

· 研究论文 ·

有机硅烷共聚改性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其性能

郭龙龙¹ 李慧^{1,2} 李刚² 王培贤¹ 李得兴³ 王自庆^{1,2*}

(¹石河子大学化学化工学院 化工绿色过程兵团重点实验室 石河子 832001)

(²新疆天业汇合新材料有限公司兵团碳基新材料产业创新研究院 石河子 832001)

(³新疆理工职业大学服装纺织学院 喀什 844000)

摘要 针对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)韧性差和功能性不足的问题,本研究以双羟基封端聚二甲硅氧烷(PDMS)为功能单体,与对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)通过直接共聚制备了一种有机硅烷共聚改性的PET共聚酯(SPET),重点考察了PDMS分子量对SPET微观结构和宏观性能的影响.结果发现,SPET的特性黏度 $[\eta]$ 在0.7 dL/g以上,PDMS的引入会破坏PET分子链的规整性,降低了SPET的结晶性能.当PDMS的分子量为2000 g/mol时,与PET共聚获得样品SPET2中,PDMS与PET之间存在微相分离现象,在界面结合处形成纳米“孤岛”结构,提升了SPET的机械力学性能,拉伸强度和断裂伸长率分别可以达到56.4 MPa和503%,分别较纯PET提升了12%和43%,对应的抗冲击强度可以达到11.68 kJ/m²,是PET的4.7倍.在热力学驱动下,PDMS极易向表面迁移,在SPET表面富集,降低了SPET的表面能,赋予材料良好的防污和阻燃性能.

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯;有机硅烷共聚;增韧改性;表面能;防污

引用: 郭龙龙,李慧,李刚,王培贤,李得兴,王自庆.有机硅烷共聚改性聚对苯二甲酸乙二醇酯及其性能.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26003.

Citation: Guo, L. L.; Li, H.; Li, G.; Wang, P. X.; Li, D. X.; Wang, Z. Q. Preparation and properties of copolyester of poly(ethylene terephthalate) with organosilane. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26003.

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有优异的力学和加工性能,已经广泛应用于纺织、包装和工程塑料等领域^[1-4].然而,PET规整的分子结构和强结晶性能导致其存在韧性差和功能性不足等缺点,限制了PET在高端工程塑料领域的应用.因此,研究者常通过共聚、共混和纳米增强的策略来提升PET的应用性能,以拓展其应用领域.其中,通过改性PET获得的部分高端聚酯新材料已经实现产业化,如聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环

己烷二甲醇酯(PETG)、聚对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯(PCT)和聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯(PCTG)^[5-7]等.

采用共聚策略,将功能性单体直接引入PET分子链获得功能型PET,具有过程简单和产品稳定性好等优点,通过改变单体种类和含量,能够实现材料微观结构的设计合成和应用性能精准调控,成为PET功能化改性领域的主流方向^[8,9]. Pang等^[10]通过一步共聚策略将2,2,4,4-四甲基-1,

2026-01-25收稿,2026-03-19录用, 网络出版.

基金项目:新疆自治区天山英才青年拔尖人才(项目号2024TSYCCX0112)、新疆自治区天池英才青年博士人才项目(项目号CZ002732)和国家自然科学基金(基金号22068033).

*通信联系人, E-mail: wzq_yh@shzu.edu.cn; wzq20070420@163.com

本文附有电子支持信息,与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26003; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7582

3-环丁烷二醇(CBDO)引入到PET分子链结构获得了系列PEBT共聚酯, 结果发现CBDO的引入可以显著提升PET的韧性和玻璃化转变温度, 拓展了材料的应用领域. Bai等^[11]采用两步合成法获得了一种磷功能化席夫碱聚合单体(HSCP), 通过共聚引入到PET结构, 发现HSCP的引入不但可以提升PET的力学性能, 还可以赋予PET优异的阻燃性能, HSCP共聚PET的极限氧指数提高至30.0%, 垂直燃烧热达到V-0级, 并且展现出完全的抗熔滴性能和更低的生烟量. Gao等^[12]将间苯二甲酸(IPA)引入PET还可以显著提升PET的拉伸强度和热稳定性, 该共聚酯还表现优异的荧光特性, 在防伪材料领域具有良好的应用前景. 另外, 文献^[13-15]还发现将5-磺基间苯二甲酸、聚乳酸和苯乙炔-苯酰亚胺等作为第三单体参与共聚, 可以赋予PET良好的抗静电、可降解和自修复功能特性. 采用第三单体共聚改性PET, 不但可以提升PET的应用性能, 实现材料的高性能化, 还可以赋予PET优异的功能特性.

聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为一种高韧性的功能单体, 具有优异的热稳定性、聚合反应活性和生物相容性, 在聚合物改性领域已经得到广泛应用^[16]. Tan等^[17]以PDMS和聚碳酸酯二醇为软段, 与异氰酸酯反应获得一种含硅的聚氨酯, 发现PDMS结构中的Si会迁移到材料表面形成富硅保护层, 显著提升了材料的氧化降解和水解性能. Ji等^[18]采用共聚方法将PDMS引入到聚酰胺(PA)分子链段, 发现PDMS和PA形成的嵌段共聚物较PA表现出更为优异的力学性能和热稳定性. Zhou等^[19,20]还将PDMS共聚到聚丁二酸丁二

醇酯(PBS), 重点考察了PDMS分子量和含量对PBS结构和性能的影响, 发现PDMS引入不但可以提升PBS热稳定性和机械力学性能, 还可以降低PBS的表面能, 同时实现聚合物的高性能化和功能化. 而关于以PDMS共聚改性PET, 实现PET高性能化和功能化的研究尚无公开报道. 本工作采用PDMS、乙二醇和PTA直接共聚的策略, 制备了一种有机硅烷共聚改性PET共聚酯, 重点考察了PDMS分子量对共聚PET微观结构和应用性能的影响.

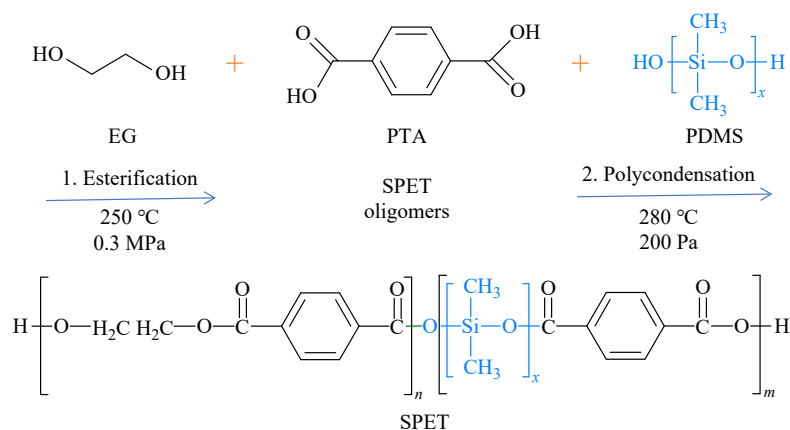
1 实验部分

1.1 实验试剂

对苯二甲酸(PTA, 工业纯)购于新疆库尔勒中泰石化有限责任公司; 乙二醇(EG, 分析纯)购于新疆天业汇合新材料有限公司; 双羟基硅油(PDMS, 数均分子量1、2、4、7和10 kg/mol)购于湖北帅严李高生物医药有限公司; 苯酚(99%)和1,1,2,2-四氯乙烷(99%)、氘代三氟乙酸和Sb₂O₃购自上海阿拉丁生化科技有限公司.

1.2 PDMS共聚PET的合成

PDMS共聚改性PET采用酯化熔融缩聚法, 具体流程如示意图1所示. 将PTA (166.13 g, 1 mol)、EG (80.69 g, 1.3 mol)、PDMS (16.61 g)和Sb₂O₃催化剂加入500 mL聚合反应釜中, 在N₂气氛中, 物料混合均匀后在250 °C反应3.0 h至无水馏出, 完成酯化反应. 而后将反应体系压力缓缓降至100 Pa以下, 升温至280 °C进行进一步缩聚反应, 反应至扭矩值保持稳定后, 停止反应. 将获得的聚合物经水冷、牵伸后进入切粒机进行造粒, 干燥后即可得到双羟基硅油共聚改性



Scheme 1 Synthesis route of SPET copolyesters.

PET 共聚酯(SPET). 本研究中, 通过改变 PDMS 分子量获得一系列不同分子量 PDMS 共聚改性 PET, 记为 SPET n , 其中 n 表示 PDMS 的数均分子量, 分别为 1、2、4、7 和 10 kg/mol. 作为对比, 按照 SPET 的合成工艺与条件, 以 PTA 和 EG 为原料合成了纯 PET.

1.3 测试与表征

1.3.1 核磁共振波谱

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)和碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)分析采用 Bruker AVANCE III HD-400 型液体核磁共振谱, 溶剂为氘代三氟乙酸, 四甲基硅烷作为内标.

1.3.2 特性黏度测试

采用乌氏黏度计(IVS300-2, 杭州中旺科技有限公司)分析样品的特性黏度. 以质量比为 1:1 的苯酚与 1,1,2,2-四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 恒温下使用乌氏黏度计进行测量. 每个样品重复测试 3 次, 取平均值, 并使用一点法计算样品的特性黏度, 计算公式见式(1)~(3):

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

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

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

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

1.3.3 示差扫描量热分析(DSC)

采用梅特勒 DSC3 (梅特勒托利多科技(中国)有限公司)对 SPET 共聚酯热性能进行示差扫描量热测试, 在氮气氛围中, 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 280 °C, 恒温 5 min, 消除热历史, 再以相同速率从 280 °C 降温至 30 °C 进行扫描并记录降温曲线, 恒温 5 min 后, 再以 10 °C/min 的速率升温至 280 °C 进行扫描并记录升温曲线. 采用式(4)计算 PET 和 SPET 的结晶度 X_c (%):

$$X_c = \frac{|\Delta H_m - \Delta H_{cl}|}{\Delta H_{m0}} \times 100\% \quad (4)$$

式中 X_c 为结晶度, ΔH_m 为共聚酯的熔融热焓, J/g; ΔH_{m0} 为 PET 完全结晶时的熔融热焓(140.1 J/g).

非等温结晶测试, 样品以 40 °C/min 的速率升至 280 °C, 保温 5 min 以消除热历史, 随后分别

以 5、10、15、20 °C/min 的速度降温至 30 °C, 研究不同样品在不同降温速率下的非等温结晶过程.

1.3.4 X 射线衍射(XRD)分析

XRD 采用 X 射线衍射分析仪(AXS D8, 德国 Bruker 公司)对材料的结晶性能进行表征, 靶材为 Cu 靶, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 45 mA, 扫描速度 2 (°)/min, 扫描范围 5°~90°.

1.3.5 X 射线小角散射(SAXS)

SAXS 采用小角/广角 X 射线衍射仪(Anton paar Saxsess MC2)进行测试, 靶材为 Cu 靶, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA, 波长为 0.1542 nm, 常温下测试.

1.3.6 热重分析(TG-DTA)

采用同步热分析仪(TA 449F3, 德国 Netzsch 仪器制造公司)对共聚酯的热稳定性进行分析, 在 N_2 气氛中, 测试温度 30~700 °C, 升温速率 10 °C/min.

1.3.7 XPS

采用美国 Thermo Scientific 公司的 K-Alpha 型号 X 射线光电子能谱仪进行 XPS 测试. 激发源为 Al $K\alpha$ 射线(1486.6 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 $\text{C}1s=284.80$ eV 为能量标准进行结合能校正.

1.3.8 扫描电子显微镜(SEM)测试和能量色散 X 射线能谱(EDX)分析

采用扫描电子显微镜(JSM-6490LV, 日本电子株式会社)观察材料的拉伸断面. 取材料的拉伸断裂截面作为样品, 然后将样品通过导电胶黏附在铜柱上, 并对样品表面喷金以增强其导电性, 加速电压为 5 kV.

利用上述扫描电子显微镜附带的能量色散 X 射线能谱仪对薄膜样品的表面元素组成进行分析. 通过导电胶黏附于样品台上, 加速电压为 15 kV, 采集时间 60 s.

1.3.9 力学性能测试

按照国家标准 GB/T 1040.2—2022 《塑料 拉伸性能的测定 第 2 部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件》, 共混结束后用注塑机将复合材料注塑成 GB/T 1040.2—2022 中哑铃形 5B 标准试样, 注塑温度为 270 °C, 注塑压力为 75 MPa. 使用万能试验机(INSTRON3366, 美国 Instron 公司)在室温下对复合材料的力学性能进行测试, 拉伸速度为 10 mm/min, 样品测试重复 5 次.

根据 ASTM-D256 标准《测定塑料悬臂梁式摆锤冲击强度的标准试验方法》对样品缺口冲击强度进行测试, 样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 缺口 2.5 mm, 选择 1 J 摆锤, 重复 5 次实验.

1.3.10 水接触角测试

采用 SCA20 型接触角测量仪测定 SPET 共聚酯的接触角. 每次在薄膜样品上滴加 5 μL 超纯水进行测试, 每个样品重复测试 5 次, 取平均值.

1.3.11 锥形量热测试

根据 ISO 5660—1 标准《对火反应试验—热释放、产烟量及质量损失率, 第 1 部分: 热释放速率(锥形量热法)》进行, 热通量为 35 kW/m², 样品尺寸 100 mm × 100 mm × 3 mm, 每种样品重复 2 次.

1.3.12 垂直燃烧热 UL-94 测试

测试依据 ASTM-D3801《测量在垂直状态下实芯塑料的对比燃烧特性的标准试验方法》标准进行, 样品尺寸为 130 mm × 6.5 mm × 3 mm.

2 结果与讨论

2.1 共聚酯的合成

表 1 列出了合成 SPET 的 $[\eta]$ 和分子量, 结果

显示合成 SPET 的 $[\eta]$ 分布在 0.65~0.85 dL/g 之间, GPC 测得 M_n 分布在 $0.86 \times 10^4 \sim 1.39 \times 10^4$ g/mol, PDI 在 2.0 左右, 说明采用两步缩聚法可以获得高分子量的 SPET 共聚物. 同时, 由表 1 数据可以发现随着 PDMS 分子量的增加, 合成 SPET 的分子量略有降低, 这是因为大分子链 PDMS 链段的引入会增加聚合反应的位阻效应, 阻碍了分子链的增长^[21]. 由 SPET 的 GPC 曲线(电子支持信息图 S1) 可以发现, SPET10 的 GPC 曲线在 12.2 min 处有 1 个主峰外, 在 13.8 min 处还出现肩峰, 表明高分子量 PDMS 与 PET 共聚使得 SPET 的分子量分布变得更宽.

为证实 SPET 的结构, 还采用 FTIR 光谱技术对样品进行了测试, 结果见电子支持信息图 S2. 图中, 2963 cm⁻¹ 处为亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1714 cm⁻¹ 处为羰基 C=O 的伸缩振动吸收峰. 与纯 PET 相比, 在 797、840 和 1341 cm⁻¹ 处, 均出现了明显的特征峰, 其中 797 cm⁻¹ 对应于 Si—O 的对称伸缩振动峰, 1341 cm⁻¹ 处峰的增强和 840 cm⁻¹ 的新峰分别归属于 Si—CH₃ 弯曲振动及 C—H 弯曲振动^[19]. 上述结果说明 SPET 共聚物中同时含有 PET 和 PDMS 的官能团.

Table 1 Polymerization data of PET and SPET.

Sample	Feed molar ratio	Calculated molar ratio ^a	M_n^b ($\times 10^{-4}$ g/mol)	PDI ^b	$[\eta]$ (g/dL)	Actual component ^a (mol%)			Surface content ^c (mol%)		
						N_C	N_O	N_{Si}	N_C	N_O	N_{Si}
PET	0	0	1.36	1.91	0.73	—	—	—	—	—	—
SPET1	22.4	10.7	1.39	1.93	0.82	75.79	23.16	1.05	55.94	26.58	17.48
SPET2	22.4	10.2	1.17	2.07	0.85	75.99	23.14	0.87	65.84	19.60	14.56
SPET4	22.4	11.2	1.14	2.13	0.65	75.92	23.15	0.93	53.45	24.25	22.30
SPET7	22.4	11.3	0.94	1.84	0.74	75.80	23.16	1.04	53.60	24.92	21.48
SPET10	22.4	12.7	0.86	1.79	0.69	75.68	23.17	1.15	59.62	23.18	17.21

^a Calculated by ¹H-NMR; ^b Measured by GPC; ^c Calculated by XPS.

为进一步证明 SPET 的结构和组成, 采用 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 技术对 SPET 进行了表征, 获得结果如图 1 所示. 由图 1(a) 可以发现, 在化学位移 $\delta=8.2$ 和 4.9 处的特征峰分别属于 PET 链段中的苯环质子(a)和亚甲基质子(b)的特征峰. 与 PET 相比, SPET 除了具有 PET 的特征信号峰, 在 $\delta=0.5$ (c) 处还出现了新的质子峰, 可以归属为双羟基硅油链段中甲基质子 c 的峰, 说明通过共聚已经将双羟基硅油链段引入到 PET 的分子链结构中^[22]. 根据 ¹H-NMR 图谱, 参考公式(5)^[20] 计算出 PDMS 实际占比(表 1). 由表中数据可以

发现, 最终合成 SPET 中 PDMS 重复链段单元的含量分布在 10.7%~12.7% 之间, 无明显差别. 但是 PDMS 的实际含量明显低于 SPET 中 PDMS 的理论含量, 这是因为 PDMS 的沸点较低, 在反应过程中容易挥发, 降低了 SPET 中 PDMS 的含量^[20].

$$\varphi_{\text{PDMS}}(\text{mol}\%) = \frac{I_{0.5} \times 2}{I_{0.5} \times 2 + I_{8.2} \times 3} \quad (5)$$

式中 I 表示相应质子峰的峰面积, φ_{PDMS} 为 SPET 中 PDMS 重复单元的实际摩尔含量.

图 1(b) 为 SPET 的 ¹³C-NMR 谱图, $\delta=167.5$ 处

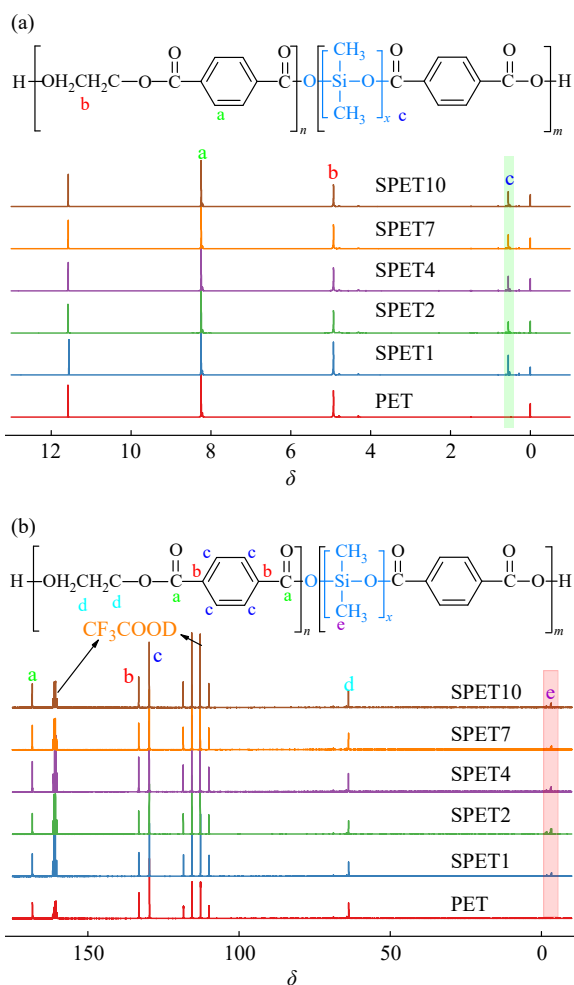


Fig. 1 ^1H -NMR (a) and ^{13}C -NMR (b) spectra of PET and SPET copolyesters.

的特征峰归属于PET链段中的羰基碳($\text{C}=\text{O}$)，芳香碳信号则出现在 $\delta=133.2$ ， 139.7 处，而亚甲基碳($-\text{CH}_2-$)信号位于 $\delta=63.9$ 。除了PET的特征峰外，在 $\delta=-3.2$ 附近观察到一个新出现的信号峰，该信号是共聚物中硅油链段上甲基碳($\text{Si}-\text{CH}_3$)^[23]，证明SPET共聚酯中PDMS链段的存在。为进一步证实PDMS与PET链段通过化学键连接，对代表性样品SPET2进行了 ^1H - ^{13}C 的异核多键相关谱

(HMBC)测试，结果见电子支持信息图S3。图中清晰地观察到PDMS链段上 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的质子信号($\delta=0.5$)与PET链段中酯键羰基碳信号($\delta=167.5$)之间的远程相关峰，直接证明了PDMS通过共价键接入PET主链，SPET共聚酯成功合成。

2.2 热性能和结晶性能

图2为不同分子量PDMS共聚产物SPET的DSC测试结果，对应的基本热力学性能参数列于表2。由图2(a)可以发现，PET的玻璃化转变温度(T_g)，融化点温度(T_m)分别为 76.5 和 244.7 °C，与SPET的 T_g 和 T_m 值无明显区别，这是因为PDMS与PET存在明显的微相分离现象，并未显著改善PET的分子链的聚集状态^[24]。由图2(b)可以发现，

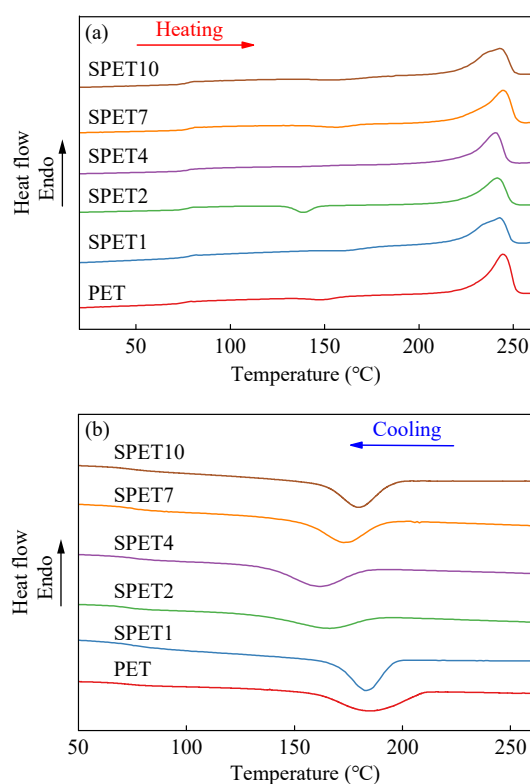


Fig. 2 DSC curves of SPET: (a) heating curves; (b) cooling curves.

Table 2 Thermal properties of PET and SPET.

Sample	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c^a (%)	$T_{5\%}^b$ (°C)	T_{max}^c (°C)
PET	76.5	183.8	244.7	34.8	24.8%	419.6	458.9
SPET1	77.6	183.0	244.8	30.3	21.6%	422.5	460.9
SPET2	76.8	166.3	241.5	32.2	22.9%	416.8	455.8
SPET4	78.8	161.2	240.5	34.8	24.8%	416.1	457.3
SPET7	78.3	172.8	244.6	34.3	24.5%	418.2	457.0
SPET10	77.0	179.6	242.8	30.8	22.0%	416.3	456.9

^a Calculated by DSC; ^{b,c} Measured by TG.

PET的结晶温度 T_c 为183.8 °C, 明显大于低分子量PDMS共聚PET的结晶温度, 这是因为无定形PDMS与PET的共聚破坏了PET分子链的规整性, 对PET分子链的结晶产生不利影响, 而随着PDMS分子量的增加, 这种抑制作用会不断加剧, SPET4的 T_c 最低; 进一步提升PDMS的分子量, PDMS链段与PET链段的热力学不相容性增强, 发生严重的相分离, 形成的相界面可作为异相成核点, 可以促进PET结晶, 因此 T_c 开始逐渐提升^[21,22].

为深入探究PDMS链段分子量对PET结晶过程的影响, 分别采用5、10、15、20 °C/min 4个降温速率测试了PET、SPET2和SPET10 3个样品的DSC曲线, 代入公式(6)和(7)后获得了相对

结晶度与时间关系的曲线, 见图3(a).

$$X_t = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (6)$$

$$t = (T - T_0) / \beta \quad (7)$$

式中 X_t 为相对结晶度, %; T_0 为开始结晶温度, °C; T_∞ 为结晶结束时温度, °C; H_c 为结晶焓, J/g; β 为降温速率, °C/min.

由图3(a)可以发现, PET、SPET2和SPET10的 X_t - t 曲线均表现为“S”型, 说明3个样品结晶过程一致, 均符合经典的高分子结晶过程理论^[25]. 同时, 由图还可以发现在达到相同结晶度, PET所需要的时间更短, 进一步证明PDMS的引入将抑制PET的结晶过程. 利用公式(8)和(9), 对 $\ln(-\ln(1 -$

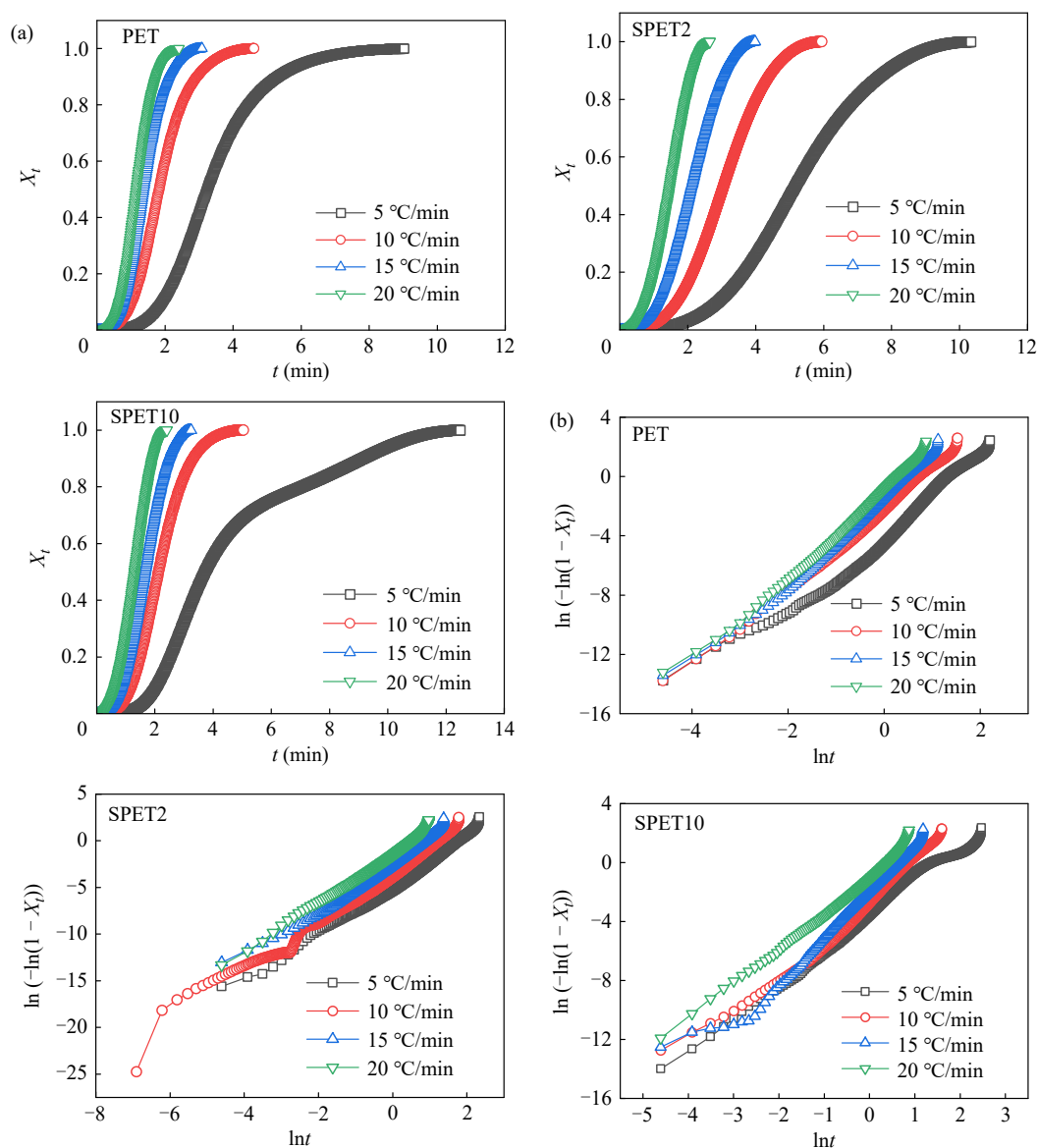


Fig.3 Non-isothermal crystallization curves of PET, SPET2 and SPET10: (a) relative crystallinity as a function of time at various cooling rates; (b) corresponding Avrami plots.

X_t)与 $\ln t$ 之间的关系进行线性拟合, 获得结果见图3(b), 对应的非结晶动力学参数列于表3.

Table 3 Non-isothermal crystallization kinetics parameters.

Sample	β (°C/min)	n	Z_t (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)
PET	5	2.79	0.02	3.62
	10	2.78	0.11	1.94
	15	3.01	0.24	1.43
	20	3.03	0.42	1.18
SPET2	5	2.84	0.01	5.21
	10	2.88	0.03	3.04
	15	2.80	0.09	2.07
	20	2.73	0.26	1.42
SPET10	5	2.15	0.03	4.17
	10	2.81	0.08	2.17
	15	3.03	0.14	1.69
	20	2.55	0.39	1.25

由图3(b)可以发现拟合后的曲线表现出较好的线性关系, 说明SPET和PET的结晶动力学一致, 均符合Avrami方程. 由表3可以发现, 纯PET的 n 值在2.78~3.03之间, 与SPET2的 n 值相差不大, 说明PET和SPET2更偏向于三维球晶体产生.

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n) \quad (8)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (9)$$

式中 X_t 为相对结晶度, %; Z_t 为结晶速率常数; n 为Avrami指数表示成核形式与生长机制.

低分子量PDMS的共聚破坏了PET分子链规整度, SPET2的结晶半时间($t_{1/2}$)显著大于PET的 $t_{1/2}$. 然而, 当PDMS分子量增至10 kg/mol时, 其与PET存在严重相分离, 巨大的相界面提供了异相成核点, 其 $t_{1/2}$ 值相较于SPET2缩短. 同时, 大尺寸PDMS相区也造成严重的限制, 导致SPET10晶体生长维度不均, 因此 n 值范围显著加宽(2.15~3.03).

图4(a)为SPET共聚酯的XRD谱图, PET的XRD谱图在17.0°、23.0°、25.6°和42.8°处出现了明显的衍射峰, 分别对应于PET的(0 1 1)、(1 1 0)、(1 0 0)和(1 0 5)晶面的特征衍射峰^[26]. 与纯PET样品相比, SPET的特征衍射峰未发生明显的变化, 这是因为高韧性的PDMS表现为非结晶态, 在XRD谱图中无明显信号, 因此PDMS的共聚并未改变PET的本身晶型. 为进一步了解PDMS与PET之间相容性, 利用SAXS对SPET

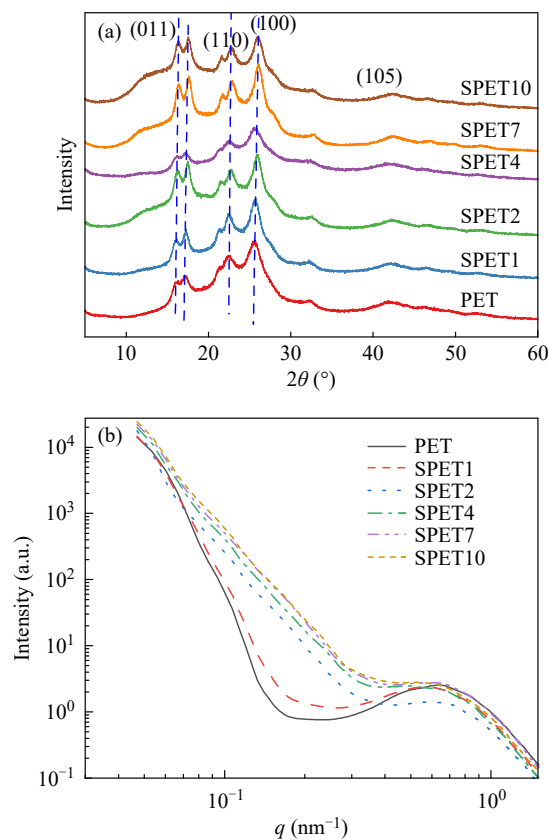


Fig. 4 XRD (a) and SAXS (b) patterns of PET and SPET.

进行了分析, 获得结果如图4(b)所示. 可以发现, 纯PET是一种半结晶聚合物, 在 $q=0.65 \text{ nm}^{-1}$ 处的特征峰主要来源于结晶片层结构产生的周期性电子密度起伏^[27]. 在低 q 值区间, SPET1的SAXS曲线与PET基本重合, 表明低分子量PDMS链段分布于PET非晶区, 并未形成独立相区. PDMS的分子量大于2.0 kg/mol后, SPET在高 q 区的SAXS曲线与PET基本重合, 而在低 q 区域SPET的散射强度明显强于PET, 说明SPET结构中产生了微相分离现象^[19]. 根据Flory-Huggins理论, PDMS分子量增大时, 其与PET基体的热力学不相容性增强, 导致体系更倾向于形成尺寸更大、分布更宽的PDMS富集区, 导致相分离现象加剧, 形成了纳米尺度的相分离区域^[19,28,29].

2.3 SEM观察

图5为PET和SPET拉伸断裂面的SEM照片, 由图5(a)可以发现纯PET的拉伸断面光滑平整, 表现为典型的脆性断裂; 在图5(b)中, SPET1的断裂面也相当光滑, 但在表面有球状微粒分散在PET基体中, 这种现象与有机硅烷共聚改性聚碳酸酯和聚氯乙烯共聚物断裂面SEM照片一致^[30,31].

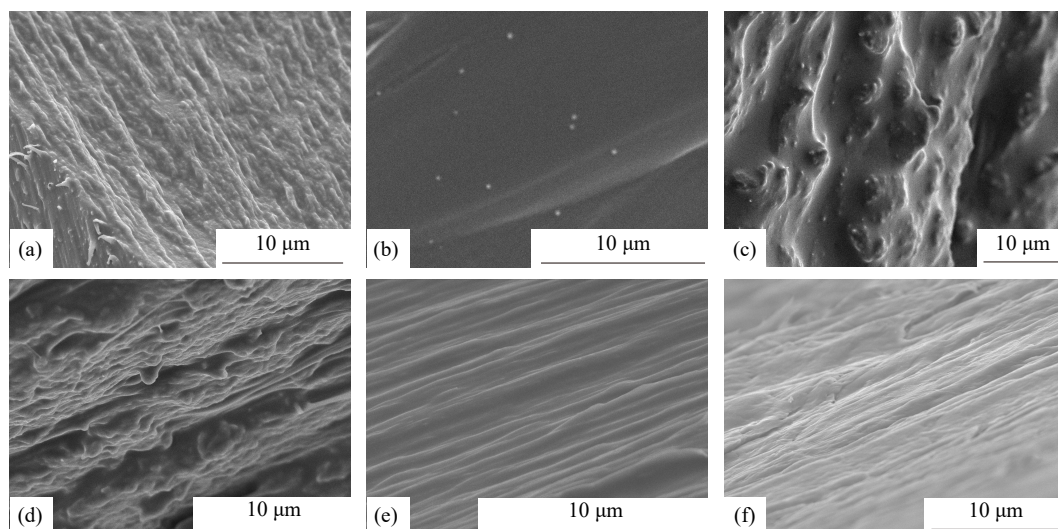


Fig. 5 SEM images of tensile sections of (a) PET, (b) SPET1, (c) SPET2, (d) SPET4, (e) SPET7 and (f) SPET10.

这是因为PDMS与聚合物基体链段存在的极性差异, 导致其热力学不相容, 低分子量PDMS链柔性强, 在断裂面处易于发生分子链重排而自组装成球形颗粒, 均匀分散在聚合物基体中形成纳米尺度的微相分离结构, 起到纳米增强和增韧作用. 随着PDMS分子量增加, 图5(c)中SPET2断裂面变得粗糙, 且分布有致密的“孤岛”结构, 这些纳米微区与基体结合良好, 在受力时能有效引发基体塑性变形, 钉扎并偏转裂纹, 从而发挥显著的增韧作用. 随着PDMS分子量的进一步提升, PDMS的尺寸变大, 与PET的相容性变差, 且分子链运动变缓慢, 宏观相分离现象变得更为明显, 所以PDMS与PET的界面结合力变弱, 因此图5(d)~5(f)显示SPET4、SPET7和SPET10的断裂面逐渐变得光滑.

2.4 热稳定性

利用TG-DTA考察了SPET样品的热稳定性, 获得结果见图6, 相关数据见表2. 由图6可以发现, PET的热分解过程表现为单步分解, 对应的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别为419.6和458.9 °C, 归结为PET分子链段的热分解. 与PET相比, SPET1的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别提升了2.9和2.0 °C, 这是因为低分子量PDMS链段与PET表现出较好的相容性, Si-O键的引入提升了SPET1的热稳定性^[16]. 继续增加PDMS的分子量, 获得SPET的热分解温度则略有降低, 这与文献^[20]获得的结果一致. 这是因为高分子量PDMS与PET之间存在的明显相分离降低了两相之间界面的规整性, 有利于

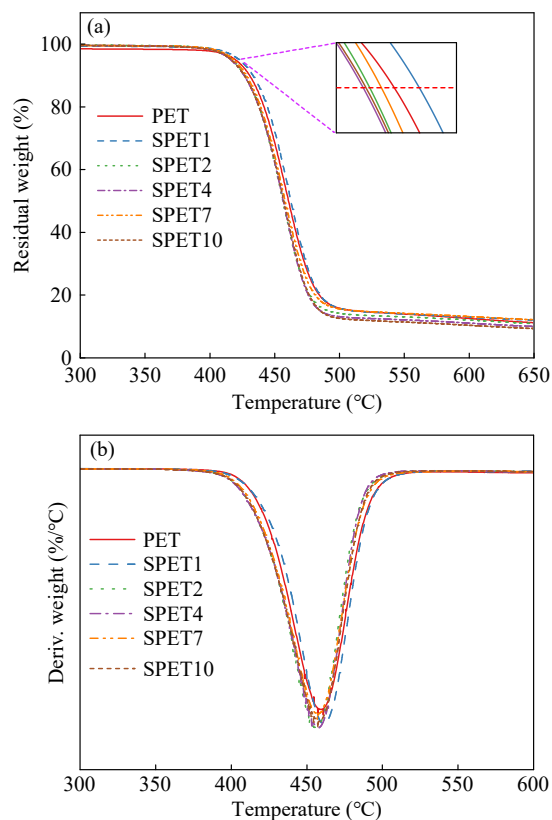


Fig. 6 TG curves (a) and DTA curves (b) of PET and SPET samples.

SPET热分解过程的热传导, 从而降低了其热稳定性^[32]. 另外, 由SPET的TG-DTA曲线可以发现, SPET热分解行为和PET一致, 这主要是因为SPET链段中PDMS和PET链段的热分解温度范围基本重合, 因此未表现出两段热分解过程, 获得SPET完好地保留了PET优异热稳定性.

2.5 表面分析

利用XPS和EDX对不同分子量PDMS共聚PET进行表面元素分析,结果如图7所示.由图7(a)

可以发现,SPET的XPS谱图中均含有C、O和Si元素,这与SPET的元素组成一致,未发现杂质元素的出现,进一步证实了SPET的成功合成.

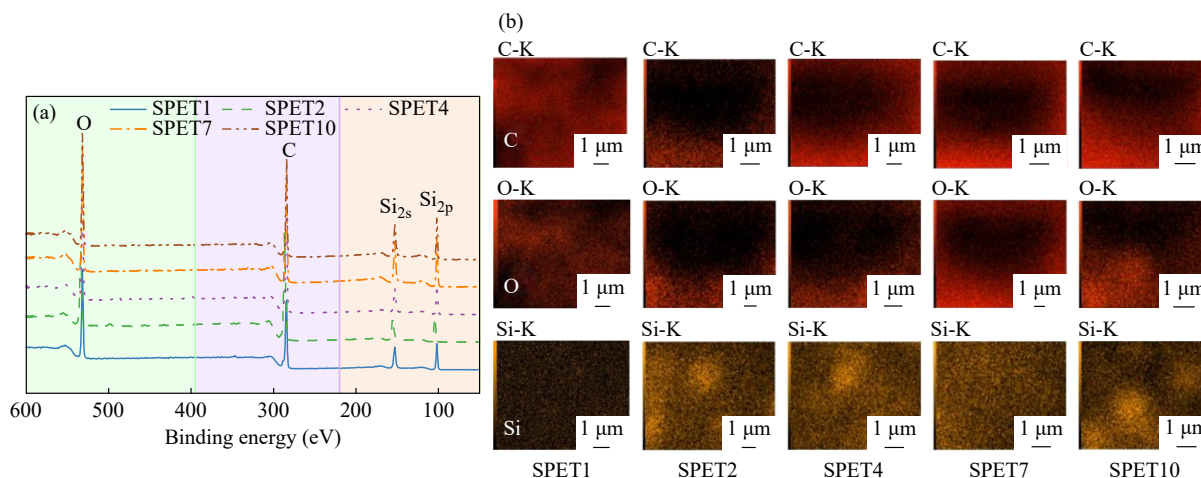


Fig. 7 XPS survey spectra (a) and EDX spectra (b) of SPET copolyesters.

表1对比了SPET样品表面各元素含量和公式(10)计算出的理论元素含量,可以发现SPET表面Si元素含量明显大于理论含量,说明SPET样品中的Si元素主要分布在表面,这是因为PDMS与PET的表面能差别较大,在热力学驱动下PDMS极易向表面迁移富集,增加了SPET表面Si的浓度^[33].由图7(b)的结果也可以发现,Si元素均匀分布在SPET表面,与XPS测试结果一致.

$$N_C:N_O:N_{Si} = (I_{8.2} \times 8 + I_{4.9} \times 2 + I_{0.5} \times 2) : (I_{8.2} \times 2 + I_{4.9} \times 2 + I_{0.5}) : I_{0.5} \quad (10)$$

式中 I 表示核磁中质子峰的峰面积, N_x 表示元素所占百分比.

2.6 力学性能

图8(a)展示了不同分子量PDMS共聚PET获得SPET共聚酯的机械力学性能,相对应数据列于表4.由图可以发现,随着PDMS的分子量增加SPET的拉伸强度和断裂伸长率均呈现出先增加后降低的趋势.当PDMS的分子量达到2.0 kg/mol时,SPET2的拉伸强度和断裂伸长率分别达到最大值,分别为56.4 MPa和503%,较纯PET分别提升了12%和43%.继续增加PDMS的分子量至10.0 kg/mol,SPET的拉伸强度和断裂伸长率则缓缓降至32.9 MPa和6%.由表4还可以发现,SPET和PET弹性模量差别不大,说明PDMS的引入不会改变PET的刚性.SPET抗冲击强度

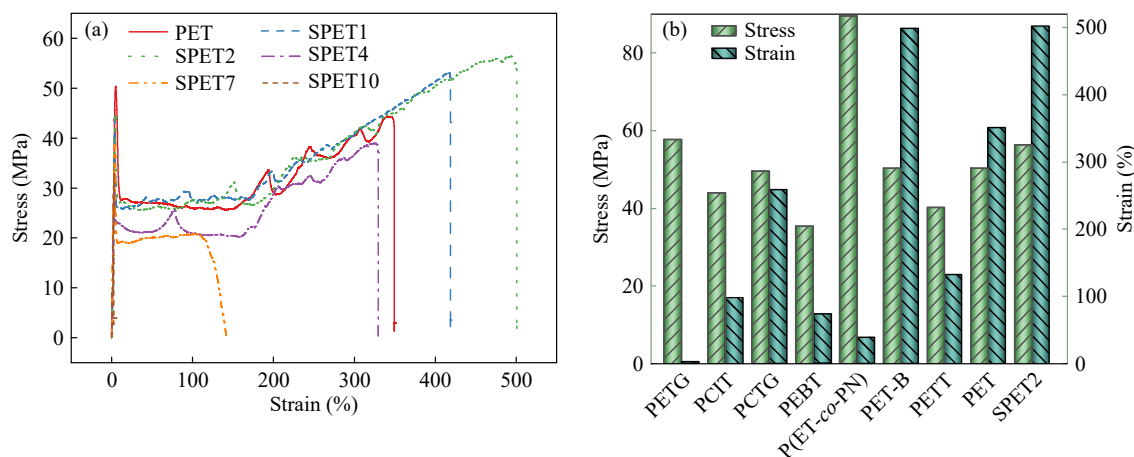


Fig. 8 (a) Stress-strain curves of PET and SPET samples; (b) The comparison of SPET2 with other PET-based copolymers in mechanical property.

Table 4 Mechanical properties of PET and SPET.

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Elastic modulus (MPa)	Impact strength (kJ/m ²)
PET	50±2	352±5	1779±46	2.5±0.3
SPET1	53±1	420±11	1779±27	5.5±0.1
SPET2	56±1	503±27	1666±38	11.7±0.5
SPET4	39±1	330±18	1550±20	8.3±0.7
SPET7	39±1	140±2	1758±33	5.0±0.1
SPET10	33±3	6±1	1816±11	4.5±0.1

的变化趋势与抗拉伸强度的变化趋势一致, PDMS的共聚可以显著提升PET的抗冲击强度, SPET2的抗冲击强度可以达到11.7 kJ/m², 是PET的4.7倍; 而继续增加PDMS分子量, 合成SPET的抗冲击强度则会缓慢降低. PDMS作为一种高弹性的韧性高分子, 低分子量PDMS均匀共聚在PET中, 形成了界面结合良好的纳米“孤岛”结构, 有效引发PET基体产生广泛的能量耗散, 可以防止裂纹扩展, 因此SPET韧性得到有效提升. 高分子量PDMS尺寸变大, 导致PDMS与PET界面结合差, 受力时易成为应力集中点和裂纹源, 导致力学性能大大降低^[34].

为进一步了解SPET性能, 图8(b)对比了SPET与其它PET共聚改性材料的力学性能. 由图中可以发现, 与1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、

异山梨醇(IS)、CBDO、苯酰亚胺-苯乙炔单体(PEPN)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPD)和 α -古柯间二酸(TA)共聚改性PET获得的PETG^[5]、PCTG^[7]、PCIT^[6]、PEcB₁₈tB₈₂T^[10]、P(ET-co-PN)₂₀^[14]、PET-B₃₀^[35]和PETT-10^[36]相比, PDMS共聚改性PET在实现增韧的同时, 还可以实现强度的明显提升.

2.7 表面湿润和防污性能

图9(a)为不同分子量PDMS共聚PET获得SPET接触角测试结果, 可以发现水在PET表面的接触角为89.0°, 明显小于SPET表面水的接触角, 且随着PDMS聚合度的增加, 水在SPET表面的接触角不断增大, 这种变化趋势与PDMS共聚改性PBS和PVC表面水接触角的变化趋势一致^[20,30]. 这主要是PDMS表面能低, 极易迁移

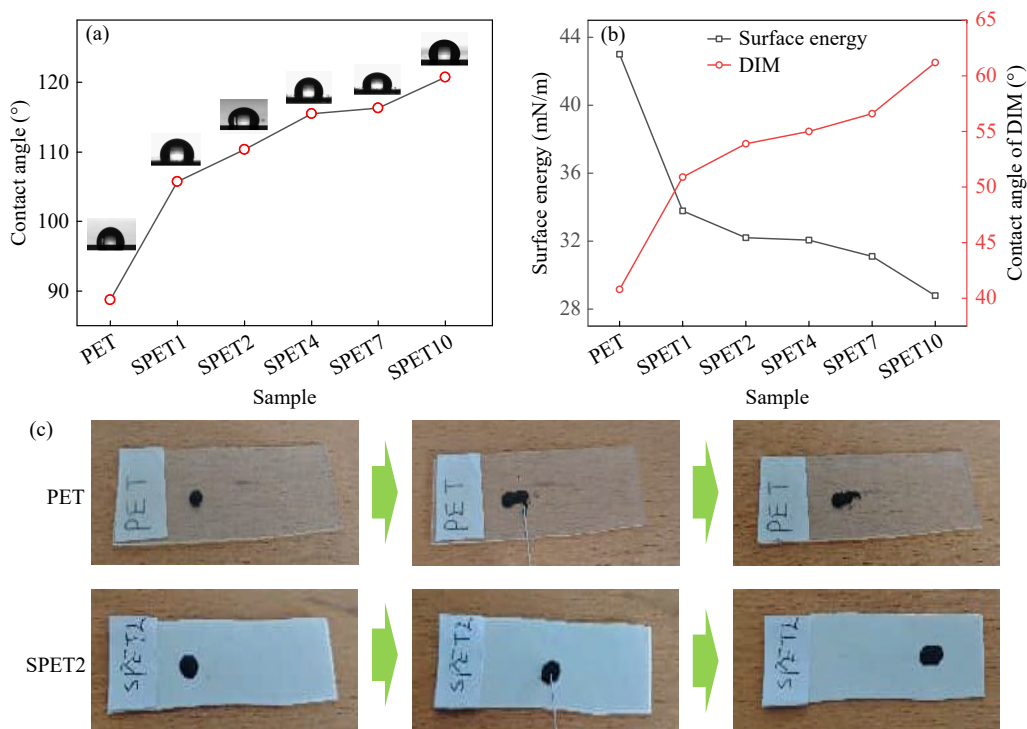


Fig. 9 (a) Water contact angles of PET and SPET samples; (b) DIM contact angles and surface energy of PET and SPET samples; (c) Test of the antifouling ability of SPET2.

到PET表面形成了低表面能表面, 提升了SPET表面的疏水性. 按照文献^[37]方法, 测试了二碘甲烷(DIM)与SPET的接触角, 结果如图9(b)所示, 并根据SPET与水和DIM的接触角计算了SPET表面的表面能, 结果如图9(b)所示. 由图9(b)可以发现PDMS的引入显著降低了SPET的表面能, 在自清洁和抗污材料领域具有良好的应用潜力. 因此, 按照文献^[30]的方法对SPET2表面的抗污特性进行了测试. 按照图9(c)所示, 将墨水分别滴加到PET和SPET2的表面, 用针插入墨水液滴, 而后前后移动金属针, 观察液滴的形态变化. 如图所示, 随着金属针的移动, PET表面的墨水液滴会快速扩散, 这是因为PET的表面能较高, 其与墨水之间的界面张力明显大于金属针与墨水之间的界面张力, 因此墨水在PET表面表现出较好润湿性能. 按照相同的方法去处理SPET2表面的墨水液滴时, 则发现SPET2表面墨水液滴表现出较好的液滴形貌, 这是因为SPET表面能较

低, 与墨水滴之间的界面张力较小, 不能够吸附和湿润墨水, 说明SPET表面具有良好的防污性能.

2.8 阻燃性能

含硅聚合物结构中Si—O键能较高, 可吸附热分解自由基^[38], 因此表现出优异的阻燃性能. 本研究采用锥形量热仪和UL-94垂直燃烧测试对PET和SPET2的阻燃性能进行研究, 获得阻燃性能参数列于表5, 燃烧后残碳的照片见图10. 由表5数据可以发现, 与纯PET相比, SPET2的峰值热释放速率(PHRR)、总热释放量(THR)和总烟释放量(TSR)均表现出不同程度的降低, 同时燃烧后SPET残炭量则是PET的1.8倍, UL-94等级从NR级别提升至V-2, 说明PDMS的引入提升了PET的阻燃性能. 由图10还可以发现, SPET燃烧后呈现为连续的黑色炭层, PET的燃烧后则表现硬脆的浅褐色灰烬, SPET燃烧后的碳层可以隔绝热量和氧气, 具有抑制燃烧的作用.

Table 5 Analysis of cone calorimeters for SPET.

Sample	TTL (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	PSPR (m ² /s)	TSR (m ² /m ²)	Av-RHC (MJ/kg)	Residue (%)	UL-94	
								Dripping	Rating
PET	73	552.43	67.82	0.11	1360.26	26.07	3.6	Y	NR
SPET2	69	502.43	64.90	0.12	1273.83	25.84	6.6	Y	V-2

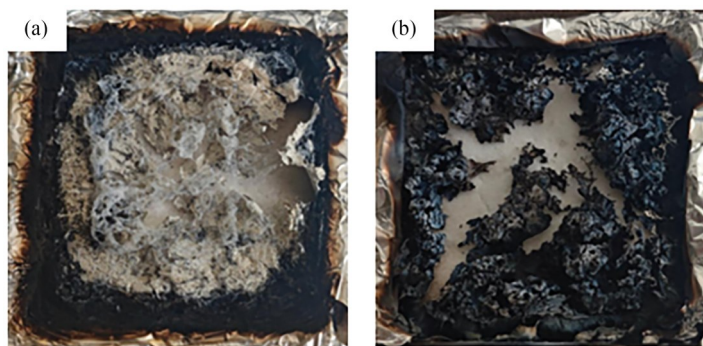


Fig. 10 Photographs of the residues after cone calorimetry tests: (a) PET; (b) SPET2.

3 结论

以不同分子量PDMS共聚改性获得一系列SPET共聚物, 系统研究了其结构与性能关系. SPET的热性能、热稳定性和力学性能等可以通过改变PDMS的分子量实现有效调控. 当PDMS分子量为2.0 kg/mol时, 形成的微相分离结构对PET具有明显的增强增韧作用, 获得材料的断

裂伸长率可以提升至503%, 缺口冲击强度达到11.7 kJ/m². Si元素在PET表面的富集, 提升了SPET的疏水性, 降低了材料的表面能, 赋予材料良好的抗污特性. 本工作通过分子结构设计, 为实现PET的高性能化与功能化提供了一种有效策略, 为其在医用防护包装, 海洋防污涂料和助燃纺织材料等领域的应用提供了性能参考.

REFERENCES

- 1 Wang, H.; Wei, X.; Zheng, W. Z.; Tang, H.; Xi, Z. H.; Sun, W. Z.; Zhao, L. Controlled depolymerization of polyethylene terephthalate based on twin-screw extruder and repolymerization of the depolymerized products. *Chem. Eng. Sci.*, **2025**, 307, 121341.
- 2 Mittal, N.; Soni, R. K.; Teotia, M. Innovative approaches to chemical recycling of polyethylene terephthalate waste: investigating key components and their emerging applications. *J. Environ. Manag.*, **2025**, 373, 123595.
- 3 张红明, 赵君宇, 高凤翔, 刘顺杰, 周庆海, 王献红. PET的解聚-共缩聚“一锅法”合成生物降解高分子的研究. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1142–1149.
- 4 Zhang, S.; Zhao, X.; Liu, X. H.; Chen, L.; Bai, L.; Xu, S. M.; Wang, Y. Z. Chemical depolymerization of polyethylene terephthalate and its blends: enhanced strategies for efficient circularity. *Prog. Polym. Sci.*, **2025**, 164, 101958.
- 5 Paszkiewicz, S.; Szymczyk, A.; Pawlikowska, D.; Irska, I.; Taraghi, I.; Pilawka, R.; Gu, J. L.; Li, X. H.; Tu, Y. F.; Piesowicz, E. Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate)-block-poly(tetramethylene oxide) copolymers. *RSC Adv.*, **2017**, 7(66), 41745–41754.
- 6 Legrand, S.; Jacquelin, N.; Amedro, H.; Saint-Loup, R.; Pascault, J. P.; Rousseau, A.; Fenouillot, F. Synthesis and properties of poly(1,4-terephthalate)-cyclohexanedimethylene-co-isosorbide, a biobased copolyester with high performances. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 115, 22–29.
- 7 Shang, J. Z.; Cheng, Y.; Xia, M. Z.; Wang, L. H.; Li, M. L.; Li, Y.; Sang, L.; Wei, Z. Y. High heat-resistant PCTG copolyester based on biobased isosorbide for sustainable 3D printing applications. *Polymer*, **2025**, 340, 129260.
- 8 Li, C.; Yan, G. M.; Dong, Z. W.; Zhang, G.; Zhang, F. Upcycling waste commodity polymers into high-performance polyarylate materials with direct utilization of capping agent impurities. *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 2482.
- 9 罗非艳, 李岩潼, 何利, 张迦宇, 李佳乐, 孙囡, 张全平. 双原位合成超低填充硼酸钙/聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米复合材料及其介电储能研究. *高分子学报*, **2024**, 55(9), 1207–1215.
- 10 Pang, H. Z.; Wang, J.; Guo, P. L.; Zhang, J.; Zhao, W. W.; Wang, N.; Liu, X. Q. Separation of *cis-trans* CBDO and the effect of its *cis-trans* isomers on the properties of modified PET co-polyesters. *Eur. Polym. J.*, **2025**, 239, 114312.
- 11 Bai, Z. H.; Zhou, R.; Wang, Q.; Li, M.; Yan, W. J.; Xu, Q. L.; Zhou, H. S.; Li, X. Q.; Yuan, R. C.; Guan, J. P.; Li, F. X. Phosphorus-functionalized Schiff base flame retardant for PET and its filaments: enhancing fire resistance, anti-dripping, and strength. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 242, 111692.
- 12 Gao, M. C.; Zhang, Z. Y.; Zhou, S. H.; Huang, D.; Lu, B.; Zhen, Z. C.; Wang, P. L.; Ji, J. H.; Wang, G. X. A novel PET-based copolyester with adjustable fluorescence and degradability. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 525, 170720.
- 13 Gürakın, H. K.; Turan, A. C.; Deligöz, H. Synthesis of a novel polyester-ether copolymer and its derivatives as antistatic additives for thermoplastic films. *Polym. Test.*, **2020**, 81, 106214.
- 14 Chen, L. 3D printable robust shape memory PET copolyesters with fire safety via π -stacking and synergistic crosslinking. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7, 17037–17045.
- 15 Flores, I.; Etxeberria, A.; Irusta, L.; Calafel, I.; Vega, J. F.; Martínez-Salazar, J.; Sardon, H.; Müller, A. J. PET-*ran*-PLA partially degradable random copolymers prepared by organocatalysis: effect of poly(l-lactic acid) incorporation on crystallization and morphology. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(9), 8647–8659.
- 16 Yilgör, E.; Yilgör, I. Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(6), 1165–1195.
- 17 Tang, L.; Shao, S. R.; Wang, A.; Tian, C. X.; Luo, F.; Li, J. H.; Li, Z.; Tan, H.; Zhang, H. Y. Influence of fluorocarbon side chain on microphase separation and chemical stability of silicon-containing polycarbonate urethane. *Polymer*, **2022**, 242, 124538.
- 18 Ji, F. F.; Fu, P.; Wang, S. Y.; Liu, T.; Lv, L. L.; Guan, X. Y.; Zhang, X. M.; Zhao, H. T.; Qiao, X. G.; Pang, X. C.; Liu, M. Y.; Zhao, Q. X.; Cui, Z. Novel biocompatible multiblock polydimethylsiloxane-PA1212 copolymers. *React. Funct. Polym.*, **2020**, 154, 104688.
- 19 Zhou, T. B.; Liu, G. M.; Wang, M.; Liu, Y.; Zheng, L. C. Synthesis and properties of polybutylene (succinate)-*b*-poly(dimethylsiloxane) with unprecedented combined performance and functions. *Biomacromolecules*, **2023**, 24(12), 5951–5963.
- 20 Zhou, T. B.; Wang, B.; Wang, X. S.; Sun, H. R.; Liu, Y.; Zheng, L. C. Copolymers based on PBS and polydimethylsiloxane with improved properties and novel functions: effect of molecular weight of polydimethylsiloxane. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2023**, 11(42), 15397–15409.

- 21 Zhou, Z. B.; Wu, G. Z. Preparation of bisphenol-A and polydimethylsiloxane (PDMS) block copolycarbonates by melt polycondensation: effects of PDMS chain length on conversion and miscibility. *Polymers*, **2021**, 13(16), 2660.
- 22 Ziętkowska, K.; Przybyszewski, B.; Kozera, R.; Boczkowska, A.; Liszewska, M.; Pakuła, D.; Sztorch, B.; Przekop, R. E. Modifying transparent silicone-epoxy hybrid coating with functionalized polysiloxanes for anti-icing applications. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2025**, 727, 138216.
- 23 Muñoz-Sánchez, S.; Gong, J.; de la Mata, F. J.; Gillies, E. R.; García-Gallego, S. Functional self-immolative hydrogels with dendritic cross-linkers for controlled drug delivery. *Chem. Mater.*, **2025**, 37(15), 5814–5824.
- 24 Li, Y. F.; Li, X.; Du, H.; Wang, Y.; Zhu, P.; Dong, X.; Wang, D. J. The formation and disruption of reversible physical crosslinking structure of polyether-block-amide under high temperature. *Polymer*, **2025**, 319, 128058.
- 25 Ahmed, M.; Al-Hadeethi, Y. M.; Alshahrie, A.; Kutbee, A. T.; Al-Hossainy, A. F.; Shaaban, E. R. Thermal analysis and non-isothermal crystallization kinetic of PET/UiO-66 nanocomposite. *J. Mater. Res. Technol.*, **2022**, 18, 3492–3501.
- 26 Liu, G. Z.; Zuo, W. W.; Hao, M.; Zhu, K. Y.; Wang, F. X.; Chen, L. The influence of crystallinity on the depolymerization mechanism of PET fibers. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 242, 111670.
- 27 Li, X. Y.; Huang, N. D.; Wang, F.; Lin, Y. X.; Chen, L.; Tian, X. Y. Small-angle scattering mechanisms in semicrystalline polymers. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 43, 111832.
- 28 Sun, Y.; Wu, Q.; Chen, K. C.; Shi, D. X.; Zhang, Y. Y.; Li, H. S.; Zhao, Z. P. PDMS-*b*-PI-*b*-PDMS triblock copolymer self-supported membranes with microphase separated structures for efficient ethanol dehydration. *Sep. Purif. Technol.*, **2024**, 330, 125262.
- 29 Korpany, J.; Parent, L. R.; Hampu, N.; Weigand, S.; Gianneschi, N. C. Thermoresponsive polymer assemblies via variable temperature liquid-phase transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering. *Nat. Commun.*, **2021**, 12, 6568.
- 30 Chen, Y. X.; Cai, Y. H.; Song, C. T.; Zhang, X. H.; Chen, D.; Yang, W. T. Synthesis of poly[(vinyl chloride)-*co*-(vinyl polydimethylsiloxane)] via precipitation polymerization and its lubrication behavior in the PVC matrix. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(9), 5139–5149.
- 31 Pang, X. Y.; Ge, X.; Ji, J. Y.; Liang, W. J.; Liu, R. L.; Chen, X. J.; Yin, G. Q.; Ge, J. F. Improving oxygen permeability and thermostability of polycarbonate via copolymerization modification with bio-phenol polysiloxane. *Polymers*, **2019**, 11(8), 1302.
- 32 Park, S.; Thanakkasaranee, S.; Shin, H.; Lee, Y.; Tak, G.; Seo, J. PET/bio-based terpolyester blends with high dimensional thermal stability. *Polymers*, **2021**, 13(5), 728.
- 33 Song, D. Q.; He, J.; Chen, C.; Wang, B.; Zhang, J. Y.; Liu, Y.; Li, S. F.; Zheng, L. C. Nonisocyanate polyurethanes modified by polysiloxane with good mechanical properties and hydrophobicity. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(7), 4446–4456.
- 34 Kouakou, J. D.; Bangoura, M. A.; Mérindol, R.; Réhel, K.; Linossier, I.; Vignaud, G.; Azemar, F. Influence of precursor molecular weight on swelling and elastic modulus of cross-linked PDMS films. *Soft Matter*, **2026**, 22(2), 508–517.
- 35 Xu, R. Y.; Mao, Y. P.; Li, Q. Y. Copolymerization modification of PET with 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol and its performances. *Mater. Today Commun.*, **2025**, 47, 112994.
- 36 Ding, L.; Liu, L.; Chen, Y. F.; Du, Y. Z.; Guan, S. J.; Bai, Y. P.; Huang, Y. D. Modification of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization of plant-derived α -truxillic acid with excellent ultraviolet shielding and mechanical properties. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 374, 1317–1325.
- 37 Yang, G.; Cui, J. Z.; Zhang, S. M.; Kuang, X. W.; Luo, Y. T.; Bao, F.; Yu, J. L.; Liu, H. C.; Zhu, C. Z.; Xu, J. CNT modified chopped ultra-thin CF/PET tapes reinforced PET thermoplastic composite laminates with elevated interfacial properties and ultra-low porosity. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 284, 111718.
- 38 Shi, C. L.; Qian, X. D.; Jing, J. Y.; Che, H. L. Functionalized CNTs with DOPO and silicon containing agents: effective reinforcer for thermal and flame retardant properties of polystyrene nanocomposites. *Front. Chem.*, **2021**, 8, 627642.

Preparation and Properties of Copolyester of Poly(ethylene terephthalate) with Organosilane

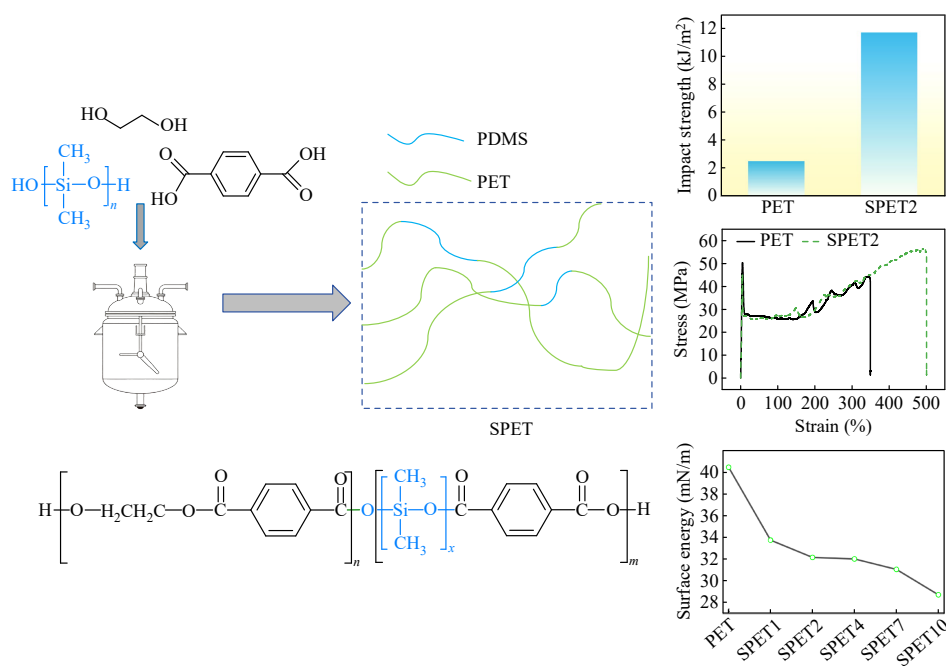
Long-long Guo¹, Hui Li^{1,2}, Gang Li², Pei-xian Wang¹, De-xing Li³, Zi-qing Wang^{1,2*}

(¹Key Laboratory of Green Process Technology in Chemical Engineering, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832001)

(²Xinjiang Tianye Huihe New Materials Co., Ltd./Xinjiang Production and Construction Corps Carbon-based New Materials Industry Innovation Research Institute, Shihezi 832001)

(³School of Fashion and Textile, Xinjiang Polytechnic University, Kashgar 844000)

Abstract To address the issues of poor toughness and insufficient functionality of poly(ethylene terephthalate) (PET), a series of organosilane copolymerization-modified PET copolyesters (SPET) were prepared by the direct copolymerization of terephthalic acid (PTA) and ethylene glycol (EG) with dihydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS). In this study, the influence of the molecular weight of PDMS on its microstructure and macroscopic properties was investigated systematically. The results showed that the intrinsic viscosity $[\eta]$ of all the synthesized SPET was greater than 0.7 dL/g, and the introduction of PDMS disrupted the regularity of the PET molecular chains, thereby reducing the crystallinity of SPET. When the molecular weight of PDMS was 2000 g/mol, microphase separation occurred between PDMS and PET, producing a nanoscale “island” structure at their interface, enhancing the mechanical properties of SPET. Among them, SPET2 exhibited excellent mechanical performance, with a tensile strength and elongation at break of 56.4 MPa and 502.8%, respectively, which were 12% and 43% higher than those of neat PET, respectively. The corresponding impact strength reached 11.68 kJ/m², which was 4.7 times that of PET. Driven by thermodynamics, PDMS would migrate to and enrich the surface of SPET, decreasing the surface energy of SPET and endowing the SPET material with excellent antifouling and flame-retardant properties.



Keywords Poly(ethylene terephthalate); Organosilane copolymerization; Toughening modification; Surface energy; Anti-fouling

* Corresponding author: Zi-qing Wang, E-mail: wzq_yh@shzu.edu.cn; wzq20070420@163.com