复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第28卷 第3期 6月 2011年
Vol. 28 No. 3 June 2011

文章编号：1000-3851(2011)03-0042-08

Karstedt 催化剂对聚硅氧烷/PC 阻燃性能的影响

陈 科，周文君*，宋 健，陈友财
（杭州师范大学 材料与化学化工学院，杭州 310036）

摘 要： 采用水解缩合法制备了三官能结构的聚硅氧烷阻燃剂。采用氧指数仪、锥形量热仪、TGA、热裂解-气相色谱/质谱(PY-GC/MS)和 SEM 研究了 Karstedt 催化剂(KC)对聚硅氧烷/聚碳酸酯(PC)复合材料热性能和阻燃性能的影响，并研究了该复合体系的阻燃机制。结果表明：在热裂解过程中 KC 促进了含乙烯基聚硅氧烷的交联，增强了聚硅氧烷/PC 复合材料的耐热性能；KC 抑制了聚硅氧烷/PC 复合材料在燃烧过程的热释放，使材料的烟、CO、CO_2 产生过程延后，且峰值降低，提高了聚硅氧烷/PC 的阻燃性能，降低了材料燃烧的危害性。但 KC 对聚硅氧烷/PC 复合材料的极限氧指数(LOI)的影响较复杂，其 LOI 不仅取决于残炭量，还与燃烧炭层结构有关，在保持一定残炭量下，若 KC 使聚硅氧烷/PC 的燃烧炭层更致密、均匀，则材料的 LOI 提高。

关键词： 阻燃；聚硅氧烷；聚碳酸酯(PC)；Karstedt 催化剂；复合材料
中图分类号： TQ323.4 **文献标志码：** A

Effect of the Karstedt catalyst on flame retardant performances of polysiloxane/PC composite

CHEN Ke, ZHOU Wenjun*, SONG Jian, CHEN Youcai
(College of Material & Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 310036, China)

Abstract: Trifunctional polysiloxane flame retardants were synthesized through hydrolysis condensation reaction. The influence of the Karstedt catalyst (KC) on the polysiloxane/PC composite and the flame retarding mechanism were studied using limiting oxygen index (LOI) test, cone calorimeter, TGA, PY-GC/MS and SEM. The results show that the KC promotes the crosslinking of the trifunctional polysiloxane containing vinyl groups and increases the thermal stability of the polysiloxane/PC composite. Furthermore, KC restrains the release of the combustion heat of the polysiloxane/PC composite, which delays the emission of smoke, CO and CO_2 and reduces the peak of the emission of smoke. Thus the flame retardancy of the polysiloxane/PC composite is enhanced and the danger for combustion is reduced. However, the effect of KC on the LOI of the polysiloxane/PC composite is quite complicated. The LOI of the polysiloxane/PC composite with KC depends not only on the amount of the char, but also on the structure of the char layer. KC could promote the formation of more compact and uniform char layer of the polysiloxane/PC composite during the combustion, thus the LOI of the composite is increased.

Keywords: flame retardant; polysiloxane (PC); polycarbonate; Karstedt catalyst; composite

聚硅氧烷是以 Si、O 为主链(或骨架)，甲基、苯基、乙烯基、环氧基等基团为侧基的高分子化合物，这一特殊结构，使其具有优异的热稳定性、耐燃烧性和电气性能，广泛应用于航空航天、国防建设、机械制造、电子电气等工业生产和生活中[1-3]。由于聚硅氧烷具有良好的阻燃性能，无毒或低毒，生态友好，近年来其作为阻燃剂成为阻燃领域的研究热点。

目前聚硅氧烷的阻燃研究主要集中在两个方面：(1)改变聚硅氧烷的分子结构。主要采用改变聚硅氧烷分子侧链上的有机基团[4]，改变聚硅氧烷的分子量[5]，在聚硅氧烷分子中插入其他杂元素[6]等方法，研究聚硅氧烷分子结构与阻燃性能的关系，以期获得高效的聚硅氧烷阻燃剂；(2)在聚

收稿日期： 2010-04-28；**收修改稿日期：** 2010-10-13
基金项目： 杭州市属高校重点实验室科技创新项目(20090231T10)
通讯作者： 周文君，博士，副教授，主要研究方向为有机、无机复合材料 E-mail：zhouwj2002@gmail.com

硅氧烷阻燃体系中加入各种填料，研究填料与聚硅氧烷的复配协效阻燃作用。主要有聚硅氧烷与卤系阻燃剂的复配[7]、与磷系阻燃剂的复配[8]、与无机系阻燃剂的复配[9]、甚至与非阻燃物质的复配[10-11]等。

自从 1970 年 Nobel M G 等[12]发现在硅橡胶中加入少量的铂类化合物可以促进硅橡胶树脂化、提高阻燃性能以来，铂类化合物对于有机硅类化合物的阻燃作用逐渐受到了人们的关注[13-14]。国内外许多研究人员都积极应用各种技术手段研究铂类催化剂对有机硅的阻燃作用。然而，目前对于铂类化合物促进有机硅阻燃的阻燃机制还不是很清楚。本文作者研究了 Karstedt 催化剂(KC)对聚硅氧烷/聚碳酸酯(PC)性能的影响，初步探究了该体系的阻燃机制。

1　实　验

1.1　实验原料

乙烯基三乙氧基硅烷，南京曙光硅烷化工有限公司；苯基三甲氧基硅烷，仙桃市格瑞化学工业有限公司；甲基三甲氧基硅烷，湖北恒鑫化工有限公司；六甲基二硅氮烷，杭州硅宝化工有限公司；PC，LG DOW 聚碳酸酯有限公司。

1.2　制备过程

在 500 mL 的三颈烧瓶中，加入 90 g 水和少量冰醋酸，用滴液漏斗逐滴加入乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和甲基三甲氧基硅烷的混合物，控制滴加速度，80 ℃下恒温搅拌 2 h，随后在烧瓶中逐滴加入适量的六甲基二硅氮烷和甲苯，继续反应 1 h。冷却静置分层，除去水层，有机层使用 10%(质量分数)Na_2SO_4 溶液洗涤直至 pH 值为 7.0 左右。最后在旋转蒸发仪中减压蒸馏，除去甲苯等挥发性低分子质量的物质，制得所需聚硅氧烷阻燃剂。

在 20 mL 的两颈烧瓶中，加入 0.32 g 氯铂酸、2.1 g 四甲基二乙烯基二硅氧烷和 0.096 g 碳酸氢钠，氮气保护下加热搅拌回流。在 120 ℃下恒温 1 h。随后冷却过滤，滤液为琥珀色澄清液[15]。使用去离子水洗至 pH 值为 7.0，有机层即为所需的 Karstedt 催化剂(KC)。

先将 KC 以 0.003%(质量分数)、聚硅氧烷阻燃剂以 5%(质量分数，按 PC 复合材料总量计)进行预混合，然后在XSS-300型转矩流变仪(上海橡塑成型有限公司)中将上述混合物与 PC 混合，最后在TY-200型注塑机(杭州大禹机械有限公司)上注塑成型，获得所需试样。未添加 KC 的聚硅氧烷/PC 试样中聚硅氧烷阻燃剂的质量分数也均为 5%。

1.3　性能测试与表征

按照 GB/T 2406—93，在 JF23 型氧指数仪(江宁分析仪器厂)上测定加入 KC 前后聚硅氧烷/PC 试样的极限氧指数(LOI)。按照 ISO 5660-1，使用 Stanton Redcroft 型锥形量热仪(英国 FTT 公司)测定加入 KC 前后聚硅氧烷/PC 试样的阻燃性能。水平辐射强度为 35 $kW \cdot m^{-2}$，试样尺寸为 100 mm×100 mm×2 mm。使用 NETZSCH STA409 PG/PC 型综合热分析仪(德国耐驰公司)分析试样热失重情况，升温速率为 10 ℃/min，氮气气氛。在 600 ℃的热裂解室中裂解聚硅氧烷阻燃剂，然后使用 TRANCE DSQ 型气-质联用仪(美国 Finnigan 公司)分析产生的热裂解气相产物。使用日立S-3000N型扫描电子显微镜(日本日立电子株式会社)观察聚硅氧烷/PC 材料的燃烧炭层形貌，加速电压为 15 kV。

2　结果与讨论

2.1　Karstedt 催化剂对聚硅氧烷/PC LOI 影响

基于前期对聚硅氧烷阻燃方面的研究结果[16]，聚硅氧烷侧链上苯基和甲基的物质的量之比 Ph/Me=75/25时，聚硅氧烷的阻燃性能最佳。固定 Ph/Me=75/25，通过调节乙烯基三乙氧基硅烷的含量，制备了一系列聚硅氧烷微粉阻燃剂，研究了 KC 对该系列聚硅氧烷阻燃性能的影响。表 1 列出了聚硅氧烷/PC 加入 KC 前后的 LOI 值。可见，当聚硅氧烷侧链上没有乙烯基(Vinyl)时，聚硅氧烷/PC 的 LOI 为 26.0%，与纯 PC 的 LOI 相同。这表明含甲基和苯基的聚硅氧烷若不含二官能结构(即 D 单元)，只含三官能(即 T 单元)和单官能结构(即 M 单元)，则没有阻燃效果。当聚硅氧烷侧链上含有乙烯基时，聚硅氧烷/PC 的 LOI 为 33%左右。由此可见，含有乙烯基的具有 T 单元结构的聚硅氧烷有较好的阻燃效果，聚硅氧烷中乙烯基的含量对聚硅氧烷阻燃性能影响不大。加入 KC 后，当聚硅氧烷中没有乙烯基时，KC 对聚硅氧烷阻燃性能没有影响。而当聚硅氧烷中含有乙烯基时，KC 使聚硅氧烷 R2、R4、R5、R8

表 1　KC 对聚硅氧烷/PC 复合材料 LOI 的影响

Table 1　Effect of KC on the flame-retardancy of polysiloxane/PC composite

Polysiloxane	Vinyl/%*	Phenyl/%*	Methyl/%*	Ph/Me ratio	LOI without KC/%	LOI with KC/%	Change of LOI/%
R1	0.0	75.0	25.0	75/25	26.0	26.0	0
R2	10.0	67.5	22.5	75/25	33.7	31.0	−2.7
R3	12.5	65.6	21.9	75/25	32.2	32.6	+0.4
R4	16.7	62.5	20.8	75/25	33.7	31.8	−1.9
R5	20.0	60.0	20.0	75/25	33.0	30.2	−2.8
R6	25.0	56.3	18.8	75/25	32.2	32.6	+0.4
R7	28.0	54.0	18.0	75/25	33.0	34.1	+1.1
R8	33.3	50.0	16.7	75/25	33.0	30.6	−2.4

*：Molar fraction of organic groups at polysiloxane's side chains

阻燃 PC 的 LOI 下降，使 R3、R6、R7 阻燃 PC 的 LOI 升高。KC 没有使所有聚硅氧烷/PC 的 LOI 上升，有些试样的 LOI 出现了一定程度的下降。

2.2　锥形量热分析

热释放速率(HRR) 指单位面积样品释放热量的速率，是衡量材料综合火灾性能和潜在火灾危害性的一个重要参数。图 1 为聚硅氧烷/PC 的 HRR 和 THR(总放热量)随燃烧时间的变化曲线，表 2 列出了 PC 复合材料的锥形量热测试所得的点火时间(IT)、平均热释放速率(MHRR)、最大热释放速率(PHRR)、THR 等燃烧性能参数。

表 2　聚硅氧烷/PC 复合材料的锥形量热仪测试数据

Table 2　Cone calorimeter date of the polysiloxane/PC composite

Samples	IT/s	MHRR/ (kW·m^{-2})	PHRR/ (kW·m^{-2})	THR/ (MJ·m^{-2})
R7/PC	85	105.3	224.4	41.4
R7/PC with KC	116	72.8	189.5	31.4
R5/PC with KC	92	76.9	159.8	38.2

Note: IT—Ignition time; MHRR—Mean heat release rate; PHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release; R5, R7—Symbol of polysitoxane in table 1.

由图 1 及表 2 结果可知，与未添加 KC 前的 R7/PC 相比，添加 KC 后 R7/PC 和 R5/PC 的 HRR、THR 等燃烧参数均较低。PHRR 值分别由 224.4 kW/m^2 降到 189.5 kW/m^2 和 159.8 kW/m^2。同时，加入催化剂后使 PC 复合材料的点火时间延长。KC 的催化作用抑制了聚硅氧烷/PC 材料燃烧的热释放，提高了阻燃性能。然而，对照表 1 中的 LOI 数据，催化剂降低了聚硅氧烷/PC 热释放，并没有使材料的 LOI 均提高。推测可能的原因是，质量分数为 0.003% 的 KC 在材料中的分散性不佳。虽然 KC 的不均匀分布不影响 KC 对聚硅氧烷的交联作用和抑制聚硅氧烷/PC 的热释放，但是它会影响聚硅氧烷的交联作用在燃烧界面上的分布，引起聚硅氧烷在裂解炭层中的不均匀分布，进而影响聚硅氧烷/PC 的 LOI。

图 2 为 R7/PC、添加 KC 后的 R7/PC 和 R5/PC 的烟气产生速率(SPR)随时间的变化曲线。可以看出，与未添加 KC 前的 R7/PC 相比，添加 KC 后的 R7/PC 和 R5/PC 烟气产生过程延后，峰值降低，KC 使聚硅氧烷/PC 燃烧过程趋于缓和，其中

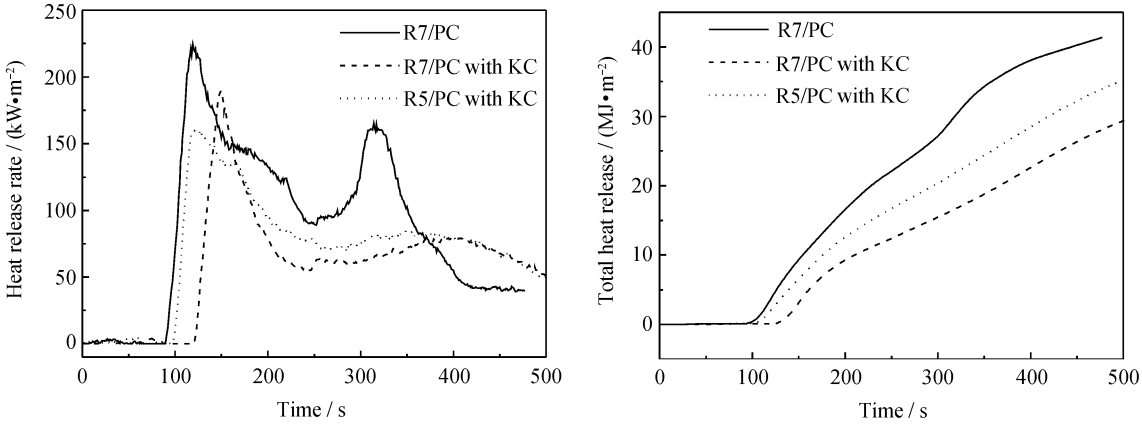

图 1　聚硅氧烷/PC 的热释放速率和总放热量曲线

Fig. 1　Heat release rate and total heat release curves of the polysiloxane/PC composite

添加了 KC 的 R7/PC 烟气产生过程延后较显著。KC 提高了聚硅氧烷的交联作用，抑制了聚硅氧烷/PC 的燃烧，提高了聚硅氧烷/PC 的阻燃性能。

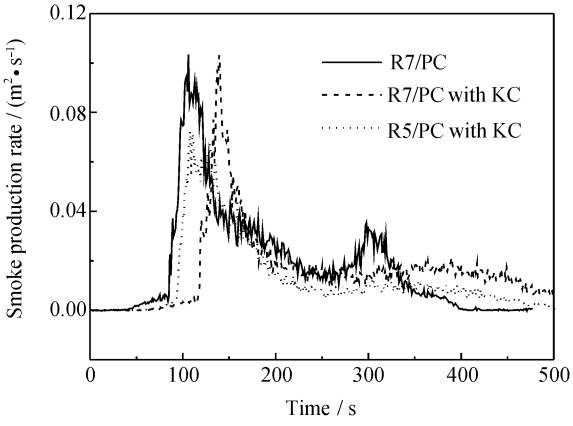

图 2　聚硅氧烷/PC 复合材料的烟产生速率曲线

Fig. 2　Smoke production rate curves of the polysiloxane/PC composite

图 3 是材料燃烧过程中 CO_2、CO 释放速率随时间的变化曲线。由图可知，与未添加 KC 前的 R7/PC 相比，添加 KC 后，R7/PC 和 R5/PC 的 CO_2、CO 气体产生过程延后，峰值降低，这与图 1 热释放速率和图 2 烟释放速率曲线变化趋势相同，说明 KC 抑制了聚硅氧烷/PC 的燃烧，降低了材料燃烧的危害性，有利于提高聚硅氧烷/PC 的阻燃性能。

2.3　热失重分析

对材料进行热失重分析，考察 KC 的加入对聚硅氧烷/PC 复合材料热降解过程的影响。图 4 是 KC 加入前后聚硅氧烷/PC 材料的 TG 和 DTG 曲线。表 3 列出了聚硅氧烷/PC 体系在 KC 加入前后的热失重数据。由表 3 可知，催化剂的加入使材料的 5%、50%分解温度均提高，对比图 1 和表 2 中锥形量热分析的数据也具有同样的趋势。在材料的降解过程中，KC 促进了聚硅氧烷的交联，因而提高了材料的热稳定性。加入 KC 后，除 R8/PC 外，聚硅氧烷/PC 复合材料的最大热失重速率均有不同程度的提高，这表明在材料的热稳定性提高的同时，热失重速率提高，热降解全过程加快。

聚硅氧烷的阻燃作用主要体现在其受热燃烧时在材料的燃烧面上形成一层致密而均匀的焦化炭层，从而阻止热量的传递和氧气的侵入，抑制聚合物的热解和可燃挥发性产物的逸出，最终达到中止燃烧的目的。由表 3 中 800 ℃时残炭率数据可知，催化剂加入前后，R1/PC 试样的残炭率不变，表 1 的 LOI 数据也显示 KC 对 R1/PC 试样的 LOI 无影响，表明 KC 对不含乙烯基的聚硅氧烷的阻燃性能和热降解过程基本无影响。对比各试样 800 ℃时残炭率数据和表 1 的 LOI 数据可知，残炭率变化趋势与 LOI 的变化并不一致。试样 R4/PC，加入 KC 后残炭率由 29.4%下降到 25.7%，LOI 也从 33.7%下降到 31.8%；而试样 R3/PC、R6/PC、R7/PC，在加入 KC 后，它们的残炭率均下降，LOI 升高。由此推断，KC 影响了含乙烯基的聚硅氧烷的热降解过程，使材料热降解残炭量发生变化，同时也使炭层阻隔热和可燃性气体的能力发生了变化。

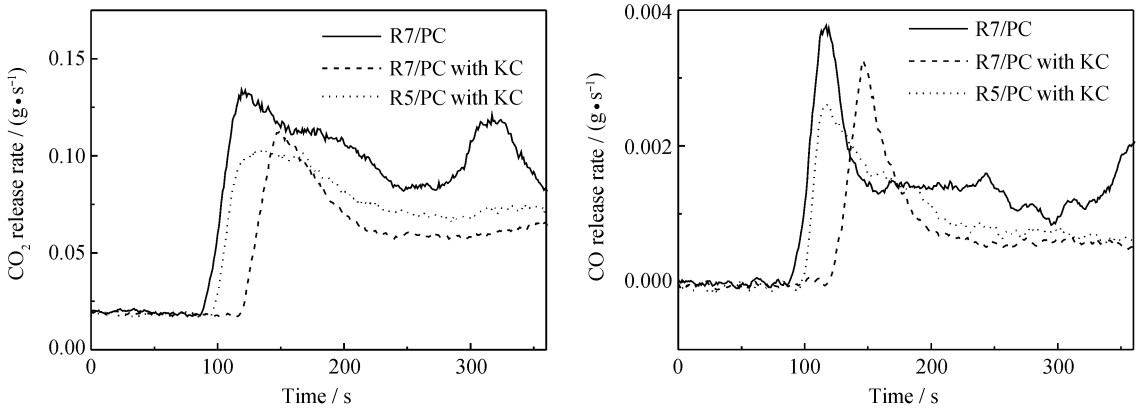

图 3　聚硅氧烷/PC 复合材料的 CO_2 和 CO 释放速率曲线

Fig. 3　CO_2 and CO release rate curves of the polysiloxane/PC composite

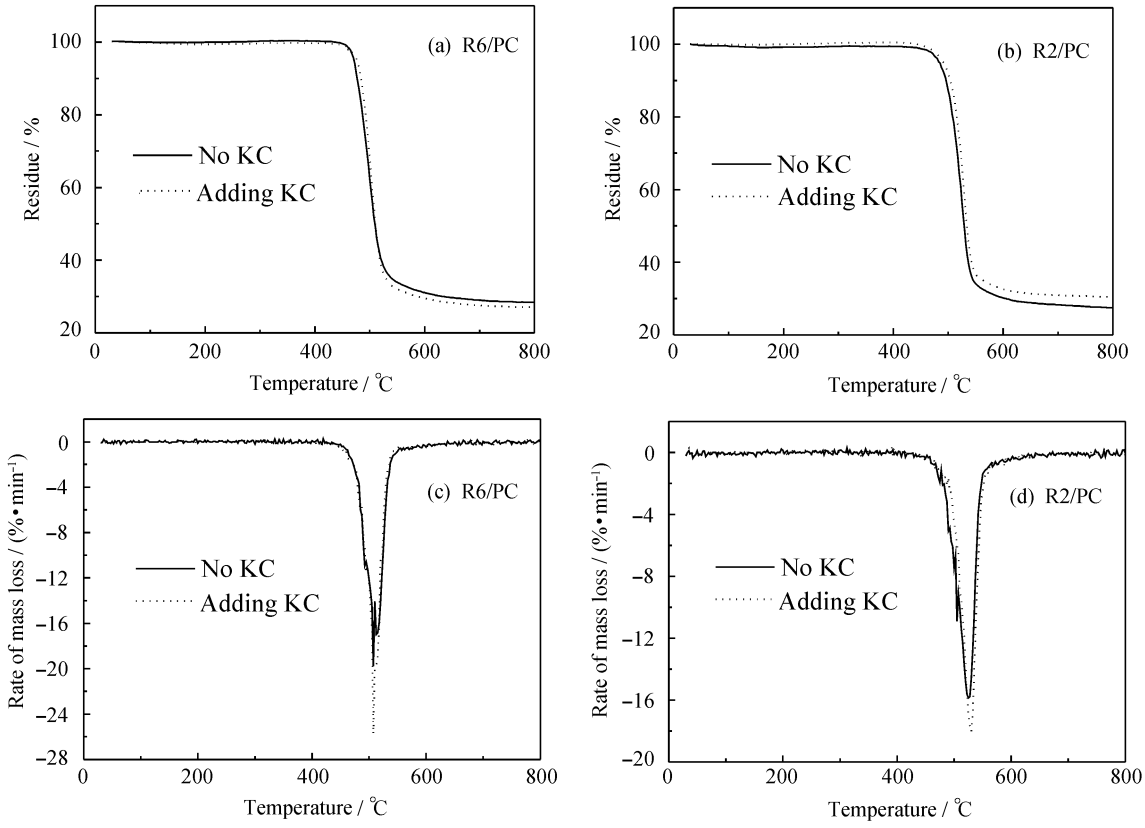

图 4　聚硅氧烷/PC 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 4　TG and DTG curves of the polysiloxane/PC composite

表 3　聚硅氧烷/PC 的 TG 特征数据

Table 3　TG data of the polysiloxane/PC composite

Samples	Temperature of different mass loss/℃						Maximum rate of mass loss/(%·min^{-1})		Residue at 800 ℃/%	
	5%		50%		Max					
	No KC	Adding KC	No KC	Adding KC	No KC	Adding KC	No KC	Adding KC	No KC	Adding KC
R1/PC	485.3	493.0	533.0	532.2	526.2	521.8	19.37	23.76	30.5	30.4
R2/PC	483.7	491.2	529.0	533.9	524.3	530.1	16.09	18.04	27.5	30.5
R3/PC	472.8	482.0	509.2	510.2	498.9	498.4	13.82	20.84	28.5	27.1
R4/PC	469.1	509.4	509.4	513.5	500.2	508.5	13.77	27.25	29.4	25.7
R5/PC	467.9	486.4	516.3	524.0	515.5	511.8	15.46	18.82	25.8	27.9
R6/PC	479.4	483.1	517.9	519.2	508.8	508.7	20.07	27.63	28.1	27.3
R7/PC	468.3	472.7	505.4	506.3	501.1	486.5	17.01	22.38	26.3	25.4
R8/PC	480.8	483.0	516.0	515.3	511.9	510.4	29.18	26.85	27.0	27.3

2.4　热裂解-气相色谱/质谱(PY-GC/MS)分析

图 5 是 KC 加入前后聚硅氧烷 R3 热裂解气相产物通过气-质联用仪分析时气相色谱的检测结果。可以看出，KC 使聚硅氧烷 R3 在 600 ℃的热裂解气相组分明显减少。这是由于在聚硅氧烷热裂解过程中，KC 促进了聚硅氧烷的交联，提高了聚硅氧烷的热稳定性，延缓了裂解反应。在裂解组分明显减少的同时，加入 KC 的聚硅氧烷 R3 产生了新的组分，其保留时间(Retention Time，RT)分别为9.09、11.03、12.78 min。这些物质可能是 KC 催化剂的残留或者 KC 作用下产生的新化合物。

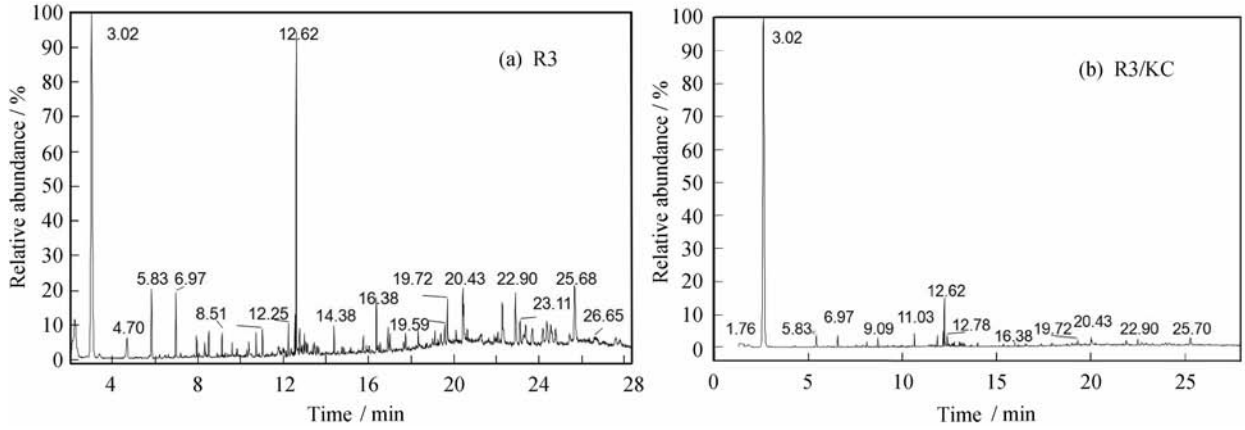

图 5　R3 (a)和 R3/KC (b)在 600 ℃热裂解的气相产物的气相色谱图

Fig. 5　Pyrograms of R3 (a) and R3/KC (b) at 600 ℃

对 RT 为 9.09、11.03、12.78 min 的物质的质谱进行鉴别，结果如图 6 所示。根据质谱分析结果推测在热裂解过程中可能发生如图 7 所示的反应过程。首先，在高温下铂催化剂使四甲基二乙烯基二硅氧烷中的 Si—O 键断裂，产生了一个硅自由基和一个硅氧自由基。由此产生的硅氧自由基进攻另一个四甲基二乙烯基二硅氧烷中硅原子就生成了化合物 1 和一个甲基自由基。而当硅自由基进攻甲基硅氧烷分子中侧链上碳原子时就生成了化合物 2 和一个氢自由基，其中化合物 2 中出现了一个亚甲基桥结构，在聚硅氧烷/PC 复合材料热降解的初始阶段，交联结构即这一亚甲基桥结构会抑制材料的热分解[17]。加入催化剂后，聚硅氧烷/PC 材料的 5%和 50%分解温度的提高也证明了这一点。

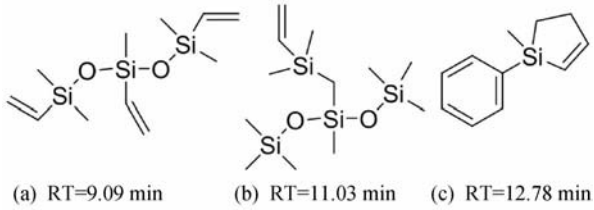

图 6　R3/KC 裂解产物

Fig. 6　Pyrolysis products of R3/KC

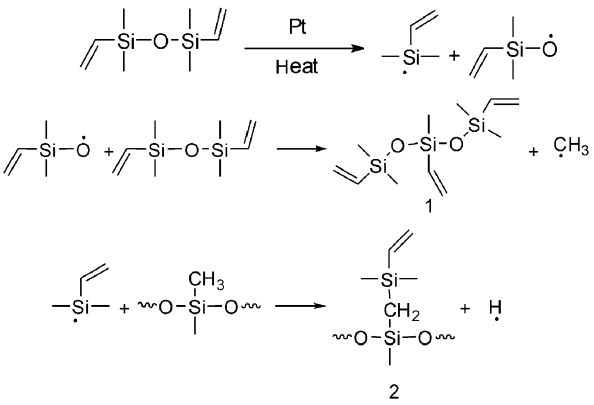

图 7　生成裂解产物的反应途径

Fig. 7　Possible formation routes of pyrolysis products via radical reaction

2.5　燃烧炭层分析

图 8 是 KC 加入前后，试样 R7/PC、R5/PC 燃烧炭层的 SEM 照片。可以看出，未加入催化剂时，R7/PC 和 R5/PC 这两种材料的燃烧面上均形成一层致密的焦化炭层，炭层形貌大体相同，两者的 LOI 均为 33.0%。加入催化剂后，这两种材料燃烧后的炭层形貌出现了很大的差异。其中 R7/PC炭层较均匀地分布于燃烧界面上，其炭层较未加催化剂前更致密，致使复合材料的 LOI 从 33.0%提高到 34.1%。R5/PC 虽然在加入催化剂后的残炭量有所提高，但其燃烧炭层出现局部区域的隆起、沟壑，燃烧界面上炭层覆盖不均匀，炭层阻隔热和可燃性气体扩散的隔绝性能不佳，这是造成材料阻燃性能下降的主要原因。由此可见，对于添加 KC 后聚硅氧烷/PC 复合材料在一定残炭量条件下，炭层结构的隔绝性能是影响材料 LOI 的关键因素。

3　结　论

(1) 以三官能烷氧基硅烷为原料，采用水解缩合法合成了一类新型微粉状聚硅氧烷阻燃剂。当聚

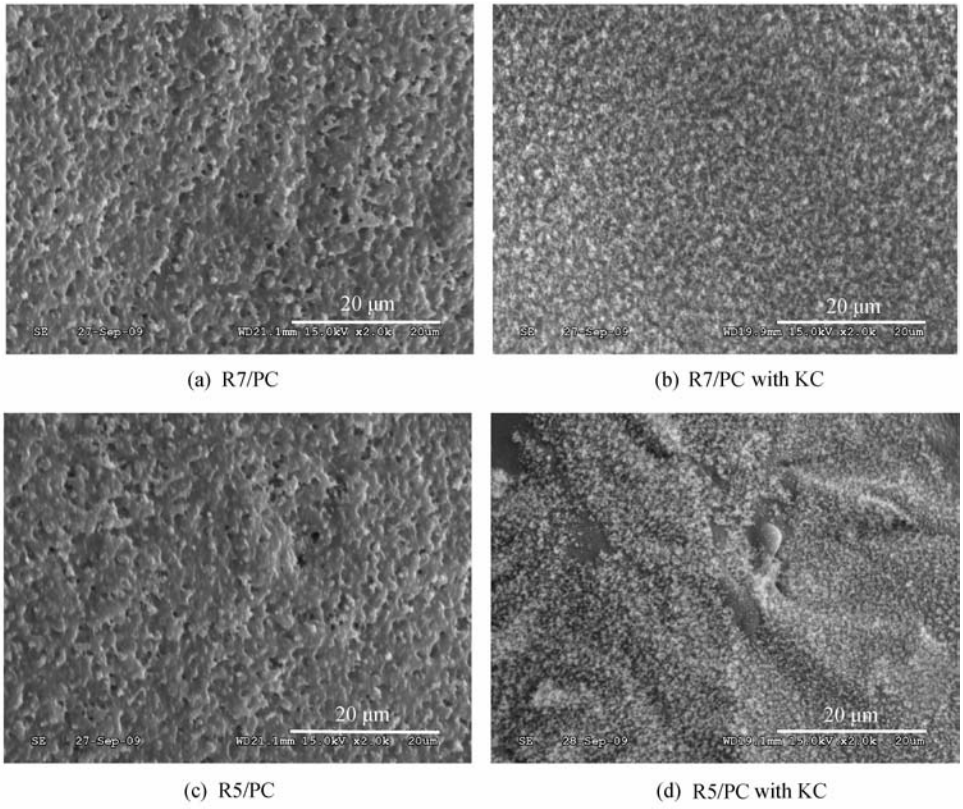

图 8　添加 KC 前后聚硅氧烷/PC 燃烧炭层的 SEM 图

Fig. 8　SEM micrographs for charring-layer of the polysiloxane/PC with and without PC

硅氧烷侧链上含有乙烯基时，聚硅氧烷具有良好的阻燃效果，添加 5%(质量分数)该聚硅氧烷，聚硅氧烷/PC 的 LOI 达到 33.0%左右。

(2) KC 对不含乙烯基的具有三官能结构的甲基苯基聚硅氧烷的阻燃性能、热降解特性基本无影响，提高了含乙烯基的聚硅氧烷的热稳定性。在聚硅氧烷热裂解过程中，KC 促进了聚硅氧烷的交联，增强了聚硅氧烷/PC 复合材料的耐热性能。

(3) KC 抑制了聚硅氧烷/PC 复合材料的热释放，延长了材料的点火时间，使材料的烟、CO、CO_2 产生过程延后，峰值降低，减弱了材料燃烧的危害性。KC 使聚硅氧烷/PC 阻燃体系的热降解残炭量和炭层结构发生变化，在保持一定残炭量下，若 KC 使聚硅氧烷/PC 复合材料的燃烧炭层变得更致密、均匀，则材料的 LOI 值升高。

参考文献：

[1] 王　静，朱立群，李卫平，等. 有机硅微胶囊-有机硅树脂复合涂层对空间 Kapton 的原子氧防护 [J]. 复合材料学报，2009，26(4)：36-40.
Wang Jing, Zhu Liqun, Li Weiping, et al. Atomic oxygen erosion resistance of microcapsules-silicone coatings on Kapton [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(4): 36-40.

[2] Hshieh F Y. Shielding effects of silica-ash layer on the combustion of silicones and their possible applications on the fire retardancy of organic polymers [J]. Fire and Materials, 1998, 22(2): 69-76.

[3] 罗春晖，瞿金清，陈焕钦. 助溶剂驱使溶胶-凝胶化 SiO_2/聚丙烯酸酯复合涂层 [J]. 复合材料学报，2010，27(3)：29-35.
Luo Chunhui, Qu Jinqing, Chen Huanqin. Co-solvents induced sol-gel-derived SiO_2/polyacrylate composite films [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(3): 29-35.

[4] Iji M, Serizawa S. Silicone derivatives as new flame retardants for aromatic thermoplastics used in electronic devices [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1998, 9(10): 593-600.

[5] 陈　科，周文君，宋　健. 聚硅氧烷微粉阻燃剂的制备与应用 [J]. 中国塑料，2009，23(8)：87-90.
Chen Ke, Zhou Wenjun, Song Jian. Preparation and application of polysiloxane flame retardant [J]. China Plastics, 2009, 23(8): 87-90.

[6] Zhong H, Wei P, Jiang P, et al. Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant [J]. Fire and Materials, 2007, 31

(6)：411-423.

[7] Zanetti M，Camino G，Canavese D，et al. Fire retardant halogen-antimony-clay synergism in polypropylene layered silicate nanocomposites [J]. Chemistry of Material，2002，14(1)：189-193.

[8] Marosi G，Marton A，Anna P，et al. Ceramic precursor in flame retardant systems [J]. Polymer Degradation and Stability，2002，77(2)：259-265.

[9] Miebach T，Campbell J R，Marugan M M，et al. Flame retardant resinous compositions and method of making the same：WO Patent，03042305A1 [P]. 2003-05-22.

[10] 钟明强，宋栩冰. 有机硅复合阻燃剂阻燃聚丙烯的研究 [J]. 塑料工业，1991(3)：46-49.
Zhong Mingqiang，Song Xubing. On the flame-retardant PP by silicone composite system [J]. China Plastics Industry，1991(3)：46-49.

[11] 赫丽华，刘平桂，宋江选. 聚硅氧烷/聚己内酯/环氧树脂复合体系的制备及表面性能 [J]. 复合材料学报，2009，26(3)：60-66.
He Lihua，Liu Pinggui，Song Jiangxuan. Preparation and surface properties of polydimethysiloxane/polycaprolactone/epoxy resin composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2009，26(3)：60-66.

[12] Nobel M G，Brower J R. Flame retardant compositions：US Patent，3514424 [P]. 1970-05-26.

[13] Hayashida K，Ohtani H，Tsuge S，et al. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing trifunctional phenylsilicone additive studied by analytical pyrolysis techniques [J]. Polymer Bulletin，2002，48(6)：483-490.

[14] Hayashida K，Tsuge S，Ohtani H. Flame retardant mechanism of polydimethylsiloxane material containing platinum compound studied by analytical pyrolysis techniques and alkaline hydrolysis gas chromatography [J]. Polymer，2003，44(19)：5611-5616.

[15] Karstedt B D，Scotia N Y. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes：US Patent，3775452A [P]. 1973-11-27.

[16] 周文君，杨　辉. 甲基苯基硅树脂的制备工艺优化及阻燃性能 [J]. 化工学报，2006，57(9)：2218-2222.
Zhou Wenjun，Yang Hui. Synthesis optimization of silicone with methyl and phenyl and its flame-retardancy [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering，2006，57(9)：2218-2222.

[17] Deshpande G，Rezac M E. The effect of phenyl content on the degradation of poly(dimethyldiphenyl)siloxane copolymers [J]. Polymer Degradation and Stability，2001，74(2)：363-370.