第 38 卷 第 12 期
2025 年 12 月

高 分 子 通 报
POLYMER BULLETIN

Vol. 38, No. 12
December, 2025

·研究论文·

磺化炭黑与六苯氧基环三磷腈协同阻燃聚碳酸酯

叶小迪[1,2] 占诚[2] 赛霆[2] 王炳涛[2] 张成峰[1] 李娟[2] 郭正虹[1*]

(1. 浙江理工大学材料科学与工程学院，杭州 310018；2. 浙大宁波理工学院材料科学与工程学院，宁波 315100)

摘要：探究了磺化炭黑(CBSP)与六苯氧基环三磷腈(HPCTP)对聚碳酸酯(PC)的协同阻燃作用。采用极限氧指数(LOI)、UL-94垂直燃烧、锥形量热测试、热重分析和紫外可见光谱等方法，表征分析了CBSP/HPCTP复配体系对PC阻燃性能、热稳定性、力学性能和紫外屏蔽性能的影响。采用扫描电子显微镜、X射线光电子能谱、拉曼光谱以及热重-红外联用测试等手段，分析并揭示了CBSP/HPCTP复配体系在PC材料中的阻燃机制。实验结果表明，CBSP与HPCTP在PC中具有正向协同阻燃效果。当0.5 wt% CBSP与3.5 wt% HPCTP复配时，PC的LOI值从24.6%提升至31.5%，并达到UL-94 V-0等级。与纯PC相比，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的热释放峰值、总热释放量和总烟释放量分别降低了50.2%、27.0%和26.2%。CBSP/HPCTP的加入使PC的缺口冲击强度和断裂伸长率有所降低，但显著增强了材料的紫外屏蔽性能。本研究为开发高性能PC材料提供了新思路，拓展了PC在高火安全需求领域的应用。

关键词：磺酸基阻燃剂；炭黑；磷腈；协同阻燃；聚碳酸酯

Synergistic Flame-retardant Effect of Sulfonated Carbon Black and Hexaphenoxycyclotriphosphazene on Polycarbonate

YE Xiao-di[1,2], ZHAN Cheng[2], SAI Ting[2], WANG Bing-tao[2],
ZHANG Cheng-feng[1], LI Juan[2], GUO Zheng-hong[1*]

(*1. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Materials Science and Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China*)

Abstract: In order to satisfy the practical needs of high-performance PC composites, a combined system of sulfonated carbon black (CBSP) and hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPCTP) was proposed to increase the flame retardancy of polycarbonate (PC). The comprehensive performance of the PC/CBSP/HPCTP composites was characterized using the limiting oxygen index (LOI), UL-94 vertical burning test, cone calorimetry test, thermogravimetric analysis, and UV-visible spectroscopy. A flame-retardant mechanism was proposed by analyzing the results of scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, Raman spectroscopy, and thermogravimetric-infrared tests. CBSP and HPCTP exhibited a good synergistic flame-retardant effect. The addition of 0.5 wt% CBSP and 3.5 wt% HPCTP increases the LOI value from 24.6% for pure PC to 31.5% with a UL-94 V-0 classification. The peak heat release, total heat release, and total smoke release of PC/0.5CBSP/3.5HPCTP were lower than those of pure PC by 50.2%, 27.0%, and 26.2%, respectively. The superior fire retardancy can be attributed to the synergistic flame-retardant effect of CBSP and HPCTP, which promotes the formation of denser and more resilient char layers. Meanwhile, CBSP/HPCTP reduces the notched impact strength and elongation at break of PC but significantly enhances its UV-shielding capacity. This work provides a feasible strategy for fabricating fire-retardant PC composites with superior UV-shielding properties, which is expected to expand their industrial applicability.

2025-07-18 收稿，2025-09-10 录用，2025-10-09 网络出版
* 通信联系人：郭正虹，E-mail: guozhenghong@nit.zju.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.201

Keywords: Sulfur-based flame retardant; Carbon black; Phosphoronitrile; Synergistic flame-retardant effect; Polycarbonate

引用：叶小迪, 占诚, 赛霆, 王炳涛, 张成峰, 李娟, 郭正虹. 磺化炭黑与六苯氧基环三磷腈协同阻燃聚碳酸酯. 高分子通报, **2025**, 38(12), 1846–1855.

Citation: Ye, X. D.; Zhan, C.; Sai, T.; Wang, B. T.; Zhang, C. F.; Li, J.; Guo, Z. H. Synergistic flame-retardant effect of sulfonated carbon black and hexaphenoxycyclotriphosphazene on polycarbonate. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(12), 1846–1855.

聚碳酸酯(PC)凭借其卓越的透明性、热稳定性和力学性能，已成为工业生产中不可或缺的高分子材料之一[1~3]。然而，大部分市售PC的极限氧指数值为23%~25%，在垂直燃烧试验中仅达V-2等级，并伴有严重的熔滴现象，极易造成二次火灾和人员伤亡[4,5]。随着科技的发展，PC自身有限的阻燃效果愈发难以满足部分特定应用领域(如大功率通讯设备、建筑材料和汽车部件等)对材料消防安全性的需求。因此，开发高性能阻燃PC是扩展其应用的必然要求[6]。

在聚合物中引入阻燃剂是提升材料阻燃性能最经济、便捷的策略之一[7]。具备P-N六元环结构的环三磷腈类化合物因其较好的热稳定性和阻燃性能在聚合物阻燃领域展现出极大的应用潜力[8]。目前，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，该类阻燃剂与PC具备较好的相容性，对材料力学性能影响小，但往往需要较高的添加量才能达到预期的阻燃效果[9]。HPCTP的高用量和高成本大大降低了其经济适用性。因此，如何在保证阻燃性能的前提下减少HPCTP用量，提升材料经济效益，逐渐成为众多学者的研究重点。

与化学改性相比，开发含2种或2种以上阻燃剂的协同阻燃体系效率更高、操作更便捷，已被广泛应用于构建多功能阻燃体系。PC的添加型阻燃剂，大致可分为卤素阻燃剂[10]、硅基阻燃剂[11]、磷基阻燃剂[12,13]和磺酸基阻燃剂[14,15]。其中，磺酸基阻燃剂凭借添加量低、自熄性好、对材料透明性影响小等优点被誉为“最适合PC的阻燃剂”[16]。本课题组在先前的报道[17]中，提出将纳米炭黑与磺酸盐阻燃剂相结合，成功制备出一种用于PC高效阻燃的磺化炭黑(CBSP)。仅添加1.0 wt%的CBSP即可使PC的极限氧指数(LOI)值提升至31.3%，UL-94提升至V-0等级，并赋予PC较好的紫外屏蔽效果。CBSP优异的阻燃效果有望弥补单一使用HPCTP时欠佳的阻燃效率。

基于上述分析，本工作通过调控CBSP与HPCTP的复配比例，构建新型阻燃体系并将其应用到PC阻燃领域。综合考察PC/CBSP/HPCTP共混物的阻燃性能、力学性能、热稳定性能和紫外屏蔽性能，并揭示CBSP/HPCTP复配体系的阻燃机制。

1　实验部分

1.1　实验原料

PC，日本帝人株式会社，牌号为K-1300；CBSP阻燃剂(制备方法见文献[17])；HPCTP，上海麦克林生化科技股份有限公司。

1.2　样品制备

加工前，将PC粒料在120 ℃下干燥12 h。将干燥后的PC粒料、CBSP与HPCTP根据表1加入转矩流变仪中(Typ557-8310，Thermo Electron Karlsruhe Gmbh，德国)，调节转速为60 r/min，温度为225 ℃，熔融共混6 min，收集共混物装袋备用。将上述共混物置于测试标准模具中，使用平板热压机(R-3201，武汉启恩科技发展有限公司，中国)于225 ℃下预热6 min，然后加压至18 MPa，

表1　PC共混物配方表

Table 1　Formulation of PC composites

Specimen	PC mass fraction (wt%)	CBSP mass fraction (wt%)	HPCTP mass fraction (wt%)
PC	100.0	–	–
PC/2HPCTP	98.0	–	2
PC/4HPCTP	96.0	–	4
PC/6HPCTP	94.0	–	6
PC/0.5CBSP	99.5	0.5	–
PC/1CBSP	99.0	1.0	–
PC/0.5CBSP/1.5HPCTP	98.0	0.5	1.5
PC/0.5CBSP/3.5HPCTP	96.0	0.5	3.5
PC/0.5CBSP/5.5HPCTP	94.0	0.5	5.5

保压2 min，随后转移至相同型号的冷压机，加压至15 MPa，保压3 min。冷压结束后，脱模制得测试所需标准样品。

1.3 性能测试与表征方法

扫描电子显微镜(ZEISS，型号Sigma 300)：10 mA下喷金45 s，形貌拍摄时加速电压为3 kV。

X-射线光电子能谱仪(Thermo Fisher, 型号Thermo ESCALAB 250XI)：工作电压12 kV，灯丝电流6 mA；全谱扫描通能为150 eV，步长1 eV；窄谱扫描通能为50 eV，步长0.1 eV。

拉曼光谱测试(Thermo Fisher, 型号DXR 3x)：激发光束波长532 nm，测试范围2500~400 cm^{-1}。

热重分析仪(Netzsch，型号209 F1)：空气气氛，升温速率20 ℃/min，温度范围30~900 ℃。上述热重分析仪与红外光谱分析仪(FTIR, Thermo Scientific, Thermo Nicolet iS10)联机(热重–红外联用，TG-IR)，谱图扫描间隔2.23 s，分辨率4 cm^{-1}。

紫外可见吸收光谱仪(Shimadzu，型号UV3600)：测试薄膜平均膜厚为(0.30±0.05) mm。测试波长范围为250~400 nm。

极限氧指数测试仪(南京江宁分析仪器有限公司，型号NH-OI-01)：参照GB/T 2406.2—2009标准[18]测量样品极限氧指数值，试样尺寸130 mm × 6.5 mm × 3 mm，每组样品测5个样条后取平均值。

垂直燃烧测试仪(南京江宁分析仪器有限公司，型号CZF-3)：参照GB/T 2408—2008标准[19]测量样品的垂直燃烧等级，试样尺寸127 mm × 12.7 mm × 3 mm，每组样品测5个样条后取平均值。

锥形量热仪(Fire Testing Technology, 型号FTT0242)：测试标准参考ISO 5660-1：2015[20]测试样品的燃烧行为，标定热辐照功率35 kW/m^2，水平方向，试样尺寸100 mm × 100 mm × 3 mm。

电子拉力试验机(深圳市瑞格尔仪器有限公司，型号RTW-10)：按照GB/T 1040.1—2006标准[21]试样进行拉伸测试，拉伸速率5 mm/min，哑铃型试样，标距L_0=25 mm，中部平行区域宽度4 mm，厚度2 mm，每组样品测5个样条后取平均值。

摆锤冲击试验机(深圳市新三思材料检测有限公司，型号SANS-ZBC 1400-2)：根据GB/T 1843—2008标准[22]测试材料的冲击强度，矩形试样尺寸为80 mm × 10 mm × 4 mm，冲断前预先在固定位置预留一深度2 mm的缺口，每组样品测5个样条后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 CBSP/HPCTP对PC阻燃性能的影响

通过垂直燃烧(UL-94)和极限氧指数(LOI)测试PC/CBSP/HPCTP共混物的阻燃性能，测试结果如表2所示。PC的LOI值为24.6%，UL-94评级为V-2等级。随着HPCTP含量的增加，PC/HPCTP共混物的LOI值逐渐提升。添加6 wt% HPCTP后，PC/6HPCTP的LOI提升至28.3%，UL-94评级升至V-1等级。CBSP表现出优异的阻燃效果。仅添加1 wt%的CBSP即可将PC的LOI值提升至31.3%，并达到UL-94 V-0等级。保持CBSP添加量不变，PC/CBSP/HPCTP共混物的LOI值随HPCTP含量的增加而提升，PC/0.5CBSP/5.5HPCTP的LOI值高达32.7%。此外，CBSP/HPCTP复配使用大幅

表2 阻燃PC共混物的LOI和UL-94测试结果

Table 2 The results of LOI and UL-94 tests for flame-retardant PC composites

Specimen	LOI (%)	UL-94				
		Rating	Dripping	Cotton ignited	t_1* (s)	t_2* (s)
PC	24.6±0.1	V-2	Yes	Yes	15.0±1.0	10.0±1.8
PC/2HPCTP	25.6±0.2	V-2	Yes	Yes	11.5 ±0.5	8.3±1.1
PC/4HPCTP	26.8±0.2	V-2	Yes	Yes	10.7±1.3	7.0±0.9
PC/6HPCTP	28.3±0.1	V-1	Yes	No	9.4±0.8	7.4±0.7
PC/0.5CBSP	28.1±0.2	V-1	No	No	5.8±1.2	7.5±0.8
PC/1CBSP	31.3±0.1	V-0	No	No	3.6±0.5	3.5±1.1
PC/0.5CBSP/1.5HPCTP	29.7±0.2	V-1	No	No	6.1±1.2	4.5±0.9
PC/0.5CBSP/3.5HPCTP	31.5±0.2	V-0	No	No	3.3±0.8	4.5±0.5
PC/0.5CBSP/5.5HPCTP	32.7±0.1	V-0	No	No	3.1±0.4	3.7±0.7

* t_1: flame duration after the first ignition, t_2: flame duration after the second ignition

缩短材料的燃烧时间，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP成功通过UL-94 V-0等级。由此可知，CBSP/HPCTP复配使用可有效提升PC的阻燃性能，二者之间表现出较好的协同阻燃效果。

采用锥形量热测试研究PC/CBSP/HPCTP共混物的燃烧行为，具体结果如图1和表3所示。纯PC的热释放峰值(PHRR)和总热释放量(THR)分别为518.8 kW/m^{2}和83.8 MJ/m^2。CBSP在显著降低PC的PHRR的同时略微增加了THR。PC/0.5CBSP的THR为84.1 MJ/m^2，PHRR为313.7 kW/m^2，比纯PC降低了39.5%。CBSP/HPCTP的复配使用可进一步抑制PC的燃烧热释放。PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的THR和PHRR分别为61.2 MJ/m^{2}和258.2 kW/m^2，比PC降低了27.0%和50.2%。

总烟释放量(TSR)、平均比消光面积(ASEA)和一氧化碳释放量(COY)是评价材料燃烧时烟、毒气体释放情况的重要参数。结合表3数据可知，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的TSR、ASEA和COY分别为1908.5 m^2/m^2，512.9 m^2/kg和0.089 kg/kg，与PC相比，分别降低了26.2%，28.1%和49.7%。上述结果表明，与单独使用CBSP相比，PC/CBSP/HPCTP共混物具有更好的抑烟、毒气体释放的效果。

防火性能指数(FPI)为点燃时间(TTI)与PHRR的比值，其间接反映出材料防火安全性的变化。FPI的增加意味着滞燃期的延长或热释放强度的降低，前者有助于延长火场反应时间，后者有助于减轻火灾危害[1,23]。PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的FPI从PC的0.26升至0.40，进一步证实了CBSP/HPCTP的复配使用可有效增强PC的阻燃性能。综上所述，CBSP与HPCTP表现出较好的协同阻燃效果，CBSP/HPCTP复配体系可显著提升PC共混物的阻燃性能和抑热、抑烟能力。

2.2　CBSP/HPCTP对PC热稳定性的影响

CBSP、HPCTP、PC及其共混物在空气中的热重分析测试(TGA)数据如图2和表4所示。CBSP的分解过程可分为3个阶段，分别对应于磺酸盐(T_{max1})结构的降解和POSS结构中Si—O键(T_{max2}和T_{max3})的降解[24]。HPCTP仅在330~420 ℃温度段存在一个快速热解阶段，此阶段主要发生P-N环结构和苯氧基团的降解[25]。

PC及其共混物在空气中的降解过程主要包括2个阶段：460~510 ℃左右发生的碳酸酯基团的重排反应和530~630 ℃左右发生的残炭的氧化反应[2,26]。PC在空气中的T_{max1}、T_{max2}和$T_{0.05}$分别为531、628和472 ℃。与其他磺酸基阻燃剂相似，CBSP会促进PC的提前热解[6,27]。PC/0.5CBSP的$T_{0.05}$为460 ℃，比PC降低了12 ℃。HPCTP的引入会进一步恶化材料的热稳定性。

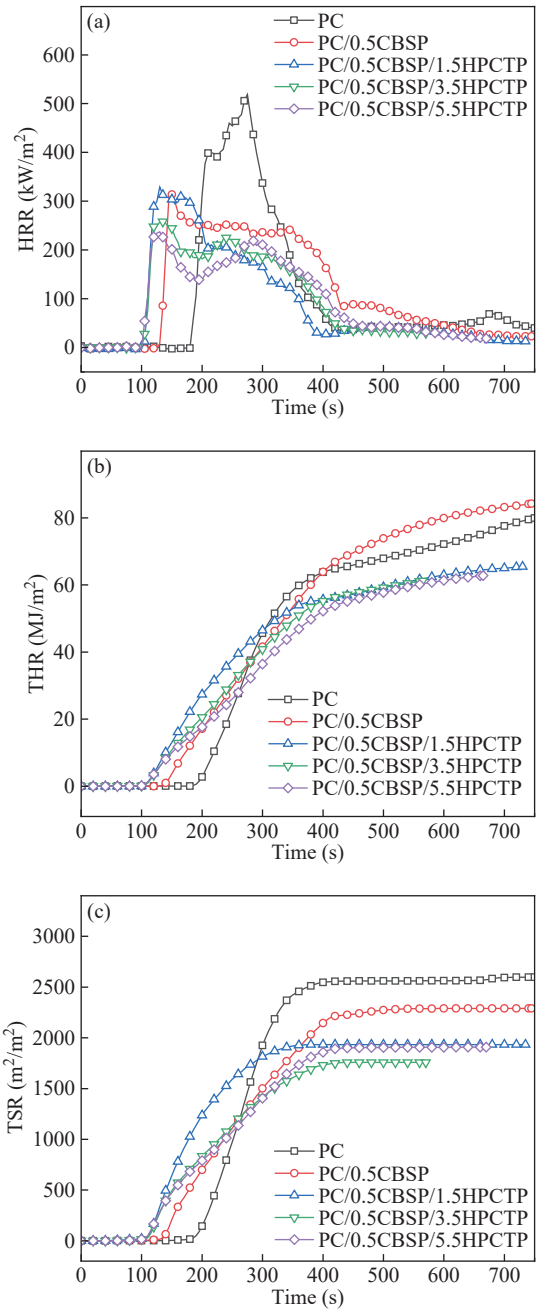


图1　PC及其共混物锥形量热测试的热释放速率曲线(a)、总热释放量曲线(b)和总烟雾释放量曲线(c)

Figure 1　(a) Heat release rate, (b) total heat release, (c) total smoke release curves of PC and its composites in cone calorimeter test

表3 PC及其共混物的锥形量热测试结果

Table 3 The results of cone calorimeter test for PC and its composites

Specimen	TTI (s)	THR (MJ/m^2)	PHRR (kW/m^2)	TSR (m^2/m^2)	ASEA (m^2/kg)	COY (kg/kg)	FPI
PC	136	83.8	518.8	2585.7	713.7	0.177	0.26
PC/0.5CBSP	120	84.1	313.7	2273.9	618.6	0.093	0.38
PC/0.5CBSP/1.5HPCTP	109	65.4	328.9	1934.0	513.9	0.137	0.33
PC/0.5CBSP/3.5HPCTP	103	61.2	258.2	1908.5	512.9	0.089	0.40
PC/0.5CBSP/5.5HPCTP	102	62.8	236.7	1758.7	512.7	0.096	0.43

Notes: TTI, time to ignition; PHRR, peak heat release rate; THR, total heat release; ASEA, average specific extinction area; COY, average CO yield; FPI, fire performance index

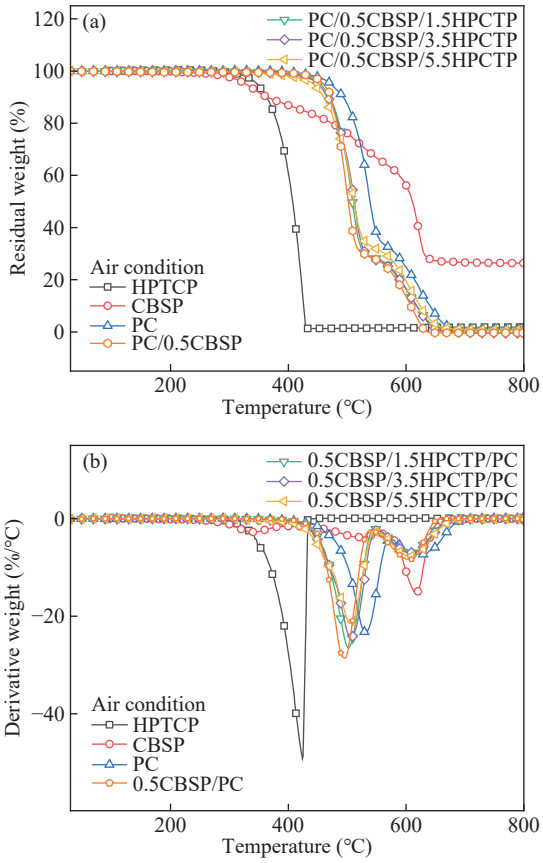


图2 HPCTP、CBSP、PC及其混合物的TG曲线(a)和DTG曲线(b)

Figure 2 (a) TG and (b) DTG curves of HPCTP, CBSP, PC and its composites in air condition

例如，PC/0.5CBSP/1.5HPCTP的$T_{0.05}$、T_{max1}和T_{max2}分别降低至455、503和606 ℃。此外，尽管PC/CBSP/HPCTP共混物的$T_{0.05}$随HPCTP含量的增加略微降低，但T_{max1}和T_{max2}几乎保持不变。

综上所述，尽管CBSP/HPCTP复配体系不可避免地降低了材料的热稳定性，但考虑到PC常用的加工温度(250~280 ℃)和日常应用环境，上述共混物仍旧具备较好的加工性和适用性。

表4 HPCTP、CBSP、PC及其共混物在空气气氛下的热重测试数据

Table 4 Thermogravimetry data of HPCTP, CBSP, PC and its composites in air condition

Specimen	$T_{0.05}$ [a] (℃)	T_{max1} [b] (℃)	T_{max2} [c] (℃)
PC	472	531	628
HPCTP	347	424	–
CBSP	327	341	617
PC/0.5CBSP	460	497	607
PC/0.5CBSP/1.5HPCTP	455	503	606
PC/0.5CBSP/3.5HPCTP	451	506	606
PC/0.5CBSP/5.5HPCTP	442	505	611

[a] $T_{0.05}$, the temperature at 5% weight loss; [b] T_{max1}, the temperature at the first maximum weight loss rate; [c] T_{max2}, the temperature at the second maximum weight loss rate

2.3 CBSP/HPCTP的阻燃机制

采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)测试和表征PC及其共混物锥形量热测试后的残炭，以揭示CBSP/HPCTP复配体系的凝聚相阻燃机制。如图3(a)所示，与纯PC和PC/0.5CBSP相比，CBSP/HPCTP复配使用提升了残炭高度和完整度，表明该复配体系有助于维持炭层结构稳定性。PC的残炭表面存在许多破裂的囊泡和贯穿性孔洞，PC/CBSP和PC/CBSP/HPCTP共混物的残炭表面更加连续、光滑。随着基体中HPCTP含量的增加，其残炭表面愈发致密，这表明HPCTP同样具备促进凝聚相成炭的效果。锥形量热测试后PC及其共混物残炭的XPS光谱如图3(b)~3(e)所示。残炭的C1s光谱图在284.8、286.2和288.4 eV处的特征峰分别对应于C—C、C—O和C＝O键[28,29]。残炭的O1s谱图中存在两个峰，分别位于532.6 eV (C—O键)和530.6 eV (C＝O键)。加入阻燃剂后，C1s谱中C—O与C—C积分峰面积比与O1s谱中C—O与C＝O

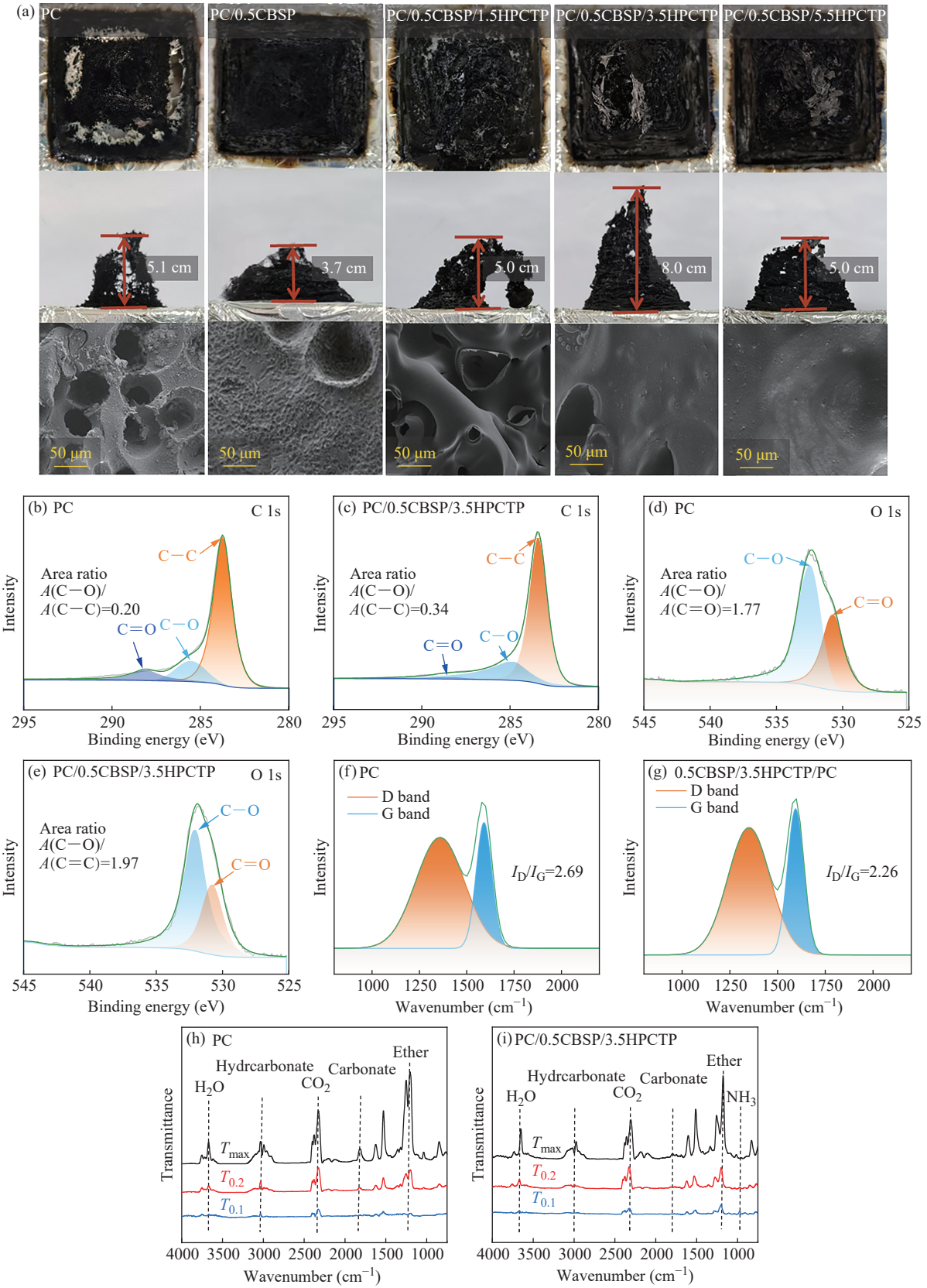


图 3　PC 及其共混物的(a)数码照片及 SEM 图，(b~e) XPS 测试 O1s 及 C1s 谱图，(f，g)锥形量热测试后残炭的拉曼光谱测试谱图，(h，i)热解产物的 TG-IR 测试谱图

Figure 3　(a) Digital photos and SEM images, (b–e) XPS O1s and C1s spectra, (f, g) Raman spectra of the residues after cone calorimeter test for PC and its composites, (h, i) TG-IR spectra of pyrolysis products for PC and its composites

峰积分面积比均增大，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP残炭的峰积分面积比值分别为0.34和1.97。上述现象表明在PC/CBSP/HPCTP共混物在燃烧过程中形成了更多环状交联产物。这一方面可归因于磺酸盐在燃烧时会促进PC分子链的重排和异构化，另一方面归因于HPCTP热解时产生的磷酸类化合物会进一步促进PC脱水炭化[9,30]。在燃烧过程中，连续、致密的炭层通过阻隔外界和未燃烧基体之间的易燃组分和热辐射交换的方式，有效抑制基体燃烧[31]。

图3(f)和3(g)为PC及其共混物残炭的拉曼光谱图，1447~1720 cm^{-1}之间的峰归属于G带，1044~1660 cm^{-1}之间的峰归属于D带[32]。D带与G带的积分峰面积比(I_D/I_G)代表了无定形碳原子与石墨化碳原子的比值。一般而言，I_D/I_G值越小说明残炭的石墨化程度越高，其热稳定性和物理阻隔效应越好[33]。纯PC的I_D/I_G为2.69。产物残炭的I_D/I_G值随着HPCTP含量的增加逐渐降低，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的I_D/I_G仅为2.26，进一步证实CBSP/HPCTP复配体系可促进构建高质量炭层。

采用热重红外联用(TG-IR)对PC及其共混物的热解气进行测试和分析，以研究CBSP/HPCTP复配体系的气相阻燃机制。PC及其共混物在质量损失为10.0 wt%的温度($T_{0.1}$)，质量损失为20.0 wt%的温度($T_{0.2}$)，最大质量损失速率下的温度(T_{max})的气相热解产物的TG-IR图谱如图3(h)和3(i)所示。PC的热裂解产物主要包括H_2O，酚类衍生物(ROH)、CO_2、酯类(RCOOR)、烃类和醚类(R－O－R)化合物。

值得注意的是，PC/0.5CBSP/3.5HPCTP在970 cm^{-1}处出现归属于NH_3特征峰，表明HPCTP中的P-N环会裂解产生部分惰性气体。惰性气体有助于稀释易燃气氛浓度，起到气相阻燃的效果。此外，根据先前的报道可知，HPCTP分解产生的挥发性含磷化合物可能包含PO·。PO·可通过猝灭高活性自由基的方式，有效终止PC的自由基链式燃烧反应，进一步增强气相阻燃作用[34]。但在PC/0.5CBSP/3.5HPCTP的TG-IR测试中并没有明显检出磷氧化合物，这可能是因为残炭致密性的提升抑制了挥发性气体的逸出。由此可知，CBSP/HPCTP复配体系主要发挥凝聚相阻燃作用。

综上所述，CBSP/HPCTP复配体系主要通过发挥凝聚相阻燃机制，显著提升了PC的阻燃性能。在凝聚相中，磺酸盐和HPCTP通过促进PC分子链的重排、异构化以及脱水炭化形成高质量炭层。致密、热稳定性更好的炭层通过削弱外界和内部未燃烧基体之间的热辐射和易燃组分交换，有效抑制基体燃烧。此外，在燃烧期间CBSP/HPCTP复配体系的热裂解过程会生成NH_3等惰性气体，其通过稀释易燃气体浓度发挥部分气相阻燃作用。CBSP/HPCTP协同阻燃PC的阻燃机制如图4所示。

2.4 CBSP/HPCTP对PC力学性能的影响

PC的断裂伸长率为75.7%，拉伸强度为63.2 MPa，缺口冲击强度为50.1 kJ/m^2 (表5)。CBSP的引入导致了断裂伸长率和抗冲击性能的降低，降幅随含量的增加而增加，但几乎不影响材料的拉伸强度。加入HPCTP后，材料的断裂伸长率和缺口冲击强度进一步降低。PC/0.5CBSP/5.5HPCTP的断裂伸长率为58.5%，缺口冲击强度为41.9 kJ/m^2，与PC相比分别降低了22.3%和16.7%。

当阻燃剂添加量增加时，颗粒间更易相互吸引并产生局部团聚。当材料受到外部冲击或变形时，颗粒团聚点作为材料内部缺陷点阻碍了应力的均匀耗散，最终导致PC共混物的力学性能的降低[35]。

2.5 CBSP/HPCTP对PC紫外屏蔽性能的影响

图5为PC及其共混物的紫外可见光谱图。CBSP显著增强了PC的紫外屏蔽性能。与PC相比，PC/0.5CBSP在UVA (320~400 nm)和UVB (280~320 nm)区的透过率更低。例如，在400 nm波长处，PC的紫外透过率为86.7%，PC/0.5CBSP的透过率为37.8%，比PC降低了56.4%。

上述显著的增强效应来自炭黑结构对紫外光的吸收，且已经被先前文献所报道[36,37]。PC/CBSP/HPCTP共混物的紫外屏蔽效果随HPCTP含量的增加逐渐增强。PC/0.5CBSP/5.5HPCTP在400 nm波长处的紫外透过率为26.5%，与PC相比降低了69.4%，这可能是因为基体中阻燃剂含量增多，PC/CBSP/HPCTP共混物透明性降低造成的。

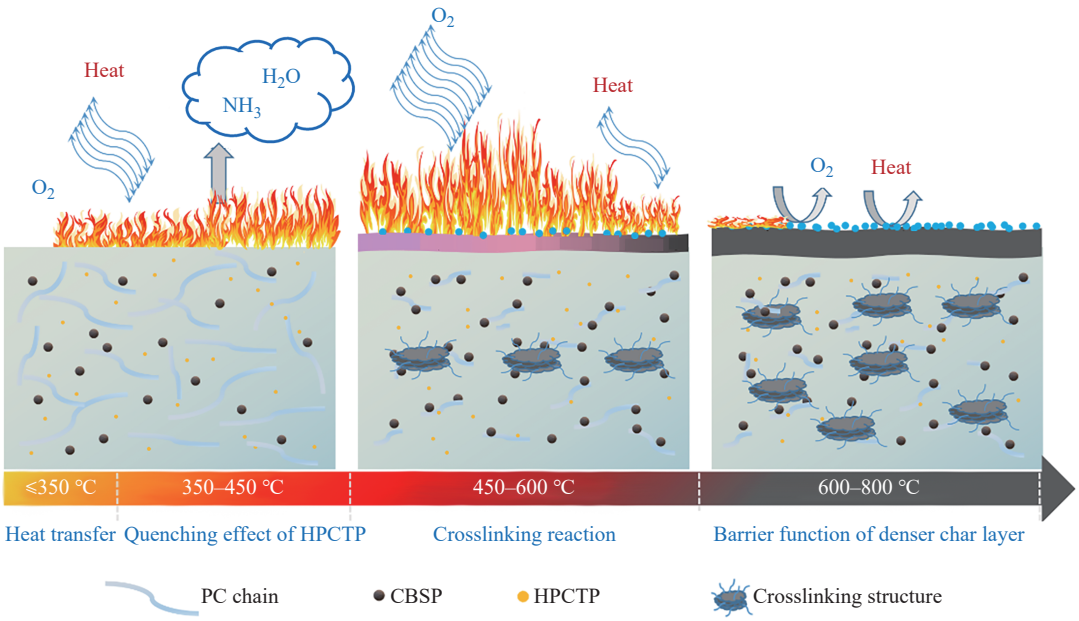


图 4　CBSP/HPCTP 协同体系的阻燃机制

Figure 4　The flame-retardant mechanism of CBSP/HPCTP combined system

表 5　PC 及其共混物的机械性能

Table 5　Mechanical properties of PC and its composites

Specimen	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Notched impact strength (kJ/m^2)
PC	75.7±1.8	63.2±1.4	50.1±1.3
PC/0.5CBSP	65.3±2.5	64.3±1.3	45.8±1.6
PC/0.5CBSP/1.5HPCTP	61.2±2.5	63.6±2.7	43.8±1.6
PC/0.5CBSP/3.5HPCTP	59.8±2.3	63.2±1.3	42.5±0.5
PC/0.5CBSP/5.5HPCTP	58.5±1.8	63.1±2.7	41.9±0.8

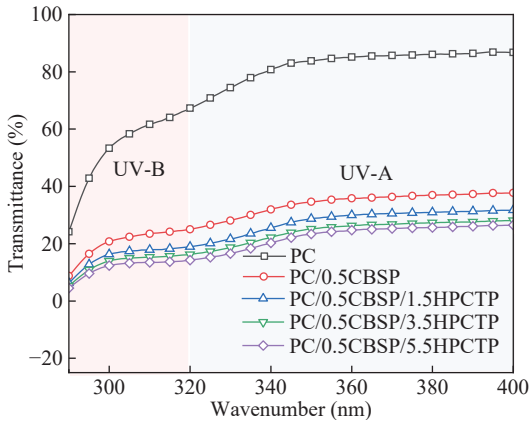


图 5　PC 及其共混物的紫外可见光谱图

Figure 5　UV-Visible spectra for PC and its composites

3　结论

重点探索了 CBSP 和 HPCTP 复配体系对 PC 燃烧行为和阻燃性能的影响。实验结果表明，CBSP 与 HPCTP 在 PC 中表现出较好的协同阻燃效果。与 PC 相比，PC/CBSP/HPCTP 共混物具备更好的阻燃性能和抑热、抑烟能力。PC/0.5CBSP/3.5HPCTP 的 LOI 值从 24.6% 升至 31.5%，并通过垂直燃烧 V-0 等级。与 PC 相比，其热释放峰值、总热释放量、总烟释放量分别降低 50.2%，27.0% 和 26.2%。CBSP/HPCTP 复配体系主要发挥凝聚相阻燃机制。在凝聚相，磺酸盐在燃烧过程中促进 PC 分子链重排，HPCTP 热解产生的磷酸类化合物促进 PC 脱水成炭。二者共同促进形成屏蔽效果更好的致密炭层以增强 PC 的阻燃性能。此外，PC/CBSP/HPCTP 共混物具备更好的紫外屏蔽效果，其性能的增强主要归因于 CBSP 对紫外光的吸收。本工作在减少高成本添加剂 HPCTP 用量的基础上显著增强材料的阻燃性能和紫外屏蔽性能，为开发高性能 PC 材料提供了新思路，拓展了 PC 在高火安全需求领域的应用。

参考文献

1　Cai, B. Y.; Jiang, Q.; Xu, W. D.; Wang, L. Z.; Luo, Z. L.; Wang, B. B. A nitrogen-rich DOPO-based

phosphoramide for improving the fire resistance of polycarbonate with comparable mechanical property. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(41), e54513.

2 Zhu, Y.; Yu, R. H.; Wang, S. D.; Xing, H. P.; Qiu, J.; Liu, J.; Tang, T. Unexpected core-shell char from polycarbonate/polyborosiloxane composites and its application in improving flame retardancy. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 446, 136742.

3 Mu, X. W.; Jin, Z. Y.; Chu, F. K.; Cai, W.; Zhu, Y. L.; Yu, B.; Song, L.; Hu, Y. High-performance flame-retardant polycarbonate composites: mechanisms investigation and fire-safety evaluation systems establishment. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 238, 109873.

4 Sai, T.; Ye, X. D.; Wang, B. T.; Guo, Z. H.; Li, J.; Fang, Z. P.; Huo, S. Q. Transparent, intrinsically fire-safe yet impact-resistant poly(carbonates-*b*-siloxanes) containing Schiff-base and naphthalene-sulfonate. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2025**, 225, 11–20.

5 Song, X. Q.; Xu, D. H.; Luo, Z. L.; Wang, B. B. A silicone diphenylsulfonate for improving the flame retardancy of polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(46), e53152.

6 高纳川，高雪雨，闫莉，桑晓明．多功能阻燃增韧剂对聚碳酸酯阻燃和力学性能的影响．复合材料学报，**2024**, 41(5), 2395–2403.

7 Chen, Z. X.; Zhao, Z. Y.; Lu, P.; Xiao, X. X.; He, S.; Deng, C.; Wang, Y. Z. Sulfonate-group-containing polymeric polyamide for simultaneous transparency and flame retardancy of polycarbonate. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(7), 4889–4900.

8 徐建中，杜卫义，王春征，谢吉星．六苯氧基环三磷腈阻燃PC/ABS合金及其热解研究．中国塑料，**2011**, 25(12), 21–25.

9 王峰，徐路，苏倩，唐林生．六苯氧基环三磷腈对聚碳酸酯的阻燃作用．现代塑料加工应用，**2014**, 26(4), 25–28.

10 Wang, B. T.; Ye, R. F.; Guo, Z. H.; Li, J.; Fang, Z. P.; Ran, S. Y. Thermal stability and fire safety of polycarbonate flame retarded by the brominated flame retardant and a non-antimony synergistic agent. *J. Polym. Res.*, **2023**, 30(6), 240.

11 Zhang, J. F.; Liu, J.; Sun, J.; Liu, X. D.; Li, H. F.; Gu, X. Y.; Zhao, J. M.; Zhang, S. Improve the flame retardancy and scratch resistance of polycarbonate by introducing Si/P/N contained transparent coatings. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 186, 108022.

12 Zhao, Z. X.; Zhang, Z. Y.; Sun, C. Y.; Xu, M. J.; Li, B. A novel macromolecular phosphorus-nitrogen containing flame retardant for polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 220, 110648.

13 Yan, C. T.; Xu, B. T.; Shan, D. P.; Zhang, W. J.; Xu, Y.; Chen, Y. Q.; Wang, J. L.; Li, B.; Xu, M. J.; Liu, L. B. Fabrication and mechanism research of high-efficiency water-resistant flame retardant, transparent and mechanically reinforced polycarbonate composites. *Polym. Test.*, **2023**, 119, 107937.

14 Liu, Z. S.; Zheng, Y.; Ge, B. D.; Ma, M.; Chen, S.; Shi, Y. Q.; He, H. W.; Zhu, Y. L.; Wang, X. A novel macromolecular flame retardant based on sulfonyl diphenol monomer for simultaneous fire safety, transparency and high performance of thin-walled polycarbonate. *Chem. Eng. J.*, **2024**, 500, 156902.

15 Zhang, X. Y.; Zhang, D. L.; Zhang, W. C.; He, J. Y.; Yang, R. J. Flame retardant polycarbonate with ultralow loading 1, 3-benzenedisulfonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 214, 110389.

16 Sai, T.; Ran, S. Y.; Huo, S. Q.; Guo, Z. H.; Song, P. G.; Fang, Z. P. Sulfonated block ionomers enable transparent, fire-resistant, tough yet strong polycarbonate. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 433, 133264.

17 Ye, X. D.; Zhan, C.; Sai, T.; Wang, B. T.; Li, J.; Zhang, C. F.; Wang, Y. F.; Guo, Z. H.; Huo, S. Q. Flame-retardant and UV-resistant polycarbonate composites with well-preserved mechanical properties enabled by silsesquioxane/sulfonate-functionalized nano carbon black. *Compos. Commun.*, **2025**, 56, 102407.

18 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会．塑料-用氧指数法测定燃烧行为-第2部分：室温试验：GB/T 2406.2–2009. 北京：中国质检出版社，**2009**.

19 中国石油和化学工业协会．塑料燃烧性能的测定水平法和垂直法：GB/T 2408–2008. 北京：中国标准出版社，**2008**.

20 ISO. Reaction-to-fire tests—heat release, smoke production and mass loss rate—Part 1: Heat release rate (Cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement): ISO 5660-1: 2015. Geneva: ISO, **2015**.

21 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中国国家标准化管理委员会．塑料-拉伸性能的测定-第2部分：模塑和挤塑塑料的试验条件：GB/T 1040.2–2006. 北京：中国质检出版社，**2006**.

22 中国国家标准化管理委员会．塑料 悬臂梁冲击强度的测定：GB/T 1843–2008. 北京：中国标准出版社，**2008**.

23 Wang, Z. P.; Qiu, Y.; Liu, A. Q.; Tang, W.; Xi, W.; Wang, J. Y.; Gao, L. B.; Qian, L. J. Micro-crosslinking of phosphaphenanthrene/siloxane molecule initiate aggregation flame retardant and toughening enhancement effects on its polycarbonate composite.

Chem. Eng. J., **2023**, 466, 143169.

24 Han, R. Y.; Ma, X. Y.; Cai, L. F.; Zhang, Z. W.; Fang, Y. L.; Wang, J. Low viscosity and low temperature curing reactive POSS/epoxy hybrid resin with enhanced toughness and comprehensive thermal performance. *RSC Adv.*, **2024**, 14(11), 7263–7275.

25 赵虹, 齐世凯, 徐建军, 苏昱, 董丽楠, 姜猛进. 六苯氧基环磷腈阻燃聚乙烯醇纤维结构与性能研究. 合成纤维工业, **2018**, 41(6), 1–6.

26 Jang, B. N.; Wilkie, C. A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2004**, 86(3), 419–430.

27 Chen, Z. X.; Zhao, Z. Y.; Lu, P.; Xiao, X. X.; He, S.; Deng, C.; Wang, Y. Z. Novel macromolecular flame retardant derived from sulfonated naphthalene monomer for simultaneous fire safety and high performance of polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 214, 110388.

28 Song, X. Q.; Xu, W. D.; Cai, B. Y.; Wang, L. Z.; Luo, Z. L.; Wang, B. B. A DOPO-based compound containing aminophenyl silicone oil for reducing fire hazards of polycarbonate. *Materials*, **2023**, 16, 1449.

29 Wang, C.; Ye, G. F.; Zhang, Q.; Wang, H.; Huo, S. Q.; Liu, Z. T. Closed-loop recyclable, self-catalytic transesterification vitrimer coatings with superior adhesive strength, fire retardancy, and environmental stability. *ACS Mater. Lett.*, **2025**, 7(1), 210–219.

30 Levchik, S. V.; Weil, E. D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. *Polym. Int.*, **2005**, 54(7), 981–998.

31 江惠, 刘杰, 张璐, 李三喜, 唐涛, 王松. 低烟低热薄壁阻燃聚碳酸酯材料的制备与性能. 复合材料学报, **2024**, 41(10), 5423–5433.

32 Deng, Z. Z.; Tang, T.; Huo, J. J.; He, H.; Dai, K. Fabrication of functionalized graphene oxide-aluminum hypophosphite nanohybrids for enhanced fire safety performance in polystyrene. *Polymers*, **2024**, 16(21). DOI: 10.3390/polym16213083.

33 赛霆, 冉诗雅, 郭正虹, 方征平. 一种镧基金属有机框架的制备及其对聚碳酸酯火安全性和热稳定性的影响. 高分子学报, **2019**, 50(12), 1338–1347.

34 Sai, T.; Ran, S. Y.; Guo, Z. H.; Song, P. G.; Fang, Z. P. Recent advances in fire-retardant carbon-based polymeric nanocomposites through fighting free radicals. *SusMat*, **2022**, 2(4), 411–434.

35 Kang, H.; Bae, J.; Lee, J.; Yun, Y. M.; Jeon, S.; Chung, N.; Jung, J.; Baek, U.; Lee, J. H.; Kim, Y.; Choi, M. The synergistic effect of carbon black/carbon nanotube hybrid fillers on the physical and mechanical properties of EPDM composites after exposure to high-pressure hydrogen gas. *Polymers*, **2024**, 16(8), 1065.

36 Maheshwari, N.; Thakur, S.; Neogi, P.; Neogi, S. UV resistance and fire retardant property enhancement of unsaturated polyester composite. *Polym. Bull.*, **2015**, 72(6), 1433–1447.

37 Davand, R.; Hassanajili, S.; Rahimpour, M. R.; Rashedi, R.; Sepahi, A.; Hosseini, S.; Afzali, K.; Valieghbal, K. The UV stability of polyethylene pipes with different comonomer content: Effect of carbon black masterbatch. *Polym. Eng. Sci.*, **2022**, 62(10), 3194–3205.