

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.004

聚甲基三氟丙基硅氧烷改性PET共聚酯的合成及性能

郭龙龙¹, 冒爱民², 李得兴³, 马军², 王公应¹, 王自庆^{1,2}

(1. 石河子大学化学化工学院, 新疆石河子 832061; 2. 新疆蓝山屯河聚酯有限公司, 新疆昌吉 831100;

3. 新疆理工职业大学服装纺织学院, 新疆喀什 844000)

摘要: 针对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)存在功能性不足和应用领域窄等问题,通过一锅法熔融缩聚制备了一种聚甲基三氟丙基硅氧烷(PMTFPS)共聚改性PET共聚酯(FPET),系统探究了PMTFPS含量对共聚酯结构与性能的影响。通过核磁共振氢谱、特性黏度测试、差示扫描量热、热重分析等对FPET的结构和性能进行表征。结果发现,通过一锅法可以将PMTFPS共聚到PET分子链结构合成FPET,特性黏度分布在0.52~0.71 dL/g之间。PMTFPS由于异相成核效应促进了PET的结晶能力,提升了其熔点;PMTFPS与PET的表面能差别较大,在热力学驱动下PMTFPS迁移到FPET表面,形成富含F和Si元素的表面层,富含F和Si表面层对氧扩散的有效阻隔,可以显著提升FPET的热氧稳定性。另外,通过调控PMTFPS的含量还可以实现对FPET表面疏水性能的有效调控。当PMTFPS质量占对苯二甲酸的15%时,获得FPET-15%材料表现出明显的高频低介电性能,在10 MHz高频下介电常数和介电损耗因子分别为3.21和0.025,分别较PET降低了1.83%和21.88%,这归因于—CF₃基团的低极化率与柔顺硅氧主链增大自由体积,共同降低了偶极子密度及弛豫损耗。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯;含氟硅氧烷;共聚改性;表面性能;介电常数

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0038-08

Synthesis and properties of poly(methyltrifluoropropylsiloxane)-modified PET copolyester

GUO Longlong¹, MAO Aimin², LI Dexing³, MA Jun², WANG Gongying¹, WANG Ziqing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832061, China; 2. Xinjiang Lanshantun Polyester Co., Ltd., Changji 831100, China; 3. School of Fashion and Textiles, Xinjiang Polytechnic Vocational University, Kashi 844000, China)

Abstract: To address the functional deficiencies and limited application scope of poly(ethylene terephthalate)(PET), a poly-methyltrifluoropropylsiloxane (PMTFPS)-modified PET copolyester (FPET) via a one-pot melt polycondensation process was synthesized. The influences of PMTFPS content on the structure and properties of the copolyesters were systematically investigated. The structure and properties of FPET were characterized by nuclear magnetic resonance hydrogen spectrum, intrinsic viscosity measurement, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, etc. The results demonstrated that PMTFPS could be successfully copolymerized into PET backbone via a one-pot process to synthesize FPET, and the intrinsic viscosities of FPET is ranged from 0.52 dL/g to 0.71 dL/g. PMTFPS promoted PET crystallization because of heterogeneous nucleation effects, thereby increasing the melting point. Owing to the significant difference in surface energy between PMTFPS and PET, PMTFPS migrated to FPET surface under thermodynamic driving, forming a surface layer rich in F and Si elements, which effectively reduced oxygen diffusion, significantly enhancing the thermo-oxidative stability of FPET. Furthermore, the surface hydrophobicity of FPET could be effectively tuned by adjusting PMTFPS content. When PMTFPS quality accounts for 15% of terephthalic acid, FPET-15% exhibited markedly low dielectric properties at high frequencies, with a dielectric constant of 3.21 and a dielectric loss factor of 0.025 at 10 MHz which reduced by 1.83% and 21.88% compared to PET, respectively. These improvements are attributed to the low polarizability.

基金项目: 新疆维吾尔自治区天山英才青年拔尖人才项目(2024TSYCCX0112),新疆维吾尔自治区重点园区引才育才计划项目(2023ZCYC013),新疆昌吉州科技计划项目(2023112258)

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: 2026-07-16

引用格式: 郭龙龙,冒爱民,李得兴,等.聚甲基三氟丙基硅氧烷改性PET共聚酯的合成及性能[J].工程塑料应用,2026,54(9):38-45.

GUO Longlong, MAO Aimin, LI Dexing, et al. Synthesis and properties of poly(methyltrifluoropropylsiloxane)-modified PET copolyester [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 38-45.

ty of $-\text{CF}_3$ groups and the increased free volume from the flexible siloxane backbone, which collectively reduced dipole density and relaxation loss.

Keywords: polyethylene terephthalate; fluorosiloxane; copolymer modification; surface property; dielectric constant

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种综合性能优异的半结晶热塑性聚酯,凭借其良好的力学强度、稳定性、阻隔性及可加工性能,已广泛用于包装、纤维和电子元件等领域^[1]。然而,PET固有的表面疏水性不足、介电损耗偏高及热氧稳定性欠佳等缺陷,制约了其在高性能工程塑料等高端领域的进一步应用^[2-3]。因此,在不牺牲PET性能优势的前提下,通过共聚或共混等手段进行功能化改性,一直是高分子改性领域的研究热点。

相较于共混和表面改性,共聚改性是通过化学键合的方式将功能组分引入聚合物主链,改性效果更为稳定。Mamun等^[4]将聚乙二醇(PEG)引入PET,发现共聚酯的玻璃化转变温度(T_g)和结晶温度(T_c)明显降低,获得100℃条件下的分散染料上染率远高于常规PET。Mak-iad等^[5]以PET、六亚甲基二异氰酸酯和 N,N' -二叔丁基乙二胺共聚,制得一种具有快速自修复能力的共聚酯,发现共聚酯的动态解离-重组可使材料在130℃下30s内完成划痕愈合,拉伸强度达20MPa。Zhang等^[6]以对苯二甲酸乙二醇酯、乙二醇(EG)和含芳香-亚胺基团的单体CID共聚,合成一种具有阻燃、抑烟和无熔滴的共聚酯PET-CIDn,在CID的添加量为摩尔分数9.09%时,该材料极限氧指数(LOI)达31.5%,阻燃等级可以达到UL 94 V-0级且无熔滴,峰值热释放速率和峰值烟释放速率分别较PET降低42%和45%。通过共聚策略在PET链段中引入功能单体,不但可以实现PET的高性能化,还可以赋予PET优异的功能化特性,实现材料的高性能化。

有机硅氧烷是聚合物改性中常用的功能单体,其主链由硅氧键($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)构成,赋予材料良好的疏水性、耐化学稳定性和阻燃性,而侧链有机基团的功能化则可以进一步赋予材料独特的性能特性^[7]。Chang等^[8]将羟基封端聚二甲基硅氧烷(PDMS)共聚到聚碳酸酯(PC)主链,获得PC-g-PDMS的燃烧等级可以达到V-0级,峰值热释放效率从504 kW/m²降至394 kW/m²,同时共聚物的低温冲击强度也较PC提高了275%。Wu等^[9]还合成一种具有Si和F元素的聚甲基三氟丙基硅氧烷预聚体,共聚到聚氨酯(PUA)主链中后可以显著提升

PUA的疏水性,介电常数可以降至2.77,击穿强度较PUA提升了2.12倍,在电子封装领域具有广泛应用前景。最近,本课题组以双羟基硅油为第三单体参与PET共聚改性,合成SPET共聚酯的断裂伸长率提升了43%,冲击强度提升了3.7倍,并赋予材料防污功能^[10]。相较于侧链仅为甲基的PDMS,聚甲基三氟丙基硅氧烷(PMTFPS)侧链含有一 $-\text{CF}_3$ 基团,可以将F元素引入聚酯体系,赋予材料更强的疏水性和更低的介电常数,本文以对苯二甲酸(PTA)、EG和PMTFPS为原料,通过一步共聚合成一种含F和Si共聚改性的PET共聚酯,重点探究了PMTFPS含量对共聚酯结构与性能的影响,为开发高性能聚酯提供了新的研究思路。

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;

PMTFPS:2 000 g/mol,湖北帅严李高生物医药有限公司;

EG:分析纯,由新疆天业汇合新材料有限公司提供;

苯酚、1,1,2,2-四氯乙烷:分析纯,上海生化科技股份有限公司;

三氧化二锑(Sb_2O_3):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

聚酯反应釜:YZPYD-500 mL,上海岩征实验仪器有限公司;

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

X射线光电电子能谱(XPS)仪:K-Alpha,美国Thermo Scientific公司;

热重(TG)分析仪:STA 8000,美国PerkinElmer公司;

万能试验机:INSTRON3366,美国Instron公司;

接触角测试仪:SCA20,德国Kruss公司;

阻抗分析仪:Agilent 4294A,美国Agilent公司。

1.3 试样制备

PMTFPS 共聚改性 PET 的合成采用一锅法熔融缩聚法,具体合成工艺如图 1 所示。将 PTA (1.2 mol, 199.4 g)、EG (1.56 mol, 97.8 g)、PMTFPS (5.98、9.97、19.94、29.91、39.88 g) 及 Sb_2O_3 (0.06 g) 催化剂加入 500 mL 聚酯反应釜中。通入 N_2 保护,搅拌均匀后升温至 255 °C,在初始压力为 0.38 MPa 压力下进行酯化反应,至无水馏出时视为酯化结束。随后进入缩聚阶段,将反应釜温度升至 275 °C,逐步抽真空使体系压力降至 150 Pa 以下,当搅拌扭矩上升后下降至平台期稳定 20 min 后终止反应。产物经出料、水冷、切粒、干燥,即得含氟硅氧烷改性 PET 共聚酯,记为 FPET-X(X 为 PMTFPS 占 PTA 质量的百分比)。作为对照,PET 的反应加入相同的催化剂,酯化、缩聚和反应的结束条件与上述流程一致。

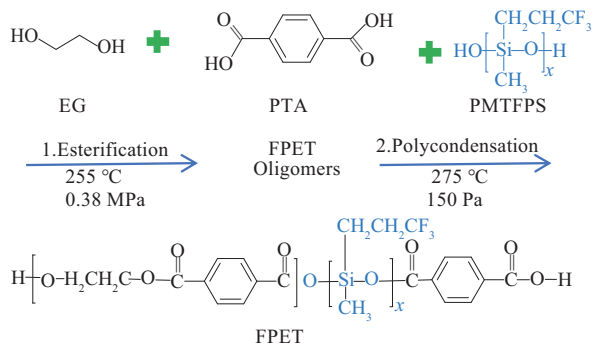


图1 FPET 共聚酯的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of FPET copolyesters

1.4 测试与表征

1.4.1 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$) 测试

使用 NMR 仪对 FPET 的结构表征得到 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,溶剂为氘代三氟乙酸,四甲基硅烷为内标。

1.4.2 特性黏度测试

采用乌氏黏度计分析 FPET 样品的特性黏度。以质量比为 1:1 的苯酚与四氯乙烷混合物为溶剂,配制质量浓度为 2.5 g/L 的聚合物溶液,在 25 °C 透明恒温水浴槽下进行测量。每个样品重复测试 3 次,取平均值,利用式(1)至式(3)计算样品特性黏度。

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} = \eta_r - 1 \quad (2)$$

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (3)$$

式中: c 为溶液浓度; η_r 为相对黏度; η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏度; t_0 为溶剂流出时间; t 为溶液

流出时间。

1.4.3 DSC 测试

采用 DSC 仪测试 FPET 共聚酯的热转变行为,取 10 mg 左右样品,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 20 °C 并记录降温曲线;再次恒温 5 min 后,以同样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)按公式(4)计算。

$$X_c = \frac{|\Delta H_m - \Delta H_c|}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (4)$$

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

1.4.4 TG 分析

FPET 共聚酯的热稳定性通过 TG 进行表征。分别在 N_2 和 O_2 氛围、升温速率 10 °C/min、温度范围 30~800 °C 下测试。

1.4.5 力学性能测试

试样依据 GB/T 1040.2-2022,将 FPET 共聚酯在 275 °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,参照 GB/T 1040.1-2018 进行拉伸测试,重复测试 5 次取平均值。

1.4.6 XPS 测试

聚酯表面元素利用 XPS 测试。激发源为 Al K α 射线(1 486.6 eV),工作电压为 12 kV,环境真空度 $>5.0 \times 10^{-5}$ Pa,扫描步长 1 eV,以 C1s 峰位为 284.80 eV 为标准进行结合能校正。

1.4.7 水接触角测试

使用接触角测量仪表征 FPET 共聚酯薄膜表面的静态水接触角。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。

1.4.8 介电常数和介电损耗测试

使用阻抗分析仪测试 FPET 样品介电能力,测试试样为直径 25 mm、厚度 0.4 mm 的圆片,采用设备自带铜电极(电极直径 25 mm),在 25 °C 下频率为 40 Hz~10 MHz。

2 结果与讨论

2.1 聚酯的合成

利用核磁共振 $^1\text{H-NMR}$ 对共聚酯的化学结构进行表征,结果如图 2 所示。纯 PET 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,化学位移 $\delta=8.24$ 和 $\delta=4.92$ 处的特征峰分别归属

于苯环上的质子和亚甲基质子。除了PET的特征峰外,FPET共聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 在 $\delta=2.31$ 、 1.02 、 0.35 处出现了三个新的特征峰,分别属于与三氟甲基相连的亚甲基质子($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$)和硅甲基质子($\text{Si}-\text{CH}_3$)^[11],说明PMTFPS已通过共聚反应成功引入到PET分子链中。基于 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中各特征峰的积分面积,计算了PMTFPS链段在共聚物中的实际含量 φ_{PMTFPS} ,计算公式见式(5),结果列于表1。

$$\varphi_{\text{PMTFPS}} = \frac{I_{0.35} \times 4}{I_{0.35} \times 4 + I_{8.24} \times 3} \quad (5)$$

式中: $I_{8.24}$ 为苯环质子峰面积; $I_{0.35}$ 为硅甲基质子峰面积; φ_{PMTFPS} 为FPET中PMTFPS重复单元的实际摩尔含量。随着PMTFPS/PTA投料摩尔比从3.1%增至20.8%,共聚物中PMTFPS链段的实际摩尔含量由1.6 mol%升至10.7 mol%,实际含量均低于理论投料量。这主要归因于PMTFPS端基硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$)的反应活性较低,与PET链段中的羟乙基端基相比,硅羟基在缩聚过程中更难参与反应,导致含氟

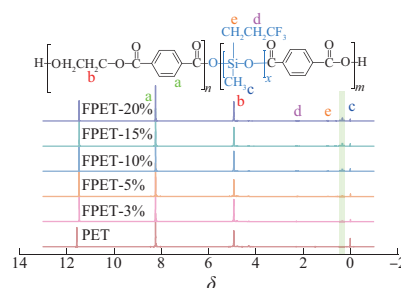


图2 PET与FPET共聚酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of PET and FPET copolyesters

硅氧烷链段的实际聚合率偏低。PET及共聚酯的特性黏度 $[\eta]$ 数值列于表1。PET的 $[\eta]$ 为0.73 dL/g,低添加量下共聚酯FPET-3%和FPET-5%的 $[\eta]$ 分别为0.69、0.71 dL/g,与纯PET基本相当。随着PMTFPS添加量进一步增加, $[\eta]$ 逐渐降至0.52 dL/g。这是因为PMTFPS分子量约2 000 g/mol,其氟硅氧烷侧链在缩聚过程中产生空间位阻效应,阻碍链增长反应;在高添加量下这种位阻效应加剧,抑制了分子链增长^[12]。

表1 PET与FPET的聚合数据和元素数据

Tab. 1 Polymer data and elemental data for PET and FPET

Samples	PMTFPS/PTA/ mol%	φ_{PMTFPS} /mol%	$[\eta]$ / (dL·g ⁻¹)	Actual component ($^1\text{H-NMR}$ data)/mol%				Surface content (XPS data)/mol%			
				N_{C}	N_{O}	N_{Si}	N_{F}	N_{C}	N_{O}	N_{Si}	N_{F}
PET			0.73								
FPET-3%	3.1	1.6	0.69	70.94	28.59	0.12	0.36	57.31	29.08	9.75	3.86
FPET-5%	5.2	3.2	0.71	70.57	28.48	0.24	0.71	57.86	21.97	9.58	10.59
FPET-10%	10.4	5.5	0.67	70.28	28.06	0.41	1.24	44.78	22.96	14.47	17.78
FPET-15%	15.6	8.3	0.63	69.85	27.71	0.61	1.83	50.22	17.07	10.88	21.83
FPET-20%	20.8	10.7	0.52	69.60	27.23	0.79	2.38	54.27	17.87	12.23	15.64

Notes: $[\eta]$ is intrinsic viscosity; N_{C} , N_{O} , N_{Si} , and N_{F} represent the elemental percentages of C, O, Si, and F, respectively.

2.2 DSC分析

采用DSC仪研究了共聚酯的热力学性能,获得DSC曲线如图3所示,相关热力学参数列于表2。图3a显示PET的 T_{g} 为76.5 $^{\circ}\text{C}$,FPET的 T_{g} 分布在78.3~80.4 $^{\circ}\text{C}$,略高于PET,表明PMTFPS链段的引入阻碍了PET链段的运动^[9]。由图3b可知,当PMTFPS质量分数为PTA的3%时,合成FPET-3%的 T_{c} 由183.8 $^{\circ}\text{C}$ 降低至182.0 $^{\circ}\text{C}$;继续增加PMTFPS的含量,FPET的 T_{c} 值则呈现出单调增加的趋势;当PMTFPS的质量分数增加到PTA的20%,合成FPET-20%的 T_{c} 值可以达到200.7 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要源于PMTFPS与PET基体之间的热力学不相容性,在熔体降温过程中,氟硅氧烷链段从PET基体中析出,形成富氟硅微区,分散于PET熔体中,充当了异相成核位点,降低了PET链的成核能垒,可以促进

FPET的结晶^[13-14]。当PMTFPS质量分数为PTA的3%时,少量氟硅氧链段阻碍了链段运动,抑制了PET的结晶,导致FPET-3%的 T_{c} 略微下降;随着PMTFPS含量进一步增加,成核效应明显,对PET结晶过程促进作用更为明显,因此FPET的 T_{c} 随着PMTFPS含量的增加而增加。同时由图3a还可以发现,FPET共聚酯的熔融温度(T_{m})随PMTFPS添加量的增加呈升高趋势,这一现象源于 T_{c} 大幅升高,PET链段在更高温度下结晶,分子链有更充裕的时间进行规整排列,形成更为完善的晶体,因此需要更高的温度才能解晶^[14]。此外,氟硅氧烷链段自身侧链的刚性也会提升FPET的 T_{m} 。FPET共聚酯的结晶度(X_{c})在22%~24%之间,与纯PET相比相差不大,表明PMTFPS的引入未对PET的本征结晶能力产生明显影响。

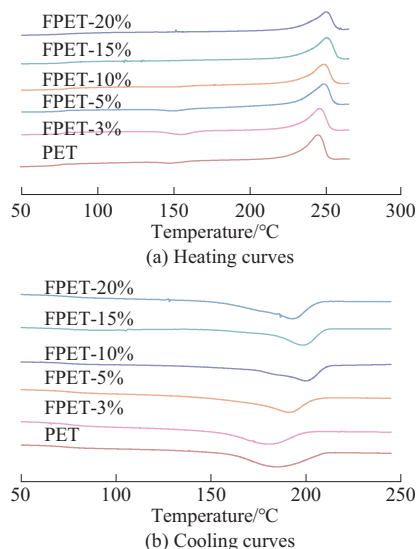


图3 PET与FPET共聚酯的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PET and FPET copolyesters

表2 FPET的基本热力学性能与热分解温度

Tab. 2 Basic thermodynamic properties and thermal decomposition temperatures of FPET

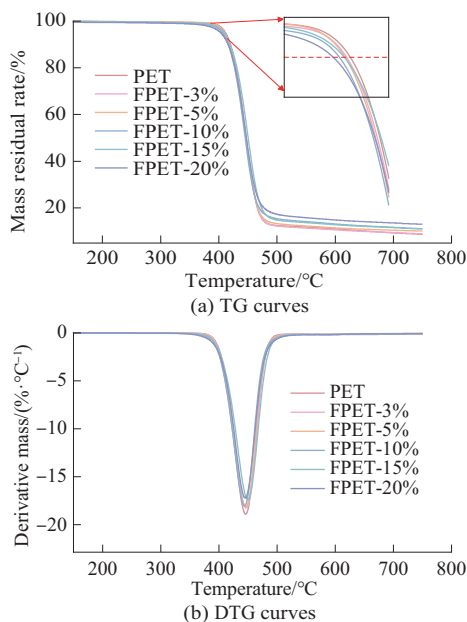
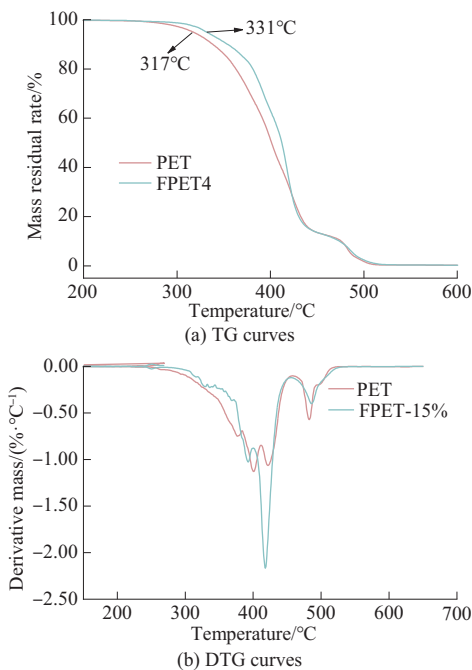
Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$
PET	76.5	183.8	244.7	34.6	25	411.5	445.9
FPET-3%	79.3	182.0	245.9	31.1	22	409.8	447.4
FPET-5%	80.4	191.2	248.6	33.4	24	409.0	445.3
FPET-10%	78.5	193.0	248.8	32.6	23	406.2	444.4
FPET-15%	79.3	198.6	250.4	34.3	24	405.5	444.8
FPET-20%	78.3	200.7	250.1	31.2	22	403.3	444.3

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% mass loss; $T_{\max}$ is temperature at the maximum decomposition rate.

2.3 TG-DTG 分析

采用TG-DTG研究了FPET共聚酯在 N_2 气氛下的热稳定性,获得结果如图4所示,相应数据列于表2。纯PET在 N_2 中的初始热分解温度($T_{5\%}$)和最大分解温度($T_{\max}$)分别为411.5 °C和445.9 °C。FPET的 $T_{5\%}$ 值随着PMTFPS含量的增加会缓慢降低,说明PMTFPS的引入将降低共聚酯的热稳定性,这主要是因为PMTFPS链段与PET链段的热力学不相容性导致相分离,相区边界处存在的结构疏松区域成为热分解的引发点^[15]。然而,FPET的 $T_{\max}$ 与纯PET相差不大,表明PMTFPS的引入未改变PET主链的主要热裂解路径。

为进一步了解FPET的热氧化分解性能,在 O_2 气氛中对PET和FPET-15%的热分解性能进行了测试,结果如图5所示。由图5可以发现,在 O_2 气氛

图4 PET与FPET共聚酯在 N_2 中的TG和DTG曲线Fig. 4 TG and DTG curves of PET and FPET copolyesters in N_2 图5 PET与FPET共聚酯在 O_2 中的TG和DTG曲线Fig. 5 TG and DTG curves of PET and FPET copolyesters in O_2

下,PET的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 分别为317.0 °C和401.0 °C,明显低于 N_2 中的分解温度,这是因为PET中酯基在热氧作用下更易发生分子链断裂, O_2 优先攻击酯键邻近的亚甲基C—H键,引发过氧自由基链式反应,导致酯键断裂并生成羧酸、醛等含氧端基,其活化能显著低于无氧条件下酯基经六元环过渡态发生 β -断裂所需的能垒^[16]。对应FPET-15%样品,在相同测试条件下其对应的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 则分别为331 °C和

418 °C,分别较纯PET提升了14 °C和17 °C,这是因为氟硅氧烷链段因具有较低的表面能,优先迁移至共聚酯表面形成富氟保护层,有效阻隔氧气向基体内部的扩散,从而显著延缓了热氧降解进程,表现出更为优异的抗热氧降解性能^[17]。

2.4 力学性能分析

图6为PET及FPET共聚酯的应力-应变曲线,对应数据列于表3。由图6可以发现,FPET-3%的拉伸强度由纯PET的50.4 MPa增加到53.2 MPa;继续增加PMTFPS的含量,合成FPET的拉伸强度开始缓缓下降。低含量的PMTFPS共聚到PET中形成一种非均相结构,对局部应力有一定的分散作用,从而提升了PET的拉伸强度;而高含量硅氧主链的大量引入则会降低FPET的均匀性,因此降低了FPET的拉伸强度^[18]。同样,PMTFPS的大量引入也会降低PET的断裂伸长率,当PMTFPS质量分数占PTA的20%时,获得FPET-20%的断裂伸长率仅为3.7%,表现为明显的脆性断裂。

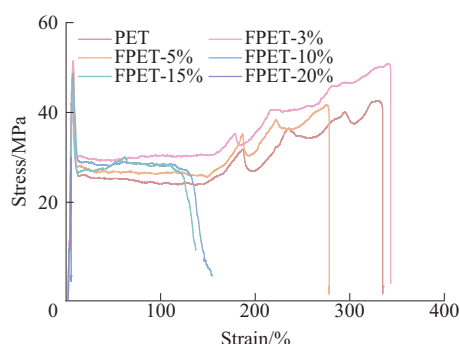


图6 PET和FPET的应力-应变曲线

Fig. 6 Stress-strain curves of PET and FPET

表3 PET及FPET共聚酯力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of PET and FPET copolymers

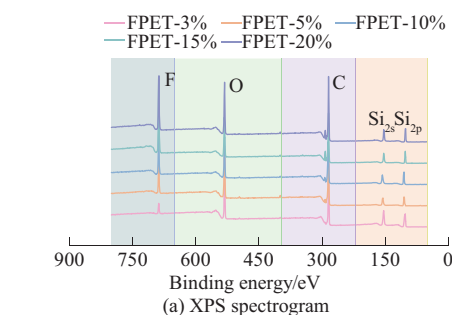
Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
PET	50.4±0.7	351.6±6	1 778.6±36
FPET-3%	53.2±1.3	358.1±7	1 614.6±27
FPET-5%	51.2±0.6	290.6±20	1 645.4±17
FPET-10%	50.4±0.9	158.6±11	1 581.7±22
FPET-15%	46.5±0.3	142.4±5	1 441.6±19
FPET-20%	31.8±2.0	3.7±1	1 562.6±22

原因是PMTFPS含量的增加导致共聚酯分子量降低,分子链间物理缠结密度减小,链段滑移和能量耗散能力被削弱,共聚酯的塑性变形能力随之受损^[19]。弹性模量随PMTFPS引入呈波动下降趋势,主要源于硅氧主链较碳碳主链具有更高的柔顺性和更低的旋转能垒,降低了共聚酯在弹性变形阶

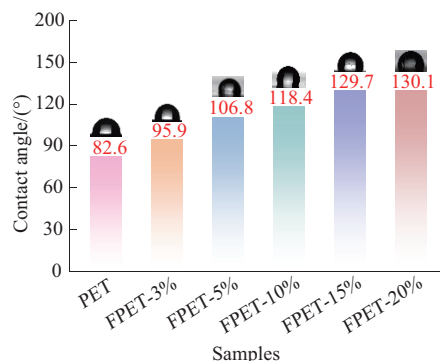
段的刚度。

2.5 接触角和XPS分析

用XPS分析了FPET共聚酯的表面元素组成,结果如图7a所示,相关数据列于表1。与¹H-NMR表征所得的实际含量相比,FPET共聚酯表面的F和Si元素含量均显著提高,这归因于氟硅氧烷链段具有极低的表面能,在成膜或熔融加工过程中,为降低体系总界面自由能,含氟硅氧烷链段优先向材料表面迁移富集,形成富含F和Si元素的表面层^[20]。XPS结果不仅验证了含氟硅氧烷链段在共聚酯表面的自发富集行为,也与NMR数据共同证实了PMTFPS链段已成功引入PET分子链中。共聚酯表面化学成分的变化必然引起表面特性的变化。图7b为FPET表面水接触角的测试结果,FPET共聚酯的水接触角随PMTFPS含量的增加而显著增大,这是因为FPET表面氟硅氧烷链段具有极低的表面能,从而表现出良好的疏水性。上述结果表明,PMTFPS的引入可有效降低PET的表面能,赋予其优异的疏水性能,这为在防污、自清洁等领域的应用提供了良好的表面基础^[21]。



(a) XPS spectrogram



(b) Water contact angle

图7 PET和FPET的XPS谱图和水接触角

Fig. 7 XPS spectra of PET and FPET, as well as their water contact angles

2.6 介电性能分析

介电常数和介电损耗是评价电子封装材料的关键参数。图8为PET和FPET-15%在40 Hz~

10 MHz 频率范围内的介电常数与介电损耗图。由图 8b 可以发现,在全波段范围内 FPET-15% 和 PET 的介电损耗均呈现先降后升再降的宽化松弛峰,FPET-15% 的损耗峰形与 PET 相似,FPET-15% 的介电常数和介电损耗数值均低于纯 PET。低频(40 Hz)下,FPET-15% 的介电常数和介电损耗的数值分别为 3.77 和 0.018,明显低于 PET 的数值。在 10 MHz 处,PET 的介电常数为 3.27、介电损耗为 0.032,FPET-15% 的介电常数为 3.21、介电损耗为 0.025,较 PET 分别降低了 1.83% 和 21.88%。这是因为 PMTFPS 链段中 $-\text{CF}_3$ 基团的低极化率稀释了可极化单元浓度,同时柔顺的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 主链增大了自由体积,在降低单位体积偶极子密度的同时,也减少了参与松弛损耗的偶极子数目,因而介电常数和介电损耗同步下降^[22]。综合 FPET 的强疏水性和优异的热氧稳定性,FPET 在电子封装材料中具有良好的应用前景。

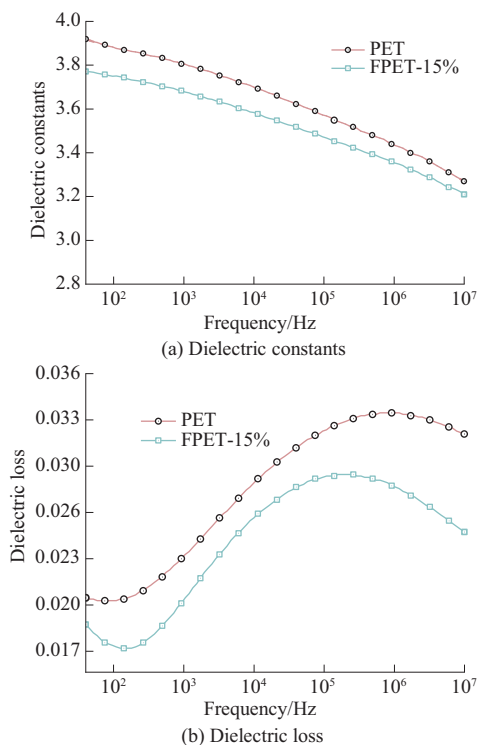


图8 PET和FPET的介电常数和介电损耗

Fig. 8 Dielectric constants and dielectric losses of PET and FPET

3 结论

(1)以PTA、EG和PMTFPS为原料,通过一锅法熔融缩聚法成功制备了FPET,NMR表征确认了PMTFPS链段成功加入PET主链,高添加量下氟硅氧烷侧链的空间位阻效应抑制了链增长反应。

(2)FPET的 T_g 随PMTFPS含量增加而增加,归

因于氟硅氧烷链段析出形成的异相成核效应。同时FPET相较于PET,其在惰性气体中的稳定性略微降低,但FPET-15%在氧气中的初始分解温度和最大分解温度分别提升了14℃和17℃,其表面富氟硅层有效阻隔了热氧降解。

(3)氟硅氧烷链段向表面的富集导致FPET表面F、Si元素含量显著高于本体理论值,水接触角随PMTFPS含量增加由PET的82.6°升至130.1°(FPET-20%),疏水性能显著提升。同时FPET-15%在10 MHz下的介电损耗较PET下降了21.88%,结合FPET良好的热氧稳定性和疏水特性,使其在5G通信设备、电子封装材料和户外耐候性器件等领域具有良好的应用场景。

参考文献

- [1] FANG T X, JIANG W P, ZHENG T F, et al. Catalyst- and solvent-free upcycling of poly(ethylene terephthalate) waste to biodegradable plastics[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(46). DOI: 10.1002/adma.202403728.
- [2] ZHANG S, ZHAO X, LIU X H, et al. Chemical depolymerization of polyethylene terephthalate and its blends: Enhanced strategies for efficient circularity[J]. *Progress in Polymer Science*, 2025, 164. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2025.101958.
- [3] XIAO H K, HUANG J J, WANG M M, et al. Unraveling molecular loss processes for dielectric polymers in the Terahertz frequency range: Impact of polarity and chain rigidity[J]. *Polymer*, 2024, 297. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126855.
- [4] MAMUN K S M, RAHMAN M M, HONG I, et al. Comparative characterization and dyeing properties of poly(ethylene terephthalate-co-polyethylene glycol) fibers and poly(ethylene terephthalate) fibers[J]. *Polymer*, 2024, 311. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127488.
- [5] MAK-IAD C, BERROCAL J A, FORMON G J M, et al. Dynamic bonds enable repair and reprocessing of glycol-modified PET[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, 36(38). DOI: 10.1002/adfm.202531442.
- [6] ZHANG L, WANG Y, GUO Y, et al. Smart crosslinkable aromatic-imine enables integrated heat-resistance, flame retardancy, smoke suppression and non-dripping for polyester[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2026, 243. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111747.
- [7] YILGÖR E, YILGÖR I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(6):1 165–1 195.
- [8] CHANG Y J, KIM J, HEO S, et al. Enhanced mechanical and flame-retardant properties of polycarbonate copolymers grafted with polydimethylsiloxane[J]. *Polymer Bulletin*, 2025, 82(13): 8 147–8 168.

- [9] WU X, DONG H, ZHANG Y H, et al. Fluorine-silicon integrated polyurethane films for advanced electronic packaging[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2026, 216. DOI: 10.1016/j.porgcoat. 2026. 110217.
- [10] 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.
- [11] YOU Y, ZHENG A N, WEI D F, et al. Improving the thermal stability of poly[methyl(trifluoropropyl)siloxane] by introducing diphenylsiloxane units[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(17): 11 424–11 431.
- [12] TIAN B Z, CAI Y Q, ZHANG X W, et al. Design of well-defined polyethylene-g-poly-methyltrifluorosiloxane graft copolymers *via* direct copolymerization of ethylene with polyfluorosiloxane macromonomers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(10):4 557–4 567.
- [13] 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]. *Biomacromolecules*, 2023, 24(12):5 951–5 963.
- [14] 袁嘉晨, 黎剑浩, 于超, 等. 一种高效酰胺类透明成核剂对聚丙烯性能的影响[J]. *工程塑料应用*, 2024, 52(5):159–165.
YUAN Jiachen, LI Jianhao, YU Chao, et al. Effect of a high-efficiency amide transparent nucleating agent on properties of polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2024, 52(5): 159–165.
- [15] KIM H U, YOON K H. Morphology and thermal properties of PET nanocomposite fibers by modified amine-polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Composites Science and Technology*, 2015, 121:89–94.
- [16] FIORILLO C, TROSSAERT L, BEZERAJ E, et al. Molecular and material property variations during the ideal degradation and mechanical recycling of PET[J]. *RSC Sustainability*, 2024, 2(12): 3 596–3 637.
- [17] ZHANG M M, SUI Z H, SUN L J, et al. Flame retardant, hydrophobic and UV resistant hemp cellulose fabrics constructed by assembly of fluorosilicone waterborne polyurethane and phosphorylated sodium alginate[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 322. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2025.146968.
- [18] CHO S, LEE Y S, CHOI S, et al. Impact-resistant, haze-free, 3D-printable transparent block copolymer resin *via* photopolymerization-induced microphase separation[J]. *NPG Asia Materials*, 2025, 17: 37–47.
- [19] NA B, LYU R H, ZHANG Q, et al. Macroscopic deformation and failure of ductile polyethylene: The dominant role of entangled amorphous network[J]. *Polymer Journal*, 2007, 39(8):834–840.
- [20] LIANG J Y, HE L, DONG X, et al. Surface self-segregation, wettability, and adsorption behavior of core-shell and pentablock fluorosilicone acrylate copolymers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 369(1):435–441.
- [21] WANG B, QIAN T, ZHANG Q H, et al. Heat resistance and surface properties of polyester resin modified with fluorosilicone [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 304:31–39.
- [22] 罗丹, 王孝东, 刘泽建, 等. 基于低温热重排与苯乙炔交联的低介电聚酰亚胺树脂的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2026, 54 (6):83–94.
LUO Dan, WANG Xiaodong, LIU Zejian, et al. Preparation and properties of low dielectric polyimide resins based on low temperature thermal rearrangement and phenylethynyl crosslinking reactions[J]. *Engineering Plastics Application*, 2026, 54(6):83–94.