

·研究简报·

食品级聚碳酸酯的热释放成分和热分解机理研究^{*}

张 巍^{1,2} 高 峡^{**1,2} 王朝晖¹ 姜晓妍¹ 许 华^{1,2}

(¹ 北京市海淀区产品质量监督检验所(国家食品质量安全监督检验中心) 北京 100094)

(² 北京市理化分析测试中心 北京 100089)

摘 要 利用程序控温式热裂解-气相色谱/质谱联用技术研究了 4 种聚碳酸酯(PC)样品在加热情况下的释放物化学成分.分别考察了 4 个解吸温度和 5 个裂解温度下 PC 的降解产物.结果发现在 200℃时 PC 粒料中就存在小分子化学物质释放出来,随温度升高,释放和分解出的小分子化学成分的种类和数量都愈加增多,主要成分为酚端基化合物.由不同聚合工艺合成的聚碳酸酯中释放的化学成分有很大的差别.同时通过分析 PC 的裂解产物成分,阐述了其热分解机理.升温过程中 PC 分子链发生断裂和重排生成多种以酚类为主的小分子化合物.

关键词 食品级聚碳酸酯,热裂解-气相色谱/质谱联用,热释放,热分解

聚碳酸酯(poly(bisphenol A carbonate),简称 PC)是第二大通用工程塑料,由双酚 A 与光气通过界面聚合或与碳酸酯通过酯交换法缩聚而得到,化学结构重复单元见图 1,分子主链含双酚 A 酯结构^[1].聚碳酸酯在食品包装、容器行业主要是制造奶瓶、水桶、保鲜盒以及大容积饮水罐等.

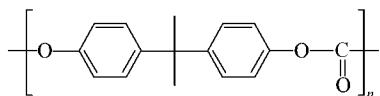


图 1 The repeat chemical structure of poly(bisphenol A carbonate)

作为食品容器^[2]的 PC 通常采用全自动注、吹或注、拉、吹成型生产工艺,加工成型是在 300℃左右的高温下进行的,而高温必然会使 PC 发生降解从而影响材料的物理性能和安全使用性能;经常高温使用,也影响 PC 制品的老化和降解.产生的降解产物必定会影响消费者的使用安全.因此,研究 PC 的热降解机理和降解产物,尤其是研究释放物成分对食品品质和安全的影响具有重要的意义.

国内外已有不少关于 PC 的降解机理研究,例如,Montaudo 等^[3-6]通过基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF/MS)等检测手段分析得到端基是影响聚碳酸酯稳定性的主要因素.

Adam 等^[7]根据热失重分析(TGA)的结果推断 PC 的相对分子质量越小,降解温度越低,稳定性越差.Jang 等^[8,9]还研究了 PC 在空气和氮气气氛下的降解行为,结果表明 PC 在空气中的降解产物与在氮气下相似,不同点只发生在降解的开始阶段.另外 Xu 等^[10]采用 TGA、凝胶渗透色谱(GPC)和气相质谱联用(GC/MS)等方法研究了加工助剂对 PC 的热稳定性的影响.

本文利用程序控温式热裂解气相质谱联用(Py-GC/MS)技术考察了 4 种食品级 PC 粒料的热释放成分及裂解产物,获得了不同厂家原料之间所含小分子化学成分的差别,以及原料经过热和机械力处理过程后的热释放物化学成分的变化,为 PC 的安全使用提供了有价值的信息.

1 材料和试剂

聚碳酸酯 PC1(美国 GE 公司,型号 PK2870,饮水桶专用料),聚碳酸酯 PC2(中国重庆长风化工厂,型号 6709,食品级).PC1 和 PC2 经过 3 次螺杆挤出的样品分别记为 PC1-3 和 PC2-3.

2 仪器和实验方法

所有实验用物料均在真空烘箱中于 120℃下干燥 24 h 然后将干燥好的物料在双螺杆挤出机(TSE-30A 型,南京瑞亚高聚物有限公司)上熔融挤出.挤出机温度从加料段到机头分别为 270℃,

^{*} 2009-04-17 收稿,2009-06-30 修稿.国家质量监督检验检疫总局“十一五”质检公益项目(项目号 2007GYJ034)和北京市科学技术研究院创新团队计划支持项目(项目号 IG200801N/C2)资助.*** 通讯联系人,E-mail: gaoxia@iccas.ac.cn

280℃,290℃,290℃,280℃ 螺杆转速为 150 r/min. 制得的粒料再充分干燥后,以进行多步循环挤出和热裂解实验测试.

Frontier Lab PY-2020iD 型热裂解器(日本), Agilent 7890A GC- 5975C MSD 气质联用仪(美国).

热裂解器,双击模式,解吸温度分别设置为 200℃,250℃,300℃,350℃,样品从 50℃开始以 20 K/min 程序升温,到达解吸温度后保持 3 min. 裂解温度分别设置为 400℃,450℃,500℃,550℃,600℃,裂解时间为 0.5 min.

色谱条件,Frontier Lab Ultra alloy 色谱柱,柱温 70℃,20 K/min 升至 320℃,保持 20 min,载气为氦气(纯度为 99.999%),解吸模式时流速为 0.8

mL/min,裂解模式时流速为 1.0 mL/min,进样量 1 μL,分流比为 100:1,气化口温度 250℃.

质谱条件,EI 源,电子能量 70 eV,分子量扫描范围是 30~450 amu,传输线温度 250℃,离子源温度 230℃.

3 热解吸产物

Frontier Lab PY-2020iD 型热裂解器双击热裂解模式中的解吸过程是在较低温度下将测试样品中易气化的小分子物质解吸出来进入气质系统检测,以分析鉴定被测试样品中所含有的小分子化合物成分.图 2 给出了 PC1 和 PC2 样品分别在 200℃,250℃,300℃,350℃解吸温度下的 GC/MS 总离子流色谱图(TIC).

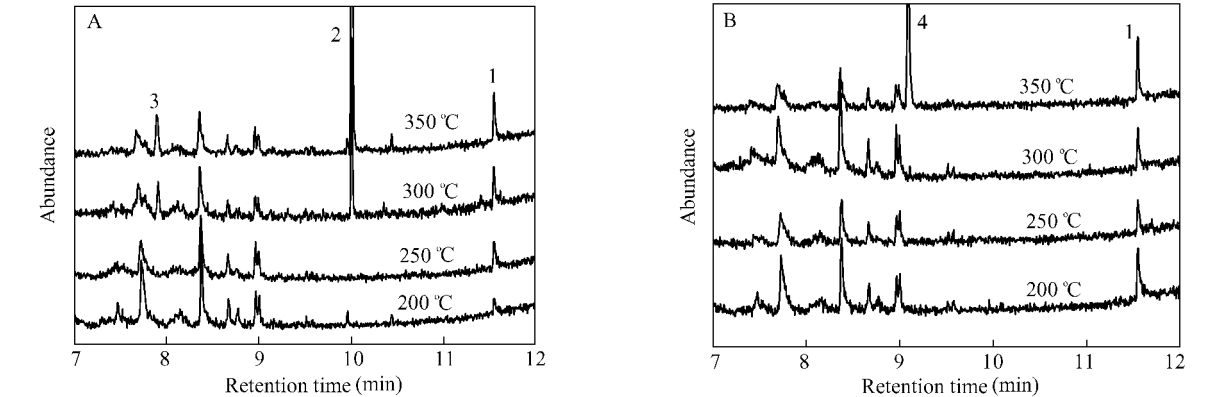


Fig. 2 The total ion chromatogram of PC1 (A) and PC2 (B) at different desorption temperatures

由图可知,在 PC1 和 PC2 样品中,1 号化合物双酚 A(bisphenol A,缩写为 BPA,化合物结构均见表 1)作为聚碳酸酯的单体在不同解吸温度下都

出现,这说明两种 PC 样品中均存在单体 BPA 的残留问题.

Table 1 Desorption products of poly(bisphenol A carbonate) obtained by Py-GC/MS

No.	The name of the desorption product	Structure	CAS No.	Retention time* (min)
1	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane (BPA)		80-05-7	11.5
2	Phenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)- (PA)		599-64-4	10.0
3	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-		96-76-4	7.9
4	Diphenyl carbonate		102-09-0	9.1

* RT: retention time

随着解吸温度的升高,PC1 样品解吸产物随之增多,到 300℃时 PC1 解吸出 2 号化合物苯酚

(phenol A,PA)和 3 号化合物 2,4-二特丁基苯酚(图 2A).这两种化合物可能是聚合物中作为封端

剂的残留成分或抗氧化剂成分,也可能是在高温时降解生成的新成分.从相对强度来看 PA 的强度最大,远远超过 BPA 单体的残留量.

螺杆挤出 3 次的样品 PC1-3 与 PC1 样品在上述 4 个温度下解吸的总离子流色谱图(未给出)基本一致,解吸出的小分子化学成分是完全一样的;对于 PC1 和 PC1-3 样品进行溶剂萃取后定量分析其析出物发现,在 PC1-3 中 BPA 析出量大于未处理粒料 PC1.而在相同的实验条件下,重庆长风化工厂生产的 PC2 的解吸总离子流色谱图,见图 2 (B),与 PC1 或 PC1-3 有明显区别,图中 BPA 单体残留仍然存在,但在 350℃ 时 PC2 解吸出碳酸二苯酯(4 号化合物).碳酸二苯酯为酯交换法制备 PC 的原料,由此可以推断出 PC2 是由酯交换法制备.这些释放物化学成分的不同应该是由不同的 PC 聚合工艺造成的.螺杆挤出 3 次的样品 PC2-3 与 PC2 样品在上述 4 个温度下解吸出的小分子化学成分也是一样的,主要是 BPA 和碳酸二苯酯(未给出).另外,上述样品中还含有其它几种用现有的质谱方法无法定性出的成分.

4 热裂解产物

裂解过程是被测试高聚物样品在高温下瞬间裂解成小分子物质的一个快速分解过程,与聚合物的热老化或降解过程不是完全相同,但是最终分解产物具有一定的相似性.本文将经过 200℃ 解吸过程后的 PC 样品进行不同温度下的短时间裂解.结果发现 PC 的裂解产物非常复杂,并且随着温度的升高裂解产物不断增多,600℃ 时裂解产物达到 60 余种,其中有部分物质通过质谱可以获得结构式.

从裂解产物的 GC/MS 的总离子流色谱图(见图 3)来看,PC 样品热裂解的主要产物是二氧化碳、苯酚、对甲苯酚、对乙基苯酚、PA 和 BPA 等(见表 2).PC1-3 虽然由 PC1 经过热和机械力处理过程得到,但在热裂解总离子流图中并未发现二者有差异. PC2 和 PC2-3 样品的裂解产物中除了仍然检测到碳酸二苯酯外,其它成分都与 PC1 或

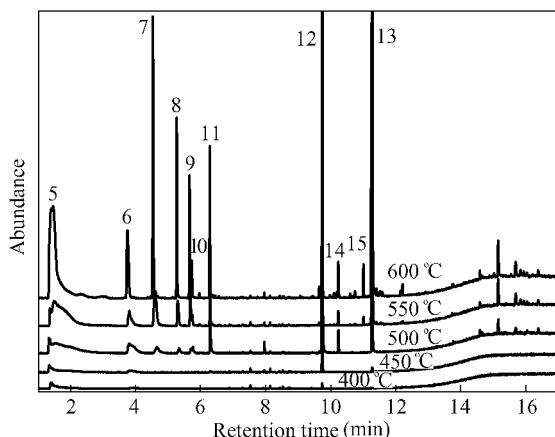


Fig. 3 The total ion chromatogram of PC1 at different pyrolysis temperatures

PC1-3 的裂解产物完全一样.

5 PC 热稳定性研究及机理探讨

从 PC 的热裂解 GC/MS 总离子流色谱图中可以看到 PC 的裂解产物主要为苯酚、对甲苯酚等基于双酚 A 断键的小分子物质.例如,从 PC 解吸与裂解的总离子流图中可知,300℃ 保持 3 min 时少量 PC 开始分解,分解产物主要是 PA,推测其可能主要发生了水解和脱羧反应(图 4)在 400℃ 裂解 0.5 min 时,产物主要为二氧化碳和 PA 等.随温度升高(550℃ 以下),产物 PA 和 BPA 明显增多,这表明可能高分子链开始大量断裂,长链高分子断裂成小的链段,并在高温下发生重排反应(图 5).当温度在 550℃ 以上时,高分子链瞬间得到能量绝大部分裂解为大量的小分子物质,反应发生的比较彻底.另外双酚 A 在高温下不稳定,部分双酚 A 发生分解得到一些小分子(图 6). Puglisi 等利用 MALDI-TOF-MS 在不同温度下的测试结果也支持上述分析机理.

6 结论

利用热裂解-气相色谱/质谱联用技术考察了两种 PC 粒料样品的热解吸和裂解产物,结果表明,由不同聚合工艺得到的聚碳酸酯粒料中含有不同的残留小分子成分,同时发现不论以何

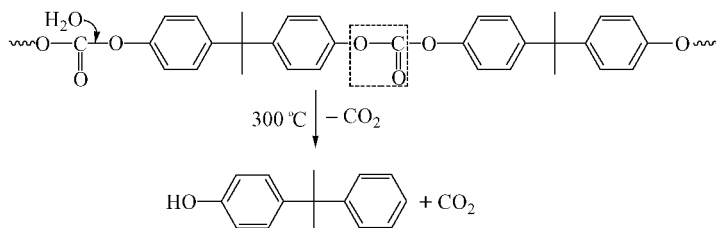
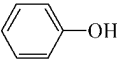
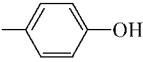
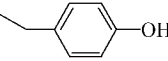
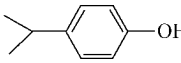
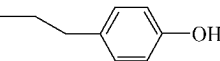
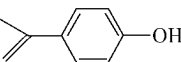
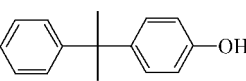
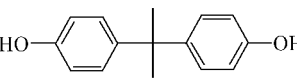
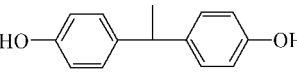
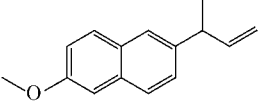


Fig. 4 The decomposition mechanism of PC at 300℃

Table 2 Pyrolysis products of poly(bisphenol A carbonate) obtained by Py-GC/MS

No.	The name of the pyrolysis product	Structure	CAS No.	Retention time(min)
5	Carbon dioxide	CO ₂	124-38-9	1.4
6	Phenol		108-95-2	3.8
7	Phenol, 4-methyl-		106-44-5	4.5
8	Phenol, 4-ethyl-		123-07-9	5.3
9	Phenol, 4-(1-methylethyl)-		99-89-8	5.7
10	Phenol, 4-propyl-		645-56-7	5.9
11	p-Isopropenylphenol		4286-23-1	6.3
12	Phenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)- (PA)		599-64-4	10.0
13	2,2-Bis(4-hydroxyphenyl) propane (BPA)		80-05-7	11.5
14	4,4'-Ethylidenediphenol		2081-08-5	11.0
15	Naphthalene, 6-Methoxy-2-(1-buten-3-yl)-		101327-54-2	11.3

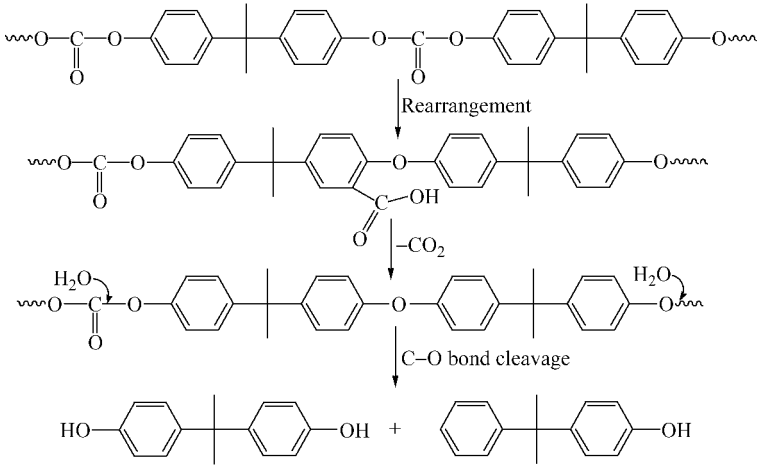


Fig. 5 The decomposition mechanism of PC at 500℃

种方式聚合得到的 PC 在 200℃ 时都有小分子化学物质开始释放出来,随温度升高,释放和分解释放出的小分子化学成分的种类和数量都愈加增多 而热处理和机械挤出对 PC 热释放产物种类的影响不大,但数量增加.在升温过程中 PC 分子

链发生断裂和重排生成多种以酚类为主的小分子化合物.多数酚类化合物具有一定的危害性,如双酚 A 是一种环境激素,因此对于 PC 树脂在用于食品接触材料时,应该限定这些释放物的特定迁移量值.

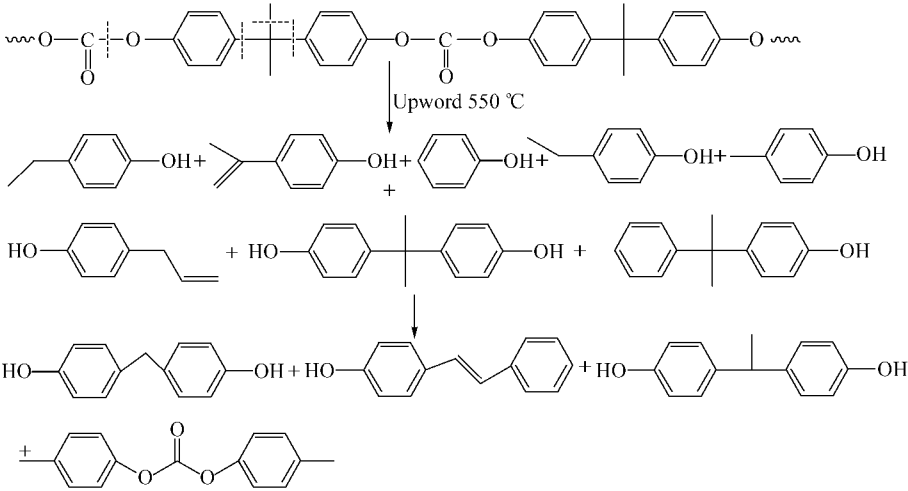


Fig. 6 The decomposition mechanism of PC at 600 °C

REFERENCES

1 Xu Siting(徐思亭).Plastics and Additive(塑料材料与助剂).Tianjin(天津):Tianjin University Press(天津大学出版社),2007.100 ~ 101

2 Pittinger O G,Baner A L.Plastic Packaging Materials for Food(食品用塑料包装材料).Translated by Fan Jiaqi(范家起),Zhang Yuxia(张玉霞).Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),2004.28 ~ 29

3 Puglisi C,Sturiale L,Montaud G. Macromolecules,1999,32 :194 ~ 2203

4 Carroccio S,Puglisi C,Montaud G. Macromolecules,2002,35 :4297 ~ 4305

5 Montaud G,Carroccio S,Puglisi C. J Anal Appl Pyrolysis,2002,64 :229 ~ 247

6 Montaud G,Carroccio S,Puglisi C. Polym Degrad Stab,2002,77 :137 ~ 146

7 Adam G A,Hay J N,Pasons I W. Polymer,1976,17 :51 ~ 57

8 Jang B N,Costache M,Wilkie C A. Polymer,2005,46 :10678 ~ 10687

9 Jang B N,Wilkie C A. Polym Degrad Stab,2004,86 :419 ~ 430

10 Xu L,Weiss R A. Polym Degrad Stab,2004,84 :295 ~ 304

STUDIES ON THERMAL DECOMPOSITION OF FOOD GRADE POLYCARBONATE

ZHANG Wei^{1,2}, GAO Xia^{1,2}, WANG Zhao¹, JIANG Xiaoyan¹, XU Hua^{1,2}

⁽¹⁾ Haidian District Institute of Products Quality Supervision and Inspection
(China Food Quality Safety Supervision and Inspection Center), Beijing 100094)
⁽²⁾ Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089)

Abstract The thermal release products and thermal decomposition products of four food grade polycarbonate (PC) samples were studied by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS). The degradation products of PC samples were detected at difference desorption temperatures and different pyrolysis temperatures. The results showed that there was different between chemical components out-gassing from PC pellets polymerized with different methods; the initial out-gas was produced at 200 °C for all PC samples. Mainly phenol-end groups out-gas was produced. More chemical components produced at higher temperatures. The thermal decomposition mechanism was also explained by analyzing the pyrolysis products. During the pyrolysis process, PC molecular chains can be cleaved and the fragments were rearranged. The pyrolysis products were mainly phenolic compounds. Whereas some phenolic compounds (for example bisphenue A) were harmful to human beings, The potential phenolic compounds in PC food package materials should be examined, and their special migration should be strictly limited.

Keywords Food grade polycarbonate, Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, Thermal release, Thermal decomposition