PVC 搪塑粉的热降解特征及其动力学研究

王 菲[1],姚卫国[2],管东波[2],王守军[3],安 慧[3],贾玉玺[1]

(1.山东大学 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室,济南 250061; 2.吉林大学材料科学与工程学院,长春 130022;3.长春富维-江森自控汽车饰件系统有限公司,长春 130033)

摘 要:粉末搪塑表皮被广泛应用在各种中高档汽车仪表板上.为了优化设计搪塑粉、提高热加工性能从而促进高档汽车国产化,本文首先利用热重分析和裂解气相色谱/质谱实验探讨搪塑粉的热降解失重特征,分析升温速率、实验气氛和搪塑加工对其热降解行为的影响,继而结合X射线荧光光谱实验对其热降解动力学进行研究.结果表明:搪塑粉的热降解过程可分为3个阶段,PVC和增塑剂的相互作用使其热降解过程更加复杂;随升温速率的增加,热降解失重曲线向高温区偏移;搪塑粉在有氧气氛中更易发生热降解,失重率较大;与搪塑粉相比,搪塑表皮的热稳定性能得到一定程度的提升;第1热降解阶段氮气条件下的热降解活化能和反应级数较小.

关键词:搪塑粉;热降解;升温速率;气氛;热解动力学

中图分类号:O631 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-0299(2014)02-0055-06

Thermal degradation characteristics and kinetics of PVC slush powder

WANG Fei[1], YAO Weiguo[2], GUAN Dongbo[2], WANG Shoujun[3], AN Hui[3], JIA Yuxi[1]

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials (Ministry of Education), Shandong University, Jinan 250061, China;2. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China;3. Changchun Faway-Johnson Controls Automotive Systems Co. Ltd, Changchun 130033, China)

Abstract: Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry is used to analyze the pyrolysis products of PVC slush powder. Combined with thermal gravimetric analysis, the thermal degradation characteristics are studied. The effects of heating rate, atmosphere and slush molding on the process are discussed, and with X-ray fluorescence spectrum, the degradation kinetics is also analyzed. The results indicate that the degradation process of PVC slush powder can be divided into three stages, the first stage is caused by dehydrochlorination of PVC and evaporation of plasticizer. The interaction between PVC and plasticizer makes the process more complicated. Heating rate and atmosphere affects greatly the powder pyrolysis. The stability of the polymer-based skins is improved because plasticizer can act as a protection coating of the PVC macromolecules. The study on the kinetics at the first stage reveals that the activation energy and reaction order are smaller in nitrogen than in oxygen-containing atmosphere.

Keywords: slush powder; thermal degradation; heating rate; atmosphere; degradation kinetics

粉末搪塑属于高分子材料的无应力加工技术,因此搪塑表皮具有不易开裂、尺寸稳定、厚度小且均匀、纹理清晰、耐磨损和手感好等优点,从而越来越多的中高档汽车仪表板表皮采用了粉末搪塑制备技术[1-2].目前仅有数家外国公司能生产搪塑粉.开展搪塑粉优化设计及搪塑制备技术研究有助于促进高档汽车国产化.PVC材料通常在170 ℃左右即明显分解,因此需要在配方中加入热稳定剂等助剂.一些学者对PVC的热降解和热稳定性能开展了研究[3-10]. R. Miranda 等[11] 和 V.V.Krongauz等[12]还研究了PVC热降解动力学.PVC搪塑粉通常由PVC树脂、增塑剂和热稳定剂

收稿日期:2013-03-12.

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2012CB821505);山东省自然科学杰出青年基金资助项目(JQ201016).

作者简介:王 菲(1987-),男,硕士研究生;
贾玉玺(1970-),男,教授,博士生导师.

通信作者:贾玉玺,E-mail: jia_yuxi@sdu.edu.cn.

等材料经干混工艺制备[13-14].A.Jimenez 等对比研究了 PVC 树脂和 PVC 增塑糊的热降解行为[15-16],一些学者在改进粉末模塑工艺方面申请了专利[17-20],但鲜见搪塑粉的热降解特征及其动力学研究.PVC 搪塑粉的热降解过程不仅包含一般 PVC 材料的热降解特征,而且由于搪塑粉中含有大量的增塑剂,增塑剂受热汽化、降解以及 PVC 大分子和增塑剂之间存在相互作用,使得 PVC 搪塑粉的热降解过程比一般的 PVC 材料更为复杂和具有特殊性,因而研究 PVC 搪塑粉的热降解特征对搪塑成型工艺设计和搪塑粉的开发具有重要意义.

文中首先利用热重实验和裂解气相色谱/质谱技术研究工业中大量应用的 2 种 PVC 搪塑粉的热降解失重特征,分析不同热降解阶段发生的主要变化及裂解产物;进而探讨升温速率、实验气氛和搪塑加工对其热降解行为的影响;最后通过对实验数据的定量分析建立热降解动力学模型,结合 X 射线荧光光谱实验对拟合结果进行分析,从而为搪塑粉的按需选择以及搪塑生产线上塑化炉的关键工艺参数设计提供指导.

1 实 验

1.1 原材料

选用工业中大量应用的 2 种 PVC 搪塑粉和一种搪塑仪表板表皮,搪塑粉分别标记为 MT1 和 MT2.对 2 种搪塑粉中的 PVC 进行分离和提纯后,利用凝胶渗透色谱实验测得其数均分子量分别为 107 490 和 100 854 g/mol,搪塑粉中增塑剂的组成和含量可以参考 PGC-MS 的实验结果.搪塑表皮由长春富维-江森自控汽车饰件系统有限公司采用 MT1 搪塑粉生产.

1.2 热重实验(TG)

采用瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA/DSC 1-同步热分析仪开展搪塑粉的热降解行为研究,测量的温度范围为 25~800 ℃,采用的升温速率分别为 10、20 和 30 ℃/min,实验气氛为氮气、空气和氧气,流量为 50 mL/min,考察升温速率和气氛对 2 种搪塑粉热降解行为的影响,并对搪塑粉 MT1 及其搪塑表皮的热降解行为开展比较分析.

1.3 裂解气相色谱/质谱实验(PGC-MS)

采用 6890N-5975 气质联用仪和 CDS5000 热裂解仪.

搪塑粉的裂解条件:裂解温度 650 ℃,裂解时间 15 s,升温速率 20 000 ℃/s.

GC 条件:Hp-5 型色谱柱,He 作载气,色谱柱温度从 50 ℃开始,保持 3 min,以 10 ℃/min 的速度升至 280 ℃,保持 20 min,分流比 50∶1,进样口温度 260 ℃.

MS 条件:EI 离子源,电子能量 70 eV,扫描范围 20~600 Da,四极杆温度 150 ℃,离子源温度 230 ℃,GC-MS 接口温度 280 ℃.

1.4 X 射线荧光光谱实验(XRF)

采用日本 Rigaku 公司的 ZSX-100e 型 X 射线荧光光谱仪对 2 种搪塑粉进行成分分析.

2 结果与讨论

2.1 搪塑粉的热降解特征及其影响因素

2.1.1 搪塑粉的热降解失重特征

升温速率为 10 ℃/min 时,2 种搪塑粉在氮气气氛中的热降解失重曲线见图 1.由图 1 可知:在 250 ℃以下 2 种搪塑粉基本保持热稳定,质量不变,这种热稳定性对于实际的搪塑加工过程是重要的;2 种搪塑粉的热失重微分曲线(DTG)均呈现出 2 个明显的峰,大约在 260~380 ℃出现第 1 个峰,在 410~500 ℃出现第 2 个峰.结合热重曲线(TG)可以将搪塑粉的热降解过程分为 3 个阶段,即第 1 热降解阶段、稳定阶段和第 2 热降解阶段.

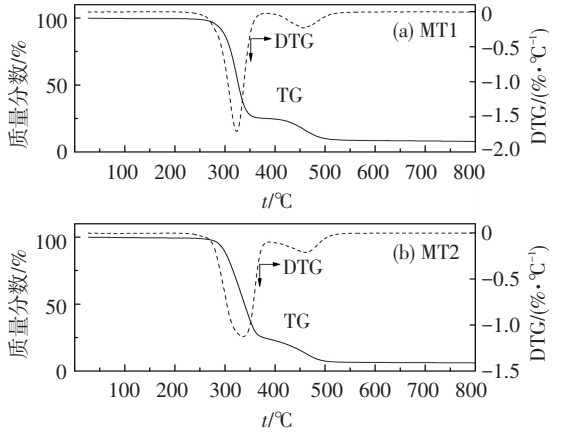

图 1 10 ℃/min 时氮气气氛中 2 种搪塑粉的 TG 和 DTG 曲线

表 1 为 TG 和 PGC-MS 实验结果,可以看出,在第 1 热降解阶段质量降低幅度很大,达到 75%左右.这主要是因为 PVC 降解产生 HCl 形成共轭多烯结构,以及邻苯二甲酸酯类和偏苯三酸酯类增塑剂的汽化;HCl 一旦生成又会自催化 PVC 脱 HCl,该反应具有慢引发、快增长、速终止的特点;在该阶段 PVC 大分子链骨架得以保持,同时有少量芳香族物质如苯等生成.在稳定阶段,质量略有减少.在第 2 热降解阶段的高温条件下,PVC 搪塑

粉进一步热解,PVC 大分子链断裂形成多烯碎片,多烯碎片的一部分形成脂肪烃类物质挥发,另一部分通过分子结构重组、环化形成芳烃结构;部分芳烃物质会挥发,另一部分则进一步形成稠环芳香族物质.此外高温下还会发生交联、碳化等复杂变化.温度超过 500 ℃时,热降解基本完成,形成焦粒,质量趋于稳定[7-12].

另外,200 ℃时纯邻苯二甲酸酯类增塑剂开始发生热降解,PVC 降解产生的 HCl 能对该反应产生催化作用,邻苯二甲酸酯类增塑剂首先降解生成单酯和烯烃,单酯进一步生成邻苯二甲酸酐和醇;如果 HCl 含量较多,2 个酯基会同时替换为羧基,邻苯二甲酸进一步反应生成邻苯二甲酸酐,因此表 1 的裂解产物中酸酐含量较高.邻苯二甲酸的冒烟水平比邻苯二甲酸酐高得多,某些金属化合物可以调节增塑剂的降解过程促进酸酐的生成,所以能提高增塑剂的抑烟性能[15-16, 21].搪塑粉的热稳定剂体系比较复杂,通常包含主稳定剂、副稳定剂和其他助剂,需要综合考虑其热稳定性、与 PVC 树脂的兼容性和脱模性等因素,主稳定剂可以采用 2 种或多种金属化合物[18-19].

表 1　2 种搪塑粉的主要裂解产物和含量

MT1 的主要裂解产物	质量分数/%	MT2 的主要裂解产物	质量分数/%
氯化氢	11.143	氯化氢	2.518
苯	7.312	苯	12.398
甲苯	1.820	甲苯	1.919
3-甲基庚烷	2.394	2-辛烯	5.045
3-乙基-2-己烯	4.209	3-辛烯	1.009
3-甲基-3-庚烯	8.738	苯乙烯	0.999
2-辛烯	1.035	1-氯辛烷	1.489
3-甲基-2-庚烯	3.401	1, 2-二氢萘	1.379
3-氯甲基庚烷	1.274		
2-乙基-1-己醇	6.273		
萘	1.088	萘	2.391
偏苯三酸酐	28.872	偏苯三酸酐	18.922
邻苯二甲酸酯类和间苯二甲酸类增塑剂	12.474	邻苯二甲酸酯类和间苯二甲酸类增塑剂	14.098
偏苯三酸酯类增塑剂	1.402	偏苯三酸酯类增塑剂	29.702

2.1.2　升温速率的影响

在氮气气氛中分别考察了 2 种搪塑粉在 10、20 和 30 ℃/min 的升温速率下的热降解行为(为使比较结果更明显,这里选取 200~600 ℃的温度范围,下同).由图 2 可见,随着升温速率的增加,2 种搪塑粉的 TG 和 DTG 曲线均向高温区偏移,在各热解阶段的起始热降解温度(t_b)、最大失重速率时的温度(t_p)和热降解结束温度(t_f)均随之升高;同时,各阶段的失重率不变,即失重率不随升温速率变化.这主要是因为不同的升温速率对应着不同的停留时间,升温速率越小,停留时间越长,搪塑粉经历的热降解时间越长,因而 t_b、t_p 和 t_f 等特征温度越低;失重率的大小主要是由搪塑粉本身的结构特征决定的,热解产物主要依赖于温度,而不是升温速率[22].

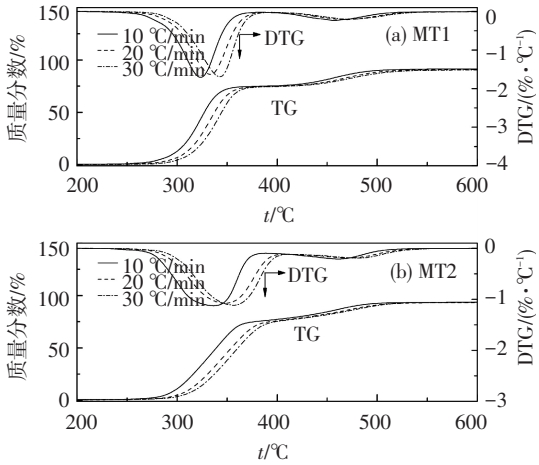

图 2　氮气气氛中升温速率对 2 种搪塑粉热降解行为的影响

2.1.3　实验气氛的影响

在升温速率为 10 ℃/min 时考察了 2 种搪塑粉在氮气、空气和氧气等 3 种气氛中的热降解行为.由图 3 可见,在不同实验气氛中 2 种搪塑粉各自的第 1 热降解阶段的 t_b 相差不大;在氮气、空气和氧气中该阶段的 t_f 逐渐降低;与在氮气气氛中相比,有氧气氛中的最大失重速率也较大,说明在有氧气氛中搪塑粉更容易发生热降解.一般认为,氧气的存在能加快 PVC 降解产生 HCl 的速率[23-24],Arlman 发现气氛中氧气的含量越高,产生 HCl 的速率越快[25],产生的 HCl 又会催化 PVC 和邻苯二甲酸酯类增塑剂的热降解(2.1.1 小节),因此第 1 热降解阶段氧气的含量越高,搪塑粉的热降解过程越快.

由 DTG 曲线可以看出,在第 2 热降解阶段氧气和空气中的 t_p 和 t_f 比氮气中的高,最大失重速率较大.这一方面是因为氧气的存在能在一定程度上抑制多烯结构的断裂,使其在 450 ℃时失重速率较小;另一方面在更高的温度下在含氧气氛中还会发生氧化作用,生成 CO_2、CO 和某些含氧有机物[26-27],这也是实验结束后在有氧气氛中搪塑粉的失重也更加彻底的原因;与氧气相比,空气的氧化作用较弱,因此第 2 热降解阶段 t_p 和 t_f 较高,最大失重速率较小.

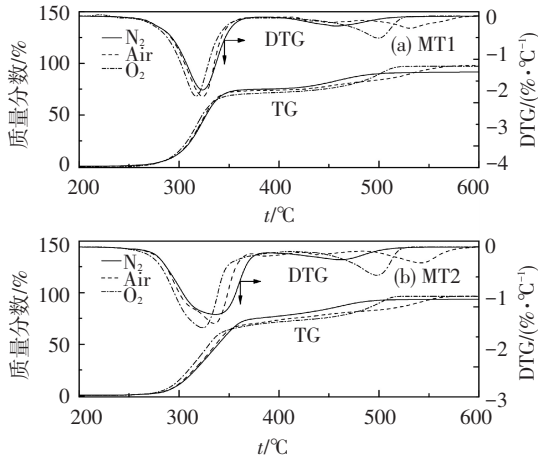

图 3　10 ℃/min 时实验气氛对 2 种搪塑粉热降解行为的影响

2.1.4　搪塑加工过程的影响

当升温速率为 10 ℃/min 时,分别在氮气和空气中考察了搪塑粉 MT1 及其搪塑表皮的热降解行为,分析搪塑加工过程对热降解行为的影响.由图 4 可以看出,在相同的气氛中,与搪塑粉相比,搪塑表皮在第 1 热降解阶段的 t_b 基本不变,最大失重速率减小,结束温度 t_f 明显升高,说明表皮的热稳定性能有所提高;在该结束温度以上,两者的热降解失重曲线基本重合.

搪塑表皮是由搪塑粉受热熔融并覆盖在模具表面上进而冷却成型制得的,根据增塑机理,一部分增塑剂与 PVC 大分子链上的极性基团作用,另一部分存在于无定形区域使其溶胀,增塑剂和 PVC 大分子的紧密作用使其起到类似保护层的作用[15-16];此外在增塑 PVC 制品中存在着大分子链缠结和微晶交联的物理凝胶网络结构[17, 28-29],这都加大了发生热降解的阻力,提高了其热稳定性能.继续升温,PVC 大分子链逐渐破坏,搪塑粉及其表皮的原始结构差别对高温降解的影响可以忽略,高温降解曲线的变化情况相同.

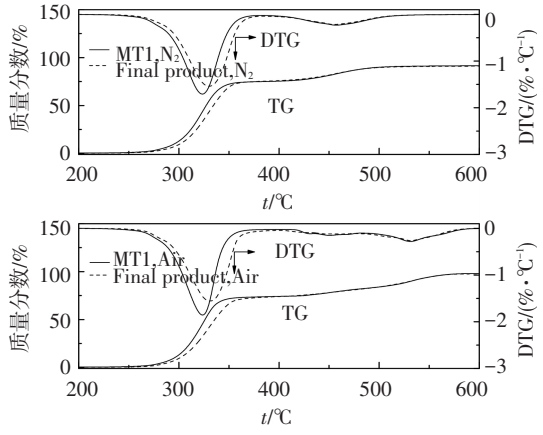

图 4　搪塑加工过程对搪塑粉 MT1 及其表皮热降解行为的影响

2.2　搪塑粉的热降解动力学

这里主要研究搪塑粉的第 1 热降解阶段,因为这一阶段是热降解的主要阶段并且靠近加工温度.热降解动力学的分析采用非等温微分法中的差减微分法,将搪塑粉在第 1 热降解阶段的反应动力学方程表示为[15, 21-22]

$$\frac{d\alpha}{dt}=Kf(\alpha). \tag{1}$$

式中,α 为在时间 t 的搪塑粉质量变化率,K 是反应速率常数,假定其符合 Arrhenius 公式.对于简单反应,$f(\alpha)$ 可表示为 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,这里 n 表示反应级数[6, 16].

在恒定的升温速率 $\varphi(\varphi=dT/dt)$ 下可得搪塑粉的热降解动力学方程:

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A}{\varphi}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1-\alpha)^n. \tag{2}$$

式中:A 为频率因子;E 为活化能;R 为摩尔气体常数;T 为绝对温度.

对式(2)两边分别取常用对数,并对 $\log(d\alpha/dT)$、$\log(1-\alpha)$ 和 $1/T$ 求微分,可得

$$d\log\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)=-\frac{E}{2.303R}d\left(\frac{1}{T}\right)+nd\log(1-\alpha). \tag{3}$$

将式(3)以差分的形式表示,并在等号两边除以 $\Delta\log(1-\alpha)$,以 $\frac{\Delta\log(d\alpha/dT)}{\Delta\log(1-\alpha)}$ 对 $\frac{\Delta(1/T)}{\Delta\log(1-\alpha)}$ 作图,可拟合得一条直线,直线的横纵坐标分别以 x 和 y 来表示,斜率为 $-E/(2.303R)$,截距为 n.

在氮气中搪塑粉 MT1 的热降解动力学拟合曲线示于图 5,其线性相关系数在 0.99 以上.由图 5可知,在氮气中搪塑粉 MT1 的热降解活化能是 172.73 kJ/mol,反应级数是 1.33.

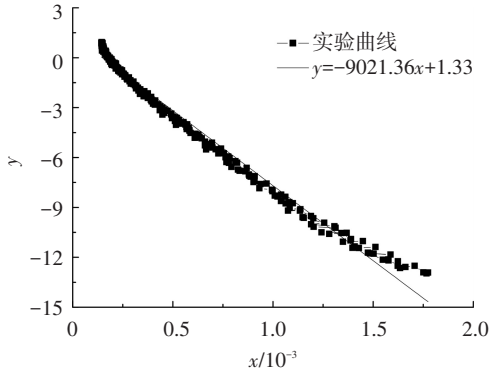

图 5　氮气气氛中搪塑粉 MT1 的热降解动力学线性回归拟合曲线

采用相同方法可得 2 种搪塑粉在各种气氛中的热降解动力学参数,如表 2 所列.可见,2 种搪塑粉在氮气条件下的活化能和反应级数都小于在有

氧气氛中的,在空气和氧气气氛中的活化能和反应级数相差不大;在相同气氛中 MT1 和 MT2 的活化能和反应级数有一定的差别.

由表 3 可以看出,2 种搪塑粉中金属化合物的种类和含量不同,说明它们采用了不同的热稳定剂体系;同时从表 1 中可以看出 2 种搪塑粉中增塑剂的含量也不同,增塑剂的含量不仅影响 PVC 的热降解过程,还会对其汽化过程产生影响;造成 2 种搪塑粉热降解反应的活化能和反应级数差别的主要原因包含 PVC 树脂的分子量、增塑剂的组成含量和热稳定剂体系等多方面因素[16, 31].

表 2　10 ℃/min 时不同气氛中 2 种搪塑粉的热降解动力学参数

元素	E/(kJ · mol^{-1})			n		
	N_2	Air	O_2	N_2	Air	O_2
MT1	172.73	183.42	188.06	1.33	1.57	1.65
MT2	194.70	223.43	217.99	3.38	3.93	3.65

表 3　2 种搪塑粉的元素分析结果(质量分数/%)

元素	C	O	Na	Mg	Al
MT1	62.5	11.6	0.674	0.116 0	0.560
MT2	55.1	18.5	1.210	0.043 5	1.020
元素	Si	Cl	Ca	Ti	
MT1	0.451	23.3	0.666 0	0.044 8	
MT2	0.758	21.7	0.017 1	1.330 0	

3　结　论

1) 搪塑粉的热降解过程可分为 3 个阶段,在第 1 热降解阶段质量大幅降低主要是因为搪塑粉降解产生 HCl 以及增塑剂的汽化,HCl 能催化 PVC 和邻苯二甲酸酯类增塑剂的热降解,采用多种金属化合物构成的热稳定剂体系能提高搪塑粉的抑烟性能.

2)升温速率越高,对应的停留时间越短,热降解曲线向高温区偏移;在有氧气氛中,搪塑粉更容易发生热降解并且失重更彻底;搪塑加工后增塑剂对 PVC 大分子能起到保护作用,同时搪塑表皮中生成物理凝胶网络结构,使其热稳定性能得到提升;第 1 热降解阶段搪塑粉在氮气条件下的活化能和反应级数比在有氧气氛中小.

参考文献:

[1] 孙军,于善平,闻向阳,等. 汽车仪表板搪塑表皮的质量控制[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11): 57-59.
SUN Jun, YU Shanping, WEN Xiangyang, et al. Quality control of car instrument panel skins produced by slush molding processes[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11): 57-59.

[2] NIMMERGUT E P. Powder slush molding process and equipment: US, 2012007281[P]. 2012-01-12.

[3] SAVRIK S A, ERDOGAN B C, BALKOSE D, et al. Statistical thermal stability of PVC[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(3): 1811-1822.

[4] 贾玉玺, 安立佳, 徐子航, 等. 一种高分子粉料搪塑成型试验方法和装置:中国,201310467087.9[P]. 2013-10-10.

[5] WANG F, CHEN J, YAO W G, et al. Formation and mechanical properties of instrument panel skins produced by PVC powder slush molding processes[J]. Key Engineering Materials, 2014, 575-576: 111-115.

[6] 皮红. 聚氯乙烯/阻燃抑烟剂体系热分解过程中结构演变及阻燃抑烟机理的研究[D]. 成都: 四川大学, 2003.

[7] SANCHEZ-JIMENEZ P E, et al. Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride)[J]. Polymer, 2010, 51(17): 3998-4007.

[8] YANBORISOV V M, MINSKER K S, ZAIKOV G E, et al. Some aspects of the thermal degradation of PVC. Crosslinking of macromolecules[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2002, 8(3): 176-179.

[9] NANDINI C, SUDHAPADA B, PALIT S K, et al. A reexamination of the degradation of polyvinylchloride by thermal analysis[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987, 32(7): 1225-1236.

[10] 田原宇,吕永康,谢克昌. PVC 的热解/红外(Py/FTIR)研究[J].燃料化学学报, 2002, 30(6): 569-572.
TIAN Yuanyu, LÜ Yongkang, XIE Kechang. Application of Py/FTIR to pyrolysis of PVC[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(6): 569-572.

[11] MIRANDA R, YANG J, ROY C, et al. Vacuum pyrolysis of PVC I. kinetic study[J]. Polymer Degradation and Stability, 1999, 64(1): 127-144.

[12] KRONGAUZ V V, LEE Y P, BOURASSA A. Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 106(1): 139-149.

[13] LUO Y X, DAI G C. Effect of poly(vinyl chloride) resin type in the preparation process of slush powder[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86

(13): 3331-3335.

[14] LUO Y X, DAI G C. Absorption of trioctyl trimellitate into mass-polymerization and suspension-polymerization poly(vinyl chloride)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(4): 2369-2374.

[15] JIMENEZ A, BERENGUER V, LOPEZ J, et al. Thermal degradation study of poly(vinyl chloride): Kinetic analysis of thermogravimetric data[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(9): 1565-1573.

[16] JIMENEZ A, LOPEZ J, TORRE L, et al. Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73 (6): 1069-1079.

[17] 王菲,姚卫国,乔从德,等. 旋转模塑过程中 PVC 溶胶物理凝胶化转变的有限元分析[J].高分子学报, 2012(9): 1035-1041.
WANG Fei, YAO Weiguo, QIAO Congde, et al. Finite element analysis of the physical gelation process of PVC plastisol during rotational molding[J]. Acta Polymeric Sinica, 2012(9): 1035-1041.

[18] SEIKO Y, YUKIHIRO O, TAKAO N, et al. Vinyl chloride resin composition for powder material: US, 5464892[P].1995-11-07.

[19] TOSHIO I, AKIRA W, YUU S, et al. Polyvinyl chloride resin composition for powder molding: US, 5310805[P]. 1994-05-10.

[20] MATSUNO T, PERINRT D, RUIZ J. Powder slush molding machine and powder slush molding method: US,20110316184[P]. 2011-12-29.

[21] ALAIN M, ALAIN S, MICHEL B. Role of poly (vinylchloride) and di-2-ethylhexyl-phthalate in the smoke formation from plasticized poly(vinylchloride) [J].Journal of Vinyl Technology, 1981, 3(3): 182-188.

[22] 孙庆雷,时新刚,林云良,等.聚氯乙烯的热降解特征和热解动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35 (4): 497-500.
SUN Qinglei, SHI Xingang, LIN Yunliang, et al. Pyrolysis of polyvinylchloride and its kinetics analysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(4): 497-500.

[23] VALKO L, KLEIN E, KOVARIK P, et al. Kinetic study of thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of oxygen: III. Statistical thermodynamic interpretation of theoxygen catalytic activity[J]. European Polymer Journal, 2001, 37 (6):1123-1132.

[24] KOVARIK P, KLEIN E, VALKO L. Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems. 1. Sterically hindered phenolic antioxidants [J]. Chemical Papers, 1997, 51(5): 245-251.

[25] ARLMAN E J. Thermal and oxidative decomposition of polyvinyl chloride[J]. Journal of Polymer Science, 1954, 12(1): 547-558.

[26] HAN B, WU Y L, FENG W, et al. Kinetic study of PVC pyrolysis in air by thermalgravimetric analysis using the Friedman method[J]. Advanced Materials Research, 2012, 427, 64-69.

[27] ARACIL I, FONT R, CONESA J A. Thermo-oxidative decomposition of polyvinyl chloride[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74(1/2): 215-223.

[28] AOKI Y, HIRAYAMA K, KIKUCHI K, et al. Uniaxial elongational behavior of poly(vinyl chloride) physical gel[J]. Rheologica Acta, 2010, 49(10): 1071-1076.

[29] SUGIMOTO M, HIDA H, TANIGUCHI T, et al. Rheological properties of poly(vinyl chloride)/ plasticizer systems-relation between sol-gel transition and elongational viscosity[J]. Rheologica Acta, 2007, 46(7): 957-964.

[30] FRIEDMAN H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry [J]. Application to a phenolic plastic [J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia, 1964, 6 (1): 183-195.

[31] PI H, XIONG Y, GUO S Y. The kinetic studies of elimination of HCl during thermal decomposition of PVC in the presence of transition metal oxides[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2005, 44(2): 275-288.

(编辑 程利冬)