

## 95 °C 热水老化后聚碳酸酯的热稳定性

周从恒<sup>1</sup>, 黄彦红<sup>1</sup>, 孔玲佩<sup>1</sup>, 王爱民<sup>2</sup>, 郭兵<sup>3</sup>, 高建国<sup>4</sup>, 赵永仙<sup>1</sup>

(1.青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛 266042;

2.青岛海关化验中心, 青岛 266005; 3.山东出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 青岛 266001;

4.青岛出入境检验检疫局, 青岛 266001)

**摘要:** **目的** 研究聚碳酸酯(PC)在 95 °C 热水老化后的热稳定性。**方法** 通过体视显微镜进行表观形貌分析; 氮气下进行热重分析, 用 Freeman-Carroll 法和 Coats-Redfern 法进行热降解动力学分析; 利用凝胶渗透色谱进行分析。**结果** PC 经过热水老化后内部会产生缺陷, 随着老化时间的延长, 缺陷数量增多, 尺寸变大; 热稳定性随热水老化时间的延长总体呈下降趋势, 残炭量增多, 相对分子质量降低, 大分子链降解。**结论** 95 °C 热水老化后 PC 的热稳定性降低。

**关键词:** 聚碳酸酯; 热水老化; 水解; 降解动力学

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)09-0080-05

## Thermal Stability of Polycarbonate after Hot-water Aging at 95 °C

ZHOU Cong-heng<sup>1</sup>, HUANG Yan-hong<sup>1</sup>, KONG Ling-pei<sup>1</sup>, WANG Ai-min<sup>2</sup>, GUO Bing<sup>3</sup>, GAO Jian-guo<sup>4</sup>,  
ZHAO Yong-xian<sup>1</sup>

(1.Key Laboratory of Rubber-Plastics and Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-Plastics  
and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;

2.Qingdao Customs Laboratory Center, Qingdao 266005, China;

3.Inspection and Quarantine Center of Shandong Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China;

4.Qingdao Entry & Exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the thermal stability of polycarbonate (PC) after hot-water aging at 95 °C. Apparent morphology of PC was analyzed by stereomicroscope and the thermal weight loss was analyzed in nitrogen. Degradation kinetics was analyzed by Freeman-Carroll method and Coats-Redfern method. Gel permeation chromatography was performed for analysis. The results showed that: PC had defects which became more and bigger with the hot-water aging time prolonged. The thermal stability decreased overall with hot-water aging time prolonged, the char residue increased, the relative molecular weight decreased, and the macromolecular chain degraded. The thermal stability of PC decreases after hot-water aging at 95 °C.

**KEY WORDS:** polycarbonate; hot-water aging; hydrolysis; degradation kinetics

聚碳酸酯是具有优异物理和化学性能的工程材料, 如透明性优良, 机械强度高, 热稳定性良好和热变形温度高, 在食品接触包装、医疗器械、光学器件及建筑与交通运输行业得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。当作为食品与饮料容器时, 聚碳酸酯分子链中的酯键在热和水

作用下发生水解, 并使大分子发生降解, 导致材料的透明度、韧性等下降, 使其应用受到限制<sup>[5-7]</sup>。近年来, 对 PC 热降解的研究引起极大关注<sup>[8-11]</sup>, 但对老化后的聚碳酸酯的热稳定性研究较少。文中利用热重法, 通过 Freeman-Carroll 法<sup>[12]</sup>和 Coats-Redfern<sup>[13]</sup>法

收稿日期: 2016-10-13

基金项目: 国家自然科学基金(51373084); 科技部质检行业公益项目(201410083)

作者简介: 周从恒(1990—), 男, 青岛科技大学硕士生, 主攻高分子结构与性能。

通讯作者: 赵永仙(1964—), 女, 博士, 青岛科技大学教授, 主要研究方向为高分子材料。

探讨热水老化后聚碳酸酯的热稳定性。

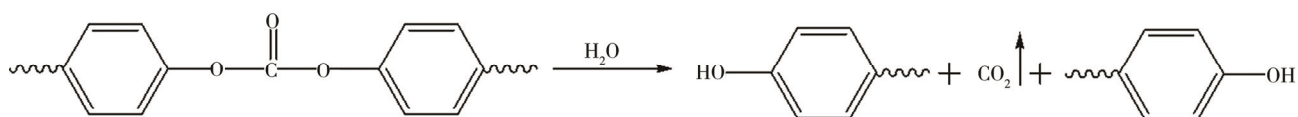
## 1 实验

### 1.1 原料和仪器

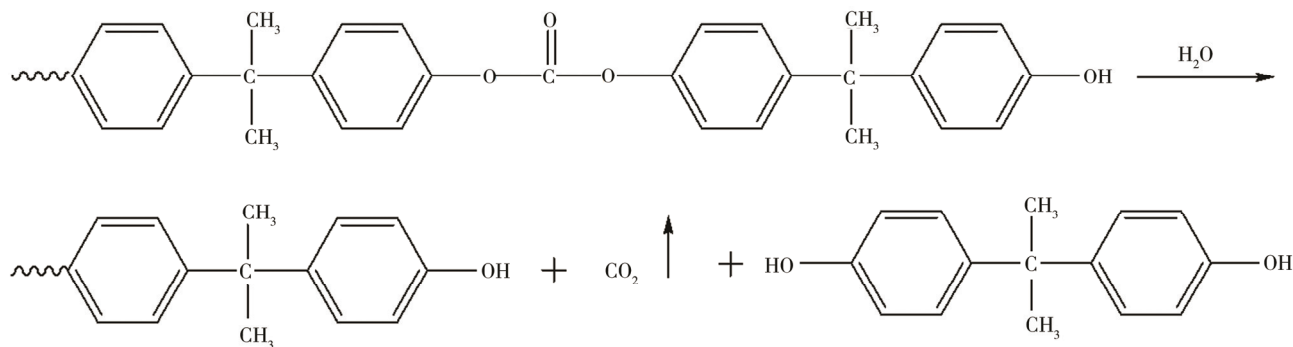
原料: 双酚 A 型聚碳酸酯(110), 台湾奇美实业股份有限公司。仪器: 塑料成型注射机(F2v130 型), 东华机械公司; 体视显微镜(1500 型), 日本奥林巴斯有限公司; 热重测定仪(TG-20 型), 德国 NETZSCH 公司; 凝胶渗透色谱(1100 系列), 美国安捷伦公司。

### 1.2 方法

1) 老化试样的制备。将干燥后的 PC 料粒通过



2) 端基附近的水解:



3) Freeman-Carroll 法:

$$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dT}}{\Delta \ln(1-\alpha)} = -\frac{E}{R} \left[ \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \ln(1-\alpha)} \right] + n$$

式中:  $E$  为热降解活化能;  $\alpha$  为反应分数;  $n$  为反应级数;  $T$  为温度;  $R$  为摩尔气体常量。

4) Coats-Redfern 法: 当  $n \neq 1$  时,  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}$ ; 当  $n=1$  时,  $\ln \left[ \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}$ 。其中  $A$  为指前因子,  $\beta$  为线性加热速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热水老化对 PC 形貌的影响

不同热水老化时间对 PC 试样的影响见图 1—2, 可以看出, 95 °C 热水老化前后 PC 试样颜色变化不明

塑料成形注射机在一定条件<sup>[14]</sup>下制成为力学标准样条若干; 135 °C 下热处理 4 h。PC 标准样条放入装有去离子水的烧杯中, 置于 95 °C 老化箱中, 老化时间分别为 48, 96, 144, 192, 240 h。

2) 性能测试。通过体视显微镜观察 95 °C 热水老化前后 PC 试样的表现形貌。使用热重测定仪测试 95 °C 热水老化前后 PC 试样, 氮气气氛, 温度为 30 ~ 700 °C, 升温速率为 10 °C/min。凝胶渗透色谱(GPC)测定相对分子质量, 四氢呋喃溶解, 流速为 1 mL/min。

### 1.3 水解机理及动力学方法

1) 大分子部分水解:

显; 老化后 PC 内部形成无规律、无方向性圆盘形或椭圆形微缺陷。PC 试样在 95 °C 热水老化过程中, 同时受到热和水的作用, 诱导水解, 随着老化时间增加试样内部小水泡慢慢扩张为微小的孔隙, 从而在 PC 试样内部形成微缺陷<sup>[15]</sup>。随着老化时间的增加, 缺陷逐渐发展, 数量及尺寸变多变大。

### 2.2 热水老化前后 PC 的热稳定性

95 °C 热水老化的 PC 试样氮气气氛下热重测试结果见图 3。根据图 3 整理出的数据得到表 1, 显示随老化时间延长 PC 的外推起始失重温度( $t_{ei}$ )、最大失重温度( $t_m$ )、半失重温度( $t_h$ )等呈下降趋势, 残留量总体呈上升趋势。 $t_{ei}$  和  $t_h$  在老化 240 h 时达到最小值, 分别为 472.4, 511.3 °C, 均比老化前 PC 的  $t_{ei}$  和  $t_h$  低, PC 在 95 °C 水中存在着降解反应。老化初期, 主要是 PC 端基附近水解; 老化中后期, PC 主要发生酯基断裂。PC 热分解时生成的游离苯酚、双酚 A 和带苯酚键端基的低聚物等会使碳酸酯键发生酯转移反应, 导致聚合物链断裂, 这对碳酸酯链的稳定也是不利的<sup>[14]</sup>。水解程度随着老化时间延长而增大, 因此在老化 240 h 后, PC 的  $t_{ei}$  和  $t_h$  达到最小值。随着老化时

间延长和热重温度升高, PC 表面形成炭层, 抑制热降解反应, 残留量增多。

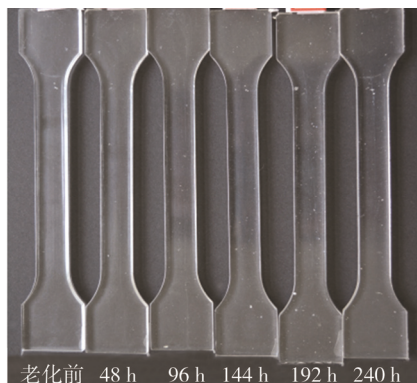
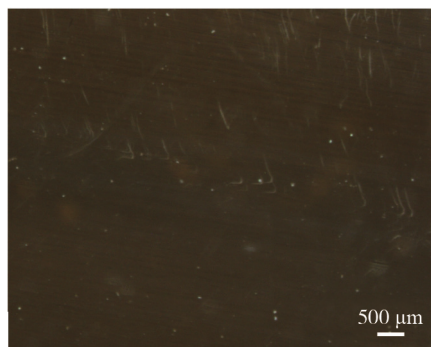
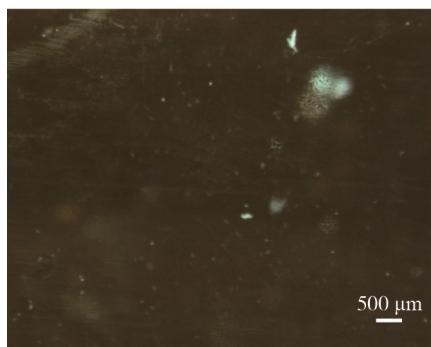


图1 95 °C热水老化后 PC 的整体照片

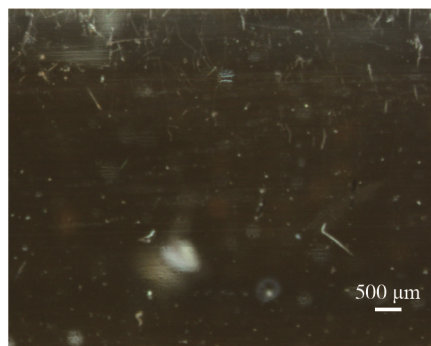
Fig.1 The overall picture of PC after 95 °C hot water aging



a 老化前



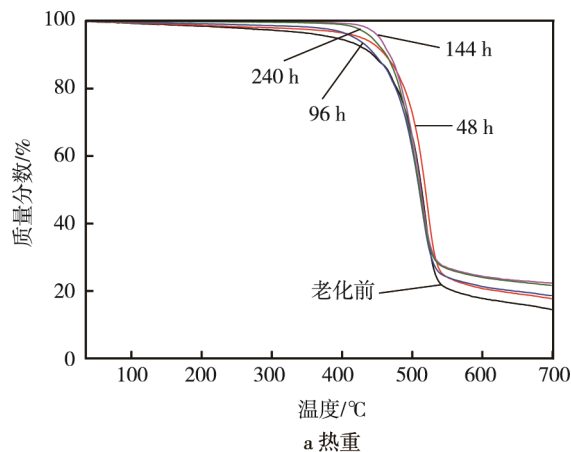
b 96 h



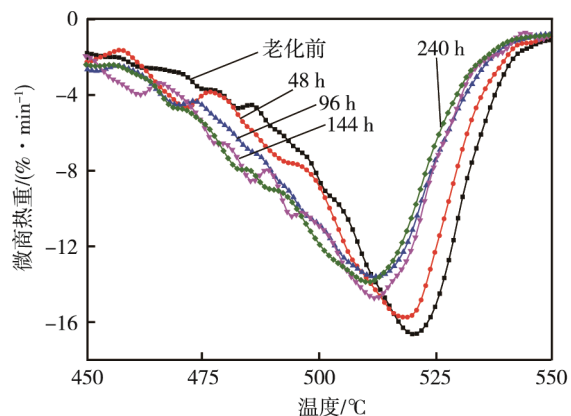
c 240 h

图2 95 °C热水老化后 PC 的体视显微镜照片

Fig.2 Stereomicroscope photographs of PC after 95 °C hot water aging



a 热重



b 微商热重

图3 N<sub>2</sub>气氛下 95 °C热水老化 PC 的热重测试结果

Fig.3 TG and DTG spectra of PC in 95 °C hot water aging under nitrogen atmosphere

表1 N<sub>2</sub>气氛下 95 °C热水老化 PC 的热重数据

Tab.1 TG data of PC in 95 °C hot water aging under nitrogen atmosphere

| 老化时间/h | $t_{ei}/^{\circ}\text{C}$ | $t_m/^{\circ}\text{C}$ | $t_h/^{\circ}\text{C}$ | 残留量/% |
|--------|---------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| 0      | 489.5                     | 521.3                  | 518.9                  | 14.51 |
| 48     | 483.8                     | 519.4                  | 513.9                  | 17.72 |
| 96     | 472.9                     | 512.6                  | 510.0                  | 18.64 |
| 144    | 476.0                     | 512.8                  | 512.6                  | 22.34 |
| 240    | 472.4                     | 511.3                  | 509.7                  | 21.64 |

### 2.3 热水老化前后 PC 的热降解动力学

不同方法计算所得的不同热水老化时间 PC 的热降解活化能见图 4, 其中图 4a 是 Freeman-Carroll 法计算所得的热水老化 PC 的热降解活化能的变化情况, 其变化趋势与热重分析所测得的外推起始分解温度具有相似的下降趋势, 未老化的 PC 试样的热降解活化能最高为 189.7 kJ/mol, 老化 240 h 后 PC 的热降解活化能最低为 160.7 kJ/mol, 老化的 PC 热降解活化能均明显低于未老化的 PC。图 4b 是 Coats-Redfern 法计算得到的热降解活化能, Coats-Redfern 法计算所得的 PC 活化能随热水老化时间延长呈下降趋势, 未

老化 PC 的热降解活化能最大, PC 热水老化 240 h 的最小。2 种方法计算所得的热降解活化能数值不同, 但下降趋势相似, 说明 95 °C 热水老化后的聚碳酸酯热稳定性明显下降, 且随老化时间延长而加剧。

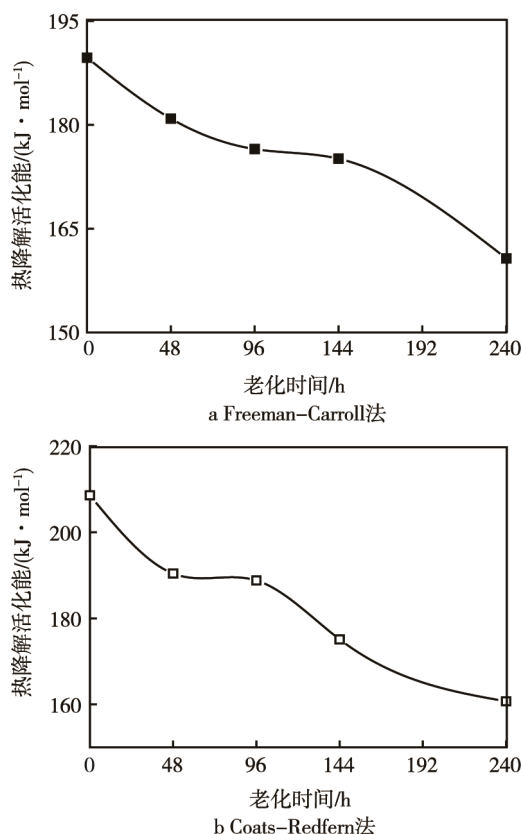


图 4 不同方法计算所得的老化后 PC 的热降解活化能  
Fig.4 The activation energy of thermal degradation of PC after aged calculated by different methods

#### 2.4 热水老化前后 PC 的相对分子质量

PC 试样随 95 °C 热水老化前后的 GPC 图见图 5, 老化前 PC 的重均相对摩尔质量、数均相对摩尔质量、相对分子质量分布指数分别为  $7.0 \times 10^4$ ,  $6.1 \times 10^4$ , 1.140; 老化后 PC 的重均相对摩尔质量、数均相对摩尔质量、相对分子质量分布指数分别为  $4.4 \times 10^4$ ,

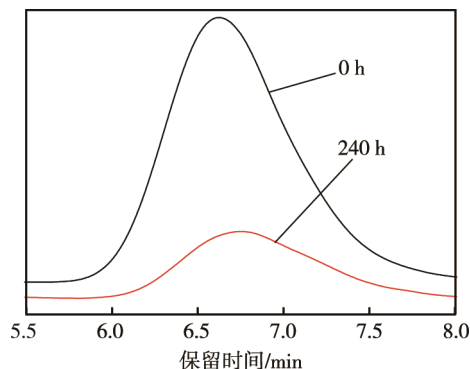


图 5 PC 试样 95 °C 热水老化前后的 GPC 图  
Fig.5 The GPC graph of PC before and after 95 °C hot water aging

$3.8 \times 10^4$ , 1.15。95 °C 热水老化后 PC 的重均相对摩尔质量、数均相对摩尔质量较老化前减小。老化 240 h 时, 数均相对摩尔质量下降了 38%。相对分子质量分布指数较老化前增大, 相对分子质量下降, 在老化过程中碳酸酯键在水和热的作用下发生了水解反应。

### 3 结语

聚碳酸酯在 95 °C 热水老化后发生降解反应, PC 试样内部出现无规则分布微缺陷, 且随着时间延长, 缺陷数量增多, 尺寸变大。随老化时间延长, 聚碳酸酯试样的热重温度和热降解活化能总体呈下降趋势, 残留量呈上升趋势; Freeman-Carroll 法和 Coats-Redfern 法计算的 PC 热降解活化能趋势相同。聚碳酸酯的重均相对摩尔质量、数均相对摩尔质量随着 95 °C 热水老化时间的延长而下降, 大分子明显出现降解。

#### 参考文献:

- [1] ŠALA M, KITAHARA Y, TAKAHASHI S, et al. Effect of Atmosphere and Catalyst on Reducing Bisphenol A (BPA) Emission during Thermal Degradation of Polycarbonate[J]. Chemosphere, 2010, 78(1): 42—45.
- [2] ZHAO Y X, ZHAO L, ZHAO Y Y, et al. Study on Relationship between BPA Migration and Thermal-Oxidative Aging Degree of Polycarbonate[J]. Advanced Materials Research, 2013(3): 1590—1593.
- [3] SOLOUKHIN V A, JCM B Z, OLJ V A, et al. Physical Aging of Polycarbonate: Elastic Modulus, Hardness, Creep, Endothermic Peak, Molecular Weight Distribution, and infrared Data[J]. Macromolecules, 2003, 36(20): 7585—7597.
- [4] SENDEN D J A, ENGELS T A P, SÖNTJENS S H M, et al. The Effect of Physical Aging on the Embrittlement of Steam-sterilized Polycarbonate[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(16): 6043—6046.
- [5] 张新兰, 张琴, 傅强, 等. 聚碳酸酯热降解与稳定性的研究进展[J]. 塑料工业, 2008, 36(9): 1—4.  
ZHANG Xin-lan, ZHANG Qin, FU Qiang, et al. Advance in Study on Thermodegradation and Stability of Polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(9): 1—4.
- [6] GAO W B, HAN S M, QIANG X U, et al. Effect of Hot-water Aging on Properties and Structure of Bisphenol A Polycarbonate[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(11): 10—15.
- [7] 马晓龙, 张增民. PC 和 PC/PE 合金材料热水老化过程中形成裂缝规律的研究[J]. 塑料, 1989, 18(6): 25—28.  
MA Xiao-long, ZHANG Zeng-min. Law of Crack Emergence in Hot Water Ageing of PC and PC/PE Alloy[J]. Plastics, 1989, 18(6): 25—28.



- [8] 周文君, 杨辉, 方晨鹏. 聚碳酸酯的热降解[J]. 化工进展, 2007, 26(1): 23—28.  
ZHOU Wen-jun, YANG Hui, FANG Chen-peng. Thermal Degradation of Polycarbonate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(1): 23—28.
- [9] 欧育湘, 赵毅, 韩廷解. PC 热分解机理及 PC、PC/ABS 的阻燃机理[J]. 合成树脂及塑料, 2008, 25(4): 74—79.  
OU Yu-xiang, ZHAO Yi, HAN Ting-jie. Thermal Decomposition Mechanism of PC and Flame Retardant Mechanism of PC and PC/ABS[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25(4): 74—79.
- [10] JANG B N, WILKIE C A. A TGA/FTIR and Mass Spectral Study on the Thermal Degradation of Bisphenol a Polycarbonate[J]. Polymer Degradation & Stability, 2004, 86(6): 419—430.
- [11] FENG J, HAO J, DU J, et al. Using TGA/FTIR TGA/MS and Cone Calorimetry to Understand Thermal Degradation and Flame Retardancy Mechanism of Polycarbonate Filled with Solid Bisphenol a Bis(Diphenyl Phosphate) and Montmorillonite[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(4): 605—614.
- [12] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data[J]. Nature, 1964, 201(4): 68—69.
- [13] 胡荣祖, 史启桢. 热分析动力学[M]. 北京: 北京出版社, 2001.  
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal Analysis Kinetics[M]. Beijing: Beijing Publishing House, 2001.
- [14] 孔玲佩. 老化对食品级聚碳酸酯结构与性能的影响研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2015.  
KONG Ling-pei. Study on Structure and Properties of Aging Polycarbonate as Food Packaging Materials[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2015.
- [15] 李超芹, 李伟, 刘光烨. 聚碳酸酯在沸水中的老化研究[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(1): 60—63.  
LI Chao-qin, LI Wei, LIU Guang-ye. Research of Polycarbonate Aging in Boiling Water[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(1): 60—63.