

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.001

3D 打印用 PC/PBAT 共混物的制备及性能

况军

(中国石化上海石油化工研究院,上海 201208)

摘要:通过双螺杆挤出机熔融共混制得聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)共混物。系统研究了 PBAT 对 PC/PBAT 共混物热性能、流动性、力学性能及 3D 打印性能的影响。结果表明,PC 与 PBAT 为热力学相容体系,PBAT 的加入能够有效地降低 PC/PBAT 共混物的玻璃化转变温度(T_g)并提高共混物的流动性,相比于纯 PC 的 T_g ,PBAT 质量分数为 20% 的 PC/PBAT 共混物的 T_g 降低 57℃,熔体流动速率提高到 2.25 g/(10 min);此外,PBAT 的加入使得共混物的断裂强度及断裂伸长率降低,但拉伸弹性模量有所提高。采用熔融沉积成型桌面 3D 打印机考察了 PC/PBAT 共混物的打印性能,结果显示,PBAT 的加入能够有效地克服 PC 的打印翘曲问题,PBAT 质量分数为 20% 时,PC/PBAT 共混物的综合打印性能最好,即打印的长方体样品的曲率低,仅为 0.42 m⁻¹,且打印复杂制件时不存在褶皱现象。

关键词:聚碳酸酯;共混物;聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯;3D 打印

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2018)03-0001-06

Preparation and Properties of PC/PBAT Blends for 3D Printing

Kuang Jun

(Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: The polycarbonate (PC)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends were prepared by melt blending with a twin screw extruder. The effects of PBAT on the thermal properties, melt flow properties and mechanical properties and 3D printing performance of the blends were systematically investigated. The results show that the PC/PBAT blend is well thermodynamic compatibility system, and the incorporation of PBAT can effectively improve the melt flowability of the blend and decrease the glass-transition temperature (T_g) of the blend. The blend with PBAT mass fraction of 20% shows a decrease in T_g about 57℃ and an increase of melt flow rate to 2.25 g/(10 min), compared to T_g of the pure PC. In addition, the addition of PBAT can decrease the fracture strength and the elongation at break of the blend, increase the tensile modulus of elasticity. 3D printing properties of the blends were further tested by FDM desktop-level 3D printer. The addition of PBAT can effectively overcome the problem of printing warpage of PC. The PC/PBAT blend with 20% in mass fraction of PBAT possesses the best comprehensive printing performance, which can print rectangular sample with low curvature to 0.42 m⁻¹ and print complex part without crease.

Keywords: polycarbonate; blend; poly(butylene adipate-co-terephthalate); 3D printing

3D 打印技术是一种基于数字模型发展起来的新型制造技术,具有无需模具、能制备复杂制件等特点。熔融沉积成型(FDM)是 3D 打印技术的一种工艺,该工艺是通过加热熔融热塑性丝材后,在底板上逐层堆积而得到制件,具有设备成本低,工艺简单等优势,在国内外受到较大的关注并取得了一定的进展^[1-4]。

聚碳酸酯(PC)是一种性能优异的工程塑料,具

有冲击强度高、耐蠕变、良好的热性能及介电性能等特点^[5]。用于 3D 打印时,PC 打印丝材具有强度高于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)、聚乳酸(PLA)等常用打印丝材的特点^[6]。然而在打印过程中,PC 仍存在一些缺陷,如 PC 流动性较差,所需打印温度过高,打印喷嘴温度往往在 280℃左右,又如 PC 的玻璃化转变温度(T_g)较高,会导致在打印制件时因冷却收缩产生严重的翘曲问题^[7]。这些问题都

通讯作者:况军,博士,工程师,主要研究方向为高分子材料配方设计及加工改性 E-mail: kuangj26@163.com

收稿日期:2017-12-25

引用格式:况军. 3D 打印用 PC/PBAT 共混物的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(3):1-6.

Kuang Jun. Preparation and properties of PC/PBAT blends for 3D printing[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):1-6.

将严重地限制 PC 在 3D 打印方面的应用,因此需要提高其流动性,以及降低其 T_g ,从而降低打印温度以及改善翘曲问题,开发出适合 FDM 打印的 PC 改性材料。

聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯 (PBAT) 是己二酸丁二酯和对苯二甲酸丁二酯的共聚物,具有 T_g 低、流动性良好以及延伸性高等特点。采用 PBAT 对 PC 进行共混改性,两种聚合物间良好的相容性将能有效改善 PC 的流动性及其它性能。然而目前仅有部分工作^[8-9]对 PBAT 与 PC 间的酯交换反应以及热稳定性进行了一定的研究,而对共混改性后的 PC 的流动性、打印性能等尚未见报道。

笔者采用 PBAT 对 PC 进行共混改性,并系统研究了其对 PC 热性能、流动性能、力学性能以打印性能的影响。结果表明,PBAT 与 PC 具有良好的相容性,PBAT 的加入能够有效改善 PC 的流动性,降低 T_g ,从而降低 PC/PBAT 共混物的打印温度及翘曲现象,得到打印性能良好的 PC/PBAT 共混物。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: HF1130-111, 熔体流动速率 MFR 为 25.0 g/(10 min)(300℃, 1.2 kg), 沙特 SABIC 公司;

PBAT: Ecoflex F BX-7011, 由 50% 的丁二醇、22% 的己二酸以及 28% 的对苯二甲酸组成, 重均分子量为 40 000, 德国 BASF 公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: Rheomex OS PTW 16 型, 螺杆长径比为 40, 德国 Thermal Fisher 公司;

毛细管流变仪: Rosand RH7 型, 英国马尔文公司;

MFR 仪: MFI-10 型, 美国 Ametek 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Discovery 型, 美国 TA 公司;

微量注射成型仪: HAAKE MiniJet II 型, 德国 Thermal Fisher 公司;

动态力学热分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance SS 型, 德国布鲁克公司;

万能试验机: 3344 型, 英国 Instron 公司;

桌面 3D 打印机: Replicator R2 型, 美国 MakerBot 公司。

1.3 试样制备

(1) PC/PBAT 共混物的制备。

将 PC 与 PBAT 在 60℃ 真空条件下干燥 4 h, 备用。然后将 PC 与 PBAT 按照表 1 的配方在双螺杆挤出机共混造粒, 根据 PBAT 用量的不同挤出机的挤出温度也有所不同, 螺杆转速统一为 200 r/min, 并采用风冷降温。作为对比同时采用双螺杆挤出机进行纯 PC 及 PBAT 的制备。

表 1 不同 PC/PBAT 共混物的配方及加工条件

材料编号	PC/%	PBAT/%	加工温度/℃
1 [#]	100	0	220, 230, 240, 240, 240, 240, 240, 240
2 [#]	95	5	210, 220, 230, 230, 230, 230, 230, 230
3 [#]	90	10	210, 220, 230, 230, 230, 230, 230, 230
4 [#]	80	20	180, 190, 200, 200, 200, 200, 200, 200
5 [#]	70	30	180, 190, 200, 200, 200, 200, 200, 200
6 [#]	0	100	160, 170, 180, 180, 180, 180, 180, 180

(2) 3D 打印线材的制备。

将制得的 PC/PBAT 共混物以及纯 PC 和 PBAT 在毛细管流变仪上制备 3D 打印用线材。选用 2 mm 口模, 通过控制料腔加热温度, 压杆速度与收集辊筒速度比, 将线材直径控制在 (1.75 ± 0.1) mm, 具体参数 1 列于表 2, 从而能够用于 FDM 3D 打印。

表 2 制备不同 PC/PBAT 共混物线材的加工工艺条件

材料编号	温度/℃	压杆速度/(m·min ⁻¹)	辊筒速度/(m·min ⁻¹)	线材直径/mm
1 [#]	225	0.81	6	1.67 ~ 1.73
2 [#]	220	0.81	6	1.67 ~ 1.72
3 [#]	210	0.70	5	1.65 ~ 1.73
4 [#]	190	0.42	3	1.68 ~ 1.74
5 [#]	190	0.42	3	1.68 ~ 1.74
6 [#]	150	0.32	2	1.65 ~ 1.80

(3) 试样的制备。

采用微量注射成型仪制备动态力学分析试样及拉伸试样。

动态力学分析试样的制备: 对于 1[#], 2[#] 及 3[#] 材料, 设定料筒温度为 240℃, 注塑压力为 30 MPa, 注射时间为 10 s, 模具温度为 50℃, 模具保压压力为 10 MPa, 保压时间为 40 s; 对于 4[#] 及 5[#] 材料, 设定料筒温度为 210℃, 其余条件与上述 1[#] 材料的制备条件相同; 对于 6[#] 材料, 设定料筒温度为 180℃, 模具温度为室温, 其余条件与上述 1[#] 材料的制备条件相同。所有试样的尺寸均为 60 mm × 10 mm × 1 mm。

拉伸试样的制备: 对于 1[#], 2[#] 及 3[#] 材料, 设定料

筒温度为 240℃, 注塑压力为 40 MPa, 注射时间为 10 s, 模具温度为 80℃, 模具保压压力为 10 MPa, 保压时间为 40 s; 对于 4[#] 及 5[#] 材料, 设定料筒温度为 220℃, 其余条件与上述 1[#] 材料的制备条件相同。试样尺寸按照 ISO 527-2-2012 中 1A 型试样制备。

1.4 性能测试与表征

MFR 测试: 按照 ISO 1133-1-2011 测试, 料筒温度为 190℃, 质量负荷 2.16 kg。

DSC 分析: 测试气氛为氮气, 流量为 50 mL/min, 测试样品用量为 5~10 mg。测试程序如下: 先将温度稳定在 40℃, 再以 10℃/min 速率升温到 250℃ 并恒温 2 min, 去除热历史后, 以 10℃/min 速率降温到 -70℃, 接着以 10℃/min 速率升温到 250℃。记录降温过程以及第二次升温过程。

DMA 测试: 对采用单悬臂夹具, 温度为 -60~180℃, 升温速率为 3℃/min。

XRD 测试: 测试前将样品粉碎, 然后以 3°/min 的速率从 5° 扫描到 80°。

力学性能测试: 按照 ISO 527-2-2012 测试, 测试试样为 1A 型试样, 每个样品测试五根试样, 并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 DSC 分析

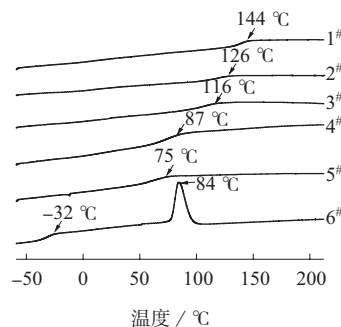
纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 DSC 曲线如图 1 所示, 其具体热性能数据列于表 3。

从图 1 和表 3 可以看出, PC (1[#] 材料) 为非结晶性高分子材料, 其 T_g 为 144℃; PBAT (6[#] 材料) 是结晶性高分子材料, 熔点 (T_m) 为 133℃, 结晶温度 (T_c) 为 84℃, T_g 为 -32℃。在 PC/PBAT 共混物中, 仅能观察到一个 T_g , 且随着 PBAT 用量增加而降低, 例如, PBAT 质量分数为 5% 的 2[#] 材料中 T_g 为 126℃, PBAT 质量分数为 20% 的 4[#] 材料中 T_g 为 87℃, 说明 PC 与 PBAT 之间具有良好的相容性。此外, 在 PC/PBAT 共混物中, 观察不到 PBAT 的结晶熔融现象, 即使 PBAT 质量分数高达 30% 的 5[#] 材料。说明在当前组成用量范围内, PC 能有效地抑制 PBAT 的结晶。

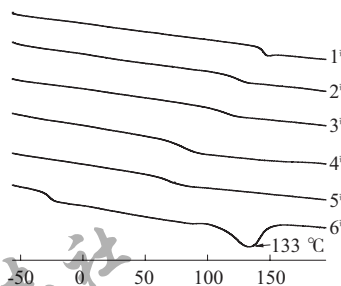
2.2 DMA 分析

进一步对 PC/PBAT 共混物进行了 DMA 分析, 结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 采用损耗因子的峰值温度作为材料的 T_g , 纯 PC (1[#] 材料) 的 T_g 为 156℃, 纯



(a)



(b)

a—第一次降温曲线; b—第二次升温曲线

图 1 纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 DSC 曲线

表 3 纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的热性能参数 /℃

材料编号	T_g	T_c	T_m
1 [#]	144		
2 [#]	126		
3 [#]	116		
4 [#]	87		
5 [#]	75		
6 [#]	-32	84	133

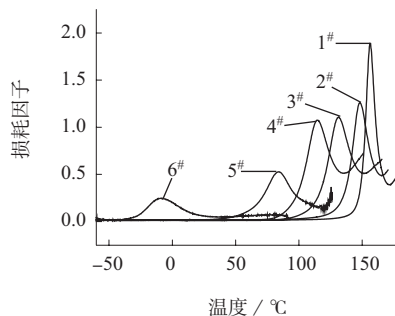


图 2 纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 DMA 曲线

PBAT (6[#] 材料) 的 T_g 较低, 为 -10℃。上述两种材料采用 DMA 测试得到的 T_g 与 DSC 测试的 T_g 有较大差距。这主要是由于玻璃化转变是在一个温度区域内发生, 而不是发生于某一点, 且由于两种测试方法依据的测试原理不同, 因此得到的具体数值会有一定的差距^[10]。在 PC 中加入 PBAT 后, 共混物仅出现一个玻璃化转变, 且随着 PBAT 用量的增加而降低, 显示出 PC 与 PBAT 良好的相容性, 可通过改

变 PBAT 的用量有效调节共混物的 T_g 。这一结果与 DSC 观察到的结果相符合。

2.3 XRD 分析

纯 PC、纯 PBAT 以及其共混物的 XRD 曲线如图 3 所示。

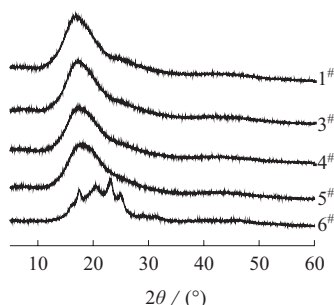


图3 纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 XRD 曲线

从图 3 可以看出, PBAT (6# 材料) 有 5 个衍射峰, 分别位于 16.2° , 17.5° , 20.5° , 23.1° 以及 25.0° , 分别对应的是 (011), (010), (111), (100) 以及 (111) 晶面的衍射峰, 这与聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 均聚物的晶体衍射峰一致^[11-12]。而 PC (1# 材料) 则仅有一个平坦而宽阔的峰, 说明其是无定型状态。而将 PBAT 共混到 PC 中, 从其 XRD 曲线 (例如 3#, 4#, 5# 材料) 上仅能观察到平坦而宽阔的无定型峰, 说明 PC 与 PBAT 间具有良好的相容性, 使得 PC 链段有效地抑制了 PBAT 链段的运动重排, 从而抑制其结晶。这与在 DSC 曲线中观察不到共混物中 PBAT 结晶熔融现象相一致。

2.4 流动性

测试纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 MFR, 结果列于表 4。

表4 纯 PC、纯 PBAT 及 PC/PBAT 共混物的 MFR 测试结果

材料编号	MFR/[g·(10 min) ⁻¹]
1#	
2#	0.43
3#	0.80
4#	2.25
5#	3.52
6#	25.20

从表 4 可以看出, 由于纯 PC (1# 材料) 的流动性较差, 在 190°C , 2.16 kg 条件下难以流动, 因此无法得到其 MFR。纯 PBAT (6# 材料) 则流动性相对较好, 其 MFR 为 25.2 g/(10 min)。在共混物中, 随着 PBAT 用量的增加, 共混物的流动性逐渐增大, 例如, PBAT 质量分数为 20% 的 4# 材料的 MFR 提高到 2.25 g/(10 min)。这将有助于 PC/PBAT 共混物的 3D 打印, 可有效降低打印温度。

2.5 力学性能分析

纯 PC 及 PC/PBAT 共混物的力学性能列于表 5。

表5 纯 PC 及 PC/PBAT 共混物的力学性能

材料编号	拉伸弹性模量 / MPa	断裂强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1#	1955 ± 64	55.4 ± 5.5	83 ± 27
2#	2133 ± 65	44.9 ± 4.2	29.1 ± 13.9
3#	2285 ± 109	46.6 ± 2.6	14.4 ± 8.4
4#	2299 ± 51	51.1 ± 10.2	9.8 ± 6.4
5#	2303 ± 76	49.2 ± 7.2	10.3 ± 5.2

由表 5 可以看出, 加入 PBAT 后, PC/PBAT 共混物的拉伸弹性模量有所提高, 而断裂强度和断裂伸长率有所下降, 例如, 相比于纯 PC (1# 材料) 的拉伸弹性模量为 1955 MPa, 断裂强度为 55.4 MPa, 断裂伸长率为 83%, PBAT 质量分数为 20% 的 4# 材料的拉伸弹性模量为 2299 MPa, 断裂强度为 51.1 MPa, 断裂伸长率为 9.8%, 拉伸弹性模量提高 17.6%, 断裂强度降低 7.8%, 断裂伸长率降低 88.2%。相比于纯 PC, PC/PBAT 共混物的断裂伸长率降低可能是由于在 PC 与 PBAT 高温共混加工过程中, PC 与 PBAT 间的酯交换反应导致分子结构的变化以及分子量的降低^[5], 从而造成了断裂伸长率的降低。

2.6 打印性能

采用桌面打印机对共混物的打印性能进行评价。该打印机打印层高为 200 μm 。

(1) 3D 打印翘曲度评价。

在打印 PC 的过程中, 由于其 T_g 较高, 从打印机喷嘴出来的熔融丝会快速冷却硬化, 致使在打印制件的不同堆积层间产生较大内应力, 导致材料翘曲。为了考察 PBAT 用量对 PC/PBAT 共混物翘曲现象的改善效果, 采用长方体样品为模型, 长方体样品的尺寸为 150 mm × 15.0 mm × 4.0 mm, 打印样品的翘曲示意图如图 4 所示, 通过测量样品翘曲的高度, 并结合设定长度 (150 mm), 按式 (1) 计算样品的曲率 (R^{-1})。

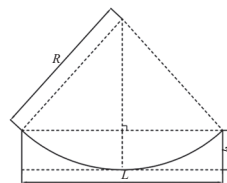


图4 打印样品的翘曲示意图

$$R^{-1} = \frac{2h}{\left(\frac{L}{2}\right)^2 + h^2} \quad (1)$$

式中: R ——弧线对应的半径, mm ;

L ——设定样品的长度, $L=150$ mm ;

h ——样品翘曲的高度, mm。

在打印过程中,由于底板的温度对样品的翘曲程度有重要影响,在打印的样品尺寸一定时,其翘曲现象会随着底板温度升高而减弱。因此需要寻找合适的底板温度进行样品间翘曲性的比较。针对不同 PBAT 用量的 PC/PBAT 共混物,首先进行不同底板温度的实验,通过固定喷嘴温度为 250°C ,考察其对样品翘曲程度的影响,结果列于表 6。

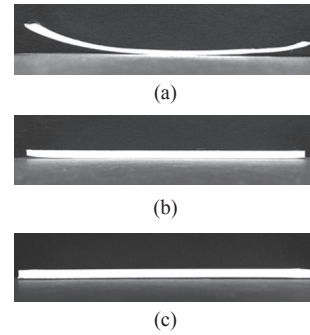
表 6 纯 PC 及 PC/PBAT 共混物的 3D 打印条件及效果

材料编号	底板温度 / $^{\circ}\text{C}$	打印效果
1 [#]	180, 160, 140	实验温度范围内均无法得到完整样品
2 [#]	180, 160, 150	180 $^{\circ}\text{C}$ 时样品几乎无翘曲; 160 $^{\circ}\text{C}$ 的样品微翘曲; 150 $^{\circ}\text{C}$ 时样品翘曲明显
3 [#]	160, 140, 120, 110	160, 140 $^{\circ}\text{C}$ 时样品几乎无翘曲; 120 $^{\circ}\text{C}$ 时样品微翘曲; 110 $^{\circ}\text{C}$ 时样品翘曲明显
4 [#]	100, 90, 80	100 $^{\circ}\text{C}$ 时样品几乎无翘曲; 90 $^{\circ}\text{C}$ 时样品微翘曲; 80 $^{\circ}\text{C}$ 时样品微翘曲,但较 90 $^{\circ}\text{C}$ 时明显
5 [#]	90, 80, 70, 60	90, 80 $^{\circ}\text{C}$ 时样品几乎无翘曲; 70 $^{\circ}\text{C}$ 样品微翘曲; 60 $^{\circ}\text{C}$ 时样品微翘曲,但较 70 $^{\circ}\text{C}$ 时明显

打印样品时,纯 PC 由于翘曲严重,在打印数层之后,便会刮喷嘴从而得不到完整样品,即使提高打印喷嘴温度仍不能有效解决这一问题。由表 6 可知,在加入 PBAT 后,PC 的翘曲现象得到改善,得到曲率低的打印样品所需的温度随着 PBAT 用量的增加而降低。

为进一步直观比较不同 PC/PBAT 共混物配方打印样品的翘曲程度,固定喷嘴温度为 250°C ,选择底板温度 90°C 为比较条件(该温度能够较好地体现不同配方间的翘曲程度区别,同时在打印时底板温度越低越有利于节能),选择 PBAT 质量分数为 10% 的 3[#] 材料、PBAT 质量分数为 20% 的 4[#] 材料及 PBAT 质量分数为 30% 的 5[#] 材料进行打印,打印样品的翘曲现象效果图如图 5 所示。

实验结果与表 6 的结果一致,纯 PC 无法得到完整样品。虽然 3[#] 材料能够打印得到样品,但翘曲十分明显(见图 5a),左、右边缘距离基线的高度分别为 14.32 mm, 8.40 mm,若将其看做一段圆弧,其曲率高达 3.95 m^{-1} 。随着 PBAT 用量的进一步增加,PC/PBAT 共混物的翘曲程度将会进一步降低,例如,4[#] 材料打印得到的样品左右两端与基线的距离分别为 1.67 mm, 0.67 mm,曲率仅为 0.42 m^{-1} (见



a—3[#] 材料; b—4[#] 材料; c—5[#] 材料

图 5 不同 PBAT 用量下 PC/PBAT 共混物打印样品的翘曲现象效果图

图 5b),比 3[#] 材料打印的样品低了一个量级。而从图 5c 可看出,5[#] 材料的翘曲问题进一步得到改善,该打印条件下,无法观察到样品的翘曲现象。笔者认为, PBAT 的加入使翘曲问题得到改善,主要是由于 PBAT 能够有效降低了 PC 的 T_g ,从而使得丝材从打印机喷嘴中熔融挤出到粘在底板上的过程中,丝材硬化速度减慢,从而降低了层与层之间的内应力,降低翘曲程度。

然而,并不是 PBAT 加入越多,共混物的硬化速度越慢,打印效果就越好,当共混物硬化速度过慢时,丝材不能及时凝固定型则会导致打印复杂制件出现坍塌、褶皱等现象。因此笔者考察了不同共混物打印复杂制件的打印性能。

(2) 3D 打印复杂制品效果评价。

卡通人物大白 (Bay Max) 具有胳膊、手、头部等精细结构,因此能够较好地代表复杂制品,用于评价 PC 改性料的打印效果。选择翘曲程度得到有效改善的 4[#] 和 5[#] 材料进行打印评价。控制打印机喷嘴的挤出速度为 120 mm/s ,移动速度为 150 mm/s ,填充率为 10%,每一层的高度为 $200\text{ }\mu\text{m}$,并通过尝试不同喷嘴温度及底板温度来达到最好的效果。4[#] 和 5[#] 材料的打印条件和打印效果列于表 7,效果图如图 6 所示。

从图 7 可以看出,4[#] 材料在喷嘴温度为 250°C 及底板温度为 80°C 的条件下,能够较好地打印大白制品,胳膊、头部以及手指等部位都能完整地表达出来。然而对于拥有更好低翘曲性的 5[#] 材料,再尝试多个温度条件后,仍不能很好地打印大白,头部及胳膊处有明显的褶皱结构。这主要是由于 5[#] 材料的硬化速度慢,丝材不能及时定型从而导致打印时丝材易被喷嘴粘接上并拖动,尤其是在小部件处(如头部),从而出现褶皱结构。虽然通过降低喷嘴

表7 PC/PBAT 共混物打印卡通人物大白的条件及效果

材料 编号	打印温度 (喷嘴温度/底板温度)/℃	打印效果
4 [#]	250/80	打印效果较好,能够完整 体现出大白的精细结构
5 [#]	240/70,230/70, 220/60,220/50	头部和胳膊处出现 褶皱或塌陷结构

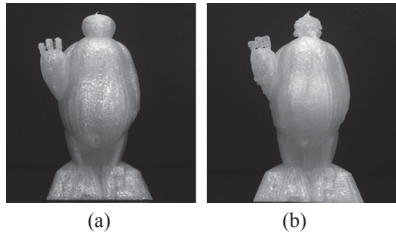
a—4[#]材料;b—5[#]材料

图6 PC/PBAT 共混物打印卡通人物大白的效果图

温度能够有一定的改善,但仍不能解决制品的褶皱问题。因此从翘曲和打印复杂制件两个方面考虑,PBAT 质量分数为 20% 的 4[#] 材料拥有最好的综合打印性能。

3 结论

(1) 通过双螺杆挤出机熔融共混制备了不同 PBAT 质量分数的 PC/PBAT 共混物。DSC 及 DMA 测试表明,PC 与 PBAT 为相容体系,共混物的 T_g 随着 PBAT 用量的增加而降低,当 PBAT 质量分数为 20% 时,PC/PBAT 共混物的 T_g 仅为 87℃。PC 与 PBAT 间良好的相容性能够有效抑制 PBAT 的结晶,PBAT 质量分数为 30% 的 PC/PBAT 共混物表现为无定形态。

(2) PBAT 的加入能够有效提高 PC/PBAT 共混物的流动性,PBAT 质量分数为 20% 的 PC/PBAT 共混物的 MFR 能提高至 2.25 g/(10 min)。

(3) 加入 PBAT 后,PC/PBAT 共混物的拉伸弹性模量有所提高,而断裂强度和断裂伸长率则会降低。

(4) 在打印性能方面,PBAT 存在最佳用量。当 PC/PBAT 共混物中 PBAT 质量分数为 20% 时,打印的长方体样品的曲率低,仅为 0.42 m⁻¹。虽然进一步提高 PBAT 用量能够降低样品的曲率,但在打印复杂制件大白时,如打印 PBAT 质量分数为 30% 的 PC/PBAT 共混物时,样品会表现出因材料硬化速度慢而导致的褶皱现象,因此从翘曲和褶皱两方面同时考虑,PBAT 质量分数为 20% 的 PC/PBAT 共混物的综合打印性能最优。

参考文献

[1] 卢秉恒,李涤尘.增材制造(3D打印)技术发展[J].机械制造与自动化,2013,42(4):1-4.

Lu Bingheng, Li Dichen. Development of the additive manufacturing (3D printing) technology[J]. Machine Building & Automation, 2013,42(4):1-4.

[2] 李小丽,马剑雄,李萍,等.3D 打印技术及应用趋势[J].自动化仪表,2014,35(1):1-5.

Li Xiaoli, Ma Jianxiong, Li Ping, et al. 3D printing technology and its application trend[J]. Process Automation Instrumentation, 2014, 35(1):1-5.

[3] Huang S H, Liu Peng, Mokasdar A, et al. Additive manufacturing and its societal impact: a literature review[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 67(5-8):1 191-1 203.

[4] Horn T J, Harrysson O L. Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications[J]. Science Progress, 2012, 95(3):255-282.

[5] Kausar A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting 2018, 34 (1):60-97.

[6] 杜宇雷,孙菲菲,原光,等.3D 打印材料的发展现状[J].徐州工程学院学报:自然科学版,2014,29(1):20-24.

Du Yulei, Sun Feifei, Yuan Guang, et al. Current status of materials for three-dimensional printing[J]. Journal of Xuzhou Institute of Technology: Material Science Edition, 2014, 29(1):20-24.

[7] 柏莲桂,李强,罗明华,等.用于 3D 打印技术的聚碳酸酯组合物及其制备方法:中国,201510213152.4[P]. 2015-04-28.

Bai Liangui, Li Qiang, Luo Minghua, et al. Polycarbonate composition for 3D printing technology and preparation method thereof:CN, 201510213152.4[P]. 2015-04-28.

[8] Jang M O, Kim S B, Nam B U. Transesterification effects on miscibility polycarbonate / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends[J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(1):287-298.

[9] Kanzawa T, Tokumitsu K. Mechanical properties and morphological changes of poly(lactic acid) / polycarbonate / poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend through reactive processing[J]. Journal of Applied Polymer Science 2011, 121 (5):2 908-2 918.

[10] 徐颖,张勇.测量玻璃化转变温度的几种热分析技术[J].分析仪器,2010(3):57-60.

Xu Ying, Zhang Yong. Thermal analysis techniques for measurement of glass transition temperature[J]. Analytical Instrumentation, 2010(3):57-60.

[11] Puglisi C, Samperi F. Mechanism of exchange in PBT / PC and PET / PC blends.composition of the copolymer formed in the melt mixing process[J]. Macromolecules, 1998, 31 (3):650-661.

[12] Kuwabara K, Gan Zhihua, Nakamura T, et al. Crystalline / amorphous phase structure and molecular mobility of biodegradable poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) and related polyesters[J]. Biomacromolecules, 2002, 3(2), 390-396.