

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.07.023

二苯基次膦酸硅油酯合成及其阻燃聚碳酸酯性能

许德焕,王标兵

(常州大学材料科学与工程学院,江苏常州 213164)

摘要:以双端羟烷基硅油和二苯基次膦酰氯为原料,合成了一种新型含硅化合物二苯基次膦酸硅油酯(DPPSO),并用傅立叶变换红外光谱、核磁共振氢谱和核磁共振磷谱表征了其化学结构。将聚碳酸酯(PC)、DPPSO和聚四氟乙烯(PTFE)进行熔融共混制备了PC/DPPSO复合材料,并对该复合材料的阻燃性能、热稳定性和力学性能进行了表征。结果表明,当添加DPPSO质量分数为5%时,复合材料的垂直燃烧等级达到V-0级,极限氧指数为29.5%。DPPSO的加入降低了复合材料的热稳定性,促进复合材料提前分解形成炭层并释放CO₂和含磷产物等不可燃气体,从而提高了复合材料的阻燃性能。同时,随着DPPSO和PTFE的加入,复合材料的力学性能有所下降,其中拉伸强度有所降低,当添加DPPSO质量分数分别为3%和5%时,复合材料的拉伸强度较PC分别降低5.3%和11.0%。

关键词:硅油;膦酸酯;聚碳酸酯;阻燃

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)07-0132-05

Synthesis of Diphenylphosphinic Acid Silicone Ester and Its Flame Retardant Properties of Polycarbonate

Xu Dehuan, Wang Biaobing

(Department of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : A novel diphenylphosphinic acid silicone ester (DPPSO) was synthesized by dihydroxyhydrocarbyl silicone oil and diphenylphosphinyl chloride, and its chemical structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance proton spectroscopy and nuclear magnetic resonance phosphorus spectroscopy. The polycarbonate (PC) / DPPSO composite was prepared by melt blending with PC, DPPSO, polytetrafluoroethylene (PTFE), and the flame retardant properties, thermal stability and mechanical properties of the composite were characterized. The results show that when the mass fraction of DPPSO is 5%, the vertical combustion grade of composite reaches V-0 and the limiting oxygen index is 29.5%. The addition of DPPSO reduces the thermal stability of composite, promotes the pre-decomposition of composites to form a carbon layer and releases incombustible gases such as CO₂ and phosphorus products, thereby improving the flame retardancy of composite. At the same time, with the addition of DPPSO and PTFE, the mechanical properties of composite decrease, among them, the tensile strength decreases. When the mass fraction of DPPSO are 3% and 5%, the tensile strength of composite decreases by 5.3% and 11.0% compared with that of PC, respectively.

Keywords : silicone oil ; phosphonate ; polycarbonate ; flame retardant

聚碳酸酯(PC)是一种应用广泛的工程塑料,它具有优异的力学性能、电学性能、热稳定性和光学透明度^[1]。PC具有高的成炭能力,在垂直燃烧实验中可以通过UL94 V-2级^[2],然而,在航空航天、电气电子、建筑、照明系统等领域,对PC材料的阻燃等级要求很高,通常需达到UL94 V-0等级^[3-4],因此必须对PC进行改性。

为改善PC的防火能力,添加阻燃剂是比较简便的方法。在过去,含卤化合物经常用于PC的阻燃改性,并且对PC阻燃非常有效,但是由于环境问题等原因含卤阻燃剂被限制使用^[5]。作为含卤阻燃剂的替代品,现在已经开发出了含磷、含硫和含硅等阻燃剂^[6-8]。常用的磷阻燃剂有间苯二酚双(磷酸二苯酯)(RDP)、双酚A双(磷酸二苯酯)(BDP)、对

通信作者:王标兵,教授,博士,主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期:2021-04-15

引用格式:许德焕,王标兵.二苯基次膦酸硅油酯合成及其阻燃聚碳酸酯性能[J].工程塑料应用,2021,49(7):132-136,143.

Xu Dehuan, Wang Biaobing. Synthesis of diphenylphosphinic acid silicone ester and its flame retardant properties of polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 132-136, 143.

苯二酚双(磷酸二苯酯)(HDP)等。虽然这些磷酸酯阻燃剂可以有效地阻燃多种聚合物,但是阻燃 PC 往往需要较高的添加量才能达到令人满意的阻燃效果^[9]。

在 PC 体系中,磺酸盐具有良好的阻燃作用,当与其它阻燃剂一起使用时,磺酸盐在低负载量下可以使 PC 通过 UL94 V-0 级^[10]。然而,单独使用此类阻燃剂往往不能达到理想的阻燃效果^[11-12]。

近年来,含硅化合物受到越来越多的关注,并且被认为是“环保型”阻燃剂^[13]。有机硅化合物具有高耐热和低毒的特性,并且高温下释放出的有毒气体少。作为经典的有机硅阻燃剂,有机聚硅氧烷常用于 PC 的阻燃改性,该复合材料燃烧时会产生含有 Si—O—Si 键和 Si—C 键的无机隔热保护层,有利于提高阻燃性,降低烟气生成量^[14-15]。在之前的工作中,笔者所在课题组用膦腈化合物对含端羟基的硅油进行改性,并应用于 PC 中,结果表明,磷、氮元素的引入增强了硅油的气相作用,对阻燃效率有较大的提升^[16-17];用苯膦酰化合物对羟基硅油进行改性,合成了寡聚物苯膦酸硅油酯阻燃剂,发现该阻燃剂与滑石粉复配对 PC 的阻燃非常有效,并能使 PC 保持良好的力学性能^[18]。

笔者以双端羟基硅油(DHSO)为基体,用二苯基次膦酰氯对其进行封端处理,合成阻燃剂二苯基次膦酸硅油酯(DPPSO),将其与少量聚四氟乙烯(PTFE)一起对 PC 进行共混改性,研究了阻燃 PC 复合材料的阻燃性能、热稳定性和力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

二苯基次膦酰氯:纯度为 98%,郑州阿尔法化工有限公司;

DHSO:工业级,平均分子量为 1 800,广州鸿斌化工产品有限公司;

三乙胺:分析纯,江苏强盛功能化工化学股份有限公司;

1,4-二氧六环:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

二氯甲烷:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

PTFE:G10,美国苏威公司;

PC:1300-03,韩国 LG 公司。

1.2 主要设备及仪器

真空烘箱:DZF-6050 型,巩义市予华仪器有限

责任公司;

密炼机:US-70C 型,常州苏研科技有限公司;

微型注塑机:WSZ10-G 型,上海硕新机械有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum II 型,美国 Perkin Elmer 公司;

核磁共振(NMR)波谱仪:AVANCE III 型,德国布鲁克公司;

热重(TG)分析仪:TGA4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

水平垂直燃烧仪:CZF-43 型,南京江宁分析测试有限公司;

极限氧指数(LOI)测试仪:JF-11 型,南京江宁分析测试有限公司;

万能力学试验机:WDT30 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XBL-22 型,深圳市凯强利试验仪器有限公司。

1.3 DPPSO 的合成

DPPSO 的合成路径如图 1 所示。具体步骤如下:首先把 9.1 mL 二苯基次膦酰氯溶解于 20 mL 1,4-二氧六环中后,装入恒压滴液漏斗中,把 36 g DHSO,6.7 mL 三乙胺溶解于 30 mL 1,4-二氧六环中,装入三口烧瓶内。在开始反应前装置内通氮气 1 min,排完体系内的空气。把二苯基次膦酰氯的 1,4-二氧六环溶液缓慢滴入三口烧瓶中,滴加完毕后室温下反应 12 h,而后升温至 90℃反应 12 h。整个反应保持在氮气氛围下进行。反应结束后减压抽滤除去氯化三乙胺盐,滤液旋蒸除去溶剂 1,4-二氧六环。浓缩液用二氯甲烷稀释后,碱洗、酸洗、蒸馏水洗各三遍。洗完后进行分液,取油层,用适量无水 MgSO₄ 干燥 12 h 后旋蒸除去溶剂二氯甲烷,最后真空干燥 12 h,得到微黄色油状液体产物 DPPSO。

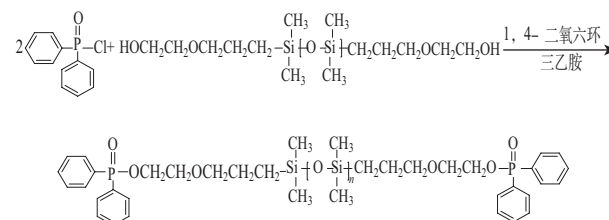


图 1 DPPSO 的合成路径

1.4 复合材料的制备

将 PC, PTFE 和阻燃剂 DPPSO 于 100℃真空烘

箱中真空干燥 12 h。按照表 1 配方称取 PC, PTFE 和阻燃剂 DPPSO。其中 PTFE 作为辅助抗滴落剂,添加质量分数固定为 0.5%,在密炼前把物料预先混好。把混合好的物料加入密炼机中熔融共混,密炼温度为 250℃,转速为 50 r/min,时间为 6 min。把密炼后的样品用压板机压成板材并裁成样条,用于垂直燃烧和 LOI 测试。把密炼后的样品通过微型注塑机制成标准样条用于力学性能测试,料筒温度 270℃,模具温度 90℃。

表 1 PC/DPPSO 复合材料配方

样品编号	PC	PTFE	DPPSO
PC	100	0	0
PC-3	96.5	0.5	3
PC-5	94.5	0.5	5

1.5 性能测试与表征

FTIR 测试: 先用纯净的溴化钾压出一个透明薄片,用毛细管把试样均匀涂敷在溴化钾薄片上,然后在 400~4000 cm^{-1} 范围内进行扫描。

NMR 波谱分析: 用氘代氯仿 (CDCl_3) 溶解试样,核磁共振氢谱 (^1H NMR) 和核磁共振磷谱 (^{31}P NMR) 的样品浓度分别为 3 mg/0.5 mL 和 40 mg/0.5 mL。

垂直燃烧按照 GB/T 2048-2008 测试,样条尺寸为 130 mm×13 mm×3.0 mm。

LOI按照 GB/T 2046-2008 测试,样条尺寸为 130 mm×6.5 mm×3.0 mm。

热重 (TG) 分析: 在氮气氛围下进行,气体流速为 20 mL/min,温度范围为 30~800℃,升温速率为 10℃/min。

拉伸性能按照 GB/T 13022-2008 测试,样条形状为哑铃形,样条宽 5 mm、厚 2 mm,标距 20 mm。

缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,样条长 100 mm、宽 10 mm、厚 4 mm,缺口为 A 型缺口,缺口保留宽度 8 mm。

2 结果与讨论

2.1 DPPSO 的结构表征

图 2 为 DHSO 和 DPPSO 的 FTIR 谱图。由图 2 可看出, DHSO 与 DPPSO 的特征吸收峰基本一致,在 2964 cm^{-1} 和 2906 cm^{-1} 处可观察到—CH—的伸缩振动,以及 1263 cm^{-1} 处 Si—C 的对称弯曲振动,801 cm^{-1} 处甲基的摇摆振动;硅油分子主链上 Si—O—Si 峰出现在 1095 cm^{-1} 和 1023 cm^{-1} 处^[14]。与 DHSO 的 FTIR 谱图相比较, DPPSO 谱图上

出现了几个新峰,3061 cm^{-1} 处对应于苯环碳氢的伸缩振动,752 cm^{-1} 和 729 cm^{-1} 处对应于单取代苯环的特征吸收峰,这几个峰的出现归因于二苯基次膦酸酯的结构。以上结果初步表明,二苯基次膦酰氯与羟羟基硅油成功发生了反应。

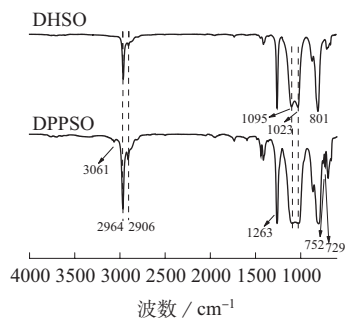


图 2 DHSO 和 DPPSO 的 FTIR 谱图

图 3 为 DPPSO 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 谱图。由图 3a 可以看出,化学位移 δ 为 7.5~8.0 处对应苯环上的质子峰,7.3 处对应溶剂 CDCl_3 的质子峰; DPPSO 结构中 与氧原子相连的—CH₂—质子峰 b, c, d 分别出现在 4.1, 3.7, 3.4 处; 1.6 处对应于 DPPSO 结构中 e 的质子峰; 出现在 0.5~0.6 处的是与硅原子相连的亚甲基质子峰; 与硅相连的甲基质子峰则出现在 0 附近。由图 3b 可以看出,化学位移 δ 为 32.3 处显示单一的磷峰,此结果表明, DPPSO 有单一的磷环境。以上结果说明成功合成了阻燃剂 DPPSO。

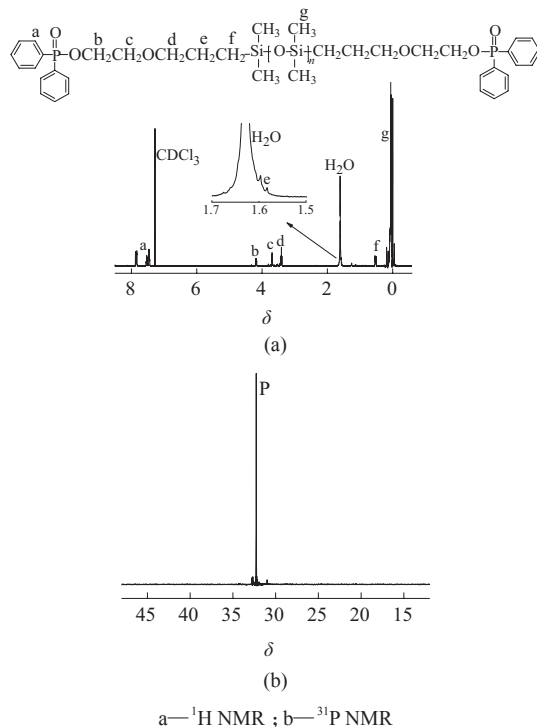


图 3 DPPSO 的 ^1H NMR 和 ^{31}P NMR 谱图

2.2 复合材料的阻燃性能

表 2 为 PC/DPPSO 复合材料垂直燃烧和 LOI 的测试结果。PC 本身在燃烧时能形成炭,具有一定阻燃能力,LOI 为 25.3%。虽然 PC 燃烧时火焰持续时间较短,但测试过程中伴随着滴落现象,垂直燃烧阻燃等级为 V-2 级。PC-3 在垂直燃烧测试过程中不滴落,LOI 为 26.8%。PC-3 抗低落能力的提高可能是 DPPSO 与 PTFE 共同作用的结果。当 DPPSO 质量分数达到 5% 时,PC-5 两次燃烧火焰持续时间之和小于 10 s,且垂直燃烧测试过程中无滴落,阻燃等级达到 V-0 级,LOI 达到最大值,为 29.5%。

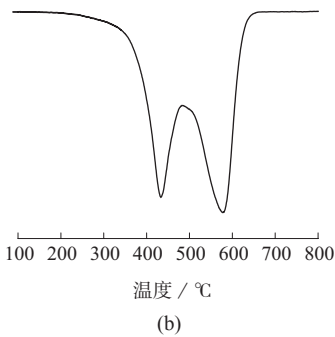
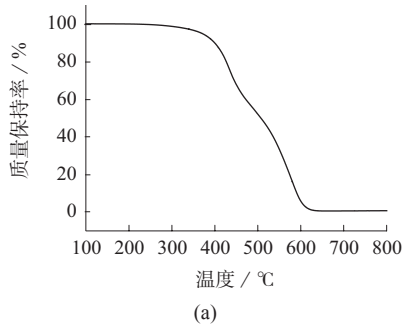
表 2 PC/DPPSO 复合材料垂直燃烧和 LOI 测试结果

样品 编号	LOI/ %	t_1 / s	t_2 / s	是否 滴落	是否引燃 脱脂棉	垂直燃 烧等级
PC	25.3	8±1	9±3	是	是	V-2
PC-3	26.8	3±1	9±3	否	否	V-1
PC-5	29.5	3±1	3±2	否	否	V-0

注: t_1 为第一次对样条施加 10 s 火焰后样条火焰持续时长, t_2 为第二次对样条施加 10 s 火焰后样条火焰持续时长。

2.3 DPPSO 和复合材料的热稳定性

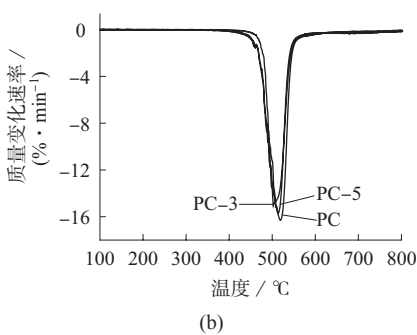
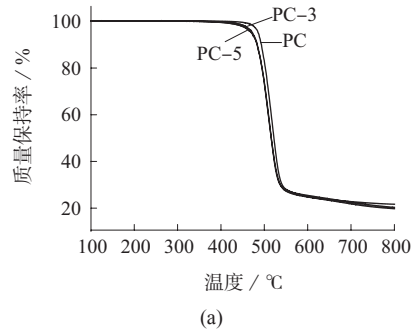
图 4 为 DPPSO 的 TG 与微商热重 (DTG) 曲线。由图 4a 可看出, DPPSO 在较高温度下保持稳定,初始分解温度 ($T_{5\%}$, 失重 5% 时的温度) 达到 372℃, 在 800℃ 下 DPPSO 基本上没有残余。由图 4b 可以看出, DPPSO 为两段热解,低温段分解产物可能是甲烷和少量含磷物质等,而高温段分解归属于主链 Si—O 键断裂,分解产物主要是低聚环硅氧烷。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 4 DPPSO 的 TG 与 DTG 曲线

图 5 为 PC/DPPSO 复合材料的 TG 与 DTG 曲线,相应数据见表 3。从图 5 和表 3 可以看出, PC, PC-3 和 PC-5 有相似的热分解行为,在氮气氛围下都呈现一段分解。随着 DPPSO 含量的增加, PC/DPPSO 复合材料的 $T_{5\%}$ 逐渐降低,相较于 PC, PC-3 和 PC-5 的 $T_{5\%}$ 分别降低了 22℃ 和 24℃。热失重速率峰值温度 (T_{max}) 的变化规律与 $T_{5\%}$ 相似, PC 的 T_{max} 为 532℃, PC-3, PC-5 的 T_{max} 分别降低至 503℃ 和 514℃。DPPSO 早期分解产生的磷酸类物质可以促进 PC 的分解,导致 PC/DPPSO 复合材料更快形成炭层并释放出 CO_2 和含磷产物等不可燃气体。PC-3 和 PC-5 的质量变化速率峰值 (R_{max}) 比纯 PC 低,这意味着 PC-3 和 PC-5 高温下分解更慢,表明 DPPSO 促进 PC 在高温下形成更稳定的炭层。在 800℃ 下, PC 的残炭率为 21.3%, 加入 DPPSO 后, PC-3 和 PC-5 的残炭率都有所降低,这可能与 DPPSO 的气相阻燃有关。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 5 PC/DPPSO 复合材料的 TG 与 DTG 曲线

表 3 PC/DPPSO 复合材料的 TG 和 DTG 测试结果

样品 编号	$T_{5\%}$ / ℃	T_{max} / ℃	R_{max} / (%·min ⁻¹)	800℃ 残炭率 / %
PC	495	532	16.3	21.3
PC-3	473	503	15.1	20.0
PC-5	471	514	15.7	20.8

2.4 复合材料的力学性能

表 4 为 PC/DPPSO 复合材料的力学性能测试结果。从表 4 可以看出, PC 的拉伸强度为

64.4 MPa。加入 DPPSO 后, PC/DPPSO 复合材料的拉伸强度有所下降, PC-3 和 PC-5 的拉伸强度分别为 61.0 MPa 和 57.3 MPa, 相对于 PC 分别下降 5.3% 和 11.0%。PC-3 和 PC-5 的缺口冲击强度相对于 PC 下降的幅度较大, 分别下降 18.1% 和 29.6%。PC 的断裂伸长率为 83.0%, 而 PC-3 和 PC-5 都降低至 10% 以下, 断裂伸长率的恶化可能与 PTFE 的不良分散有关。

表 4 PC/DPPSO 复合材料的力学性能测试结果

样品编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)
PC	64.4 ± 5.6	83.0 ± 3.0	64.8 ± 2.7
PC-3	61.0 ± 4.9	7.8 ± 2.0	53.1 ± 3.3
PC-5	57.3 ± 5.0	6.8 ± 2.8	45.6 ± 2.1

3 结论

(1) 通过 FTIR, ¹H NMR 和 ³¹P NMR 对 DPPSO 结构进行了分析, 表明 DPPSO 被成功合成。

(2) 当添加 DPPSO 质量分数为 3% 时, PC-3 达到 V-1 级; 当添加 DPPSO 质量分数为 5% 时, PC-5 达到 V-0 级, 并且 LOI 达到 29.5%。表明 DPPSO 能有效提高 PC 的阻燃性能。

(3) TG 分析结果显示, DPPSO 有较好的热稳定性, 其初始分解温度低于 PC。DPPSO 的加入降低了复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 。DPPSO 早期产生的含磷酸物质能促进 PC 脱水成炭, 释放 CO₂ 和含磷产物等不可燃气体并促进 PC 更早形成炭层。

(4) DPPSO 和 PTFE 的加入影响 PC 的力学性能, 其拉伸强度有所下降, 相比于 PC, PC-3 和 PC-5 分别下降 5.3% 和 11.0%, 而断裂伸长率和缺口冲击强度下降较为明显。PTFE 与 PC 相容性较差, PTFE 分散不均匀可能是导致断裂伸长率严重降低的原因。

参考文献

- [1] Wang Xiaoxia, Zhang Wenchao, Qin Zhaolu, et al. Optically transparent and flame-retarded polycarbonate nanocomposite based on diphenylphosphine oxide-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 117:92–102.
- [2] Liu Chuanchuan, Yao Qiang. Design and synthesis of efficient phosphorus flame retardant for polycarbonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(31):8 789–8 796.
- [3] Qiu Yong, Liu Zhen, Qian Lijun, et al. Gaseous-phase flame retardant behavior of a multi-phosphaphenanthrene compound in a polycarbonate composite[J]. RSC Advances, 2017, 7(81):51 290–51 297.
- [4] 乔艺卉, 田佳瑞, 罗钟琳, 等. 苯磷酰二硅油的合成及阻燃聚碳酸酯[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10):79–85.
- [5] Qiao Yihui, Tian Jiarui, Luo Zhonglin, et al. Synthesis of phenylphosphoryl disiloxane oil and its high flame retardancy for polycarbonate[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(10):79–85.
- [6] Ran Shiya, Ye Runfeng, Cai Yingfeng, et al. Synergistic flame retardant mechanism of lanthanum phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide in polycarbonate[J]. Polymer Composites, 2019, 40(3):986–999.
- [7] Shao Lushan, Xu Bo, Ma Wen, et al. Flame retardant application of a hypophosphite / cyclotetrasiloxane bigroup compound on polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(14).doi:10.1002/app.48699.
- [8] Wen Weiqiu, Guo Jianwei, Zhao Xi, et al. Synthesis of an efficient S / N-based flame retardant and its application in polycarbonate[J]. Polymers, 2018, 10(4).doi:10.3390/polym10040441.
- [9] Wu Xiaolu, Qin Zhaolu, Zhang Wenchao, et al. Halogen-free and phosphorus-free flame-retarded polycarbonate using cyclic polyphenylsilsesquioxanes[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(24):10 953–10 967.
- [10] Jie Feng, Hao Jianwei, Du Jianxin, et al. Flame retardancy and thermal properties of solid bisphenol a bis(diphenyl phosphate) combined with montmorillonite in polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(10):2 041–2 048.
- [11] Yu Ronghua, Liu Jie, Gao Doudou, et al. Striking effect of nano-sized carbon black modified by grafting sodium sulfonate on improving the flame retardancy of polycarbonate[J]. Composites Communications, 2020, 20.doi:10.1016/j.coco.2020.100359.
- [12] Zhu Dongyu, Guo Jianwei, Xian Jiaying, et al. Novel sulfonate-containing halogen-free flame-retardants: Effect of ternary and quaternary sulfonates centered on adamantane on the properties of polycarbonate composites[J]. RSC Advances, 2017, 7(62):39 270–39 278.
- [13] 宁淑慧, 李凯, 何吉来, 等. 含磷硫的三嗪衍生物阻燃剂在聚碳酸酯中的应用[J]. 塑料工业, 2019, 47(12):102–106.
- [14] Ning Shuhui, Li Kai, He Jilai, et al. Application of a triazine derivative containing phosphorus-sulfur as flame retardant in polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(12):102–106.
- [15] Wei Yunxia, Deng Cong, Zhao Zeyong, et al. A novel organic-inorganic hybrid SiO₂@DPP for the fire retardance of polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 154:177–185.
- [16] Zhou Wenjun, Yang Hui. Flame retarding mechanism of polycarbonate containing methylphenyl-silicone[J]. Thermochimica Acta, 2007, 452(1):43–48.
- [17] Ding Liping, Song Rongjun, Li Bin. An easy-to-obtain silicone-containing flame retardant and its effects on the combustion of polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012,

- mer Degradation and Stability, 2016, 133:192–200.
- [9] Kirschweng B, Tilinger D M, Hégely B, et al. Melt stabilization of PE with natural antioxidants: Comparison of rutin and quercetin[J]. *European Polymer Journal*, 2018, 103:228–237.
- [10] Kirschweng B, Vörös B, Tátraaljai D, et al. Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin[J]. *European Polymer Journal*, 2017, 90:456–466.
- [11] Tátraaljai D, Major L, Földes E, et al. Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 102:33–40.
- [12] Koontz J L, Marcy J E, O'Keefe S F, et al. Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(4):2299–2309.
- [13] Schoors L V, Minerbe M G, Moscardelli S, et al. Antioxidant properties of flax fibers in polyethylene matrix composites[J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 126:333–339.
- [14] Iyer K A, Zhang Lanhe, Torkelson J M. Direct use of natural antioxidant-rich agro-wastes as thermal stabilizer for polymer: Processing and recycling[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 4:881–889.
- [15] Gao Hui, Zhang Yuxi, Xin Weijie, et al. Natural compounds for the stabilization and coloration of polypropylene[C]//*Physics and Techniques of Ceramic and Polymeric Materials: Proceedings of Chinese Materials Conference 2018*. Berlin: Springer, 2019:67–75.
- [16] Xia Huimin, Gao Hui, Zhang Yuxi, et al. Natural antioxidant from bamboo leaves for the processing stability of polypropylene[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020. doi:10.1007/s10973-020-10115-0.
- [17] 白亚欣, 侯彩云. 几种茶叶生化成分及其抗氧化活性分析[J]. *中国食物与营养*, 2020, 26(1):31–36.
- Bai Yaxin, Hou Caiyun. Analysis on biochemistry components and antioxidant activities in several kinds of tea[J]. *Food and Nutrition in China*, 2020, 26(1):31–36.
- [18] Dopico-García M S, Castro-López M M, López-Vilariño J M, et al. Natural extracts as potential source of antioxidants to stabilize polyolefins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 119(6):3553–3559.
- [19] 周洁, 王璐媛, 王宁泽, 等. 茶多酚在肉制品保鲜中的应用研究进展[J]. *肉类研究*, 2018, 32(11):58–65.
- Zhou Jie, Wang Luyuan, Wang Ningze, et al. Recent advances in application of tea polyphenols as preservatives in meat products[J]. *Meat Research*, 2018, 32(11):58–65.
- [20] de Dicastillo C L, del Mar Castro-López M, López-Vilariño J M, et al. Immobilization of green tea extract on polypropylene films to control the antioxidant activity in food packaging[J]. *Food Research International*, 2013, 53(1):522–528.
- [21] Leopoldini M, Russo N, Toscano M. The molecular basis of working mechanism of natural polyphenolic antioxidants[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125(2):288–306.
- [22] 刘圣华, 王硕, 董万庆, 等. 聚乙烯中不同抗氧剂的抗热氧化性能[J]. *弹性体*, 2018, 28(6):43–47.
- Liu Shenghua, Wang Shuo, Dong Wanqing, et al. Thermal oxidation resistance of different antioxidants in polyethylene [J]. *China Elastomerics*, 2018, 28(6):43–47.
- [23] Marek A A, Verney V. Rheological behavior of polyolefins during UV irradiation at high temperature as a coupled degradative process[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 72:1–11.
- [24] Porfyrus A D, Vouyiouka S N, Luyt A S, et al. Development of value-added polyethylene grades with extended service lifetime: Weathering resistant flame retarded materials for outdoor applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 138(19). doi:10.1002/app.50370.
- [25] 陶四平, 索倩倩, 张现军. 二乙基次磷酸铝在增强聚酰胺体系中的阻燃机理[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(12):133–139.
- Tao Siping, Suo Qianqian, Zhang Xianjun. Flame retardant mechanism of aluminum diethylphosphite in reinforced polyamide system [J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48 (12):133–139.
- [26] 王金泳, 王兴旺. 无卤阻燃剂二乙基次磷酸铝的热降解和阻燃机理[J]. *中国塑料*, 2019, 33(2):82–85, 130.
- Wang Jinyong, Wang Xingwang. Thermal degradation and flame retardant mechanism of halogen-free flame retardant aluminum diethylphosphite [J]. *China Plastics*, 2019, 33(2):82–85, 130.
- [17] Jiang Jicheng, Wang Yanbin, Luo Zhonglin, et al. Design and application of highly efficient flame retardants for polycarbonate combining the advantages of cyclotriphosphazene and silicone oil[J]. *Polymers*, 2019, 11(7). doi:10.3390/polym11071155.
- [18] Qiao Yihui, Wang Yanbin, Zou Menghao, et al. One-step synthesis of highly efficient oligo(phenylphosphonic dihydroxypropyl silicone oil) flame retardant for polycarbonate[J]. *Polymers*, 2019, 11(12). doi:10.3390/polym11121977.

(上接第 136 页)

126(5):1489–1496.

- [16] 卞国栋, 罗钟琳, 王标兵. 含氟硅环三磷腈衍生物的合成及其阻燃改性聚碳酸酯的性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(6):118–122.
- Bian Guodong, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Synthesis of cyclotriphosphazene derivate containing fluorosilicone and its properties of flame retardant polycarbonate[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(6):118–122.