



低烟低热薄壁阻燃聚碳酸酯材料的制备与性能

江惠 刘杰 张璐 李三喜 唐涛 王松

Preparation and properties of thin-wall flame-retardant polycarbonate materials with low heat release and smoke

JIANG Hui, LIU Jie, ZHANG Lu, LI Sanxi, TANG Tao, WANG Song

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240305.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硅-磷复配阻燃剂对聚碳酸酯/ASA复合材料阻燃性能及动态力学性能的影响

Flame-retardation synergism and dynamic mechanical properties of polycarbonate/ASA composites modified by silicon and organo-phosphate containing flame retardants

复合材料学报. 2018, 35(11): 3062–3072 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180126.001>

纳米SiO₂与间苯二酚-双(二苯基磷酸酯)对聚碳酸酯-ABS合金的协同阻燃机制

Synergistic flame retardant mechanism of nano SiO₂ and resorcinol bis(diphenylphosphate) on polycarbonate–ABS blends
复合材料学报. 2020, 37(11): 2897–2907 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200311.002>

AlB₂对高硅氧纤维/可瓷化酚醛树脂复合材料及其裂解产物力学性能的影响

Effects of AlB₂ on mechanical properties of high silica fiber/ceramicizable phenolic resin composites and their pyrolysis products

复合材料学报. 2021, 38(1): 129–136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200619.001>

定向重组竹纤维素纤维/酚醛树脂复合材料的制备及其性能

Preparation and properties of directionally reconstituted bamboo cellulose fiber/phenolic resin composites

复合材料学报. 2021, 38(10): 3228–3236 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.001>

膨胀石墨/酚醛树脂-聚乙烯醇缩丁醛复合双极板的制备与性能

Preparation and properties of expanded graphite/phenolic resin–polyvinyl butyral composite bipolar plates

复合材料学报. 2018, 35(11): 2950–2957 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180316.002>

不同阴离子插层的ZnMgAl层状双氢氧化物对聚氨酯弹性体阻燃抑烟性能的影响

Effects of ZnMgAl layered double hydroxide with different interlayer anions on flame retardant and smoke suppressant of polyurethane elastomer

复合材料学报. 2017, 34(8): 1683–1692 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161123.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20240305.001

低烟低热薄壁阻燃聚碳酸酯材料的制备与性能



分享本文

江惠^{1,2}, 刘杰^{*2}, 张璐^{1,2}, 李三喜¹, 唐涛², 王松^{*1}

(1. 沈阳工业大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110870; 2. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要: 兼具低烟低热和薄壁阻燃的无卤无氟聚碳酸酯(PC)的制备是该领域面临的一个挑战。以八甲基环四硅氧烷和硼酸为原料, 通过缩聚反应制备了一种聚硼硅氧烷(PBS)阻燃剂, 将其与硼酚醛树脂(LPR)复配制备了PBS-LPR/PC复合材料。结果表明: 在PBS和LPR总添加量为10wt%、质量比3:1时, 在PC中表现出最佳的协同阻燃效果, 1.6 mm厚的PC样品能够通过UL-94垂直燃烧测试的V-0级别。与PC相比, 该样品的峰值放热率(pHRR)、峰值产烟率(pSPR)、总热释放(THR)和总烟生成(TSP)分别降低了76%、64%、49%和65%。阻燃机制研究表明: PBS和PC的交联成炭以及LPR的原位成炭是阻燃性能提高的主要原因。7.5%PBS-2.5%LPR/PC的缺口冲击强度是PC的2.3倍, 材料表现出高韧的特性。

关键词: 聚碳酸酯; 聚硼硅氧烷; 酚醛树脂; 薄壁阻燃; 低烟低热

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2024)10-5423-11

Preparation and properties of thin-wall flame-retardant polycarbonate materials with low heat release and smoke

JIANG Hui^{1,2}, LIU Jie^{*2}, ZHANG Lu^{1,2}, LI Sanxi¹, TANG Tao², WANG Song^{*1}(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;
2. Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The preparation of halogen-free and fluorine-free thin-wall flame-retardant polycarbonate (PC) with low smoke and heat release was a challenge in the field. Polyborosiloxane (PBS) flame retardant was prepared by polycondensation reaction between octamethyl cyclotetrasiloxane and boric acid, and then compounded with boron-phenolic resin (LPR) to prepare PBS-LPR/PC composites. The results show that when the total amount of PBS and LPR is 10wt% and the mass ratio is 3:1, the best flame-retardant effect is shown in PC, the 1.6 mm thick PC sample can pass UL-94 V-0 rating. Compared with that of pure PC, the peak heat release rate (pHRR), the peak smoke production rate (pSPR), the total heat release (THR) and the total smoke production (TSP) of sample reduces by 76%, 64%, 49% and 65%, respectively. The investigation on flame-retardant mechanism show that LPR decreases the viscosity of PC composites first and then increases, which confirms the generation of cross-linking reaction. The notched impact strength of 7.5%PBS-2.5%LPR/PC is 2.3 times that of PC, which makes the material show high toughness.

Keywords: polycarbonate; borosiloxane; phenolic resin; thin-walled flame retardant; low smoke and low heat

收稿日期: 2023-11-30; 修回日期: 2024-02-13; 录用日期: 2024-02-19; 网络首发时间: 2024-03-07 11:35:09

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240305.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51991353; 51991350)

National Natural Science Foundation of China(51991353; 51991350)

通信作者: 刘杰, 博士, 副研究员, 研究方向为高分子阻燃材料、聚合物碳化反应研究 E-mail: liujie@ciac.ac.cn;

王松, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料、吸附材料研究 E-mail: wangsong@sut.edu.cn

引用格式: 江惠, 刘杰, 张璐, 等. 低烟低热薄壁阻燃聚碳酸酯材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2024, 41(10): 5423-5433.

JIANG Hui, LIU Jie, ZHANG Lu, et al. Preparation and properties of thin-wall flame-retardant polycarbonate materials with low heat release and smoke[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(10): 5423-5433(in Chinese).

聚碳酸酯(PC)作为一种重要的工程塑料,由于其具有力学性能良好、耐溶剂性能优异、透明度高等优势,被广泛应用于航空、电子、建筑等领域^[1]。PC本身即具有一定的阻燃性,其极限氧指数(LOI)可达26%,且3.2 mm样品的UL-94垂直燃烧测试可达到V-2等级,稍加阻燃处理就可以通过V-0等级。但在很多应用领域,还需要1.6 mm甚至更低厚度的薄壁制品的无卤阻燃。在现有的PC无卤阻燃剂中,磺酸盐类阻燃剂最为高效,在低于0.1wt%的添加量下可使常规PC达到V-0级^[2],但单纯的磺酸盐阻燃体系难以使薄壁PC制品达到V-0等级^[3]。磷酸酯类阻燃剂流动性好、效率较高^[4],但对材料力学性能破坏严重,在单纯的PC阻燃中很少选用^[5]。环保性的有机硅类阻燃剂具有耐候性好、耐黄变优异等特点,广泛用于新能源汽车电池组的绝缘膜、充电枪、桩等^[6-7]。

目前,已有一些关于对薄壁PC阻燃体系的研究。刘春雷等^[8]采用二苯砜磺酸钾(KSS)、甲基苯基硅树脂(SFR)和聚四氟乙烯(PTFE)制备PC无卤阻燃薄壁材料。单独添加KSS和SFR,不能实现薄壁阻燃,且会降低复合材料的力学性能。KSS和SFR的添加量分别为0.5份和0.4份时,通过UL-94 V-0级(1.6 mm),同时缺口冲击强度达到23 kJ/m²。Huang等^[9]以5.7份聚硅氧烷(PSI)、2份全氟磺酸盐(PFS)、2份酚醛树脂(LPR)和0.3份硼酸(HB)作为复合阻燃剂体系,可通过UL-94 V-0级(0.4 mm),峰值放热率(pHRR)相较于PC降低了42.4%。岑茵等^[10]以0.4份全氟丁基磺酸钾阻燃剂(PPPBS)与7份高岭土制备的复合阻燃剂体系,可以使厚度为0.8 mm的PC通过UL-94的V-0级, pHRR由302.9降低至256.0 kW/m²,但PC体系的刚性强度与韧性强度均出现劣化。以上无卤阻燃体系在薄壁制品中均表现出较好的效果,却均加入了含氟抗滴落剂,虽然会使阻燃性能得到改善,但会对力学性能造成恶劣的影响,并且不易被分解,对环境有危害,不加含氟物质的薄壁阻燃PC尚未见文献报道。近年来,有机硅类阻燃剂受到越来越多的重视,是一种具有应用及发展前景的阻燃剂。

在本课题组之前的工作中,采用八甲基环四硅氧烷和硼酸合成了聚硼硅氧烷(PBS),添加2wt%的PBS即可使3.2 mm厚度的PC通过UL-94的V-0等级,LOI提高到31.2%,pHRR和峰值产

烟率(pSPR)分别降低了63%和46%,同时力学性能也得以保持^[11]。PBS降解生成含Si—H的聚硅氧烷容易与PC降解产物交联成炭^[12]。然而,单独添加PBS仍无法达到薄壁样品的V-0级别。促进聚合物的炭化可以明显降低其燃烧时的热释放^[13-14]。酚醛树脂中含有大量的芳香环,其残炭率远高于其他聚合物,在很多阻燃体系中作为成炭剂使用^[15]。本文主要将PBS与LPR复配制备了PBS-LPR/PC复合材料,研究了不同PBS和LPR比例对PBS-LPR/PC复合材料力学性能、阻燃性能和热稳定性的影响规律,并分析了其阻燃机制。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚碳酸酯(PC2805,熔体流动指数10.0 g/10 min)购于德国拜尔化学公司;硼酚醛树脂(LPR耐高温树脂)购于蚌埠市天宇高温树脂材料有限公司;八甲基环四硅氧烷(D4,98.0%)购于伊诺凯科技有限公司;二乙二醇二甲醚(99.5%)购于阿拉丁实业公司(中国);硼酸购于北京化工厂;硅酸四乙酯(TEOS)和盐酸(HCl,36%~38%)购于西陇科学有限公司。

1.2 PBS的制备

按Zhu等^[11]研究方法合成了PBS,具体路线如图1所示。在圆底烧瓶中加入14.83 g(50 mmol)D4、1.04 g(5 mmol)TEOS、1 mL HCl、0.773 g(12.5 mmol)硼酸和40 mL二乙二醇二甲醚溶剂。TEOS作为分支中心,促进硼酸与聚硅氧烷反应,混合物在磁力搅拌下,70℃反应4 h,之后升温至120℃继续反应2 h,反应结束过滤、减压蒸馏除去溶剂,所得产物命名为PBS,产率76%。

1.3 PBS-LPR/PC复合材料的制备

将PC和PBS在100℃的烘箱(DZF-6050,巩义市予华仪器有限责任公司)中烘干12 h,然后在扭矩流变仪(US-70C,常州苏研科技有限公司)中与LPR熔融共混,在240℃、50 r/min共混2 min,然后将转速提高到100 r/min共混5 min。复合材料在240℃下热压12 min,之后在室温下冷压8 min,得到后续测试所需的样品。PBS-LPR/PC复合材料的组成列于表1中。

1.4 测试与表征

采用KBr压片法,在Invenio-R红外光谱仪(美国Perkin Elmer公司)上测试傅里叶红外光谱,扫描范围400~4 000 cm⁻¹,扫描次数128次,分辨

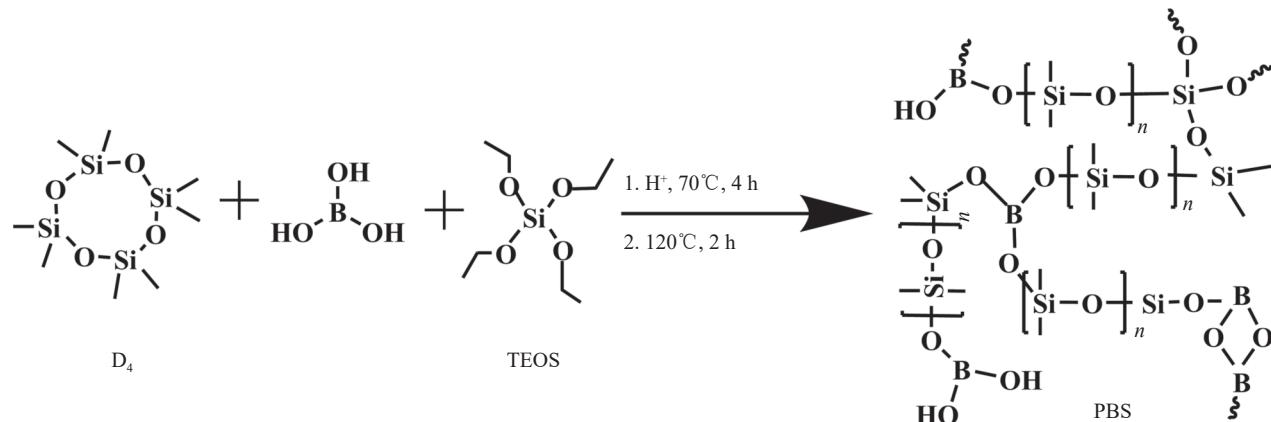


图 1 聚硼硅氧烷 (PBS) 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of polyborosiloxane (PBS)

表 1 PBS-硼酚醛树脂 (LPR)/聚碳酸酯 (PC) 复合材料的组成

Table 1 Composition of PBS-boron-phenolic resin (LPR)/polycarbonate (PC) composites

Sample	PC/wt%	PBS/wt%	LPR/wt%
PC	100.0	0.0	0.0
10%LPR/PC	90.0	0.0	10.0
2.5%PBS-7.5%LPR/PC	90.0	2.5	7.5
5%PBS-5%LPR/PC	90.0	5.0	5.0
7.5%PBS-2.5%LPR/PC	90.0	7.5	2.5
10%PBS/PC	90.0	10.0	0.0

率 4 cm^{-1} ，对分子结构进行测试。采用热重分析仪 (TGA/DTG, TA STD Q600, 美国 Perkin Elmer 公司)，在氮气气氛下，由室温升高到 700°C ，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，对样品进行热稳定性测试。使用 JL-CZF-5 立式燃烧试验机 (南京市分析化工仪器厂) 测试样品的 UL-94 垂直燃烧等级，测试标准 ASTM D3801^[16]，样品尺寸为 $130\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$ 。样品的 LOI 在 HC-2C 氧指数测定仪 (南京市分析化工仪器厂) 上进行测试，测试标准 ASTM D2863-09^[17]，样品尺寸为 $130\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 3.2\text{ mm}$ 。使用锥形量热仪 (Icone, 东莞市三本精密仪器有限公司) 在 35 kW/m^2 的辐射热通量下进行测试，测试标准 ISO 5660-1^[18]，样品尺寸 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 。通过燃烧系统中消耗的氧气来确定净热量的释放^[19]。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS sigma300, 日本电子株式会社) 观察 PC 复合材料锥形量热测试后的残炭形貌，观察前在样品表面溅射镀金。采用裂解气相色谱-质谱仪 (Py-GC/MS, Agilent 5975/CDS 1500, 美国安捷伦科技有限公司) 对 PC 复合材料的气相裂解产物进行分析。裂解过程在裂解炉中进行，裂解温度 550°C ，载气为氦气。之后用 HP-5 色谱

柱 (美国安捷伦科技有限公司) 分离气体产物并进入质谱仪。采用 JJ-20 记忆式冲击试验机 (长春市智能仪器设备公司) 测试 PC 复合材料的有缺口悬臂梁的冲击强度，测试标准 GB/T 1843—2008^[20]，样品尺寸为 $800\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PBS-LPR/PC 复合材料的热稳定性分析

通过 TGA/DTG 测试研究了 PC、PBS、LPR 及 PC 复合材料的热稳定性。图 2 为不同样品的 TGA 和 DTG 曲线，样品的初始热分解温度 ($T_{5\%}$)、最大热分解温度 (T_{\max}) 及在 700°C 时的残炭率列于表 2 中。如图 2 所示，PBS 的 $T_{5\%}$ 为 219°C ， T_{\max} 为 407°C ，在 700°C 的残炭率仅为 2.8wt\% ，因此在燃烧时 PBS 很难仅通过覆盖作用来保护内部材料。LPR 在 700°C 的残炭率可以达到 69.7wt\% ，且具有优异的耐高温性能^[21]。LPR 的热分解过程分为脱水、变形、开裂 3 个阶段。 $150\text{--}200^\circ\text{C}$ 区间的质量损失主要是由于羟甲基之间的缩合脱水， $200\text{--}500^\circ\text{C}$ 区间的质量损失则是苯环氢与羟甲基之间的缩合脱水，高于 500°C 区间的质量损失是由于 LPR 的分子链发生裂解，生成小分子物质挥发所致^[22]。

PC 的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别为 476°C 和 521°C 。从 TGA 和 DTG 曲线可以看出，加入阻燃剂的 PC 也是一步裂解过程。10%LPR/PC 的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别为 452°C 和 517°C ，10%LPR/PC 的初始分解温度和最大分解温度向较低温度移动，可有效加速 PC 的降解并促进成炭。在 700°C 的残炭率较 PC 从 24.0wt\% 提高到 28.3wt\% ，这可能是由于 LPR 在高温下有较高的成炭率。10%PBS/PC 的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 分别为 394°C 和 512°C ，说明单独加入 10wt%PBS

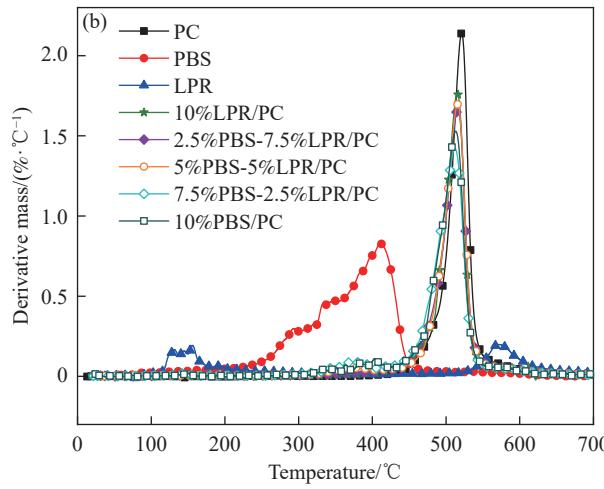
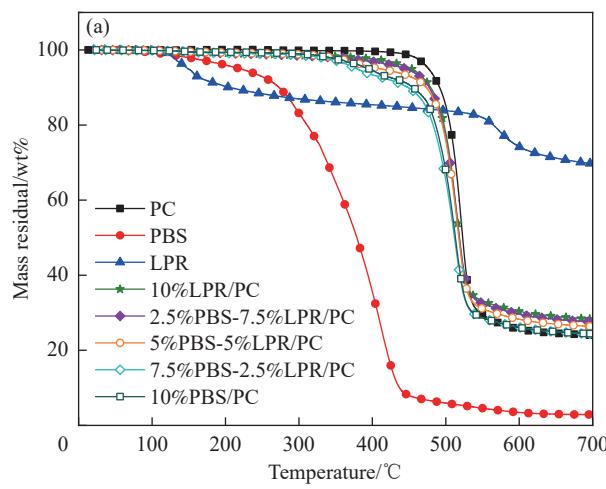


图 2 PC 及其复合材料在氮气气氛下的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线

Fig. 2 TGA (a) and DTG (b) curves of PC and its composites under nitrogen atmosphere

表 2 PC 和 PBS-LPR/PC 复合材料在氮气气氛下的热稳定性数据

Table 2 Thermal stability data of PC and PBS-LPR/PC composites in nitrogen atmosphere

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Residue/wt%
PC	476	521	24.0
PBS	219	407	2.8
LPR	148	573	69.7
10%LPR/PC	452	517	28.3
2.5%PBS-7.5%LPR/PC	445	515	27.5
5%PBS-5%LPR/PC	408	516	26.4
7.5%PBS-2.5%LPR/PC	378	512	24.3
10%PBS/PC	394	512	24.4

Notes: $T_{5\%}$ —5wt% decomposition temperature in the first; T_{\max} —Maximum decomposition temperature.

使 PC 复合材料的分解温度提前。随着 PBS 含量的增加以及 LPR 含量的降低, PC 复合材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{\max} 均呈现降低的趋势。此外, PBS-LPR/PC 复合材料在 700°C 的残炭率较 PC 均有明显的提高, 这主要来源于 LPR 的贡献。可以见得, 引入 LPR 增加了 PBS/PC 的残炭率。

2.2 PBS-LPR/PC 复合材料阻燃性能

为研究 PC 及其复合材料的阻燃性能, 对其进

行了 UL-94 垂直燃烧和 LOI 测试, 结果如表 3 所示。PC 的 UL-94 垂直燃烧等级为 V-2, LOI 为 27.2%, 燃烧过程中伴随着滴落现象^[23]。单独加入 10wt%LPR 的 LOI 仅少量提高到 28.8%, UL-94 垂直燃烧等级为 V-2, 燃烧过程中也伴随着滴落现象。而单独加入 10wt%PBS 后, 复合材料的 LOI 提高到 32.9%, 经过两次 10 s 的点燃后, 燃烧时间 t_1 、 t_2 较 PC 均缩短, 但燃烧过程中的滴落现象仍然存在。同时加入 PBS 和 LPR 后, PBS-LPR/PC 复合材料的 LOI 超过了单独添加 PBS 和 LPR 的样品, 其中 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 样品的 LOI 提高到了 36.1%。另外, PBS 和 LPR 协同还缩短了燃烧时间同时抑制了滴落, 1.6 mm 的 5%PBS-5%LPR/PC 和 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 样品通过了 UL-94 的 V-0 等级。

通过锥形量热测试研究了 PC 及其复合材料的燃烧性能, 图 3 为 PBS-LPR/PC 复合材料的热释放速率 (HRR)、总热释放量 (THR)、烟释放速率 (SPR)、总生烟量 (TSP) 随时间变化的曲线。与 PC 相比, 10%PBS/PC 复合材料的点燃时间 (TTI)

表 3 PC 和 PBS-LPR/PC 复合材料的极限氧指数 (LOI) 和 UL-94 数据

Table 3 Limiting oxygen index (LOI) and UL-94 data of PC and PBS-LPR/PC composites

Sample	LOI/%	UL-94 (1.6 mm)			
		t_1/s	t_2/s	Dripping	Rating
PC	27.2	19.5±2.2	4.6±1.7	Yes	V-2
10%LPR/PC	28.8	18.6±16.5	0.9±0.2	Yes	V-2
2.5%PBS-7.5%LPR/PC	35.8	27.2±22.1	24.8±21.0	Yes	NR
5%PBS-5%LPR/PC	32.1	6.2±4.2	2.6±1.9	No	V-0
7.5%PBS-2.5%LPR/PC	36.1	4.9±2.7	1.7±1.1	No	V-0
10%PBS/PC	32.9	3.1±1.1	5.6±5.6	Yes	V-2

Notes: t_1 —Self-extinguishing time after the first ignition; t_2 —Self-extinguishing time after the second ignition.

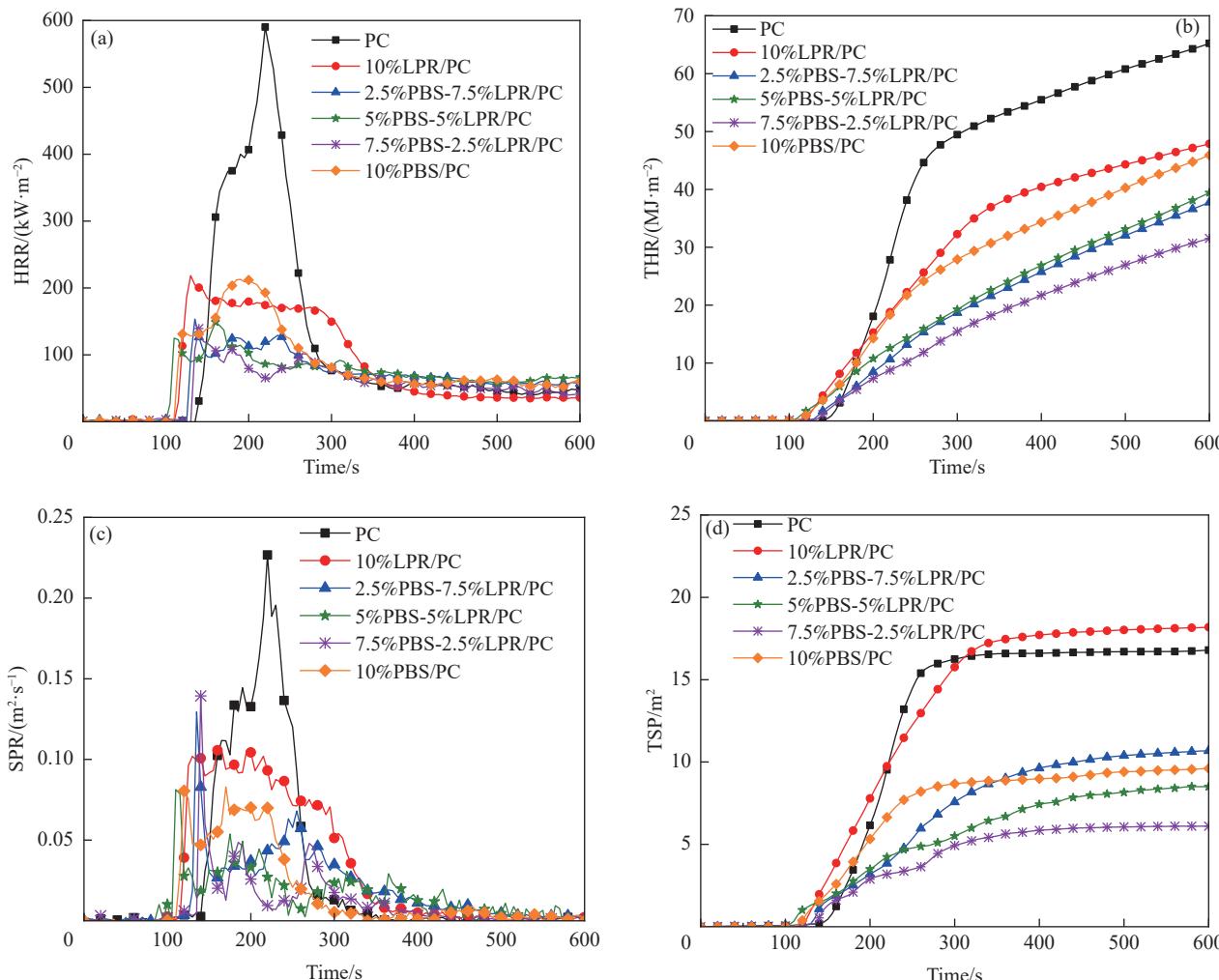


图3 锥形量热测试得到的PC及PBS-LPR/PC复合材料的热释放速率(HRR)(a)、总热释放量(THR)(b)、烟释放速率(SPR)(c)、总生烟量(TSP)(d)曲线

Fig. 3 Heat release rate (HRR)(a), total heat release (THR) (b), smoke production rate (SPR) (c), total smoke production (TSP) (d) curves of PC and PBS-LPR/PC composites obtained by cone calorimeter

从138 s 提前至114 s, 说明 PBS 的加入使 PC 提前降解, 这结果与热重分析结果一致。同时 PBS-LPR/PC 复合材料的点燃时间较 PC 也变短。HRR 和 THR 是影响火灾严重程度的关键参数之一^[24]。从图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, PC 的峰值放热率 (pHRR) 和 THR 分别为 590 kW/m^2 和 65.9 MJ/m^2 。单独添加 10wt% 的 LPR 可使 pHRR 和 THR 下降至 218 kW/m^2 和 49.2 MJ/m^2 , 分别较 PC 降低了 63%、25%。10%PBS/PC 的 pHRR 和 THR 为 212 kW/m^2 和 51.8 MJ/m^2 , 分别降低了 64%、21%。而当 PBS 和 LPR 同时添加阻燃效果更加优异, 其中 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料的 pHRR 最低仅为 139 kW/m^2 , 较 PC 降低了 76%, THR 为 33.4 MJ/m^2 , 较 PC 降低了 49%。说明 LPR 和 PBS 同时添加对 PC 复合材料的燃烧有优异的抑制作用。

从表 4 中可知, PC 的峰值产烟率 (pSPR) 和 TSP 分别为 0.22 m^2/s 和 16.8 m^2 。10%LPR/PC 复合材料的 pSPR 降低至 0.10 m^2/s , 而 TSP 却有所上升达到 18.2 m^2 , 原因可能是过量 LPR 导致 PC 空洞增多, 表面粗糙度增大, 导致 TSP 增加。而 10%PBS/PC 复合材料的 pSPR 和 TSP 分别降低到 0.07 m^2/s 和 9.7 m^2 , 当 LPR 和 PBS 同时加入 PC 中, 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料的 pSPR 明显降低, 从 0.22 m^2/s 下降到 0.08 m^2/s (降低约 64%)。TSP 从 16.8 m^2 下降到 5.9 m^2 (降低约 65%)。说明 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料燃烧后得到了良好的膨胀炭层, 可以促进多孔性炭层的形成, 随着 LPR 的添加量的增加, 表面炭层和内部炭结构更完整致密, 有效抑制了复合材料的分解和燃烧, 减少了烟的释放。

表 4 PC 及 PBS-LPR/PC 复合材料的锥形量热测试数据
Table 4 Data of cone calorimeter for PC and PBS-LPR/PC composites

Sample	TTI/s	pHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	pSPR/(m ² ·s ⁻¹)	TSP/m ²	MARHE/(kW·m ⁻²)	FPI/(m ² ·s·kW ⁻¹)	CHR/wt%
PC	138	590	65.9	0.22	16.8	172	0.223	19.1
10%LPR/PC	115	218	49.2	0.10	18.2	109	0.528	21.6
2.5%PBS-7.5%LPR/PC	129	153	43.1	0.07	10.7	65	0.843	38.1
5%PBS-5%LPR/PC	107	149	40.7	0.08	8.4	67	0.718	32.8
7.5%PBS-2.5%LPR/PC	135	139	33.4	0.08	5.9	54	0.969	30.0
10%PBS/PC	114	212	51.8	0.07	9.7	93	0.538	18.4

Notes: TTI—Time to ignition; pHRR—Peak heat release rate; THR—Total heat release at 600 s; pSPR—Peak smoke production rate; TSP—Total smoke production at 600 s; MARHE—Maximum average heat release rate; FPI—Fire performance index; CHR—Char residue.

最大平均热释放速率 (MARHE) 能有效、全面地反映 PC 的放热性能, 具有独特的便利性和实用性^[25]。从表 4 中可以看出, PC 的 MARHE 为 172 kW/m²。10%LPR/PC 复合材料的 MARHE 降低到 109 kW/m², 10%PBS/PC 复合材料的 MARHE 降低到 93 kW/m², 当 LPR 和 PBS 同时加入 PC 中, 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料的 MARHE 降低最为明显, 从 172 kW/m² 下降到 54 kW/m², 下降了 69%。可见, PBS 与 LPR 在降低 PC 复合材料热释放方面具有良好的协同效应, 极大提高了材料的火安全性能。

2.3 PBS-LPR/PC 复合材料的阻燃机制分析

图 4 为 PBS-LPR/PC 锥形量热测试后残炭的数

码照片和 SEM 图像。可以看出, PC 燃烧后的残炭过于薄弱, 导致炭层破损。这样不能保护好下面未降解的聚合物, 导致 PC 持续燃烧^[26]。而单独添加 10wt%LPR, 炭层孔洞数量较多, 这将为传热传质提供通道。加入 10wt%PBS 后复合材料残炭表面的孔洞结构明显减少, 说明硼、硅元素的存在显著提高了炭层的强度, 抑制了 PC 表面的传热和传质作用^[27]。而 PBS-LPR/PC 复合材料燃烧后形成的炭层表面致密完整, 几乎观察不到孔洞结构, 并且从 SEM 图像中可以看出含 LPR 的体系的致密性和连续性明显优于不含 LPR 的体系, 说明 LPR 对炭化过程的影响作用很大。PBS-LPR/PC 复合材料不仅抑制了火焰, 而且更好地保

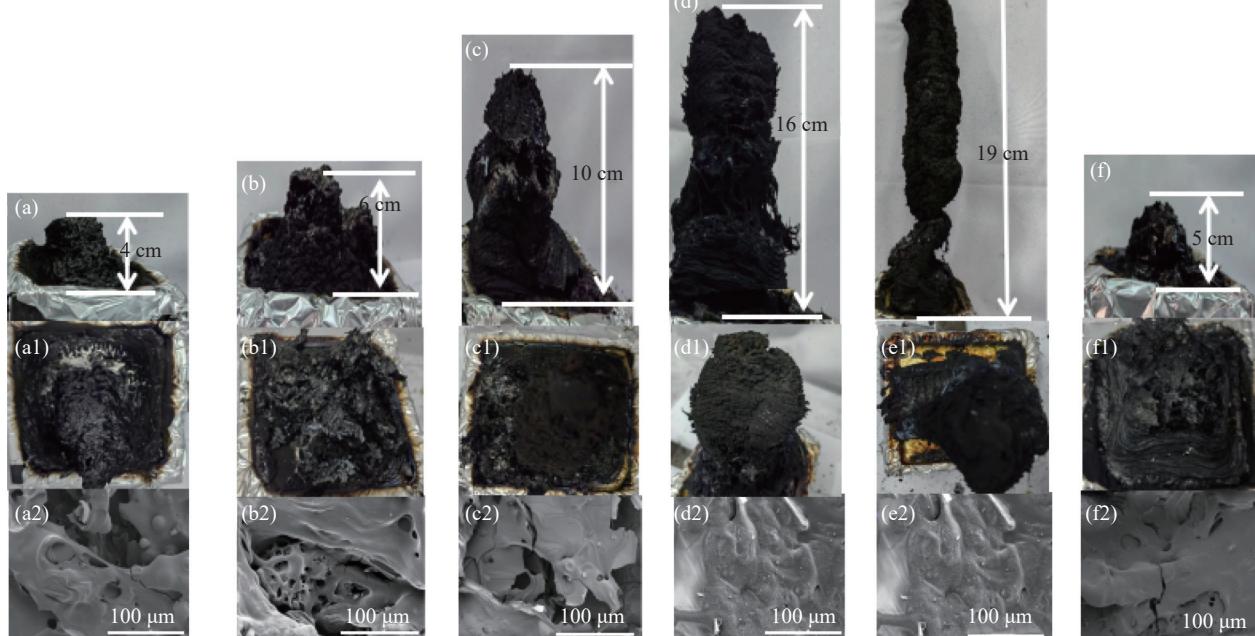


图 4 PC (a)、10%LPR/PC (b)、2.5%PBS-7.5%LPR/PC (c)、5%PBS-5%LPR/PC (d)、7.5%PBS-2.5%LPR/PC (e)、10%PBS/PC (f) 复合材料锥形量热测试后残炭的数码照片和 SEM 图像: (((a)-(f)), ((a1)-(f1))) 分别为顶部和侧面残炭外观形貌; ((a2)-(f2)) SEM 图像

Fig. 4 Digital photos and SEM images of char residues from PC (a), 10%LPR/PC (b), 2.5%PBS-7.5%LPR/PC (c), 5%PBS-5%LPR/PC (d), 7.5%PBS-2.5%LPR/PC (e), 10%PBS/PC (f) composites after the cone calorimeter: (((a)-(f)), ((a1)-(f1))) Top and side morphologies; ((a2)-(f2)) SEM image

持了样品的整体性。

图 5 为锥形量热测试后残炭的能谱图和红外光谱图。从图 5(a) 的 EDS 测试结果可以看出, PC 残炭中只有 C 和 O 元素, PBS-LPR/PC 残炭中均观察到 C、O 和 Si 3 种元素, 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 的硅含量为 16.9wt%, 这表明 PBS 参与了 PC 凝聚相成炭。同时图 5(b) 中 1770 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 的特征峰分别为碳酸酯基团的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{C}$, 与

纯 PC 相比, PBS-LPR/PC 复合材料残炭中的这两个特征峰的强度明显增加, 这种碳酸酯的重排反应导致 PC 的成炭能力有一定程度的增强^[28]。在 803 cm^{-1} 处出现了明显的苯环上的 C—H 的特征峰, 这种多环芳烃的存在有利于提高炭层的强度和热稳定性, 为 PC 基体提供更好的保护作用。 1080 cm^{-1} 和 1350 cm^{-1} 处分别为 Si—O—Si 和 B—O—Si 键的特征峰。

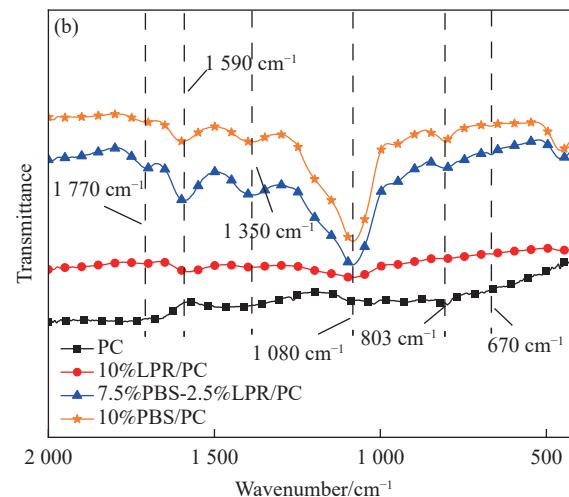
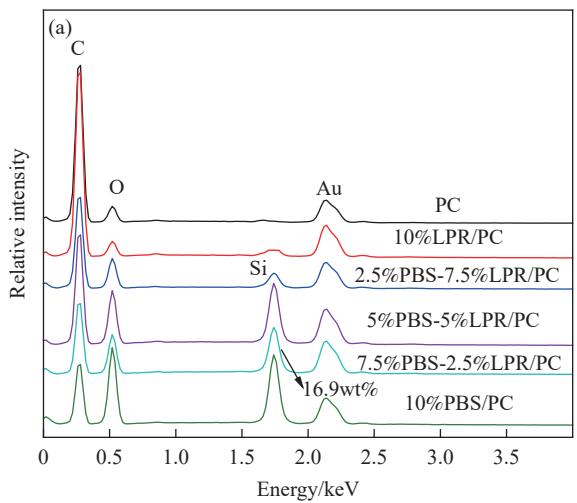


图 5 PC 及其复合材料残炭的 EDS 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 5 EDS spectra (a) and FTIR spectra (b) of the char residue for PC and its composites

图 6 显示了 PBS-LPR/PC 复合材料的熔体黏度随温度变化情况。可以看出, 在 $360\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度升高, 2.5%PBS-7.5%LPR/PC 复合材料的黏度持续下降, 这或许是在垂直燃烧测试中出现滴落的原因。而 5%PBS-5%LPR/PC 和 7.5%PBS-

2.5%LPR/PC 黏度均出现了先降后增的现象, 这进一步证实了交联网络的形成。交联密度增大, 聚合物黏度增加, 这也是形成稳定炭层的关键。

通过 Py-GC/MS 测试, 研究了 PBS 和 LPR 的加入对 PC 裂解产物的影响。将 PC、10%LPR/PC、

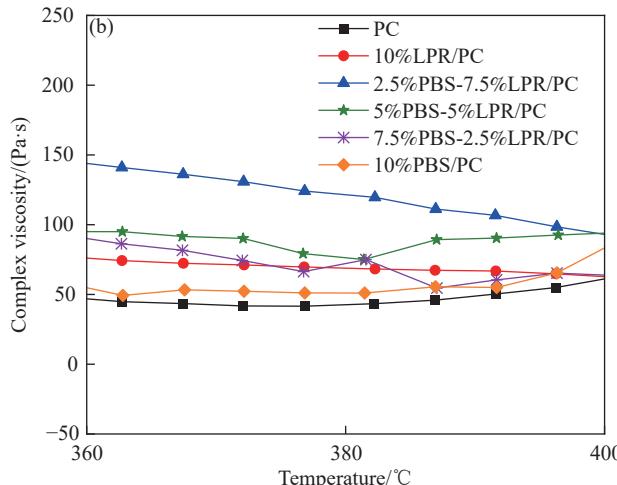
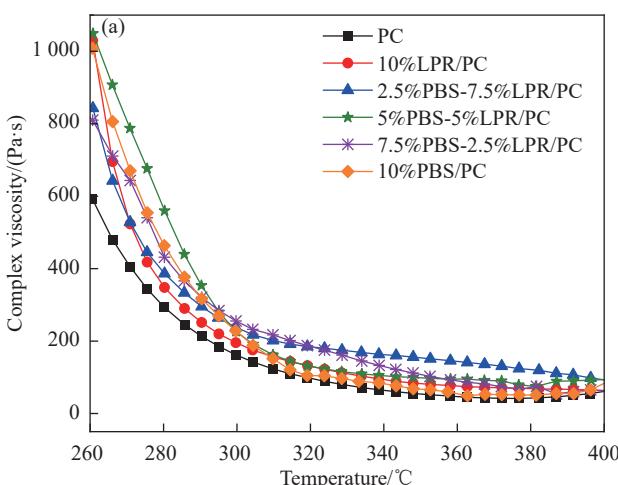


图 6 温度扫描流变法测定的 PC 及其复合材料的复合黏度曲线 (a) 和 $360\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的局部放大图 (b)

Fig. 6 Complex viscosity curves (a) and local magnification (b) at $360\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ for PC and its composites by temperature-scanning rheology

7.5%PBS-2.5%LPR/PC 和 10%PBS/PC 在 550℃ 氮气气氛下进行了裂解，并对其裂解产物进行了分析。图 7 为 PC 及其复合材料的裂解产物的 GC 图谱。PC 及其复合材料降解产物非常类似，包括苯酚、苯酚衍生物和双酚 A。表 5 列出了 PC 及其复合材料的裂解产物的结构和相对含量。7.5%PBS-2.5%LPR/PC 降解产物中释放的苯酚衍生物较少，双酚 A 含量增加，这将有利于提高残炭率^[29]。因此 PBS-LPR/PC 复合材料可以在低厚度下实现阻燃，达到降低热释放和烟释放的目的。

基于上述结果，提出了 PBS-LPR/PC 复合材料的阻燃机制，如图 8 所示。之前对 PBS/PC 体系的研究表明，PBS 热解会生成的端氢线性聚硅氧烷，并与 PC 的降解产物交联，在表面形成气凝胶状绝热结构。这种交联结构同时影响熔体性质和气体释放，使熔体强度与气体压力相互匹配，最终形成膨胀的炭层^[11]。在 PBS/PC 加入 LPR 后，LPR

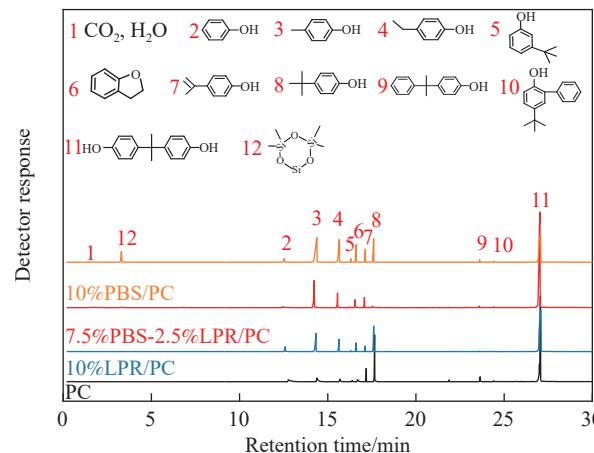


图 7 PC 及其复合材料主要降解产物的 GC 图谱

Fig. 7 GC spectrogram of PC and its composites mainly degraded products

一方面自身能够在原位成炭且成炭率较高，另一方面参与了交联成炭过程，改变了复合材料的熔体行为，促进了降解产物中双酚 A 的生成，因而

表 5 GC/MS 测定 PC 及其复合材料主要降解产物组成

Table 5 Composition of the main degradation products from PC and its composites obtained by GC/MS measurements

Number	Structure	PC/%	10%LPR/PC/%	7.5%PBS-2.5%LPR/PC/%	10%PBS/PC/%
1	CO ₂ , H ₂ O	0.7	0.6	1.04	0.5
2		5.8	3.1	1.26	2.3
3		5.6	13.6	11.6	24.6
4		2.6	5.2	4.1	6.2
5		3.6	0	2.6	0.9
7		4.1	10.7	1.3	3.7
8		17.9	2.0	0	9.3
Monophenolics					
11		56.1	61.1	72.3	31.9
6		0.5	3.2	4.8	6.3
9		2.8	0.3	0.4	0.7
10		0.1	0.2	0.2	0.4
12		0	0	0.4	5.2

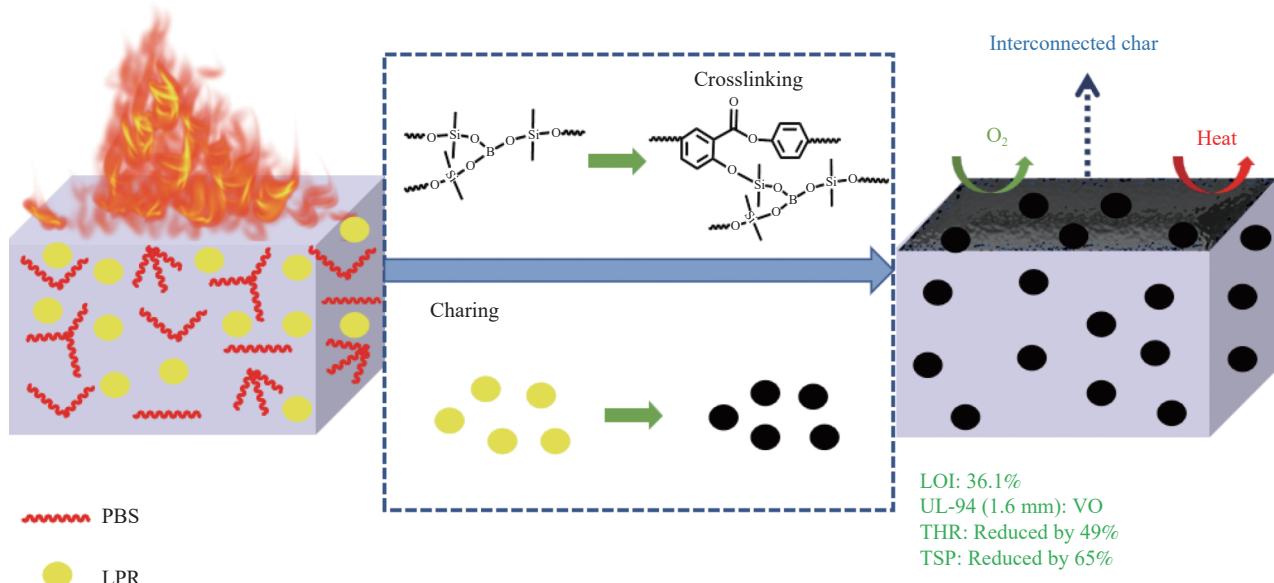


图 8 PBS-LPR/PC 复合材料的阻燃机制示意图

Fig. 8 Schematic illustration for the flame-retardant mechanism of PBS-LPR/PC composites

生成了更致密的炭层, 隔绝了火焰区和熔融区之间的气体和热量传递, 有效地保护了 PC 基体。

2.4 PC 及其复合材料的力学性能

PC 及其复合材料的缺口冲击强度如图 9 所示。PC 的缺口冲击强度为 16.8 kJ/m^2 , 10%LPR/PC 复合材料的冲击强度降低至 3.7 kJ/m^2 , 而 10%PBS/PC 复合材料的冲击强度却增加到 34.1 kJ/m^2 , 这主要是因为引入了柔性的聚硼硅氧烷链段, 所以随着 LPR 含量的减少以及 PBS 含量的增加, PBS-LPR/PC 缺口冲击强度逐渐升高, 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料达到了最大的 38.3 kJ/m^2 , 是 PC 的 2.3 倍, 并且比 10%PBS/PC 样品还高, 适当比例的 PBS 和 LPR 具有一定的协同增韧效果。

为了进一步研究 PBS-LPR/PC 力学性能提升的原因, 采用 SEM 观察了 PC 和 PBS-LPR/PC 复合材料的淬断面形貌, 如图 10 所示。从图 10(b) 可以看到, LPR 在 LPR/PC 复合材料中形成海岛结构的微相分离; 而在 PC/PBS 体系 (图 10(f)) 中, 无明显相分离结构出现, PBS 与 PC 基体表现出良好的相容性。有趣的是, 加入 PBS 的样品出现了一定的微发泡行为, 并且材料制备前后密度几乎不变。这可能是在复合材料加工成型过程中, PBS 有轻微的热分解, 使复合材料在熔融或半熔融状态下出现微发泡行为。当 PBS 含量达到 5wt% 时 (图 10(d)), 复合材料表现出类似海岛结构微孔分布, PBS 含量继续升高至 7.5wt% 时, 形貌图中出现了海岛和双连续结构混合的微孔分布; 当 PBS

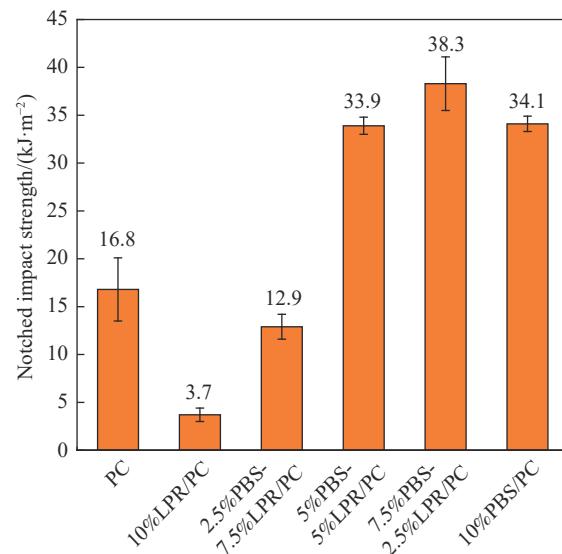


图 9 PC 和 PBS-LPR/PC 复合材料的缺口冲击强度

Fig. 9 Notched impact strength of PC and PBS-LPR/PC composites

含量为 10wt% 时, 形貌图中又呈现出类似海岛结构的微孔分布, 但与 5%PBS-5%LPR/PC 样品相比, 孔尺寸更大。这种形貌和孔尺寸的变化是样品冲击强度提高的主要原因。

3 结论

本文合成了一种聚硼硅氧烷 (PBS) 阻燃剂, 将其与硼酚醛树脂 (LPR) 复配用于制备薄壁阻燃聚碳酸酯 (PC)。探究了 PBS 与 LPR 复配对阻燃性能和力学性能的影响。主要结论如下:

(1) PBS 与 LPR 复配具有协同阻燃作用,

1.6 mm 厚的 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 样品可以通过 UL-94 V-0 等级, 极限氧指数 (LOI) 达 36.1%。

(2) PBS 和 LPR 在降低 PC 热释放和烟释放方面也表现出显著的协同效应, 与 PC 相比, 效果最好的样品 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 的峰值放热率 (pHRR) 和峰值产烟率 (pSPR) 分别降低了 76% 和 64%, 总热释放 (THR) 和总烟生成 (TSP) 分别降低

了 49% 和 65%。最大平均热释放速率 (MARHE) 下降了 69%, 均优于单独加入 PBS 或 LPR 的样品。PBS 和 PC 的交联成炭以及 LPR 的原位成炭是阻燃性能提高的主要原因。

(3) 7.5%PBS-2.5%LPR/PC 复合材料的缺口冲击强度是 PC 的 2.3 倍, 材料表现出高韧的特性, 微孔结构是其具有更高缺口冲击强度的主要原因。

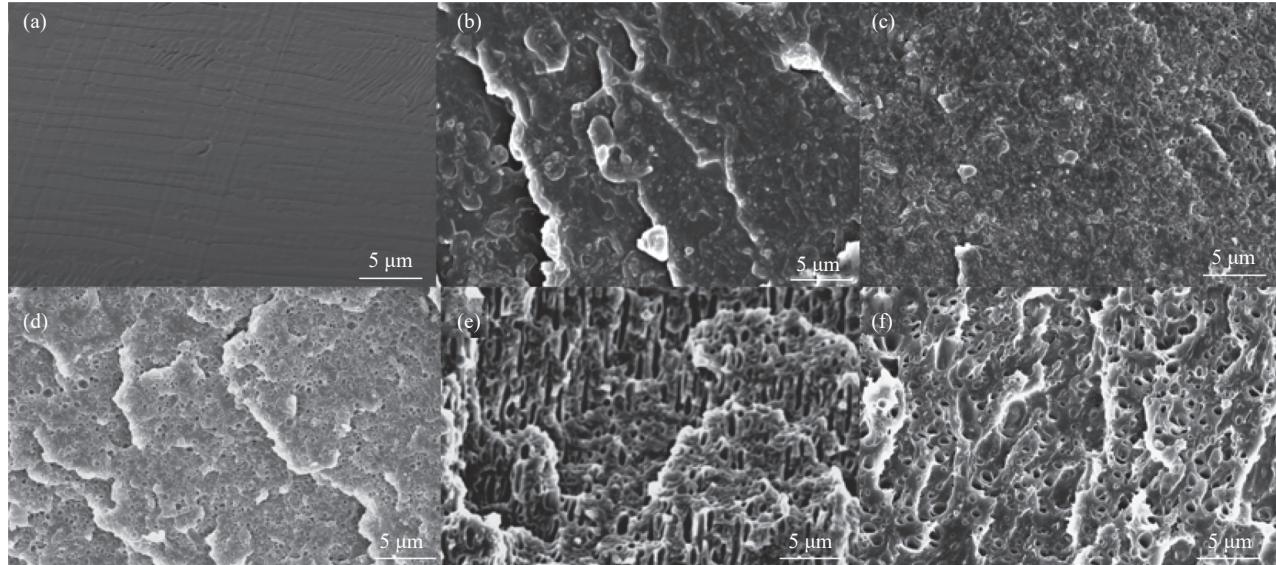


图 10 PC (a)、10%LPR/PC (b)、2.5%PBS-7.5%LPR/PC (c)、5%PBS-5%LPR/PC (d)、7.5%PBS-2.5%LPR/PC (e)、10%PBS/PC (f) 的缺口冲击淬断面的 SEM 图像

Fig. 10 SEM images of notched impact cross section of PC (a), 10%LPR/PC (b), 2.5%PBS-7.5%LPR/PC (c), 5%PBS-5%LPR/PC (d), 7.5%PBS-2.5%LPR/PC (e), 10%PBS/PC (f)

参考文献:

- [1] 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.
- [2] YU R H, LIU J, GAO D D, et al. Striking effect of nanosized carbon black modified by grafting sodium sulfonate on improving the flame retardancy of polycarbonate[J]. *Composites Communications*, 2020, 20: 100359.
- [3] LIU S M, YANG Y, JIANG Z J. Synergistic flame retardant effect of poly(ethersulfones) and polysiloxane on polycarbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(6): 4502-4511.
- [4] DING Z, WANG S, GE J, et al. Flame-retardant epoxy resin: Synergistic effect between aluminum diethylphosphinate and piperazine pyrophosphate[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2024, 33(2):119-129.
- [5] NI P, FANG Y, QIAN L, et al. Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 135: 45815-45822.
- [6] WANG S, YANG X, LI Z, et al. Novel eco-friendly maleopimaric acid based polysiloxane flame retardant and application in rigid polyurethane foam[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 198: 108272.
- [7] 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.
- [8] 刘春雷, 刘颖, 吴大鸣. 无卤阻燃聚碳酸酯薄壁材料 [J]. 塑料, 2010, 39(6): 63-65.
- [9] LIU Chunlei, LIU Ying, WU Daming. Halogen-free flame retardant polycarbonate thin-walled material[J]. Plastic, 2010, 39(6): 63-65(in Chinese).
- [10] HUANG H, SHI Y, LYU G, et al. Flame resistance and aging mechanism of flame retardant polycarbonate sheet containing linear phenolic resin charring agent[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 122: 139-145.
- [11] 岑茵, 吴俊, 王培涛, 等. 薄壁阻燃聚碳酸酯的研究 [J]. 塑料工

- 业, 2018, 46(4): 142-146.
- CEN Yin, WU Jun, WANG Peitao, et al. The study of thin wall flame retardant polycarbonate [J]. Plastic Industry, 2018, 46(4): 142-146(in Chinese).
- [11] ZHU Y, YU R H, WANG S D, et al. Unexpected core-shell char from polycarbonate/polyborosiloxane composites and its application in improving flame retardancy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136742.
- [12] WAN Y, YU S, JIANG S, et al. Microscopic pyrolysis mechanism on the octyphenylsiloxane flame retarded polycarbonate by reactive molecular dynamics [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 158: 105274.
- [13] TANG T, CHEN X, CHEN H, et al. Catalyzing carbonization of polypropylene itself by supported nickel catalyst during combustion of polypropylene/clay nanocomposite for improving fire retardancy [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(11): 2799-2802.
- [14] TANG T, CHEN X, MENG X, et al. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes by catalytic combustion of polypropylene [J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 117(10): 1541-1544.
- [15] 王旭, 梁西良. 耐高温酚醛树脂研究进展 [J]. 化学与粘合, 2022, 44(2): 162-164.
- WANG Xu, LIANG Xiliang. The research progress of high temperature-resistant phenolic resin [J]. Chemistry and Adhesion, 2022, 44(2): 162-164(in Chinese).
- [16] ASTM International. Test method for measuring the comparative burning characteristics of solid plastics in a vertical position: ASTM D3801—20 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2020.
- [17] ASTM International. Standard test method for measuring the minimum oxygen concentration to support candle-like combustion of plastics (oxygen index): ASTM D2863—09 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2009.
- [18] International Organization for Standardization. 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 [S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2015.
- [19] 王许云, 张军, 张峰, 等. 应用锥形量热法评价聚合物复合材料热释放速率 [J]. 复合材料学报, 2004(3): 162-166.
- WANG Xuyun, ZHANG Jun, ZHANG Feng, et al. The use of cone-shaped heat method evaluation polymer composite material thermal release rate [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2004(3): 162-166(in Chinese).
- [20] 中国国家标准化管理委员会. 塑料悬臂梁冲击强度的测定试验方案: GB/T 1843—2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Plastic—Determination of izod impact strength: GB/T 1843—2008 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [21] ZHANG L, ZHANG Y, WANG L, et al. Phenolic resin modified by boron-silicon with high char yield [J]. *Polymer Testing*, 2019, 73: 208-213.
- [22] 李文洋. 硼酚醛树脂基复合材料用胶黏剂制备及性能研究 [D]. 济南: 山东建筑大学, 2023.
- LI Wenyang. Bonoline-based resin base composite materials are prepared and performance research for adhesives [D]. Jinan: Shandong University of Architecture, 2023(in Chinese).
- [23] YANG R, CHEN L, ZHANG W Q, et al. In situ reinforced and flame-retarded polycarbonate by a novel phosphorus-containing thermotropic liquid crystalline copolyester [J]. *Polymer*, 2011, 52(18): 4150-4157.
- [24] 高纳川, 高雪雨, 闫莉, 等. 多功能阻燃增韧剂对聚碳酸酯阻燃和力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(5): 2395-2403.
- GAO Nachuan, GAO Xueyu, YAN Li, et al. Effect of multi-functional flame retardant toughenerson the flame retardant and mechanical properties of polycarbonates [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2395-2403(in Chinese).
- [25] CHEN D, ZHANG Y, HE J, et al. Making polycarbonate flame retardant: Flame retardant selection and calorimetric analyses [J]. *Polymer Testing*, 2023, 117: 107876.
- [26] 何吉来, 金小涵, 宁淑慧, 等. 氮硫硅协同阻燃剂的合成及在聚碳酸酯中的应用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(7): 87-94.
- HE Jilai, JIN Xiaohan, NING Shuhui, et al. The synthesis of nitrogen-sulfur-silicon synergistic flame retardant and the application in polycarbonate [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(7): 87-94(in Chinese).
- [27] JANG B N, WILKIE C A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 86(3): 419-430.
- [28] YANG S, LYU G, LIU Y, et al. Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(12): 2795-2800.
- [29] CHEN W, LIU P, CHENG Y, et al. Flame retardancy mechanisms of melamine cyanurate in combination with aluminum diethylphosphinate in epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(12): 47223.