http://pmse.scu.edu.cn

高透明耐溶剂性聚碳酸酯合金材料的制备

李一搏，盖景刚
（高分子材料工程国家重点实验室 四川大学 高分子研究所，四川 成都 610065）

摘要：聚碳酸酯（PC）具有很多优异的性能，但其熔体黏度大、流动性差、共混合金透光率下降、在极性溶剂中易应力开裂，这些缺点大大限制了PC的应用，文中将聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯（PETG）与PC进行熔融共混，制备了PC/PETG合金，并研究了共混合金的微观结构、热性能、透光性、力学性能及耐溶剂性能等。结果表明，PC/PETG合金只有1个玻璃化转变温度（T_g），PC和PETG两组分之间无明显相界面，相容性良好，使得合金具有较好的透明性和拉伸强度，当PETG质量分数为10%，合金透光率高达85%，拉伸强度为58.31 MPa，比纯PC提高了5.5%；尽管共混合金只有1个T_g值，但并未发生酯交换反应，这有利于合金保持各组分原有的性质，PETG可以有效促进PC分子链的解缠结，改善PC的熔体加工流动性，当PETG质量分数仅为10%时，流动性提高了约34.8%；而且无论在丙酮还是在二甲苯溶剂中，相对于纯PC，PC/PETG合金的溶剂开裂现象明显减弱。

关键词：聚碳酸酯；聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯；共混合金；透明性；耐溶剂性
中图分类号：TB332 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2024）06-0033-06

聚碳酸酯（PC）是一种性能优异的工程塑料，具有较高的玻璃化转变温度和透光率，在汽车部件、电子/电气、家庭用品及光学媒介等方面有着广泛的应用[1,2]。但PC同时也有熔体黏度大、流动性差、加工温度较高、耐溶剂性差，在极性溶剂中易发生应力开裂和溶胀等缺点[3]。为了改善PC的这些缺点，大量研究将PC与其他树脂进行共混改性，以获得综合性能优异的复合材料。PC/ABS合金在保持高韧性的前提下具有一定的阻燃性，但其在极性溶剂中容易应力开裂[4,5]；PC/PBT合金力学性能优异、耐溶剂性优异，但其加工流动性差、熔体黏度大[6,7]。

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具有优异的耐溶剂性、较低的成型温度、易于成型加工、着色力强、卫生性好等优点，属于新一代环保塑料[8]。近年来，PETG的应用领域也越来越广泛，PBT/PETG合金中加入导电炭黑可以做静电耗散材料；PET/PETG具有良好的结晶性能及可纺性；PLA/PETG具有优异的延展性和阻隔性[9,10]。

本文将PC与PETG这2种非结晶型塑料熔融共混制备PC/PETG合金，在一定程度上保持了PC的高透光率和拉伸强度，改善了PC的加工流动性能和耐溶剂性，可以满足工业产品更广泛的性能要求，扩展了PC和PETG的应用领域[11~13]。

1 实验部分

1.1 原料与设备

PC：科思创2805，粒料，德国科思创（拜耳）塑料公司；PETG：LH-300，粒料，中国辽阳石化公司。

注塑机：MA600型，海天机械有限公司；透光率雾度测定仪：WGT-S，上海精密科学仪器公司；电子万能材料试验机：68TM-10，美国ITW集团英斯特朗公司；悬臂梁冲击试验机：XJUD-5.5，承德市金建检测仪器有限公司；熔融指数仪：XNR-400AM，承德衡

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0111
收稿日期：2024-02-22
基金项目：国家自然科学基金资助项目（51473097）
通讯联系人：盖景刚，主要从事高分子加工研究，E-mail: gaijinggang@scu.edu.cn

通实验检测仪器有限公司；差示扫描量热仪：DSC 3+，瑞士METTLER TOLEDO；傅里叶变换红外光谱仪：Thermos Fisher，美国；扫描电子显微镜：JSM-5900LV，日本电子公司。

1.2 样品制备

本文利用PETG对PC进行改性。将PC和PETG分别在110 ℃和75 ℃的烘箱中真空干燥6 h，按照95/5，90/10，85/15，80/20和70/30的质量比用高速混合机混合均匀。将混合粒料、纯料PC和纯料PETG通过注塑机注塑成标准测试样条，注塑条件如Tab.1所示。

Tab. 1 Parameter setting of the alloy injection molding

Injection molding parameters	Recommended values
Temperature/℃	270~290
Pressure/MPa	80~150
Back pressure/MPa	15~25
Injection time/s	2~6
Holding pressure/MPa	50~100
Dwell time/s	20~80
Cooling time/s	15~30

1.3 测试与表征

1.3.1 *拉伸性能测试*：按照国标GB/T 16421-1996在电子万能试验机上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 ℃。

1.3.2 *冲击性能测试*：悬臂梁缺口冲击根据国标GB/T 1043.1-2008，使用摆锤冲击试验机测量。样品尺寸80 mm ×10 mm ×4 mm，缺口深度2.0 mm，摆锤的总能量为2.75 J。

1.3.3 *熔体质量流动速率测定*：用熔融指数仪测定纯样条及PC/PETG共混合金的熔融指数（MFR），用以表征材料的加工流动性。按照国标GB/T 3682-2000进行测定，设定参数为260 ℃/2.16 kg。

1.3.4 *差示扫描量热分析*：在N_2氛围保护下，利用差示扫描量热仪（DSC）测定材料的玻璃化转变温度（T_g），表征PC/PETG合金中2种材料的相容性。在测试之前，每个样品取3~8 mg，随后将样品坩埚放入量热仪，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25 ℃，最后从25 ℃以20 ℃/min等速升温至300 ℃，记录升温曲线。

1.3.5 *傅里叶变换红外光谱分析*：采用KBr压片法，利用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）进行分析来获取纯样条及PC/PETG合金的红外谱图。扫描范围500~4000 cm^{-1}。

1.3.6 *扫描电镜分析*：使用扫描电子显微镜（SEM）对样品进行形貌表征。把纯样条和PC/PETG合金样条的冲击断面制成样品，加速电压5~10 kV，拍摄观察样品的断面形貌与相结构。

2 结果与讨论

2.1 原料与PC/PETG共混合金的热性能

Fig.1为纯PC、纯PETG、共混合金PC/PETG (90/10)和PC/PETG (70/30)的DSC图。Fig.1表明，纯PC的T_g最大，约为150 ℃；纯PETG的T_g远低于纯PC，约为90 ℃。当PC与PETG共混后，PC的T_g降低，且随着PETG含量的增加，共混合金的T_g逐渐降低，这有利于降低PC的熔体黏度和熔融加工温度。

Fig.1表明，共混合金PC/PETG (90/10)和PC/PETG (70/30)的T_g值都介于纯PC和纯PETG之间，而且只有1个T_g值，说明2种材料之间的相容性很好。图中并没有出现明显的结晶峰和熔融峰，说明纯原料和共混合金均为非结晶性聚合物。

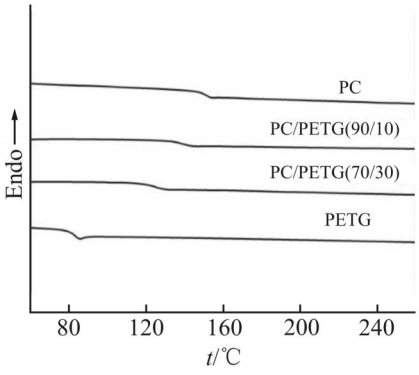


Fig. 1 DSC curves of raw materials and PC/PETG blends

2.2 原料与PC/PETG共混合金的红外分析

Fig.2是纯PC、纯PETG和PC/PETG共混合金的红外谱图，(a)和(b)分别为纯PC和纯PETG的红外谱图，(c)和(d)分别为PC/PETG (90/10)和PC/PETG (70/30)的红外谱图。纯PC的特征吸收峰有2970 cm^{-1}（碳酸氢盐）和1760 cm^{-1}（羰基C=O）；纯PETG的特征吸收峰有2925 cm^{-1}（碳酸氢盐）和1720 cm^{-1}（羰基C=O）；纯PC和纯PETG在2930~2970 cm^{-1}位置的特

征吸收峰为—C—H基团吸收峰。Fig.2表明,PC/PETG (90/10)和PC/PETG (70/30)共混合金的红外谱图仅是PC和PETG的吸收峰的复合,Fig.1和Fig.2表明,尽管PC/PETG共混合金只有1个T_g值,组分间的相容性很好,但是共混合金仍然是PC和PETG的物理共混,有利于维持合金各组分原有的性质。

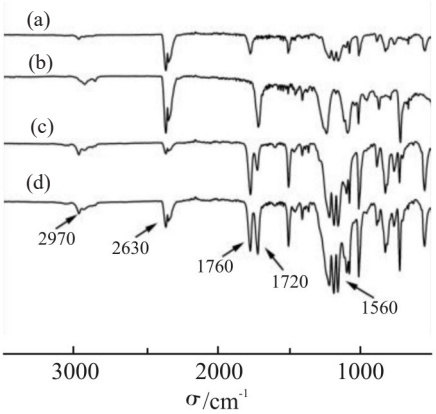


Fig. 2 FT-IR spectra of raw materials and PC/PETG blends
(a): PC; (b): PETG; (c): PC/PETG (90/10); (d): PC/PETG (70/30)

2.3 原料与PC/PETG共混合金的透光率

Tab.2为纯PC、纯PETG和PC/PETG共混合金的透光率与雾度测试数据。材料在波长400~800 nm可见光区间,其透光率达到80%以上的是透明材料,透光率在50%~80%范围内的为半透明材料。Tab.2表明,PC/PETG共混合金随着PETG含量增加,合金的透光率逐渐下降,雾度升高,合金由透明材料转变为半透明材料。仅加入10%的PETG,合金透光率高达86%,具有良好的透光性。PC和PETG分子结构中都含有酯基,而且两者都是非晶聚合物,两者具有良好的相容性,有利于提高共混合金的透光性,此外,PC与PETG的折光指数分别为1.58和1.57,二者非常接近,这也有利于提高合金的透光性。

2.4 原料与PC/PETG共混合金的力学性能

Fig.3为纯PC、纯PETG和PC/PETG共混合金的力学性能曲线。Fig.3(a)表明,随着PETG含量的增加,共混物的拉伸强度先升高后降低,当共混物中PETG质量分数不超过10%时,其拉伸强度强于纯PC,随着PETG质量分数继续增加超过10%后,共混合金的拉伸强度逐渐降低;PC和PETG两者均是极性高分子,含有相同的酯基,两者共混后相容性好,而且分子链之间产生了氢键,所以加入少量的PETG,共混合金的拉伸强度略有提高。但是PC的拉伸强度远高于PETG,因此共混合金中PETG质量分数高于10%后,拉伸强度较低的PETG在合金的拉伸过程中起到瓶颈作用,合金的拉伸强度降低。Fig.3(b)表明,随着PETG含量的增加,共混合金的断裂伸长率逐渐下降,因为PETG的断裂伸长率小,随着PETG增多,合金断裂伸长率降低。Fig.3(c)表明,PETG与PC共混后,随着PETG含量增加,合金的冲击强度下降,主要归因于纯PETG的冲击强度远低于纯PC的冲击强度。

Tab. 2 Light transmittance and haze of raw materials and PC/PETG blends

PC/PETG	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	0/100
Light transmittance/%	86.00	87.70	86.60	85.10	67.70	62.60	85.30
Haze/%	0.24	0.22	0.24	0.27	14.62	44.95	0.26

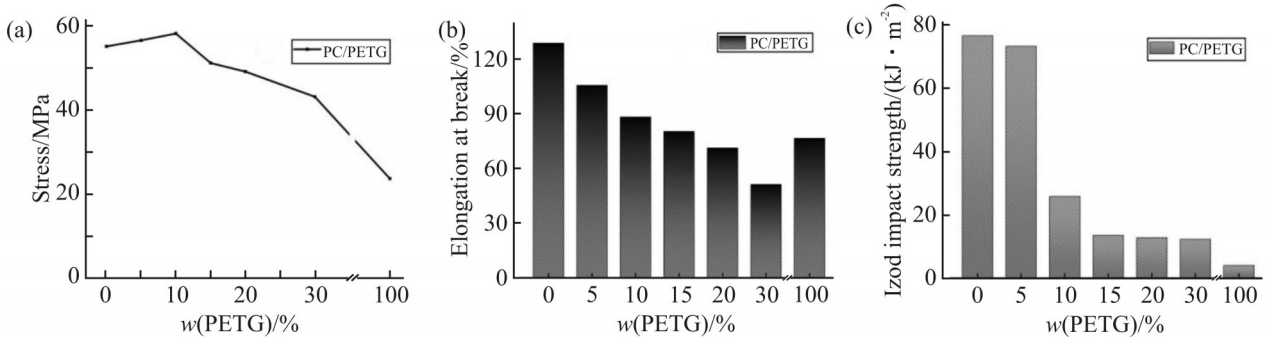


Fig. 3 Effect of PETG contents on the performance of PC
(a): tensile strength; (b): elongation at break; (c): Izod impact strength

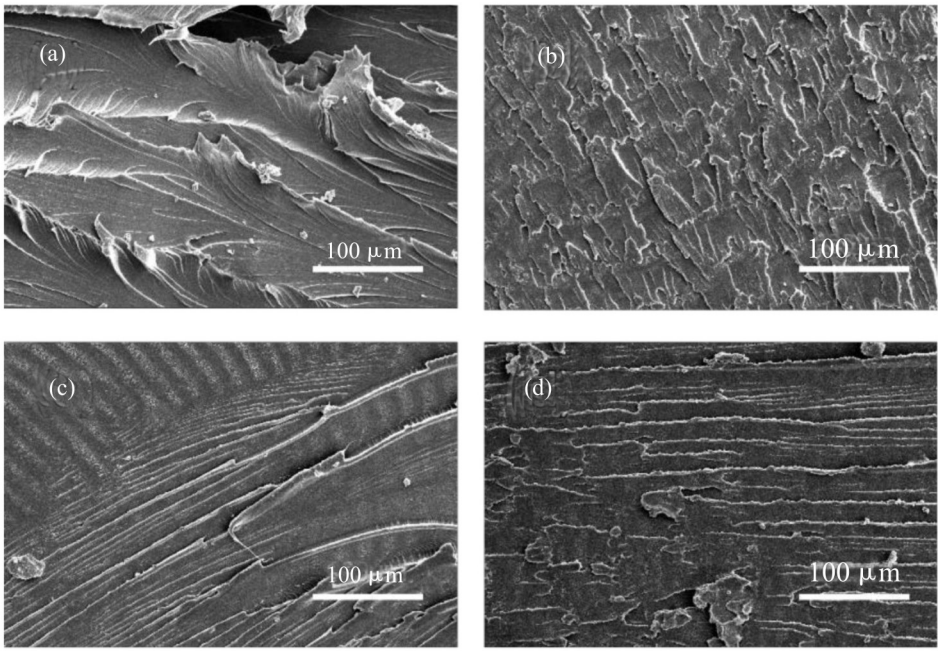


Fig. 4 SEM of raw materials and PC/PETG blends
(a): PC; (b): PETG; (c): PC/PETG(90/10); (d): PC/PETG(70/30)

Tab. 3 MFR of raw materials and PC/PETG blends

PC/PETG	100/0	95/5	90/10	85/15	80/20	70/30	0/100
MFR /(g·(10 min^{-1}))	5.61	5.93	7.56	7.26	8.20	9.36	30.51

2.5 原料与PC/PETG共混合金的冲击断面微观形貌

Fig.4为纯PC、纯PETG和PC/PETG共混合金的冲击断面微观形貌。结果表明，不论是纯PC和纯PETG的冲击断面，还是共混合金PC/PETG (90/10)和PC/PETG (70/30)的冲击断面，它们都是不光滑的，说明纯PC、纯PETG和共混合金的断裂均为韧性断裂。比较Fig.4(a)和Fig.4(b)可以发现，纯PC的断面相比纯PETG的断面更加粗糙，PC试样的断面有明显的“拔丝”现象，拉伸形变更加明显，这与Fig.3(c)中PC的韧性优于PETG的结果相吻合。从Fig.4(c)和Fig.4(d)可以看出，PC和PETG两相分散的比较均匀，断裂面上没有空洞或海岛结构，没有明显的两相界面，两者之间表现出良好的相容性，这与Fig.1的DSC结果是一致的。此外，比较Fig.4(a)和Fig.4(c)可以发现，在PC/PETG共混合金中，当PETG含量较低时，合金的微观形貌与PC的更相似，有“拔丝”现象，比较Fig.4(b)和Fig.4(d)可以发现，当PETG质量分数增加至30%，PC/PETG (70/30)合金断面的“拔丝”现象明显减弱，其微观形貌与PETG的相似。

2.6 原料与PC/PETG共混合金的熔体质量流动速率

熔体质量流动速率是一种表示高分子材料加工流动性的数值，可以表征热塑性高分子材料在熔融状态下的黏流特性，对于调控热塑性高分子制品的质量及其生产工艺有着重要意义。Tab.3是在参数条件为2.16 kg和260 ℃时，原料和共混合金的MFR值。结果表明，纯PETG的MFR约为纯PC的6倍多，说明PETG的加工流动性远好于纯PC；随着PETG含量的增加，共混合金的流动性介于纯PC和纯PETG之间，当PETG加入10%左右时，流动性提高了约34.8%，当PETG加入30%左右，流动性提高了66.8%左右，可见PETG的加入可以促进PC分子链的解缠结，改善PC的熔体加工流动性。

2.7 原料与PC/PETG共混合金的耐溶剂性分析

Fig.5为纯PC和PC/PETG（其质量比从左到右依次为90/10，85/15，80/20和70/30）合金样条和纯PETG在丙酮和二甲苯中浸泡1 h后的样条表面图

片。实验过程中,原来无色透明的PC和PC/PETG共混合金样条浸泡几分钟后表面就开始发白,随着浸泡时间的延长,纯PC和PC/PETG共混合金的样条出现裂纹和部分溶解,而纯PETG样条几乎没有发生变化。随着 PETG 含量的逐渐增加,共混合金的表面情况逐渐改善,合金的耐溶剂性逐渐增强,Fig.5(a)和Fig.5(b)都表明,不论是在丙酮还是在二甲苯中,PETG质量分数达到30%的时候,合金的溶剂开裂现象明显减弱,说明PETG可以显著改善PC耐溶剂性。

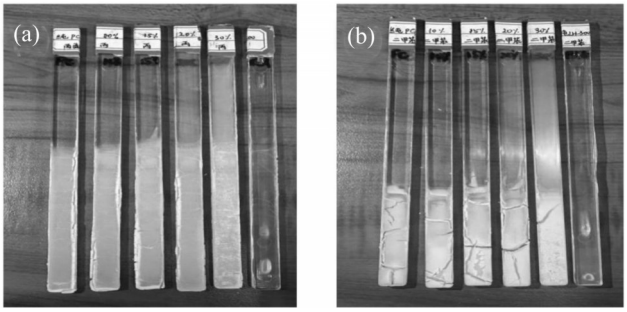


Fig. 5 Images of different samples soaking in (a) acetone and (b) xylene for 1 h

3 结论

本文利用物理共混的方法直接通过注塑机制备了PC/PETG共混合金,PC/PETG共混合金只有1个T_g,PC和PETG两组分之间无明显相界面、相容性良好,PC和PETG进行物理共混,两者间未发生明显的酯交换反应,这有利于合金保持各组分原有的性质。当PETG加入10%后,合金透光率高达85%,拉伸强度为58.31 MPa,比纯PC提高了5.5%,PETG的加入可以促进PC分子链的解缠结,改善PC的熔体加工流动性,当PETG加入10%左右时,流动性提高了约34.8%,PETG的加入缓解了PC制品内应力集中的状况,因此共混合金在丙酮和二甲苯溶剂中的开裂现象明显减弱。本文一定程度地解决了PC熔体黏度高、共混合金透光率低、在极性溶剂中易发生应力开裂的问题,有利于PC的推广和应用。

参考文献:

[1] Kausar A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2017, 34: 60-97.

[2] Sai T, Ran S, Guo Z, *et al.* Transparent, highly thermostable and flame retardant polycarbonate enabled by rod-like phosphorous-containing metal complex aggregates[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 409: 128223.

[3] 王克俭, 曹国荣, 杨光威, 等. 聚碳酸酯光学制品注塑成型的残余应力 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(2): 88-92.
Wang K J, Cao G R, Yang G W, *et al*. Residual stress in polycarbonate optical injection molded products [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(2): 88-92.

[4] Deanin R D, Shaikh M J. Composition and properties of polycarbonate/ABS polyblends[J]. Society of Plastics Engineers Technical Papers, 1996, 42: 2574-2576.

[5] Khun N W, Liu E. Thermal-mechanical and tribological properties of polycarbonate/acrylonitrile- butadiene- styrene blends[J]. Journal of Polymer Engineering, 2013, 33: 535-543.

[6] 程慧强, 向阳, 潘洋, 等. 聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯交替层状复合材料的制备和冲击性能提升[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 123-130.
Cheng H Q, Xiang Y, Pan Y, *et al.* Preparation of polycarbonate/polybutylene terephthalate alternating multilayered composites and improvement of impact properties[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 123-130.

[7] 李文强, 王依民, 王斌. PC/PBT酯交换抑制对材料性能影响的研究[J]. 塑料制造, 2014, 232(3): 74-80.
Li W Q, Wang Y M, Wang B. Study on the effect of PC/PBT transesterification inhibition on material properties[J]. Plastic Manufacturing, 2014, 232(3): 74-80.

[8] Durgashyam K, Reddy M I, Balakrishna A, *et al*. Experimental investigation on mechanical properties of PETG material processed by fused deposition modeling method[J]. Materials Today: Proceedings, 2019, 18: 2052-2059.

[9] 张文帅, 陈延明, 王立岩, 等. PETG共混及复合材料的研究进展[J]. 聚酯工业, 2022, 35(2): 23-27.
Zhang W S, Chen Y M, Wang L Y, *et al*. Research progress of PETG blending and composite materials [J]. Polyester Industry, 2022, 35(2): 23-27.

[10] Erdaş M U, Yıldız B S, Yıldız A R. Experimental analysis of the effects of different production directions on the mechanical characteristics of ABS, PLA, and PETG materials produced by FDM[J]. Materials Testing, 2024, 66: 198-206.

[11] 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.

Sun Y, Ding X J, Liu F J, *et al.* Study on the blending and modification of different grades of PC and PETG[J]. Plastics Industry, 2013, 41(9): 105-109.

[12] 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, 39(8): 24-26.
Zhang Y, Ding X J, Guo T T, *et al*. Preparation and structural properties of PETG/PC blends[J]. Engineering Plastics Applications, 2011, 39(8): 24-26.

[13] Chen L, Zhang X L, Li H Y, *et al***.** Superior tensile extensibility of PETG/PC amorphous blends induced via uniaxial stretching [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29: 125-132.

Preparation of Polycarbonate Alloy with High Transparency and Excellent Solvent Resistant

Yibo Li, Jinggang Gai

(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Polycarbonate (PC) has a lot of excellent properties, but its shortcomings of high melt viscosity, poor flow ability, low light transmission rate of blending alloy, susceptibility to stress cracking in polar solvents have greatly limited its application. In this paper, polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanediol ester (PETG) was melt blended with PC to prepare PC/PETG alloy, the micro-structure, thermal properties, light transmission rate, mechanical properties and solvent resistance of the blended alloys were studied. The results show that PC/PETG alloy has only one T_g, and there is no obvious phase interface between PC and PETG, which makes the alloy have good transparency and tensile strength. When the mass fraction of PETG is 10%, the alloy has good tensile strength. The light transmission rate of the alloy is as high as 85%, and the tensile strength is 58.31 MPa, 5.5% higher than that of pure PC. Although the blending alloy has only one T_g, trans-ester reaction does not occur, which is conducive to maintaining the original properties of each component of the alloy. PETG can effectively promote the untangle of PC molecules and improve the melt processing fluidity of PC. When the PETG mass fraction is only 10%, the fluidity is improved by about 34.8%, and the solvent cracking phenomenon of PC/PETG alloy is significantly reduced compared to pure PC in both acetone and xylene solvents.

Keywords: polycarbonate; polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanediol ester; blending alloy; transparency; solvent resistance