

高透明高抗冲 PCTG 合金的制备与增韧机理研究

蒋红亮

浙江合复新材料科技有限公司 浙江 杭州 310000

【摘要】：PCTG 作为非晶态共聚酯，因透明性、耐化学性和加工流动性优异，在包装、医疗器械等领域应用前景广阔。但纯 PCTG 冲击韧性低，在受力或低温时易脆性断裂，限制了其在高抗冲场景的应用。本文结合高分子材料共混改性理论与微观结构表征技术，系统研究高透明高抗冲 PCTG 合金的制备工艺与增韧机理。重点探究增韧剂类型、含量及界面相容性对合金透明性与抗冲性能的协同调控规律，以及增韧剂相关状态与宏观力学性能的关联。通过优化选型与工艺，构建“核-壳结构增韧剂-PCTG 基体”微观复合体系，实现冲击强度与透明性同步提升。选用 MBS 为增韧剂，添加 15wt% 时，合金简支梁缺口冲击强度提升 210%，透光率超 88%，雾度低于 3%，其增韧机理也得到揭示。

【关键词】：PCTG 合金；高透明；高抗冲；增韧机理；共混改性；核-壳结构

DOI:10.12417/2705-0998.25.21.034

1 引言

PCTG 兼具非晶态聚合物高透明性与结晶性聚酯耐化学性，透光率超 90%，耐候性与加工稳定性佳。但在消费电子等领域，纯 PCTG 常温冲击强度低、低温易脆断，难满足高抗冲需求。当前其改性研究聚焦单一性能，存在“抗冲提升与透明下降”矛盾，传统弹性体增韧剂与基体相容性差致透光率降低，高相容性增韧剂增韧效率不足，且增韧机理研究多宏观，微观分析不足。为此，探索适配增韧体系、揭示机理意义重大。

2 PCTG 合金制备的理论基础

2.1 PCTG 的结构特性与性能短板

CTG 以对苯二甲酸酯链段和 1,4-环己烷二甲醇链段为核心，乙二醇链段引入形成完全非晶态结构。从分子链运动特性看，其玻璃化转变温度约 80-90℃，常温下分子链段运动能力弱，且分子间作用力强，加剧脆性。力学上，纯 PCTG 刚性好但冲击强度低，低温时更易脆断。透明性是其优势，透光率超 90%、雾度低于 2%。不过共混改性时，增韧剂与基体在折射率、分散及界面相容性方面的问题会影响透明性，制备合金需平衡抗冲与透明性，解决关键问题。

2.2 高分子合金增韧的核心理论

PCTG 合金的增韧改性基于高分子共混增韧理论，涵盖弹性体、刚性粒子、核-壳结构三类增韧机制，通过微观结构调控提升宏观性能。弹性体增韧是常见方式，将弹性体粒子分散于刚性聚合物基体，受冲击时，粒子作为应力集中点诱发基体产生银纹或剪切带，自身形变吸收能量。其关键在于界面相容性，差则易团聚，强则增韧效率降低。刚性粒子增韧是在基体引入刚性无机或有机粒子，利用模量差异促使基体剪切屈服并阻碍裂纹扩展，对粒子尺寸和分散性要求高，通常需纳米级且表面改性。核-壳结构增韧结合二者优点，增韧剂粒子由弹性内核与刚性外壳构成，外壳改善分散、保障界面结合，内核吸收能量，还能减少光线散射，是兼顾透明性与抗冲性能的理想方案。

2.3 增韧剂选型的关键原则

适配 PCTG 合金的增韧剂，需遵循相容性、透明性、增韧效率三大原则，从化学结构、物理形态和界面特性与基体协同。化学结构上，增韧剂分子链含与 PCTG 相似官能团或极性 segment 能增强界面结合，像含酯基等的增韧剂与 PCTG 相容性佳。物理形态上，增韧剂折射率要接近 PCTG，粒子尺寸小于可见光波长，核-壳结构增韧剂可调控外壳折射率，粒径控制在 50-200nm。增韧效率方面，增韧剂要有弹性与形变能力，弹性内核 T_g 低于使用温，含量 10-20wt% 为宜。

3 高透明高抗冲 PCTG 合金的制备工艺

3.1 原材料选型与预处理

PCTG 合金制备的核心原材料包括 PCTG 基体树脂、增韧剂和界面相容剂，各组分选型与预处理对合金性能影响显著。PCTG 基体树脂选用特性粘度 0.7-0.9dL/g 的共聚酯，如伊士曼 TX1001，其分子链长度适中，兼具加工流动性与力学性能，非晶态结构稳定，透光率超 91%，雾度低于 1.5%，能为合金透明性提供保障。预处理需在 80-90℃ 下真空干燥 4-6 小时，使水分含量降至 0.02wt% 以下，防止熔融共混时分子链水解断裂。增韧剂对比选用核-壳结构的 MBS 与 EMA，MBS 兼具增韧与透明性，EMA 与 PCTG 相容性好但改性效果待验证，二者预处理均采用热风干燥去除表面水分与杂质。界面相容剂选用 SMA，可促进增韧剂分散，添加量控制在 2-3wt%，预处理与 PCTG 树脂混合干燥。

3.2 共混制备工艺优化

PCTG 合金采用双螺杆挤出机共混挤出成型，通过优化核心工艺参数，实现各组分均匀分散与界面结合。螺杆组合采用四段式结构，混合段设置反向螺纹与捏合块增强剪切作用，反向螺纹产生局部高压促使熔体反复剪切混合，捏合块错列排布，剪切间隙 0.5-1.0mm，确保增韧剂粒子破碎分散、避免团聚。加工温度梯度升温，料筒各区温度 180-240℃ 不等，机头

220-225℃, 既保证充分熔融, 又避免分子链降解, 还能控制 MBS 壳层软化状态。螺杆转速 200-250r/min, 过低剪切不足, 过高易使熔体温度超 250℃致材料降解。喂料速率依螺杆直径设为 20-30kg/h, 使熔体停留 3-5 分钟, 保证混合且避免热老化。挤出熔体经水冷定型、切粒, 粒子干燥 2 小时后再注塑成型, 制备测试样条。

3.3 成型工艺对性能的影响

注塑成型工艺要匹配 PCTG 合金特性, 通过优化参数减少缺陷, 保障透明性与力学性能。注塑温度采用梯度设置, 料筒 190-230℃, 喷嘴 225-230℃, 模具温度控制在 60-70℃。温度过低, 熔体冷却快、分子链取向度增加, 易产生内应力, 降低冲击韧性与透明性; 温度过高, 冷却时间长, 降低效率且制品表面易出缩痕。注塑压力 80-100MPa, 注射速度分两段, 充模初期低速, 后期高速。保压压力为注塑压力的 60%-70%, 时间 10-15s, 过高或过长易使制品内应力增大。冷却速度采用缓冷, 冷却时间依制品厚度设为 20-25s, 水温 20-25℃。成型后样条需退火处理, 在 80-90℃保温 1-2 小时, 缓慢冷却至室温, 可消除 60%以上内应力, 提升冲击强度 10%-15%, 降低雾度 0.5%-1%。

4 PCTG 合金的增韧机理分析

4.1 增韧剂分散形态与界面结合

增韧剂在 PCTG 基体中的分散与界面结合状态, 是决定增韧效率与透明性的关键。通过 SEM 与 TEM 观察, MBS 增韧剂在 PCTG 中呈均匀分散的球状粒子, 粒径 120-160nm, 无明显团聚, 粒子间距 500-800nm, 形成“均匀分散-适度间距”结构, 受力时可形成连续应力集中区, 且避免光散射叠加。高分辨率 TEM 显示, MBS 核-壳结构完整, PMMA 外壳与 PCTG 界面无明显空隙, 因酯基间范德华力及 SMA 相容剂的化学键合作用, 界面相容性好。而 EMA 在 PCTG 中呈不规则条状分散, 尺寸差异大且部分团聚, 界面有空隙, 导致透光率低 5%-8%, 雾度高 2%-3%, 增韧效率仅为 MBS 的 60%。可见, 核-壳结构增韧剂的刚性外壳能改善分散性与界面相容性, 是协同提升透明性与抗冲性能的关键。

4.2 应力作用下的微观形变机制

通过冲击断面形貌与动态力学分析, 揭示了 PCTG 合金在冲击应力下的微观形变机制及增韧剂诱导的能量耗散路径。纯 PCTG 冲击断面平整光滑, 呈脆性断裂, 分子链无法滑移分散应力。而 MBS/PCTG 合金冲击断面粗糙凹凸, 有大量 5-10 μm 长、1-2 μm 宽的银纹和与受力方向呈 45° 角的剪切带。MBS 粒子作为应力集中点, 冲击时诱发银纹生成, 其弹性形变促使剪切带形成, 扩展过程消耗大量能量, 提升冲击强度。DMA 分析表明, MBS/PCTG 合金在 -70℃附近现 MBS 弹性内核玻璃化转变峰, 常温下内核高弹态可吸收能量; 随 MBS 含量增加,

损耗因子峰值强度升高, 15wt%时较纯 PCTG 提升 40%, 能量耗散能力增强。且适量 MBS 不影响基体刚性, 实现“增韧不损刚”。

4.3 透明性保留的微观机制

PCTG 合金透明性的保留, 依赖增韧剂与基体在折射率匹配、分散均匀性及界面相容性上的协同。MBS 增韧剂折射率与 PCTG 基体差值仅 0.01, 远低于临界差值, 光线在相界面处折射与反射微弱。且 MBS 粒子粒径远小于可见光波长, 依瑞利散射理论, 小粒径粒子光散射可忽略, 合金透光率保持在 88%以上。SAXS 分析表明, MBS 粒子在基体中分散均匀, 无团聚, 界面相容性改善进一步抑制光散射, PMMA 外壳与基体形成约 5-10nm 的连续过渡层, 消除界面空隙。对比发现, MBS 添加量 15wt%时, 兼顾抗冲与透明性; 超过 20wt%会出现轻微团聚, 透光率下降、雾度升高, 所以 15wt%为最优添加量。

5 性能表征与机理验证

5.1 宏观性能表征结果

通过力学、透明性及耐化学性测试综合评价 PCTG 合金宏观性能, 发现增韧剂类型与含量对其调控作用显著。力学性能上, MBS 增韧效果优于 EMA。MBS 添加量 15wt%时, PCTG 合金简支梁缺口冲击强度达 7.5kJ/m², 较纯 PCTG 提升 210%, 拉伸强度保持 52MPa, 弯曲模量 2050MPa, 刚性损失不足 5%; 低温下, -20℃时冲击强度仍达 4.2kJ/m², 提升 280%, 改善低温脆性。透明性方面, MBS/PCTG 合金透光率随 MBS 含量增加缓慢下降, 添加 15wt%时透光率 88.5%, 雾度 2.7%, 满足高透明需求, 优于 EMA 体系。耐化学性测试显示, MBS/PCTG 合金在 50%乙醇、10%乙酸溶液中浸泡 72 小时后, 冲击强度保持率超 90%, 透光率变化小于 2%, 耐化学性未受削弱, 适用于化学接触场景。

5.2 增韧机理的验证

通过对比不同增韧体系, 验证了 MBS 对 PCTG 的“核-壳结构诱导银纹-剪切带+弹性内核能量吸收”协同增韧机理。首先, 对比无壳层 PB 弹性体与 MBS 增韧效果, PB 添加 15wt%时, PCTG 合金冲击强度仅 4.3kJ/m², 透光率降至 78%, 雾度 6.5%, 这表明 PMMA 壳层对增韧与透明协同至关重要, 无壳层时弹性体团聚, 无法有效诱发银纹, 相分离还导致光散射; 而 MBS 的 PMMA 壳层改善了分散与界面结合。其次, 改变 MBS 核壳比例, 当核壳比从 7:3 调为 5:5, 15wt%添加量下合金冲击强度降 22%, 说明弹性内核形变能量吸收是增韧重要部分。最后, 界面相容剂用量优化实验显示, SMA 添加量增加, 合金冲击强度和透光率上升, 证明界面相容性改善可促进银纹扩展、减少光散射。

5.3 工艺-结构-性能的关联

PCTG 合金的制备工艺通过调控微观结构影响宏观性能,

形成“工艺-结构-性能”的内在关联。螺杆转速过低时,剪切作用不足,MBS粒子分散不均,出现局部团聚,冲击强度降至 6.2kJ/m^2 ,透光率降至85%;螺杆转速过高时,剪切热过大,MBS壳层部分降解,核-壳结构破坏,冲击强度降至 6.5kJ/m^2 ,透光率因降解产物略有下降,因此200-250r/min是兼顾分散与结构完整性的最优转速。

模具温度过低时,熔体冷却过快,分子链取向度增加,内应力增大,冲击强度降至 6.8kJ/m^2 ,且内应力导致透光率波动;模具温度过高时,制品冷却时间延长,表面出现轻微缩痕,雾度升至3.2%,因此60-70℃模具温度可平衡内应力与成型效率。增韧剂预处理不充分时,共混过程中产生气泡,冲击强度降至 7.0kJ/m^2 ,透光率因气泡散射降至86%,表明原材料预处理是保障性能稳定的基础。

6 研究结论与展望

6.1 研究结论

本文结合共混改性理论与微观结构分析,系统探究了高透明高抗冲PCTG合金的制备与增韧机理,得出以下主要结论:

其一,PCTG合金透明性与抗冲性能的协同提升,依赖核-壳结构增韧剂的精准调控。选用MBS作增韧剂,其PMMA壳层与PCTG基体相容性好,能均匀分散,弹性内核可吸收冲击

能量,且外壳与基体折射率匹配,避免光散射,解决了“抗冲-透明”的矛盾。

其二,MBS对PCTG的增韧机理为“应力集中诱导银纹-剪切带+弹性内核能量吸收”。

其三,制备工艺影响性能,双螺杆挤出转速200-250r/min、模具温度60-70℃、原材料干燥至水分 $<0.02\text{wt}\%$,可实现性能最优平衡,且耐化学性良好。

6.2 研究展望

本文研究成果为PCTG合金高性能化改性提供了理论支撑,但也存在不足与改进方向:

一是增韧剂创新,现有MBS增韧剂耐温性有限,长期使用温度低于100℃,未来可研发耐高温核-壳增韧剂,以耐高温弹性体为核、耐高温聚合物为壳,提升合金耐热性,拓展其在汽车内饰、灯具等高温场景的应用。

二是多性能协同优化,现有研究多聚焦透明与抗冲,未来可引入纳米增强粒子,构建复合体系,在保留透明抗冲性能的同时提升刚性与耐热性,实现多性能协同。

三是机理研究深化,现有增韧机理基于宏观与介观分析,未来可通过分子模拟揭示界面分子作用细节,建立更精准的模型指导分子设计。

参考文献:

- [1] 宋景奕.DBD低温大气等离子体增强PCTG表面镀纳米 CO_2 涂层的研究[D].江西:南昌大学,2023.
- [2] 郭少华,罗国君,牛艳华,等.高强超韧聚对苯二甲酸丁二醇酯/共聚酯合金的制备[J].高分子学报,2022,53(12).
- [3] 钟毅文,麦堪成,李皓,等.PC/PCTG合金的增韧研究[J].塑料工业,2019,47(6).
- [4] 刘瑞华,白春英,齐霞.共聚酯的合成及应用研究进展[J].合成树脂及塑料,2022,39(4).