

# 聚对苯二甲酸二甲酯/聚2,5-呋喃二甲酸二甲酯嵌段聚酯的合成与表征

李连贵<sup>a</sup> 付志鹏<sup>a,b</sup> 李明超<sup>c</sup> 张强<sup>b</sup> 王瑞<sup>b</sup> 王国强<sup>b</sup> 姜敏<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>长春工业大学化学与生命科学学院 长春 130012;

<sup>b</sup>中国科学院长春应用化学研究所,生态环境高分子重点实验室 长春 130022;

<sup>c</sup>中国石油吉林石化公司电石厂 吉林 吉林 132022)

**摘要** 以生物基单体2,5-呋喃二甲酸、乙二醇为原料合成聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)。采用熔融酯交换法以PEF聚酯部分取代聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),制备了系列PET-*b*-PEF嵌段共聚酯。通过核磁共振仪(NMR)、差示扫描量热仪(DSC)、热失重仪(TGA)、X射线衍射仪(XRD)等技术手段表征了共聚酯的结构和性能。结果表明,该系列共聚酯的玻璃化转变温度( $T_g$ )在75.8~80.3℃之间,且随着PEF链段质量分数的增加,PET-*b*-PEF嵌段共聚酯的 $T_g$ 先降低后升高,结晶度和熔融温度逐渐降低。当PEF链段含量高于15%时,共聚酯没有结晶峰。该系列共聚酯具有良好的热稳定性,起始分解温度在392.2~407.9℃之间,与所制备的PET起始分解温度403.3℃接近。且当共聚酯中PEF链段含量低于15%时,起始分解温度均在407℃左右,优于PET的热稳定性。

**关键词** 聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚呋喃二甲酸乙二醇酯;嵌段共聚酯

中图分类号:O633.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)01-0054-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.01.160093

随着世界经济的快速发展,人类对石化资源的需求也不断增加,石油资源面临枯竭,其对环境的影响也成为无法回避的问题。近年来,可再生资源与其在聚合物中的应用成为人们关注的焦点,利用植物资源制备高分子合成所需的单体已被证明是一种切实可行的途径,基于可再生资源高分子材料的开发与应用得到了迅速的发展<sup>[1-3]</sup>。

对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是当今世界应用最广泛的工业聚酯之一,对苯二甲酸(TPA)作为合成PET的主要原料,主要来源于石油资源。2,5-呋喃二甲酸在结构上与对苯二甲酸十分相似,均是具有刚性芳香环的化合物,并且分子内均含有2个羧基,可以合成线性高分子,被认为是对苯二甲酸的替代品<sup>[4]</sup>。而2,5-呋喃二甲酸可以从半乳糖、果糖、纤维素等<sup>[5-7]</sup>可再生的生物基资源中得到,最新研究结果表明,可以利用玉米秸秆等作为原料通过一系列的催化裂解用来制备2,5-呋喃二甲酸<sup>[8]</sup>。以2,5-呋喃二甲酸为原料合成结构与性能类似于PET的聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF),也已被证明为一种可行的方法<sup>[9]</sup>。Avantium公司在2010年首次制造出PEF瓶,使得PEF不仅仅只是一个学术研究的热点,更具备着实际应用的价值<sup>[10]</sup>。

本工作是基于前期含呋喃环聚酯的研究<sup>[11-15]</sup>,开展关于聚对苯二甲酸二甲酯/聚2,5-呋喃二甲酸二甲酯(PET-*b*-PEF)嵌段共聚酯的研究,利用本体聚合法合成PET与PEF,再采用熔融酯交换法制备了系列PET-*b*-PEF嵌段共聚酯,并表征了相关样品的结构与热力学性能,进一步研究了聚酯合成过程中用PEF部分取代PET的可能,及引入PEF链段对PET性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

对苯二甲酸(PTA)(≥99%,比利时Acros公司);2,5-呋喃二甲酸(FDCA)(≥99%,上海迅特化工

科技有限公司);乙二醇(EG)和钛酸四丁酯购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;邻氯苯酚、甲醇、1,1,2,2-四氯乙烷和苯酚购于北京化工厂,均为分析纯。

AV 600 MHz 型核磁共振仪( $^1\text{H}$  NMR, 德国 Bruker 公司); D/MAX 2500V 型 X 射线衍射仪(日本理学公司);示差扫描量热仪(瑞士 Mettler Toledo 公司);Q500 型热失重分析仪(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

## 1.2 PET-*b*-PEF 的合成

分别以对苯二甲酸、2,5-呋喃二甲酸和乙二醇为原料,钛酸四丁酯为催化剂,采用直接酯化法分别与乙二醇反应制备 PET 与 PEF 聚酯<sup>[15-16]</sup>。将制备的 PET 与 PEF, 90 °C, 真空干燥 12 h, 按一定质量比依次称取干燥后的 PEF 与 PET, 加入到反应器中, 占 PEF 摩尔分数 0.1% 的  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  为催化剂, 在  $\text{N}_2$  气保护下, 275 °C 共缩聚 1 h, 得到系列 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯。

## 1.3 共聚酯的表征与性能测试

1.3.1 核磁共振分析 核磁共振( $^1\text{H}$  NMR, 600 MHz) 常温下以  $\text{CF}_3\text{COOD}$  为溶剂, 四甲基硅烷(TMS) 为内标。

1.3.2 X 射线衍射测试(XRD) 将样品粉末放入 X 射线衍射仪的样品器内, 采用  $\text{CuK}\alpha$  射线在  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 40^\circ$  范围进行扫描, 扫描速度为  $1^\circ/\text{min}$ , 研究共聚酯的结晶性能。

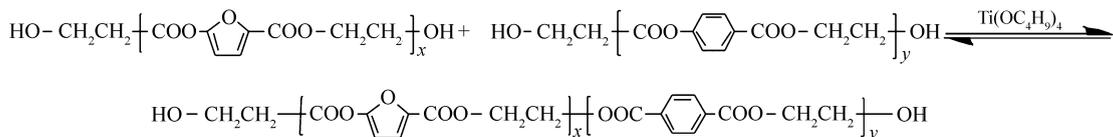
1.3.3 示差扫描量热分析(DSC) 将样品置于真空烘箱, 80 °C 干燥 48 h。样品从 25 °C 开始以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 270 °C, 保持 5 min 以消除热历史, 然后以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降温至 25 °C。再从 25 °C, 以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  速率二次升温至 270 °C。整个过程以  $\text{N}_2$  气作为保护气体, 流速为 50 mL/min。

1.3.4 热失重分析(TGA) 将样品置于真空烘箱, 80 °C 干燥 48 h。  $\text{N}_2$  气下, 样品从 25 °C 开始以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升温至 600 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成与结构表征

采用三步法合成了所需的共聚酯, 即先合成具有一定相对分子质量的 PEF 与 PET, 再将两种聚合物一起加入反应器中继续反应, 合成 PET-*b*-PEF 共聚酯路线如 Scheme 1 所示。通过向 PET 中按质量分数加入 0 ~ 50% 的 PEF, 合成了一系列 PET-*b*-PEF 共聚酯, 根据  $^1\text{H}$  NMR 结果, 计算得到共聚酯链上的  $m(\text{PTA}):m(\text{FDCA})$  实测值与实际投料比相近, 相应数据见表 1。由核磁图谱可知,  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ),  $\delta$ : 8.30(s, 4H, H2 H3 H5 H6 苯环), 7.60(s, 2H, H3 H4 呋喃环), 5.09(t, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , 与苯环相连), 5.07(t, 2H, 苯环 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 呋喃环), 5.05(t, 2H, 苯环 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 呋喃环), 5.03(t, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , 与呋喃环相连)。PET-*b*-PEF 共聚酯的结构如图 1 所示, 含有两种不同的重复单元结



Scheme 1 The synthetic route of PET-*b*-PEF copolyesters

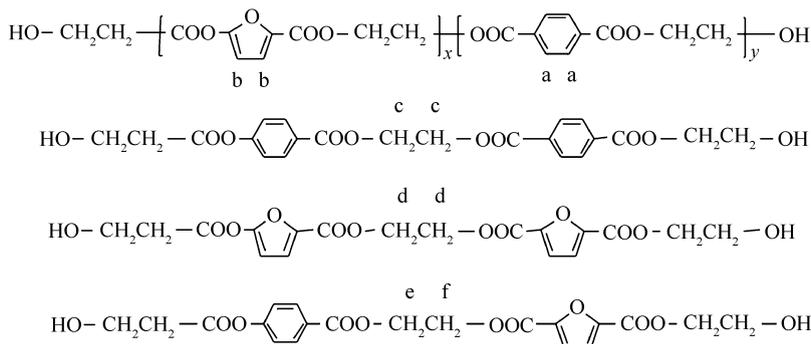


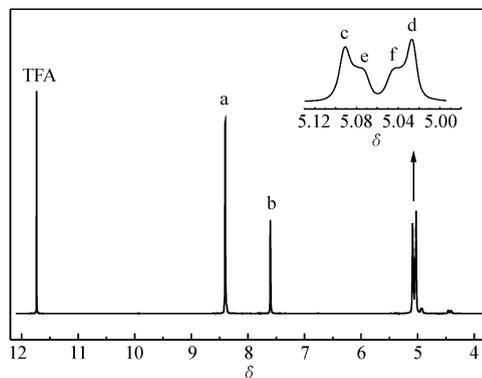
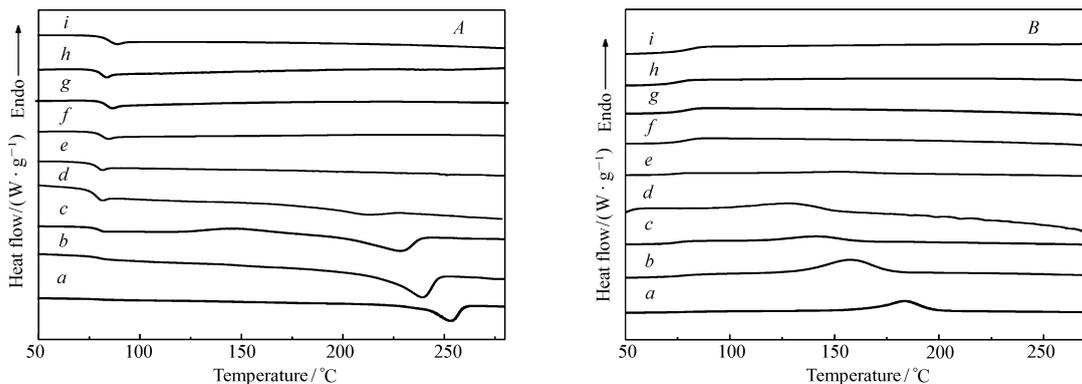
表 1 PET、PEF 及 PET-*b*-PEF 的  $^1\text{H}$  NMR 与相对分子质量结果Table 1 Results of  $^1\text{H}$  NMR and relative molecular mass of PET, PEF and PET-*b*-PEF

Sample	$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$ in feed	Mass traction of structure in product		Block length		Degree of randomness B	$\eta_{\text{sp}} \cdot c^{-1} /$ ( $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$M_w \times 10^{-4}$
		$w(\text{PET})/\%$	$w(\text{PEF})/\%$	$L_{\text{ET}}$	$L_{\text{EF}}$			
a	1.00:0	—	—	—	—	—	0.64	2.74
b	0.95:0.05	95	5	14.146	1.924	0.59	1.12	—
c	0.90:0.10	88	10	8.452	1.949	0.63	1.36	—
d	0.85:0.15	79	15	8.393	1.822	0.67	1.38	—
e	0.80:0.20	82	20	7.658	1.875	0.66	1.44	16.18
f	0.70:0.30	69	30	4.950	2.338	0.62	1.53	—
g	0.60:0.40	64	40	4.631	2.555	0.61	1.59	—
h	0.50:0.50	51	50	3.870	3.342	0.55	1.62	17.06
i	0:1.00	—	—	—	—	—	0.82	13.99

构,而其中 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 单元结构处于 3 种不同的化学环境中。从共聚酯核磁图谱可以看出,由于 $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 单元链接的二元酸不同,其链段上的质子氢有 4 种不同的化学位移,c 峰(7.76)代表两边链接的都是对苯二甲酸单元,d 峰(4.69)代表两边链接的都是 2,5-呋喃二甲酸单元,而当分别连接一个对苯二甲酸单元和一个 2,5-呋喃二甲酸单元时,对应的位移分别是 5.07 和 5.05, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-$ 中的质子氢 4 种不同化学位移证明了 PET-*b*-PEF 共聚酯的形成。a 峰、b 峰与(c, d, e, f) 峰的积分面积比为 2:1:4,参照 Yamadera 和 Murano 公式<sup>[17]</sup>,利用高斯分峰法对(c, d, e, f) 峰进行分峰计算得出系列共聚酯的无规度(B)值在 0.55 ~ 0.67 之间,B 值小于 1,为嵌段型共聚酯。

## 2.2 DSC 结果

PET 与 PEF 均是结晶性聚合物,但由于呋喃环上的两个羧基呈一定角度,使得呋喃环无法旋转,所以 PEF 结晶能力相对较差,当 PEF 与 PET 共聚时,由于引入了部分呋喃环会使 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯的结晶能力变差甚至不结晶,用 DSC 升温曲线来考察 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯的结晶性行为,实验结果见图 2,数据列于表 2。由表 2 可知,共聚酯只有一个  $T_g$  峰,说明嵌段聚合物结构确定,不含单一 PET 或

图 1 PET-*b*-PEF-50% 共聚酯的  $^1\text{H}$  NMR 图谱Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PET-*b*-PEF-50% polymers图 2 PET、PET 及不同嵌段比 PET-*b*-PEF 的 DSC 二次升温曲线(A)和 DSC 降温曲线(B)Fig. 2 The second heating curves(A) and cooling curves(B) of DSC for PET, PEF and PET-*b*-PEF block polyester with different block ratios

$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$ : a. 1.00:0; b. 0.95:0.05; c. 0.90:0.10; d. 0.85:0.15; e. 0.80:0.20; f. 0.70:0.30; g. 0.60:0.40; h. 0.50:0.50; i. 0:100

PEF 未嵌段的聚合物,这种制备嵌段聚合物的方法可行。随着引入的 PEF 链段质量分数的增加,PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯的玻璃化转变温度先降低后升高,结晶能力逐渐变差,共聚酯熔融温度逐渐降低,当共聚酯中 PEF 链段质量分数高于 15%,即 PET 理论链长度小于 8.393 时,共聚酯没有结晶峰及熔融温度。

表 2 PET、PEF 及不同嵌段比 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯的 DSC 结果

Table 2 DSC results of PET, PEF and PET-*b*-PEF block polyesters with different block ratios

Sample	$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$								
	1.00:0	0.95:0.05	0.90:0.10	0.85:0.15	0.80:0.20	0.70:0.30	0.60:0.40	0.50:0.50	0:100
$T_g/^\circ\text{C}$	80.17	80.3	78.54	75.85	77.03	77.37	78.49	78.85	86.04
$T_c/^\circ\text{C}$	183.54	161.86	160.78	152.90	—	—	—	—	—
$T_m/^\circ\text{C}$	252.00	238.12	230.71	208.25	—	—	—	—	—

### 2.3 TGA 结果

图 3 为 PET、PEF 和 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯在  $\text{N}_2$  气保护下的热失重曲线。起始热分解温度  $T_d$ 、最大分解速率对应的温度 ( $T_{dm}$ ) 和残渣量 ( $w(\text{residue})$ ) 列于表 3。从表 3 数据可以看出,PET-*b*-PEF 系列嵌段共聚酯具有良好的热稳定性,起始分解温度在 392.0 ~ 407.9  $^\circ\text{C}$  之间,与所制备的 PET 起始分解温度 403.3  $^\circ\text{C}$  相近,且当共聚酯中 PEF 链段质量分数不超过 15% 时,起始分解温度均在 407  $^\circ\text{C}$  左右,优于 PET,共聚酯残炭率均在 20% 左右。这是因为 PEF 与 PET 具有相似的化学结构,链段中亚甲基个数相同,差别主要源于呋喃环与苯环的不同:苯环是一个闭合的共轭体系,较稳定,而呋喃环是含氧五元杂环,其电负性比苯环大,在分子链段中由于呋喃环的存在会形成分子间氢键;然而,呋喃环中的原子个数小于苯环,其稳定性比苯环差,键能参数中 C—C、C=C、C=O 和 C—O 分别为 346、610、749 和 360 kJ/mol。理论上来说,破坏呋喃环所需键能在 1730 ~ 2286 kJ/mol 之间,破坏苯环所需键能在 2076 ~ 2868 kJ/mol,所以当共聚酯中 PEF 质量分数不超过 15% 时,分子间氢键对共聚酯热分解起主导作用,此时共聚酯表现出的起始热分解温度比 PET 的起始热分解温度 402.4  $^\circ\text{C}$  高,当共聚酯中 PEF 质量分数不超过 15% 时 C—C、C=C、C=O 和 C—O 成为聚酯热分解作用的主要原因,使得共聚酯热性能变差,起始热分解温度比 PET 低。

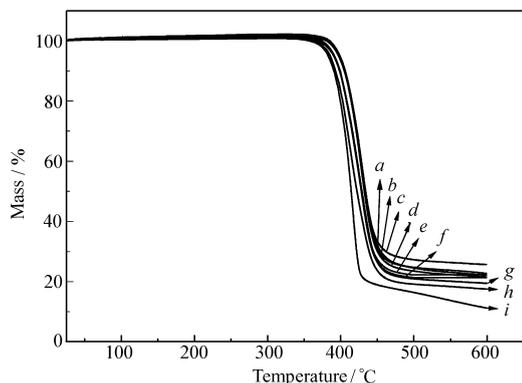


图 3 PET、PEF 及 PET-*b*-PEF 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of PET, PEF and PET-*b*-PEF block polyester with different block ratios

$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$ : a. 1.00:0; b. 0.95:0.05; c. 0.90:0.10; d. 0.85:0.15; e. 0.80:0.20; f. 0.70:0.30; g. 0.60:0.40; h. 0.50:0.50; i. 0:100

表 3 PET、PEF 及不同嵌段比 PET-*b*-PEF 的 TGA 数据结果

Table 3 TGA data of PET, PEF and PET-*b*-PEF block polyester with different block ratios

Sample	$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$								
	1.00:0	0.95:0.05	0.90:0.10	0.85:0.15	0.80:0.20	0.70:0.30	0.60:0.40	0.50:0.50	0:100
$T_d/^\circ\text{C}$	402.40	407.38	407.49	407.92	401.45	400.89	398.51	396.19	394.02
$T_{dm}/^\circ\text{C}$	429.84	431.74	433.00	433.06	431.26	431.66	434.71	420.85	419.36
$w(\text{residue})/\%$	19.69	22.73	25.67	21.49	22.22	21.32	19.44	17.50	13.74

### 2.4 XRD 结果

在 DSC 升温结晶实验中,PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯中 PEF 链段质量分数高于 15% 时,共聚酯没有熔点及结晶峰。因此,用广角 X 射线衍射仪进一步研究共聚酯结晶情况,图 4 为聚合物的衍射图谱。由图 4 可见,在原生态下,PEF 无明显衍射峰,为无定形结构。PET 在  $2\theta$  为 17.8 $^\circ$ 、22.4 $^\circ$ 、25.9 $^\circ$  处有明显衍射峰,样品 b、c 和 d 在  $2\theta$  在 22.3 $^\circ$ 、25.7 $^\circ$  附近有较弱衍射峰,证明样品 b、c、d 在未经处理时,为半结晶型

聚酯。而样品 e、f、g 和 h 只有一个为无定型峰,结果表明当 PEF 链段质量分数高于 15% 时,未经处理共聚酯为无定型聚集态结构,与 DSC 数据结果一致。

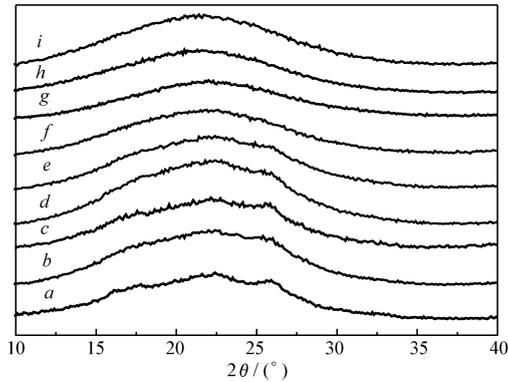


图 4 PET, PEF 及不同嵌段比 PET-*b*-PEF 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD spectra of PET, PEF and PET-*b*-PEF block polyester with different block ratios

$m(\text{PET}):m(\text{PEF})$ : a. 1.00:0; b. 0.95:0.05; c. 0.90:0.10; d. 0.85:0.15; e. 0.80:0.20; f. 0.70:0.30; g. 0.60:0.40; h. 0.50:0.50; i. 0:100

### 3 结 论

采用熔融酯交换法成功制备了系列 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯。该系列共聚酯只有 1 个  $T_g$ , 且随引入 PEF 链段质量分数的增加, PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯的  $T_g$  先降低后升高, 共聚酯结晶能力逐渐变差, 熔点逐渐降低, 且当共聚酯中 PEF 链段质量分数高于 15%, 即 PET 理论链长度小于 8.39 时, 共聚酯没有结晶峰及熔点。PET-*b*-PEF 系列共聚酯具有良好的热稳定性, 且当 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯中 PEF 链段质量分数不超过 15% 时, 共聚酯起始分解温度均约在 407 °C, 比 PET 起始分解温度 402.4 °C 高。所制备的 PET-*b*-PEF 嵌段共聚酯具有良好的热稳定性, 对可再生资源高分子材料的研发起到了一定的借鉴意义。

### 参 考 文 献

- [1] Williams C K, Hillmyer M A. Polymers from Renewable Resources; A Perspective for a Special Issue of Polymer Reviews [J]. *Polym Rev*, 2008, **48**(1): 1-10.
- [2] Nikolau B J, Perera M A D N, Brachova L, et al. Platform Biochemicals for a Biorenewable Chemical Industry [J]. *Plant J*, 2008, **54**(1): 536-545.
- [3] Belgacem M N, Gandini A. Monomers Polymers and Composites from Renewable Resources [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2008: 3-15.
- [4] Bozell J J, Patel M K. Feedstocks for the Future-biorefinery Production of Chemicals from Renewable Carbon [J]. *Clean-Soil Air Water*, 2008, **36**(8): 641-647.
- [5] Taarning E, Nielsen I S, Egelblad K, et al. Chemicals from Renewables; Aerobic Oxidation of Furfural and Hydroxymethylfurfural over Gold Catalysts [J]. *Chem Sus Chem*, 2008, **1**(1/2): 75-78.
- [6] Zhao H, Holladay J E, Brown H, et al. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural [J]. *Science*, 2007, **316**(5831): 1597-1600.
- [7] LU Yan, WU Siyu, MA Baiqing, et al. Synthesis and Properties of Polyesters Containing Schiff Base Side Groups and Their Zinc Complexes [J]. *Chinese J Appl Chem*, 2016, **33**(4): 452-458 (in Chinese).  
鲁岩, 吴思雨, 马百庆, 等. 含希夫碱侧基聚酯及其锌配合物的合成和性能 [J]. *应用化学*, 2016, **33**(4): 452-458.
- [8] Silvia B R, Cristina T, Judit M J, et al. Effect of Thermal, Acid, Alkaline and Alkaline-Peroxide Pretreatments on the Biochemical Methane Potential and Kinetics of the Anaerobic Digestion of Wheat Straw and Sugarcane Bagasse [J]. *Bioresour Technol*, 2016, **201**: 182-190.
- [9] 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]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(1): 295-298.
- [10] Vilela C, Sousa A F, Fonseca A C, et al. The Quest for Sustainable Polyesters-insights into the Future [J]. *Polym Chem*, 2014, **5**(9): 3119-3141.
- [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]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2012, **50**(5):1026-1036.
- [12] Jiang Min, Liu Qian, Zhang Qiang, *et al.* Synthesis and Characteration of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *Acta Polym Sin*, 2013, (1):24-29 (in Chinese).  
姜敏, 刘茜, 张强, 等. 聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯的合成与表征[J]. 高分子学报, 2013, (1):24-29.
- [13] Jiang Min, LU Tingting, JIANG Guowei, *et al.* Synthesis and Characteration of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene 2,5-furandicarboxylate)[J]. *Acta Polym Sin*, 2013, (8):1092-1098 (in Chinese).  
姜敏, 卢婷婷, 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):1092-1098.
- [14] CHEN Ying, JIANG Min, SUN Changjiang, *et al.* Preparation and Characterization of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate)/Poly(butylene succinate) Blends[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(9):1022-1027 (in Chinese).  
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.
- [15] LIU Qian, JIANG Min, ZHOU Guangyuan, *et al.* Synthesis of Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) via Direct Esterification Method[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2012, **29**(7):751-756 (in Chinese).  
刘茜, 姜敏, 周光远, 等. 直接酯化法合成2,5-呋喃二甲酸乙二酯[J]. 应用化学, 2012, **29**(7):751-756.
- [16] Tomita K, Lda H. Studies on the Formation of Poly-(ethylene terephthalate):2 Rate of Transesterification of Dimethyl Terephthalate with Ethylene Glycol[J]. *Polymer*, 1973, **14**(2):55-60.
- [17] Jedlinski Z, Sek D, Dziewiecka B. Investigations of Aromatic Polyesters with Poly-naphthalene Systems in Main Chain 6 NMR-studies of Structure of Aromatic Copolyesters[J]. *Eur Polym J*, 1977, **13**(11):871-874.

## Synthesis and Characterization of Polyethylene Terephthalate-*b*-poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) Block Polyester

LI Liangui<sup>a</sup>, FU Zhipeng<sup>a,b</sup>, LI Mingchao<sup>c</sup>, ZHANG Qiang<sup>b</sup>, WANG Rui<sup>b</sup>, WANG Guoqiang<sup>b</sup>, JIANG Min<sup>b\*</sup>  
(<sup>a</sup>College of Chemistry and Life Sciences, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;  
<sup>b</sup>Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China;  
<sup>c</sup>Carbide Factory of Jilin Petrochemical Co. Ltd, Petro. China, Jilin, Jilin 132022, China)

**Abstract** Poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PEF) was synthesized based on 2,5-furandicarboxylic acid and ethylene glycol. Polyethylene terephthalate-*b*-poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) (PET-*b*-PEF) block copolymers were prepared by melt transesterification method. PET was partly replaced by PEF polyester. The properties of PET-*b*-PEF block copolymers were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR), differential scanning calorimeter (DSC), thermo gravimetric analysis (TGA) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of copolyesters is about 75.8 ~ 80.3 °C. The  $T_g$  of the PET-*b*-PEF block copolyesters first decreases and then increases; the crystallinity and the melting temperature decrease with the increasing contents of PEF segments, moreover, there is no crystalline diffraction peaks for the copolyesters when the chain segment content of PEF is higher than 15%. The initial decomposition temperature of this series of copolyesters is about 392.2 ~ 407.9 °C. PEF has excellent thermal properties similar to that of PET (403.3 °C). In addition, the thermal stability of the copolyesters is better than that of PET, when the chain segment contents of PEF in the copolyester is less than 15%, and the initial decomposition temperature of PET-*b*-PEF block copolymers is close to that of PET.

**Keywords** poly(ethylene terephthalate); poly(ethylene furandicarboxylate); block copolymer

Received 2016-03-07; Revised 2016-05-05; Accepted 2016-06-08

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51103152)

Corresponding author: JIANG Min, associate professor; Tel: 0431-85262796; Fax: 0431-85685653; E-mail: jiangmin@ciac.ac.cn; Research interests: biopolyester