

刘欣萍, 陈庆华, 游瑞云, 等. 2009 PE/CaO 薄膜的光热降解行为[J]. 环境科学学报, 29(9): 1932-1938

Liu X P, Chen Q H, You R Y, *et al*. 2009 Thermal and photo-degradability of PE/CaO films[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(9): 1932-1938

PE/CaO 薄膜的光热降解行为

刘欣萍, 陈庆华*, 游瑞云, 肖荔人, 黄宝銓, 许兢

福建师范大学环境科学与工程研究中心, 福州 350007

收稿日期: 2008-08-06 修回日期: 2008-11-17 录用日期: 2009-03-20

摘要: 采用热重法 (TG) 和人工加速老化法分别模拟聚乙烯/氧化钙 (PE/CaO) 薄膜的焚烧和光照过程, 研究了 PE/CaO 薄膜的光热降解行为. 研究表明, 采用 Kissinger 和 Ozawa 法对添加不同含量 CaO 的 PE 薄膜的热降解过程进行计算, 得到 PE/CaO 薄膜的动力学参数, 2 种方法求出的表观活化能基本吻合. 采用 Crane 方程计算出 PE 和 PE/CaO 薄膜热降解的反应级数, 结果显示均为一级反应. 对添加 10%、20%、25% CaO 的 PE 薄膜的热降解过程采用 Kissinger 法计算, 其表观活化能分别为 220.4、197.6、217.8 kJ mol⁻¹, 均比纯 PE 薄膜的表观活化能 224.0 kJ mol⁻¹ 低, 其热降解性能更好. 添加 CaO 的 PE 薄膜在光照下, 产生氢过氧化物和自由基, 主要发生 Norrish II 型断裂反应, 增加了自由基的生成, 加快了降解速度.

关键词: 聚乙烯/氧化钙薄膜; 热降解; 光降解; 活化能

文章编号: 0253-2468(2009)09-1932-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

Thermal and photo-degradability of PE/CaO films

LIU Xinp ing, CHEN Qinghua*, YOU Ruiyun, XIAO Liren, HUANG Baoquan, XU Jing

Center of Environmental Science and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350007

Received 6 August 2008; received in revised form 17 November 2008; accepted 20 March 2009

Abstract The thermal and photo-degradability of PE/CaO films were investigated by thermogravimetric analysis (TG) and artificial accelerated aging tests to simulate incineration and solar irradiation, respectively. The kinetic parameters of PE films with various CaO contents were calculated both by the Kissinger and the Ozawa methods. The results show that the apparent activation energies calculated from the two methods are comparable. According to the Crane equation, the thermal degradation of PE or PE/CaO film has been found to follow first-order reaction kinetics. The apparent activation energies (by Kissinger equation) of PE/CaO films with CaO contents of 10%, 20% and 25% are 220.4, 197.6 and 217.8 kJ mol⁻¹, respectively. The values are lower than that of PE film (224.0 kJ mol⁻¹), suggesting that the thermal-degradability of PE/CaO film is better than that of pure PE film. It is clear that hydroperoxides and free radicals are formed when PE/CaO film is exposed to UV radiation. The free radicals lead to Norrish type II chain-breaking reactions primarily. The chain scission process produces more free radicals, which result in acceleration of the degradation.

Keywords PE/CaO film; thermal-degradation; photo-degradation; activation energy

1 引言 (Introduction)

自 20 世纪末以来, 为了解决聚乙烯 (PE) 因在环境中的难降解性所带来的“白色污染”问题, 各种可降解塑料袋, 如光降解塑料 (Kondrashkina *et al*, 1982)、生物降解塑料 (Wollerdorfer *et al*, 1998) 等的研制使用应运而生, 但这些可降解塑料都因增加了 PE 的生产成本而难以大量推广使用. 2008 年 6 月 1 日我国开始强制推行“限塑令”, PE 薄膜的使

用受到进一步的限制. 近年来无机粉体改性 PE 的使用因其具有经济性、功能性、环境友好性等特点而不断扩大. 无机粉体来源于自然, 又可以回归于自然, 是可再生资源, 环境协调性良好, 与合成树脂相比价格相对便宜. 于建 (1999) 开发了偶联和助偶联技术, 采用各种结构的无机粉体进行复配, 使无机粉体改性塑料的力学性能大幅度提高. 黄锐等 (2003) 运用“纳米粒子沙袋效应”研制了纳米碳酸钙母料, 促进了纳米碳酸钙在 PE 中的大量使用. 陈

基金项目: 国家科技支撑计划 (No 2006BAE03B06); 福建省教育厅项目 (No 2008F5016)

Supported by the National Key Technologies R&D Program of China (No 2006BAE03B06) and the Project of Education Department of Fujian Province (No 2008F5016)

作者简介: 刘欣萍 (1972-), 女, 讲师, E-mail: kpwkm@hotmail.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: cqhua@pub5.fz.fj.cn

Biography: LIU Xinp ing (1972-), female lecturer, E-mail: lxpwm@hotmail.com; * Corresponding author, E-mail: cqhua@pub5.fz.fj.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

庆华等(2001)将碳酸钙、氧化钙(CaO)填充入PE薄膜,发现其具有一定的可降解性能;但对于PE/CaO薄膜在焚烧或光照过程中的反应动力学和降解机理研究甚少.本研究中主要采用热重法和人工加速老化法模拟焚烧或光照环境,针对PE/CaO薄膜的光热降解行为进行研究,旨在进一步探讨PE/CaO薄膜在光和热作用下的降解参数,为可降解PE薄膜研究提供一定的理论依据.

2 材料和方法(Materials and methods)

2.1 实验材料

PE树脂由质量比为3:7的线性低密度聚乙烯(LLDPE)(MFR = 0.1 g·min⁻¹)和高密度聚乙烯(HDPE)(MFR = 0.005 g·min⁻¹)混合而成;CaO(1250目);工业级的十八醇.

2.2 薄膜的制备

称取一定质量CaO于高速捏合机(5 L,南京日升塑机厂)内,在110~120℃下搅拌烘干,加入1%的十八醇,进行偶联包覆8~10 min,然后加入5%高分子蜡,高速搅拌1~2 min后再加入一定量PE树脂,混合均匀后出料.混料经双螺杆挤出机(直径20 mm,南京智诚塑胶设备有限公司)挤出造粒,得到粒料.粒料经单螺杆吹塑机组(HAAKE PolyLab OS RheoDriver,德国HAAKE公司)吹塑制膜.制备薄膜力学性能如表1.从表1可以看出,添加CaO后PE膜的力学性能虽然有所下降,但仍能达到GB/T4456国标,说明CaO通过十八醇包覆改性处理填充到PE中后,薄膜仍能满足一定的性能指标要求.

表1 不同CaO含量的PE薄膜的力学性能

Table 1 The mechanical properties of PE film with different contents of CaO

CaO含量	拉伸强度/MPa		断裂伸长率	
	横向	纵向	横向	纵向
0%	26	25	500%	600%
10%	19	20	380%	509%
20%	15	20	250%	248%
25%	15	17	210%	198%
GB/T4456	≥10	≥10	≥130%	≥130%

2.3 人工加速老化实验

采用自制的高压汞灯人工加速老化实验箱(功率450 W × 4个)进行人工加速光降解实验.薄膜与灯距离40 cm,箱内温度为(65 ± 5)℃.定时取样,进行红外、扫描电镜、粘均分子量测定.

2.4 薄膜性能测试与表征

采用傅立叶红外光谱仪(AVATAR 360,美国Thermo Nicolet公司),用薄膜法直接对样品进行红外扫描测试.各薄膜样品表面经喷金处理后用电子显微镜(KYKY-1000B,中国科学仪器厂)进行表面形态观察.使用TG-R联用仪(TGA/SDTA 851,美国Nicolet公司)对样品的热性能进行表征,氮气气氛保护下,样品分别以5℃·min⁻¹、10℃·min⁻¹、15℃·min⁻¹、20℃·min⁻¹的升温速率从50℃升至800℃,记录TG曲线.按GB1841-80方法测定PE薄膜的特性粘数[η](mL·g⁻¹),十氢萘作溶剂,温度为135℃,按公式(1)计算相对粘均分子量M_η.

$$[\eta] = 46 \times 10^{-3} \times M_{\eta}^{0.73} \quad (1)$$

2.5 计算

采用热重分析研究热降解动力学,可以得到降解过程中的一些重要动力学参数,如活化能(E)、反应级数(n)等.其数据处理方法主要有Kissinger多条微分曲线法、Ozawa转化率法等.Kissinger法是一种研究热分解行为的微分方法(Kissinger, 1957; 陈镜泓等, 1985; 丁超等, 2006),由多条微分曲线的峰值温度和升温速率的关系求解表观活化能,满足下列方程:

$$\ln \left[\frac{\beta}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AB}{E} \right] + \ln [n(1 - \alpha_m)]^{n-1} - \frac{E}{RT_m} \quad (2)$$

式中,β为升温速率(℃·min⁻¹),T_m为最大反应速率对应的温度(K),α_m为最大转化率,R为热力学常数(J·mol⁻¹·K⁻¹),n为反应级数.以ln(β/T_m²)对1/T_m作图,由斜率即可求得活化能E(kJ·mol⁻¹).

Ozawa法(Takeo Ozawa, 1992; 林景雪, 1998; 黄年华等, 2007)是一种积分法,可以避免反应机理函数的选择直接求出活化能,满足下列方程:

$$\lg \beta = -0.4567 \frac{E}{RT} + C \quad (3)$$

式(3)表示转化率一定时,lgβ对1/T成直线,由直线的斜率可以求出E.

利用Crane公式(王斋民等, 2006)可以求取反应级数n,其方程为:

$$\frac{d(\ln \beta)}{d \left(\frac{1}{T_m} \right)} = \frac{E}{nR} - 2T_m \quad (4)$$

式中,T_m为最大反应速率对应的温度(K),当 $-\frac{E}{nR} \geq -2T_m$ 时,式(4)右边为一常数,从而lnβ对1/T_m成直线关系,直线的斜率为 $-\frac{E}{nR}$,结合Kissinger

法求出的 E 值即可得反应级数 n .

文中回归分析采用 Origin 7.0 软件进行.

3 结果 (Results)

3.1 PE 薄膜的热重分析

PE 薄膜在不同升温速率下的热重曲线如图 1 所示. 随着升温速率增加, PE 体系的热降解曲线向高温移动. 这是由于升温速率越快, 温度滞后越大, 开始分解温度及终止分解温度越高, 分解温度区间也越宽.

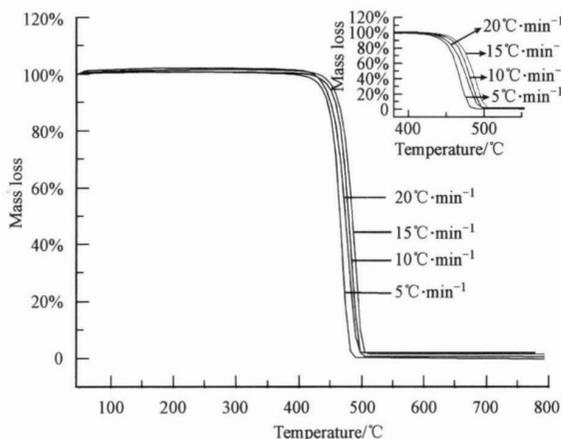


图 1 不同升温速率下 PE 的 TG 曲线

Fig 1 The TG curves of PE at different heating rates

对图 1 中各热重曲线取温度的一阶导数, 得到各升温速率下的 DTG 曲线, DTG 曲线中的峰谷温度即为该升温速率下的最大反应速率对应的温度 T_m (Pacheco *et al*, 2005; 沈伯雄, 2004), 所求得的结果列于表 2 中.

表 2 PE 薄膜在不同升温速率下的最快分解温度

Table 2 The maximum temperatures of thermal decomposition of PE at different heating rates

升温速率 $\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	T_m / K
5	738.8
10	753.1
15	762.0
20	765.4

采用 Kissinger 方程 (2) 计算, 以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $1/T_m$ 作图, 得到图 2 对图 2 进行线性回归分析, 得直线的斜率为 -26.944 可求得 PE 的表观活化能为 $224.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 其回归直线的 R^2 为 0.9916 说明采用 Kissinger 方程可以较好地描述 PE 薄膜的热降解动力学参数.

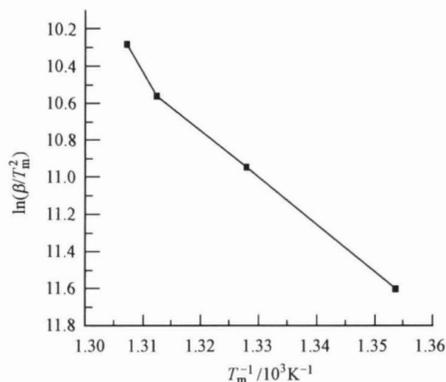


图 2 薄膜热降解 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 关系曲线

Fig 2 The curve of $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$

采用 Ozawa 方程 (3) 在一定转化率下以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图, 由直线的斜率可求出 PE 薄膜的表观活化能, 结果如表 3 所示.

表 3 不同转化率下 PE 薄膜的活化能

Table 3 The activation energy of PE at different conversion rates

转化率	斜率	R^2	$E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
5%	-13291	0.9973	241.8
10%	-13810	0.9889	251.3
20%	-13713	0.9889	249.5
30%	-13462	0.9947	244.9
40%	-13380	0.9950	243.5
50%	-13191	0.9932	240.0
60%	-13297	0.9969	241.9
70%	-12983	0.9911	236.2
80%	-12584	0.9907	228.9
90%	-13625	0.9820	247.9

由表 3 可进一步得出, 纯 PE 的平均表观活化能为 $242.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 不同转化率下, 采用 Ozawa 方程 (3) 计算其回归直线的 R^2 均较好, 说明采用 Ozawa 方程也可以较好地描述 PE 薄膜的热降解动力学参数; 且由 Ozawa 方程和 Kissinger 方程计算的 PE 表观活化能基本吻合, 说明无论采用积分法还是微分法都可以得到 PE 的动力学参数.

3.2 PE/CaO 薄膜的热重分析

不同 CaO 含量的 PE 薄膜在不同升温速率下的热重曲线如图 3 所示. 同理, 采用 Kissinger 和 Ozawa 法对添加不同含量 CaO 的 PE 薄膜的热降解过程进行计算, 可以得到 PE/CaO 薄膜的动力学参数, 结果如表 4 所示. 从表中可以看出, 2 种方法求出的表观活化能基本吻合. 采用 Crane 方程 (4) 计算出 PE 和 PE/CaO 薄膜热降解的反应级数 n , 结果均

显示该反应为一级反应. 由 Kissinger 方程计算可知, PE 薄膜的表观活化能为 $224.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 添加 10%、20%、25% CaO 后 PE 薄膜的表观活化能分别为 220.4 、 197.6 、 $217.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 添加了 CaO 粉体后 PE 薄膜的表观活化能均有所降低, 说明 PE/CaO 薄膜更容易热降解. 添加 25% CaO 的 PE 薄膜的活化能比添加 20% 的活化能高, 可能是 CaO 量增大后, 在 PE 中团聚成大粒子, 而 CaO 自身是很难加热分解的, 所以活化能反而有所升高.

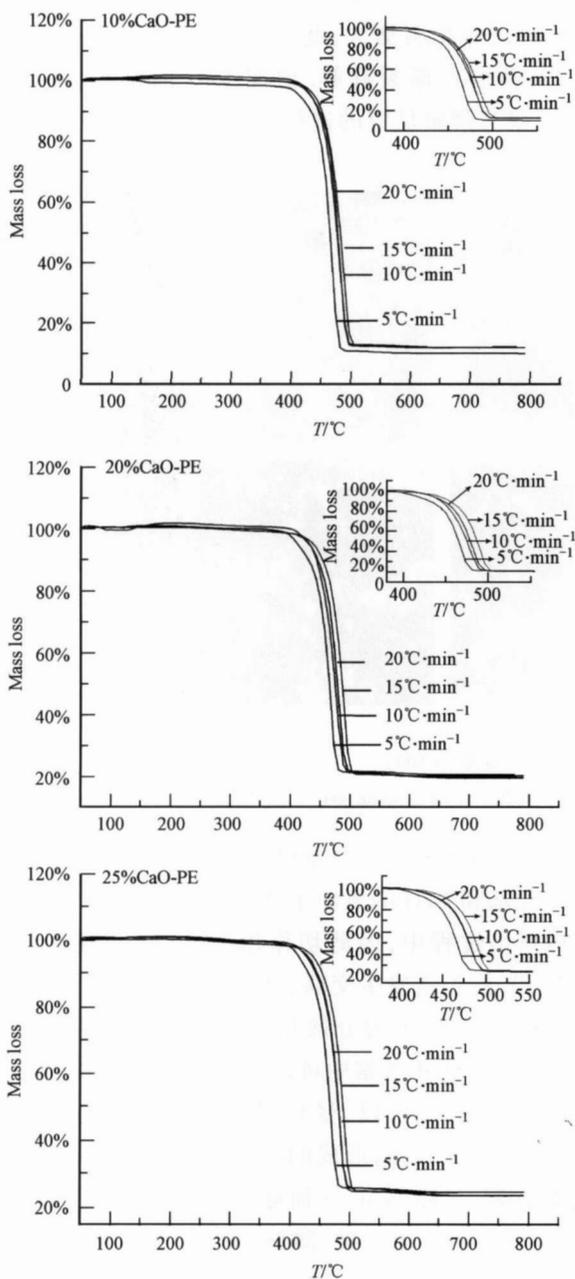


图 3 不同含量 CaO 的 PE 薄膜在不同升温速率下的 TG 曲线

Fig. 3 The TG curve of PE with different CaO contents at different

表 4 PE/CaO 薄膜的动力学参数

Table 4 The kinetic parameters of PE/CaO

CaO 含量	E (Kissinger 法) / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	E (Ozawa 法) / $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	反应级数 n
10%	220.4	231.4	0.938
20%	197.6	215.9	0.947
25%	217.8	223.9	0.941
0	224.0	242.6	0.946

3.3 薄膜光照前后的表征

PE 薄膜填埋时受到光照的影响可以采用人工加速老化实验进行模拟 (林宜超, 1997). 将 PE 及 PE/CaO 薄膜经高压汞灯光照不同时间后进行红外分析 (见图 4)、测定相对粘均分子量 (见表 5) 和扫描电镜观察 (见图 5).

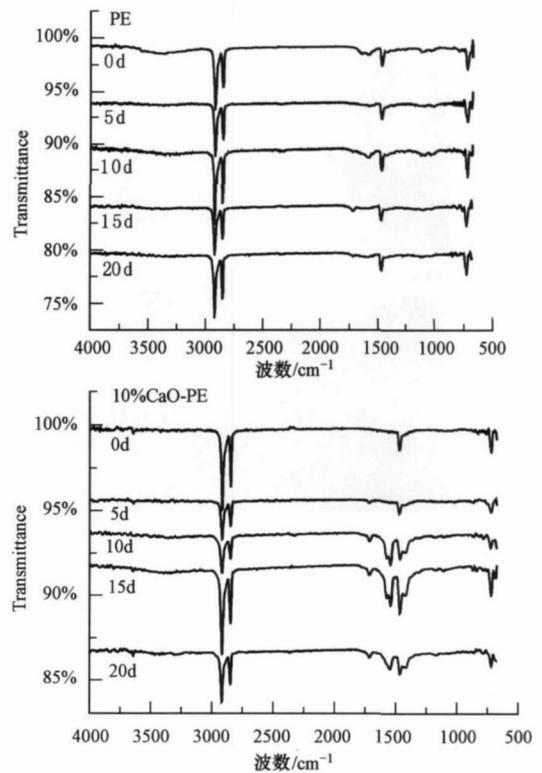


图 4 不同光照时间后 PE 和添加 10% CaO 的 PE 薄膜的 FTIR 图

Fig. 4 FTIR spectra of PE and PE/CaO at different times during the lamp aging test

从图 4 中可以看出, PE 及 PE/CaO 薄膜均出现 PE 的特征吸收峰, 2926 cm^{-1} 、 2853 cm^{-1} 处为亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动吸收峰, 1468 cm^{-1} 处为 C-H 的面内弯曲振动吸收峰, 720 cm^{-1} 处为长碳链 ($-\text{CH}_2-$) $_n$, $n > 4$ 时的 C-H 的面外变形振动吸收峰 (谢晶曦等, 2001). PE/CaO 薄膜除出现以上吸收

峰外,在 3600 cm^{-1} 处出现微弱的一OH伸缩振动峰,此为偶联剂十八醇的羟基吸收峰. PE/CaO 薄膜经过高压汞灯光照 5 d后,在 1720 cm^{-1} 处出现了 C=O伸缩振动吸收峰;随着光照时间的延长,此吸收峰逐渐增强. 10d后在 1583 cm^{-1} 处出现 C=C

表 5 光照前后薄膜的粘均分子量

Table 5 The viscosity-average molecular weight of films in the lamp aging test

光照时间 /d	PE薄膜 M_{η}	含 10% CaO 的 PE 薄膜 M_{η}
0	9.65×10^4	9.32×10^4
5	9.49×10^4	8.25×10^4
10	9.26×10^4	7.66×10^4
15	8.57×10^4	7.03×10^4
20	8.21×10^4	6.95×10^4

吸收峰. 而 PE薄膜经过光照后,吸收峰变化不大.

表 5为光照前后薄膜的粘均分子量的变化. 从表中可以看出, PE薄膜光照前后相对分子量下降不大,添加 10% CaO 的 PE薄膜经光照后相对分子量有所下降.

图 5为 PE和 PE/CaO薄膜光照 0d 10d和 20d后的扫描电镜图. 从图中可以看出,光照前后 PE薄膜表面变化不大. 而 PE/CaO薄膜光照前, CaO 是以粒子状态均匀分布在薄膜中;光照 10d后,表面出现细小的孔洞,此为 CaO 粒子脱落后留下的孔洞;20d后薄膜表面孔洞加大,此为 CaO 粒子脱落后,加快了 PE薄膜的断裂降解. 说明 CaO 的存在,促进了 PE薄膜光降解反应的进行.

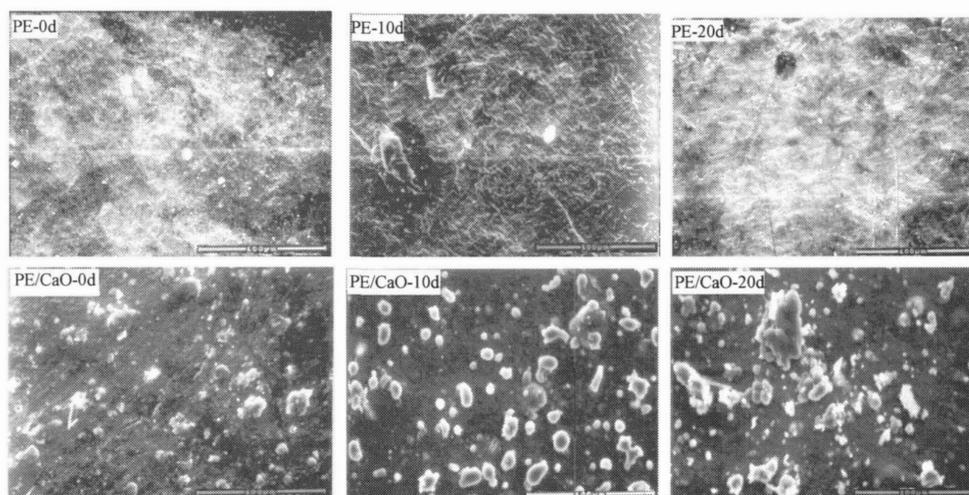


图 5 光照 0d 10d和 20d薄膜的扫描电镜图($\times 500$)

Fig. 5 SEM photographs of films after 0d, 10d, 20d by lamp aging test

4 讨论 (Discussion)

根据结构特征, PE的热降解属于无规则裂解机理,即分子链随机地发生异裂或均裂. 热降解与化学键的断裂或生成有关. 有机物的分子是由通过共价键联结在一起的原子组成的,各键的离解能不同,大多数聚合物都含有“弱键”,在热的环境下,当吸收足够的能量超过“弱键”的离解能时聚合物开始降解,热降解反应的活化能直接反映了热降解反应的难易程度.

PE是线型高分子长链聚合物,用 Kissinger法计算其受热发生降解所需要活化能为 224 kJ mol^{-1} . 降解主要发生在 C—C主链上,所需的活化能较高. 而 PE/CaO薄膜制备中,首先在高搅共混

时用十八醇偶联剂对 CaO粉体进行表面改性,十八醇的羟基和 CaO的氧原子之间形成一定的氢键;在熔融挤出过程中,因剪切作用,十八醇的烷基链一端和 PE的长链发生交联,从而起到偶联作用,形成一个以 CaO粒子为分散相, PE为连续相的支化长链结构,在 SEM观察中可以明显看到 CaO以粒子态分散在薄膜里. 所以,受热时先是十八醇的羟基和 CaO的氧原子之间形成的氢键发生断裂,需要的活化能是 25.9 kJ mol^{-1} (何曼君等, 2004);然后再是 PE中的长链发生断裂,降解为低分子量的聚合物,对于添加 20% CaO 的 PE薄膜,用 Kissinger法计算所需活化能为 197.6 kJ mol^{-1} . 反应历程可模拟为图 6相比较, PE/CaO薄膜发生热降解所需的活化能较低,更容易热降解,所以在焚烧处理中, PE/CaO

薄膜更容易着火焚烧,着火所需的能源更低.

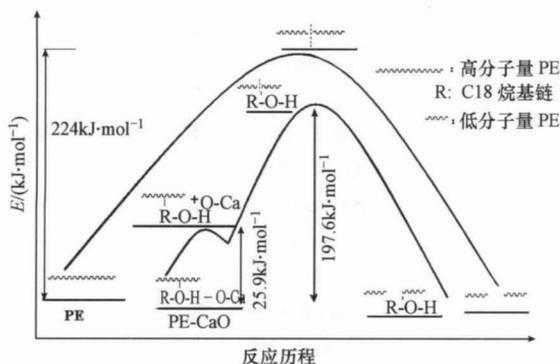
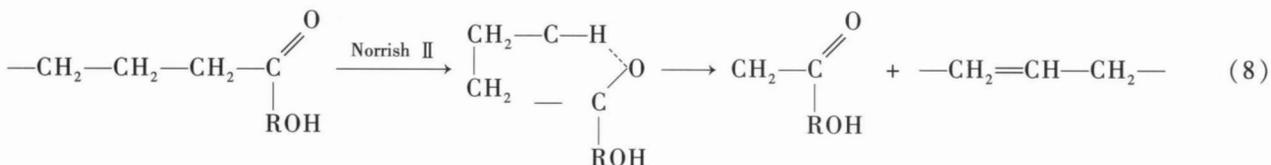
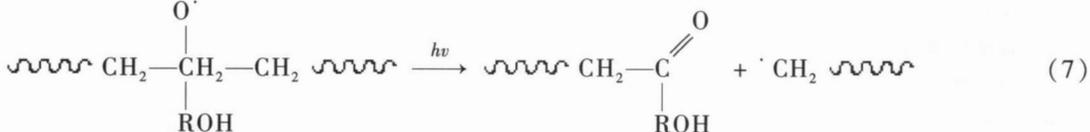
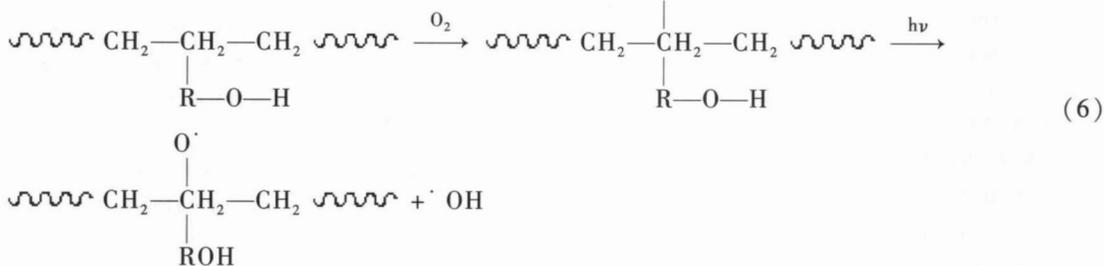
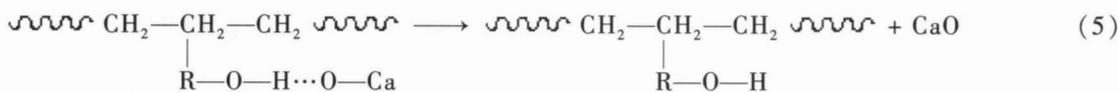


图 6 PE和 PE/CaO薄膜的反应历程活化能图

Fig 6 The activation energy and reaction mechanism of PE and PE/CaO decomposition

纯 PE薄膜在光照前后,红外谱图分析、扫描电镜观察均没有明显变化,说明 PE的光稳定性很好.

这是因为 PE 属于高分子长链脂肪烃,结构对称且无极性基团存在,其中的氢也较不活泼,故 PE在自然环境中很难降解.而 PE/CaO 薄膜光照前后,红外谱图上出现新的吸收峰,电镜图中也发生明显变化,其降解机理可能如下: ①CaO 以氢键形式通过十八醇链接在 PE 主链上,形成一定的支链;光照受热后,氢键很容易断裂, CaO 从中脱离出来(式 (5)),电镜中观察到薄膜表面出现裂缝或孔洞. ②PE 分子链上因十八醇形成一定的支链结构,分子链上交替出现叔碳原子;而叔碳上的氢容易发生氧化反应,光照下产生氢过氧化物和自由基(式 (6)). ③氢过氧化物在光照下形成羰基,从红外谱图上可知,光照后出现了羰基 C=O 和 C=C 的吸收峰,说明进一步发生 Norrish II 型断裂反应(张兴英, 2000),使得 PE 分子量降低,相对粘均分子量的测定结果也表明光照后相对分子量有所下降(式 (7)、(8)).



电镜中观察到薄膜表面出现裂缝或孔洞,说明 CaO 粒子从薄膜中脱落,一方面扩大了薄膜与空气接触的面积,增加气体的透过率,提高了薄膜材料中 O₂ 的浓度,增加了自由基生成的几率,可以进一步使 PE 主链断裂,加快降解速度;另一方面,可为细菌、微生物的附着和入侵提供了通道,从而加剧 PE 薄膜的降解.说明加入 CaO,可以促进 PE 光降解反应的进行.

5 结论 (Conclusions)

1) 对添加 10%、20%、25% CaO 的 PE 薄膜的热降解过程采用 Kissinger 法进行计算,表观活化能分别为 220.4、197.6、217.8 kJ·mol⁻¹;采用 Ozawa 法计算得表观活化能分别为 231.4、215.9、223.9 kJ·mol⁻¹,2 种方法求出的表观活化能基本吻合. PE 和 PE/CaO 薄膜的热降解均为一级反应.

2) 采用 Kissinger 法计算 PE 薄膜的表观活化能为 $224.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 添加 10%、20%、25% CaO 后 PE 薄膜的表观活化能分别为 220.4、197.6、217.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 添加了 CaO 粉体后的 PE 薄膜表观活化能均比纯 PE 的表观活化能有所降低, 说明 PE/CaO 薄膜更容易热降解。

3) PE/CaO 薄膜在光照下发生 Norrish II 型断裂反应, 使得 PE 相对分子量降低; CaO 粒子易从薄膜中脱落, 增加了薄膜与空气接触的面积, 使 PE 进一步降解。

责任作者简介: 陈庆华 (1964—), 男, 教授. 主要从事环境友好材料的开发和研制. E-mail: cqhua@pub5.fz.fj.cn

参考文献 (References):

- 陈镜泓, 李传儒. 1985 热分析及其应用 [M]. 北京: 科学出版社, 120—135
- Chen JH, Li CR. 1985. Thermal Analysis and Its Application [M]. Beijing Science Press 120—135 (in Chinese)
- 陈庆华, 张江山, 钱庆荣, 等. 2001 新型聚乙烯包装材料的可环境消纳性能研究 [J]. 环境科学学报, 21(6): 774—776
- Chen QH, Zhang JS, Qian QR, *et al*. 2001. Study on environmental degradability of novel PE packing material [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 21(6): 774—776 (in Chinese)
- 丁超, 何慧, 薛峰, 等. 2006 增容剂对聚丙烯/粘土纳米复合材料热分解动力学的影响 [J]. 高分子学报, (3): 377—381
- Ding C, He H, Xue F, *et al*. 2006. Influence of compatibilizer on the kinetics of thermal decomposition of polypropylene/clay nanocomposites [J]. Acta Polymerica Sinica (3): 377—381 (in Chinese)
- 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 2004 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 36—38
- He M J, Chen W X, Dong X X. 2004. Polymer Physics [M]. Shanghai Fudan University Press 36—38 (in Chinese)
- 黄年华, 张强, 李治华, 等. 2007 新型侧基含磷共聚酯的阻燃和热降解动力学 [J]. 高等学校化学学报, 28(11): 2219—2224
- Huang N H, Zhang Q, Li Z H, *et al*. 2007. Flame retardant and thermal degradation kinetics of novel copolyester containing phosphorus linked pendant groups [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 28(11): 2219—2224 (in Chinese)
- 黄锐, 张玲, 王旭, 等. 2003 聚合物/弹性体/无机粒子三元复合体系的逾渗规律 [J]. 塑料, 32(4): 1—6
- Huang R, Zhang L, Wang X, *et al*. 2003. Percolation rules of ternary polymer/elastomer/inorganic filler composites [J]. Plastics 32(4): 1—6 (in Chinese)
- 林景雪. 1998 酚醛树脂热降解动力学研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 5—9
- Lin JX. 1998. Study on the kinetics of thermal degradation of phenolics [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 5—9 (in Chinese)
- 林宜超. 1997 含羧酸共生稀土光敏剂的低密度聚乙烯膜紫外光氧化降解 [J]. 高分子学报, (2): 230—235
- Lin Y C. 1997. Ultraviolet photooxidative degradation of LDPE film containing intergrowth rare earth carboxylate photosensitizer [J]. Acta Polymerica Sinica (2): 230—235 (in Chinese)
- Padeco J, Emerson G, Antonio O S. 2005. Thermogravimetric kinetics of polypropylene degradation on ZSM-12 and ZSM-5 catalysts [J]. Catalysis Today, 107: 507—512
- Kondrashkina N, Zelenkova T N, Borodulina M Z, *et al*. 1982. Sensitized photodegradation of polyethylene films for agriculture [J]. Plast Massy, (6): 11—12
- Kissinger H E. 1957. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 29(11): 1702—1707
- Ozawa T. 1992. Estimation of activation energy by isoconversion [J]. Thermochim Acta (203): 159—165
- 沈伯雄. 2004 可燃生活垃圾焚烧动力学参数的热重分析 [J]. 农业环境科学学报, 23(5): 1014—1016
- Shen B X. 2004. Thermogravimetric analysis for combustible materials from municipal solid waste [J]. Journal of Agro-Environment Science, 23(5): 1014—1016 (in Chinese)
- 王斋民, 皮丕辉, 文秀芳, 等. 2006 N-苯基马来酰亚胺、苯乙烯和马来酸酐三元共聚及热分解动力学 [J]. 华南理工大学学报, 34(8): 32—36
- Wang Z M, Pi P H, Wen X F, *et al*. Ternary polymerization and thermal degradation kinetics of N-Phenylmaleimide-Styrene-maleic anhydride [J]. Journal of South China University of Technology, 34(8): 32—36 (in Chinese)
- Wollerdorfer M, Bader H. 1998. Influence of natural fibers on the mechanical properties of biodegradable polymers [J]. Industrial Crops and Products (8): 105—112
- 谢晶曦, 常俊标, 王绪明. 2001 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 107—117
- Xie J X, Chang J B, Wang X M. 2001. Application of infrared spectrometry in organic chemistry and medicinal chemistry [M]. Beijing Science Press 107—117 (in Chinese)
- 于建. 1999 聚烯烃/碳酸钙复合技术 [J]. 化工科技市场, (10): 3—7
- Yu J. 1999. Polyolefine/CaCO₃-composite technique [J]. Chemical Technology Market (10): 3—7 (in Chinese)
- 张兴英. 2000 高分子化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 284—290
- Zhang X Y. 2000. Polymer Chemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 284—290 (in Chinese)