

Si/P/B 三元协效阻燃剂的制备及在聚碳酸酯中的应用

尚佳锐, 辛 华, 王召帅, 周怡琳, 安秋凤*

(陕西科技大学化学与化工学院, 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要:以二苯基二甲氧基硅烷、4-乙烯基苯硼酸和 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),经三步反应制得 Si/P/B 三元协效阻燃剂 PBPS-DOPO,并熔融共混制备 PBPS-DOPO/PC 复合材料。通过 FT-IR、XPS 表征结构,利用 TG、DSC、LOI、UL-94 和锥形量热考察其热稳定性和阻燃性。结果表明,添加量 3% 时综合力学性能最优,UL-94 达 V-0 级,LOI 为 29.6%,放热与产烟量显著下降。机理上,Si/P 促进基体脱水成炭,Si/B 协同催化形成玻璃化保护层,隔绝氧气,赋予 PC 优异阻燃性。该研究为多元协同阻燃剂开发及应用提供新思路。

关键词:聚碳酸酯;协效阻燃剂;阻燃材料;熔融共混;复合材料

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0124-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.022

Preparation of Si/P/B ternary synergistic flame retardants and their application in polycarbonate

SHANG Jia-rui, XIN Hua, WANG Zhao-shuai, ZHOU Yi-lin, AN Qiu-feng*

(Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: A Si/P/B ternary synergistic flame retardant (PBPS-DOPO) was prepared through a three-step reaction using diphenyldimethoxysilane, 4-vinylphenylboronic acid, and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) as raw materials, and PBPS-DOPO/PC composites were prepared by melt blending. The structure was characterized by FT-IR and XPS. Its thermal stability and flame retardancy were investigated by TG, DSC, LOI, UL-94, and cone calorimetry. The results showed that at an addition amount of 3%, the comprehensive mechanical properties were optimal, with UL-94 reaching V-0 grade, LOI of 29.6%, and significantly reduced heat release and smoke production. Mechanistically, Si/P promote dehydration and char formation of the matrix, while Si/B synergistically catalyze the formation of a glassy protective layer, isolating oxygen, thereby endowing PC with excellent flame retardancy. This study provides new ideas for the development and application of multicomponent synergistic flame retardants.

Key words: polycarbonate; synergistic flame retardant; flame retardant material; melt blending; composite materials

聚碳酸酯(PC)因具有优异的抗冲击性、透明性及耐热性,在电子电气、汽车、光学等领域应用广泛。然而聚碳酸酯固有的阻燃性能难以应用于具有较高防火安全要求的轨道交通以及航空航天等领域。因此,开发具有优异阻燃性能的聚碳酸酯材料具有重要的科学意义和应用价值^[1-2]。

对于聚碳酸酯的阻燃改性,工业上主要采用向 PC 基材中添加卤素或无卤阻燃剂的方法。但因卤素阻燃剂在燃烧过程中易释放出大量烟雾及有毒物

质而被许多国家地区限制,而硅系、硼系以及磺酸盐等无卤阻燃剂在单独使用时难以满足更高的阻燃要求,基于此,开发既能满足 PC 高性能阻燃要求且环保的复杂多元协同无卤阻燃体系,实现阻燃机制间的深度互补与效能提升成为研究热点^[3-8]。

针对聚碳酸酯(PC)的多元协同无卤阻燃改性研究,目前学界开发的主流复配阻燃体系主要有 B/Si^[9]、P/Si^[10]、P/Si/N^[11]等。Ni 等^[12]通过 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)与

收稿日期:2026-05-27;修回日期:2026-07-27

基金项目:陕西省科技创新团队计划项目(2024RS-CXTD-46)

作者简介:尚佳锐(2002-),男,硕士生,研究方向为阻燃材料,742942290@qq.com;安秋凤(1965-),女,博士,博士生导师,二级教授,研究方向为功能性聚有机硅氯烷的合成、应用及其基础理论,通讯联系人,anqf@sust.edu.cn。

2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷(D_4^{vi})的加成反应,合成了一种新型磷硅协同阻燃剂($\text{DOPO-D}_4^{\text{vi}}$)。且当阻燃剂添加量为 10% 时,所制备的改性 PC,极限氧指数(LOI)值达 33.5%,垂直燃烧(UL-94)等级达 V-0 级,展现出优异的阻燃性能,这归因于体系 P/Si 元素协同促进基体脱水成炭,使残留物包裹燃烧中的挥发物形成气泡,隔绝氧气,从而削弱了燃烧强度。Liu 等^[9]人以通过脱水缩聚法制备的含 Si/B 元素的线性结构聚二苯基苯硼硅氧烷(PDPBS)为阻燃添加剂,采用熔融共混制备了具有优异阻燃性能的改性 PC。由于 PDPBS 结构中硅氧硼链段的降解产物可以与 PC 的降解产物交联,使聚碳酸酯在燃烧初期,其炭化层顶部形成交联结构,从而抑制 PC 持续燃烧,达到阻燃效果。Huang 等^[13]合成了由二苯基次膦酸根与 2-噁吩乙胺单元构成的磷氮硫离子型阻燃剂 TD,并用于环氧树脂(EP)。低添加量的 TD/EP 复合材料即达到 UL-94 V-0 级,含 5% TD 的 EP 体系在热释放和烟生成方面均显著降低。证实了 P/N/S 有助于燃烧过程中形成稳定的交联网络。余正发等^[14]以 DOPO、二甲氧基甲基乙基硅氧烷(DTLL)和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 为原料合成了一种含 Si/P/B 的阻燃剂(SiBP),并以硅丙乳液为基体制备防火涂料。当 SiBP 添加至 20 份时,燃烧后的防火涂料因 $\text{B}-\text{O}$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{B}$ 键在凝聚相促进了炭层的形成,从而使其表面产生致密且厚实的坚硬炭层,使防火涂料的极限氧指数提高至 29.2%,UL 94 达到 V-0 级。综上所述,相比于单一阻燃体系,多元协同阻燃体系可减少昂贵组分的用量,有效抑制燃烧过程中烟雾及有毒气体的生成,实现阻燃机制间的深度互补与效能提升。

基于此,本研究以炭化能力较强的 4-乙基苯硼酸(VPBA)与 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)为原料通过加成反应合成阻燃中间体(PB-DOPO),再将经二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS)水解缩聚制备的 PDPS 与 PB-DOPO 通过脱水缩合反应合成了一种含 Si/P/B 3 种元素的协效阻燃添加剂(PBPS-DOPO)。并将其与 PC 通过熔融共混制备阻燃改性 PC。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、X 射线光电子能谱(XPS)对 PBPS-DOPO 进行了结构表征,通过热重分析测试(TG)、差示扫描热量计(DSC)、极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)以及锥形量热(CCT)考察了 PBPS-DOPO 添加量(质量分数,下同)对 PC 热稳定性、阻燃性能

的影响,既能满足 PC 高性能阻燃要求且环保的复杂多元协同无卤阻燃体系开发提供参考。

1 材料与方法

1.1 主要原料及设备

PC(PC 02-10R),工业级,宁波浙铁大丰化工有限公司;二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS),工业级,杭州大地工业有限公司;4-乙基苯硼酸(VPBA),分析纯,广东元丰化学试剂有限公司;9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),分析纯,湖北隆信化工实业有限公司; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸、无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

双螺杆挤出机,BORX-1110B,深圳铂瑞科技有限公司;塑料注射成型机,MA3800 II/220,宁波海天塑机集团有限公司;万能材料试验机,SS-8600,广东松源有限公司;傅里叶红外光谱仪,VECTOR-22,德国 Bruker 公司;差示扫描量热仪,Q20。X 射线光电子能谱(XPS)仪,岛津 Axis Supra。TG 热重分析仪,TG209F3,德国耐驰。透光率雾度仪,TH-100,浙江彩谱科技有限公司。自动水平垂直燃烧测试仪,PX3002A,苏州菲尼克斯仪器有限公司。临界氧指数分析仪,PX1005P,苏州菲尼克斯仪器有限公司。锥形量热仪,PX-07-007,菲尼克斯质检有限公司。

1.2 实验部分

1.2.1 苯基硅烷水解物 PDPS 的制备

将 11.218 g DPDMS、3.75 g H_2O 和 50 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)混合后加入至配有温度计、搅拌杆、球形冷凝管的三口烧瓶中,用浓盐酸调节 pH 至 2~3,在 70℃ 下保温反应 6~8 h,经减压蒸馏后得无色透明粘稠液体,即为苯基硅烷水解物,记作 PDPS。

1.2.2 磷硼阻燃中间体(PB-DOPO)的合成

在配有温度计、搅拌杆、球形冷凝管的三口烧瓶中加入 7.33 g DOPO 与 5.0 g VPBA,以 DMF 为溶剂,于 130℃ 下保温反应 24 h 后得无色透明液体,随后于 90℃、-0.1 MPa 旋蒸 30 min 得到浅绿色透明固体,即磷硼阻燃中间体,记作 PB-DOPO。

1.2.3 Si/P/B 三元协效阻燃剂(PBPS-DOPO)的制备

将 PDPS 与 PB-DOPO 按照质量比 1.3:1 称取后,溶解于一定量的 DMF 中,随后转移至配有温度

计、搅拌杆、球形冷凝管的三口烧瓶,于 120℃ 下保温反应 24 h,待反应结束,将烧瓶静置并冷却至室温,用去离子水沉淀后,将沉淀物用无水乙醇多次洗

涤后于 100℃ 真空干燥 24 h,得无色固体粉末,即为 Si/P/B 三元协效阻燃剂,记作 PBPS-DOPO。合成路线如图 1 所示。

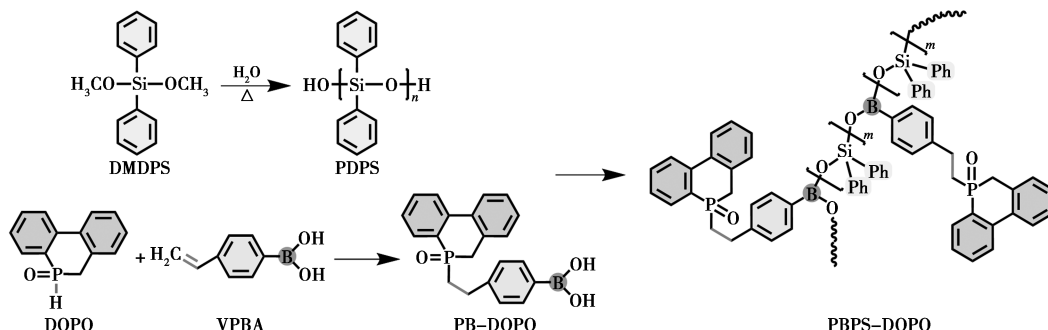


图 1 Si/P/B 三元协效阻燃剂(PBPS-DOPO)的合成路线图

1.3 PC/PBPS-DOPO 复合材料的制备

原料预处理:将聚碳酸酯(PC)颗粒置于真空干燥箱中,于 120℃ 下真空干燥 12 h, Si/P/B 三元协效阻燃剂(PBPS-DOPO)在 100℃ 下干燥 12 h,以充分去除水分。

PBPS-DOPO/PC 共混物制备:使用双螺杆挤出机,将预处理后的 PBPS-DOPO 与 PC 按设定质量比(0/100,1/99,2/98,3/97,4/96,5/95)进行熔融共混,PBPS-DOPO/PC 共混物的配方如表 1 所示。挤出机各温区温度设定如下(从进料口至机头):180、200、220、245、235、230、250℃。螺杆速度为 240 r/min。共混物经挤出、水冷、切粒后,于 120℃ 下干燥 3 h,得到不同组成的 PBPS-DOPO/PC 共混母粒。

表 1 PBPS-DOPO/PC 复合材料配方

样品	PC/%	PBPS-DOPO/%
PC	100	0
PBPS-DOPO/PC-1%	99	1
PBPS-DOPO/PC-2%	98	2
PBPS-DOPO/PC-3%	97	3
PBPS-DOPO/PC-4%	96	4
PBPS-DOPO/PC-5%	95	5

1.4 性能测试

红外光谱(FT-IR):用傅里叶红外光谱仪测试,测试范围 4 000~600 cm^{-1} 。

X 射线光电子能谱(XPS):用 X 射线光电子能谱对 PBPS-DOPO 的元素组成比例进行分析。

拉伸强度:使用万能材料试验机,按 GB/T 1040—1992 标准测试,每组测试 5 根样条,取平均值。

弯曲强度:使用万能材料试验机,按 GB/T

9341—2008 标准测试,每组测试 5 根样条,取平均值。

热重分析(TG)测试:使用热重分析仪测试样品热性能。测试条件为:氮气气氛与空气,以 10℃/min 的速率升温到 700℃,得到热失重曲线。

紫外-可见光测试:使用紫外-可见分光光度计,参照 GB/T 2410—2008 标准,厚度为 3~4 mm,测试复合材料的 UV 可见光数据。

透光率雾度测试:使用透光率雾度仪,按照 GB/T 2410—2008 标准,每组测试 3 根样条,取平均值。

差示扫描热量计(DSC)测试:将样品由室温以 10℃/min 的升温速率加热至 240℃,再恒温保持 3 min 以消除热历史;然后以 10℃/min 的降温速率降至室温。

锥形量热试验(CCT):用锥形量热仪测试复合材料的阻燃性能,根据 ISO5660—1 标准,热流密度为 50 kW/m^2 ,PC 复合材料尺寸为(100 mm×100 mm×5 mm)。获得了 PC 复合材料的放热速率(HRR)、总放热(THR)等数据。

极限氧指数测试(LOI):用极限氧指数测试仪测定 PC 复合材料的极限氧指数(LOI)。PC 复合材料的尺寸为(100 mm×100 mm×3 mm)。

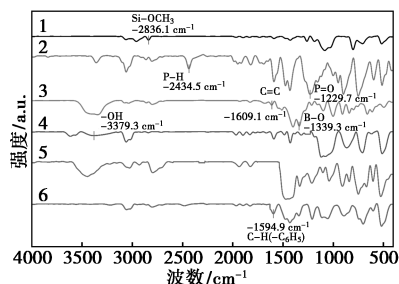
垂直燃烧(UL-94)测试:在符合 ASTM D3801—10 标准的垂直燃烧试验机上进行 UL-94 垂直燃烧试验。PC 复合材料的尺寸为(100 mm×12 mm×3 mm)。

2 结果与讨论

2.1 反应物单体及产物的 FT-IR

通过红外光谱对反应物单体 DOPO、VPBA、

DPDMS 及产物 PB-DOPO、PDPS、PBPS-DOPO 进行结构表征,结果如图 2 所示,在 DPDMS 的红外光谱图中,2 836.1 cm^{-1} 处的峰对应 $-\text{OCH}_3$ 的伸缩振动,而 PDPS 的红外谱图该处的峰消失,同时在 3 379.3 cm^{-1} 处出现了归属于 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰,这表明 DPDMS 通过甲氧基水解缩聚制得的 PDPS 符合预期结构。在 DOPO 的红外光谱图中,2 434.5 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{P}-\text{H}$ 的伸缩振动,1 230 cm^{-1} 处的峰为 $\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动峰;在 VPBA 的红外谱图中,位于 1 609.1 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,1 339.3 cm^{-1} 处的峰对应 $\text{B}-\text{O}$ 键的伸缩振动。对比 PB-DOPO 的红外光谱,发现其在 1 230、1 339.3 cm^{-1} 处同样出现了归属于 $\text{P}=\text{O}$ 与 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰,且未出现 $\text{P}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,初步证明 DOPO 与 VPBA 发生 $\text{P}-\text{H}$ 与双键的加成反应,成功制得具有目标结构的产物。同样的, PBPS-DOPO 的红外谱图中也观察到分别归属于 $\text{P}=\text{O}$ 、 $\text{B}-\text{O}$ 的特征吸收峰,进一步表明经 PDPS 与 PB-DOPO 脱水缩合成功制备得到了具有目标结构的产物。



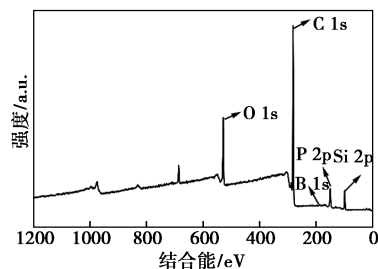
1—DPDMS; 2—DOPO; 3—VPBA; 4—PDPS; 5—PB-DOPO;
6—PBPS-DOPO

图 2 反应物单体及产物的 FT-IR 图

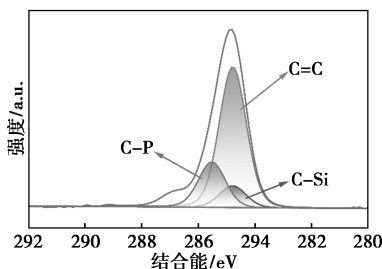
2.2 PBPS-DOPO 的 XPS

图 3(a) 为 PBPS-DOPO 的 XPS 全谱扫描图,可清晰观察到 C 1s、P 2p、Si 2p 等特征峰,表明 PBPS-DOPO 样品存在 P、Si 等目标元素。P 元素特征峰来自 DOPO; Si 元素特征峰对应 PDPS 的硅氧烷结构; C 元素则来自 PBPS-DOPO。图 3(b) 为 C 1s 高分辨谱,结合能约 284.5 eV 处的强峰对应 $-\text{C}=\text{C}-$ 基团,结合能约 284.6 eV 处的弱峰对应 $\text{C}-\text{Si}$ 基团,结合能约 285.7 eV 处的弱峰对应 $\text{C}-\text{P}$ 基团,该结果对应 Si/P/B 三元协效阻燃剂 (PBPS-DOPO) 的完整化学结构。图 3(c) 为 P 2p 的高分辨谱,结合能 130.3 eV 处的强峰对应 $\text{P}=\text{O}$ 键,结合能 129.6 eV 对应 $\text{P}-\text{C}$ 键,主要来自于 DOPO 的磷

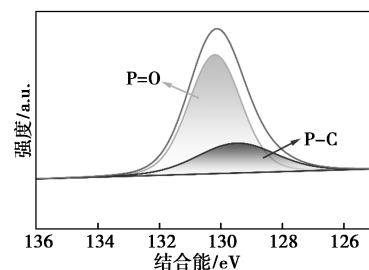
杂菲基团。图 3(d) 为 Si 2p 高分辨率 XPS 谱,结合能 98.2 eV 处的峰对应 $\text{Si}-\text{C}$ 键,主要来自于 PDPS 分子中 Si 与苯基的共价键。结合能 99.7 eV 处的峰对应 $\text{Si}-\text{O}$ 键,主要来自于硅氧烷链段。测试结果表明 Si/P/B 三元协效阻燃剂 (PBPS-DOPO) 的成功合成。



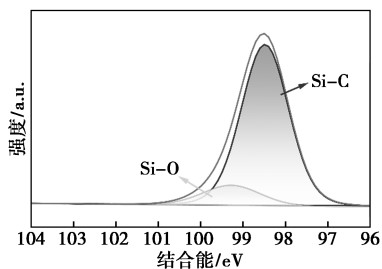
(a) 全谱图



(b) C 1s 高分辨谱



(c) P 2p 高分辨谱

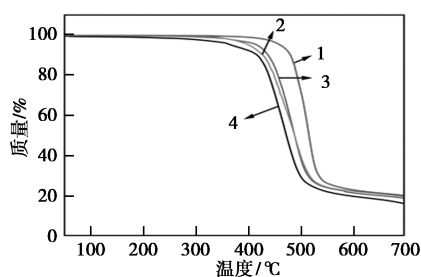


(d) Si 2p 高分辨谱

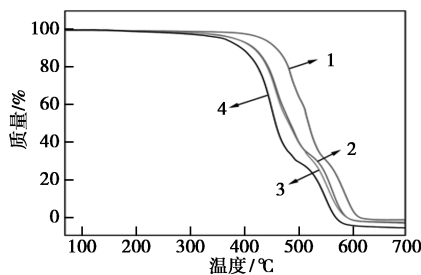
图 3 PBPS-DOPO 的 XPS 谱图

2.3 PBPS-DOPO/PC 复合材料的热性能

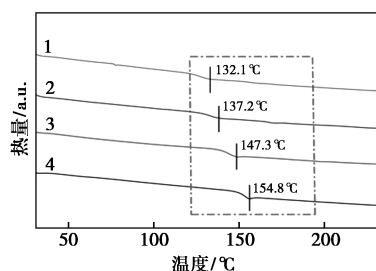
为考察 PBPS-DOPO 添加量对 PC 热稳定性的影响,对添加不同质量阻燃剂的 PC 复合材料在氮气气氛 (N_2) 和空气气氛 (Air) 中的 TG 及 DSC 进行测试,结果如图 4 与表 2 所示。



(a) 在氮气条件下的 TG 曲线



(b) 在空气条件下的 TG 曲线



(c) DSC 曲线

1—PBPS-DOPO/PC 5%; 2—PBPS-DOPO/PC 3%;
3—PBPS-DOPO/PC 1%; 4—纯 PC

图 4 不同 PBPS-DOPO 添加量 PBPS-DOPO/PC

表 2 PBPS-DOPO/PC 复合材料的热稳定性数据

样品	N ₂			Air		
	$T_{5\%}/$ °C	$T_{max}/$ °C	700°C 残炭率	$T_{5\%}/$ °C	$T_{max}/$ °C	700°C 残炭率
PC	397	483	16.1	426	446	0.3
PBPS-DOPO/PC 1%	411	470	19.1	451	469	0.5
PBPS-DOPO/PC 3%	423	462	20.1	453	462	0.5
PBPS-DOPO/PC 5%	432	496	20.3	492	484	0.6

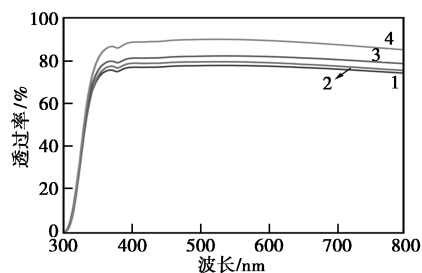
图 4(a) 为不同添加量下 PBPS-DOPO/PC 复合材料在氮气条件下的 TG 曲线。本文以体系失重 5% 时的温度为热分解起始温度, 由图可以看出, 纯 PC 的起始热分解温度为 397°C, PBPS-DOPO/PC 1% 的起始分解温度为 411°C, 添加量为 3% 和 5% 的起始分解温度分别为 423°C 和 432°C。数据表明, 随着 PBPS-DOPO 添加量的增加, 复合材料在氮气条件下的起始分解温度有明显的提升。图 4(b) 为不

同添加量下 PBPS-DOPO/PC 复合材料在空气条件下的 TG 曲线。由图可以看出, 纯 PC 的起始分解温度为 426°C, PBPS-DOPO/PC 1% 的起始分解温度为 451°C, 添加量为 3% 和 5% 的起始分解温度分别为 453°C 和 492°C。

图 4(c) 为 PBPS-DOPO/PC 复合材料的 DSC 曲线, 从图中可以看出, 随着 PBPS-DOPO 添加量的升高, PBPS-DOPO/PC 复合材料的玻璃化转变温度逐渐降低, 且放热形状在每个样品的升温速率基本一致, PC 的峰值放热从 154.8°C 移动到 PBPS-DOPO/PC 5% 的 132.1°C。这可能是因为聚硅氧烷链段中主要以自由度高的硅氧硅结构为主, 由于硅氧键键能高、键角大、极性低, 从而赋予其优异的耐高低温性能以及较低的玻璃化转变温度。因此随着聚硅氧烷含量的增加, 增大 PC 中碳酸酯基团间的分子间隔, 削弱 PC 链的氢键网络, 弱化 PC 的极性环境,

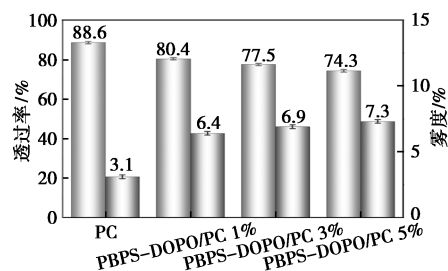
2.4 PBPS-DOPO/PC 复合材料的透光性能

如图 5(a) 为不同添加量下 PBPS-DOPO/PC 复合材料的紫外-可见透射光谱, 图 5(b) 为不同添加量下 PBPS-DOPO/PC 复合材料的可见光平均透过率和雾度。由图可见, 纯 PC 的可见光平均透过率与雾度分别为 88.6% 和 3.1%, PBPS-DOPO/PC 1% 的平均透过率与雾度分别为 80.4% 与 6.4%, PBPS-



1—PBPS-DOPO/PC 5%; 2—PBPS-DOPO/PC 3%;
3—PBPS-DOPO/PC 1%; 4—纯 PC

(a) 复合材料透光率测试曲线



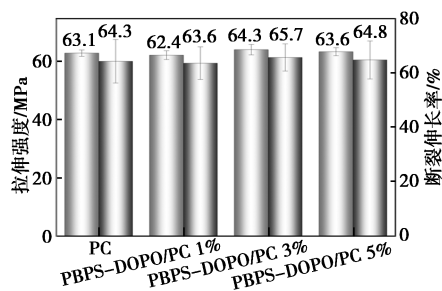
(b) 平均透过率与雾度

图 5 复合材料透光率测试曲线与平均透过率、雾度测试

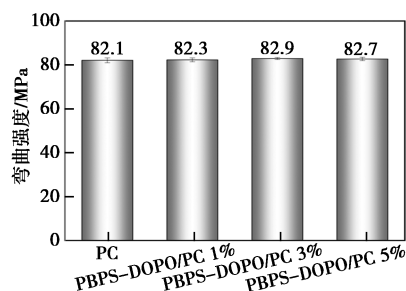
DOPO/PC 3% 的平均透过率与雾度分别为 77.5% 与 6.9%, PBPS-DOPO/PC 5% 的平均透过率与雾度分别为 74.3% 与 7.3%。表明随着 PBPS-DOPO 在复合材料中添加量的提高,复合材料的可见光透光率会有所下降。这可能是因为聚硅氧烷与 PC 的溶解性差异,使其在 PC 中难以分散均匀,但因 PBPS-DOPO 结构主链侧基上含有大量苯基基团,能够在一定程度上增强其与 PC 基体的互溶性,进而使 PBPS-DOPO/PC 的透光率未出现严重的下降^[15]。

2.5 PBPS-DOPO/PC 复合材料的力学性能分析

由图 6(a) 可知,纯 PC 的拉伸强度为 63.1 MPa。加入 PBPS-DOPO 后,复合材料的拉伸强度整体变化幅度较小,说明该阻燃剂的引入并未明显破坏 PC 基体的力学完整性。当 PBPS-DOPO 添加量为 1% 时,拉伸强度略降至 62.4 MPa,随着添加量增加至 3%,拉伸强度提高至 64.3 MPa,高于纯 PC,表明适量 PBPS-DOPO 能够与 PC 基体形成较好的相容性和界面结合,当添加量进一步增加至 5% 时,拉伸强度为 63.6 MPa,虽仍略高于纯 PC,但较 3% 样品有所下降,说明过量 PBPS-DOPO 可能产生局部聚集或相分离,导致增强作用减弱。断裂伸长率方面,纯 PC 为 64.3%, PBPS-DOPO/PC 1%、3% 和 5% 样品分别为 63.6%、65.7% 和 64.8%。各复合材料的断裂伸长率均保持在 63%~66% 范围内,表明 PBPS-DOPO 的加入未明显降低 PC 的韧性。其中,3% 样



(a) 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率



(b) 复合材料的弯曲强度

图 6 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度测试

品的断裂伸长率最高,说明适量 PBPS-DOPO 不仅能够保持 PC 的延展性,还可能借助其聚硼硅氧烷柔性链段改善材料在拉伸过程中的形变能力。由图 6(b) 可见,纯 PC 的弯曲强度为 82.1 MPa,加入 PBPS-DOPO 后弯曲强度均有所提高,1%、3% 和 5% 样品分别达到 82.3、82.9 MPa 和 82.7 MPa,并在 3% 时达到最大值。这表明适量 PBPS-DOPO 能够提高 PC 复合材料在弯曲载荷下的承载能力,可能归因于其与 PC 基体之间较好的界面相互作用。综合来看, PBPS-DOPO 在低添加量下能够较好维持 PC 的强度和韧性,其中 3% 样品表现出最优综合力学性能,为后续阻燃性能提升提供了良好的力学基础。

2.6 PBPS-DOPO/PC 复合材料的阻燃性能

极限氧指数 (LOI) 与 UL-94 垂直燃烧试验通常被用作评价聚合物燃烧过程中阻燃性能的有效方法^[16-17]。通过 UL-94 垂直燃烧试验可直观评价 PBPS-DOPO/PC 复合材料的燃烧行为。图 7 展示了 PBPS-DOPO/PC 复合材料垂直燃烧 (UL-94) 试验数码照片,可以观察到,纯 PC 在首次点燃时燃烧持续 65 s,第 2 次点燃持续 18 s,虽然无熔滴,但自熄能力极差,仅能达到 HB 等级,说明其易燃且燃烧稳定性低。加入 1% PBPS-DOPO 后,首次点燃时间显著缩短至 18 s,第 2 次点燃为 16 s,但出现明显熔滴并引燃药棉,仅能达到 V-2 级,进一步增加 PBPS-DOPO 至 3% 时,首次点燃时间缩短至 9 s,第 2 次点燃 7 s,尽管仍有熔滴现象,但未引燃药棉,实现 V-0 等级,显示出显著自熄能力的提升。

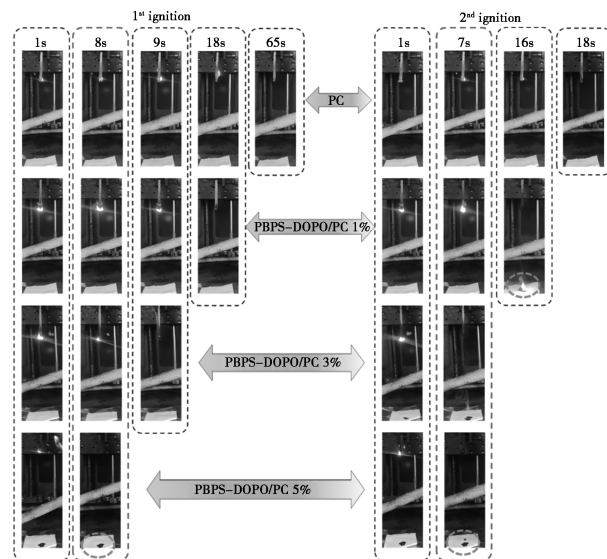


图 7 垂直燃烧 (UL-94) 试验中 PBPS-DOPO/PC 复合材料的数码照片

5% PBPS-DOPO/PC 的燃烧行为与 3% 类似,首次点燃 8 s,第 2 次 7 s,维持 V-0 等级。UL-94 试验定性结果表明,PBPS-DOPO 的加入可显著提高 PC 复合材料自熄能力,并在低填料负载下即可实现 V-0 阻燃等级。

结合极限氧指数(LOI)测试进一步分析复合材料阻燃性能,可得到量化评价。图 8 展示了 PBPS-DOPO/PC 复合材料的极限氧指数(LOI)测试结果,由图可知,纯 PC 的 LOI 为 24.2%,说明其在较低氧浓度下即可维持燃烧。加入 1% PBPS-DOPO 后,LOI 略有提高,当添加量为 3% 时,LOI 提高至 29.6%,较纯 PC 提升 22.3%,说明材料燃烧所需氧浓度明显升高,阻燃性能显著增强。5% 样品 LOI 进一步升高,但相较 3% 仅小幅增加,表明继续提高 PBPS-DOPO 含量对 LOI 的提升作用有限。综合 UL-94 和 LOI 结果可知,PBPS-DOPO 在 3% 添加量时可有效改善 PC 的阻燃性能,实现 V-0 等级和 LOI 显著提升。其可能归因于 PBPS-DOPO 的 Si/P/B 三元协同作用,其中 DOPO 结构中的磷元素可促进 PC 基体脱水成炭;硅元素可生成热稳定性较高的 SiO_2 或硅氧结构,提高残炭致密性^[18-19]。硼元素则有助于催化含碳骨架交联,并与硅元素共同形成玻璃化保护层,该保护层可覆盖在材料表面,阻隔氧气、热量和可燃挥发物的传递,从而抑制 PC 进一步分解和燃烧。这说明 PBPS-DOPO 引入 PC 可以显著提高其阻燃能力,在较低填料负载下能够实现优异阻燃效果。

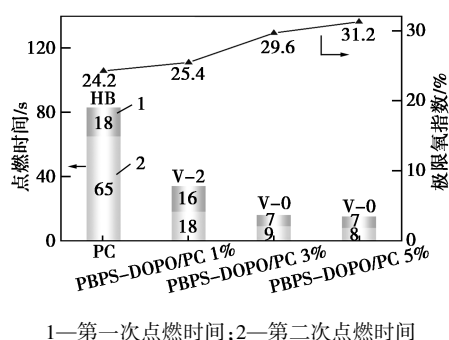


图 8 垂直燃烧(UL-94)和极限氧指数(LOI)测试结果

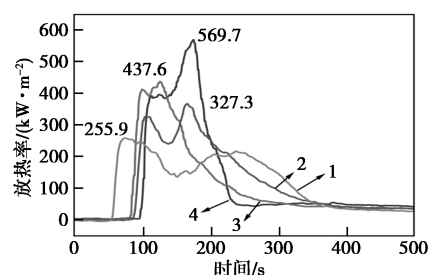
2.7 PBPS-DOPO/PC 复合材料的锥形量热数据分析

为进一步评估聚合物复合材料燃烧性能,提供可靠的定量燃烧性能数据,采用锥形量热计(CCT)对纯 PC 和不同 PBPS-DOPO 添加量的复合材料进行测试^[20-21]。图 9 显示了纯 PC 和不同 PBPS-

DOPO 添加量的复合材料的放热率(HRR)、总放热率(THR);表 3 显示了 PBPS-DOPO/PC 复合材料的点火时间(TTI)、峰值热释放率(PHRR)、总放热率(THR)、烟释放速率峰值(PSPR)、总产烟量(TSP)。

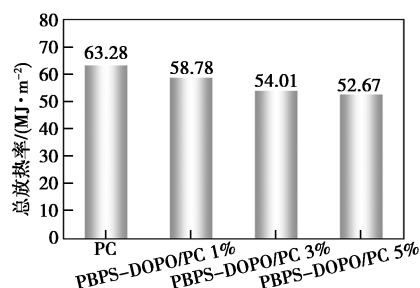
表 3 PBPS-DOPO/PC 复合材料的锥形量热实验数据

样品	PC	PBPS-DOPO/ PC 1%	PBPS-DOPO/ PC 3%	PBPS-DOPO/ PC 5%
TTI/s	102	84	96	63
PHRR/(kW·m ⁻²)	569.7	437.6	327.3	255.9
THR/(MJ·m ⁻²)	63.28	58.78	54.01	52.67
PSPR/(m ² ·s ⁻¹)	0.2043	0.1775	0.1577	0.1207
TSP/(m ²)	12.25	10.61	8.14	7.21



1—PBPS-DOPO/PC 5%; 2—PBPS-DOPO/PC 3%;
3—PBPS-DOPO/PC 1%; 4—纯 PC

(a) PBPS-DOPO/PC 复合材料的放热率 HRR 曲线



(b) 总放热率

图 9 锥形量热测试中 PBPS-DOPO/PC 复合材料的放热率 HRR 曲线和总放热率结果

由图 9(a) HRR 曲线可知,纯 PC 燃烧时放热速率迅速升高,PHRR 达到 569.7 kW/m²,说明其在燃烧过程中热释放集中。加入 PBPS-DOPO 后,复合材料的 PHRR 明显降低,且随添加量增加呈持续下降趋势。当 PBPS-DOPO 添加量为 1%、3% 和 5% 时,PHRR 分别降低至 437.6、327.3、255.9 kW/m²,其中 5% 样品较纯 PC 下降 55.1%,表明 PBPS-DOPO 能够有效抑制 PC 燃烧过程中的热释放。从 THR 结果分析,纯 PC 的总放热量为 63.28 MJ/m²,加入

PBPS-DOPO 后分别降至 58.78、54.01、52.67 MJ/m²,说明复合材料整体燃烧强度降低。烟释放行为进一步证明了 PBPS-DOPO 对 PC 燃烧安全性的改善,结果如表 3 所示,纯 PC 的 PSPR 和 TSP 分别为 0.204 3 m²/s 和 12.25 m²,而 5%样品分别降至 0.120 7 m²/s 和 7.21 m²,降幅分别为 40.91%和 41.14%,这表明 PBPS-DOPO 不仅能抑制 PC 在燃烧时的热释放,还能显著降低烟释放量。

3 结论

本研究以 DPDMS、VPBA 和 DOPO 为主要原料,通过加成、水解缩聚及脱水缩合反应制备了 Si/P/B 三元协同阻燃剂 PBPS-DOPO,并将其与 PC 经熔融共混制备了 PBPS-DOPO/PC 阻燃复合材料。经结构与性能测试表明,PBPS-DOPO 成功接枝并有效引入 Si、P、B 阻燃元素。通过 Si/P/B 三元协同作用,当 PBPS-DOPO 添加量为 3%时,PBPS-DOPO/PC 复合材料综合性能最佳,拉伸强度、断裂伸长率和弯曲强度分别达到 64.3 MPa、65.7%和 82.9 MPa,UL-94 等级提升至 V-0 级,LOI 提高至 29.6%。锥形量热结果进一步表明,PBPS-DOPO 可有效降低 PC 燃烧过程中的热释放和烟释放。综上,该研究为新型高效多元协同阻燃剂的开发及为高效、低添加量无卤阻燃 PC 复合材料的设计提供了新的思路。

参考文献

- [1] 黄承辉,姚一新,杨俊杰,等.聚碳酸酯薄层阻燃配方及性能[J].工程塑料应用,2020,48(11):25-28.
- [2] 张杰,张志斌,王德秋,等.聚碳酸酯阻燃改性应用的进展[J].塑料,2026,55(1):13-19.
- [3] 王清硕,惠岚峰,张宜宜,等.新型无卤素阻燃剂研究及应用进展[J].现代化工,2024,44(6):35-40.
- [4] 王笑,任杰,刘鹏翀,等.磺酸盐磷腈高效阻燃聚碳酸酯性能[J].工程塑料应用,2025,53(2):153-160,173.
- [5] 许德煊,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.
- [6] Wang Z, Qiu Y, Liu A, *et al.* Micro-crosslinking of phosphaphenanthrene/siloxane molecule initiate aggregation flame retardant and toughening enhancement effects on its polycarbonate composite[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 466: 143169.
- [7] Xie D, Lansana A M, Nuermaimaiti X, *et al.* Making polycarbonate flame retardant and transparent: Current advances and future challenges in flame retardant selection and mechanisms[J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 24: 111607.
- [8] 邵路山,姚忠樱,冯秀艳,等.有机磷系阻燃剂阻燃热塑性聚酯的研究进展[J].工程塑料应用,2024,52(5):171-180.
- [9] Liu Z, Ma M, Ge B, *et al.* Toward flame-retardant, transparency, and high mechanical property of polycarbonate based on low addition of linear polyborosiloxane[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145799.
- [10] Xiao Z T, Hu Y, Mohammadi A, *et al.* AP/Si-containing flame retardant towards simultaneous improvement of the toughness, transparency and fire safety of polycarbonate[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156499.
- [11] Zhang J, Liu J, Sun J, *et al.* Improve the flame retardancy and scratch resistance of polycarbonate by introducing Si/P/N contained transparent coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 108022.
- [12] Ni P, Fang Y, Qian L, *et al.* Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(6): 45815.
- [13] Huang Y, Li X, Zhu G, *et al.* AP/N/S-Containing fire retardant enables flame-retardant, mechanically robust and transparent epoxy resin[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2026, 8(10): 7399.
- [14] 余正发,展悦,崔永岩.新型硅硼磷阻燃剂的合成以及在防火涂料中的应用[J].中国塑料,2022,36(10):117-124.
- [15] Yuan Q, Yan L, Tian J, *et al.* Poly (dimethyl-diphenyl-imide) siloxane/phenolic-based double network hybrid resin coatings for ablation thermal protection[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 182: 107693.
- [16] 唐凌君,兰昊,夏晓雪,等.双 DOPO 基阻燃剂的合成及其在水性丙烯酸涂料中的应用[J].材料导报,2026,40(14):25070159.
- [17] Wang Z, Li Y, Ma H, *et al.* Novel phosphorus-nitrogen-silicon copolymers with double-decker silsesquioxane in the main chain and their flame retardancy application in PC/ABS[J]. Fire and Materials, 2018, 42(8): 946-957.
- [18] 金子钰,肖玉玲,张紫璇,等.PC/硅氧烷复合材料的阻燃抑烟机理研究[J].火灾科学,2021,30(2):80-91.
- [19] 杨青,曹凯.改性聚碳酸酯/钛酸盐复合材料的防火性能与安全性分析[J].塑料科技,2026,54(1):102-106.
- [20] 张建伟,贺子奇.阻燃型聚碳酸酯的力学性能和耐热性能研究[J].塑料科技,2024,52(7):62-65.
- [21] Li B, Chen P, Liu W, *et al.* A phosphoramidate-sulfonate flame retardant at ultra-low loading for thin-walled transparent polycarbonate composites with enhanced flame retardancy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2026, 143(21): e70711. ■