

• 研究论文 •

磺化介孔二氧化硅的制备及其对聚碳酸酯阻燃与透明性能的调控

韩亚玺^{1,2} 刘怡青³ 牛雪颖³ 李志伟^{1,2*}

(河南大学¹ 纳米杂化材料应用技术国家地方联合工程研究中心

² 纳米科学与工程研究院 ³ 化学与分子科学学院 开封 475004)

摘要: 为了提高聚碳酸酯(PC)阻燃性的同时保持其优良的光学透明度与机械完整性,设计了一种磺化介孔二氧化硅(m-SiO₂-SN)纳米微球阻燃剂。通过将磺酸盐基团化学接枝到介孔二氧化硅的外表面及内部孔道,实现了高达26 wt%的磺酸盐接枝量,并利用化学键合作用有效克服了水溶性磺酸盐易迁移和析出的缺陷。研究表明,在0.3 wt%的超低负载量下,PC/m-SiO₂-SN复合材料的极限氧指数提升至36%,达到UL-94 V-0等级,且峰值热释放速率、总热释放量和生烟量显著降低。同时,该复合材料在室温水中浸泡72 h后仍能保持UL-94 V-0等级,表明介孔二氧化硅骨架有效抑制了磺酸盐基团在水环境中的迁移流失。机理研究揭示,m-SiO₂-SN能够抑制可燃挥发物的释放并促进致密、高石墨化程度保护性炭层的形成,发挥气相与凝聚相的协同阻燃作用。此外,低负载量的m-SiO₂-SN未损害PC的拉伸性能及光学透明度,复合材料保留了纯PC约95%的透光率。

关键词: 聚碳酸酯; 磺化介孔二氧化硅; 光学透明性; 阻燃性能; 力学性能

Preparation of Sulfonated Mesoporous Silica and Its Regulation on Flame Retardancy and Transparency of Polycarbonate

HAN Ya-xi^{1,2}, LIU Yi-qing³, NIU Xue-ying³, LI Zhi-wei^{1,2*}

(¹National & Local Joint Engineering Research Center for Applied Technology of Hybrid Nanomaterials, ²Institute of Nanoscience and Engineering, ³College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

Abstract: To enhance the flame retardancy of polycarbonate (PC) while preserving its excellent optical transparency and mechanical integrity, a sulfonated mesoporous silica (m-SiO₂-SN) nanosphere flame retardant was designed. By chemically grafting sulfonate groups onto both the external surface and internal channels of mesoporous silica, a high sulfonate grafting content of 26 wt% was achieved. The robust chemical bonding effectively overcame the drawbacks of migration and leaching, which are typical of water-soluble sulfonates. Studies showed that at an ultralow loading of 0.3 wt%, the PC/m-SiO₂-SN composite exhibited a limiting oxygen index (LOI) of 36% and achieved a UL-94 V-0 rating, accompanied by significant reductions in peak heat release rate, total heat release, and smoke production. Notably, the composite maintained its UL-94 V-0 rating even after immersion in water at room temperature for 72 h, confirming that the mesoporous silica framework effectively inhibited the migration and loss of sulfonate groups in aqueous environments. Mechanistic investigations revealed that m-SiO₂-SN exerted synergistic gas-phase and condensed-phase flame-retardant effects by suppressing the release of combustible volatiles and promoting the formation of a dense, highly graphitized protective char layer.

河南大学高分子研究专辑; 2026-02-04 收稿, 2026-03-23 录用, 2026-06-17 网络出版

* 通信联系人: 李志伟, E-mail: zhiweili@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.062

Furthermore, the incorporation of m-SiO₂-SN at low loadings did not compromise the tensile properties or optical transparency of PC, retaining approximately 95% of the light transmittance of neat PC.

Keywords: Polycarbonate; Sulfonated mesoporous silica; Optical transparency; Flame retardancy; Mechanical properties

引用: 韩亚玺, 刘怡青, 牛雪颖, 李志伟. 磺化介孔二氧化硅的制备及其对聚碳酸酯阻燃与透明性能的调控. 高分子通报, 2026, 39(7), 1216–1227.

Citation: Han, Y. X.; Liu, Y. Q.; Niu, X. Y.; Li, Z. W. Preparation of sulfonated mesoporous silica and its regulation on flame retardancy and transparency of polycarbonate. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(7), 1216–1227.

由拜耳公司于1960年首次开发的双酚A型聚碳酸酯(PC)是一种出色的非晶热塑性工程塑料^[1,2], 以其优异的韧性、透明性、热稳定性和易于加工的特点被广泛应用于汽车、电子电气和航空航天等领域^[3,4]。PC分子链中含有丰富的芳香环结构, 其自身具有一定的阻燃性, 但在燃烧过程中产生的熔滴会导致火灾迅速蔓延, 限制了其在高端领域的应用^[5,6]。因此, 赋予PC优异的阻燃性能, 同时保持其固有的力学与光学特性, 已成为该领域研究的热点^[7]。

近年来, PC的阻燃体系主要包括溴系^[8,9]、磷系^[10–13]、磺酸盐系^[14–16]和硅系添加剂^[17,18]。随着环保法规的日趋严苛, 含卤阻燃剂正面临逐步淘汰的趋势^[19–22]。有机磷系添加剂在增强PC阻燃性能方面起到了显著作用, 但其添加量大(>10%), 耐水性差, 在酸碱环境中易水解, 在商业应用上并不受欢迎^[23,24]。相比之下, 磺酸盐系阻燃剂因具有添加量低(通常低于1 wt%)、阻燃效率高且对PC透明度影响微小等优势而备受青睐^[24–26]。然而, 市售磺酸盐阻燃剂的应用仍面临诸多挑战: 二苯砷磺酸钾(KSS)虽然透明度好, 但其高水溶性导致在潮湿条件下易发生迁移和析出^[24]; 而全氟丁烷磺酸钾(KPFBS)和三氯苯磺酸钠(STB)含有卤族元素, 且KPFBS中的长链全氟烷基难降解, 具有生物累积性, 受到严格的环保监管限制^[8,19,24,25]。

为了克服上述局限, 研究人员提出了多种改进策略^[16,27,28]。一种策略是开发大分子磺酸盐阻燃剂以抑制迁移。例如: Sai等^[15]设计了一系列磺化离聚物阻燃剂, 通过对苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯(SEBS)进行磺化和中和, 合成了sSEBS-M (M=Na⁺, Zn²⁺, Ce³⁺), 显著改善了其与PC的相容性, 使PC样条在无防滴剂条件下达到UL-94 V-0

等级, 但1.5 wt%的负载量仍对材料透明度产生了不利影响。另一种策略是利用多元素协同效应, 例如硫/硅(S/Si)协同。Li等^[16]通过直接熔融混合掺入含磺酸盐的笼型倍半硅氧烷(S-POSS)制备了PC复合材料, 在0.25 wt%的超低负载下实现了薄壁PC的V-0等级, 但该体系依赖聚四氟乙烯作为防滴剂, 不符合无氟化的发展趋势。此外, Liang等^[29]制备了磺化二氧化硅微球(OM-SO₃K), PC复合材料的LOI高达37.5%, 但由于微球粒径较大(1.2 μm), 导致复合材料对可见光散射严重, 透光率降至78.6%。综上所述, 利用S/Si协同效应是提高PC阻燃性能的有效途径, 但在不使用含氟化合物的前提下, 同时实现高阻燃效率、优异的耐水性及高光学透明度, 仍是一个亟待解决的难题。

已有研究表明, 磺化介孔二氧化硅材料主要应用于吸附与催化等领域, 且常见载体多为MCM-41或SBA-15, 其制备流程通常较为复杂^[30–32]。在课题组前期工作的基础上, Chen等^[33]构建了工艺相对简便的介孔二氧化硅材料。基于此, 本研究进一步制备了工艺简单、环境友好的磺化介孔二氧化硅(m-SiO₂-SN), 并将其用于PC阻燃改性。该体系具有以下优势: (1)结构限域效应: 利用介孔二氧化硅的外表面与内部孔道共同固载磺酸盐基团, 在提高有效接枝量的同时降低其迁移风险; (2)超低添加量高效阻燃: 在0.3 wt%负载下即可显著提升PC的阻燃性能; (3)低光散射效应: m-SiO₂-SN的平均粒径约为80 nm, 远小于可见光波长, 有利于在维持阻燃性能的同时保持材料透明性。本研究为开发高性能、高透明且环境友好的阻燃聚碳酸酯材料提供了一种通用的、基于结构限域的有效策略。

1 实验部分

1.1 实验原料

正硅酸乙酯(TEOS, 98%)、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(KH590, $\geq 95\%$)、过氧化氢(H_2O_2 , 30 wt%)和氨水(25 wt%~28 wt%, 分析纯), 均购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 氢氧化钠(NaOH , 95%)和十六烷基三甲基氯化铵(CTAC, 97%), 购自上海麦克林生化科技有限公司; 三乙醇胺(TEA, 分析纯)和水杨酸钠(分析纯), 购自天津科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇(分析纯), 购自安徽安特食品有限公司; 双酚A型聚碳酸酯(PC, 牌号2805), 购自德国Covestro公司。

1.2 介孔二氧化硅纳米球的制备

参照Chen等报道的方法制备 m-SiO_2 纳米球^[33]。首先, 将1.14 g CTAC、0.21 g TEA和0.28 g水杨酸钠溶解于盛有75 mL去离子水的三颈烧瓶中。随后, 在搅拌状态下加入10 mL TEOS, 并升温至60 °C反应3 h。反应结束后, 产物经离心分离收集, 并用无水乙醇洗涤数次后干燥。最后, 将干燥的固体粉末置于马弗炉中, 在550 °C下煅烧6 h得到 m-SiO_2 纳米球。

1.3 磺化介孔二氧化硅的制备

将2.5 g m-SiO_2 和2.35 g KH590分散于乙醇/水混合溶剂中, 在70 °C下搅拌反应12 h。反应产物经离心分离、洗涤、干燥, 得到巯基改性的中间产物, 记为 $\text{m-SiO}_2\text{-K}$ 。随后, 称取3.0 g $\text{m-SiO}_2\text{-K}$ 加入15 mL过氧化氢溶液中, 室温下磁力搅拌18 h。反应结束后, 使用 NaOH 溶液调节体系pH值至9以上^[34], 形成磺酸钠盐。最终产物经去离子水充分洗涤并干燥后, 得到磺化介孔二氧化硅($\text{m-SiO}_2\text{-SN}$)纳米复合阻燃剂。其中, 硅烷偶联剂与介孔二氧化硅表面羟基通过缩合反应形成稳定键合, 为后续磺酸盐基团的固载提供结构基础。

1.4 PC/ $\text{m-SiO}_2\text{-SN}$ 复合材料的制备

采用转矩流变仪将PC分别与0.1 wt%、0.3 wt%和0.5 wt%的 $\text{m-SiO}_2\text{-SN}$ 进行熔融共混, 加工温度设定为250 °C, 转速为60 r/min, 混合时间为5 min。共混物取出后, 使用平板硫化仪在240 °C、15 MPa的条件下热压成型, 制备得到的PC复合材料分别命名为PC/S_m1、PC/S_m3和PC/S_m5。

1.5 表征及测量

1.5.1 化学结构与微观形貌

采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 型号JSM-7601Fplus, 日本电子株式会社公司)和透射电子显微镜(TEM, 型号JSM-F200, 日本电子株式会社公司)观察样品的微观形貌特征。利用傅里叶变换红外光谱仪(型号VERTEX 70, 德国布鲁克公司)分析样品的化学结构。采用X射线光电子能谱仪(XPS, 型号K-alpha, 赛默飞世尔科技公司)分析表面元素组成, 激发源为单色 $\text{Al K}\alpha$ 射线。使用全自动比表面积及孔径分析仪(型号Besorp-Max II, 日本麦奇克拜尔公司)进行氮气吸附-脱附测试, 以获得比表面积和孔径分布数据。样品的热稳定性通过同步热分析仪(型号TGA/DSC 3+, 瑞士梅特勒-托利多公司)进行评价, 测试在氮气气氛下进行, 升温速率为10 °C/min, 温度范围为室温至800 °C。此外, 使用激光拉曼光谱仪(型号Renishaw in Via, 英国雷尼绍公司)表征燃烧后残余炭层的石墨化程度。

1.5.2 阻燃性能测试

LOI测试依据ASTM D2863标准《测量支持塑料蜡烛式燃烧的最低需氧浓度的标准试验方法》进行, 试样尺寸(长×宽×高)为100 mm×6.5 mm×3.2 mm。UL-94垂直燃烧测试依据ASTM D3801-2010标准《在垂直位置下固体塑料的比较燃烧特性测定的标准试验方法》进行, 样条尺寸(长×宽×高)为130 mm×13.0 mm×3.0 mm。采用莫帝斯锥形量热仪进行燃烧行为分析, 测试标准遵循ISO 5660, 样品尺寸(长×宽×高)为100 mm×100 mm×3.0 mm, 辐射热通量为50 kW/m²。

1.5.3 力学性能及透明度测试

机械性能测试在万能材料试验机(TCS 2000, 高铁检测仪器GOTECH, 中国)上进行, 拉伸性能测试依据ISO 527-2标准《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》。透光率评价使用紫外-可见分光光度计(U-3900, 日本Hitachi)完成, 测试波长范围为400~800 nm。

2 结果与讨论

2.1 $\text{m-SiO}_2\text{-SN}$ 的形貌与结构表征

采用FESEM和TEM对 m-SiO_2 及 $\text{m-SiO}_2\text{-SN}$ 的微观形貌进行了观察。如图1(a)所示, 制备的

m-SiO₂ 呈现为单分散的纳米球, 平均直径约为 80 nm, 表面具有明显的褶皱状结构和开放的孔道, 且颗粒间分散均匀, 无明显团聚。经过磺酸盐修饰后(图 1b), m-SiO₂-SN 仍保持规则的球形形貌。TEM 图像(图 1c 和 1d)进一步揭示了其内部结构的变化: 接枝后的 m-SiO₂-SN 介孔孔道变得模糊, 且颗粒间出现轻微的黏连。这主要是由

于高极性磺酸钠基团的引入增强了颗粒间的氢键作用, 同时也表明有机组分成功填充了介孔孔道。

m-SiO₂ 和 m-SiO₂-SN 的 FTIR 光谱如图 2(a) 所示。m-SiO₂ 在 968 cm⁻¹ 和 1000~1300 cm⁻¹ 处出现特征吸收峰, 分别归属于 S—OH 的弯曲振动和 Si—O—Si 的不对称伸缩振动^[35~37]。对于中间产物 m-SiO₂-K, 在 2560 cm⁻¹ 处观察到微弱的 S—H

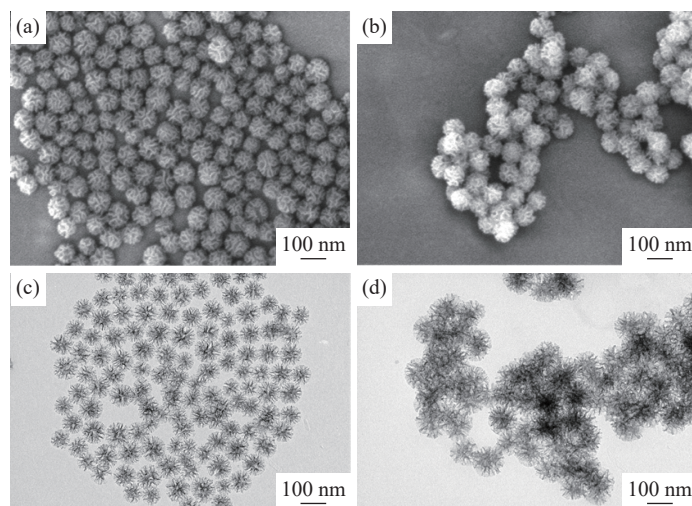
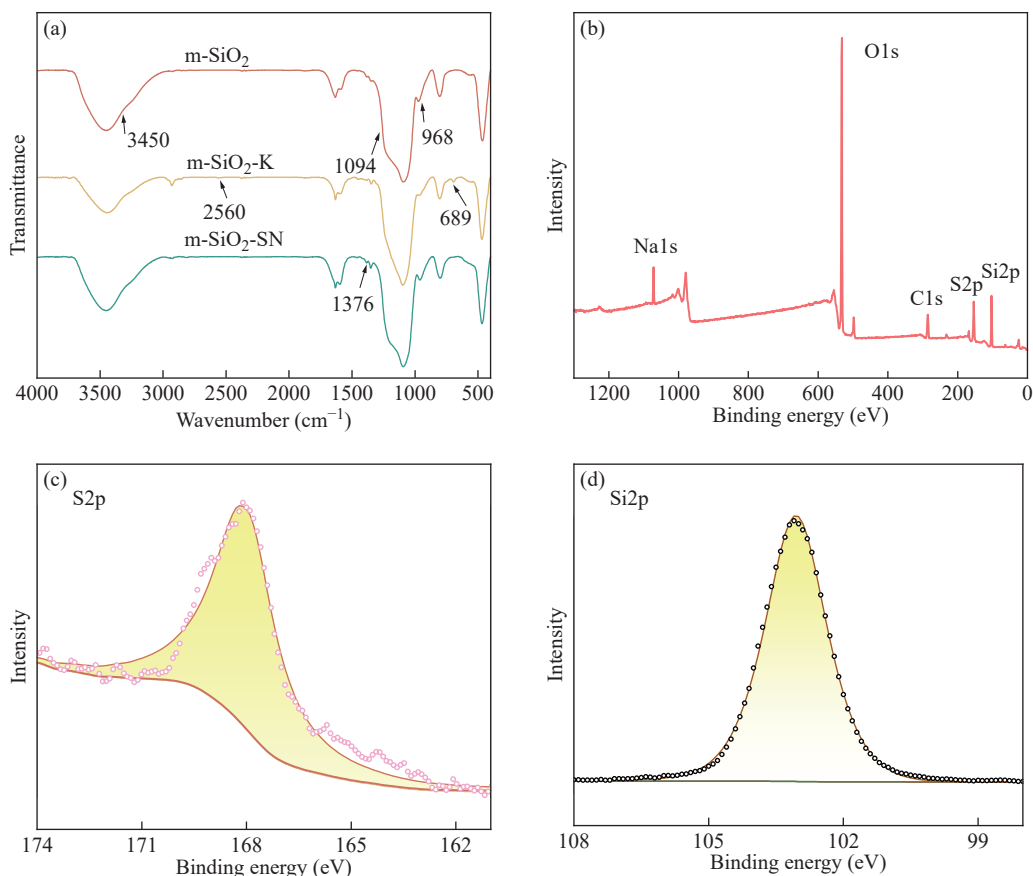


图 1 (a) m-SiO₂ 与 (b) m-SiO₂-SN 的 SEM 图像; (c) m-SiO₂ 与 (d) m-SiO₂-SN 的 TEM 图像

Figure 1 SEM images of (a) m-SiO₂ and (b) m-SiO₂-SN; TEM images of (c) m-SiO₂ and (d) m-SiO₂-SN



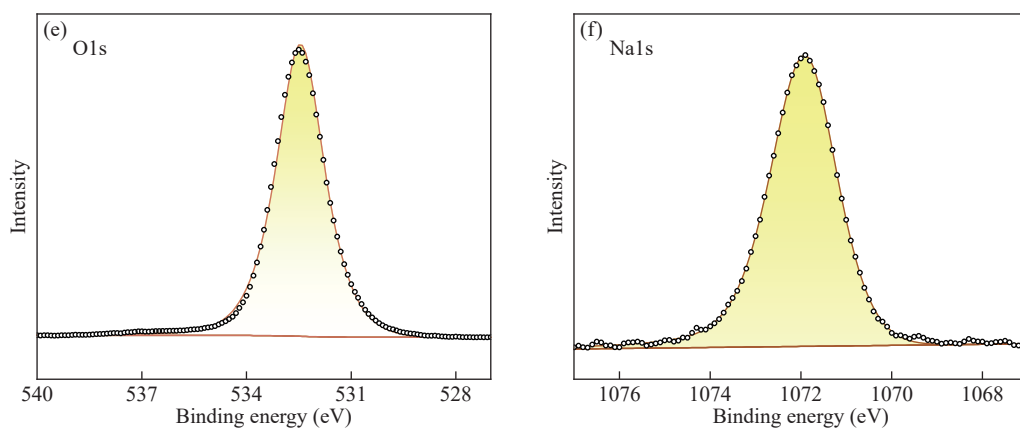


图2 (a) m-SiO₂、m-SiO₂-K及m-SiO₂-SN的FTIR光谱;(b~f) m-SiO₂-SN的XPS全谱及精细谱

Figure 2 (a) FTIR spectra of m-SiO₂, m-SiO₂-K and m-SiO₂-SN; (b~f) XPS full patterns and fine patterns of m-SiO₂-SN

伸缩振动峰, 同时在2980和2852 cm⁻¹处出现亚甲基特征峰, 证实了巯基硅烷的成功接枝。经氧化后, m-SiO₂-SN谱图中的巯基峰完全消失, 并于1376 cm⁻¹处出现S=O的特征伸缩振动峰^[38], 表明巯基已被完全转化为磺酸盐基团。

此外, XPS全谱及精细谱(图2b~2f)进一步证明了表面化学组成的变化: S2p谱图中168.2 eV处的结合能峰对应于+6价硫元素, Na1s谱图中

约1072 eV处的结合能峰对应于+1价态, 二者共同证明磺酸钠基团已成功修饰到二氧化硅骨架上^[35]。

氮气吸附-脱附测试(图3a)显示, m-SiO₂和m-SiO₂-SN均呈现典型的IV型等温线, 证实了材料的介孔结构特征^[39]。接枝磺酸钠后, 样品的比表面积由584.2 m²/g显著降至267.1 m²/g, 总孔体积由2.57 cm³/g降至0.98 cm³/g。比表面积和孔

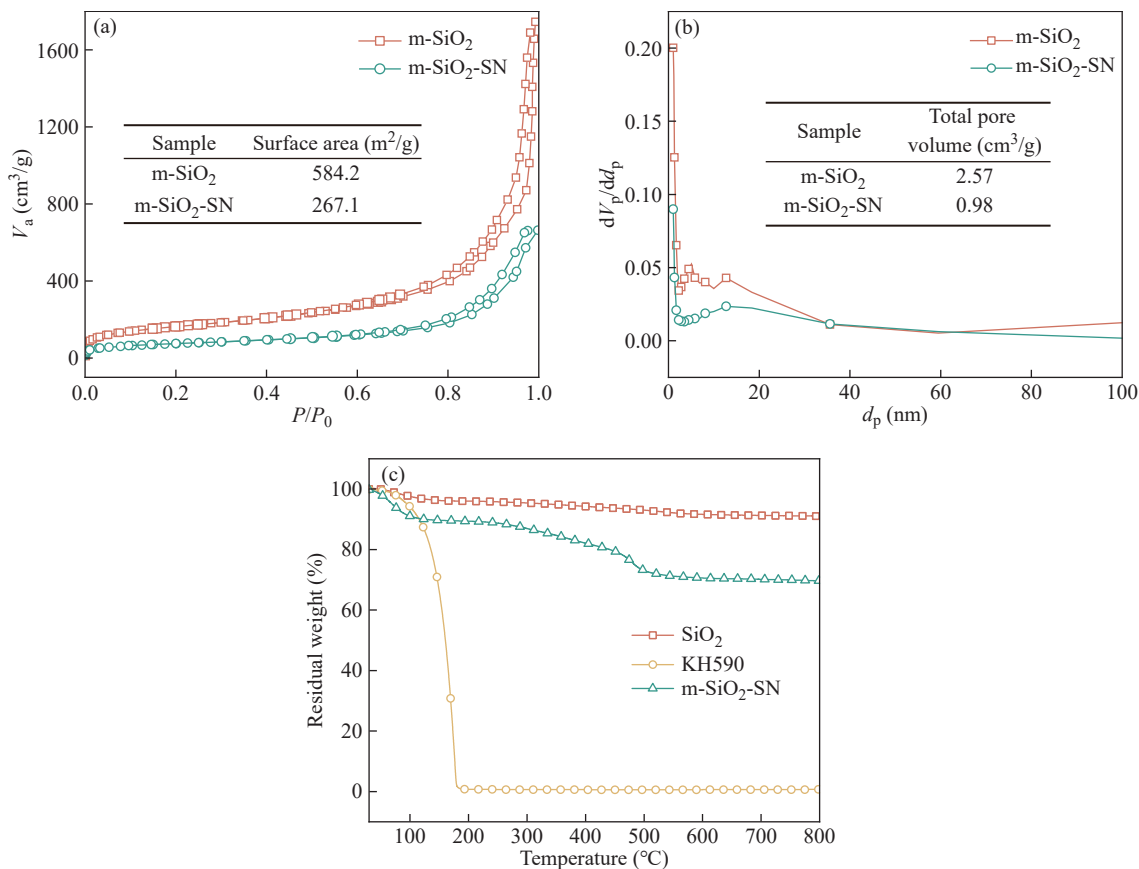


图3 m-SiO₂和m-SiO₂-SN的氮吸附-脱附曲线(a)、孔径分布图(b)和TGA曲线(c)

Figure 3 Nitrogen adsorption-desorption curves (a), pore size distribution (b) and TGA curves (c) of m-SiO₂ and m-SiO₂-SN

容的大幅下降,结合孔径分布图中特征峰的消失(图3b),强有力地证明了磺酸盐基团不仅接枝于微球外表面,更有效地填充并占据了内部介孔孔道,形成了预期的结构限域效应。

热重分析(TGA)结果(图3c)表明, m-SiO₂ 具有优异的热稳定性, 800 °C 时的质量残留率高达 94.0%。相比之下, 纯KH590在 200 °C 以内基本分解完全。对于 m-SiO₂-SN, 其 200 °C 以内的失重主要归因于介孔二氧化硅及磺酸盐基团吸附水的脱除, 而与有机功能基团相关的主要失重过程出现在更高温度区; 其 800 °C 时残留率为 69.5%, 表明材料仍具有良好的热稳定性。考虑到 PC 的加工温度约为 250 °C, m-SiO₂-SN 能够满足熔融共混加工要求。根据公式(1)计算, m-SiO₂-SN 中磺酸盐的接枝量约为 26 wt%, 表明该方法实现了阻燃官能团的有效固载。

$$E = \frac{m(\text{m-SiO}_2) - m(\text{m-SiO}_2\text{-SN})}{m(\text{m-SiO}_2) - m(\text{KH590})} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为接枝效率, %; m 为质量, mg。

综上所述, 磺酸钠基团已成功接枝至介孔二氧化硅的表面及孔道内部, 负载量约为 26 wt%。同时, 制备的 m-SiO₂-SN 仍保持平均粒径约 80 nm 的均匀球形形貌, 并具备良好的热稳定性。

2.2 PC 及其复合材料的热稳定性

图4和表1展示了 m-SiO₂-SN 添加量对 PC 热分解行为的影响。纯 PC 的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 为 461.8 °C, 最大热失重速率温度 ($T_{\max}$) 为 500.5 °C。随着 m-SiO₂-SN 负载量的增加, 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 均呈现下降趋势。特别是当添加量为 0.5 wt% 时, $T_{\max}$ 较纯 PC 降低了 34.5 °C。这种热稳定性的降低是磺酸盐类阻燃剂的典型特征, 主要归因于酸性磺酸基团在较低温度下催化了 PC 分子链的断裂与重排, 从而促进了早期成炭^[24]。尽管最终残炭量未显著提升, 但这种催化成炭机制对于有效阻隔燃烧过程中的传热与传质至关重要。

2.3 PC 及其复合材料的阻燃性能

极限氧指数(LOI)和 UL-94 测试结果如表2所示。纯 PC 的 LOI 仅为 25.7%, 且在 UL-94 测试中伴随明显熔滴, 评级为 V-2。当加入 0.3 wt% 的 m-SiO₂-SN (PC/S_m3) 后, LOI 提升至 36.0%, 并顺利达到 UL-94 V-0 级。燃烧视频截图(图5)显示, PC/S_m3 在点火后能够迅速形成致密且收缩的炭层, 并有效抑制熔滴产生。相比之下, 过高的添

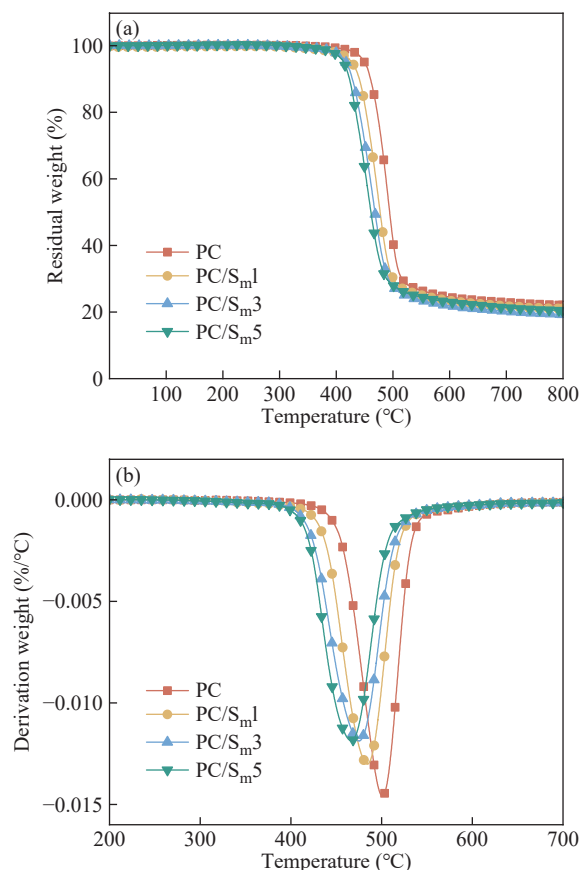


图4 N₂气氛中PC与复合材料的TGA曲线(a)和DTG曲线(b)
Figure 4 TGA curves (a) and DTG curves (b) of PC and composites in N₂ atmosphere

表1 PC及其复合材料的详细TGA测试数据

Table 1 Detailed TGA test data for PCs and their composites

Sample	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	Char residue (wt%)
PC	461.8	500.5	22.1
PC/S _m 1	440.8	483.9	21.1
PC/S _m 3	430.0	475.1	19.3
PC/S _m 5	425.7	466.0	20.5

表2 PC及其复合材料的LOI和UL-94测试数据

Table 2 LOI and UL-94 test data of PC and its composites

Sample	LOI (%)	UL-94		
		Dripping	Igniting the cotton	Rating
PC	25.7	Yes	Yes	V-2
PC/S _m 1	34.1	Yes	Yes	V-2
PC/S _m 3	36.0	No	No	V-0
PC/S _m 5	35.2	Yes	Yes	V-2

加量可能导致局部团聚, 使阻燃效率略有下降。

耐水性测试是本研究的重要内容。将 PC/S_m3 样条在室温水浸泡不同时间后进行测试(表3)。结果显示, 即使浸泡 72 h 后, PC/S_m3 仍保持 UL-

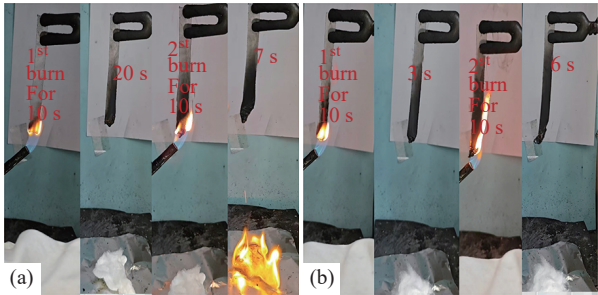


图 5 UL-94测试期间PC (a)与PC/S_m3 (b)的光学图像
Figure 5 Optical images of PC(a) and PC/S_m3 (b) during UL-94 testing

表 3 PC/S_m3防水性能测试

Table 3 PC/S_m3 waterproof performance test

Sample	Soak period			
	0 h	24 h	48 h	72 h
PC/FR-A ^a (0.1%) ^[40]	V-0	V-1	V-2	V-2
PC/KSS ^b (0.1%) ^[40]	V-1	V-2	V-2	V-2
PC/S _m 3	V-0	V-0	V-0	V-0

^a FR-A: 1,3,5,7-tetrakis (phenyl-4-sodium sulfonate) adamantane;

^b KSS: potassium diphenylsulfone sulfonate

94 V-0等级。与传统小分子磺酸盐阻燃剂(如 KSS)相比,该体系在耐水处理后的阻燃保持性更为优异,说明将磺酸盐基团固载于介孔二氧化硅骨架上的策略有助于抑制其在水环境中的流失。

锥形量热测试(CCT)进一步模拟了真实火灾场景(图6,表4)。与纯PC相比,PC/S_m3的热释放速率峰值(PHRR)和总热释放量(THR)分别降低了32.9%和22.9%。值得注意的是,PC/S_m3的热释放曲线中第二个放热峰明显减弱,表明形成的保护性炭层有效阻隔了内部可燃挥发物的快速释放。此外,PC/S_m3的总生烟量(TSP)以及CO和CO₂的峰值生成率均显著降低,说明该阻燃体系在降低热释放的同时还具有抑烟减毒作用。

2.4 阻燃机理分析

2.4.1 气相机理

TG-FTIR谱图(图7)显示,PC的主要热解产物包括酯基化合物、CH₄、CO₂、CO和芳香族化合物等。在PC/S_m3的热解产物中,检测到了明显的

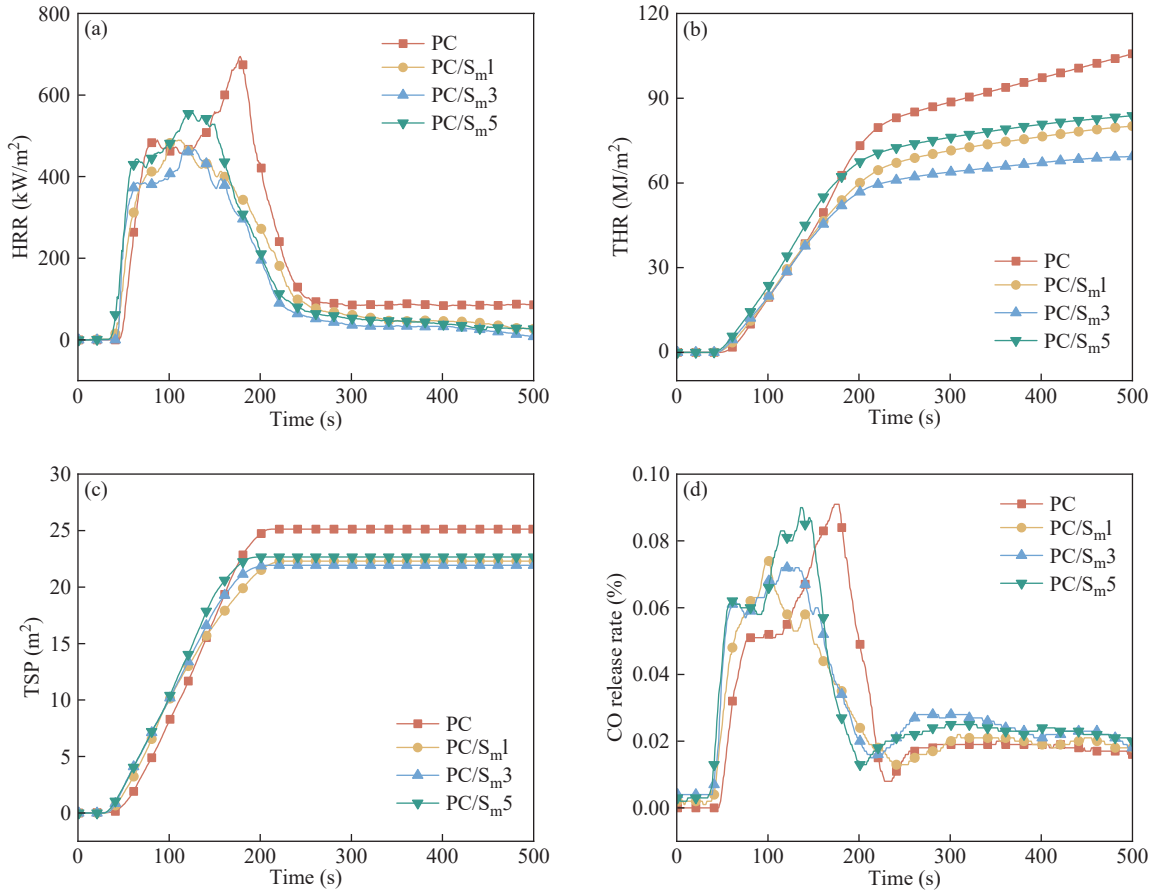
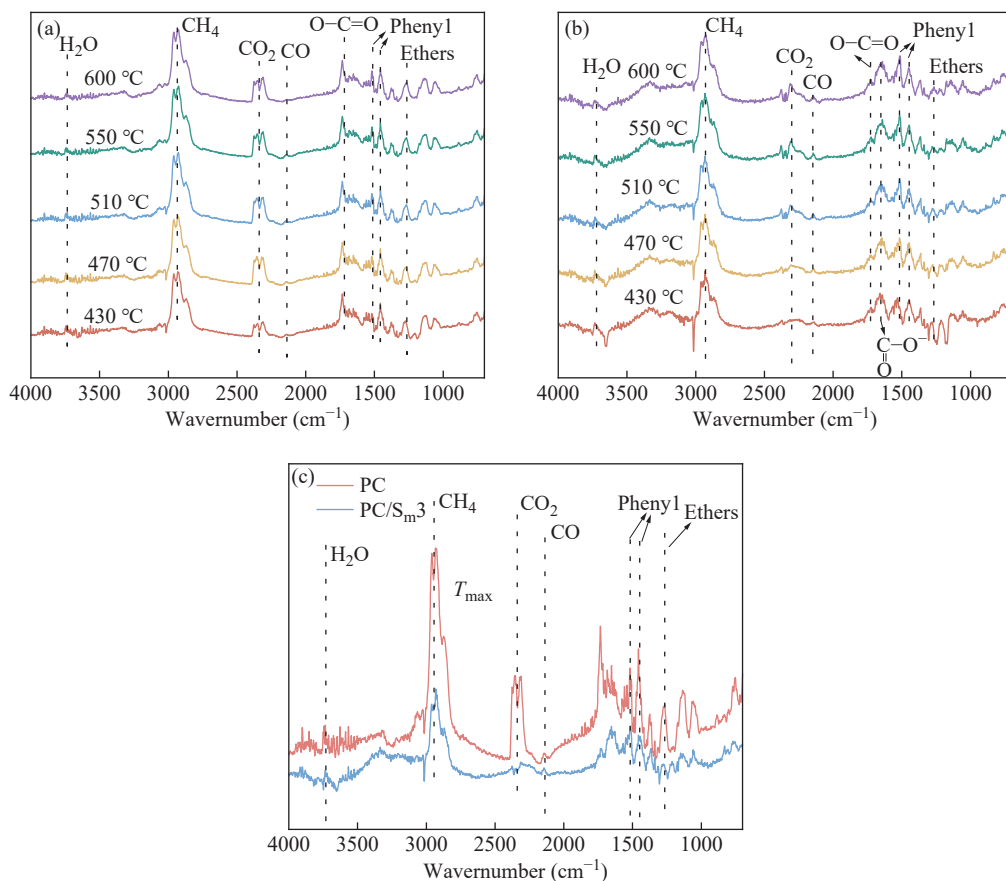


图 6 PC及其复合材料的HRR (a)、THR (b)、TSP (c)和CO释放速率(d)曲线
Figure 6 HRR (a), THR (b), TSP (c), and CO release rate (d) curves of PC and its composites

表4 PC 及其复合材料锥形量热测试具体数据

Table 4 Cone calorimetry data of PC and its composites

Sample	TTI (s)	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TSP (m ²)	PSR (m ² /s)	<i>c</i> (p-CO ₂) ^a (%)	<i>c</i> (p-CO) ^b (%)
PC	47	694.6	83.5	25.1	0.213	1.620	0.091
PC/S _m 1	33	489.5	71.2	22.3	0.210	1.156	0.074
PC/S _m 3	30	466.4	64.4	21.9	0.170	1.141	0.072
PC/S _m 5	26	558.4	76.1	22.7	0.206	1.347	0.089

^a Peak CO₂ concentration; ^b Peak CO concentration图7 TG-FTIR光谱图: (a) PC, (b) PC/S_m3; (c) PC及PC/S_m3复合材料在 $T_{\max}$ 的吸收度Figure 7 TG-FTIR spectra: (a) PC, (b) PC/S_m3; (c) Absorption of PC and PC/S_m3 composites at $T_{\max}$

羧基特征峰(1648 cm^{-1}), 这证实了磺酸盐促进PC发生了Fries重排反应, 生成羧酸衍生物结构^[41,42]。此外, PC/S_m3释放的可燃性气体(如CH₄)和芳香族化合物显著减少, 说明阻燃剂有效抑制了挥发分的产生, 从气相层面切断了燃烧循环。

2.4.2 凝聚相机理

残炭的形貌如图8(a)~8(h)所示, 纯PC的残炭表面疏松多孔且不连续, 无法有效阻隔热量。相反, PC/S_m3的残炭表面光滑、致密且无明显孔洞, 呈现出优异的封闭性。拉曼光谱如图8(i)~8(l)所示, 进一步量化了残炭的微观结构: PC/S_m3的 I_D/I_G 值从纯PC的2.64降至2.08, 表明其残炭具有最高

的石墨化程度和有序度^[43]。这种高度石墨化的致密炭层作为物理屏障, 有效隔绝了氧气和热量的传递, 是实现V-0级阻燃的关键。

2.5 PC及其复合材料的力学性能与透明度

作为光学级材料, 保持PC的透明度至关重要。图9(a)的紫外-可见透光率曲线显示, 在0.3 wt%添加量下, PC/S_m3在可见光区仍保留了纯PC约95%的透光率, 插图中背景文字依然清晰可见。这主要归因于两方面: 其一, m-SiO₂-SN的平均粒径约为80 nm, 远小于可见光波长, 可显著减弱光散射; 其二, 图10所示的断裂面SEM/EDS结果表明, 阻燃剂在PC基体中分散较为均匀。上述结果共同

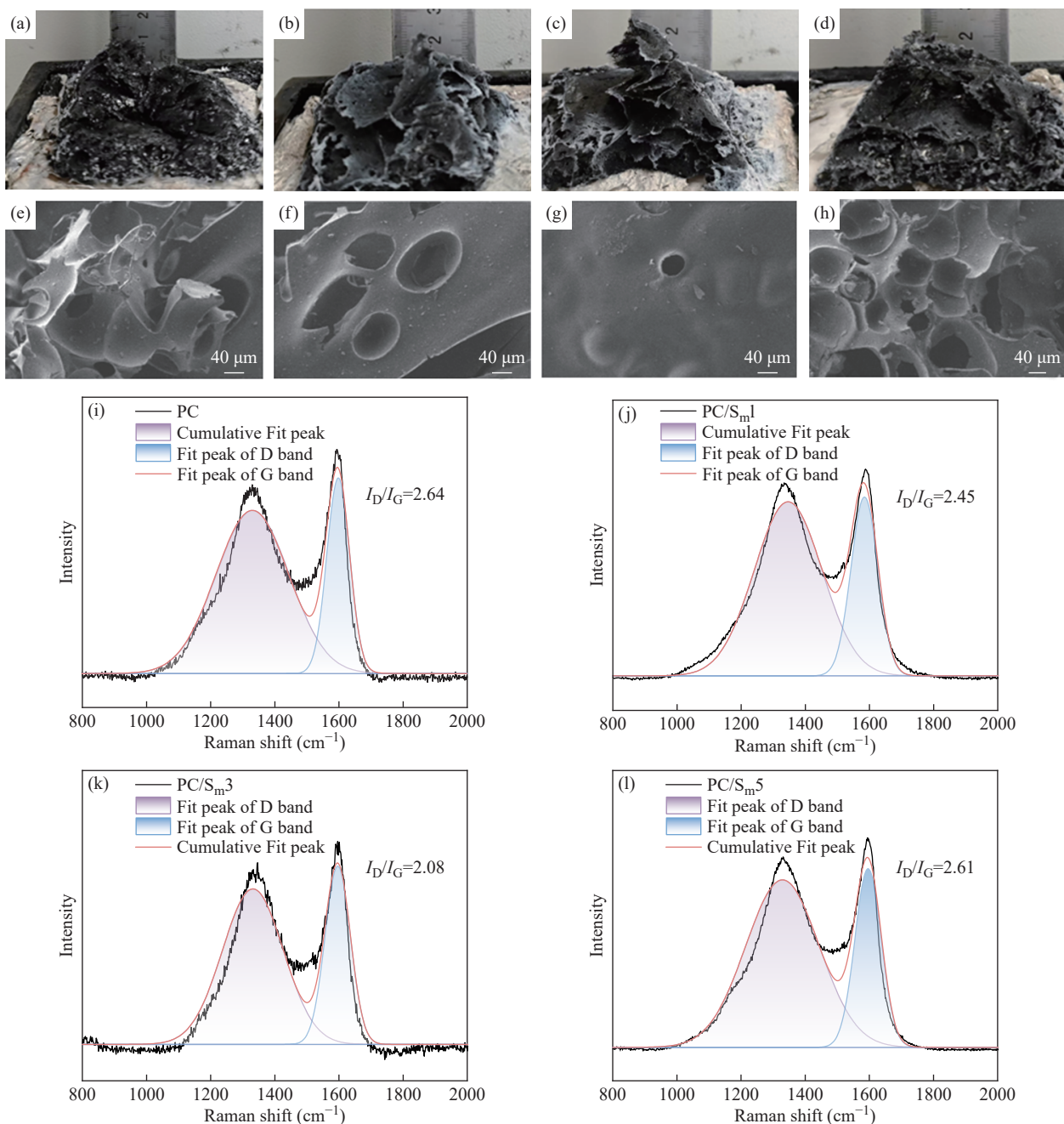


图8 锥形量热测试后PC及其复合材料残炭的表征结果:(a~d)残炭表面形貌;(e~h)残炭 SEM 图像;(i~l) I_D/I_G 拉曼拟合结果。其中,(a,e,i)、(b,f,j)、(c,g,k)和(d,h,l)分别对应 PC、PC/S₁、PC/S₃和 PC/S₅

Figure 8 Characterization of char residues of PC and its composites after cone calorimetry: (a~d) surface morphologies; (e~h) SEM images; (i~l) Raman I_D/I_G fitting results. Panels (a, e, i), (b, f, j), (c, g, k), and (d, h, l) correspond to PC, PC/S₁, PC/S₃, and PC/S₅, respectively

说明, m-SiO₂-SN能够在提升阻燃性能的同时较好地保持PC的光学透明性。

力学性能测试(图9b和图9c)表明,在低负载量下, m-SiO₂-SN对PC力学性能的影响较小。结合图10可知, PC/S_m3复合材料的裂纹扩展路径较为平直,界面未见明显脱黏现象;同时, Na元素

在基体中的分布较为均匀,说明 m-SiO₂-SN在PC中具有良好的分散性,且未破坏PC的连续相结构。PC/S_m3的拉伸强度(64.2 MPa)和断裂伸长率(101.5%)与纯PC(64.9 MPa, 104.5%)基本接近,表明该体系在实现阻燃与耐水性能提升的同时,仍能较好地保持材料的透明性和力学完整性。

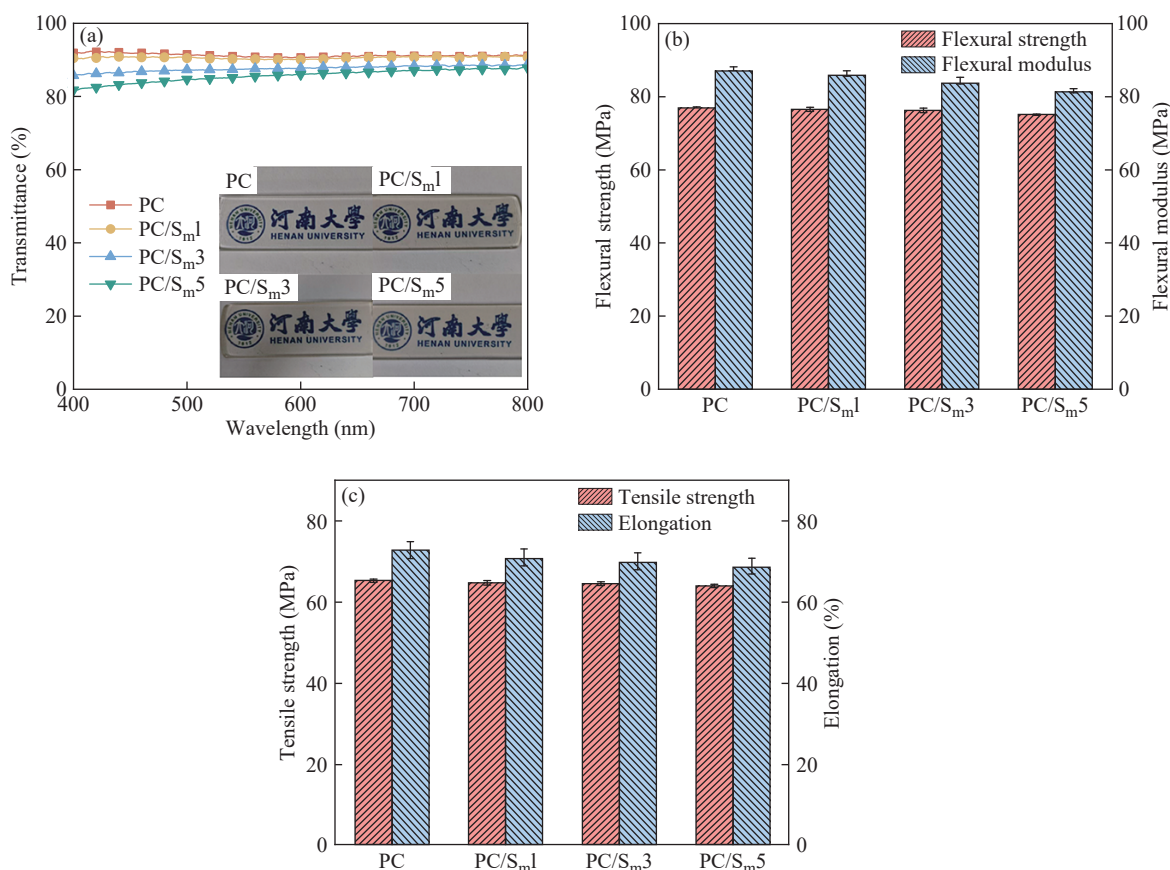


图9 PC及其复合材料的紫外-可见光谱(a)、弯曲强度(b)和拉伸强度(c)

Figure 9 UV-Vis spectra (a), flexural strength (b), and tensile strength (c) of PC and its composites

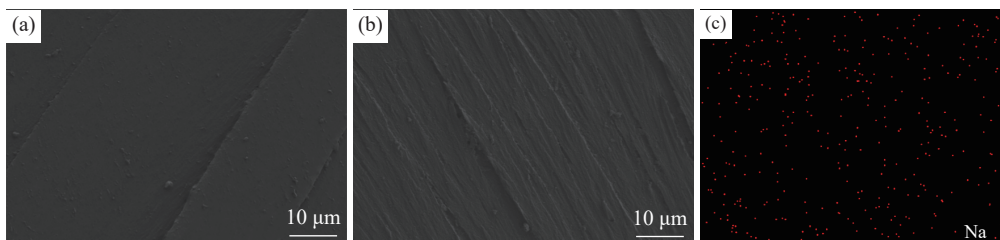


图10 (a) PC和(b) PC/S_m3拉伸断裂面的SEM图像;(c) PC/S_m3中Na元素分布图

Figure 10 SEM images of (a) PC and (b) PC/S_m3 tensile fracture surfaces; (c) Na elemental mapping of PC/S_m3

3 结论

设计并制备了一种新型m-SiO₂-SN纳米微球,并证实其可作为高效的PC阻燃添加剂。在仅0.3 wt%负载量下,PC复合材料(PC/S_m3)的LOI提升至36.0%,并达到UL-94 V-0等级。锥形量热测试结果表明,与纯PC相比,PC/S_m3的PHRR和THR分别降低了32.9%和22.9%,火灾危险性显著降低。此外,该复合材料表现出优异的耐水稳定性:在室温水浸泡72 h后,其阻燃等级仍保持为UL-94 V-0。机理分析表明,介孔二氧化硅骨架对磺酸盐基团的锚定作用以及由此形成的致密

炭层,是实现高效阻燃、抑烟减毒和耐水稳定性的关键。与此同时,得益于纳米级粒径和良好分散性,PC/S_m3仍保持了较高透明度和较完整的力学性能。

参考文献

- Shi, Y. X.; Li, G.; Qian, J. E.; Lu, J. F.; Pan, Q. H.; Song, Y. J.; Dong, H.; Wu, C. Hyperbranched polyborosiloxane as a multifunctional flame retardant for simultaneously enhancing fire safety, mechanical properties, and hydrophobicity of polycarbonate. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2026**, 203, 109606.

- 2 Xie, D.; Lansana, A. M.; Nuermaiti, X.; Kang, Q.; Chen, F. Q.; Jiang, B. Y.; Gao, J.; Song, P. G.; Dai, J. F. Making polycarbonate flame retardant and transparent: current advances and future challenges in flame retardant selection and mechanisms. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 241, 111607.
- 3 Yan, Y.; Yang, Z. X.; Chen, S. M.; Yang, R. Enhancing flame retardancy and mechanical performance of polycarbonate with cinnamate-containing liquid crystalline copolyester. *Polym. Degrad. Stab.*, **2025**, 242, 111675.
- 4 Ren, S. B.; Xu, J. L.; Niu, L.; Yang, P. H. Preparation and flame retardancy of an Al₂O₃ infiltration layer on polycarbonate surface. *Mater. Res. Express*, **2025**, 12(1), 015304.
- 5 Liu, Y.; Liu, F. M.; Qian, C.; Zhou, S. D. Harnessing gas-condensed phase synergy: a molecularly designed sulfur-silicon cage for transparent and fire-safe polycarbonate. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 525, 170177.
- 6 Zhang, J. F.; Liu, Z. S.; Qi, P.; Liu, J.; Sun, J.; Gu, X. Y.; Li, H. F.; Zhao, J. M.; Zhang, S. Rapid-curing imidazole-based highly transparent protective coating for polycarbonate films with good hardness and flame retardancy. *Prog. Org. Coat.*, **2024**, 189, 108289.
- 7 Zheng, Y.; Liu, Z. S.; Ge, B. D.; Ma, M.; Chen, S.; Shi, Y. Q.; He, H. W.; Zhu, Y. L.; Wang, X. Bromine-containing copolymer polycarbonate for simultaneous thermal stability, transparency, and thin-wall flame-retardant polycarbonate. *Polymer*, **2024**, 311, 127532.
- 8 Levchik, S. V.; Weil, E. D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates. *Polym. Int.*, **2005**, 54(7), 981–998.
- 9 Covaci, A.; Voorspoels, S.; Abdallah, M. A.; Geens, T.; Harrad, S.; Law, R. J. Analytical and environmental aspects of the flame retardant tetrabromobisphenol-A and its derivatives. *J. Chromatogr. A*, **2009**, 1216(3), 346–363.
- 10 Levchik, S. V.; Weil, E. D. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends. *J. Fire Sci.*, **2006**, 24(2), 137–151.
- 11 Liu, C. C.; Yao, Q. Design and synthesis of efficient phosphorus flame retardant for polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(31), 8789–8796.
- 12 Ni, P.; Fang, Y. Y.; Qian, L. J.; Qiu, Y. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(6), 45815.
- 13 Sai, T.; Ran, S. Y.; Guo, Z. H.; Yan, H. Q.; Zhang, Y.; Wang, H.; Song, P. G.; Fang, Z. P. Transparent, highly thermostable and flame retardant polycarbonate enabled by rod-like phosphorous-containing metal complex aggregates. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 409, 128223.
- 14 Yang, H. F.; Yue, H. B.; Zhao, X.; Song, M.; Guo, J. W.; Cui, Y. H.; Fernández-Blázquez, J. P.; Wang, D. Y. Polycarbonate/sulfonamide composites with ultralow contents of halogen-free flame retardant and desirable compatibility. *Materials*, **2020**, 13(17), 3656.
- 15 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.
- 16 Li, Z. Q.; Yang, R. J. Flame retardancy, thermal and mechanical properties of sulfonate-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (S-POSS)/polycarbonate composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2015**, 116, 81–87.
- 17 Liu, Z. S.; Ma, M.; Ge, B. D.; Zheng, Y.; Chen, S.; Shi, Y. Q.; He, H. W.; Zhu, Y. L.; Wang, X. Toward flame-retardant, transparency, and high mechanical property of polycarbonate based on low addition of linear polyborosiloxane. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 474, 145799.
- 18 Wei, Y. X.; Deng, C.; Zhao, Z. Y.; Wang, Y. Z. A novel organic-inorganic hybrid SiO₂@DPP for the fire retardance of polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2018**, 154, 177–185.
- 19 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.
- 20 Xiong, P.; Yan, X. T.; Zhu, Q. Q.; Qu, G. B.; Shi, J. B.; Liao, C. Y.; Jiang, G. B. A review of environmental occurrence, fate, and toxicity of novel brominated flame retardants. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(23), 13551–13569.
- 21 Abbasi, G.; Li, L.; Breivik, K. Global historical stocks and emissions of PBDEs. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(11), 6330–6340.
- 22 赛霆, 冉诗雅, 郭正虹, 方征平. 一种铜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.
- 23 Zhao, W.; Li, B.; Xu, M. J.; Liu, F. M.; Guan, L. M. Synthesis of a phenylene phenyl phosphine oligomer and its flame retardancy for polycarbonate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 127(4), 2855–2866.
- 24 Lu, X. D.; Yao, Q.; Cao, W. H.; Tang, T. B. An extremely efficient silylated benzenesulfonate flame retardant for polycarbonate. *Materials*, **2020**, 13(16), 3550.
- 25 Yan, Y.; Yang, Z. X.; Zhang, C. P.; Yang, R. Dual-function sulfonated liquid crystalline ionomer for enhanced flame retardancy and mechanical strength in

- polycarbonate composites. *Polym. Degrad. Stab.*, **2026**, 243, 111756.
- 26 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.
- 27 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.
- 28 Liu, Z. S.; Ma, M.; Huang, B. L.; Jiang, Z. L.; Zheng, Y.; Ge, B. D.; Chen, S.; Shi, Y. Q.; He, H. W.; Zhu, Y. L.; Wang, X. Hydrophobic micro-crosslinked sulfonated polystyrene flame retardant for simultaneous fire safety, transparency and high performance of polycarbonate. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 226, 110828.
- 29 Liang, C. J.; Liu, S. M.; Wirasaputra, A.; Zhao, J. Q.; Fu, Y. Light diffusing and flame-retardant polycarbonate modified by highly efficient and multifunctional organosilica microspheres. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2021**, 146(6), 2423–2433.
- 30 Guo, Y. G.; Liu, D. F.; Zhao, Y.; Gong, B.; Guo, Y. J.; Huang, W. L. Synthesis of chitosan-functionalized MCM-41-A and its performance in Pb(II) removal from synthetic water. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2017**, 71, 537–545.
- 31 Zhou, S. Y.; Liu, W. N.; Liu, D. Q.; Shi, X.; Huang, K.; Jiang, F.; Gao, H.; Xia, H. A.; Guan, Y.; Xu, S. Q. Promoting 5-hydroxymethylfurfural production from cellulose and wheat straw via sulfonic acid group-grafted SBA-15 mesoporous silica embedded with iron phosphate. *Ind. Crops Prod.*, **2025**, 233, 121425.
- 32 Alrouh, F.; Karam, A.; Alshaghel, A.; El-Kadri, S. Direct esterification of olive-pomace oil using mesoporous silica supported sulfonic acids. *Arab. J. Chem.*, **2017**, 10, S281–S286.
- 33 Chen, Y. J.; Liu, J. H.; Li, X. H.; Zhang, Z. J.; Li, Z. W. Mesoporous silica-loaded phosphorus-modified hexadecanol nanocomposites for flame-retardant and shape-stabilized phase change materials. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 199, 109227.
- 34 Yu, R. H.; Liu, J.; Gao, D. D.; Wang, Y. H.; Wen, X.; Tang, T. Striking effect of nanosized carbon black modified by grafting sodium sulfonate on improving the flame retardancy of polycarbonate. *Compos. Commun.*, **2020**, 20, 100359.
- 35 Arun, R.; Athira, M. P.; Remello, S. N.; Haridas, S. SBA-15-SO₃H catalysed room temperature synthesis of 2-aryl benzimidazoles and benzothiazoles. *React. Kinet. Mech. Catal.*, **2023**, 136(4), 2277–2294.
- 36 Erdem, B.; Erdem, S.; Çitak, A.; Yavru, C.; Öksüzoğlu, R. M. Preparation, characterization and catalytic properties of SBA-15-SO₃H supported tungstophosphoric acid for esterification reaction. *Acta Phys. Pol. A*, **2017**, 132(3-II), 1041–1044.
- 37 Arun, R.; Jagannivasan, G.; Salva, M.; Athira, M. P.; Haridas, S. Phosphotungstic acid modified sulphonic acid functionalised SBA-15: exploring the synergistic effect for thermal and light assisted synthesis of bis(indolyl)methanes. *J. Porous Mater.*, **2024**, 31(6), 2251–2260.
- 38 Chaudhuri, H.; Dash, S.; Sarkar, A. Single-step room-temperature in situ syntheses of sulfonic acid functionalized SBA-16 with ordered large pores: potential applications in dye adsorption and heterogeneous catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2017**, 56(11), 2943–2957.
- 39 Wan, M. H.; Hong, T.; He, G. X.; Zhao, Y. B.; Sun, L. Multifunctional hollow silica carriers with spiny structure for enhanced foliar adhesion and triple-responsive pesticide delivery. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 475, 146461.
- 40 Wen, W. Q.; Guo, J. W.; Zhao, X.; Li, X.; Yang, H. M.; Chen, J. K. Synthesis of an efficient S/N-based flame retardant and its application in polycarbonate. *Polymers*, **2018**, 10(4), 441.
- 41 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.
- 42 Huang, H. L.; Gui, Q.; Cui, S. Q.; Qi, G. Y.; Song, X. Q.; Luo, Z. L.; Wang, B. B. Imide-containing benzenesulfonic acid dicesium salt for improving flame retardancy of transparent polycarbonate cast film. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(20), 13732–13742.
- 43 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.