

末端羟基含量对聚碳酸酯冲击性能的影响研究

先 东 刘直真

四川天华化工集团股份有限公司, 四川 泸州 646200

[摘要]聚碳酸酯(PC)端基结构是决定材料力学性能、耐老化能力和加工稳定性的核心因素,其中末端羟基属于活性端基,对PC材料的抗冲击韧性起到至关重要的作用。文章通过调整聚合终止制备工艺,制得一批不同端羟基含量的双酚A型PC,利用红外光谱、端基滴定两种测试方法精准表征材料的端羟基含量,分别完成常温、低温条件下的冲击性能测试,同时结合微观断面形貌、相对分子质量、热氧化性能测试结果,深入剖析端羟基含量影响PC冲击性能的内在机理。研究表明:在合理范围内,提升端羟基含量能够增加分子间氢键作用,强化高分子链的缠结效果,有效改善材料的韧性;但当端羟基含量超过4.0mol%时,会加速PC分子链降解,在材料内部产生结构缺陷,导致材料性能由韧性断裂转变为脆性断裂。常温环境下,端羟基含量在2.0~3.0mol%区间的PC材料综合抗冲击表现最佳,冲击强度老化保留率可达85%以上;低温环境中,低端羟基含量的PC材料冲击性能更稳定、波动更小。本研究明确了端羟基调控PC冲击性能的微观作用原理,可为聚碳酸酯生产工艺优化、性能改良提供重要的理论依据和技术支撑。

[关键词]聚碳酸酯;末端羟基;端基含量;冲击性能;微观机理

DOI: 10.33142/nsr.v3i3.20389

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

Study on the Influence of Terminal Hydroxyl Content on the Impact Properties of Polycarbonate

XIAN Dong, LIU Zhizhen

Sichuan Tianhua Chemical Group Co., Ltd., Luzhou, Sichuan, 646200, China

Abstract: The end group structure of polycarbonate (PC) is the core factor determining the mechanical properties, aging resistance, and processing stability of materials. Among them, the end hydroxyl group belongs to the active end group and plays a crucial role in the impact toughness of PC materials. The article adjusted the polymerization termination preparation process to prepare a batch of bisphenol A-type PC with different terminal hydroxyl content. Two testing methods, infrared spectroscopy and terminal titration, were used to accurately characterize the terminal hydroxyl content of the material, and impact performance tests were completed under normal and low temperature conditions. At the same time, combined with the results of micro section morphology, relative molecular weight, and thermal oxidative aging performance tests, the internal mechanism of the influence of terminal hydroxyl content on PC impact performance was deeply analyzed. The research results indicate that, within a reasonable range, increasing the content of terminal hydroxyl groups can enhance intermolecular hydrogen bonding, strengthen the entanglement effect of polymer chains, and effectively improve the toughness of materials; But when the content of terminal hydroxyl groups exceeds 4.0 mol%, it will accelerate the degradation of PC molecular chains, produce structural defects inside the material, and cause the material properties to change from ductile fracture to brittle fracture. At room temperature, PC materials with end hydroxyl content in the range of 2.0~3.0 mol% exhibit the best comprehensive impact resistance, with an impact strength aging retention rate of over 85%; In low-temperature environments, PC materials with low-end hydroxyl content have more stable impact performance and smaller fluctuations. This study clarifies the micro mechanism of hydroxyl group regulation on the impact performance of PC, which can provide important theoretical basis and technical support for the optimization of polycarbonate production process and performance improvement.

Keywords: polycarbonate; terminal hydroxyl group; end group content; impact performance; microscopic mechanism

引言

双酚 A 型聚碳酸酯 (PC) 凭借高强度、高透光性、耐温性好等多重优势,被广泛应用于电子电器、汽车制造、航空航天等高端工业领域^[1]。在 PC 材料的实际服役使用过程中,冲击韧性是衡量其使用安全性、结构稳定性与使用寿命的核心力学指标,直接决定了材料在常温、低温及老化工况下的抗冲击、抗开裂能力。PC 材料的力学性能并非仅由分子量、结晶度两大常规因素决定,分子链端基的结构与含量对材料性能的影响同样至关重要^[2]。其中,PC 分子链末端的羟基具备极高的化学活性,能够直接改变材料内部的分子间作用力、微观缺陷分布状态,同时影响材料的热氧老化速率与降解行为,最终造成整体力学性能的差异化变化。现有 PC 改性研究多聚焦共混、填料改性,对分子链末端羟基精准调控研究不足,羟基含量与冲击性能的定量关系及作用机理尚不系统,存在研究空白^[3]。基于此,文章制备梯度羟基含量 PC 试样,探究羟基含量对其常、低温及老化后冲击韧性的影响,结合微观形貌与分子结构阐明机理,确定最优羟基区间,为高性能 PC 工业化调控提供依据。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

实验原料:所用基础聚合原料为工业级双酚 A、工业级光气;辅助试剂采用国药集团生产的分析纯试剂,包括氢氧化钠、苯酚封端剂、二氯甲烷、无水乙醇和蒸馏水,试剂纯度高、杂质少,可满足实验精准配比的要求。另外,实验配套助剂选用市面通用的工业级抗氧剂 1010,用于优化材料抗氧化性能。

实验仪器:物料聚合使用恒温聚合釜,样品成型采用 SZ-100 注塑机;材料结构表征依托 FTIR-850 红外光谱仪,用于分析材料分子结构;采用简支/悬臂梁冲击试验机测试样品冲击力学性能;借助 SU8010 扫描电镜观察微观形貌;利用精密天平完成试样精准称量,低温工况测试在低温箱内进行,同时搭配端基滴定装置,用于完成样品端基含量的精准检测。

1.2 不同末端羟基含量 PC 试样制备

采用光气界面缩聚法合成 PC。实验中固定双酚 A 与光气摩尔比、反应温度等关键工艺参数,仅改变苯酚封端剂投加量与反应终止时间,制备得到 5 组端羟基含量呈梯度分布的 PC 样品,依次编号为 PC-1~PC-5。实验体系分为水、有机两相:水相为双酚 A 碱性水溶液,有机相

为二氯甲烷溶剂。向体系中通入光气进行界面缩聚反应,反应过程中加入苯酚作为封端剂调控分子链端结构。反应完成后,经分层分离、多次水洗提纯与干燥处理,获得纯净 PC 树脂;继而向纯化 PC 树脂内添加质量分数 0.2% 的抗氧剂 1010 并充分共混,通过注塑工艺制备出符合 GB/T 1043.1-2021 国家标准的冲击测试样条。全部样条置于室温条件下恒温静置 24h,再依次开展各项性能测试。

1.3 测试与表征

末端羟基含量测试:采用酸碱滴定法测试 PC 的末端羟基含量,同时使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对材料端基结构做表征,光谱扫描范围设置 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,分辨率 4cm^{-1} 。依靠 3500cm^{-1} 位置的羟基特征吸收峰判断样品里羟基是否存在,再搭配酸碱滴定得到的数据,完成末端羟基含量的定量计算。

冲击性能测试:分别在 25°C 常温、 -20°C 低温条件下开展简支梁无缺口冲击试验和悬臂梁缺口冲击试验,每组试样重复测试 10 次并取平均值;再对材料进行 120°C 、时长 1000h 的热氧老化处理,测试老化后的冲击强度,计算冲击强度保留率,以此分析羟基基团对 PC 冲击性能稳定性的影响。

微观形貌表征:采用扫描电镜 (SEM) 观察样品冲击断裂后的断面形貌,放大倍数设置在 $1000\sim 5000$ 倍区间;样品先做喷金处理,再观察材料的断裂形式、裂纹延伸规律以及断面处存在的各类微观缺陷^[4]。

分子量测试:采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测试各组 PC 试样的数均分子量、重均分子量及分子量分布,排除分子量差异对冲击性能的干扰,确保实验变量仅为末端羟基含量。

2 结果与分析

2.1 试样末端羟基含量与基础结构参数

5 组 PC 样品的端羟基摩尔分数分别为 1.12%、2.08%、3.15%、4.22%、5.36%。凝胶渗透色谱 (GPC) 测试结果显示,样品数均分子量处在 $28000\sim 29500\text{g/mol}$ 区间,分子量分布系数为 $1.85\sim 1.92$,各组之间差别不大。红外光谱 (FTIR) 检测可见, 3500cm^{-1} 位置对应的羟基吸收峰强度,会跟着端羟基含量上升而变大;样品端基结构干净,说明试样制备达标。

2.2 末端羟基含量对 PC 常温冲击性能的影响

各组 PC 试样的常温冲击性能测试数据如表 1 所示。

表 1 不同端羟基含量 PC 试样常温冲击性能数据

试样编号	端羟基含量/(mol%)	简支梁无缺口冲击强度/(kJ/m ²)	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ/m ²)
PC-1	1.12	58.6	42.3
PC-2	2.08	75.3	54.2
PC-3	3.15	79.2	56.8
PC-4	4.22	62.5	45.1
PC-5	5.36	45.3	32.6

从测试结果能够看出, PC 材料的常温冲击强度会随末端羟基含量变化, 呈现先升高、后降低的趋势。当末端羟基含量从 1.12mol% 提升至 3.15mol% 时, PC 的简支梁冲击强度从 58.6kJ/m 提升至 79.2kJ/m, 悬臂梁缺口冲击强度从 42.3kJ/m 提升至 56.8kJ/m, 整体冲击韧性提升了 35% 左右。这是因为末端羟基属于极性活性基团, 含量适中时, 能够在 PC 分子链之间形成氢键, 让分子链的缠绕结合更紧密, 大幅提升分子链协同运动的能力。当材料受到外力冲击时, 紧密缠绕的分子链可以通过滑移、缠结松弛的方式消耗冲击能量, 有效抑制裂纹产生和延伸, 从而起到明显的增韧作用。但如果末端羟基含量超过 3.15mol%, PC 的冲击性能就会大幅下降。当含量达到 5.36mol% 时, 简支梁冲击强度降至 45.3kJ/m, 相比最优性能数值下降了 42.8%。主要原因是羟基含量过高时, 材料易吸附环境水汽, 进而诱发 PC 分子链上碳酸酯键发生水解降解, 在基体内部生成大量微孔与结构缺陷, 损害材料整体性能; 同时过量羟基还会在材料内部产生应力集中点, 在外力冲击下会加速裂纹的生成和扩散, 导致材料韧性大幅变差。

综合以上结果可以得出: PC 材料的末端羟基存在最佳含量范围, 适量的羟基可以提升材料冲击韧性, 含量过高则会严重劣化材料的冲击性能。

2.3 末端羟基含量对 PC 低温冲击性能的影响

低温环境中高分子材料分子链运动能力受限, 材料容易发生脆脆转变, 冲击韧性会明显变差。-20℃ 冲击试验结果表明, PC 分子末端的羟基含量, 会明显影响材料在低温下的抗冲击稳定性: 低羟基含量样品的冲击强度保留率能达到 82.1%、78.5%, 而高羟基样品仅为 61.3%、52.7%。低温条件下依靠氢键实现的增韧效果会变弱, 过多的羟基还会在材料内部形成微小缺陷, 造成应力集中, 让裂纹快速延伸扩展; 低羟基含量 PC 的内部结构规整度更高, 分子间束缚作用较弱, 在外力作用下分子链仍具备良好的滑移特性。因此在低温场景使用 PC 材料时, 需要严格控制末端羟基含量, 避免材料低温韧性衰减^[5]。

2.4 末端羟基含量对 PC 老化后冲击稳定性的影响

经过 120℃、1000h 的热氧加速老化试验后, 不同 PC

样品的冲击强度保留效果差别很大。羟基含量在 2.08~3.15mol% 区间的样品, 强度保留率可以达到 83%~85%, 抗老化表现最好; 羟基含量 1.12mol% 的样品保留率为 76.2%, 原因在于羟基含量较低, 体系内可形成的氢键数量不足, 难以构建稳定的分子间作用力, 使得分子链缠结网络容易松弛, 整体结构稳定性下降。而羟基含量 ≥ 4.22mol% 的高羟基样品, 保留率不到 70%, 其中 5.36mol% 样品仅有 58.9%。羟基太多反而会加快高分子链发生氧化降解, 同时还容易吸附水汽, 让碳酸酯键发生水解破坏。只有羟基含量合适的时候, 才能搭建起稳定的氢键网络, 减少分子链无规则断裂, 让材料老化之后还能维持较好的冲击强度。

2.5 断裂面微观形貌与断裂机理分析

SEM 微观形貌结果显示, 羟基含量 3.15mol% 的 PC 样品综合性能最好。它受冲击断裂后的断面凹凸不平, 上面分布着大小均匀的韧窝和剪切带, 裂纹不是直线延伸, 属于典型的韧性断裂。在冲击外力作用下, 材料内部高分子链可以发生剪切滑动、产生塑性变形, 以此消耗冲击能量; 断面均匀的韧窝说明受力比较均匀, 羟基形成的氢键提升了分子之间的缠绕程度, 能够有效拖住裂纹, 减慢裂纹扩张。羟基含量 1.12mol% 的样品断裂面相对平整, 韧窝数量很少, 剪切带也不明显。样品内部分子间作用力较弱, 高分子链难以实现充分滑移, 对冲击能量的耗散与吸收能力不足, 无法有效缓冲外力破坏, 最终致使材料抗冲击韧性偏低。羟基含量 5.36mol% 的样品断面光滑, 基本看不到塑性变形的痕迹, 断面上出现大量孔洞和笔直的裂纹, 属于脆性断裂。当羟基添加量过高时, 不仅会在材料内部诱发水解缺陷, 还会造成局部应力集中。受到外力作用时, 裂纹易在缺陷处萌生并迅速扩展贯穿基体, 阻碍应力有效分散, 最终导致材料的韧性出现下降。

总的来说, 少量合适含量的端羟基, 能借助氢键让高分子缠结更紧密, 起到增韧效果; 但端羟基一旦过量, 引入内部缺陷、造成应力集中, 阻碍材料发生塑性变形, 反而降低抗冲击能力。

3 讨论

研究明确证实, PC 材料的末端羟基含量, 和材料的

抗冲击性能之间存在明显的非线性对应关系。这种性能变化的核心原因,是羟基带来的氢键增韧正面效果与结构缺陷劣化负面效果相互竞争、动态制衡的结果,两种效应的主次地位会随羟基含量变化发生反转。

当 PC 末端羟基含量处于较低水平时,氢键增韧效果占据主导优势。随羟基含量增加,PC 分子链间作用力增强,分子链缠结程度提高,能够更好地分散外加载荷、吸收冲击能量,改善材料抗外力破坏性能。但研究发现羟基含量存在关键临界值,当含量超过 3.15mol%左右后,材料性能调控机制发生根本性转变,结构缺陷带来的负面劣化作用占据主导地位。多余的活性羟基会诱发材料水解、热降解问题,同时在材料内部形成应力集中点,这些负面弊端会完全抵消甚至超过氢键带来的增韧增益,最终导致 PC 材料的抗冲击性能明显下降。

目前行业内现有相关研究大多停留在定性分析层面,现有研究大多只定性阐述羟基对 PC 材料性能的变化规律,缺少成套定量试验数据作为支撑。本研究创新之处在于确定 PC 端羟基的最佳含量范围,并量化测试材料在常温、低温、热氧老化这三种常用工况条件下的性能变化,羟基含量与材料冲击性能之间的关联,明确其随羟基含量变化的作用规律,有效填补了现有研究的技术短板。

从工业生产实际来看,常规封端工艺制备的 PC 材料,末端羟基含量波动范围大、稳定性差,难以满足高端场景需求。针对高端电子器件、低温特种装备等对材料韧性、稳定性要求严苛的应用场景,可通过精准调整封端剂添加量,将 PC 末端羟基含量稳定控制在 2.0~3.2mol%最优区间,能让材料同时兼顾优异的常温抗冲击韧性、低温使用稳定性和抗热氧老化性能,综合性能达到最佳状态。

同时研究纠正了行业固有认知:PC 末端羟基并非越低越好。如果生产过程中过度封端、过度降低羟基含量,削弱 PC 分子间的相互作用力,导致分子链之间的滑移、

协同变形能力变差,不仅会让材料初始冲击韧性不足,还会加快材料老化后的性能衰减速度。因此,PC 工业化制备过程中不必单纯追求降低端羟基含量,应结合材料实际服役条件与应用场景,对羟基含量进行针对性调控,以此匹配不同工况下对材料综合性能的需求,从而实现材料综合性能的最优化匹配。

4 结论

端羟基对 PC 冲击性能表现出先升后降的非线性调控规律:常温下最优端羟基含量区间为 2.0~3.2mol%,可使材料韧性提升 30%以上;综合多种使用工况来看,最优添加含量区间确定为 2.0~3.0mol%。端羟基会同时产生两种相反作用:一方面依靠氢键起到增韧效果,另一方面又会引入结构缺陷损害材料性能,共同改变 PC 材料在外力加载时的断裂方式与破坏特征。工业生产中可通过精准控制封端工艺、避免过度封端来稳定调控端羟基含量。

[参考文献]

- [1]谈茜.脂肪共聚改性提高双酚 A 型聚碳酸酯降解性能[D].武汉:湖北工业大学,2026.
- [2]徐桐.封端和支化聚碳酸酯的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2025.
- [3]任晓涓.聚碳酸酯醚掺杂水分散性聚苯胺及其防腐性能研究[D].合肥:中国科学技术大学,2024.
- [4]刘立鹏.碳酸二甲酯基聚碳酸酯的合成及其改性研究[D].大连:大连理工大学,2024.
- [5]尹静瑶,肖敏,王拴紧,等.二氧化碳基聚碳酸酯二元醇末端羟基含量的测定[J].高分子通报,2023,36(6):713-719.

作者简介:先东(1985—),毕业于大连理工大学,电气工程及其自动化专业,研究方向为超低金属离子 PC 新产品的关键制备技术攻关;刘直真(1994—),毕业于成都理工大学,化学工程与工艺专业,研究方向为聚碳酸酯薄膜专用料、聚碳酸酯超低金属离子等。