

PETG/PC 共混物的制备及结构性能研究^{*}

张 雨 丁雪佳^{**} 郭甜甜 周克斌 韩海军 张丽娟

(北京化工大学北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京 100029)

摘要 采用双螺杆挤出机将聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)与聚碳酸酯(PC)熔融共混,制备 PETG/PC 共混物,研究了共混物的透明性、力学性能、微观形态结构以及流变性等性能。研究发现,制备的 PETG/PC 共混物透光率约为 91%;PETG、PC 相容性很好;PETG/PC 共混物为韧性断裂;随着 PC 含量的增加,共混物拉伸强度升高,断裂伸长率下降;共混物在低频区表现出典型的非牛顿流体行为,有剪切变稀现象;复数粘度随着 PC 含量的增加而增高。

关键词 聚苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯 聚碳酸酯 共混 改性

聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)透明度高、光泽度好,是一种新型透明工程塑料,PETG 具有冲击强度高、耐热性好、弯曲不泛白、耐划痕、耐老化、防静电、耐化学性优异、耐水解、流动性好、着色力强、易于成型加工、卫生性好(符合 FDA)等优点,属于新一代环保塑料^[1]。

聚碳酸酯(PC)是性能优异的工程塑料,具有冲击强度高、抗蠕变、尺寸稳定性好、电绝缘性好等优点,但 PC 同时也有熔体粘度大、流动性差、耐溶剂性差,在溶剂和碱性环境下易发生应力开裂和溶胀,对缺口的敏感性较大,加工时容易发生应力开裂,且加工温度较高,价格偏高等缺点^[2-4]。选择其它聚酯改善 PC 性能,获得综合性能优异的复合材料,是一种较为有效、简便的改性途径。

研究表明,利用 PETG 改善其它聚酯的性能可以获得性能优异的新产品^[5-6]。国内有关用 PETG 改性 PC 的研究甚少,国外也未见系统报道^[7-8]。笔者选择 PETG 与 PC 进行熔融共混,制备力学性能优异、透明性好的 PETG/PC 共混物。

1 实验部分

1.1 原材料

PETG:BR003,粒料,美国伊士曼化学公司;

PC:P5001,粒料,日本尤尼吉卡公司;

抗氧化剂 1010:粉末,市售。

1.2 主要仪器、设备

双螺杆挤出机:ZSK-25WLE,德国 WP 公司;

注塑机:JPH10,广东泓利机器有限公司;

电子万能材料试验机:LR30K,英国 AMETEK 有限公司;

扩展流变仪:ARES,美国 TA 公司;

差示扫描量热(DSC)仪:204F1,德国 NETZSCH 公司;

透光率雾度测定仪:WGT-S,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

将 PETG、PC 分别在 65℃ 和 140℃ 真空干燥 5 h,按照 100/0、80/20、60/40、40/60、20/80、0/100 的配比混合均匀,在双螺杆挤出机中挤出制备 PETG/PC 共混物,挤出温度为 230~245℃,螺杆转速为 190 r/min,制得共混物于 80℃ 干燥 4 h,注射温度为 240℃,注塑成标准测试样条。

1.4 性能测试

透光率和雾度按照 GB/T 2410-1980 测定,样片厚度为 1.5 mm;

SEM 分析:将试样在液氮中脆断,观察共混物的断面形貌与相结构;

拉伸强度:按照 GB/T 16421-1996 测定哑铃型试样的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速度为 50 mm/min,温度为 25℃;

动态流变性能测试:测试方式为平行板,频率范围为 0.1~100 rad/s,测试温度为 245℃,应变为 5%;

DSC 测试:取适量颗粒样品,在 N₂ 气氛中以 20℃/min 的升温速率升温至 300℃,保持 5 min 消除热历史;再以 50℃/min 的速度快速降温,从 300℃ 降温至室温,再从室温以 20℃/min 等速升温至 300℃,记录升温曲线。

^{*} 科技部科技人员服务企业项目(2009GJA1004508)

^{**} 通讯作者

收稿日期:2011-04-08

2 结果与讨论

2.1 PETG/PC 共混物的 DSC 曲线

图 1 是 PETG/PC 共混物的 DSC 曲线。由图 1 可以看出,纯 PETG 的 T_g 约 70°C ,而纯 PC 的 T_g 约 140°C ,随着 PC 含量的增加,并没有出现明显的两个 T_g ,说明两者具有良好的相容性。

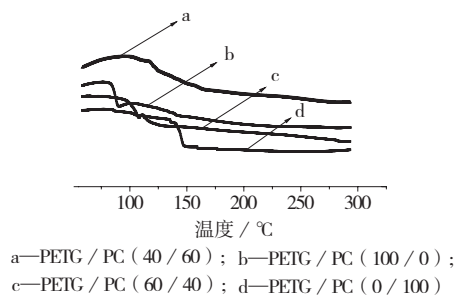


图 1 PETG/PC 共混物的 DSC 曲线

2.2 PETG/PC 共混物的透明性

透光率、雾度是表征材料透光性的主要指标,透光率是透射光通量与入射光通量的比值,而雾度是散射光通量与透射光通量之比,衡量透明材料不清晰或混浊的程度,反映材料内部或外部表面对光线的散射程度^[9]。

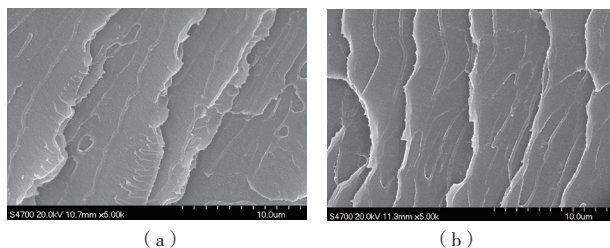
不同配比 PETG/PC 共混物透光率及雾度测试结果列于表 1。由表 1 可以看出,纯 PETG 和纯 PC 以及两者的共混物的透明特性没有太大的差别,均表现出很好的透明性能,这是由于两者相容性较好,且两者折光指数很近的缘故(PETG 的折光指数为 1.57,PC 的折光指数 1.58)。

表 1 样品的透明性测试

配方 (PETG/PC)	100 / 0	80 / 20	60 / 40	40 / 60	20 / 80	0 / 100
透光率 / %	90	90	91	91	92	92
雾度 / %	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31	0.30

2.3 PETG/PC 共混物的 SEM 观察

图 2 是 PETG 与 PETG/PC 共混物断面的 SEM 照片。



a—纯 PETG; b—PETG/PC (60 / 40)

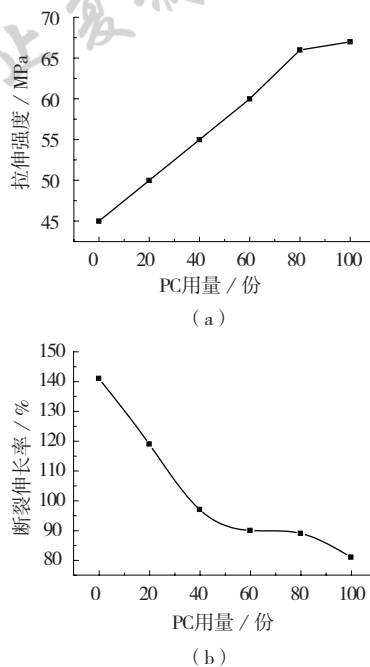
图 2 PETG 与 PETG/PC 共混物断面的 SEM 照片

从图 2 可以看出,共混物的断裂属于韧性断裂,PETG 与 PC 呈现良好的相容性,两相分散比较均

匀,断裂面上没有空洞化现象,没有明显的分层。纯 PETG 是由完全伸展的分子链平行规整排列组成;而共混物则表现出分子链发生了曲折,且分布走势较为密集;但随着 PC 含量的增加,断裂面裂纹逐渐变密,可能是由于 PETG 与 PC 之间存在链滑移扩散和酯交换反应两种机理,熔混时的酯交换反应使 PC 链段嵌入到 PETG 分子链中,使得分子链结构更加致密;同时由于两者良好的相容性,通过分子链的滑移扩散使得分子链缠结,使断层组织变密。

2.4 PETG/PC 共混物的力学性能

图 3 为 PETG/PC 共混物的力学性能曲线。由图 3 看出,随着 PC 用量的增加,共混物拉伸强度逐渐提高,断裂伸长率降低,这是由于 PC 强度及刚度大于 PETG,而且二者相容性良好,PC 的加入使共混物拉伸强度提高;另一方面, PETG 结构中的乙二醇基和 1,4-环己烷二甲醇基能够为分子链提供柔韧性和弹性,使 PETG 具有优良的韧性^[10],引入 PETG 可使 PETG/PC 共混物的断裂伸长率提高。



a—拉伸强度与 PC 用量的关系; b—断裂伸长率与 PC 用量的关系

图 3 PETG/PC 共混物的力学性能曲线

2.5 PETG/PC 共混物的流变性能

图 4 示出 PETG/PC 共混物的复数粘度与频率的关系。从图 4 可以看出, PETG/PC 共混物熔体的复数粘度随剪切速率的增加而下降(即剪切变稀),表现出典型的假塑性流体的特征^[12]。随着 PC 含量的增加,复数粘度逐渐增大,这可能是由于 PETG 与 PC 间发生了酯交换反应,增加了共混物的

相容性^[11],随着 PC 中苯环引入量的增多,增加了空间位阻,使分子运动阻力增大,从而导致 PETG/PC 共混物熔体的复数粘度增加,且 PC 加入量越多,这种作用越显著。

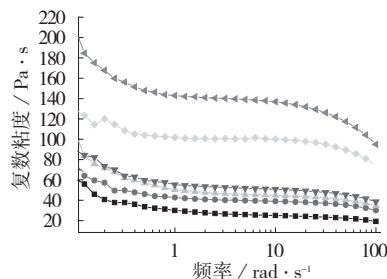


图4 PETG/PC 共混物的复数粘度与频率的关系

3 结论

(1) 采用共混改性的方法,通过熔融共混制备 PETG/PC 共混物,其呈现出良好的透明性能;

(2) PETG、PC 具有良好的相容性;PETG/PC 共混物为韧性断裂;

(3) 随着 PC 含量的增加, PETG/PC 共混物拉伸强度逐渐增加,断裂伸长率下降;

(4) PETG/PC 共混物属于假塑性流体,表现出强烈的剪切变稀现象。复数粘度在低频区随着 PC 含量的增加而增大。

参考文献

[1] Medellin F J, Philips P J, Lin J S, et al. Triple melting behavior

of poly (ethylene terephthalate-co-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate) random copolyesters [J]. Journal of Polymer Science (Part B): Polymer Physics, 1998, 36: 763-781.

[2] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[3] 赫妮娜, 刘俊龙. 聚碳酸酯共混物研究进展[J]. 工程塑料应用, 2006, 35 (1): 69-72.

[4] Steven C M, Robert B M. reactive compatibilization of polypropylene and polyarllide66 with carboxylated and maleated polympmylene [J]. Polymer Engineering and science, 1999, 39 (10): 1921-1929.

[5] 吴培熙, 张留诚. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

[6] 邹海霞, 喻爱芳, 李文刚, 黄象安. PETG 的制备及性能研究[J]. 东华大学学报, 2004, 30 (6): 1-5.

[7] Liu R Y F, Bernal-Lara T E, Hiltner A, et al. polymer interphase materials by forced assembly [J]. Macromolecules 2005, 38, 4819-4827.

[8] Joseph E A, Lorenz M D. mechanical properties of miscible polycarbonate-copolyester blends [J]. Polymer. 1982, 23 (1): 112-122.

[9] 王文广. 塑料改性实用技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000.

[10] 邹海霞, 喻爱芳. 新型共聚酯-PETG. 合成纤维, 2004 (1): 16-18.

[11] 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.

[12] 张德强, 丁雪佳, 褚文娟, 等. PP/SEBS 共混物的相形态、光学及力学性能[J]. 化工进展, 2010, 29 (7): 1281-1285.

STUDY ON PREPARATION AND THE STRUCTURAL PROPERTIES OF PETG/PC

Zhang Yu, Ding Xuejia, Guo Tiantian, Zhou Kebin, Han Haijun, Zhang Lijuan

(The Key Laboratory of Preparation and Processing of Novel Polymer of Beijing City,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The blends of polyethylene terephthalate glycol (PETG)/polycarbonate (PC) was prepared in the twin-screw extruder by melt blending, and the transparency, compatibility, micromorphological structure, mechanical and rheological properties were studied. The results showed that the PETG/PC blends' light transmittance was about 91%, the blends were well compatible, the blends were ductile fracture. With the increasing of the PC content, the tensile strength increased but the elongation at break decreased, the blends in the low frequency appeared a typical non-Newtonian fluid behavior with the performance of shear-thinning phenomenon, complex viscosity increased with the increasing of PC content.

KEYWORDS polyethylene terephthalate glycol, polycarbonate, blend, modification

首条焦炉处理废塑料生产线投产

国内首条焦炉处理废塑料生产线在位于河北迁安的首钢循环经济产业园调试成功, 并已生产出炼焦用原料 1000 多吨, 实现了废塑料的无害化处理与资源化利用。焦炉处理废塑料项目是国家循环经济高技术产业重大项目, 也是钢铁行业利用焦化工艺大规模处理废塑料、废橡胶的首个示范工程。该项目采用了多项自主研发技术, 每年可以消纳废塑料

1 万 t, 生产炼焦用原料 5 万 t, 既能节约炼焦煤消耗, 又能减排二氧化碳。

据工信部 2010 年《钢铁行业清洁生产技术推行方案》显示, 焦炉处理废塑料、废橡胶技术, 利用焦炉及其化工产品回收系统, 在高温、全封闭和还原气氛下, 将废塑料、废橡胶和煤同时转化为焦炭、焦油和焦炉煤气。该技术杜绝了传统废塑料、废橡胶处理技术的二次污染问题。(中聚网)