

新型含磷阻燃剂阻燃 PET 热稳定性研究

王忠卫¹, 刘炳艳¹, 田秀娟¹, 李 艳²

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590; 2. 青岛职业技术学院, 山东 青岛 266590)

摘 要:以 2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚(DPO-HQ)和苯基磷酸二氯酯(MPCP)为原料,合成新型磷系阻燃剂聚苯氧基膦酸(2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚)酯(PDPMP),FTIR、¹H-NMR、³¹P-NMR 表征确定了该化合物的分子结构。然后以 PDPMP 为阻燃剂制备了阻燃 PET(FR-PET),极限氧指数(LOI)法考察其阻燃性能;动态热重分析(TGA)研究 PET 及 FR-PET 的热稳定性,选取 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)和 Starink 两种动力学方法研究其热降解动力学。结果发现:含磷阻燃剂的加入提高了 PET 的阻燃性能;初始降解温度提前,FR-PET 的活化能低于纯 PET;但后期降解阶段活化能增幅明显高于纯 PET 样品,阻燃剂先于 PET 分解,生成耐热性较好的炭层,提高了聚酯的热稳定性。

关键词:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET);磷系阻燃剂;极限氧指数;热稳定性;热降解动力学

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2016)02-0086-08

Thermal Stability of Novel Phosphorus-Containing Flame Retardant PET

WANG Zhongwei¹, LIU Bingyan¹, TIAN Xiujian¹, LI Yan²

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. Qingdao Technical College, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: A Novel phosphorus-containing flame retardant, polystyrene oxygen phosphonic acid (2-(diphenyl acid)-1, 4-benzodiazepines) ester (PDPMP), was synthesized by using 2-(diphenyl acid)-1, 4-benzodiazepines (DPO-HQ) and phenyl phosphate dichloride ester (MPCP) as raw materials. The molecular structure of the flame retardant was characterized by FTIR, ¹H-NMR and ³¹P-NMR. After that, the flame retardant PET (FR-PET) was prepared with PDPMP. The flame resistance and thermal stabilities of PET and FR-PET were studied by limit oxygen index (LOI) and dynamic thermogravimetric analysis (TGA) respectively. Meanwhile, two kinetic methods, Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Starink, were utilized to study their thermal degradation kinetics. The results show that the flame resistance of PET is improved by the addition of PDPMP and that the activation energy of FR-PET is lower than that of pure PET with the earlier coming of the initial degradation temperature, but is higher in the later degradation stage, which means that the flame retardant is decomposed prior to PET to generate the carbon layer with good heat resistance and improves the thermal stability of the polyester.

Key words: PET; phosphorus-containing flame retardants; limit oxygen index; thermal stability; kinetics of thermal degradation

聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)具有优良的综合性能,目前已广泛应用于合成纤维、工程塑料、电器绝缘材料、薄膜和胶片等领域^[1],然而 PET 材料与大多数高分子材料一样,具有致命的弱点——易燃性^[2],其极限氧指数为 20~22 左右,因此 PET 的阻燃问题是人们在使用过程中需要解决的

收稿日期:2015-10-24

基金项目:青岛开发区科技计划项目(2013-1-74)

作者简介:王忠卫(1973—),男,山东烟台人,教授,博士,主要从事无卤阻燃高分子材料改性研究.

E-mail:wangzhongwei@fusilinchem.com

首要问题。PET 的阻燃方法主要分为添加型阻燃和反应型阻燃两大类,其中添加型阻燃是常用的阻燃方法,特点是制备工艺简单,阻燃剂品种多,阻燃效果好^[3]。在添加型阻燃剂中,磷系阻燃剂是主要阻燃剂种类,根据结构和组成的不同,磷系阻燃剂又可以分为有机磷系阻燃剂和无机磷系阻燃剂^[4]。有机磷系阻燃剂是磷系阻燃剂研究的热点,因其阻燃性能优异、无毒、无卤、低烟和无甲醛等优点,符合当今阻燃剂环保绿色发展的趋势^[5-6]。

本研究合成了有机磷阻燃剂聚苯氧基膦酸(2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚)酯(polystyrene oxygen phosphonic acid (2-(diphenyl acid)-1,4-benzodiazepines) ester, PDPMP),并将其与 PET 组成复配阻燃剂体系阻燃 PET(fire resistance, FR-PET),研究了其阻燃性能。利用热重分析(thermogravimetric analysis, TGA)和微分热重法(derivative thermogravimetry, DTG)曲线,采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO)和 Starink 两种动力学方法,对 FR-PET 的热降解过程进行研究,并对其热稳定性能进行深入分析。

1 实验部分

1.1 原材料与仪器设备

2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚(2-(diphenyl acid)-1,4-benzodiazepines, DPO-HQ),实验室自制;苯基磷酸二氯酯(monophenyl dichlorophosphate, MPCP),含量 $\geq 99.0\%$,由青岛富斯林化工科技有限公司提供;1,2-二氯乙烷,石油醚,氯化钙,含量 $\geq 99.0\%$,由天津广成化学试剂有限公司提供;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),特性粘度: $0.64 \pm 0.01 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,熔点: $\geq 260^\circ\text{C}$,佛塑科技有限公司生产。

双螺杆挤出机(ZSK25),上海科倍隆机械设备系统有限公司;注塑机(HFF120X2),宁波海天集团股份有限公司;极限氧指数试剂(HC22),南京江宁分析仪器厂,依据 ASTM D-2863 标准测定;傅里叶红外光谱仪(NICOLET 380),美国 Thermo 公司,KBr 压片,测试范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$,分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数为 32;核磁氢谱(Agilent 400-MR)美国 Agilent 公司,以 DMSO-D6 为溶剂,内标为四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS);热重分析(TGA/DSC1),瑞士 METTLER TOLEDO 公司,氮气气氛,气体流速为 50 mL/min ,升温速率分别为 $10, 20, 30, 50 \text{ }^\circ\text{C/min}$,升温范围从 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。实验前校正天平,用标准样品(In, Zn, Al)校正炉温。

1.2 阻燃剂 PDPMP 的合成过程

将定量的苯基磷酸二氯酯(MPCP)、2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚(DPO-HQ)和无水氯化钙(作为催化剂)加入 250 mL 带有搅拌器、温度计和气体排出装置的三口烧瓶中,氮气保护状态下,加热并搅拌至瓶内反应物完全呈液态,温度控制在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$,反应一段时间,直到体系变粘稠出现爬杆现象,将温度升至 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 继续反应,后期抽真空 30 min 以除去体系中残留 HCl 气体,冷却后即得产物粗品。最后用溶剂 1,2 二氯乙烷溶解,石油醚沉淀剂沉淀,得到纯化的 PDPMP 产品,其合成反应见图 1。

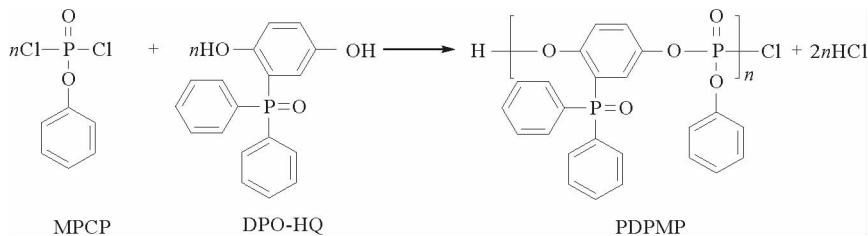


图 1 聚膦酸酯 PDPMP 的合成过程

Fig. 1 Synthesis of poly(phosphonate ester)s (PDPMP)

1.3 FR-PET 样品制备

将阻燃剂聚苯氧基膦酸(2-(二苯基膦酰)-1,4-苯二酚)酯(PDPMP)与 PET 在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h,按一定的比例进行预混合(各成分见表 1),然后加入双螺杆挤出机中共混挤出,冷却,切粒,干燥($120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h)。制备过程见图 2。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 PDPMP 的表征

图 3 为 PDPMP 的红外光谱图,其主要吸收谱带及对应的结构为:3 058 cm^{-1} (Ar-H); 1 614, 1 591, 770~690 cm^{-1} (苯环骨架吸收); 1302 cm^{-1} (P=O); 1 179, 1 070, 964 cm^{-1} (P-O-C(Ar)); 1 473 cm^{-1} (P-Ar)^[7-8]。此外, 3 146 cm^{-1} 处 DPO-HQ 中的一 OH 伸缩振动峰基本消失,进一步说明缩聚反应进行得较彻底, PDPMP 聚合度较大。

图 4 为 PDPMP 的¹H 和³¹P 核磁共振波谱图。氢谱中只有苯环上质子的吸收峰($\delta=6.5\sim 8$), $\delta=9.73$ 和 $\delta=9.06$ 处的原料 DPO-HQ 上一 OH 的质子吸收峰消失^[9];核磁共振磷谱(³¹P-NMR)中只出现两个吸收峰, $\delta=25.13$ 和 $\delta=-19.32$, 分别对应于 PDPMP 侧基和主链上的 P, 而 $\delta=27.72$ 处的原料 DPO-HQ 上的 P 原子的吸收峰消失^[9]。以上分析说明,原料 DPO-HQ 完全参与反应,生成了目标产物 PDPMP。

2.2 极限氧指数

对其阻燃性能进行测试表明纯 PET 阻燃性能较差,极限氧指数为 21.0%, 而经 PDPMP 阻燃的 PET 有明显的改进,当阻燃剂含量为 3%时,极限氧指数可以达到 28.2%, 这表明 FR-PET 体系具有优异的阻燃性能。

2.3 热失重分析

PET 及 FR-PET 的热稳定性可以由热重数据进行评价。图 5 为阻燃剂 PDPMP、PET 和 FR-PET 在氮气气氛下以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 从 100 $^{\circ}\text{C}$ 升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 时测试得到的 TGA 和 DTG 曲线,详细数据见表 2。

如果阻燃剂和 PET 间不存在任何化学作用,那么将 FR-PET 所含各组分的热重数据进行线性计算,可以得到其热重数据理论计算值 $W_{\text{th}}^{[10]}$ 。

$$W_{\text{th}} = A \times m_{\text{FR}} + B \times (100 - m_{\text{FR}}) \quad (1)$$

其中, A 和 B 分别为阻燃剂和 PET 的热重数据。

由表 2 可以看出, FR-PET 的初始分解温度 $T_{5\%}$ (样品失重

表 1 PET 及 FR-PET 的组成

Tab. 1 Composition of PET and FR-PET

sample	P/%	PDPMP/g	PET/g
PET	0	0	100
PET/PDPMP(FR-PET)	0.414	3	97

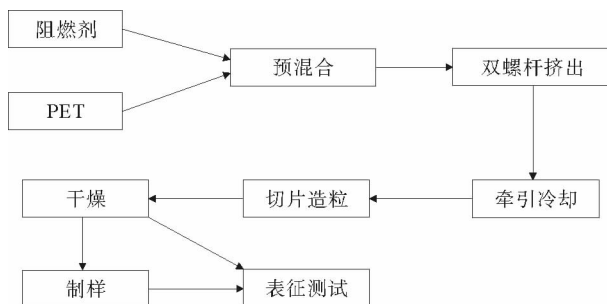


图 2 FR-PET 制备过程

Fig. 2 The preparation process of FR-PET

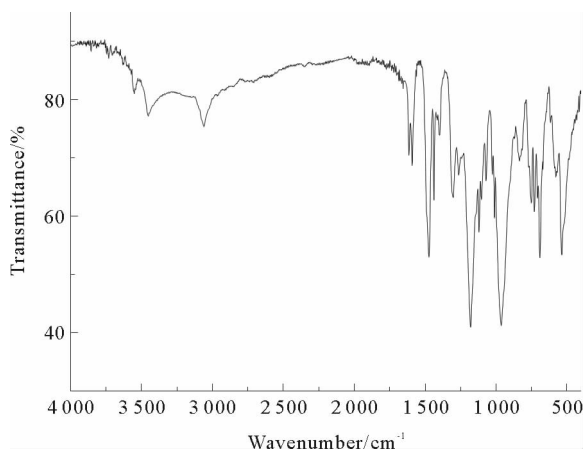


图 3 PDPMP 红外光谱图

Fig. 3 FTIR spectrum of PDPMP

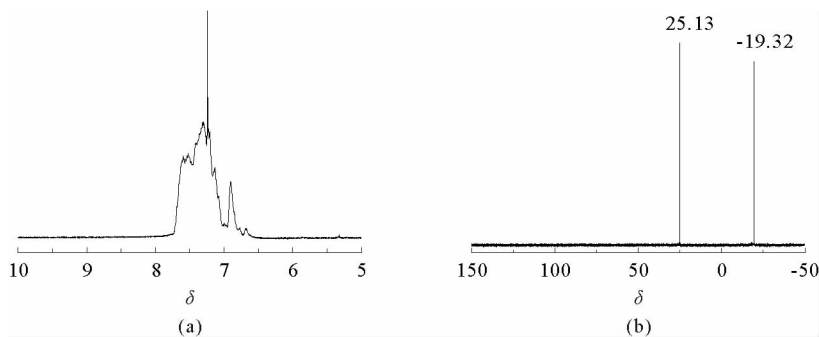


图 4 PDPMP 核磁氢谱(a)和核磁磷谱(b)

Fig. 4 ¹H-NMR(a) and ³¹P-NMR(b) pectrum of PDPMP

5%的温度定义为起始分解温度)明显低于纯 PET,这说明阻燃剂的引入降低了 PET 的热稳定性,分析原因应该是 FR-PET 在加热过程中,阻燃剂中所含的 P—O 和 P—C 键因键能较弱而发生优先断裂^[11]。但随着温度的升高,FR-PET 的残炭量明显高于纯 PET,且高于理论残炭量 42%,说明早期分解产物又促进了磷酸类化合物的生成,这类化合物与 PET 之间发生相互协同成炭作用,实现凝聚相阻燃,从而使得实际残炭量均高于理论残炭量。从 DTG 曲线可以看出,PDPMP 的加入可以小幅降低复合材料的最大分解速率,但是对 FR-PET 复合材料的最大分解温度 T_{max} 的变化影响不大。

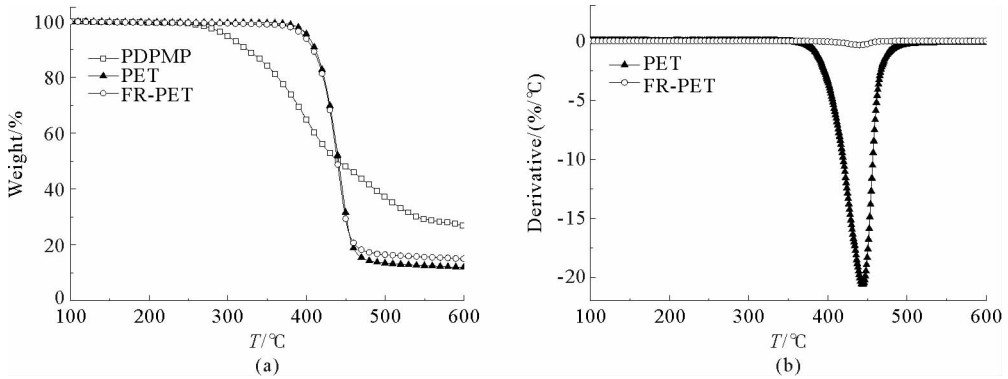


图 5 PDPMP, PET, FR-PET 的 TGA(a) 曲线和 PET, FR-PET 的 DTG(b) 曲线

Fig. 5 TGA (a) curves of PDPMP, PET, FR-PET and DTG (b) curves of PET, FR-PET

表 2 PDPMP, PET 和 FR-PET 热重数据

Tab. 2 TGA and DTG analysis data of PDPMP, PET and FR-PET

Sample code	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$W_{exp}/\%$	$W_{th}/\%$	$\Delta W/\%$
PET	401	434	11.95	—	—
PDPMP	300	—	26.79	—	—
FR-PET	399	435	15.05	12.09	42.46

2.4 热降解动力学

图 6、图 7 分别为纯 PET 和 FR-PET 在氮气气氛中,不同升温速率下(10, 20, 30, 50 °C/min)的 TGA 和 DTG 曲线。首先, PET 和 FR-PET 在不同升温速率下的热重曲线均为平滑的反 S 形曲线,其对应的 DTG 也只有一个热降解失重峰。其次,随着升温速率的增加,纯 PET 和 FR-PET 起始分解温度($T_{5\%}$)和最大热失重速率对应的温度(T_{max})均向高温偏移,而在相同的升温速率下,纯 PET 与 FR-PET 的 T_{max} 基本相同,这与前面的讨论一致。这说明:含磷阻燃剂对高温下聚酯的热稳定性影响较小; FR-PET 的热失重温度范围变宽,这有利于阻燃; PET 与 FR-PET 在主降解阶段的降解机理基本相同,否则其降解趋势不会完全一致。此外,FR-PET 的残炭率比纯的 PET 高,也表明阻燃剂的加入促进了 PET 降解成炭。

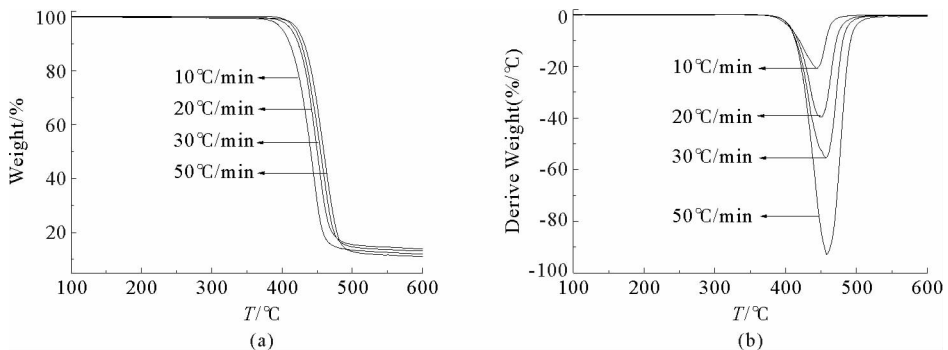


图 6 不同升温速率下纯 PET 的 TGA(a) 和 DTG(b) 曲线

Fig. 6 TGA(a) and DTG(b) curves of neat PET at different heating rates

聚合物材料的燃烧行为与凝聚相热降解反应密切相关,因此掌握阻燃聚酯的热降解动力学对研究阻燃机理和理解热降解行为有相当重要的意义。本研究主要采用 Flynn-Wall-Ozawa 法和 Starink^[13] 法来计算纯 PET 及 FR-PET 的热降解活化能,这两种方法不需要对反应机理函数进行假设,减少了很多误差。

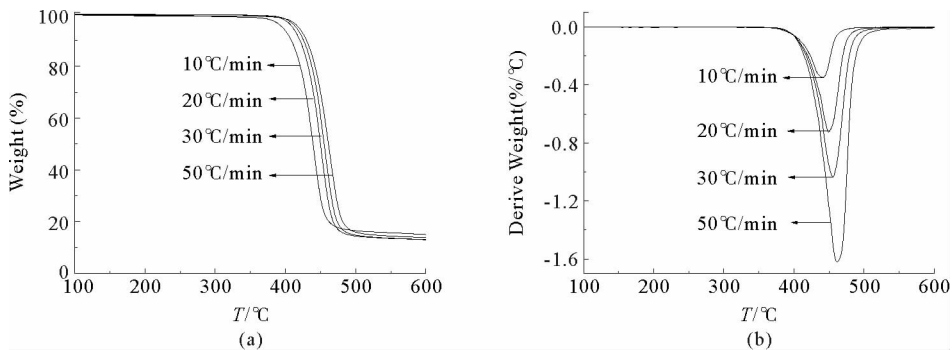


图 7 不同升温速率下 FR-PET 的 TGA(a)和 DTG(b) 曲线

Fig. 7 TGA(a) and DTG(b) curves of FR-PET at different heating rates

Flynn-Wall-Ozawa 法^[12] 是利用 TGA 数据研究复杂的热降解过程尤其是聚合物热降解动力学的有效方法。以不同升温速率下 TGA 曲线上相同失重率 α 对应的温度 T 来计算活化能 E ,其方程式为:

$$\lg\beta = A \lg \frac{E}{R} - \lg F(\alpha) - 2.315 - \frac{0.4567 E}{RT} \quad (2)$$

其中: β 为升温速率, K/min; T 为某一热失重速率下的绝对热力学温度, K; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数; A 为指前因子; α 为失重率; $F(\alpha)$ 为反应机理函数 $f(\alpha)$ 的积分形式表达式。在不同升温速率下,选择相同的失重率 α ,则 $F(\alpha)$ 为一恒定值,以 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图,由其斜率可求得活化能 E 。拟合曲线见图 7,详细数据列于表 3 中。

Starink 方法^[13] 的主要表达式为:

$$\ln(\beta/T^{1.8}) = -\frac{E}{RT} + C_s \quad (3)$$

其中: β 为升温速率, K/min; T 为某一热失重速率下的绝对热力学温度, K; E 为活化能, kJ/mol; R 为气体常数; C_s 为常数。

以 $\ln(\beta/T^{1.8})$ 对 $1/T$ 作图,可得一直线,由其斜率可求得活化能 E 。其拟合曲线见图 8,详细数据列于表 3。

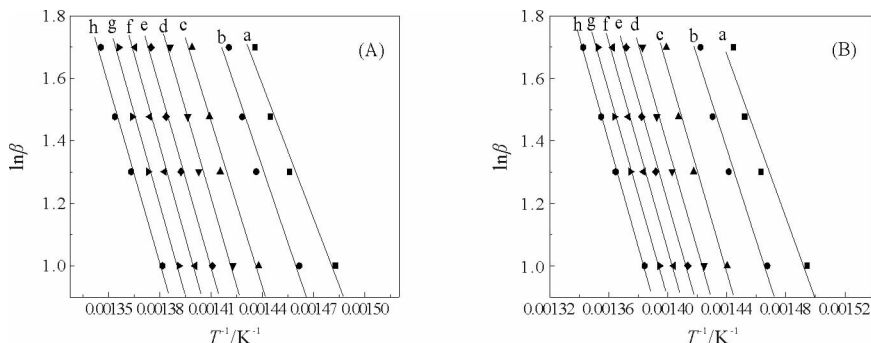


图 8 不同失重率下的纯 PET(A)和 FR-PET(B)的 Ozawa 线性关系图

Fig. 8 Ozawa plots for neat PET(A) and FR-PET(B) at the following fractional (a) $\alpha=0.05$; (b) $\alpha=0.1$; (c) $\alpha=0.2$; (d) $\alpha=0.3$; (e) $\alpha=0.4$; (f) $\alpha=0.5$; (g) $\alpha=0.6$; (h) $\alpha=0.7$

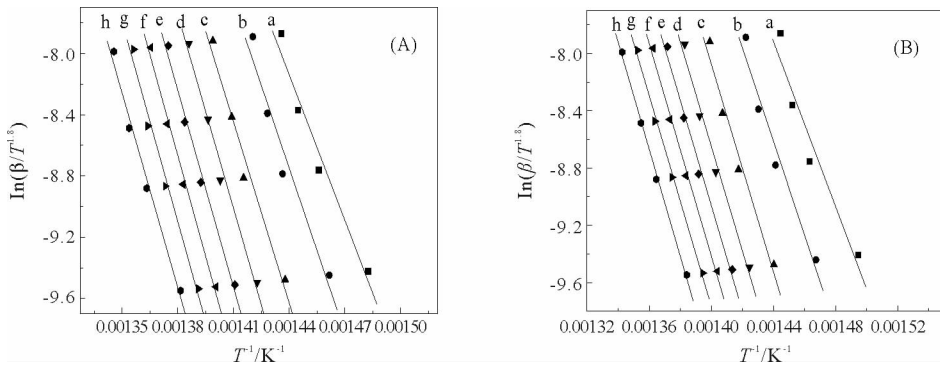


图 9 不同失重率下的纯 PET(A) 和 FR-PET(B) 的 Starink 法线性关系图

Fig. 9 Starink plots for neat PET(A) and FR-PET(B) at the following fractional (a) $\alpha=0.05$; (b) $\alpha=0.1$; (c) $\alpha=0.2$; (d) $\alpha=0.3$; (e) $\alpha=0.4$; (f) $\alpha=0.5$; (g) $\alpha=0.6$; (h) $\alpha=0.7$

表 3 由 Ozawa 和 Starink 法拟合得到的 PET 和 FR-PET 活化能及线性相关系数

Tab. 3 Activation energies and correlation coefficients of PET and FR-PET according to Ozawa and Starink methods

α	PET(Ozawa)		FR-PET (Ozawa)		PET(Starink)		FR-PET (Starink)	
	$E(\text{kJ/mol})$	R	$E(\text{kJ/mol})$	R	$E(\text{kJ/mol})$	R	$E(\text{kJ/mol})$	R
0.05	260.41	0.98451	237.32	0.97133	263.66	0.98334	239.43	0.96900
0.1	293.87	0.97728	267.95	0.98221	298.73	0.97576	271.49	0.98089
0.2	321.96	0.98690	295.54	0.98718	328.12	0.98609	301.38	0.98631
0.3	343.56	0.99223	298.26	0.99307	350.72	0.99177	303.07	0.99260
0.4	348.89	0.99479	300.85	0.99420	356.24	0.99449	305.69	0.99381
0.5	357.34	0.99528	303.24	0.99670	365.05	0.99501	308.14	0.99648
0.6	354.62	0.99293	304.75	0.99802	362.12	0.99252	309.17	0.99789
0.7	345.47	0.99382	305.83	0.99892	352.41	0.99344	310.72	0.99885

从图 8、图 9 和表 3 可以看出,这两种方法拟合结果均具有较好的线性关系,相关系数均在 0.99 左右,表明此实验数据可靠。两种方法所求得的活化能值非常接近,其中 FWO 法求得的活化能比 Starink 法所求得的要稍低一些。

分析表 3 可以发现,当 $0.05 \leq \alpha \leq 0.70$ 时,纯 PET 的活化能为 260~352 kJ/mol,而 FR-PET 的活化能在 237~310 kJ/mol 之间,FR-PET 活化能明显低于纯 PET,原因应该是 FR-PET 在受热过程中,P—O 和 P—C 键稳定性较差,很容易发生断裂,降低了 FR-PET 的表观活化能。值得注意的是,当 $0.05 \leq \alpha \leq 0.50$ 时,纯 PET 的活化能呈升高趋势,当 $\alpha > 0.50$ 时活化能开始下降,而 FR-PET 活化能值虽然低于纯 PET,但呈持续升高趋势,应该是 FR-PET 中的 PDPMP 受热分解后,生成了磷酸类物质,随着分解的持续,这些物质在材料表面富集,并促进聚酯脱水成炭,形成致密的炭层,覆盖在 PET 表面上,起到隔热隔氧作用,并阻碍降解的进行。为进一步说明这一现象,对燃烧后的炭层进行了扫描电镜分析(scanning electron microscopy, SEM)和 X 射线能谱分析(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)分析。

图 10 为 PET 和 FR-PET 燃烧后的表面形貌。可以看出:纯 PET 燃烧后炭层较薄、易碎,且整个区域内布满孔洞;而 FR-PET 燃烧后结构致密、表面平整、炭层较厚,燃烧过程中可以有效隔绝火焰或者热量的传递,有效保护基体材料,提高阻燃性能。对燃烧后的 FR-PET 样品进行能谱分析(图 11),可以发现炭层表面富含氧、磷和碳元素,应该是样品受热时吸收大量热量,分解生成了磷酸、聚磷酸等无机酸,这层酸覆盖在材料表面,形成不挥发的保护膜。通过以上分析可以看出,FR-PET 样品是可以透过凝聚相阻燃作用来赋予 PET 良好的阻燃性能。

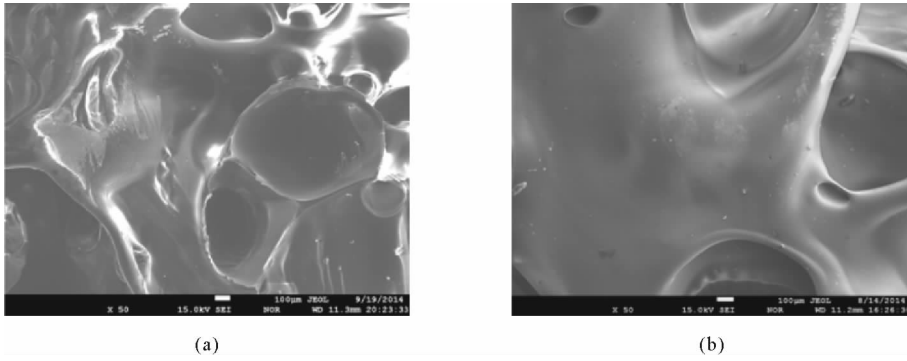


图 10 PET(a)和 FR-PET(b)在 500 °C 燃烧后炭层的 SEM 图

Fig. 10 SEM micrographs for char layers of PET(a) and FR-PET(b) after combustion at 500 °C

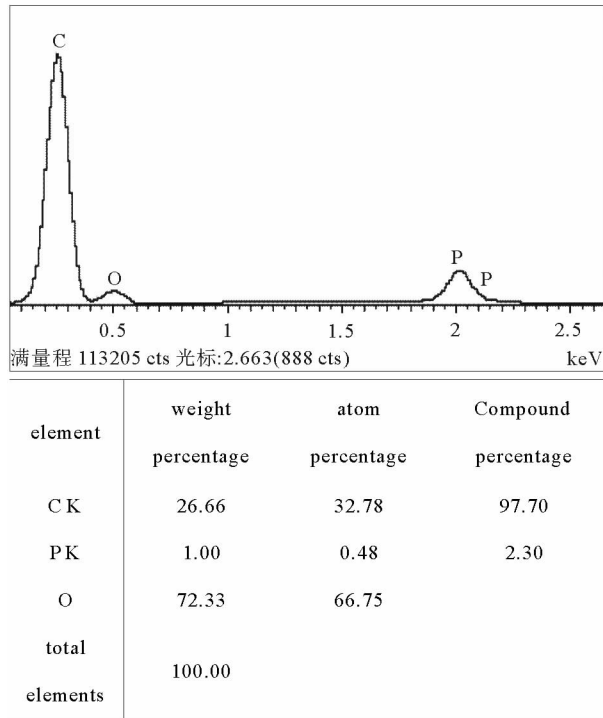


图 11 FR-PET 燃烧后外表面能谱分析

Fig. 11 EDS of FR-PET after combustion

3 结论

合成了新型磷系阻燃剂 PDPMP 并用于阻燃聚酯 PET,当磷含量仅为 0.41%时,其极限氧指数(limit oxygen index, LOI)达到 28.2%,显示出优异的阻燃性能。热重分析表明阻燃剂的加入使得 PET 初始热稳定性降低,但残炭率明显升高。从 FWO 和 Starink 动力学法计算得到的活化能数据可以发现,纯 PET 的活化能先升高后降低,而阻燃后的 PET 活化能一直处于升高趋势,这表明 FR-PET 燃烧过程中生成了耐热性较好的炭层,有助于减缓或者终止聚酯的燃烧,起到凝聚相阻燃的作用。

参考文献:

[1] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 667-668.

- [2]牛明军,曹国华,王雅静. 阻燃 PET 的热降解动力学[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(5):174-177.
NIU Mingjun, CAO Guohua, WANG Yajing. Study on thermal degradation kinetics of flame retardant PET[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2004, 20(5): 174-177.
- [3]PURSER D. 3-Toxicity of fire retardants in relation to life safety and environmental hazards[J]. Fire Retardant Materials, 2001:69-127.
- [4]田秀娟,王忠卫,高军. 侧基含磷环氧树脂的热降解动力学研究[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2014,33(4):37-42.
TIAN Xiujuan, WANG Zhongwei, GAO Jun. Thermal degradation kinetics of epoxy resin containing phosphorus linked pendant groups[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology (Natural Science), 2014, 33(4): 37-42.
- [5]WANG D Y, WANG Y Z, WANG J S, et al. Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant copolyesters containing phosphorous linked pendent group/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87(1):171-176.
- [6]LIN C H, CHANG S L, WEI T P. High-Tg transparent poly (ether sulfone)s based on phosphinated bisphenols[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2011, 212(5):455-464.
- [7]CHANG Y L, WANG Y Z, BAN D M, et al. A novel phosphorus-containing polymer as a highly effective flame retardant [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2004, 289(8):703-707.
- [8]LIU W, CHEN L, WANG Y Z. A novel phosphorus-containing flame retardant for the formaldehyde-free treatment of cotton fabrics[J]. Polymer Degradation Stability, 2012, 97(12):2487-2491.
- [9]田秀娟,王忠卫,于青,等. 含磷阻燃剂的合成及对环氧树脂阻燃性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(8):31-36.
TIAN Xiujuan, WANG Zhongwei, YU Qing, et al. Synthesis and properties of phosphorus-containing flame retardant epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30(8): 31-36.
- [10]BEDNAS M E, DAY M, HO K, et al. Combustion and pyrolysis of poly(ethylene terephthalate). I. The role of flame retardants on products of pyrolysis[J]. Journal of Application Polymer Science, 1981, 26:277-289.
- [11]黄年华,张强,李治华,等. 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, 2007, 28(11):2219-2224.
HUANG Nianhua, ZHANG Qiang, LI Zhihua, et al. Flame retardant thermal degradation kinetics of novel copolyester containing phosphorus linked pendant[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2007, 28(11): 2219-2224.
- [12]RIGGS D, PERFETTI T. Thermochemical properties of nicotine salts[J]. Beiträge Zur Tabakforschung, 2014, 19(6):289-295.
- [13]胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京:科学出版社,2001:127-131.

(责任编辑:吕海亮)