高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

研究论文 / Research Article DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26278

生物基含硅共聚酯弹性体及其复合材料的合成与性能

刘孟婷 赵家鑫 张 昊 康海澜*

(沈阳化工大学材料学院 辽宁省橡胶弹性体重点实验室 辽宁省高分子材料应用技术重点实验室 沈阳 110142)

摘 要 为突破传统聚酯材料性能瓶颈、拓展其应用范围，以羟基封端的聚硅氧烷(PDMS)为功能单元，结合其他生物基单体，通过熔融缩聚反应成功合成了一系列生物基含硅聚酯(PPPBSS)弹性体，并制备其复合材料(PPPBSS/SiO_2)。研究了PDMS含量对PPPBSS弹性体结构–性能的调控作用，同时考察了PPPBSS/SiO_2的力学性能。采用红外光谱和核磁共振氢谱表征了PPPBSS的化学结构和组成。结果表明，随着PDMS含量的增加，PPPBSS弹性体的玻璃化转变温度(T_g)从–49 °C下降至–55 °C；5%热失重温度($T_{d,5\%}$)在PPPBSS-3时达到最大值为354 °C，同时其数均分子量(M_n)变化范围为1.27×10^4~6.42×10^4 g/mol；对于PPPBSS/SiO_2复合材料，其拉伸强度和定伸强度均有所下降，但PPPBSS-2/SiO_2的力学性能仍保持为4.6 MPa。本研究的PPPBSS弹性体属于含硅聚酯材料体系，在保留聚酯材料优异力学性能的前提下，由于PDMS的引入，其热稳定性与耐低温性能显著得到提升，为聚酯材料在极端环境下的工程化应用奠定了结构与性能基础。

关键词 生物基共聚酯；聚二甲基聚硅氧烷；耐低温性能；热稳定性能

Synthesis and Properties of Bio-based Silicone-containing Copolyester Elastomers and Their Composites

Meng-ting Liu, Jia-xin Zhao, Hao Zhang, Hai-lan Kang*

(*Key Laboratory of Rubber Elastomer of Liaoning Province, Key Laboratory of Polymer Materials Application Technology of Liaoning Province, , College of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142*)

Abstract To overcome the inherent performance limitations of conventional polyester materials and expand their potential application range, a series of bio-based siloxane-containing polyester elastomers (PPPBSS) were synthesized *via* melt polycondensation using hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS) as a flexible functional segment together with bio-based monomers. Subsequently, PPPBSS/SiO_2 composites were fabricated to further investigate their mechanical performance. The effects of PDMS content on the structure and properties of PPPBSS elastomers were systematically studied. The chemical structures of the synthesized elastomers were confirmed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and proton nuclear magnetic resonance (^{1}H-NMR) spectroscopy. The results indicate that increasing the PDMS content leads to a gradual decrease in the number-average molecular weight (M_n) of PPPBSS from 6.42×10^4 g/mol to 1.27×10^4 g/mol. Meanwhile, the glass transition temperature (T_g) decreases from –49 °C to –55 °C, demonstrating enhanced chain flexibility and improved low-temperature performance. The temperature at 5% weight loss ($T_{d,5\%}$) initially increases and then decreases with increasing PDMS content, reaching a maximum value of 354 °C for PPPBSS-3, indicating improved thermal stability. For the PPPBSS/SiO_2 composites, both tensile strength and tensile modulus decrease as the PDMS content increases, with the tensile strength of PPPBSS-2/SiO_2 decreasing to 4.6 MPa. Overall, the incorporation of PDMS effectively enhances the

2026-05-30 收稿, 2026-06-30 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52341301)

* 通信联系人: 康海澜, E-mail: kanghailan@syuct.edu.cn

flexibility and thermal stability of the polyester elastomers while maintaining acceptable mechanical properties. These findings demonstrate the potential of bio-based siloxane-containing polyester elastomers for applications requiring excellent low-temperature flexibility and thermal resistance under demanding service conditions.

Keywords Bio-based polyester elastomer; Polydimethylsiloxane; Low-temperature flexibility; Thermal stability

引用: 刘孟婷, 赵家鑫, 张昊, 康海澜. 生物基含硅共聚酯弹性体及其复合材料的合成与性能. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26278

Citation: Liu, M. T.; Zhao, J. X.; Zhang, H.; Kang, H. L. Synthesis and properties of bio-based silicone-containing copolyester elastomers and their composites. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26278

随着化石资源枯竭、环境污染加剧，开发来源可再生、环境友好的生物基聚合物已成为高分子材料领域的重要研究方向[1,2]。生物基聚酯在包装、纤维及工程塑料等领域展现出良好的应用前景[3,4]，然而，传统生物基聚酯在热稳定性、功能多样性等方面仍存在一定局限，难以满足高性能材料的应用需求。因此，通过分子结构设计引入功能单元，实现其功能性的定向调控与精准优化，已成为突破传统材料性能瓶颈、拓展其应用范围的关键路径。

聚硅氧烷是最典型的一类含硅高分子材料，其主链中的Si－O键具有较大的键长和键角，赋予分子链极高的柔顺性，进而使得材料具备优异的低温性能、热稳定性[5~7]。基于此，聚硅氧烷常被用作功能性改性单体，广泛应用于各类有机聚合物的结构改性研究中[8~10]，为解决传统生物基聚酯性能短板提供了有效途径。Zhang等[11]采用羟基封端有机硅氧烷和聚氨酯(OSPU)预聚物原位聚合改性，得到一种含有有机硅氧烷链段的聚氨酯弹性体。结果表明，随着有机硅氧烷含量的增加，该共聚物表现出优异的耐水解性、耐磨性能和优异的耐低温性能。Wang等[12]通过阴离子开环聚合制备得到修饰的PDMS，与异氰酸酯和二硫化物混合后，引入羟基终端聚丁二烯(HTPB)作为次级软段，合成PB修饰PDMS-PU弹性体。使这些聚硅氧烷–聚氨酯弹性体具有良好的机械性能、优异的再加工性、韧性和可回收性，有望成为低温环境下可持续柔性器件的候选。Tian等[13]通过大分子单体方法合成聚乙烯-*g*-聚二甲基硅氧烷(PE-*g*-PDMS)接枝共聚物。DSC分析表明，PE-*g*-PDMS共聚物的熔融温度和结晶度随着PDMS大分子单体掺入量的增加而系统地降低。Spanheimer等[14]使用聚硅氧烷、1,4-丁二醇(BDO)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)反应生成共聚酯，通过有机硅共聚实现了聚酯材料的功能设计。结果表明，将有机硅结构引入聚合物中可以显著提高疏水性和抗冲击性，有助于开发适用于苛刻环境的高性能聚酯材料。尽管PDMS在传统聚合物体系中对其热性能、表面性能等调控作用已得到充分验证，但其在生物基聚酯体系中的相关研究仍处于起步探索阶段。

基于此，为制备出具有良好热稳定性和耐低温性能的生物基聚酯，本研究以羟基封端的聚硅氧烷(PDMS)、1,3-丙二醇(1,3-PDO)、1,4-丁烯二醇(1,4-BeDO)、丁二酸(SuA)、癸二酸(SeA)为原料，通过熔融缩聚反应合成系列生物基含硅聚酯(PPPBSS)弹性体。其中，1,4-BeDO的引入提供了交联反应位点，五元单体共同作用以抑制结晶。通过改变PDMS含量，成功制备了一系列具备良好热稳定性与耐低温性能的生物基含硅聚酯弹性体，并研究了PDMS含量对含硅聚酯结构–性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与原材料

丙二醇(1,3-PDO，99.0%)、丁烯二醇(1,4-BeDO，98.0%)、丁二酸(SuA，99.0%)、癸二酸(SeA，99.0%)、对羟基苯甲醚(AR分析纯，≥99.0%)、钛酸四丁酯(TBT，98.0%)，均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。SeA的原料是蓖麻(信息来自供应商)。PDO、BDO和SuA都可以工业上由淀粉或葡萄糖发酵制成。羟基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS，M_n约550，纯度≥96%，黏度2.5×10^{-5} m^2/s)、二氯甲烷(AR分析纯，≥99.0%)，购自上海麦克林生化科技有限公司；过氧化二苯甲酰(BIBP，98.0%)，购自中国山东西阳化工有限公司；气相二氧化硅(A200，工业级)，购自德国Degussa AG公司。

1.2 PPPBSS合成过程

采用熔融缩聚法合成含有不同PDMS含量的生物基聚硅酯，其聚合反应过程如图1所示。以摩

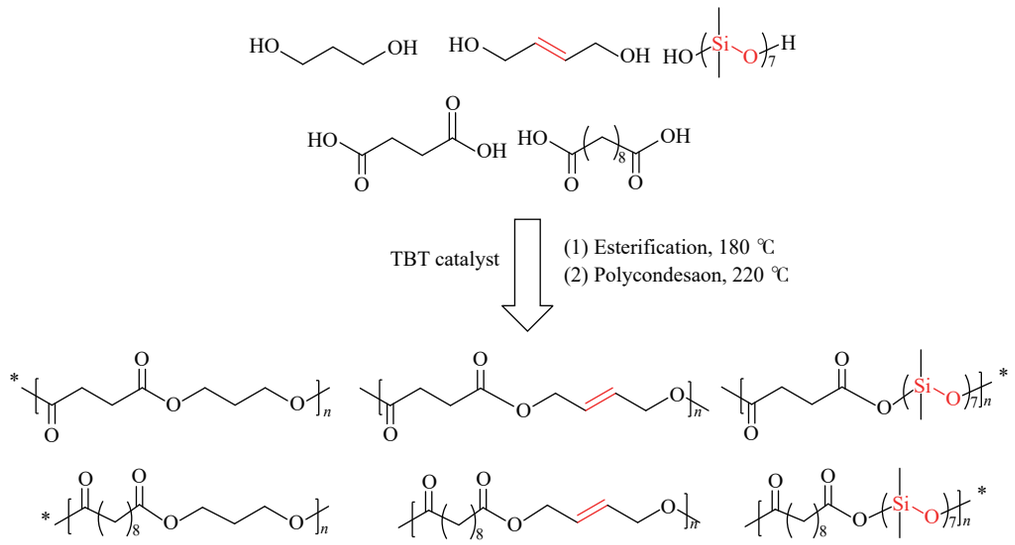


图 1 PPPBSS 弹性体的熔融缩聚合成路径

Fig. 1 Synthetic route of PPPBSS elastomer *via* melt polycondensation

尔比*n*(PDMS):*n*(PDO) = 5:5为例：将计量的1,3-PDO (0.495 mol)、PDMS (0.495 mol)、1,4-BeDO (0.11 mol)、SuA (0.7 mol)、SeA (0.3 mol)及对羟基苯甲醚(单体总质量的0.2%)依次加入四口烧瓶，在氮气保护下升温至180 °C，反应2 h。随后降温至100 °C以下，加入钛酸四丁酯(单体总质量的0.1%)作为催化剂，在减压条件(<300 Pa)下升温至220 °C进行熔融缩聚反应。当体系出现明显爬杆现象后停止反应，自然冷却至室温，得到目标产物。最终设计并合成了PDMS含量不同的生物基含硅聚酯弹性体，该含硅聚酯命名为PPPBSS。

1.3 PPPBSS/SiO_2复合材料制备过程

将100 phr PPPBSS生胶与40 phr白炭黑加入密炼机，在40 °C、60 r/min条件下混炼10 min。随后将胶料转入开炼机，当胶料包辊形成积胶后加入0.75 phr硫化剂BIBP，混炼均匀后薄通出片。最后，将混炼胶在160 °C、25 MPa条件下于平板硫化机中进行硫化。硫化时间依据硫化仪测试得到的T_{90}确定，硫化完成后取出试样，自然冷却至室温，并停放24 h后进行性能测试。

1.4 仪器与表征

利用美国Nicolet iS10型衰减全反射(ATR)傅里叶变换红外光谱仪完成样品傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征，光谱采集范围设定为400~4000 cm^{-1}，实验过程中分辨率维持在2 cm^{-1}，扫描16次。选用德国Bruker AVANCE 300型液体核磁共振波谱仪，对试样进行核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)测试，测试以氘代氯仿($CDCl_3$)作为溶剂。采用美国Agilent PL-GPC 50型凝胶渗透色谱仪测定共聚酯的分子量及其分布，检测器为示差折光检测器(RI)，测试柱温恒定为40 °C，流动相为色谱纯四氢呋喃(THF)，流速为1.0 mL/min，样品质量浓度为3.5 mg/mL。

采用美国TA Q-200型示差扫描量热仪进行示差扫描量热(DSC)测试，测试在氮气气氛下进行，氮气流速为50 mL/min。测试程序如下：首先以10 °C/min的速率从室温升温至120 °C，并在此温度下恒温5 min以消除热历史；随后以相同速率降温至–80 °C，最后进行第二次升温扫描至120 °C，记录二次升温曲线用于分析。采用瑞士Mettler-Toledo TGA热重分析仪进行测试，样品质量控制在5~10 mg，测试在氮气气氛下进行，氮气流速为50 mL/min。温度区间由室温程序升温至800 °C，整体升温速率统一控制为10 °C/min。

采用美国INSTRON 3365型万能试验机进行拉伸性能测试，实验环境为25 °C，拉伸速度设为200 mm/min，试样规格为宽度4 mm、厚度1 mm的标准哑铃型样条，每组样品重复测试5次，最终结果取平均值与标准差。采用美国TA Q850动态热机械分析仪(DMA)进行测试，扫描温度范围为–80 °C至100 °C，升温速率3 °C/min，振动频率固定为1 Hz，试样尺寸长×宽×厚为15 mm × 6 mm × 1 mm。参照GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》标准进行耐油测试，选取IRM 903#标准油作为介质，分别在25、70及120 °C 3个温度下浸泡72 h，实验结束后将试样取出，用滤纸吸干表面油液，待表面干燥后进行性能评估。首先将固化后的样品裁剪为规格均匀

的小块，精准称量初始干重，选用甲苯作为良溶剂，在25 °C恒温环境下密闭浸泡72 h，确保样品达到溶胀平衡，快速取出后用滤纸迅速吸干表面残留溶剂，立即称量溶胀后样品质量。每组样品平行测试3组，剔除异常数据后取平均值。按照式(1)和式(2)进行计算得到溶胀比和交联密度[15]。

$$V_c = \frac{\ln(1-V_r)+V_r+V_rV_r\chi}{V_s\times\left(\sqrt[3]{V_r}-V_r/2\right)} \quad (1)$$

$$Q = \frac{(m_1-m_0)/\rho_1}{m_0/\rho_2} \quad (2)$$

式中，V_c为交联密度，mol/m^3；V_r为橡胶体积分数，V_s为溶剂摩尔体积，m^3/mol；χ为橡胶和溶剂之间的相互作用参数；Q为橡胶溶胀比，m_0为橡胶溶胀前的质量，kg；m_1为橡胶溶胀后的质量，kg；ρ_1为溶剂的密度，kg/m^3；ρ_2为橡胶的密度，kg/m^3。

采用美国Alpha Technologies RPA 2000橡胶加工分析仪(RPA)进行测试，测试条件为：频率f = 1 Hz，温度T = 60 °C，应变幅度从0.28%连续扫描至200%。采用德国蔡司Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(SEM)，对材料淬断面的微观形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 PPPBSS的分子量、结构与组成表征分析

不同PMDS含量的PPPBSS共聚酯样品的相对分子量及分布测试结果见表1，其分子量分布(PDI)范围为1.85~3.93。随着PDMS含量的增加，PPPBSS弹性体的数均分子量(M_n)由6.42×10^4 g/mol逐渐降至1.27×10^4 g/mol。一方面，PDMS链段具有较低的极性，与聚酯链段之间存在一定极性差异，可能影响反应体系的均匀性；另一方面，PDMS分子链柔顺性较高且端羟基反应活性相对较低，在缩聚过程中其链增长效率低于小分子二元醇。因此，PPPBSS分子量的降低应归因于PDMS引入后体系相容性、反应活性共同作用的结果。值得注意的是，当PDMS含量进一步提高时，PPPBSS-6和PPPBSS-7的PDI显著增加。结合DSC结果可发现，高PDMS含量样品的冷结晶行为更加明显，表明体系中链段运动及局部结构均一性发生变化。因此推测随着PDMS含量增加，体系可能存在一定程度的局部组成不均匀甚至微相分离倾向，从而导致不同区域链增长速率存在差异，最终形成较宽的分子量分布。

利用FTIR对PPPBSS共聚物的化学结构进行表征。图2为不同PDMS含量PPPBSS的FTIR谱图，可观察到共聚物各特征基团的红外吸收峰。所有PPPBSS样品均在1728和1254 cm^{-1}位置出现特征峰，分别对应于酯基C＝O和C－O的伸缩振动[16,17]，表明在PPPBSS聚合过程中成功合成酯基结构。此外，在1085和1152 cm^{-1}处对应的是来自PDMS的Si－O－Si的伸缩振动峰，证明PDMS链段已成功引入聚酯主链中。随着PDMS含量的增加，Si－O－Si特征吸收峰始终存在，进一步说明含硅结构被成功引入到共聚酯体系中。综上所述，FTIR结果证实了目标生物基含硅聚酯PPPBSS的成功合成。

通过^{1}H-NMR进一步确定一系列PPPBSS共聚酯的组成与结构。在图3(a)中可以找出各单体单元中不同氢原子的特征峰，PDO单元中存在2种特征氢原子，

表 1 PPPBSS 聚酯的投料配比、分子量及由氢谱(^{1}H-NMR)计算得到的组成

Table 1 Feed ratio, molecular weight and composition calculated by ^{1}H-NMR of PPPBSS polyesters

Sample	Molar compositions PDMS/PDO/BeDO/SuA/SeA		Molecular weights		
	Feed [a]	Copolyester [b]	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI
PPPBSS-0	0.0/0.9/0.11/0.7/0.3	0.0/0.89/0.12/0.71/0.29	6.42×10^4	1.240×10^5	1.85
PPPBSS-1	0.09/0.81/0.11/0.7/0.3	0.08/0.85/0.12/0.68/0.28	5.28×10^4	1.020×10^5	1.93
PPPBSS-2	0.18/0.72/0.11/0.7/0.3	0.18/0.77/0.12/0.66/0.28	4.35×10^4	8.23×10^4	1.89
PPPBSS-3[c]	0.27/0.63/0.11/0.7/0.3	0.23/0.66/0.13/0.71/0.28	3.15×10^4	6.61×10^4	2.09
PPPBSS-4	0.36/0.54/0.11/0.7/0.3	0.29/0.56/0.13/0.72/0.31	2.08×10^4	4.01×10^4	1.93
PPPBSS-5	0.495/0.495/0.11/0.7/0.3	0.51/0.49/0.11/0.65/0.24	1.45×10^4	2.84×10^4	1.96
PPPBSS-6	0.54/0.36/0.11/0.7/0.3	0.56/0.38/0.11/0.7/0.26	1.27×10^4	4.99×10^4	3.93
PPPBSS-7	0.63/0.27/0.11/0.7/0.3	0.70/0.24/0.10/0.76/0.27	1.74×10^4	5.37×10^4	3.65
PPPBSS-8	0.72/0.18/0.11/0.7/0.3	0.58/0.19/0.10/0.8/0.34	1.74×10^4	5.16×10^4	2.66

[a] Monomer feed molar fraction; [b] Incorporation molar ratios of the monomer units in the copolyester were determined by ^{1}H-NMR spectroscopy; [c] PPPBSS-3 refers to PDMS/PDO molar ratio of 3:7, other samples by analogy.

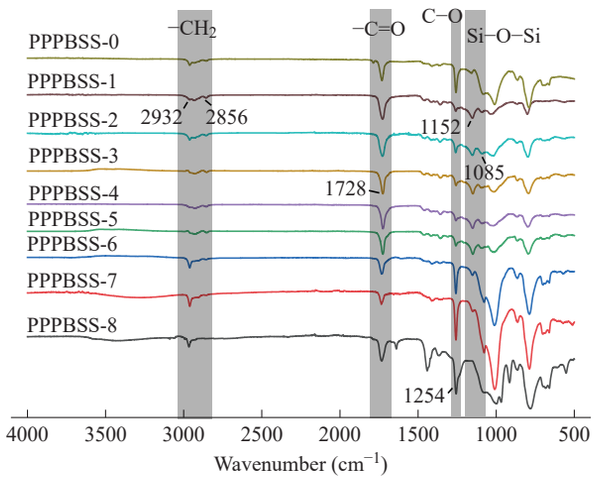


图 2 PPPBSS聚硅酯的FTIR光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PPPBSS polysilicate ester

特征峰出现在δ=4.20 (a)和1.99 (a)处；SuA单元中同样仅在δ=2.65 (e)处显示特征峰；出现在δ =2.33 (f)、1.69 (g)和1.33 (h, i)处的特征峰则为SeA单元中的4种特征氢原子。BeDO中不饱和碳碳双键的存在显著影响氢原子的化学环境，导致该单元中特征氢原子均呈现出较高的化学位移，特征峰出现在δ=4.73 (j)和5.77 (k)处[18,19]。PDMS单元中仅有1个δ =0.07 (c)处的特征峰，并且在图3(b)中可以看出，随着PDMS含量增加，其特征峰积分面积也逐渐增加，而丙二醇、丁二酸与癸二酸单元所对应的各特征峰均逐渐减弱。由图2中化学位移峰面积计算的PPPBSS的组成见表1。这些与PPPBSS的预先设计的结构一致。^{1}H-NMR分析表明，PPPBSS共聚酯的成功制备。

2.2 PPPBSS的热性能分析

通过DSC对PPPBSS共聚酯的热性能进行表征。图4(a)为PPPBSS共聚酯的一次降温，图4(b)为二次升温曲线，具体数据如表2所示。随着PDMS含量的增加，T_g从–49 °C逐渐降低至–55 °C，这是由于分子链中引入了硅氧键，主链间作用力显著减弱，分子链更易旋转，链段运动能力增强，从而提高了聚合物的柔韧性，使材料即使在较低的温度下也能保持其弹性，耐低温性得到改善[20,21]。并且从PPPBSS-5开始，二次升温曲线出现冷结晶峰和熔融峰，这是因为含有柔性长链的PDMS含量增加，这些片段将更有序的区域引入到聚合物结构中，链段规整性增强，从而促进共聚酯的结晶行为。而PPPBSS-0至PPPBSS-4共聚酯样品均未出现熔融峰和结晶峰，表现为典型的无定形特征，这也是该系列共聚酯在低温下仍能呈现优异弹性体性能的重要原因[22]。

不同PDMS含量的PPPBSS共聚酯的热稳定性通过用热重分析(TGA)表征，如图5所示，初始分解温度($T_{d,5\%}$)和最大失重速率温度($T_{d,max}$)列于表2。PPPBSS共聚酯在热降解过程中呈现出典型的三阶段失重行为，分别对应酯键断裂、硅氧主链降解以及末端结构分解过程。由图5(a) TG曲线中可以看出，随着PDMS含量增加，PPPBSS的$T_{d,5\%}$呈现先升高后降低的趋势。当PDMS含量较低时，Si−O−Si键具有较高的键能和优异的热稳定性，其引入有助于提高共聚酯的热降解温度，因此$T_{d,5\%}$有所升高。然而，当PDMS含量进一步增加时，不利于材料热稳定性的进一步提升，从而导致$T_{d,5\%}$出现下降趋势。

总体来看，$T_{d,5\%}$的变化是Si−O−Si结构热稳定性增强作用与分子量下降效应共同作用的结果。同时，图5(b) DTG曲线中$T_{d,max}$整体向高温方向移动，说明随着PDMS含量增加，Si−O−Si结构对材料高温热稳定性的贡献逐渐增强。结果表明，引入PDMS能够在一定程度上调节PPPBSS的热分解过程，提高材料的热稳定性。

2.3 PPPBSS/SiO_2的微观形貌分析

以无定形PPPBSS为基体，经白炭黑补强，制备

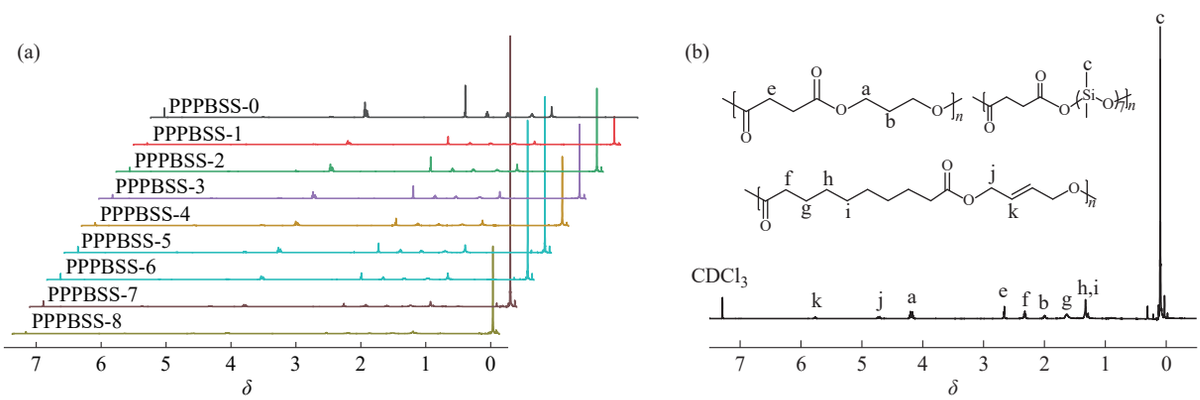


图 3 (a)系列PPPBSS聚硅酯的^{1}H-NMR谱图; (b) PPPBSS-7的^{1}H-NMR谱图

Fig. 3 (a) ^{1}H-NMR spectra of a series of PPPBSS polysilicate ester; (b) ^{1}H-NMR spectrum of PPPBSS-7

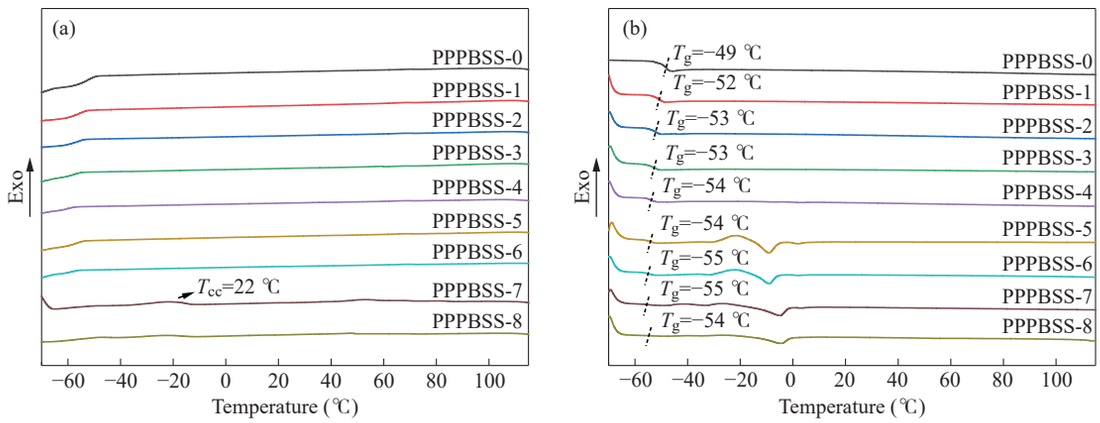


图 4 PPPBSS聚硅酯的DSC曲线：(a)降温过程，(b)二次升温过程

Fig. 4 DSC curves of PPPBSS polysilicate esters: (a) cooling process, (b) second heating process

表 2 PPPBSS聚硅酯热性能参数

Table 2 Thermal performance parameters of PPPBSS polysilicate ester

Sample	T_g (°C)	T_{cc} [a] (°C)	ΔH_{cc} [b] (J/g)	T_m [c] (°C)	ΔH_m [d] (J/g)	$T_{d,5\%}$ (°C)	$T_{d,max}$ (°C)
PPPBSS-0	–49					344	402
PPPBSS-1	–51					349	412
PPPBSS-2	–53	N.A.[e]		N.A.		351	425
PPPBSS-3	–53					354	419
PPPBSS-4	–54					333	420
PPPBSS-5	–54	–20.1	5.3	–9.2	4.3	315	426
PPPBSS-6	–55	–21.4	4.1	–8.5	3.4	313	425
PPPBSS-7	–55	–25.3	3.5	–4.6	3.3	331	426
PPPBSS-8	–54	–25.6	2.8	–4.2	2.7	302	419

[a] Cold crystallization temperature; [b] Cold crystallization enthalpy; [c] Melting temperature; [d] Melting enthalpy; [e] Not observed

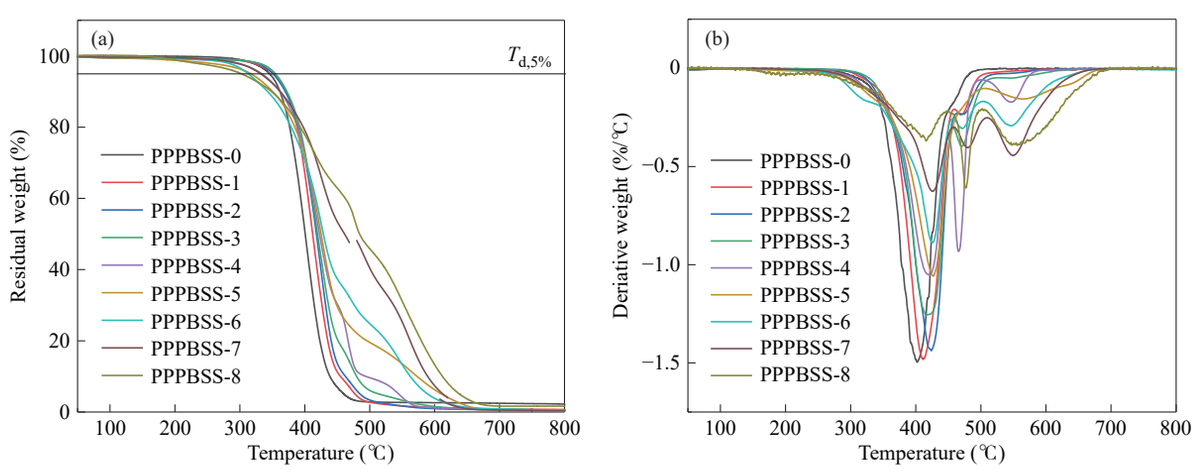


图 5 PPPBSS聚硅酯(a)热失重曲线和(b)微分热重曲线

Fig. 5 (a) TG curves and (b) DTG curves of PPPBSS polysilicate ester

了PPPBSS/SiO_2复合材料。纳米填料与橡胶基体间的界面相互作用及分散状态对橡胶纳米复合材料体系的物理机械性能具有重要影响。使用SEM对PPBPSS/SiO_2复合材料的低温淬断面进行微观形貌表征，结果如图6所示，其中图6(a)~6(c)分别为PPPBSS-0/SiO_2、PPPBSS-1/SiO_2和PPPBSS-2/SiO_2在较低放大倍数下的形貌，图6(a′)~6(c′)为对应样品在更高放大倍数下的局部放大图。从图中可以看到，白炭黑在PPPBSS基体中整体分散较为均匀，填料颗粒被包埋在PPPBSS基体中，且未出现明显的团聚现象。

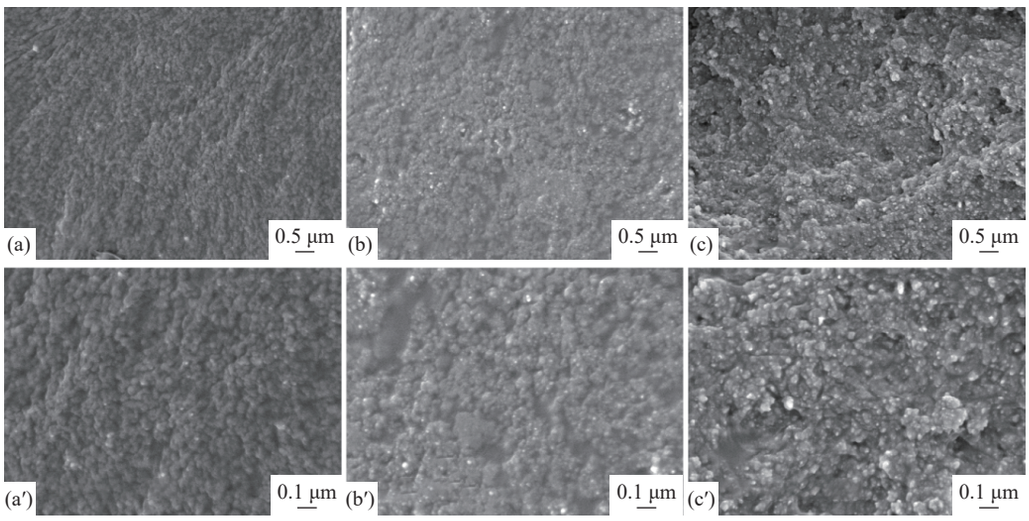


图 6 PPPBSS/SiO_2复合材料的SEM形貌图: (a) PPPBSS 0/SiO_2, (b) PPPBSS 1/SiO_2, (c) PPPBSS 2/SiO_2; (a′)、(b′)、(c′)分别为 (a)、(b)、(c)对应的高倍照片

Fig. 6 SEM images of PPPBSS//SiO_2 composites: (a) PPPBSS-0/SiO_2, (b) PPPBSS-1/SiO_2, (c) PPPBSS-2/SiO_2; (a′), (b′) and (c′) corresponding high-magnification images

2.4 PPPBSS/SiO_2的橡胶加工性能分析

通过RPA测试表征了PPPBSS/SiO_2复合材料的加工性能，结果如图7所示。在RPA应变扫描过程中，低应变区储能模量主要由填料–填料相互作用及其形成的物理网络结构所主导[23~25]。从图7(a)中可以看出，PPPBSS/SiO_2复合材料在小应变区均表现出较高的储能模量G'，随着应变的增大，混炼胶的储能模量逐渐趋于一致。这一现象表明白炭黑在复合材料体系中能够形成稳定的网络结构，材料呈现出典型的佩恩(Payne)效应[26]。随着PDMS含量增加，复合材料的储能模量G'整体呈下降趋势，表明体系的弹性响应逐渐减弱, Payne效应呈逐渐减弱。这主要归因于PDMS链段中大量柔性的Si－O－Si结构提高了分子链柔顺性，降低了材料的刚性。同时，结合表1结果可知，随着PDMS含量增加，共聚酯的数均分子量逐渐下降，链间缠结作用减弱，也会导致储能模量降低。

由图7(b)可以看出，随着PDMS含量增加，复合材料的损耗因子(tanδ)逐渐增大。tanδ反映了材料在动态变形过程中能量耗散与弹性储能之间的相对关系。PDMS柔性链段的引入提高了分子链的运动能力，使材料在外力作用下更容易发生链段重排和内摩擦，从而导致能量耗散增加。此外，DSC结果表明，材料的T_g随PDMS含量增加而逐渐降低，进一步说明分子链柔顺性提高。因此，复合材料的损耗因子随PDMS含量增加而逐渐增大。

2.5 PPPBSS/SiO_2硫化、力学性能与交联密度分析

PPPBSS/SiO_2复合材料的硫化曲线如图8(a)所示，硫化参数如表3所示。从图表中来看，所有PPPBSS/SiO_2复合材料均可在160 °C下发生有效硫化反应，说明该体系具有良好的硫化活性。随着PDMS含量的增加，最小扭矩M_L略有下降，这是由于引入柔性链段后分子链间作用力减弱，体系自由体积增加，使得流动性提高。复合材料的扭矩差(M_H–M_L)呈现先降低后升高的变化趋势：扭矩差初期降低，可归因于柔性链段使交联位点被稀释，分子间作用力减弱，交联网络趋于松散；后期扭矩差回升，则是因为柔性Si－O－Si链段赋予体系更高的链段活动能力，使硫化过程中分子链更容易发生接触和重排，从而增强了网络结构对转矩的贡献，导致ΔM出现回升。

PPPBSS/SiO_2复合材料的弹性应力–应变测试结果如图8(b)所示。可以看出，随着PDMS含量增加，PPPBSS/SiO_2复合材料的拉伸强度逐渐下降。这主要是由于PDMS链段中大量柔性的Si－O－Si结构降低了材料的刚性[27,28]。同时结合图7可以发现，复合材料的Payne效应随PDMS含量增加而逐渐增强，表明白炭黑之间的填料网络作用增强。由于PDMS链段极性较低，其引入削弱了聚酯基体与白炭黑之间的界面相互作用，从而降低了填料对基体的补强效率。此外，表1结果表明共聚酯分子量随PDMS含量增加而下降，也会削弱材料的应力传递能力。因此，在柔性链段增加、界面作用减弱以及分子量下降的共同作用下，复合材料的拉伸强度呈下降趋势。为了进一步确定PDMS含量对PPPBSS/SiO_2复合材料交联密度的影响，对其进行了交联密度测试，如图8(c)所示。随着PDMS含量的增加，复合材料的交联密度呈

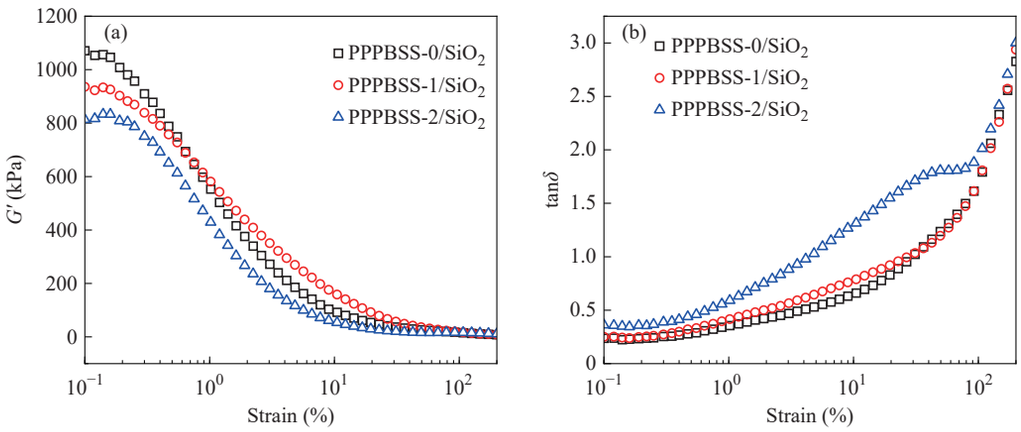


图 7 PPPBSS/SiO2复合材料(a)储能模量–应变和(b)损耗因子–应变曲线

Fig. 7 (a) Storage modulus-strain and (b) loss factor-strain curves of PPPBSS/SiO_2 composites

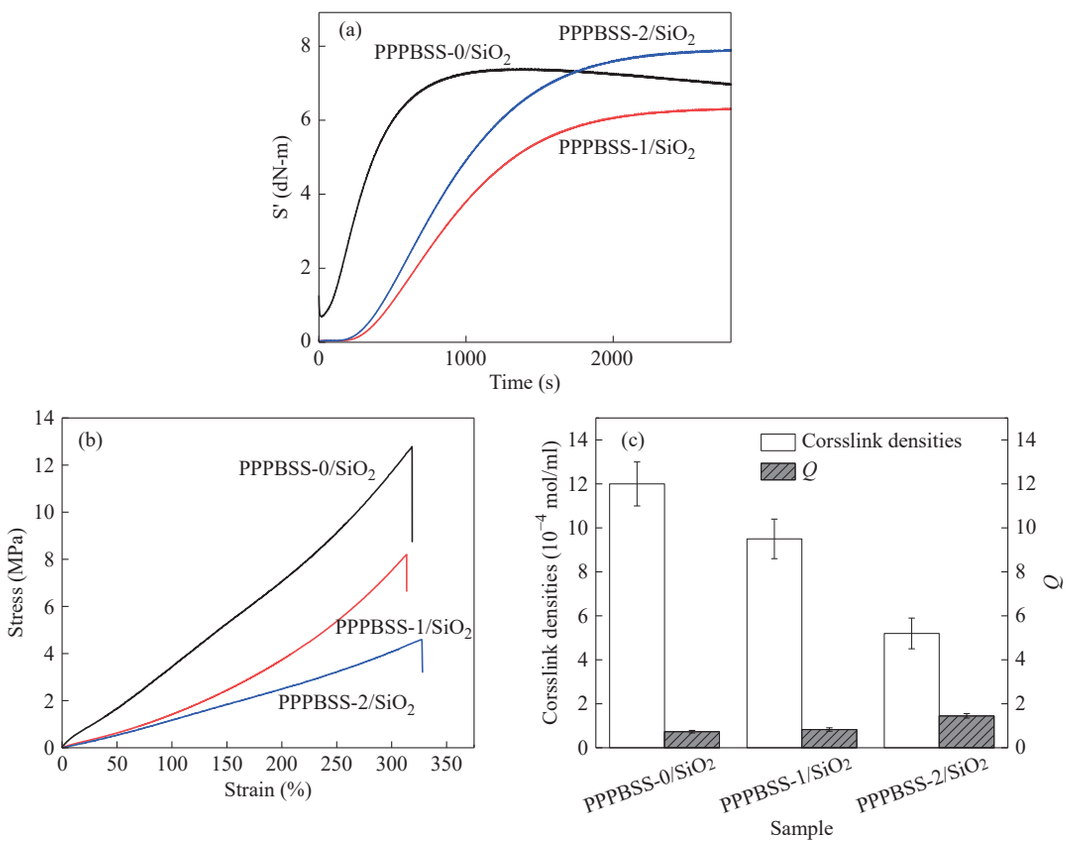


图 8 PPPBSS/SiO_2复合材料的(a)硫化曲线, (b)应力–应变曲线和(c)交联密度与溶胀比

Fig. 8 (a) Curing curves, (b) stress-strain curves and (c) crosslink density and *Q* of PPPBSS/SiO_2 composites

表 3 PPPBSS/SiO_2复合材料硫化参数

Table 3 Curing parameters of PPPBSS/SiO_2 composites

Sample	T_{10} (min)	T_{90} (min)	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	Δ*M* (dN·m)
PPPBSS-0/SiO_2	2.7	15.8	0.7	7.4	6.7
PPPBSS-1/SiO_2	6.3	28.7	0.1	6.3	6.2
PPPBSS-2/SiO_2	5.8	28.1	0.1	7.9	7.8

现下降趋势，这主要是由于PDMS链段本身不含硫化活性双键，其引入会减少有效交联点的形成。此外，表1结果表明，共聚酯的数均分子量随着PDMS含量增加而逐渐下降，较低的分子量不利于形成完善的

三维网络结构。因此，随着PDMS含量增加，复合材料的交联密度逐渐降低。与此同时，复合材料的溶胀比Q则随着PDMS含量增加呈上升趋势，这符合溶胀程度逐渐增强，交联网络逐渐松散的规律，进一步印证了PDMS含量增加对交联结构的弱化作用。

2.6 PPPBSS/SiO_2的动态热机械分析

采用DMA对PPPBSS/SiO_2复合材料的动态机械性能进行表征，结果如图9所示。随着PDMS含量增加，体系中柔性链段比例逐渐提升，有效降低了材料的链段刚性，使复合材料的整体模量呈下降趋势。同时，T_g逐渐向低温方向移动，表明PDMS的加入可以显著改善复合材料的低温性能。PDMS分子主链为—Si—O—Si—结构，具有优异的链段柔顺性，链段运动所需能量较低[29]。因此随着PDMS含量增加，体系中柔性链段比例提升，分子链间内摩擦作用显著减弱，最终导致tanδ峰值逐渐降低。

2.7 PPPBSS/SiO_2的耐油测试分析

PPPBSS/SiO_2复合材料的耐油性测试结果如图10所示。从图10可以看出，随着测试温度由25 °C升高至120 °C，各样品的质量变化率均明显增加，表明温度升高促进了油分子向聚合物内部扩散。温度升高后，分子链运动能力增强，自由体积增大，油分子更容易渗入网络结构内部，从而导致材料吸油量增加，质量变化率上升。在相同测试温度下，不同PDMS含量样品的质量变化率差异相对较小。在25 °C时，质量变化率随PDMS含量增加略有升高；而在70和120 °C下，各样品质量变化率均保持在相近水平，说明PDMS含量变化对材料耐油性能的影响相对有限。相比于PDMS含量变化，测试温度对材料的耐油行为影响更为显著。

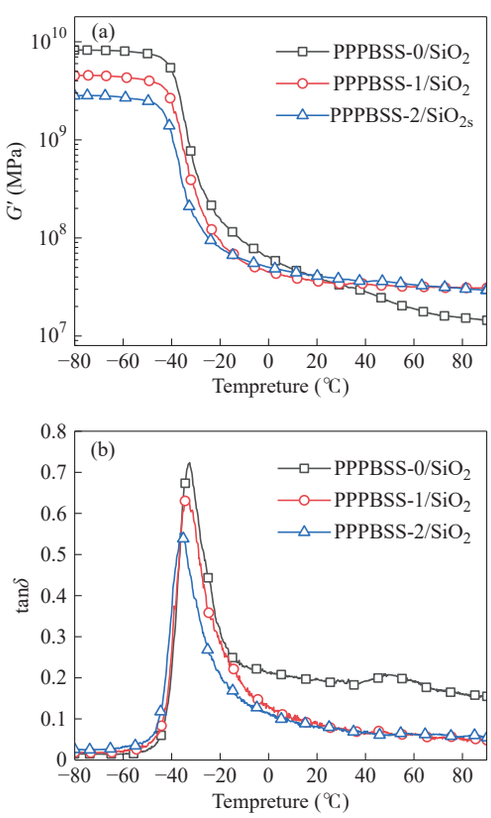


图 9 PPPBSS/SiO_2复合材料的DMA曲线：(a)储能模量曲线；(b)损耗因子曲线

Fig. 9 DMA curves of PPPBSS/SiO_2 composites: (a) Storage modulus curves; (b) Loss factor curves

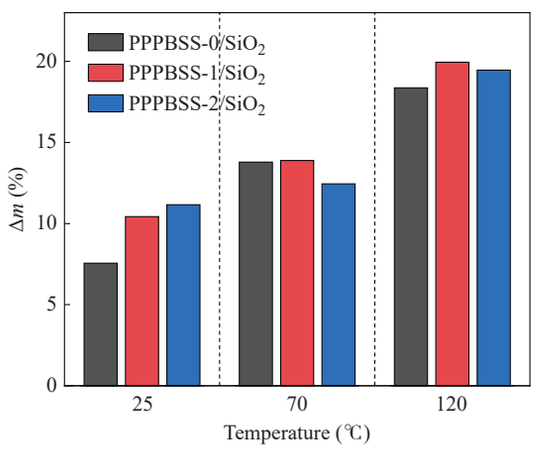


图 10 PPPBSS/SiO_2复合材料在25、70、120 °C的IRM 903#标准油中浸泡72 h后的质量变化率

Fig. 10 Mass change rate of PPPBSS/SiO_2 composites immersed in IRM-903# standard oil at 25, 70 and 120 °C for 72 h

3 结论

以PDMS为功能单元，结合生物基单体1,3-PDO、1,4-BeDO、SuA、SeA为原料，通过熔融缩聚反应成功合成了一系列PPPBSS弹性体，并制备了PPPBSS/SiO_2复合材料。通过调控PDMS含量改变了PPPBSS的分子量分布、热性能以及PPPBSS/SiO_2复合材料的力学拉伸性能。结果表明，PPPBSS弹性体的M_n变化范围为1.27×10^4~6.42×10^4 g/mol，满足作为基体材料的使用条件；并且随着PDMS含量的增加，T_g从–49 °C明显下降至–55 °C，具有良好的耐低温性能；$T_{d,5\%}$均＞302 °C，并在PPPBSS-3时达到最大值为354 °C，热稳定性良好。PPPBSS/SiO_2复合材料的拉伸强度和定伸强度均呈现出下降趋势，PPPBSS-2/SiO_2的力学性能仍保留为4.6 MPa，保证了聚酯材料优异的力学性能。PDMS含量的引入可调控体系交联结构、分子链缠结与填料网络作用，实现材料耐低温和力学性能的良好平衡，为高性能生物基聚酯弹性体的结构设计与性能调控提供了理论依据。

参 考 文 献

1 邹文奇, 王佳敏, 王建凤, 张裕祥, 魏晓晓, 汤庆峰, 钟怀宁, 刘艳, 高峡. 高分子材料全生命周期环境影响评估及关键表征技术. 高分子通报, **2024**, 37(8), 1011−1023.

2 Cui, Y. N.; Deng, C.; Fan, L. Q.; Qiu, Y. J.; Zhao, L. M. Progress in the biosynthesis of bio-based PET and PEF polyester monomers. *Green Chem.*, **2023**, 25(15), 5836−5857.

3 Zhang, Q. N.; Song, M. Z.; Xu, Y. Y.; Wang, W. C.; Wang, Z.; Zhang, L. Q. Bio-based polyesters: recent progress and future prospects. *Prog. Polym. Sci.*, **2021**, 120, 101430.

4 Siracusa, V.; Blanco, I. Bio-polyethylene (bio-PE), bio-polypropylene (bio-PP) and bio-poly(ethylene terephthalate) (bio-PET): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. *Polymers*, **2020**, 12(8), 1641.

5 Sheng, K.; Wang, J. L.; Li, Y.; Wang, Y. H.; Xu, M. X.; Liu, A. J. Synthesis and characterization of luminescence Eu^{3+}/polyurethane composite material. *Adv. Mater. Res*., **2014**, 884-885, 247-250.

6 Li, M. M.; Lyu, Q. Q.; Sun, L. T.; Peng, B. L.; Zhang, L. B.; Zhu, J. T. Fluorescent metallosupramolecular elastomers for fast and ultrasensitive humidity sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(35), 39665−39673.

7 Karimi Nikoo, K.; Dvornic, P. R.; Self, J. L.; Long, T. E. Siloxane-containing polymers: from synthesis and characterization to advanced applications and sustainability. *Polym. Int.*, **2025**, 74(8), 633−650.

8 薄禄薇, 徐阳, 裘锴. 超支化聚硅氧烷改性耐高温热固性聚酰亚胺胶黏剂的设计及其性能研究. 高分子通报, **2025**, 38(10), 1490−1499.

9 Li, L.; Zhao, B. J.; Hang, G. H.; Gao, Y.; Hu, J. W.; Zhang, T.; Zheng, S. X. Polyhydroxyurethane and poly(ethylene oxide) multiblock copolymer networks: crosslinking with polysilsesquioxane, reprocessing and solid polyelectrolyte properties. *Polymers*, **2023**, 15(24), 4634.

10 Lobanovskaya, E. S.; Mokeev, M. V.; Zuev, V. V. Polyurethane coatings modified with ladder-like polysiloxane. *Polym. Adv. Technol.*, **2024**, 35, e6249.

11 Zhang, Y.; Zhang, F. R.; Lin, H. T.; Wang, C. Z.; Chen, S. H. Study on the properties of siloxane-block modified polyester-based polyurethane elastomers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(40), e57559.

12 Wang, S. Q.; Qiao, Z. Y.; Zhao, Y. E.; Zhang, Y. Recyclable polysiloxane-urethane elastomers with high robustness *via* dual phase separation strategy. *Eur. Polym. J.*, **2026**, 243, 114481.

13 Tian, B. Z.; Zhang, X. W.; Fan, H. Synthesis of polyethylene-*g*-polydimethylsiloxane graft copolymers by copolymerization of ethylene with polydimethylsiloxane macromonomer. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 118, 578−585.

14 Spanheimer, V.; Katrakova-Krüger, D.; Altenhofer, P.; Valtchev, K. Evaluation of the suitability of different methods for determination of the crosslink density in highly filled EPDM compounds. *J. Polym. Res.*, **2022**, 30(1), 24.

15 Bernal-Ortega, P.; Anyszka, R.; Morishita, Y.; di Ronza, R.; Blume, A. Determination of the crosslink density of silica-filled styrene butadiene rubber compounds by different analytical methods. *Polym. Bull.*, **2024**, 81(1), 995−1018.

16 Andrikopoulos, K. S.; Chrissanthopoulos, A.; Soto Beobide, A.; Iconomopoulou, S. M.; Moschopoulou, H.; Voyiatzis, G. A. Peculiar behavior of the ester carbonyl vibrational modes in anisotropic aliphatic and semi-aromatic polyesters. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2022**, 269, 120710.

17 Jin, X.; Guo, N. S.; You, Z. P.; Tan, Y. Q. Design and performance of polyurethane elastomers composed with different soft segments. *Materials*, **2020**, 13(21), 4991.

18 Jao, C. Y.; Mao, H. I.; Shiu, J. W.; Chen, Y. C.; Chu, R. J.; Chen, C. W. Influence of diol structure on the mechanical and thermal properties of bio-based UV-curable unsaturated polyesters for 3D printing. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(17), 11284−11299.

19 Rubeš, D.; Vinklárek, J.; Podzimek, Š.; Honzíček, J. Bio-based unsaturated polyester resin from post-consumer PET. *RSC Adv.*, **2024**, 14(12), 8536−8547.

20 Niu, Z.; Wu, R. Y.; Huang, L. Y.; Xia, Z.; Fan, W. F.; Dai, Q. Q.; He, J. Y.; Bai, C. X. Low-temperature oil resistance ester polysiloxane with excellent reprogrammable, reprocessable performance. *Mater. Today Chem.*, **2023**, 33, 101724.

21 Kim, E. J.; Paik, I. K.; Park, J. H.; Park, J. S. Low-temperature flexible WPU-PDMS copolymers for cold-resistant coating applications. *Fibers Polym.*, **2023**, 24(6), 1919−1928.

22 Jiang, J.; Yao, Y. Q.; Zhai, Z. H.; Lin, S. L.; Zhao, L.; Xi, Z. H. Fully biobased copolyesters from 2,5-furandicarboxylic acid and vegetable oil-derived dimer fatty acid: toward sustainable thermoplastic elastomers with tunable properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(37), 18203−18213.

23 Bokobza, L. Elastomer nanocomposites: Effect of filler-matrix and filler-filler interactions. *Polymers*, **2023**, 15(13), 2900.

24 Staropoli, M.; Gerstner, D.; Duez, B.; Sztucki, M.; Vehres, G.; Radulescu, A.; Thomann, J. S.; Westermann, S.; Pyckhout-Hintzen, W. A spatio-temporal *in-situ* investigation of the Payne effect in silica-filled rubbers in large amplitude oscillatory extension. *Polymer*, **2022**, 251, 124927.

25 Yamada, C.; Yasumoto, A.; Matsushita, T.; Blume, A. Influence of functionalized S-SBR on silica-filled rubber compound properties. *Funct. Compos. Mater.*, **2022**, 3(1), 6.

26 Zhong, X. K.; Song, Y. H.; Zheng, Q. Payne effect and Mullins effect of silica filled butadiene rubber nanocomposites vulcanizates and their unextractable gels. *Polymer*, **2023**, 267, 125634.

27 Zalewski, K.; Chyłek, Z.; Trzciński, W. A. A review of polysiloxanes in terms of their application in explosives. *Polymers*, **2021**, 13(7), 1080.

28 He, Z. D.; Zhang, H.; Xie, J.; Zhou, T.; Zhang, J. Studies on preparation of silicon-containing polyester *via* ring-opening polymerization and new type of elastomers derived from the resulting diols. *Eur. Polym. J.*, **2024**, 221, 113570.

29 Lima, R. A. The impact of polydimethylsiloxane (PDMS) in engineering: recent advances and applications. *Fluids*, **2025**, 10 (2), 41.