维和 PBCF 纤维为半结晶型聚合物。比较 2 种纤维的衍射峰可以看出,PBF 纤维在 2θ 为 22.5° 以及 30° 处的衍射峰强度更高,说明 PBF 纤维的结晶能力要强于 PBCF 纤维,进一步印证了 DSC 分析的结果。

2.3 纤维的尺寸稳定性

图 4 展示了 PBF 纤维和 PBCF 纤维在不同牵伸

倍数下的沸水收缩率。

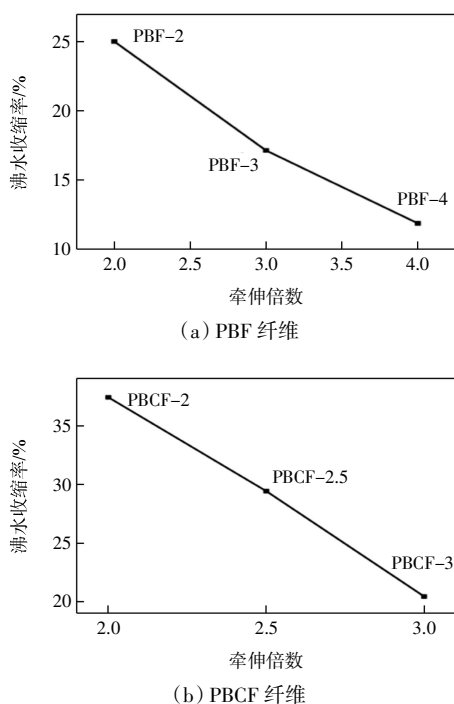


图4 PBF纤维和PBCF纤维的沸水收缩率
Fig.4 Boiling water shrinkage of PBF fiber and PBCF fiber

由图4可知,随着牵伸倍数增加,2种纤维的沸水收缩率都在逐渐降低。其中PBF-4的沸水收缩率在15%以下,而PBCF-3的沸水收缩率在20%左右,PBCF纤维整体的沸水收缩率要高于PBF纤维。这是由于:随着牵伸倍数的增加,纤维的取向度也会随之增加,当纤维的取向度增大时,内部的分子链排列会更加规整,分子链的活动性也会减弱,此时纤维就会较为稳定,经过沸水处理也不易收缩;结晶度也会影响纤维的沸水收缩率,当结晶度较大时,纤维内聚合物的晶区较大,稳定性也会随之提高,因此受到沸水处理也不易收缩;PBF纤维的取向度以及结晶能力都大于PBCF纤维,所以PBF纤维整体的沸水收缩率低于PBCF纤维。由此说明,与PBCF纤维相比,PBF纤维拥有更好的尺寸稳定性。

2.4 纤维的热稳定性

采用TGA来评估PBF纤维及PBCF纤维的热稳定性。PBF纤维和PBCF纤维在 N_2 氛围下的TG曲线与DTG曲线如图5所示,其相关的受热分解数据如表5所示,

由图5和表5可以看到,2种纤维的 $T_{d,0}$ 都在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, $T_{d,max}$ 都大于 $370\text{ }^\circ\text{C}$, R_{800} 则均在8%以下。说明PBF纤维与PBCF纤维都有着优秀的热稳定性能。此外,从图5和表5中还可以发现,PBCF纤维的 $T_{d,0}$ 和

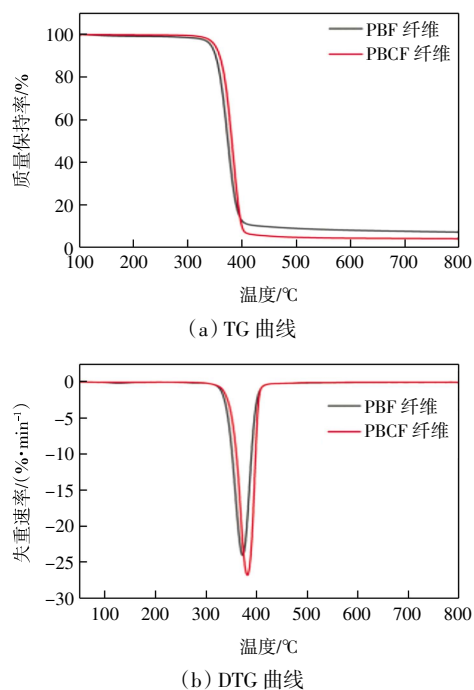


图5 PBF纤维和PBCF纤维的TG曲线和DTG曲线
Fig.5 TG curves and DTG curves of PBF and PBCF fibers

表5 PBF纤维和PBCF纤维的热分解数据
Tab.5 Thermal decomposition of PBF and PBCF fibers

纤维种类	$T_{d,0}/^\circ\text{C}$	$T_{d,max}/^\circ\text{C}$	$R_{800}/\%$
PBF纤维	353.6	373.7	7.30
PBCF纤维	363.4	383.3	4.19

注: $T_{d,0}$ 为纤维的起始分解温度; $T_{d,max}$ 为最大热降解速率温度; R_{800} 为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时材料的残余质量分数。

$T_{d,max}$ 均比PBF纤维高约 $10\text{ }^\circ\text{C}$,这是因为材料的特性黏度大小会直接影响纤维的热分解过程,而PBF纤维和PBCF纤维的特性黏度分别为 0.72 dL/g 和 0.78 dL/g ,从而导致了2种纤维的热稳定性差异。上述结果表明,PBF纤维和PBCF纤维都具有足够的热稳定性,并且PBCF纤维的热稳定性要优于PBF纤维。

2.5 纤维的力学性能

图6展示了PBF纤维和PBCF纤维的断裂强度和断裂伸长率与牵伸倍数之间的关系,其基本力学性能参数如表6所示。

由图6可以看出,随着牵伸倍数的增加,PBF纤维与PBCF纤维的断裂强度随之提高,而断裂伸长率随之减小。这是因为纤维的牵伸倍数增加会导致其内部的大分子链更多地沿轴方向进行延展,使得纤维内部的空间排布以及分子链的立体结构更加规整,从而使得纤维的断裂强度提高,断裂伸长率减小。

由表6可以看出,当牵伸倍数达到4倍时,PBF纤维的断裂强度超过 10 cN/dtex ,断裂伸长率为 54.16% 。

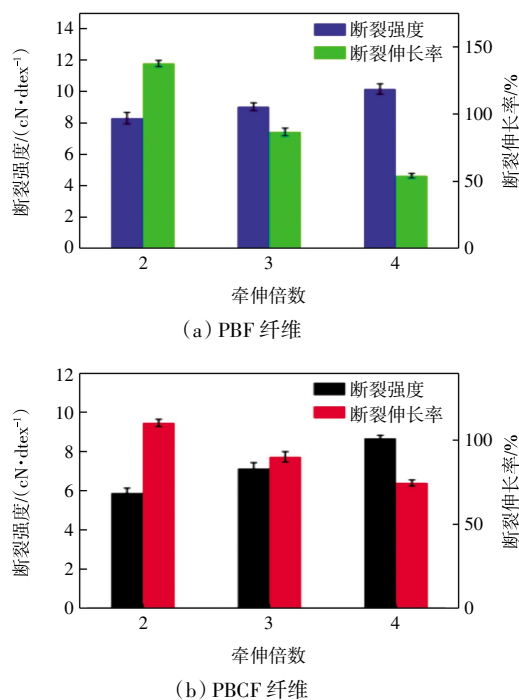


图 6 纤维的力学性能

Fig.6 Mechanical properties of fibers

表 6 PBF 纤维和 PBCF 纤维的基本力学性能参数

Tab.6 Basic mechanical property of PBF and PBCF fibers

样品	线密度/ dtex	断裂强度/ (cN·dtex ⁻¹)	断裂伸长率/ %	初始模量/ (cN·dtex ⁻¹)
PBF-2	9.2	8.31	137.62	21.06
PBF-3	6.8	9.04	86.64	23.55
PBF-4	4.7	10.17	54.16	23.61
PBCF-2	7.3	5.88	110.34	12.38
PBCF-2.5	6.3	7.13	90.17	12.82
PBCF-3	5.1	8.67	74.65	13.68

而 PBCF 纤维在牵伸倍数达到 3 倍时断裂强度为 8.67 cN/dtex, 断裂伸长率为 74.65%。2 种纤维都可以适应纺织品的需求。对比发现, 相同牵伸倍数下, PBF 纤维的断裂强度和断裂伸长率都要高于 PBCF 纤维。这是因为分子链的刚性、取向度和结晶度的增加都有助于提升纤维的断裂强度, 而 PBF 纤维的分子链刚性、取向度和结晶度均要强于 PBCF 纤维。

综上所述, 牵伸倍数的提高能增强 2 种纤维的断裂强度, 降低断裂伸长率; PBF 纤维的力学性能优于 PBCF 纤维。

3 结论

本文利用熔融聚合技术和熔融纺丝技术成功制备了 PBF 初生纤维与 PBCF 初生纤维, 并对其进行牵伸, 最终得到 PBF 纤维和 PBCF 纤维。对纤维特性黏

度、取向度、结晶性、尺寸稳定性、热稳定性以及力学性能进行测试表征, 结果表明:

(1) PBCF 共聚酯的切片与纤维的特性黏度均要高于 PBF 聚酯, 但 PBCF 共聚酯在熔融纺丝过程中的特性黏度损失高于 PBF 共聚酯, 表明 PBCF 的纺丝工艺有待进一步优化。

(2) PBF 纤维和 PBCF 纤维都可以结晶, PBF 纤维的结晶能力强于 PBCF 纤维。

(3) PBF 纤维和 PBCF 纤维都具有足够的热稳定性, $T_{d,0}$ 都在 350 °C 以上, $T_{d,max}$ 都大于 370 °C, R_{800} 则均在 8% 以下; PBCF 纤维的热稳定性优于 PBF 纤维。

(4) 随着牵伸倍数的增加, 2 种纤维的取向度逐渐增加, 沸水收缩率逐渐降低, 断裂强度随之提高, 而断裂伸长率随之减小。

(5) 在 2 倍牵伸下, PBF 纤维取向度为 0.36, 沸水收缩率为 25.03%, 断裂强度为 8.31 cN/dtex, 断裂伸长率为 137.62%。PBCF 纤维取向度为 0.27, 沸水收缩率为 37.42%, 断裂强度为 5.88 cN/dtex, 断裂伸长率为 110.34%。PBF 纤维取向度高于 PBCF 纤维, 受取向度和结晶度影响, PBF 纤维的沸水收缩率低于 PBCF 纤维, 而 PBF 纤维的断裂强度和断裂伸长率高于 PBCF 纤维。这说明 PBF 纤维的尺寸稳定性和力学性能优于 PBCF 纤维。

参考文献:

- [1] 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): 1026-1036.
- [2] ZHOU J, CAO F, YU Z, et al. Research progress in preparation and application of bio-based 2, 5-furandicarboxylic acid as polyester monomer[J]. Acta Polymerica Sinica, 2016 (1): 1-13.
- [3] MINCHEVA R, DELANGRE A, RAQUEZ J M, et al. Bio-based polyesters with composition-dependent thermomechanical properties: Synthesis and characterization of poly(butylene succinate-co-butylene azelate)[J]. Biomacromolecules, 2013, 14(3): 890-899.
- [4] MUÑOZ-GUERRA S, LAVILLA C, JAPU C, et al. Renewable terephthalate polyesters from carbohydrate-based bicyclic monomers[J]. Green Chemistry, 2014, 16(4): 1716-1739.
- [5] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3(7): e1700782.
- [6] WILLIAMS C, HILLMYER M. Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews[J]. Polymer Reviews, 2008, 48(1): 790431830.
- [7] NIKOLAU B J, BRACHOVA L. Platform biochemicals for a

- biorenewable chemical industry[J]. *The Plant Journal: For Cell and Molecular Biology*, 2008, 54(4): 536-545.
- [8] GANDINI A, LACERDA T M. From monomers to polymers from renewable resources: Recent advances[J]. *Progress in Polymer Science*, 2015, 48: 1-39.
- [9] TONG X L, MA Y, LI Y D. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 385(1/2): 1-13.
- [10] SWEYGERS N, HARRER J, DEWIL R, et al. A microwave-assisted process for the *in situ* production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulosic polysaccharides in a biphasic reaction system[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 1014-1024.
- [11] WANG G Q, JIANG M, ZHANG Q, et al. Polyesters containing furan rings based on renewable resources[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(6): 719.
- [12] SHELDON R A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: State of the art[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(3): 950-963.
- [13] GANDINI A, LACERDA T M, CARVALHO A J F, et al. Progress of polymers from renewable resources: Furans, vegetable oils, and polysaccharides[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(3): 1637-1669.
- [14] YANG Y D, WANG Y Y, LI S P, et al. Selective hydrogenation of aromatic furfurals into aliphatic tetrahydrofurfural derivatives[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(15): 4937-4942.
- [15] CHO A, BYUN S, CHO J H, et al. AuPd-Fe₃O₄ nanoparticle-catalyzed synthesis of furan-2,5-dimethylcarboxylate from 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions[J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(10): 2310-2317.
- [16] 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(33): 5961-5983.
- [17] GANDINI A, COELHO D, GOMES M, et al. Materials from renewable resources based on furan monomers and furan chemistry: Work in progress[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(45): 8656-8664.
- [18] GANDINI A, SILVESTRE 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.
- [19] 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(17): 3759-3768.
- [20] FENG Y C, JIA W L, YAN G H, et al. Insights into the active sites and catalytic mechanism of oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural by metal-organic frameworks-derived N-doped carbon[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 381: 570-578.
- [21] 赫爽. 生物基聚呋喃二甲酸二醇酯的合成及纤维的制备与表征[D]. 上海: 东华大学, 2022.
HE S. Synthesis of bio-based polyfuran dicarboxylate and preparation and characterization of fibers[D]. Shanghai: Donghua University, 2022 (in Chinese).
- [22] KNOOP R J I, VOGELZANG W, VAN HAVEREN J, et al. High molecular weight poly(ethylene-2,5-furanoate); critical aspects in synthesis and mechanical property determination[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(19): 4191-4199.
- [23] ZHOU W D, WANG X W, YANG B, et al. Synthesis, physical properties and enzymatic degradation of bio-based poly(butylene adipate-co-butylene furandicarboxylate) copolymers[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(11): 2177-2183.
- 本文引文格式:**
苏坤梅,张祥辉,刘成志,等. 生物基呋喃聚酯纤维的制备与表征[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(6): 15-21.
SU K M, ZHANG X H, LIU C Z, et al. Preparation and characterization of bio-based furan polyester fiber[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(6): 15-21 (in Chinese).

(上接第14页)

- [20] CHERN Y T, CHEN L W. Interfacial polyfunctional condensation: Effect of the reaction conditions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42(9): 2543-2550.
- [21] KALTALI G, KALIPCILAR H, CULFAZ-EMECEN P Z. Effect of three different PEO-containing additives on the fouling behavior of PES-based ultrafiltration membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 150: 21-28.
- [22] 孟新迪. PA/PI耐溶剂复合纳滤膜的制备与性能研究[D]. 东营: 中国石油大学(华东), 2018.
MENG X D. Preparation and performance study of PA/PI solvent resistant composite nanofiltration membrane[D]. Dongying: China University of Petroleum (Huadong), 2018 (in Chinese).
- 本文引文格式:**
丁晓莉,崔浩然,张良,等. 耐溶剂聚酰亚胺/聚醚酰亚胺复合纳滤膜的制备及其性能[J]. 天津工业大学学报, 2024, 43(6): 9-14, 21.
DING X L, CUI H R, ZHANG L, et al. Preparation and performance of solvent-resistant polyimide/polyetherimide composite nanofiltration membrane[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(6): 9-14, 21 (in Chinese).