

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.006

双羟基硅油改性聚对苯二甲酸乙二酯共聚酯的制备及性能

郭龙龙¹, 张强¹, 李慧^{1,2}, 魏东², 王培贤², 王自庆^{1,2}

(1.石河子大学化工学院,新疆石河子 832001; 2.新疆天业汇合新材料有限公司碳基新材料产业创新研究院,新疆石河子 832001)

摘要:为改善聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的强度和韧性,拓展材料的应用领域,本研究以双羟基硅油(PDMS)为第三单体,与对苯二甲酸(PTA)、乙二醇(EG)通过一锅法熔融共聚,制备了一系列PDMS共聚改性的PET(SPET)。通过核磁共振、凝胶渗透色谱、热分析与力学测试等手段,系统研究了PDMS含量对SPET共聚酯结构、热性能、力学性能及表面特性的影响。结果表明,随着PDMS含量增加,共聚酯的结晶度逐渐降低,且由于两相极性差异,形成了微相分离结构,直接影响了SPET的宏观性能。SPET共聚酯拉伸性能和缺口冲击强度随PDMS含量增加呈先升高后降低的趋势,当PDMS占PTA的质量分数为10%时,获得SPET的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别为56.4 MPa和502.8%,对应缺口冲击强度为11.68 kJ/m²,是纯PET的4.6倍。另外,PDMS的引入显著提升PET疏水性,当PDMS占PTA的质量分数由0%提升到20%时,SPET的水接触角则由89.0°提升至126.8°,对应的表面能由40.43 mN/m降低至29.64 mN/m。综上所述,通过调控PDMS含量可以实现对SPET性能的有效调控,为高性能PET聚酯新材料的开发提供了参考。

关键词:聚对苯二甲酸乙二酯;双羟基硅油;共聚改性;增韧;表面性能

中图分类号:TQ322.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0050-08

Preparation and properties of polyethylene terephthalate copolyester modified with bis(hydroxy)silicone oil

GUO Longlong¹, ZHANG Qiang¹, LI Hui^{1,2}, WEI Dong², WANG Peixian², WANG Ziqing^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832001, China;

2. Carbon-based New Materials Industry Innovation Research Institute, Xinjiang Tianye Huihe New Materials Co., Ltd., Shihezi 832001, China)

Abstract : To enhance the strength and toughness of poly(ethylene terephthalate)(PET) and broaden its application scope, a series of PET copolymers(SPET) modified with bishydroxysilicone oil (PDMS) as a third monomer were synthesized via one-pot melt copolycondensation from terephthalic acid (PTA) and ethylene glycol (EG). The effects of PDMS content on the structure, thermal properties, mechanical performance, and surface characteristics of SPET copolymers were systematically investigated using nuclear magnetic resonance, gel permeation chromatography, thermal analysis, and mechanical testing. The results indicate that with increasing PDMS content, the crystallinity of the copolymers gradually decrease. The polarity difference between the two phases led to the formation of a microphase-separated structure, thus directly influenced the macroscopic properties of SPET. The tensile properties and notched impact strength of SPET copolymers first increase and then decrease with the increase of PDMS content. When the mass fraction of PDMS relative to PTA reaches 10%, the resulting SPET exhibit the maximum tensile strength and elongation at break of 56.4 MPa and 502.8%, respectively, with a notched impact strength of 11.68 kJ/m², which is 4.6 times that of pure PET. Additionally, the introduction of PDMS significantly enhance the hydrophobicity of PET. As the mass fraction of PDMS relative to PTA increase from 0% to 20%, the water contact angle of SPET rises from 89.0° to 126.8°, while the surface energy decreases from 40.43 mN/m to 29.64 mN/m. In summary, the properties of SPET can be effectively regulated by adjusting PDMS content, offering insights for the development of high-performance PET-based materials.

Keywords : polyethylene terephthalate ; bishydroxysilicone oil ; copolymerization modification ; toughening ; surface property

基金项目: 昌吉州科技计划项目(2023112258), 新疆自治区天池英才青年博士人才项目(CZ002732), 石河子煤化工共性技术研究院“揭榜挂帅”项目(MGJY0104)

通信作者: 王自庆, 博士研究生, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤基含氧化化学品与新材料的合成

收稿日期: 2026-02-10

引用格式: 郭龙龙, 张强, 李慧, 等. 双羟基硅油改性聚对苯二甲酸乙二酯共聚酯的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 50-57.

GUO Longlong, ZHANG Qiang, LI Hui, et al. Preparation and properties of polyethylene terephthalate copolyester modified with bis(hydroxy)silicone oil[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 50-57.

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)作为五大工程塑料之一,具有化学稳定性好、加工性能优和成本低廉等优点,被广泛应用于服装、包装及工程塑料等领域,占据了合成纤维市场的80%份额^[1-2]。然而,PET分子链的高规整性、刚性以及酯基的极性,导致其存在韧性差和功能性不足等缺点,严重限制了PET在高性能塑料领域的应用^[3]。因此,对PET进行改性以提升其综合性能,已成为高分子材料领域持续的研究热点。

针对PET的改性,常见的手段有共聚、共混和表面改性等,其中,共聚改性通过引入第三单体,以共价键方式直接引入PET分子链,是实现材料高性能与高功能化的有效途径。相较于其它方法,共聚改性可以从分子层面对PET进行结构设计,具有过程可控和性能稳定的优点^[4]。Xu等^[5]将2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)为改性单体,与对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)共聚合成一种PET-B共聚酯,发现BEPD的引入可以破坏分子链段规整性,在不降低拉伸强度的前提下提升PET的韧性。Li等^[6]合成一种对称苯基膦酸改性氢氧化镁单体(MH-PPOA),将其添加入PET链段中,得到一系列共聚酯(MH-PPOAn-co-PET),结果发现MH-PPOA的引入不仅可以提高PET的拉伸强度,还同时赋予了材料阻燃性能。Ahmed等^[7]把生物基二酸单体2,2'-双环戊喃-5,5'-二羧酸(BFDCA)作为功能单体,通过共聚引入PET主链中,合成出一种PETBF共聚酯,当BFDCA物质的量分数低于10%时,可赋予PET良好的氧气阻隔性和抗紫外光性能。近年来,通过引入第三单体对PET进行共聚改性,仍是赋予其高性能与独特功能的研究重点。

双羟基硅油(PDMS)作为一种常见的功能改性单体,具有低表面能、优异疏水性及良好热稳定性等特点,已被用于多种聚合物的功能化改性^[8]。Wang等^[9]将PDMS引入聚对苯二甲酸丙二酯(PTT),发现其在降低PTT结晶度的同时提高了材料的储能模量与损耗模量。Ji等^[10]通过溶液聚合法将乙烯基封端的PDMS与丙烯酸单体共聚,制得了兼具高疏水性和防腐性能的多功能丙烯酸-PDMS共聚物,为功能涂层开发提供了新思路。Tian等^[11]则将PDMS引入聚氨酯体系,合成了一系列疏水性聚氨酯涂料,研究表明PDMS的引入增强了材料的微相分离程度,提升了聚氨酯的力学性能与防腐能力。

华西林等^[12]还将有机硅共聚到PET结构,显示有机硅单体的引入可以提升PET的光学特性和抗紫外性能。然而,现有研究主要集中在聚合工艺和功能特性的报道,关于PDMS含量对PET共聚酯微观结构和性能影响规律的研究则尚无报道。因此,本工作将PDMS引入PET链段,制备了一种含硅的PDMS共聚改性PET(SPET)共聚酯,并系统探究了PDMS含量对SPET微观结构与宏观性能的影响规律,为高性能PET开发提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTA:工业纯,新疆库尔勒中泰石化有限责任公司;

PDMS:2 000 g/mol,湖北帅严李高生物医药有限公司;

苯酚:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;

氘代三氟乙酸(TFA-d)、三氧化二锑(Sb₂O₃)、EG和1,1,2,2-四氯乙烷:分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

聚合反应釜:YZPYD-500 mL,上海岩征实验仪器有限公司;

乌氏黏度计:IVS300-2,杭州中旺科技有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III HD-400,美国Bruker公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PL-GPC 50,美国安捷伦公司;

差示扫描量热(DSC)仪:梅特勒DSC3,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

热重(TG)分析仪:STA 8000,美国PerkinElmer公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV,日本电子株式会社;

万能试验机:INSTRON3366,美国Instron公司;

数位冲击试验机:GT-7045-MDL,高铁检测仪器有限公司;

接触角测试仪:SCA20,德国Kruss公司。

1.3 试样制备

采用一锅法熔融缩聚工艺合成SPET共聚酯,具体方法如下:将物质的量比为1:1.3的PTA和EG加

入到 500 mL 聚合反应釜,在 220 °C 打浆处理;而后将 PDMS 和 Sb_2O_3 催化剂也加入到反应釜中,其中 Sb_2O_3 催化剂占反应物料的质量分数为 0.05%。密封后 N_2 气氛中搅拌均匀,加热至 255 °C,在 0.35 MPa 进行酯化反应,至出水量达到理论值的 95% 时,视为酯化终点。随后,将反应釜温度逐步提升至 280 °C,同时使釜内压力逐步降至 200 Pa 以下,进行缩聚反应,搅拌至扭矩值稳定后结束缩聚反应。将熔融聚合物经水冷、切粒后在 110 °C 真空烘箱中干燥 8.0 h,获得系列 SPET 共聚酯,记为 SPET- $x\%$,其中 $x\%$ 代表物料中 PDMS 占 PTA 质量分数。

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振氢谱(^1H -NMR)测试

使用 NMR 仪对 SPET 进行表征,得到 ^1H -NMR 谱图,溶剂为 TFA- d 。

1.4.2 GPC 测试

采用 GPC 法测定共聚酯的分子量及其分布。以六氟异丙醇(HFIP)为流动相,在 40 °C 柱温与 0.5 mL/min 流速下进行测试。使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)窄分布标准品建立校正曲线,由此计算样品的分子量参数。

1.4.3 特性黏度测试

按照 GB/T 1632.5-2008 进行测试,使用乌氏黏度计及苯酚/四氯乙烷(质量比 50:50)混合溶剂,在 25 °C 测定共聚酯的特性黏度 $[\eta]$ 。

1.4.4 DSC 测试

采用 DSC 仪测试 SPET 共聚酯的热性能,取 5~10 mg 样品,在 N_2 氛围下以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 280 °C 并恒温 5 min 以消除热历史;随后,以相同速率降温至 30 °C 并记录降温曲线;再次恒温 5 min 后,以 10 °C/min 的速率进行第二次升温扫描,记录升温曲线。样品的结晶度(X_c)利用公式(1)计算得出。

$$X_c = \frac{|\Delta H_m - \Delta H_c|}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m 为共聚酯的熔融热焓,单位 J/g; ΔH_m^0 为 PET 完全结晶时的熔融热焓(140.1 J/g)。

1.4.5 TG 测试

共聚酯的热稳定性通过 TG 分析进行表征。测试条件为:氮气氛围,升温速率 10 °C/min,温度范围 25~800 °C。

1.4.6 力学性能测试

拉伸性能测试:按照 GB/T 1040.2-2022 制备试样,将材料在 280 °C、75 MPa 的注塑条件下加工成 5B 型哑铃状标准试样。随后,在室温下使用万能试验机,以 10 mm/min 的横梁移动速度,按照 GB/T 1040.1-2018 进行拉伸测试。

冲击性能测试:缺口冲击强度按照 ASTM D256-10 进行测试。试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,缺口深度为 2.5 mm,测试使用 1 J 摆锤。

1.4.7 SEM 测试

通过 SEM 观察 PET 和 SPET 共聚酯拉伸断裂面。在对样品断裂面进行喷金处理后,在 5 kV 的加速电压下观察。

1.4.8 水接触角测试

使用接触角测试仪表征 SPET 共聚酯薄膜表面的静态水接触角。具体操作为:在样品表面滴加 5 μL 超纯水液滴,每个样品在不同位置重复测试 5 次,结果取算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 聚酯的合成与表征

SPET 共聚酯的分子量和 $[\eta]$ 列于表 1,其中由 GPC 测试的数均分子量(M_n)为 $1.03 \times 10^4 \sim 1.36 \times 10^4$ g/mol,分子量分布(PDI)为 1.81~2.14, $[\eta]$ 保持在 0.73 dL/g 以上。上述数据表明,通过一锅法熔融缩聚合成了高分子量的 SPET 共聚酯,聚合物分子量差异不大。利用 ^1H -NMR 对 SPET 共聚酯测试,结果如图 1 所示,化学位移 $\delta=8.20$ 与 4.91 处的信号峰可分别归属为 PET 链段中苯环氢质子(a)与亚甲基氢质子(b)^[13]。与纯 PET 谱图对比,SPET 在 $\delta \approx 0.51$ 处出现了一个新的特征峰(c),该峰是 PDMS 链段中 Si—CH₃ 氢质子的信号^[9]。这一结果直接证实了 PDMS 通过共聚反应成功接入 PET 主链。基于 ^1H -NMR 谱图中各特征峰的积分面积比,并参照文献[14]中方法及公式(2),计算了 PDMS 链段重复单元在共聚物中的实际物质的量分数,结果列于表 1。

$$\varphi_{\text{PDMS}} = \frac{I_{0.5} \times 2}{I_{0.5} \times 2 + I_{8.2} \times 3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: φ_{PDMS} 为 SPET 中 PDMS 重复单元的实际物质的量含量; I 为相应质子峰面积。

PDMS 在共聚物中的实际物质的量分数由 3.81% 上升至 21.0%,其变化趋势与实验设计相符,而 PDMS 在共聚物中的实际含量低于其理论投料

表1 PET与SPET的聚合数据和热重数据
Tab. 1 Polymerization data and TG data of PET and SPET

Sample	Mole fraction in feed/%	Mole fraction in copolymer/%	$M_n/(\times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	PDI	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
PET	0.0	0.0	1.36	1.91	0.73
SPET-5%	10.1	3.8	1.13	2.14	0.92
SPET-8%	15.2	7.4	1.24	1.86	0.87
SPET-10%	18.5	10.2	1.14	2.13	0.85
SPET-15%	25.2	15.7	1.03	1.94	0.80
SPET-20%	30.1	21.0	1.03	1.81	0.75

Notes: M_n is number-average molecular weight; PDI is polydispersity index; $[\eta]$ is intrinsic viscosity.

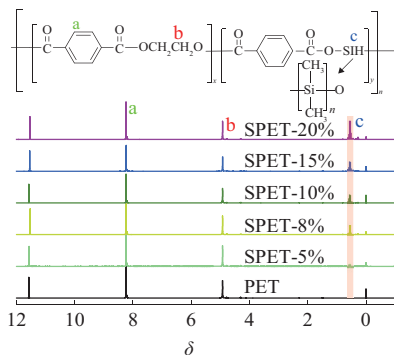


图1 PET与SPET共聚酯的¹H-NMR谱图

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of PET and SPET copolyesters

含量。这一差异主要原因是PDMS的沸点低于PET的聚合反应温度。在高温酯化与缩聚过程中,部分PDMS单体或低聚物因挥发而损失,从而导致合成SPET中Si含量下降。该现象与文献中报道的含低沸点或易挥发组分在高温缩聚中的行为一致^[9]。综上,SPET共聚酯成功合成。

2.2 结晶熔融行为分析

通过DSC测试SPET共聚酯的升温曲线和降温曲线,如图2所示,其玻璃化转变温度(T_g)、结晶温度(T_c)和熔点(T_m)等热力学数据列于表2。结合图2a与表2可知,相较于PET,SPET的 T_g 和 T_m 未发生显著变化,这归因于通过共聚引入的PDMS链段并未完全相容于PET相中,而是倾向于形成独立的微区^[10],分散的PDMS相区对PET连续相的链段运动及PET结晶性能无显著影响。由图2b可以发现,随着PDMS含量的提高,SPET的 T_c 明显下降,熔融焓(ΔH_m)与结晶度(X_c)同步降低,这一趋势与文献报道的PDMS改性其他聚合物体系结果一致^[15],表明柔性PDMS链段作为结构缺陷,破坏了PET分子链的规整性,从而阻碍了其结晶过程。PDMS链段的引入不仅起到稀释作用,其与PET链段在热力学上不相容,打断了PET链段的规整排列,使分子链堆砌困难,从而抑制了晶核的形成与生长^[16]。非晶区中

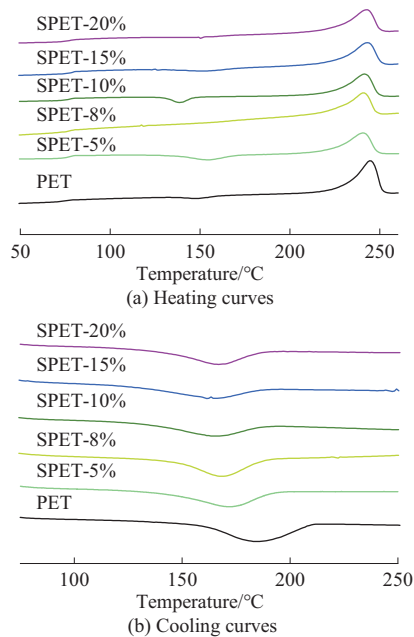


图2 PET与SPET共聚酯的DSC曲线

Fig. 2 DSC curves of PET and SPET copolyesters

表2 PET及SPET共聚酯DSC和TG数据

Tab. 2 DSC and TG data of PET and SPET copolyesters

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
PET	76.5	183.8	244.7	34.8	25	419.6	458.9
SPET-5%	76.6	171.8	241.1	32.1	23	418.2	460.9
SPET-8%	76.9	168.6	241.4	28.2	20	419.9	460.6
SPET-10%	76.8	166.3	241.5	26.9	19	416.8	459.4
SPET-15%	78.6	163.9	243.3	25.4	18	419.9	457.7
SPET-20%	76.6	166.7	242.6	25.0	18	409.6	458.6

Notes: T_g is glass transition temperature; T_c is crystallization temperature; T_m is melting temperature; ΔH_m is enthalpy of melting; X_c is crystallinity; $T_{5\%}$ is temperature at 5% weight loss; $T_{\max}$ is temperature at the maximum decomposition rate.

分子链排布松散、活动能力更强,为材料在受力时发生塑性形变如银纹、剪切带等提供了必要的空间和分子链运动能力^[17]。继续增加PDMS含量至20%(占PTA质量分数)时, T_c 有略微提升,因为微相分离程度加剧,PDMS微区尺寸增大,界面更加清晰。PDMS相区及其两相界面可以作为异相成核点,从

而促进了PET结晶。

2.3 热稳定性分析

PET与SPET共聚酯的TG与DTG曲线如图3所示,SPET热分解的TG-DTG曲线与PET一致,说明PDMS的引入并未改变PET的分解路径。当PDMS含量较低时,共聚物的起始分解温度($T_{5\%}$)与最大分解温度($T_{\max}$)均与纯PET相近(见表2),说明PET本身优异的热稳定性得以保持。这主要是因为PDMS的分解温度区间与PET高度重合,在热重曲线上未形成独立分峰。但是随着PDMS质量分数增至20%, $T_{5\%}$ 相较于PET降低了10℃,而 $T_{\max}$ 无明显变化,这归因于PDMS含量增加导致相分离加剧,两相界面区域在热作用下成为分解的薄弱环节,从而在一定程度上降低了材料开始发生热失重的温度。但由于整个体系的主要分解过程仍由PET主导,因此 $T_{\max}$ 未发生明显变化^[18]。

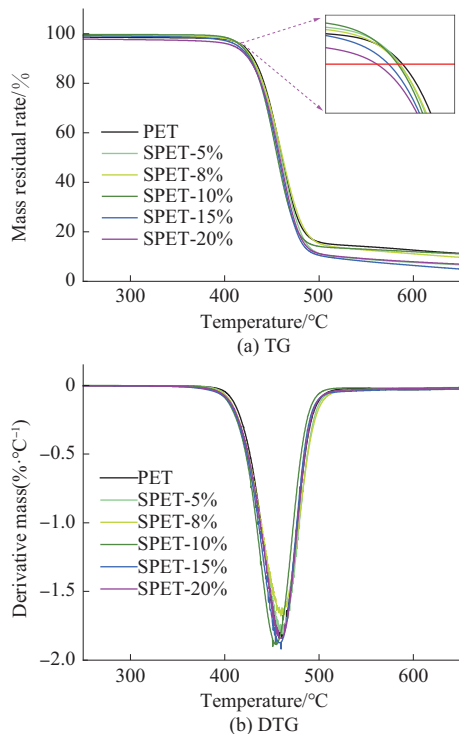


图3 PET与SPET共聚酯的TG和DTG分析

Fig. 3 TG and DTG analysis of PET and SPET copolyesters

2.4 拉伸断裂面的SEM分析

图4为不同PDMS含量的SPET聚合物断裂面的SEM照片。图4a为PET的断裂面,断口平直、光滑且有光泽,表现为脆性断裂。当PDMS低含量引入时,如图4b和图4c所示,断面形貌发生显著变化,出现大量韧窝状结构,标志着断裂从脆性向韧性转变。同时图4c中可以在断裂面发现均匀分布的纳

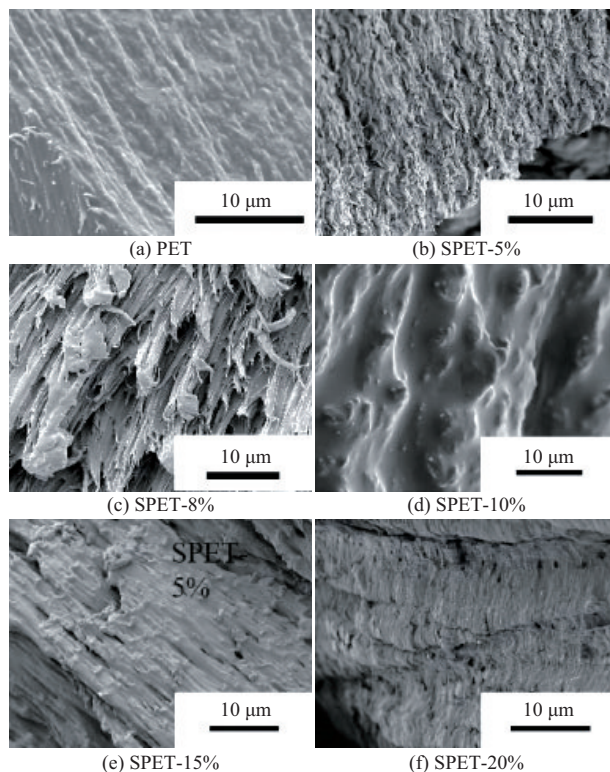


图4 PET和SPET样品的拉伸断面SEM照片

Fig. 4 SEM photos of tensile sections of PET and SPET samples

米白色颗粒,这是PDMS与PET因热力学不相容而发生微相分离后,形成的纳米分散级的PDMS相^[19]。同样在图4d中也可发现类似结构,而且分布更加均匀,形成清晰的“孤岛”状微相分离形貌^[20]。

当PDMS含量由5%(占PTA质量分数)增加到10%时,韧性特征明显提升,当含量为10%时,微相分离结构趋于完善,PDMS相畴尺寸适度增大并以高度均匀的方式分散于PET基体中,形成清晰的两相形态。根据经典的弹性体增韧理论^[17],这些均匀分散的柔性PDMS纳米相畴在外部应力下可作为有效的应力集中点,一方面诱发PET基体产生大量银纹和剪切带,并通过剪切带阻止银纹进一步发展成裂纹;另一方面,其自身可通过大形变及空洞化过程耗散能量,从而协同提升材料韧性。然而当PDMS含量进一步提升时,如图4e和图4f,过量的PDMS导致相分离加剧,PDMS相畴出现明显粗化且分布不均,原有的均匀纳米结构遭破坏。这些粗大的相畴及弱化的界面在受力时易成为裂纹扩展的路径,从而导致材料宏观韧性下降^[21]。

2.5 力学性能分析

图5为PET和SPET共聚酯的应力-应变曲线,对应力学性能列于表3。由图5和表3中数据发现,

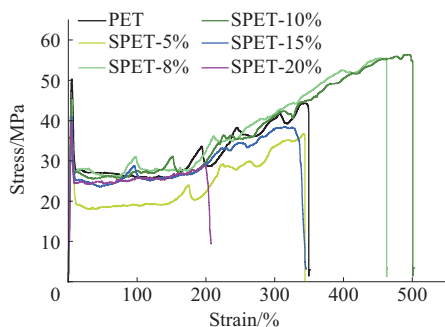


图5 PET和SPET的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PET and SPET

表3 PET及SPET共聚酯力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of PET and SPET copolyesters

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa	Notched impact strength/(kJ·m ⁻²)
PET	50.4±2	351.6±5	1 778.6±46	2.52±0.3
SPET-5%	51.1±1	343.8±9	1 731.4±27	8.72±0.3
SPET-8%	55.5±2	463.4±12	1 696.2±12	9.00±0.2
SPET-10%	56.4±1	502.8±27	1 665.5±38	11.68±0.5
SPET-15%	41.2±2	345.7±5	1 686.1±5	8.98±0.5
SPET-20%	39.5±1	207.5±7	1 437.4±11	8.68±0.4

SPET的拉伸性能随着PDMS质量分数的增加呈先升后降趋势,且拉伸强度和断裂伸长率在PDMS质量分数为10%达到峰值,分别为56.4 MPa和502.8%,相较于纯PET分别提升了6.0 MPa和151.2%。这是因为PDMS作为柔性链段改性PET,使SPET在PDMS含量较低时获得较好的柔顺性,同时PDMS链段与PET链段的热力学不相容导致的微相分离可以促进SPET在拉伸的过程中诱发空穴化与银纹。基于此,SPET从原本PET的脆性断裂转变为韧性断裂,从而使SPET-5%、SPET-8%、SPET-10%获得超过PET的拉伸性能,但是过量的PDMS会使SPET的相分离加剧,导致PDMS微区粗化,相畴尺寸过大且界面结合减弱。粗大的PDMS相在受力时易成为裂纹扩大的路径,反而加速了材料破坏,导致力学性能下降。而PDMS作为软段的引入,降低了结晶度的同时,也适当降低了PET的拉伸弹性模量,使PET的刚性有所下降^[20]。为全面评估PDMS对PET力学性能的影响,还进行了缺口冲击强度等性能测试,结果见表3,PDMS的引入可以显著提高PET的缺口冲击强度,其变化趋势与其拉伸强度和断裂伸长率类似,当PDMS质量分数为10%(即SPET-10%)时,共聚酯的缺口冲击强度达到11.68 kJ/m²,是纯PET的4.6倍。不仅是因为PDMS的引入提升了材料基体韧性,更得益于材料内部的

微相分离,导致当材料受冲击时,PDMS相与PET相之间出现了微裂纹和孔洞,通过塑性形变有效吸收并耗散能量,增强了材料的缺口冲击强度^[16]。

为进一步了解PDMS共聚改性PET的效果,图6列出了SPET-10%与已公开报道的其它单体共聚改性PET的力学性能的对比结果。由图6可以发现,与2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)、对称苯基膦酸改性氢氧化镁单体(MH-PPOA)、2,2'-双环呋喃-5,5'-二羧酸(BFDCA)和环氧树脂分别共聚改性PET获得的共聚酯PET-B₁₀^[5]、MH-PPOA₅-co-PET^[6]、PET₉₅BF₅^[7]和PET-co-vitrimer(PET+0.25%)^[21]以及生物基呋喃共聚酯(PEBF₅₀SF₅₀)^[4]相比,PDMS共聚改性PET可以同时实现PET的增强和增韧改性。

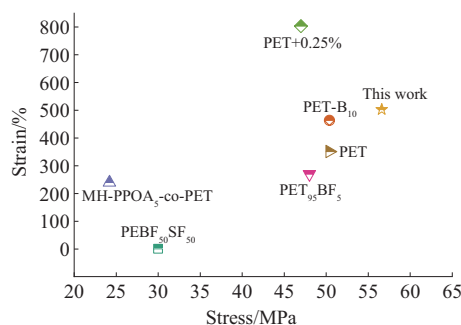


图6 SPET-10%与文献中共聚改性PET材料拉伸性能对比

Fig. 6 Comparison of tensile properties of SPET-10% and copolymerized PET materials in literature

2.6 水接触角与表面能分析

图7a为PET及不同PDMS含量的SPET共聚酯的水接触角。未改性的PET接触角为89.0°,处于亲水范畴;随着PDMS的引入,SPET的接触角持续上升,当PDMS含量为20%(即SPET-20%)时达到126.8°,这与文献中PDMS改性热塑性聚氨酯(TPU)所呈现的疏水变化规律一致^[22]。为定量分析表面性质变化,采用Owens-Wendt法^[23],基于水和二碘甲烷的接触角数据,计算并绘制了SPET共聚酯表面能,如图7b所示。结果表明,材料表面能随PDMS含量增加而显著降低,从PET的40.43 mN/m降至SPET-20%的29.64 mN/m。其根本原因是PDMS链段因其极低的表面能,在成型过程中自发向材料表面迁移并富集从而降低了SPET共聚酯的表面能,赋予SPET材料显著的疏水性,这种通过表面富集构建的低表面能的特性,在防污、自清洁等特殊功能聚酯材料领域具有广泛应用前景^[24]。

3 结论

(1)成功合成了系列不同PDMS含量的SPET,

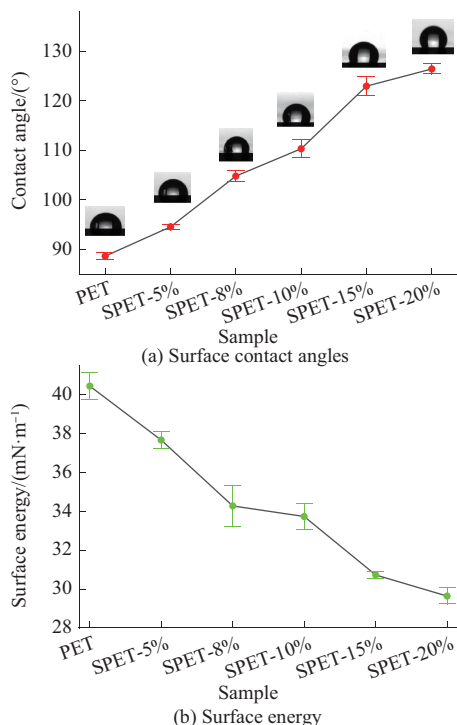


图7 PET和SPET共聚酯的水接触角和表面能

Fig. 7 Water contact angle and surface energy of PET and SPET copolyesters

并通过¹H-NMR证实了PDMS链段已成功接入PET分子链。随着PDMS含量的增加,SPET的结晶度逐渐降低。

(2) PDMS的引入显著提升了PET的韧性。当PDMS含量为10%(即SPET-10%)时,共聚酯的缺口冲击强度达到11.68 kJ/m²,是纯PET的4.6倍,断裂伸长率和拉伸强度也显著提高,实现了高效增韧。此性能提升得益于PDMS与PET基体间形成的均匀纳米微相分离结构,能有效引发银纹并耗散冲击能量。

(3) PDMS链段在热力学驱动下向材料表面富集,显著改善了SPET的表面性能。SPET-20%表面水接触角可以达到126.8°,表面能为29.64 mN/m,在自清洁功能聚酯领域具有广泛应用前景。

参考文献

[1] CHEN S C, FAN S X, ZHAO G, et al. A fluorescent functionalized PET fabric with dual-response to aqueous copper and pH[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2024, 201. DOI:10.1016/j.reactfunct-polym.2024.105942.

[2] 孙晓红,周裕圣. 含DOPO的聚磷酸酯的制备及其阻燃PET的性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(7):148-154.

SUN Xiaohong, ZHOU Yusheng. Synthesis of polymeric phosphate with DOPO and flame retardant mechanism for PET[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(7):148-154.

[3] GAO M C, ZHANG Z Y, ZHOU S H, et al. A novel PET-based copolyester with adjustable fluorescence and degradability[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 525. DOI: 10.1016/j.cej.2025.170720.

[4] AHMED A M, KAINULAINEN T P, SIRVIÖ J A, et al. High-barrier biobased copolyesters with targeted glass transition temperatures as renewable alternatives for PET[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(3):2 144-2 153.

[5] XU R Y, MAO Y P, LI Q Y. Copolymerization modification of PET with 2-butyl-2-ethyl-1, 3-propanediol and its performances[J]. *Materials Today Communications*, 2025, 47. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2025.112994.

[6] LI X Y, GUAN J, ZENG W, et al. Effects of a symmetrical inorganic-organic monomer on the flame retardancy and mechanical properties of polyethylene terephthalate copolymers[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 171. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111174.

[7] AHMED A M, KAINULAINEN T P, HEISKANEN J P. Furfural-based modification of PET for UV-blocking copolymers with decreased oxygen permeability[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(19):7 495-7 504.

[8] ZHOU T B, WANG B, WANG X S, et al. Copolymers based on PBS and polydimethylsiloxane with improved properties and novel functions: Effect of molecular weight of polydimethylsiloxane[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(42):15 397-15 409.

[9] WANG J, CAI X M, JIA P J, et al. Synthesis and characterization of the copolymers containing blocks of polydimethylsiloxane in low boiling point mixtures[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2015, 149:216-223.

[10] JI S, GUI H G, GUAN G W, et al. A multi-functional coating based on acrylic copolymer modified with PDMS through copolymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2021, 156. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106254.

[11] TIAN W, XU H R, GUO Z L, et al. Polyurethane coatings modified by OH-PDMS for anti-cavitation, antifouling and anticorrosion applications[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 179. DOI:10.1016/j.porgcoat.2023.107515.

[12] 华西林,杨雄发,刘江玲,等. 一种有机硅改性PET光学透明薄膜的制备方法: CN110272550B[P]. 2022-05-27.

HUA Xilin, YANG Xiongfa, LIU Jiangling, et al. Preparation method of an organosilicon-modified PET optically transparent film: CN110272550B[P]. 2022-05-27.

[13] 王昊君,王培贤,马军,等. 铝-钛复合氧化物催化剂的制备及其催化PET合成[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(5):36-41, 49.

WANG Haojun, WANG Peixian, MA Jun, et al. Preparation of Al-Ti composite oxide catalyst and its catalytic synthesis for PET[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(5):36-41, 49.

[14] ZHOU T B, LIU G M, WANG M, et al. Synthesis and properties of polybutylene (succinate)-*b*-poly(dimethylsiloxane) with unprecedented combined performance and functions[J]. *Biomacromol-*

- ecules, 2023, 24(12):5 951–5 963.
- [15] SONG D Q, HE J, CHEN C, et al. Nonisocyanate polyurethanes modified by polysiloxane with good mechanical properties and hydrophobicity[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2025, 7(7): 4 446–4 456.
- [16] TIAN B Z, ZHANG X W, FAN H. Synthesis of polyethylene-g-polydimethylsiloxane graft copolymers by copolymerization of ethylene with polydimethylsiloxane macromonomer[J]. European Polymer Journal, 2019, 118:578–585.
- [17] GALESKI A. Strength and toughness of crystalline polymer systems[J]. Progress in Polymer Science, 2003, 28(12): 1 643 – 1 699.
- [18] CHEN Y X, CAI Y H, SONG C T, et al. Synthesis of Poly[(vinyl chloride) -co- (vinyl polydimethylsiloxane)] via Precipitation Polymerization and Its Lubrication Behavior in the PVC Matrix [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2024, 6(9):5 139–5 149.
- [19] RADHAKRISHNAN NAIR M N, GOPINATHAN NAIR M R. Studies on impact modification and fractography of solution cast blends of PVC and NR/PU block copolymers[J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(3):859–877.
- [20] SUN Y, WU Q, CHEN K C, et al. PDMS-b-PI-b-PDMS triblock copolymer self-supported membranes with microphase separated structures for efficient ethanol dehydration[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330. DOI: 10.1016/j. seppur. 2023. 125262.
- [21] CHEN C W, MAO H I, LEE H K, et al. Upcycling recycled epoxy-based vitrimer for enhancing toughness of poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(2):621–631.
- [22] QUE Y H, SHI Y, LIU L Z, et al. The crystallisation, microphase separation and mechanical properties of the mixture of ether-based TPU with different ester-based TPUs[J]. Polymers, 2021, 13 (20). DOI:10.3390/polym13203475.
- [23] CUI Y Y, PAN H W, ZHANG J P, et al. Influence of polydimethylsiloxane on the microstructure and properties of polyester thermoplastic polyurethane[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29 (6). DOI:10.1007/s10965-022-03079-2.
- [24] 李敏,赵锐,陈静芳,等. 无溶剂改性PE-HD耐污复合材料的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12):8–13.
- LI Min, ZHAO Rui, CHEN Jingfang, et al. Preparation and properties of solvent-free modified PE-HD anti-fouling composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12):8–13.
-
- (上接第20页)
- [14] 唐波,相利学,代旭明,等. 碳纳米管导热复合材料的制备研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10):187–192.
- TANG Bo, XIANG Lixue, DAI Xuming, et al. Research progress in preparation of carbon nanotube thermally conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10):187–192.
- [15] 简宏伟. 三维碳基光热气凝胶的制备及其光热性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- JIAN Hongwei. Preparation and photothermal performance of three-dimensional carbon-based photothermal aerogels[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [16] ZHU Y, ZHANG J, JIA S K, et al. Investigation on rapid solar evaporation, over 100% evaporation efficiency, and LCA of a lotus-like multi-layer PVA-based aerogel[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 378. DOI:10.1016/j. seppur. 2025. 134505.
- [17] 刘菲,赵彦亮,邓奕明,等. 酸掺杂聚苯胺改善储氢复合膜的电化学性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12):26–33.
- LIU Fei, ZHAO Yanliang, DENG Yiming, et al. Acid doped polyaniline improves electrochemical properties of hydrogen storage composite membranes[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12):26–33.
- [18] CUI M Y, XU J Q, LI J R, et al. Diatomite/polyaniline-BiOCl functionalized hierarchical composite membranes for simultaneous photothermal interface water evaporation and wastewater purification[J]. Journal of Environmental Management, 2025, 394. DOI: 10.1016/j. jenvman. 2025. 127406.
- [19] EJAJE A, MABROUK B A, BOUFI S. Hybrid cellulose nanofiber-polyaniline aerogels as high performance photothermal materials for sustainable solar-driven water desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2026, 387. DOI: 10.1016/j. seppur. 2025. 136612.
- [20] SHAH S N A, SHAHABUDDIN S, SABRI M F M. Thermal conductivity, rheology and stability analysis of 2D tungsten disulphide-doped polyaniline-based nanofluids: An experimental investigation[J]. International journal of energy research, 2021, 45 (2):1 550–1 575.
- [21] WANG D Y, LIN X F, WU Y J, et al. Hanging Photothermal fabric based on polyaniline/carbon nanotubes forefficient solar water evaporation[J]. ACS omega, 2023, 8(47):44 659–44 666.