

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.01.008

PETG/PC 合金材料制备及增韧改性

娄小安

(上海日之升科技有限公司, 上海 201109)

摘要:在聚碳酸酯(PC)中通过添加丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)获得共混体系是改善PC耐溶剂性、降低加工温度的常见方式,然而ABS与PC为不相容体系,在实际加工过程中存在一些问题,聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)作为一种新型无定型聚酯具备优异的耐溶剂性有望改善这一问题。通过双螺杆挤出机制备了PETG/PC合金材料,研究了PC与PETG的相容性,以及不同配比下该合金的耐溶剂性和力学性能,同时比较了乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、热塑性聚氨酯、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS)四种增韧剂对PETG/PC合金的增韧效果。结果表明,不同配比下PETG/PC合金仅存在一个玻璃化转变温度,说明PETG与PC拥有极好的相容性,相比于PC, PETG/PC合金的玻璃化转变温度更低,加工温度更低;随着PC比例的增加,材料的力学性能显著提升,耐溶剂性逐渐下降。当PETG与PC比例为7:3时,合金的综合性能最优;四种增韧剂中MBS的效果最好,当添加5份MBS时,合金的冲击强度达到65 kJ/m²,优于PC的冲击强度。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯;聚碳酸酯;合金;增韧

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)01-0040-04

Preparation of PETG/PC Alloy and Its Toughening Modification

Lou Xiaohan

(Shanghai SUNNY Technology Co., Ltd., Shanghai 201109, China)

Abstract: PC/ABS blending system is a common way to improve the solvent resistance of PC and reduce processing temperature. However, ABS and PC are incompatible systems, and there are some problems in the actual processing process. As a new amorphous polyester, PETG has excellent solvent resistance, which is expected to another blending choice. PETG/PC alloy composites were prepared by a twin-screw extruder. The two-phase compatibility of PETG and PC and the solvent resistance, as well as the mechanical properties of the alloy system under different ratios were studied. The toughness of the material was further improved by the reasonable selection of the type and amount of toughening agent. The results show that there is only one glass transition temperature in the alloy with different proportions, it can be seen that PETG and PC have excellent compatibility. The addition of PETG can significantly reduce the glass transition temperature of PC, and PETG/PC alloy can be processed in a lower temperature than pure PC material. With the increase of the proportion of PC in the alloy, the tensile and bending properties of the material increase significantly, but the solvent resistance decreases gradually. When the ratio of PETG and PC is 7:3, the alloy shows best comprehensive properties. It is found that MBS is better than EMA, TPU and SEBS in toughening PETG/PC alloy. After adding 5% MBS, the impact strength of the alloy reaches 65 kJ/m², which is better than that of PC.

Keywords: PETG; PC; alloy; toughening modification

聚碳酸酯(PC)是一种高韧性的热塑性工程塑料,是五大工程塑料之一。近年来随着我国工业的飞速发展,使得PC的应用面不断拓展,需求量也不断增加^[1]。然而,PC的分子链上存在大量苯环

结构,分子链的柔顺性小,分子间作用力大,因此PC熔体黏度大,易引起内应力集中、对缺口敏感、耐溶剂性差、抗疲劳性较差等缺陷,这些缺点都极大地影响了PC材料的深入应用和推广^[2-4]。

通信作者: 娄小安,研发工程师,主要研究方向为高分子新材料改性 E-mail: louxiaohan@shsunny.com

收稿日期: 2020-11-02

引用格式: 娄小安. PETG/PC合金材料制备及增韧改性[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(1):40-43.

Lou Xiaohan. Preparation of PETG/PC alloy and its toughening modification[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1):40-43.

作为一种新型聚酯材料,聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)具有优异的耐溶剂性,较低的成型温度,且制品不存在内应力集中等特性,但韧性相对较差^[5-8]。

PETG/PC 合金可既保持 PC 材料的高韧性又结合 PETG 的耐溶剂性,实现取长补短,具有很高的商业潜力和研究价值,而目前关于 PETG/PC 合金材料的报道较少,主要是集中在未引入第三相的合金透明度、应力开裂问题等,并未针对基于可工业化应用的 PETG/PC 合金作深入研究。笔者基于市场化应用,研究了各组分含量以及增韧剂对 PETG/PC 合金材料的影响,以期获得耐溶剂性、高强度、高冲击和优异加工窗口的 PETG/PC 合金^[9-15]。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 1100, 韩国乐天集团;

PETG: K2012, 韩国 SK 集团;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS): M511, 日本钟渊化学工业公司;

乙烯-丙烯酸甲酯共聚物(EMA): 1125, 美国杜邦公司;

热塑性聚氨酯(TPU): WHT-1185, 万华化学集团有限公司;

苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS): YH561, 湖南岳阳巴陵石化有限公司。

1.2 设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟化工机械有限公司;

注塑机: HTF80X1 型, 宁波海天股份有限公司;

恒温干燥箱: HOC-101AOS 型, 上海恒黔电子科技有限公司;

恒温恒湿箱: GPR-2 型, 爱斯佩克环境仪器(上海)有限公司;

拉力试验机: Z010 型, 德国 Zwick 公司;

摆锤式冲击试验机: HIT25P 型, 德国 Zwick 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 200 F3 型, 德国耐驰公司。

1.3 样品制备

首先将 PETG 和 PC 原料放置于 100℃ 烘箱中干燥 6 h; 然后按照配方在高速混合机中混合 30 min。将混合均匀的材料在双螺杆挤出机上熔融挤出, 在挤出温度 210~270℃、螺杆转速 200 r/

min 的条件下挤出拉条, 然后水冷, 切粒; 粒子在 60~100℃ 烘箱中干燥 4~6 h 后用注塑机注塑成样条, 注塑温度为 230~270℃。

1.4 测试与表征

DSC 分析: 氮气气氛, 取 10~15 mg 样品, 以 20℃/min 的速率从 30℃ 升温至 300℃, 并在该温度下保持 5 min 消除热历史, 然后以 20℃/min 的速率降温至 30℃, 再以 20℃/min 的速率升温到 300℃ 得到升温曲线。

力学性能测试: 将试样在温度 (23±2)℃、相对湿度 (50±10)% 的恒温恒湿箱中调节状态 24 h 后, 按照 ISO 527-2012 测试拉伸强度, 按照 ISO 178-2010 测试弯曲强度, 按照 ISO 179-1-2010 测试冲击强度。

耐溶剂性测试: 23℃ 环境下, 将样条浸泡在二甲苯中 48 h 后, 清除表面溶剂并观察其表面形态变化。

2 结果与讨论

2.1 两相体系的相容性

判断 PETG 与 PC 两相的相容性, 可通过测定共混物合金具有一个或两个玻璃化转变温度 (T_g) 来判断, 若共混物合金仅呈现出一个 T_g , 表明该体系是相容的; 若存在两个 T_g , 则表明体系不相容^[1]。不同 PETG/PC 比例的共混物合金配方见表 1, 选取 1[#], 4[#], 5[#], 6[#] 进行 DSC 分析, 结果见图 1。

表 1 不同 PETG/PC 比例的共混物合金配方 %

试样编号	PETG	PC
1 [#]	100	0
2 [#]	90	10
3 [#]	70	30
4 [#]	50	50
5 [#]	30	70
6 [#]	0	100

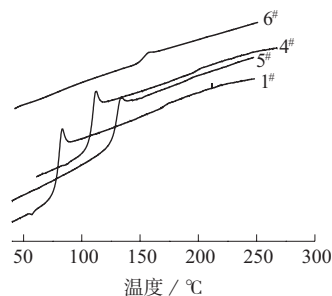


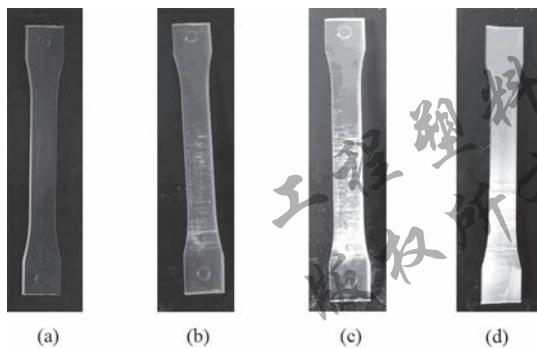
图 1 不同样品的 DSC 曲线

图 1 可见, 1[#] 纯 PETG 的 T_g 在 82℃, 6[#] 纯 PC 的 T_g 在 152℃ 左右, 4[#], 5[#] 合金的 T_g 随 PC 含量的增加而增大。不同共混比例的 PETG/PC 合金仅呈现

出一个 T_g , 表明材料在热力学上是相容的, 且合金体系的 T_g 随着 PETG 比例的增高而下降。对于无定型材料来说, T_g 越低, 软化温度越低, 材料可在更低的温度条件下加工。

2.2 PETG/PC 合金的耐溶剂性能

PETG 具有极佳的耐溶剂性, 常用于制作日化品容器等, 相反, PC 的耐溶剂性很差。通过 PETG 相的引入可改善 PC 材料的耐溶剂性能。图 2 表征了不同 PETG/PC 比例下合金的耐溶剂性差别, 1[#] 为纯 PETG 未经二甲苯浸泡的对比样, 2[#]~4[#] 样品是在二甲苯中浸泡 48 h。由图可知, 2[#] 样品整体维持较好的透明度, 表面部分区域略微泛白, 样品表面没有产生裂纹; 3[#] 样品整体有较为明显的泛白, 但表面未有裂痕; 4[#] 样品泛白严重, 表面产生裂纹。可见, 当 PC 含量 $\leq 30\%$ 时, 材料耐溶剂性较好, 因此, 为获得较好的耐溶剂性, 该合金体系中的 PC 含量需控制在 30% 及以下。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图 2 不同样品的耐溶剂性能

2.3 PETG/PC 合金的力学性能

PC 相比于 PETG 的分子结构其刚性更强, 破坏这种分子结构需要更大的外界力才能实现, 因而, PC 材料的拉伸强度、弯曲强度比 PETG 材料更加优异。图 3 为不同共混比例 PETG/PC 合金的力学性能。由图 3 可知, 随着 PC 含量的提高, 材料的拉伸强度和弯曲强度均得以大幅提升。当 PC 含量

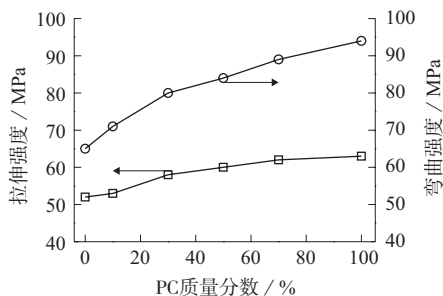


图 3 不同 PC 含量样品的力学性能

为 30% 时, 合金材料的拉伸强度及弯曲强度均达纯 PC 性能的 85% 以上。

2.4 PETG/PC 合金的增韧改性

纯 PETG 的冲击性能较差, PC 材料具有优异的韧性, 在 PETG 中添加 PC 组分可大幅提升材料的冲击性能^[5]。图 4 为各样品的缺口冲击强度。由图 4 可知, 当 PC 含量为 30% 时, 合金的冲击强度为 28 kJ/m², 达纯 PC 的 50%。

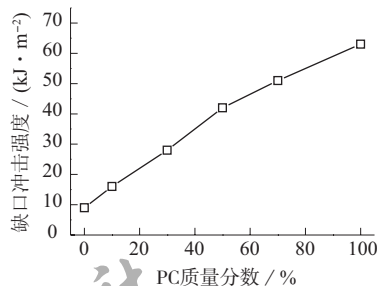


图 4 不同 PC 含量样品的缺口冲击性能

PC 含量为 30% 是合金材料获得良好耐溶剂性的极限含量, 为进一步提高 PETG/PC (70:30) 材料的韧性, 选用不同类型的增韧剂 (用量均为 3 份) 提升材料的冲击强度, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 不同增韧剂对合金体系均有一定的增韧作用。其中, MBS 为最有效的增韧剂, 添加 3 份 MBS 后合金的缺口冲击性能达到了纯 PC 的水平, 以此, 选用 MBS 作为合金体系的增韧剂。

表 2 不同增韧剂对合金的增韧效果¹⁾

增韧剂	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	无缺口冲击
无	28	NB
MBS	54	NB
EMA	46	NB
TPU	41	NB
SEBS	37	NB

注: 1) NB 指无断裂。

为进一步研究 MBS 及其用量对合金材料性能的影响, 在 PETG/PC 合金中添加了 0~10 份的 MBS, 并测定其性能, 结果见图 5。由图 5 可知, 随

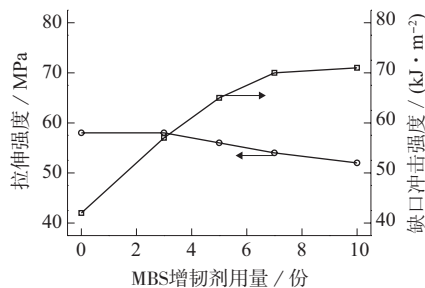


图 5 不同 MBS 添加量下合金的性能

着 MBS 用量的提高,材料的拉伸强度逐渐下降,但幅度不大。而合金的冲击强度大幅提升,当 MBS 添加量为 5 份时,合金的冲击强度达 65 kJ/m^2 ,优于纯 PC 料;MBS 添加量继续增加,冲击性能提升量不大。因此,为平衡韧性与拉伸性能,确定 MBS 的最佳添加量为 5 份。

3 结论

(1) 不同配比下 PETG/PC 合金仅存在一个玻璃化转变温度,说明 PETG 与 PC 为热力学相容体系,与纯 PC 相比合金的加工温度大大降低。

(2) PETG 与 PC 质量比为 7:3 时,材料的耐溶剂性与力学性能均处于较高水平,合金材料在二甲苯中浸泡 48 h 后虽有可见泛白但未出现裂痕,且合金材料的拉伸强度及弯曲强度均达纯 PC 性能的 85% 以上。

(3) 相较于 EMA, TPU, SEBS 类型的增韧剂,采用 MBS 增韧剂具有更好的提高 PETG/PC 合金缺口冲击性能的效果,且当添加量为 5 份时,合金的冲击强度达 65 kJ/m^2 ,优于纯 PC 料。

参考文献

- [1] 苏昱,丁雪佳,刘凤娇,等. 不同牌号的 PC 与 PETG 共混改性研究[J]. 塑料工业,2013,41(9):105-109.
Su Yu, Ding Xuejia, Liu Fengjiao, et al. Study on blending and modification of different PC with PETG[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(9):105-109.
- [2] 翟丽鹏,杜明,阚新征. PETG 共聚酯热性能的研究[J]. 化工新型材料,2006(4):37-39.
Zhai Lipeng, Du Ming, Kan Xinzheng. Study on PETG copolyester thermal properties[J]. New Chemical Materials, 2006(4):37-39.
- [3] 陈颖,邹妍,马城华,等. 聚对苯二甲酸乙二醇-1,4-环己烷二甲醇酯的合成研究[J]. 石化技术与应用,2007,25(5):412-416.
Chen Ying, Zou Yan, Ma Chenghua, et al. Synthesis of poly(ethylene glycol terephthalate-cocyclohexanedimethylene terephthalate)[J]. Petrochemical Technology & Application, 2007, 25(5):412-416.
- [4] 张雨,丁雪佳,郭甜甜,等. PETG/PC 共混物的制备及结构性能研究[J]. 工程塑料应用,2011,38(8):24-26.
Zhang Yu, Ding Xuejia, Guo Tiantian, et al. Study on preparation and the structural properties of PETG/PC[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 38(8):24-26.
- [5] 苏昱,丁雪佳,刘凤娇,等. PETG/PC/TPU 合金共混改性研究[J]. 塑料工业,2014,42(1):23-26.
Su Yu, Ding Xuejia, Liu Fengjiao, et al. Study on blending modification of PETG/PC/TPU alloy[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(1):23-26.
- [6] Galloway J A, Koester K J, Paasch B J, et al. Effect of sample size on solvent extraction for detecting cocontinuity in polymer blends[J]. Polymer, 2004, 45:423-428.
- [7] Chen L, Zhang X L, Li H Y, et al. Superior tensile extensibility of PETG/PC amorphous blends induced viauniaxial stretching[J]. Chin J Polym Sci, 2011, 29(1):125-132.
- [8] 刘本刚,汪文昭,杜中杰,等. 不同 PETG 对 PS/PETG 共混物相态结构的影响[J]. 中国塑料,2013,27(11):59-65.
Liu Bengang, Wang Wenzhao, Du Zhongjie, et al. Effect of different PETG on morphology structure of PS/PETG blends[J]. China Plastics, 2013, 27(11):59-65.
- [9] 翟丽娟,封君兴. PETG 熔体流变性能的研究[J]. 合成技术及应用,2007,22(3):54-56.
Zhai Lijuan, Feng Junxing. Study on the melt rheological behavior of PETG[J]. Synthetic Technology and Application, 2007, 22(3):54-56.
- [10] 吕军,黄锐,魏刚. PET/PC 共混体系结晶行为研究进展[J]. 功能高分子学报,2005,18(1):161-166.
Lyu Jun, Huang Rui, Wei Gang. Research progress of the crystallization behaviors of PET/PC Blend[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(1):161-166.
- [11] 邹海霞,喻爱芳,李文刚,等. PETG 的制备及性能研究[J]. 东华大学学报:自然科学版,2004,30(6):1-5.
Zou Haixia, Yu Aifang, Li Wengang, et al. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate-co-cyclohexanedimethylene terephthalate)[J]. Journal of Donghua University, 2004, 30(6):1-5.
- [12] Liu R Y F, Bernal-Lara T E, Hiltner A, et al. Polymer interphase materials by forced assembly[J]. Macromolecules, 2005, 38: 4819-4827.
- [13] 王濂生,陈克权,周燕. PETG 树脂热分解稳定性研究[J]. 合成纤维,2005(6):1-5.
Wang Liansheng, Chen Kequan, Zhou Yan. Study on heat decomposition stability of poly(co-ethylene glycol/1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) resins[J]. Fiber Research, 2005(6):1-5.
- [14] 宋剑斌,杨文斌,陈丽红,等. ABS/PETG 双连续相形态及流变性能研究[J]. 塑料工业,2013,41(5):101-104.
Song Jianbin, Yang Wenbin, Chen Lihong, et al. Study of co-continuous phase and rheological behavior of ABS/PETG Composites[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(5):101-104.
- [15] Tjong S C. Polymer nanocomposite bipolar plates reinforced with carbon nanotubes and graphite nanosheets[J]. Energy Environ Sci, 2011, 3(4):605-626.