

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.02.021

磺酸盐磷腈高效阻燃聚碳酸酯性能

王笑^{1,2}, 任杰^{1,2}, 刘鹏翀^{1,2}, 王正洁^{1,2}, 马雪梅^{1,2}, 朱海林^{1,2}, 马忠平^{1,2}, 孙永强^{1,2}, 胡志勇^{1,2}

(1. 中北大学化学化工学院, 太原 030051; 2. 山西省功能表面活性剂重点实验室, 太原 030001)

摘要: 为提高聚碳酸酯(PC)的阻燃性能,以六苯氧基环三磷腈(HPCTP)和发烟硫酸为原料,通过亲电取代反应合成了一种新型磺酸盐磷腈阻燃剂(HPCTP-SK),然后,该阻燃剂被添加至PC中。与纯PC相比,在PC中HPCTP-SK的添加质量分数为0.1%时,材料的极限氧指数值从26.8%提高到35.5%,UL 94阻燃等级达到V-0级,热释放速率峰值降低了44.6%,一氧化碳释放量降低21.0%。扫描电子显微镜结果表明HPCTP-SK的加入会使PC复合材料的残炭结构更加完整紧密,起到良好的凝聚相阻燃作用;通过热重-红外联用仪分析PC复合材料在燃烧时的气相产物,结果表明HPCTP-SK加入后,PC复合材料在燃烧时会释放PO·自由基,捕捉H·和HO·自由基,产生惰性气体,阻止火焰燃烧,起到良好的气相阻燃作用。此外,PC复合材料的拉伸强度没有明显变化,冲击强度和弯曲强度分别仅下降2.57%和12.68%,能够较好地保持PC的力学性能。HPCTP-SK阻燃剂的引入,通过N,P,S三种元素的协同作用,提升了PC的阻燃性,从而满足了相关领域对高效阻燃PC的需求。

关键词: 阻燃剂;六苯氧基环三磷腈;聚碳酸酯;阻燃性能;力学性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)02-0153-08

Performance of sulfonate phosphazene high-efficiency flame retardant polycarbonate

WANG Xiao^{1,2}, REN Jie^{1,2}, LIU Pengchong^{1,2}, WANG Zhengjie^{1,2}, MA Xuemei^{1,2}, ZHU Hailin^{1,2}, MA Zhongping^{1,2},

SUN Yongqiang^{1,2}, HU Zhiyong^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Key Laboratory of Functional Surfactants, Taiyuan 030001, China)

Abstract : To develop a new type of efficient flame retardant which can both improve the flame retardancy and maintain the mechanical properties of polycarbonate (PC), a novel sulfonated phosphonitrile flame retardant(HPCTP-SK) was synthesized via an electrophilic substitution reaction using hexaphenoxycyclotriphosphazene(HPCTP) and fuming sulfuric acid as raw materials. HPCTP-SK was subsequently introduced into PC. Compared with pure PC, the addition of HPCTP-SK at 0.10 wt% in PC increases the limiting oxygen index value from 26.8% to 35.5%, UL 94 flame retardant grade reaches V-0 rating, the peak heat release rate is reduced by 44.6%, and the carbon monoxide release is reduced by 21.0%. Scanning electron microscope results show that the addition of HPCTP-SK make the residual carbon structure of PC composites more complete and compact, and plays a good condensed-phase flame retardant effect. Through thermogravimetric fourier transform infrared to analyse the gas-phase products of PC composites in the combustion, the results show that after addition of HPCTP-SK, PC composites in the combustion will release PO· radicals, capture H· and HO· radicals, and generate inert gas to prevent flame combustion, and play a good gas phase flame retardant effect. Furthermore, the introduction of HPCTP-SK doesn't show significant effect on mechanical properties of PC, tensile strength of PC/HPCTP-SK composites remaine similar, notched impact strength and flexural strength are only decreased by 2.57% and 12.68%, respectively. The introduction of HPCTP-SK flame retardant promotes the high flame retardancy of PC through the synergistic effect of the three elements N,P and S, which in turn meets the demand for highly efficient flame retardant PC in related fields.

Keywords : flame retardant ; hexaphenoxycyclotriphosphazene ; polycarbonate ; flame retardancy ; mechanical property

基金项目: 山西省自然科学基金项目(20210302124337)

通信作者: 胡志勇,教授,硕士生导师,主要从事新型阻燃剂的研究工作

收稿日期: 2024-12-06

引用格式: 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.

WANG Xiao, REN Jie, LIU Pengchong, et al. Performance of sulfonate phosphazene high-efficiency flame retardant polycarbonate[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(2): 153-160.

聚碳酸酯(PC)因其卓越的透明度和出色的力学性能,在众多领域得到了广泛应用^[1-2]。然而,PC的极限氧指数(LOI)仅为26.8%,并且在UL 94垂直燃烧测试中仅达到V-2级别,这导致在燃烧过程中会出现严重的滴落现象,且会释放出大量有毒烟雾,这限制了其在医疗器械、电子电器、汽车部件等高端应用领域的使用^[3-4]。因此,提高PC的阻燃性能成为了一个亟待解决的问题。

在过去几十年中,为了提高PC的阻燃性能,已经开发了多种阻燃剂。然而,随着人们环保意识的增强,无卤阻燃剂逐渐成为研究的热点。目前,工业上用于PC的无卤阻燃剂主要包括有机硅系^[5-6]、有机磷系^[7-8]、磺酸盐系^[9-10]以及协效系^[12-14]阻燃剂等。特别是磺酸盐阻燃剂,它对PC的阻燃效果显著,只需添加0.1%~0.5%的磺酸盐阻燃剂,就能显著提升PC的阻燃性能^[11-12]。然而,即便如此,磺酸盐类阻燃剂并未能解决PC燃烧时的滴落问题,同时对PC的力学性能也有较大影响。因此,开发一种既能提升PC阻燃性能又能保持其力学性能的新型高效阻燃剂显得尤为迫切。

环三磷腈类阻燃剂^[13-14]因其独特的P—N六元环结构,展现出优异的热稳定性和阻燃性能。此类阻燃剂与PC具有良好的相容性,能够有效维持PC的力学性能,并显著增强其阻燃性能。当前,商业化的磷腈类阻燃剂主要以六苯氧基环三磷腈(HPCTP)为代表,然而,该类阻燃剂存在添加量大和成本较高的问题。

笔者采用HPCTP和发烟硫酸为原料,合成了一种新型的磺酸盐磷腈类阻燃剂(HPCTP-SK),对其阻燃PC材料的阻燃性能和力学性能进行了测试和讨论,并深入研究了PC/HPCTP-SK体系的阻燃机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC:Bayer2805,东莞联科塑料有限公司;

HPCTP:纯度≥99.5%,山东泰星新材料股份有限公司;

发烟硫酸:浓硫酸占比50%,天津市大茂化学试剂厂;

二氯甲烷:纯度≥99.5%,天津市大茂化学试剂厂;

BaCO₃:纯度≥99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

K₂SO₄:纯度≥99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要仪器和设备

双螺杆挤出机:CTE-35,德国科倍隆科亚机械有限公司;

注塑机:SA900/260,宁波海天塑机集团有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR-2,德国Bruker公司;

X射线光电子能谱(XPS)仪:K-Alpha,美国Thermo Scientific公司;

高分辨质谱(HRMS)仪:ESI-Q-TOF,德国Bruker公司;

热重(TG)分析仪:TGA1,瑞士Mettler公司;

TG-FTIR分析仪:STA-2500和IS-50,德国Netzsch公司和美国Thermo Scientific公司;

智能临界LOI仪:TTech-GBT2406-1,苏州泰斯特克检测仪器科技有限公司;

水平垂直燃烧仪:TTech-GBT2408-2,苏州泰斯特克检测仪器科技有限公司;

锥形量热仪:VOUCH 6810,苏州阳屹沃尔奇检测技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):MIRA LMS,捷克TESCAN公司;

电子万能试验机:CMT6104,上海美特斯工业系统有限公司(中国);

悬臂梁冲击试验机:XJU-22,承德试验机有限责任公司。

1.3 HPCTP-SK的合成

将溶有69.3 g(0.10 mol) HPCTP的60 mL二氯甲烷溶液置于三口瓶中,于40 °C搅拌条件下逐滴加入67.2 g(0.84 mol) 50%发烟硫酸,反应4 h。然后,往三口瓶中加入100 mL蒸馏水,在分液漏斗中静置分层,取上层清液加入750.0 g (3.80 mol) BaCO₃粉末,过滤除去沉淀,滤液中逐滴加入0.1 mol/L K₂SO₄溶液,至不再有沉淀生成。过滤除去沉淀,浓缩、结晶后将固体于100 °C下真空干燥4 h,得到黄色粉末HPCTP-SK。合成路线如图1所示。

1.4 复合材料样条制备

将PC颗粒在100 °C下干燥5 h后与不同比例的HPCTP-SK进行混合,加入双螺杆挤出机中熔融共混、挤出、造粒,最后通过注塑机制备测试样品。

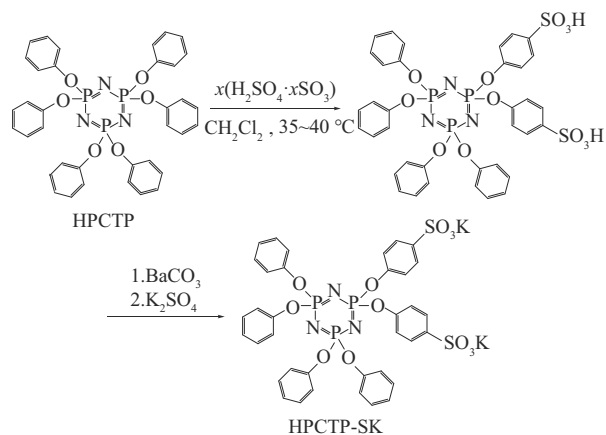


图1 HPCTP-SK合成路线

Fig. 1 Synthetic route of HPCTP-SK

1.5 性能测试

FTIR分析:测试方法为溴化钾压片法,测试光谱范围为 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

XPS分析:测试方法为研磨压片法,工作电压为12 kV,工作电流为6 mA,工作环境压力小于 $2.0\times 10^{-5}\text{ Pa}$ 。

HRMS分析:扫描范围为荷质比(m/z) $50\sim 1\,000$,测试离子源为ESI负离子源,电压为3 200 V。

TG分析:氮气氛围下,样品质量为3~5 mg,温度范围为 $30\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$;空气氛围下,样品质量为3~5 mg,测试温度范围为 $30\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 。

TG-FTIR分析:升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,温度范围从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,加热条件为氮气,光谱范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

LOI测试:根据ASTM D2863-1970测定,样条尺寸为 $120\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

垂直燃烧等级(UL 94)测试:根据ASTM D3801-2010测定,样条尺寸为 $130\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。

锥形量热测试:根据ISO5660-1:2015测定,辐射通量为 35 kW/m^2 ,样条尺寸为 $100\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 。

残炭分析:通过SEM(200倍)观察经过锥形量热测试后样品残炭内表面。

拉伸强度测试:根据GB/T 1040-2006测定,拉伸速率 50 mm/min ,样条尺寸为 $150\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

弯曲强度测试:根据GB/T 9341-2000测定,弯曲速率 2 mm/min ,样条尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4$

mm。

缺口冲击强度测试:根据GB/T 1843-2008测定,样条尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ (缺口2 mm)。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 HPCTP-SK的FTIR谱图分析

图2为HPCTP和HPCTP-SK的FTIR谱图, $1\,595, 1\,494, 1\,446\text{ cm}^{-1}$ 是苯环的骨架变形振动吸收峰; 675 cm^{-1} 为苯环的单取代特征吸收峰; $1\,183\text{ cm}^{-1}$ 是环三磷腈的 $\text{P}=\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\,007\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\,128, 1\,037, 838\text{ cm}^{-1}$ 为磺酸基团特有的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰和 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,此外 $3\,500\text{ cm}^{-1}$ 为一OH的特征吸收峰,表明产物中含有结晶水^[15],以上结果证明了产物中成功引入了磺酸基团。

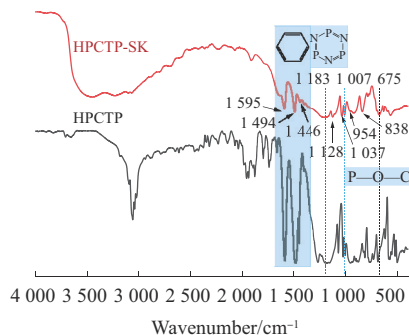


图2 HPCTP和HPCTP-SK的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of HPCTP and HPCTP-SK

2.1.2 HPCTP-SK的XPS谱图分析

图3为HPCTP和HPCTP-SK的XPS测试谱图。在结合能 293.1 eV 和 377.6 eV 处分别为 K_{2p} 和 K_{2s} 的键合峰,表明K元素已经引入到化合物中(图3a)。结合能分别为 168.1 eV 和 169.3 eV 的 $-\text{SO}_3^--\text{C}-$ 和 RSO_3^- 键合峰的出现证明了磺酸基团的存在(图3b)。结合能 531.7 eV 同样出现了 RSO_3^- 键合峰(图3c),进一步证明产物已经成功合成。

2.1.3 HPCTP-SK的MS谱图分析

图4为HPCTP-SK的HRMS谱图。如图4所示,通过HRMS进一步证明HPCTP-SK的化学结构,HPCTP-SK的 m/z 值 $[\text{M}-2\text{K}]^2$ 为 852.04 (理论值为 851.84)。综合以上测试结果,表明阻燃剂HPCTP-SK已成功合成。

2.2 复合材料的热降解行为

在氮气和空气氛围下PC和PC复合材料的TG和DTG曲线分别如图5和图6所示。PC和PC/

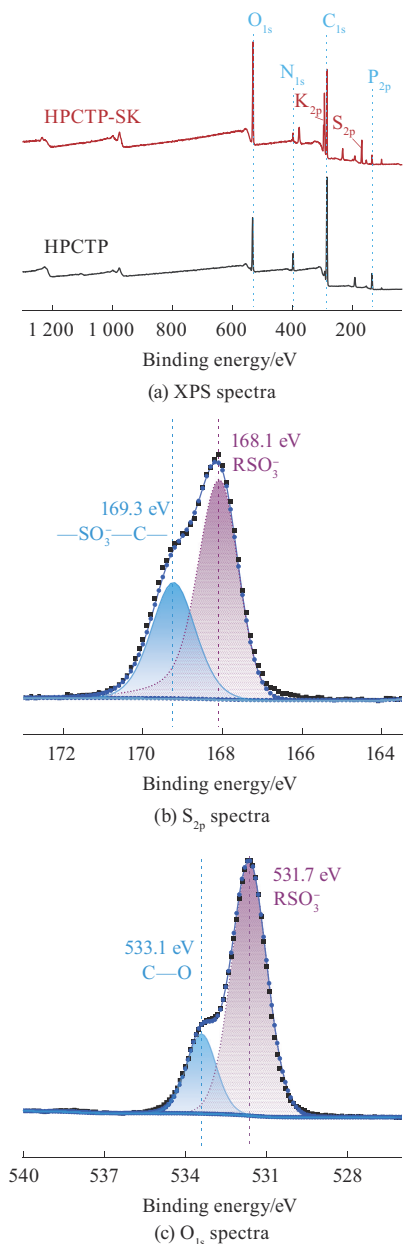


图3 HPCTP和HPCTP-SK的XPS谱图
Fig. 3 XPS spectra of HPCTP and HPCTP-SK

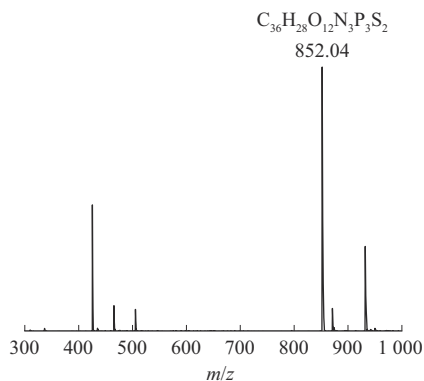


图4 HPCTP-SK的HRMS谱图
Fig. 4 HRMS spectra of HPCTP-SK

HPCTP-SK复合材料的热降解数据见表1。PC的初始降解温度(T_{onset})为458.0 °C,随着HPCTP-SK的加入,PC复合材料的 T_{onset} 逐渐降低,造成这种现象的原因是HPCTP-SK中的磺酸基团在受热时会分解出 SO_2 等酸性气体促进了PC发生异构化和Fries反应,形成了具有交联结构的炭层,从而隔绝了热量的传递,这也是表1中PC复合材料残炭率提高的原因^[16]。相比之下,在空气环境下(图6),PC复合材料在460~600 °C时出现了新的分解相,这表明氧气的存在导致PC和PC/HPCTP-SK复合材料的炭层在更高温度下进一步降解。

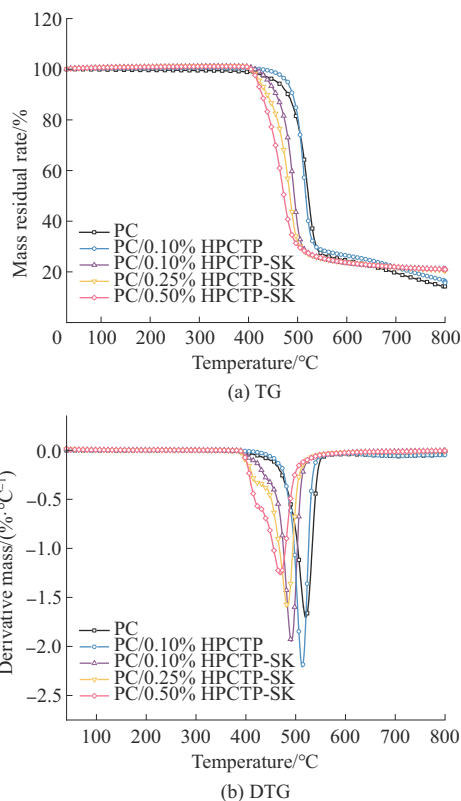


图5 氮气环境下PC,PC/HPCTP及PC/HPCTP-SK复合材料的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of PC, PC/HPCTP and PC/HPCTP-SK composites under nitrogen atmosphere

2.3 阻燃性能

PC, PC/HPCTP和PC/HPCTP-SK复合材料的LOI和垂直燃烧等级测试(UL 94)数据见表2,纯PC的LOI值仅为26.8%,且燃烧时会产生熔滴现象。当HPCTP的添加质量分数为0.1%时,PC/0.10%HPCTP复合材料的LOI值达到了30.5%,但复合材料UL 94等级仍为V-2级。随着HPCTP-SK的加入,PC/HPCTP-SK复合材料的LOI值有明显提升,当HPCTP-SK的添加质量分数为0.02%时,PC/

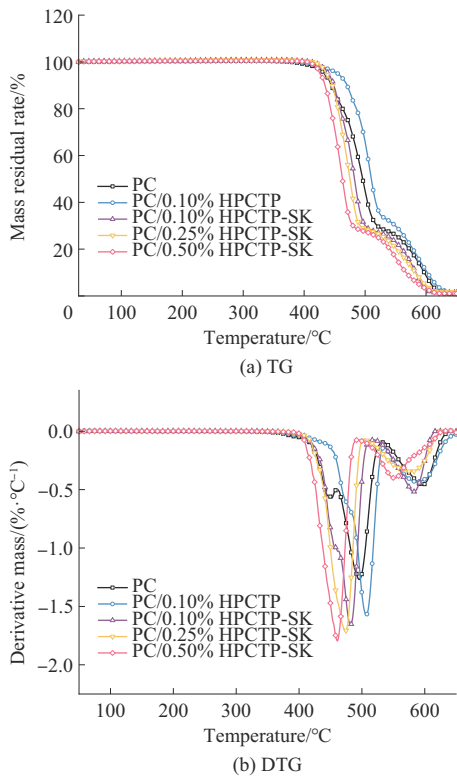


图6 PC,PC/HPCTP和PC/HPCTP-SK复合材料在空气环境下的TG和DTG曲线

Fig. 6 TG and DTG curves of PC, PC/HPCTP and PC/HPCTP-SK composites under air atmosphere

表1 PC,PC/HPCTP和PC/HPCTP-SK复合材料的热降解数据

Tab. 1 Thermal degradation data of PC, PC/HPCTP and PC/HPCTP-SK composites

Sample	N ₂			Air		
	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	Carbon residue rate at 800°C/%	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max1}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max2}}/^\circ\text{C}$
PC	458.0	520.7	14.25	433.0	496.1	596.3
PC/0.10% HPCTP	479.9	513.8	16.57	455.0	508.3	588.0
PC/0.10% HPCTP-SK	441.4	492.5	21.09	440.0	482.1	583.8
PC/0.25% HPCTP-SK	423.4	483.3	20.71	436.6	473.7	578.8
PC/0.50% HPCTP-SK	418.4	470.2	21.04	425.9	461.1	551.0

Notes: T_{onset} is temperature at which test sample loses 5% of its mass; T_{max} is temperature at which test sample reaches the maximum rate of weight loss during degradation stage; T_{max1} , T_{max2} is temperature at which test sample reaches the maximum rate of weight loss during the first or second degradation stage.

0.02%HPCTP-SK的LOI值为33.0%,UL 94等级仍为V-2级。随着阻燃剂HPCTP-SK的添加量逐渐升高,PC/HPCTP-SK复合材料的LOI值也逐渐增加,当HPCTP-SK的添加质量分数为0.10%时,PC/0.10%HPCTP-SK的LOI值为35.5%,达到了UL 94

V-0等级,当HPCTP-SK的添加质量分数为0.25%时,PC/0.25%HPCTP-SK的阻燃效果最好,LOI值达到了37.0%,UL 94等级为V-0级。这是因为,HPCTP-SK中的磺酸基团受热分解成SO₂等酸性气体会促进PC的降解,从而形成了具有交联结构的炭层,有利于隔绝热量和氧气的传递,随着温度的进一步升高,HPCTP-SK中的磷腈基团受热分解成含磷挥发物,这些挥发物中存在的PO·等游离基捕获燃烧产生的H·和HO·自由基,生成大量惰性气体,从而稀释可燃气体的浓度,进而阻止火焰的燃烧。以上测试结果证明了PC/HPCTP-SK复合材料具有良好的阻燃性能。

表2 PC,PC/HPCTP和PC/HPCTP-SK的LOI值和UL 94测试结果

Tab. 2 LOI values and UL 94 test results for PC, PC/HPCTP and PC/HPCTP-SK

Sample	LOI/%	Vertical combustion level test				
		t_1/s	t_2+t_3/s	Dripping	Igniting	UL 94
PC	26.8±1.34	21.5	36.3	Yes	Yes	V-2
PC/0.10% HPCTP	30.5±1.53	23.6	39.4	Yes	Yes	V-2
PC/0.02% HPCTP-SK	33.0±1.65	3.5	61.9	Yes	Yes	V-2
PC/0.05% HPCTP-SK	34.5±1.73	2.2	40.7	Yes	Yes	V-2
PC/0.10% HPCTP-SK	35.5±1.78	1.6	8.0	No	No	V-0
PC/0.25% HPCTP-SK	37.0±1.85	2.2	9.6	No	No	V-0
PC/0.50% HPCTP-SK	34.5±1.73	2.1	9.2	No	No	V-0

Notes: t_1 is afterflame time; t_2+t_3 is after burning time plus after glow time.

为进一步探究PC/HPCTP-SK复合材料的阻燃性能,对到达最佳阻燃效果的PC/HPCTP-SK样条进行锥形量热测试。图7为PC和PC复合材料锥形量热测试结果,分别为热释放速率(HRR)、烟释放速率(SPR)、一氧化碳释放量(COP)。表3为PC和PC复合材料锥形量热测试数据。如图7a所示,纯PC的HRR峰值出现在182 s,热释放速率峰值(p-HRR)为583.96 kW/m²。随着HPCTP的加入,PC/0.10%HPCTP复合材料的p-HRR值略微降低为427.31 kW/m²。随着HPCTP-SK的加入,0.1%HPCTP-SK的添加便可使PC/HPCTP-SK复合材料的p-HRR值降为323.38 kW/m²,与纯PC相比p-HRR下降了44.6%。

火灾性能指数(FPI)是评价材料火灾安全性的重要参数。FPI值越低,说明材料会在很短的时间

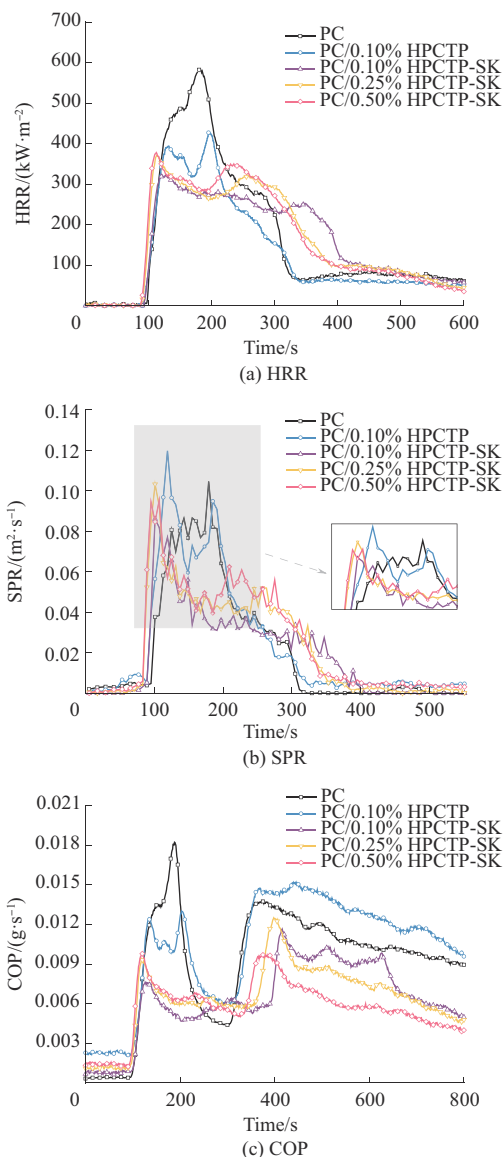


图7 PC和PC复合材料锥形量热测试结果

Fig. 7 Cone calorimetry test results of PC and PC composites

内被点燃,火灾风险越高。由表3可知,纯PC的FPI值为 $0.16 \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kW}$,随着HPCTP-SK的加入,PC复合材料的FPI值逐渐上升,当HPCTP-SK的添加质量分数为0.1%时,PC复合材料的FPI最高为 $0.28 \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kW}$,与纯PC相比提高了 $0.12 \text{ m}^2 \cdot \text{s}/\text{kW}$,表明

HPCTP-SK的加入可降低PC复合材料的火灾危害。

火灾中产生的有毒烟雾是直接导致人类伤亡的关键因素之一。如图7b和图7c所示,纯PC的COY值为 $0.62 \text{ kg}/\text{kg}$ 。随着HPCTP的加入,PC/HPCTP复合材料的COY值为 $0.50 \text{ kg}/\text{kg}$,但总烟雾释放量(TSR)有所提升为 $1597.43 \text{ m}^2/\text{m}^2$ 。COY值下降的原因为HPCTP受热分解成含磷挥发物,这些挥发物中存在的 $\text{PO}\cdot$ 等游离基,捕获燃烧产生的 $\text{H}\cdot$ 和 $\text{HO}\cdot$ 自由基,生成大量惰性气体,从而稀释CO等有毒可燃气体浓度。与纯PC相比,随着HPCTP-SK的加入,当HPCTP-SK添加质量分数为0.1%时,PC/HPCTP-SK复合材料的TSR值为 $1209.53 \text{ m}^2/\text{m}^2$,降低了8.9%,COY值为 $0.49 \text{ kg}/\text{kg}$,降低了21.0%,随着HPCTP-SK添加质量分数的增加,PC/HPCTP-SK复合材料的TSR增加,这是由于HPCTP-SK中含有大量的苯环结构,在燃烧时会释放大量的苯环气体从而冲破炭层,导致TSR增加。

2.4 凝聚相分析

为了探究HPCTP-SK引入对PC复合材料在凝聚相成炭起到的作用,通过SEM对锥量燃烧后的残炭进行形貌分析,如图8所示。由图8a可知,纯PC的炭层疏松且存在很多相互连通的孔洞,这就导致了材料燃烧时炭层无法更有效地隔绝热量和氧气的传播。随着HPCTP的引入,如图8b所示,PC/0.10%HPCTP复合材料的炭层结构更加紧密,更好地阻止热量传播。如图8c所示,当0.10%的HPCTP-SK引入PC时,PC/HPCTP-SK复合材料的残炭表面光滑且气孔很少,可以很好地隔绝热量和氧气的传播,使PC材料的阻燃性能提高。随着HPCTP-SK含量的增加,PC复合材料残炭更加完整紧密,说明隔热效果也有所提高,然而表面气孔数增加,如图8d和图8e所示,进一步解释了锥形量热测试中烟雾释放量增加是由于气体冲破炭层所致。综合上述分析,表明HPCTP-SK在凝聚相方面发挥

表3 PC和PC复合材料的锥形量热数据

Tab. 3 Cone calorimetry data of PC and PC composites

Sample	p-HRR/(kW·m ⁻²)	t-pHRR/s	TSR/(m ² ·m ⁻²)	TTI/s	COY/(kg·kg ⁻¹)	FPI/(m ² ·s·kW ⁻¹)
PC	583.96	182.00	1328.04	96	0.62	0.16
PC/0.10%HPCTP	427.31	195.00	1597.43	89	0.50	0.21
PC/0.10%HPCTP-SK	323.38	121.00	1209.53	89	0.49	0.28
PC/0.25%HPCTP-SK	371.50	113.00	1392.86	85	0.30	0.23
PC/0.50%HPCTP-SK	378.36	112.00	1587.20	85	0.32	0.22

Notes:p-HRR is peak heat release rate;t-pHRR is time to peak heat release rate; TSR is total smoke release; TTI is time to ignition; COY is carbon monoxide release; FPI is fire performance index.

了一定的阻燃作用。

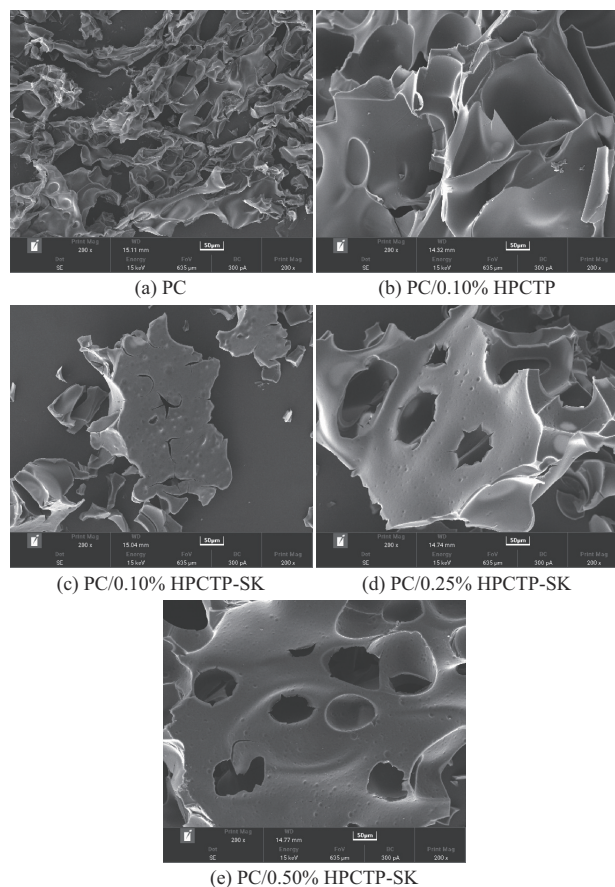


图8 PC和PC复合材料的残炭SEM照片

Fig. 8 SEM photos of residual carbon of PC and PC composites

2.5 气相分析

根据PC和PC复合材料热稳定性测试结果,PC和PC复合材料在440 °C时开始降解,在500 °C左右均达到了最大降解速率,选取最先达到最佳阻燃效果的PC/0.10%HPCTP-SK复合材料,探究复其在440 °C和500 °C时的气相产物进而分析阻燃机理。

图9为纯PC和PC复合材料在440和500 °C下热解产物的FTIR谱图。如图9a所示,PC及PC复合材料在440 °C下的主要产物是CO₂ (2 383, 2 297 cm⁻¹)^[17],其中PC/0.10%HPCTP-SK复合材料会产生SO₂ (1 326 cm⁻¹)气体。表4为500 °C时PC/HPCTP-SK气相产物的红外峰所代表的官能团。由表4和图9b可知,当温度达到500 °C时,PC/0.10%HPCTP-SK复合材料中PC受热分解产生的CO₂, CO (2 194 cm⁻¹)和甲烷(3 013 cm⁻¹)气体明显减少^[18], 1 173和1 259 cm⁻¹处(P=O, P—O—C)的吸收峰明显升高,这是由于HPCTP分解产生了含磷气体,这些气体可以转化为PO·自由基与H·和HO·自由基发生反应,

产生大量水蒸气(3 733, 3 650 cm⁻¹)等不燃气体,进一步稀释可燃气体,以抑制火焰燃烧。该测试结果表明了HPCTP-SK存在气相阻燃作用。

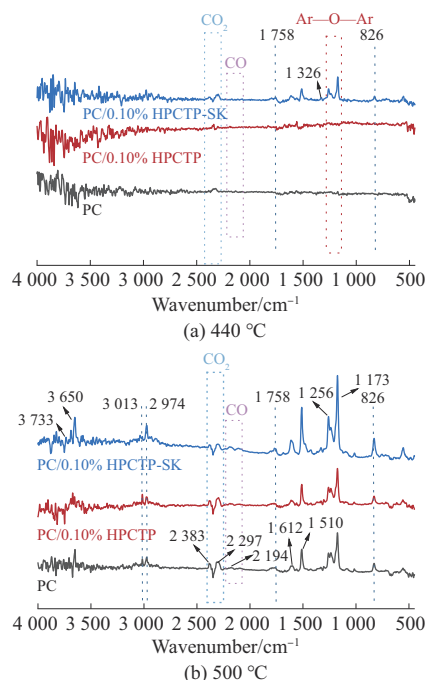


图9 PC和PC复合材料在440 °C和500 °C下热解产物的FTIR谱图

Fig. 9 FTIR spectra of pyrolysis products for PC and PC composites at 440 °C and 500 °C

表4 500 °C时PC/HPCTP-SK气相产物的红外峰所代表的官能团

Tab. 4 Group represented by infrared peak of gas phase product of PC/HPCTP-SK at 500 °C

Wavenumber/cm ⁻¹	Group
2 974	C—H (Aliphatic)
2 283, 2 297	CO ₂
2 194	CO
1 758	C=O
1 612, 1 510	Aromatic ring
1 259, 1 173	P=O, P—O—C
826	C—H (Benzene ring)

2.6 HPCTP-SK 阻燃机理

根据以上分析测试,推测HPCTP-SK对PC材料存在气相阻燃和凝聚相阻燃两种阻燃模式。

一方面,HPCTP-SK中含有的磺酸基团会受热分解成SO₂等酸性气体,这些酸性气体会促进PC降解,使PC发生异构化和Fries型重排,从而加速PC的交联和成炭,使PC复合材料形成稳定的炭保护层,进而隔绝热量和空气的传递。

另一方面,HPCTP-SK中的磷腈基团受热还会分解出一部分含磷挥发气体,这些气体会转化为PO·自由基,并与火焰中的H·和HO·自由基发生反应,生成大量水蒸气等惰性气体,以稀释氧气等助

燃气体,达成抑制燃烧的目的。

2.7 PC/HPCTP-SK复合材料的力学性能

为了探究HPCTP-SK对PC复合材料力学性能的影响,对达到最佳阻燃性能的PC/HPCTP-SK复合材料进行了弯曲、冲击、拉伸性能测试,具体测试数据见表5。结果发现,随着阻燃剂HPCTP-SK的加入,PC复合材料的拉伸强度没有明显变化,断裂伸长率出现明显增加,这归因于HPCTP在PC中具有良好的相容性,缺口冲击强度和弯曲强度略微有所下降,分别仅下降了2.57%和12.68%。造成这种现象的原因如下:一方面是因为HPCTP-SK中含有的磺酸基团随着添加量增加会破坏HPCTP-SK与PC之间的相容性,但没有显著影响;另一方面是阻燃剂HPCTP-SK在PC中分布不均匀所致。

表5 PC及PC复合材料的力学性能
Tab. 5 Mechanical properties of PC and PC composites

Sample	Tensile strength/ MPa	Elongation at break/%	Notched-impact strength/ (kJ·m ⁻²)	Flexural strength/ MPa
PC	60.83±3.04	54.98±2.75	63.35±3.17	78.86±3.94
PC/0.10%HPCTP	52.85±2.64	97.77±4.89	60.74±3.04	71.69±3.58
PC/0.10%HPCTP-SK	60.85±3.04	86.71±4.34	61.72±3.09	68.86±3.44
PC/0.25%HPCTP-SK	62.57±3.13	81.44±4.07	56.77±2.84	70.67±3.53
PC/0.50%HPCTP-SK	60.88±3.04	92.32±4.62	57.42±2.87	68.51±3.43

3 结论

(1)以六苯氧基环三磷腈为原料,利用发烟硫酸作磺化试剂,通过亲电取代反应,合成了一种新型磺酸盐阻燃剂HPCTP-SK,并将其引入到PC基材中,旨在改善PC的阻燃性能。

(2)对PC/HPCTP-SK复合材料进行阻燃性能测试。与纯PC相比,随着HPCTP-SK的引入,PC/HPCTP-SK复合材料的LOI值逐渐上升,滴落问题也逐渐改善。当HPCTP-SK的添加质量分数为0.10%时,PC/HPCTP-SK复合材料的LOI值从26.8%提高到了35.5%,UL 94阻燃等级达到V-0级,在燃烧过程中的p-HRR出现明显降低,COY值和TSR值分别下降了21.0%和8.9%。

(3)对PC/HPCTP-SK复合材料的残炭进行SEM分析,证明了HPCTP-SK在凝聚相方面起到了一定

的阻燃作用,并对复合材料进行TG-FTIR测试,表明HPCTP-SK同样具有气相阻燃作用。

(4)对PC和PC/HPCTP-SK复合材料进行力学性能测试,结果表明HPCTP-SK的引入对PC材料原本的力学性能影响较小,并且提高了PC的断裂伸长率,证明了HPCTP-SK与PC具有良好的相容性。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 蒋俊奎, 杨朝明, 张旭东, 等. DOPO衍生物的合成及其在阻燃聚碳酸酯中的应用[J]. 塑料工业, 2018, 46(4):134-137.
- [3] JIANG Junkui, YANG Zhaoming, ZHANG Xudong, et al. Synthesis of DOPO derivative and its application in flame retarded polycarbonate[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(4):134-137.
- [4] SAI Ting, SU Yukai, SHEN Haifeng, et al. Fabrication and mechanism study of cerium-based P, N-containing complexes for reducing fire hazards of polycarbonate with superior thermostability and toughness[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2021, 13(25): 30 061-30 075.
- [5] KAUSAR A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications[J]. Journal of Plastic Film Sheeting, 2018, 34(1):60-97.
- [6] LU Xiaodong, YAO Qiang, CAO Weihong, et al. An extremely efficient silylated benzenesulfonate flame retardant for polycarbonate[J]. Materials, 2020, 13(16). DOI:10.3390/ma13163550.
- [7] KIM I J, KO J W, SONG M S, et al. Thermal and flame retardant properties of phosphate-functionalized silica/epoxy nanocomposites[J]. Materials, 2020, 13(23). DOI:10.3390/MA13235418.
- [8] DUAN Baorong, WANG Qaunjie, WANG Xue, et al. Flame retardance of leather with flame retardant added in retanning process[J]. Results in Physics, 2019, 15. DOI:10.1016/j.rinp.2019.102717.
- [9] SALMEIA K A, GOONEIE A, SIMONETTI P, et al. Comprehensive study on flame retardant polyesters from phosphorus additives[J]. Polymer Degradation and Stability, 2018, 155:22-34.
- [10] 王靖宇, 郝建薇. 无卤阻燃硬质聚氨酯泡沫塑料的研究进展[J]. 中国塑料, 2020, 34(5):107-114.
- [11] WANG Jingyu, HAO Jianwei. Research progress in halogen-free flame-retardant RPUF[J]. China Plastics, 2020, 34(5):107-114.
- [12] 尹青, 董旭, 潘肇琦, 等. 阻燃剂对聚碳酸酯透明性能的影响[J]. 功能高分子学报, 2013, 26(1):93-98.
- [13] YIN Qing, DONG Xu, PAN Zhaoqi, et al. Effect of flame retardant on performance of transparent polycarbonate[J]. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(1):93-98.
- [14] YANG Hangfeng, YUE Hangbo, ZHAO Xi, et al. Polycarbonate/sulfonamide composites with ultralow contents of halogen-free flame retardant and desirable compatibility[J]. Materials, 2020, 13(17). DOI:10.3390/ma13173656.