

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.023

SNP 阻燃剂对聚碳酸酯热分解与老化寿命的影响^{*}

宁娟霞,蒋俊奎,张旭东,马雪梅,胡志勇

(中北大学化工与环境学院,太原 030051)

摘要:采用热重(TG)分析法研究了不同升温速率下, SNP 阻燃剂对聚碳酸酯(PC)热降解行为的影响,并且通过 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 两种方法对 PC/SNP 复合材料的热分解动力学进行了探讨,两种方法计算结果一致,均表明阻燃剂 SNP 的加入降低了 PC 的热分解活化能,相比 PC 分别降低了 9.9% 和 9.0%。采用时-温等效原理对阻燃 PC 的老化寿命进行了预估,结果发现, SNP 阻燃剂的加入使 PC 的老化寿命明显缩短,表明 SNP 阻燃剂能加快 PC 的热降解速率,使 PC 的初始分解温度提前了 6.46%,促使 PC 更早地降解成炭,成炭量增加了 28%,从而提高了 PC 的阻燃性能。

关键词:聚碳酸酯;热分解;活化能;老化寿命

中图分类号:TQ31 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)03-0102-05

Effect of SNP Flame Retardant on Thermal Degradation and Aging Lifetime of Polycarbonate

Ning Juanxia, Jiang Junkui, Zhang Xudong, Ma Xuemei, Hu Zhiyong

(School of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The influence of SNP flame retardant on the thermal decomposition behavior of polycarbonate (PC) was studied by thermogravimetric analysis at different heating rates. The kinetics of thermal decomposition of PC / SNP system was discussed according to Kissinger and Flynn-Wall-Ozawa methods. The results show that the trend of E_a calculated by the both methods is found to be consistent and the addition of SNP flame retardant decreases the activation energy of PC, decreases 9.9% and 9.0% than PC, respectively. The aging lifetime of PC is also investigated by time-temperature curves, the results indicate that the aging lifetime of flame retarded PC is obviously shortened. It shows that the addition of SNP flame retardant can accelerate the thermal degradation of PC the initial thermal degradation temperature of PC is decreased by 6.46%, and promote to form char layer at advance, the char residue is increased by 28%, which improving the flame retardancy of PC.

Keywords: polycarbonate ; thermal decomposition ; activation energy ; aging lifetime

聚碳酸酯(PC)是一种综合性能优良的热塑性工程塑料,广泛应用于电子、机械、航空航天、轻工及建筑行业^[1]。PC 本身具有一定的阻燃性,但仍难以满足某些应用领域对阻燃性能的要求。近年来,随着现代科学技术的迅猛发展,人们对环保问题越来越关注,对阻燃材料的使用安全性和环保性的意识不断增强,无卤、无毒和高效已成为目前阻燃剂行业发展的主要趋势^[1-2]。磺酸盐阻燃剂阻燃效率高,在 PC 基材中添加极少量即可使复合材料阻燃性能达到 UL 94 V-0 级(3.2 mm 厚),但它在单独使用时也存在一些不足,如不能满足一些特殊制品如薄壁制件的阻燃要求^[3-5]。膨胀型阻燃剂是集碳源、气源、酸源于一体的阻燃体系,其受热分解能促进聚合物表面形成连续、紧密、稳定的炭层,这种高质量的炭层能发挥良好的隔氧、隔热、抑烟等作用,呈现出良好的应用前景^[6-7]。目前,热重法是研究聚合物热降

解反应过程的重要手段,在热重分析的基础上研究聚合物材料的热分解动力学可以用来评价阻燃材料的热降解过程和阻燃机理^[8-9]。

笔者采用实验室自制的 SNP 阻燃剂对 PC 进行改性,该 SNP 阻燃剂具有相对分子质量大、无卤、集磺酸盐型与膨胀型两种类型阻燃剂优点于一体等特点,是一种用于阻燃 PC 的高效无卤阻燃剂。在材料阻燃的基础上,对 PC/SNP 体系在不同升温速率下的热稳定性能进行了分析,并用 Kissinger^[10-12]和 Flynn-Wall-Ozawa^[13-14]两种动力学方法研究了 SNP 阻燃剂的加入对 PC 的热降解行为和老化寿命的影响,从而对其阻燃机理进行了推测。

^{*} 山西省科技攻关项目(20130313011-2, 20130313006-3, 201603D121022)

联系人:胡志勇,博士,副教授,从事精细化学品结构与性能研究

收稿日期:2016-12-13

1 实验部分

1.1 原材料

聚碳酸酯(PC): Bayer 2805, 东莞联科塑料有限公司;

SNP 阻燃剂: 自制, 其结构式见图 1。

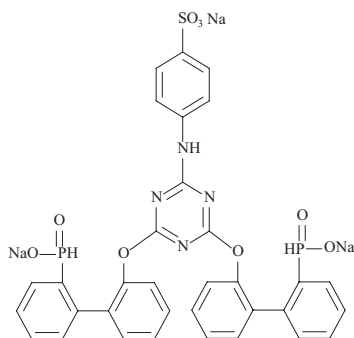


图 1 SNP 的分子结构

1.2 实验仪器及设备

双螺杆挤出机: TSH 型, 科倍隆科亚机械有限公司;

热重(TG)分析仪: TGA1 型, 瑞士梅特勒公司。

1.3 试样制备

将 PC 平铺、分散置于真空干燥箱中, 并将温度设置在 120℃ 条件下充分干燥 10 h, 除去所带的水分, 以免其影响加工后的性能, 同时将阻燃剂 SNP 在真空 120℃ 下干燥 6 h, 除去阻燃剂 SNP 结构中结合的一些结晶水。然后将 PC 和阻燃剂 SNP 按照 PC 质量分数为 99.925%, SNP 质量分数为 0.075% 的比例混合均匀后, 加入到双螺杆挤出机中挤出, 双螺杆挤出机的螺杆转速为 85 r/min, 将挤出的料冷却、造粒后进行充分干燥, 然后放入注塑机进行注塑, 制得阻燃试样。

1.4 性能测试

TG 分析: 在氮气和空气气氛下, 样品盘为 Al_2O_3 坩埚, 样品质量约 5 mg, 升温速率为 5, 10, 15, 20℃/min, 测试温度从 25℃ 升温至 900℃, 气体流速为 20 mL/min。

1.5 热分解动力学方法

采用两种动力学方法对 PC/SNP 体系的热分解过程进行了分析, 分别为 Kissinger 方法和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO) 方法。

2 结果与讨论

2.1 TG 分析

图 2 为纯 PC 和 PC/SNP 复合材料在升温速率为 20℃/min 时的 TG 曲线和 DTG 曲线。表 1 列出了纯 PC 和 PC/SNP 复合材料在氮气气氛中

的热稳定性数据。

由图 2 可以看出, 纯 PC 与 PC/SNP 复合材料在惰性气氛下均出现一个降解平台, 说明阻燃剂 SNP 的加入有效地影响了 PC 的热降解行为。从表 1 可以看出, 纯 PC 的初始分解温度(T_{onset})和最大热分解速率所对应的温度(T_{max})值分别为 438.33℃ 和 465.33℃, 在 900℃ 时 PC 的质量保持率为 15.43%。当添加质量分数为 0.075% 的 SNP 阻燃剂时, PC/SNP 复合材料的 T_{onset} 和 T_{max} 值分别为 410℃ 和 476℃, 在 900℃ 时的质量保持率为 19.75%。与纯 PC 相比, 初始分解温度提前了 6.46%, 减缓了 PC 材料的热降解速率, 促进成炭, 质量保持率增加了 28%。相对较低的 T_{onset} 可能是由于在添加的阻燃剂 SNP 分子结构中存在 P—C 键, 这种化学键的热稳定性要弱于 C—C 键, 典型的 P—C 键和 C—C 键的键能分别为 260 kJ/mol 和 347 kJ/mol。P—C 键在受热的过程中先断裂, 然后 C—C 键在较高的温度下断裂。由于 SNP 阻燃剂的催化降解成炭对 PC 内部基材起到隔热隔氧的保护作用, 使聚合物的热降解速率减缓, 因此最大失重率所对应的温度提高。而且由于阻燃剂 SNP 具有良好的成炭性, PC/SNP 复合材料最终的质量保持率也增加。

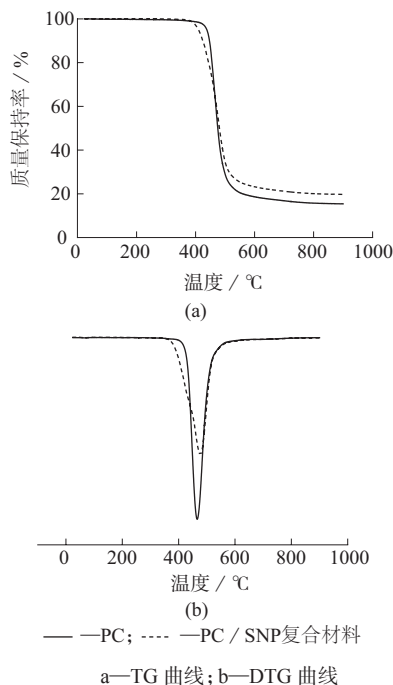
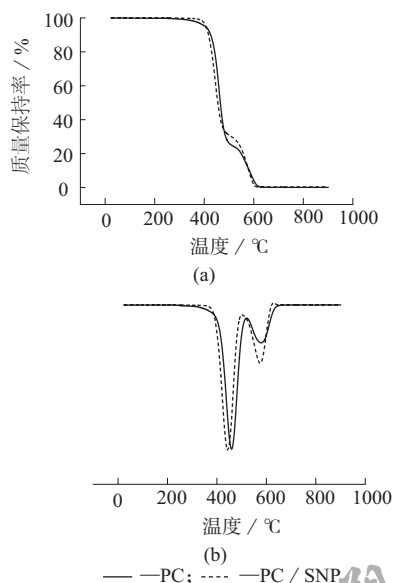


图 2 PC 和 PC/SNP 复合材料在氮气气氛下的 TG 曲线和 DTG 曲线

表 1 PC 和 PC/SNP 复合材料在氮气气氛下的热稳定性参数

材料	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}} / ^\circ\text{C}$	900℃质量保持率/%
PC	438.33	465.33	15.43
PC/SNP 复合材料	410	476	19.75

在空气气氛下纯 PC 与 PC/SNP 复合材料的 TG 曲线和 DTG 曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,在空气气氛下纯 PC 与 PC/SNP 复合材料均发生两个降解阶段。第一步降解阶段是聚合物的氧化降解的过程,第二步降解是聚合物材料在第一步降解中形成残炭的氧化降解的过程。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 3 PC 和 PC/SNP 复合材料在空气气氛下的 TG 和 DTG 曲线

表 2 列出了纯 PC 和 PC/SNP 复合材料在空气气氛中的热稳定性数据。从表 2 可以看到,对于纯 PC, T_{onset} 值为 404.33 °C,第一阶段最大分解温度(T_{max1})为 459 °C,第二阶段的 T_{max2} 为 576 °C,900 °C 时几乎没有炭物质剩余。对于 PC/SNP 复合材料, T_{onset} , T_{max1} 和 T_{max2} 值分别为 407.33, 443.33 °C 和 573.67 °C,与纯 PC 相比,其 T_{onset} 值提高了 3.0 °C, T_{max1} 和 T_{max2} 分别降低了 15.67 °C 和 2.33 °C。在空气气氛下, SNP 阻燃剂发生热降解的同时,在氧气的作用下发生氧化热降解,使得生成的 SO_2 , SO_3 促进了 PC 交联成炭,同时 P—C 键发生断裂形成的聚磷酸、磷酸等化合物附着在 PC 基材表面,形成了蓬松、连续的炭层,从而使得炭层的稳定性得到进一步的提高,达到一定的阻燃效果。

表 2 PC 和 PC/SNP 复合材料在空气气氛下的热稳定性参数

材料	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}} / ^\circ\text{C}$	900 °C 质量保持率 / %
PC	404.33	459	576	0.5
PC/SNP 复合材料	407.33	443.33	573.67	0.3

2.2 热分解动力学

空气气氛下,纯 PC 与 PC/SNP 复合材料在不同升温速率下 (5, 10, 15, 20 °C / min) 的 TG 曲线

和 DTG 曲线见图 4。由图 4 可看到,纯 PC 及 PC/SNP 复合材料的 TG 曲线都随着升温速率的逐渐增大向高温方向移动,相应的初始分解温度也不断提高,所有 DTG 曲线上的 T_{max} 均呈现升高的趋势,但峰形基本保持不变。

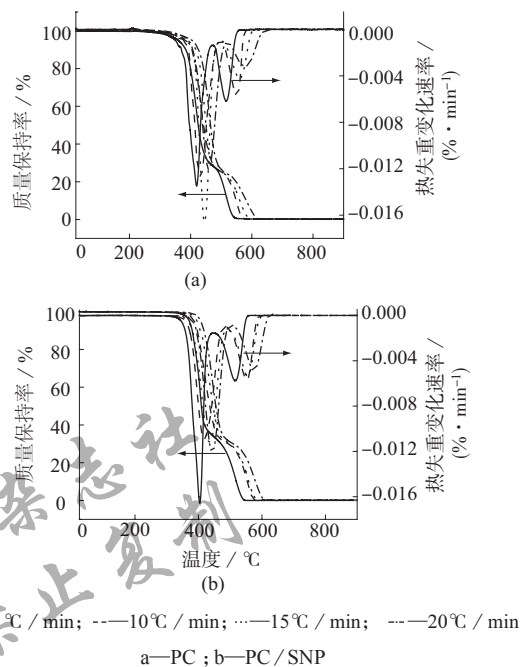


图 4 空气气氛下 PC 和 PC/SNP 复合材料在不同升温速率下的 TG 和 DTG 曲线

(1) Kissinger 方法。

空气气氛下由 Kissinger 方法计算得到的纯 PC 和 PC/SNP 复合材料的相关拟合直线见图 5, 图中 β 为升温速率。

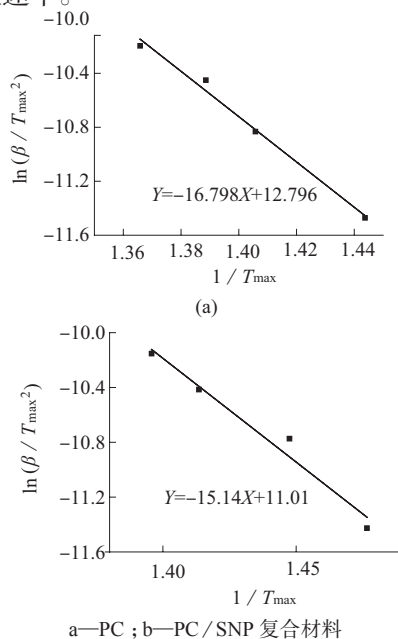


图 5 空气气氛下 PC 和 PC/SNP 复合材料的 Kissinger 法曲线

由图 5 求出拟合直线的斜率从而求得 PC / SNP 复合材料热降解过程的热分解活化能 (E_a) 和线性相关系数 (R^2),详细数据如表 3 所示。

表 3 空气气氛下不同升温速率下的 T_{max} 和由 Kissinger 法计算的 E_a 和 R^2

材料	升温速率 / ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)				R^2	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	5	10	15	20		
PC	419.5	438.2	447.0	459.0	0.99	139.6
PC / SNP 复合材料	404.1	417.7	434.3	443.3	0.96	125.8

由表 3 可以看出, R^2 均大于 0.95,说明实验数据可靠, Kissinger 法能够用于阻燃剂 SNP 阻燃 PC 的热分解动力学研究,并且 PC / SNP 复合材料的 E_a 为 125.8 kJ/mol,相比纯 PC (139.6 kJ/mol) 降低了 9.8%,说明阻燃剂 SNP 的加入降低了 PC 降解过程的 E_a ,即 SNP 阻燃剂通过使 PC / SNP 复合材料提前分解,促使基材表面形成紧密、蓬松、稳定的炭层,可以起到隔热、隔氧的作用,从而提高了阻燃性能。

(2) Flynn-Wall-Ozawa 方法。

根据 Flynn-Wall-Ozawa 法,利用 $\log\beta$ 对 $1000/T$ 作图,使用最小二乘法进行线性拟合。图 6 是空气气氛下求出的 PC,PC / SNP 复合材料的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线图。

在空气气氛下求得的不同质量保持率的活化能列于表 4。

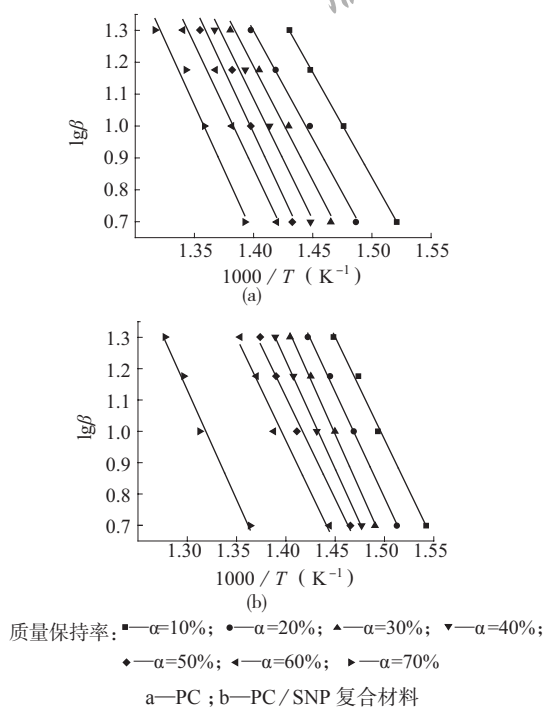


图 6 空气气氛下 PC 和 PC / SNP 复合材料的 Flynn-Wall-Ozawa 曲线

表 4 空气气氛下 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的 E_a 和 R^2

$\alpha / \%$	PC		PC / SNP 复合材料	
	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2	$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
10	120.2	0.996	119.0	0.991
20	123.2	0.993	122.8	0.997
30	130.2	0.983	128.3	0.997
40	137.8	0.986	125.6	0.999
50	144.3	0.986	118.6	0.984
60	142.4	0.976	119.6	0.983
70	148.2	0.977	127.4	0.981
平均值	135.2	0.985	123.0	0.990

由表 4 可知,不同质量保持率下的线性拟合度均很高,说明 Flynn-Wall-Ozawa 法能用于 SNP 阻燃 PC 的热分解动力学研究。随着质量保持率从 10% 到 70% 变化,纯 PC 以及 PC / SNP 复合材料降解过程的表观活化能基本呈现出逐渐增大的趋势,在不同质量保持率下,纯 PC 的 E_a 值均高于 PC / SNP 复合材料,PC 的 E_a 的平均值为 135.2 kJ/mol,PC / SNP 复合材料的 E_a 的平均值为 123.0 kJ/mol,相比纯 PC 降低了 9.0%,这与 Kissinger 方法计算的结果一致。

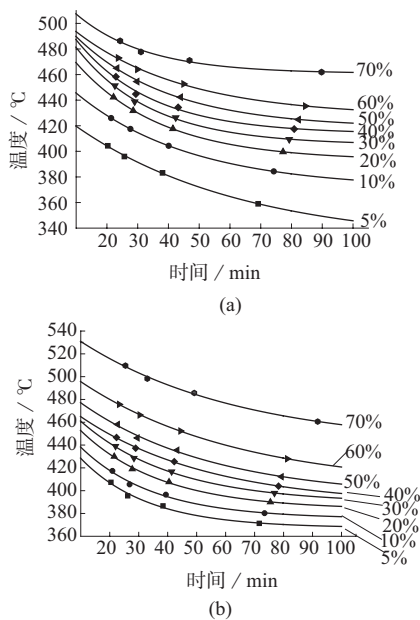
综合比较这两种热分解动力学方法发现,PC / SNP 复合材料的表观活化能均低于纯 PC。这说明阻燃剂 SNP 的加入能够加速 PC 基材的降解,使基材表面更快地形成稳定的炭层,从而保护内部基材,发挥其阻燃作用。

2.3 老化寿命的分析

材料的耐热性 (即热稳定性) 常用材料的最高使用温度来表征,材料耐热性的好坏通常可以根据材料在某一时间内达到同一失重率所需要的温度的大小或者可以根据材料在某一温度下达到相同失重率所需要的时间长短来评定^[15]。材料的老化寿命与其热降解行为有着密切的关系,因此研究材料的热降解动力学参数可以推算出在其它温度条件下材料的老化寿命。采用了 4 个升温速率 (5, 10, 15, 20 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$),对 PC 和 PC / SNP 复合材料进行耐热性能研究。

在空气气氛下,根据时-温等效原理,从图 4 的 TG 和 DTG 曲线上可以计算出在不同失重率所对应的温度和时间参数,从而做出材料不同失重率的时间-温度关系曲线,纯 PC 和 PC / SNP 复合材料不同失重率的温度-时间关系曲线如图 7 所示。

根据图 7 可以计算出 PC, PC / SNP 复合材料在同一温度下达到不同失重率所需时间。同样以失重率 10% 为例,PC / SNP 复合材料在起始分解温度



a—PC ; b—PC/SNP 复合材料
图7 空气气氛下 PC 和 PC/SNP 复合材料不同失重率的
温度-时间关系曲线

(400℃) 下达到该失重率时所需时间为 35.14 min, 而相应的纯 PC 所需时间为 46.67 min, 高于添加阻燃剂后的所需时间。由此可以推测, SNP 阻燃剂的加入大大缩短了 PC 的老化寿命。根据图 7 还可以计算出 PC, PC/SNP 复合材料在某一时刻达到某一失重率所需要的温度。当失重率为 5% 时, 可以发现在时间为 100 min 下 PC/SNP 复合材料达到该失重率时所需的温度分别为 367.00℃, 比 PC 所需的温度 (343.48℃) 高。可以推测, SNP 阻燃剂的加入使 PC 的耐热性能降低, 在最初燃烧阶段即低失重率下, PC/SNP 复合材料在同一燃烧时间内所需的温度低于 PC; 但在失重达到一定值后, PC/SNP 复合材料在同一燃烧时间内所需的温度要高于 PC。这说明了 PC/SNP 复合材料在燃烧过程中会逐渐变得难以点燃, 这与 SNP 降低了 PC 的初始分解温度有密切的关系, 正是阻燃剂使材料提前分解成炭, 从而充分发挥 SNP 阻燃剂的阻燃作用, 避免了阻燃材料进一步发生热降解和燃烧的。

3 结论

(1) TG 分析研究结果表明, 在氮气气氛下, 添加 SNP 阻燃剂使 PC 的初始分解温度提前了 6.46%, 减缓了热降解的速率, 促进成炭, 成炭量增加了 28%; 在空气气氛下, 添加 SNP 使 PC 的初始分解温度略有增加, 成炭量几乎不变。

(2) 使用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 两种动

力学方法计算 PC/SNP 复合材料的热分解活化能, E_a 值分别比纯 PC 降低了 9.8%, 9.0%, 说明 SNP 阻燃剂的加入加速了 PC 的热降解。

(3) 时温等效原理说明 SNP 阻燃剂的加入使阻燃 PC 材料的老化寿命缩短, 热稳定性降低, 从而加速了 PC 降解成炭, 发挥阻燃作用。

参考文献

- [1] Hu Zhi, Chen Li, Zhao Bin, et al. A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(3):320-327.
- [2] Wu Ningjing, Lang Shuguo. Flame retardancy and toughness modification of flame retardant polycarbonate / acrylonitrile-butadiene-styrene / AHP composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 123:26-35.
- [3] 邹业成, 申长念. 聚碳酸酯无卤阻燃剂研究进展 [J]. 化工中间体, 2013(3):15-18.
Zou Yecheng, Shen Changnian. Progress in halogen-free flame retardants of polycarbonate[J]. Chemical Intermediates, 2013(3):15-18.
- [4] Yuan Dandan, Yin Haiqing, Cai Xufu. Synergistic effects between silicon-containing flame retardant and potassium-4-(phenylsulfonyl) benzenesulfonate (KSS) on flame retardancy and thermal degradation of PC[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013, 114:19-25.
- [5] Dai Kang, Song Lei, Yuen R K, et al. Enhanced properties of the incorporation of a novel reactive phosphorus-and sulfur-containing flame-retardant monomer into unsaturated polyester resin[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, 51(49):15918-15926.
- [6] 卢林刚, 徐晓楠, 王大为, 等. 新型无卤膨胀阻燃聚丙烯的制备及阻燃性能 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(1):83-89.
Lu Lingang, Xu Xiaonan, Wang Dawei, et al. Preparation and flame retardancy of intumescent flame-retardant polypropylene[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(1):83-89.
- [7] 刘立华. 硬脂酸镁改性氢氧化镁阻燃剂的实验研究 [J]. 化工科技市场, 2010, 33(5):17-21.
Liu Lihua. Study on surface modification of magnesium hydroxide flame retardant by magnesium stearate[J]. Chemical Technology Market, 2010, 33(5):17-21.
- [8] 张旭蕊, 孙来来, 孙建立, 等. S-N-P 阻燃剂对聚碳酸酯热分解与老化寿命的影响 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12):85-89.
Zhang Xurui, Sun Lailai, Sun Jianli, et al. Effect of S-N-P flame retardant on thermal degradation and aging lifetime of polycarbonate [J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(12):85-89.
- [9] Liu Huan, Wang Xiaodong, Wu Dezhen. Preparation, isothermal kinetics, and performance of a novel epoxy thermosetting system based on phosphazene-cyclomatrix network for halogen-free flame retardancy and high thermal stability[J]. Thermochim Acta, 2015, 607:60-73.

(下转第 133 页)

- Liu Ming, et al. Equipment Manufacturing Technology, 2013(12):232-235.
- [7] 杨恩泉. 航空科学技术, 2013(1):13-17.
Yang Enquan. Aeronautical Science and Technology, 2013(1):13-17.
- [8] 张天驰. 太空探索, 2016(8):36-39.
Zhang Tianchi. Space Exploration, 2016(8):36-39.
- [9] 徐柒华, 等. 眼科新进展, 2016, 36(3):295-297.
Xu Qihua, et al. Rec Adv Ophthalmol, 2016, 36(3):295-297.
- [10] 赵帝. 仿生人工骨 3D 打印流场仿真分析及试件力学性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Zhao Di. The fluid analysis of biological artificial bone manufactured by 3D printing and mechanical property study of printing parts[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [11] 宋熙煜, 等. CT 理论与应用研究, 2015, 24(1):57-68.
Song Xiyu, et al. CT Theory and Applications, 2015, 24(1):57-68.
- [12] 张海荣, 等. 医疗卫生装备, 2015, 36(3):118-120.
Zhang Hairong, et al. Chinese Medical Equipment Journal, 2015, 36(3):118-120.
- [13] 周伟民, 等. 转化医学研究: 电子版, 2014, 4(1):1-3.
Zhou Weimin, et al. Journal of Tissue Engineering and Reconstructive Surgery, 2014, 4(1):1-3.
- [14] 马健超. 3D 打印技术在骨结构重建的应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2015.
Ma Jianchao. The application of 3D printing technology in the reconstruction of bone structure[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [15] 贺超良, 等. 高分子学报, 2013, 52(6):722-732.
He Chaoliang, et al. Acta Polymerica Sinica, 2013, 52(6):722-732.
- [16] Seyednejad H, et al. Biomaterials, 2012, 33(17):4309-4318.
- [17] 李振化, 等. 实用医学杂志, 2015(7):1203-1205.
Li Zhenhua, et al. The Journal of Practical Medicine, 2015(7):1203-1205.
- [18] 童宇阳. 现代教育技术, 2013, 23(12):16-19.
Tong Yuyang. Modern Educational Technology, 2013, 23(12):16-19.
- [19] 王娟, 等. 现代远程教育研究, 2015(1):62-71.
Wang Juan, et al. Modern Distance Education Research, 2015(1):62-71.
- [20] 王萍. 中国远程教育, 2013(8):83-87.
Wang Ping. Distance Education In China, 2013(8):83-87.
- [21] 孙江山, 等. 现代远程教育研究, 2015(4):96-103.
Sun Jiangshan, et al. Modern Distance Education Research, 2015(4):96-103.
- [22] 井乐刚, 等. 生物学教学, 2016, 41(2):6-8.
Jing Legang, et al. Biology Teaching, 2016, 41(2):6-8.
- [23] 李光玲. 食品与机械, 2015(1):231-234.
Li Guangling. Food and Machinery, 2015(1):231-234.
- [24] 吴世嘉, 等. 中国农业科技导报, 2015, 17(1):1-6.
Wu Shijia, et al. Journal of Agricultural Science and Technology, 2015, 17(1):1-6.
- [25] Roxanne P. NASA bites on 3D-printed food: automatic pizza assembly machine could fuel astronauts to Mars[N]. Ingternational Business Times, 2013-05-21.
- [26] 李福平, 等. 混凝土世界, 2013(3):28-29.
Li Fuping, et al. China Concrete, 2013(3):28-29.
- [27] 杨亮, 等. 实验技术与管理, 2016(9):130-133.
Yang Liang, et al. Experimental Technology and Management, 2016(9):130-133.
- [28] 王颖, 等. 3D 打印技术在模具制造中的应用 [C] // 全国特种加工学术会议. 厦门: 中国机械工程学会, 2015: 295-300.
Wang Ying, et al. Application of 3D printing technology in mould manufacturing[C] // National conference on special processing. Xiamen: Chinese Mechanical Engineering Society, 2015: 295-300.
- [29] 伍倪燕, 等. 模具制造, 2014, 14(10):86-88.
Wu Niyan, et al. Die and Mould Manufacture, 2014, 14(10):86-88.

(上接第 106 页)

- [10] Zuo Xiaoling, Shao Huiju, Zhang Daohai, et al. Effects of thermal-oxidative aging on the flammability and thermaloxidative degradation kinetics of tris(tribromophenyl) cyanurate flame retardant PA6 / LGF composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(12):2774-2783.
- [11] Blaine R L, Kissinger H E. Homer kissinger and the kissinger equation[J]. Thermochimica Acta, 2012, 540(20):1-6.
- [12] Feng Caimin, Zhang Yi, Liang Dong, et al. Flame retardancy and thermal degradation behaviors of polypropylene composites with novel intumescent flame retardant and manganese dioxide[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104:59-67.
- [13] Ozawa T. Thermal analysis:review and prospect[J]. Thermochimica Acta, 2000, 355(1-2):35-42.
- [14] Majoni S, Su Shengpei, Hossenlopp J M. The effect of boron-containing layered hydroxy salt(LHS) on the thermal stability and degradation kinetics of poly (methyl methacrylate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9):1593-1604.
- [15] 王江波, 辛忠, 宋文婷. 二苯砷酸钾阻燃 PC 的热降解行为及老化寿命估算 [J]. 工程塑料应用, 2009, 32(2):60-64.
Wang Jiangbo, Xin Zhong, Song Wenting. Thermal degradation behaviors and lifetime of polycarbonate flame-retardant by potassium diphenyl sulfonate[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 32(2):60-64.