http://pmse.scu.edu.cn

双酰亚胺苯磺酸二钠同步提升透明聚碳酸酯的阻燃性与延展性

黄惠玲, 黄怡雯, 宋小青, 桂 权, 罗钟琳, 王标兵
(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 聚碳酸酯(PC)作为一种高性能工程塑料,其阻燃性能有限,且存在熔滴问题,限制了它在高端领域的应用。文中以 3,3′,4,4′-二苯甲酮四酸二酐和对氨基苯磺酸钠为原料,经酰亚胺化反应合成了双酰亚胺苯磺酸二钠(BTAS-Na),采用熔融共混法在双辊密炼机上制备了 PC/BTAS-Na 复合材料。当添加质量分数 0.4% 的 BTAS-Na 时,PC/0.4%BTAS-Na 复合材料达到 UL-94 V-0 阻燃级别,极限氧指数为 32.3%,其热释放速率峰值(PHRR)和烟释放速率峰值(PSPR)较纯 PC 分别降低了 11.8% 和 13.8%。与此同时,PC/0.4%BTAS-Na 复合材料仍可保持 66.9% 的透光率,断裂伸长率和冲击强度相较于纯 PC 分别提升了 53.0% 和 6.0%。该工作为开发兼具高阻燃性能、良好光学透明性与优异延展性的多功能 PC 材料提供了创新性策略。

关键词: 聚碳酸酯;双酰亚胺苯磺酸钠;阻燃;透明性;力学性能
中图分类号: TQ323.4^{+}1 **文献识别码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)06-0001-15

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)由于其出色的力学性能、高透明度及良好的热稳定性,广泛应用于建筑、电子工业、航空航天等众多领域[1~3]。PC 材料自身具有一定的自熄特性,其垂直燃烧测试等级为 UL-94 V-2 级,极限氧指数(LOI)为 24%~26%。然而,在燃烧过程中,PC 材料会出现明显的熔融滴落现象,同时还会释放大量的热及有毒气体,这给人员安全带来了极大的风险[4]。因此,为满足部分工程应用领域对更高阻燃性能的需求,开发兼具优异阻燃性能、高透明性与良好力学性能的 PC 复合材料,已成为行业亟待解决的核心问题之一。

传统的 PC 阻燃改性策略主要有物理改性和化学改性两类。物理改性通过熔融共混工艺将阻燃剂分散到 PC 基体中,具有工艺简便、成本低廉及易于工业化生产等优势,但因阻燃剂与基体相容性不佳,会导致材料透明度和力学性能下降;化学改性是通过共聚反应在 PC 分子链上引入阻燃单元,可实现良好的相容性,但通常面临工艺复杂、功能单体成本高以及干扰 PC 原有分子结构从而影响其本征热学和力学性能等挑战。尽管卤系阻燃剂阻燃效率高,但其在燃烧过程中会释放有毒物质,对人类健康和环境构成潜在威胁,现已逐步被限制使用[5, 6]。在这一背景下,近年来无卤阻燃体系因环境友好特性得以快速发展,如硼系[7,8]、硅系[9,10]、磷系[11,12]、磺酸盐系[13~15]和多组分协同阻燃剂[16]等。其中,磺酸盐阻燃剂具有添加量少、阻燃效率高以及能很好地保持 PC 透明度等特性,在 PC 无卤阻燃领域展现出了独特优势。这类阻燃剂不仅能催化 PC 基体表面形成致密的炭层,还可以释放自由基捕获剂以中断链式反应,从而显著提升材料的阻燃性能[17]。研究人员发现,金属磺酸盐可以增加炭渣,降低聚合物的热释放速率,目前 PC 商用的磺酸盐阻燃剂三氯苯磺酸钠(STB)、苯磺酰基苯磺酸钾(KSS)和全氟丁基磺酸钾(PPFBS)等,其阻燃效率极高,一般只需添加 0.05%~0.1%,即可使 PC 复合材料的 LOI 提升至 30% 以上,且对 PC 基体本身的透明度、冲击强度和拉伸强度等

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0084
收稿日期: 2025-06-17
基金项目: 江苏省研究生科研与实践创新计划项目
通讯联系人: 王标兵, 主要从事高性能和功能化高分子材料研究, E-mail: biaobing@cczu.edu.cn

性能影响较小。Tang 等[18]的研究表明,只需添加 0.02%的三甲基硅基苯磺酸钾(KTSS),即可赋予 PC 基复合材料 UL-94 V-0 阻燃级别和高达 34.4%的 LOI 值,同时很好地保留 PC 原有的优异物理性能。Zhu 等[19]设计并合成了一种名为 1,3,5-三(苯基-4-磺酸钠)金刚烷的阻燃剂(AS_4),当添加 0.08%的 AS_4 时,PC 复合材料即可通过 UL-94 V-0 测试且 LOI 值达到 32.3%。Zhang 等[20]的研究发现,仅需添加 0.01%的 1,3-苯二磺酸二钾盐(KSP),可使不同厚度(3.2 mm,1.6 mm 和 1.1 mm)的 PC/KSP 复合材料达到 UL-94 V-0 级,LOI 值从纯 PC 的 24.8%提升至 32.5%,展现出卓越的阻燃效果。但在大多数情况下,随着磺酸盐阻燃剂用量的增加,PC 复合材料的透明度和力学性能往往出现明显下降,因此,在提高阻燃性能的同时,如何有效保持 PC 的透明度与优良力学性能,仍是当前需迫切解决的关键技术难题。

本文以 3,3′,4,4′-二苯甲酮四酸二酐和对氨基苯磺酸钠为原料,经酰亚胺化反应合成了一种含氮、硫阻燃元素及金属钠的新型阻燃剂 BTAS-Na,该分子结构兼具高热稳定性的酰亚胺结构以及具有催化成炭活性的苯磺酸基团和金属钠离子。采用熔融共混工艺将 BTAS-Na 引入 PC 基体中,制备了不同质量分数的 PC/BTAS-Na 复合材料。仅添加 0.4%的 BTAS-Na 即可使复合材料达到 V-0 阻燃等级,同时保持 66.9%的可见光透过率,且断裂伸长率和冲击强度分别提升了 53.0%和 6.0%。通过一系列测试分析,系统研究了阻燃剂含量对复合材料热稳定性、阻燃性、热分解行为、透明性和力学性能的影响。本文不仅实现了高阻燃性与良好透明性的协同,而且显著提升了材料的韧性和强度,有效克服了传统添加型阻燃剂导致力学性能下降的难题,为无卤高性能阻燃聚碳酸酯在工业领域的实际应用提供了可行性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3,3′,4,4′-二苯甲酮四酸二酐(BTDA,纯度 96%)、对氨基苯磺酸钠(p-ASA,纯度 97%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚碳酸酯:1300-03,韩国 LG 公司。

1.2 阻燃剂 BTAS-Na 的合成

阻燃剂 BTAS-Na 的合成路线如 Fig.1 所示。在氮气条件下,将对氨基苯磺酸钠(3.46 g, 0.02 mol)与 N,N-二甲基甲酰胺(70 mL)加入装配有磁力搅拌、回流冷凝管及恒压滴液漏斗的 200 mL 三颈圆底烧瓶中,搅拌完全溶解后,通过恒压滴液漏斗于室温以 0.5 mL/min 的速率缓慢滴加 70 mL 含有 3,3′,4,4′-二苯甲酮四酸二酐(3.22 g, 0.01 mol)的 DMF 溶液。滴加完毕后维持室温继续搅拌反应 3 h,随后升温至 120 ℃,冷凝回流 12 h,在反应过程中体系逐渐有黄色沉淀生成,反应结束后自然冷却,采用布氏漏斗减压抽滤。所得固体置于真空干燥箱中 120 ℃干燥 24 h 以上,得到黄色粉末 2.96 g,命名为 BTAS-Na,产率 82.3%。

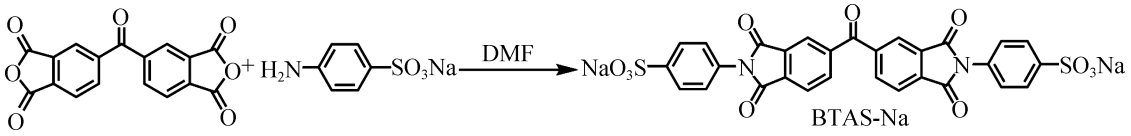


Fig. 1 Synthetic route of BTAS-Na

1.3 阻燃聚碳酸酯的制备

PC 和 BTAS-Na 在密炼前,置于真空烘箱中,120 ℃干燥 10 h 以上。所有 PC/BTAS-Na 复合材料均在双辊密炼机(US-70C)中制备,转速为 60 r/min,温度为 245 ℃,共混 5 min,熔融共混得到的 PC/BTAS-Na 共混物在平板硫化机(ZHY-W)中进行热压成型,温度为 260 ℃,制备测试样条。在本文中,样品编号格式为“PC/x%BTAS-Na”,其中“PC”代表聚碳酸酯,“BTAS-Na”为本文中使用的阻燃剂,“x%”表示 BTAS-Na 在复合材料中的质量分数。

1.4 测试与表征

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析:取适量溴化钾与固体粉末研磨并压片,使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,PE Spectrum Ⅱ型,美国珀金埃尔默股份有限

公司)测试。在 450~4000 cm^{-1} 的波长范围内对样品进行 32 次扫描。

1.4.2 核磁共振波谱分析:将 8 mg 样品溶解于 DMSO-d6 溶剂中,使用核磁共振波谱仪(NMR,Bruker Avance NEO 400 MHz 型,德国布鲁克公司)分析。

1.4.3 热重分析:称取 10 mg 样品置于小坩埚中,使用热重分析仪器(TGA,TGA 4000 型,美国珀金埃尔默股份有限公司)在氮气或氧气氛围中,以 10 ℃/min 的速率升温,温度范围为 30~800 ℃。

1.4.4 X 射线光电子能谱分析:取适量样品制成薄片,置于超高真空分析室中(气压<10^{-7} Pa),采用单色化 Al Kα 光源($h\nu$ = 1486.6 eV)对样品进行检测,并对其元素组成进行分析。测试仪器为 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250XI 型,美国 Thermo Fischer Scientific 公司)。

1.4.5 X 射线衍射分析:将试样置于 Cu Kα 辐射源下,采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX2500 型,日本理学株式会社)测试。电压为 40 kV,电流为 150 mA,2θ 范围为 5°~50°,扫描速率为 3(°)/s,对所得结果进行分析,以确定其晶型结构。

1.4.6 透过率测试:采用紫外分光光度计(SHIMADZU 型,日本岛津公司)对 0.3 mm 厚度的薄膜样品进行测试。测试波长范围为 200~800 nm。

1.4.7 差示扫描量热分析:使用差示扫描量热仪(DSC,Perkin Elmer DSC 4000 型,美国铂金埃尔默股份有限公司)测试 PC 及其复合材料的玻璃化转变温度。在氮气氛围中,将 10 mg 样品以 100 ℃/min 的速率加热至 260 ℃,保持 4 min,随后以 100 ℃/min 的速率冷却至 30 ℃,保持 2 min,最后以 10 ℃/min 的速率再次加热至 260 ℃。

1.4.8 垂直燃烧测试:将样品裁成尺寸为 130 mm×13 mm×3 mm 的样条,根据国标 GB/T 2048—2008 采用垂直燃烧测试仪(UL-94,CZF-3 型,南京江宁分析测试有限公司)测试。

1.4.9 极限氧指数测定:将样品裁成尺寸为 130 mm×6.5 mm×3 mm 的样条,根据国标 GB/T 2046.1—2008 采用氧指数测试仪(LOI,HC-2 型,南京江宁分析测试有限公司)测试。

1.4.10 锥形量热测试:使用锥形量热仪(CCT,FTT-0242 型,英国 Fire Testing Technology 公司)测试。热辐射强度为 35 kW/m^2,样品尺寸为 100 mm×100 mm×3 mm。

1.4.11 热重-红外联用:使用 TGA 4000 热重分析仪和 Spectrum Ⅱ FT-IR 分光光度计组成的系统测试样品。样品质量为(10.0±0.5)mg,气体环境为氮气,气流速率为 20 mL/min,温度范围为 30~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.4.12 扫描电子显微镜:采用扫描电子显微镜(SEM,SUPRA55 型,德国 Zeiss 公司)对样品进行表征。取燃烧后样品的代表性残炭,用洗耳球吹净表面颗粒,黏于导电胶带并固定至样品台,喷金处理,在 5 kV 加速电压下观察其微观形貌。

1.4.13 拉曼分析:采用激光共聚焦显微拉曼光谱仪(LRs,DXR2xi 型,美国 Thermo Fischer Scientific 公司)对锥形量热测试后所得残炭结构进行表征分析。

1.4.14 力学性能测试:利用万能力学试验机(WDT-30 型,深圳凯强利试验仪器有限公司)对样品进行拉伸性能测试,测试依据国标 GB/T 1040.1—2006 执行,拉伸速率设定为 5 mm/min,样条规格为 20 mm×5 mm×2 mm。按照国标 GB/T 1843—2008,采用悬臂梁冲击试验机(XBL-22 型,深圳凯强利试验仪器有限公司)测试样品的悬臂梁缺口冲击强度,其中缺口冲击样条的宽度与厚度分别为 9.80 mm 和 4.00 mm。所有力学性能测试均重复进行 5 次,最终结果取平均值以确保数据可靠。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂 BTAS-Na 的结构表征

原料 BTDA、p-ASA 和目标产物 BTDA 的 FT-IR 谱图如 Fig.2(a)所示。在 BTDA 的红外谱图中,1856 cm^{-1},1781 cm^{-1} 和 1343 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 C═O 的非对称伸缩振动、对称伸缩振动及 C—O 伸缩振动。p-ASA 谱图中,2951~3075 cm^{-1} 为 —NH_2 的特征峰。在 BTAS-Na 的 FT-IR 谱图中,1190 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 为 S═O 的伸缩振动峰,在 1390 cm^{-1} 处出现了酰亚胺环上 C—N 的伸缩振动峰,同时,BTDA 结构的 C—O 和 p-ASA 结构中的 —NH_2 特征峰消失,初步表明 BTAS-Na 成功合成。进一步采用 ^{1}H-NMR 对 BTAS-Na 的化学结构进行

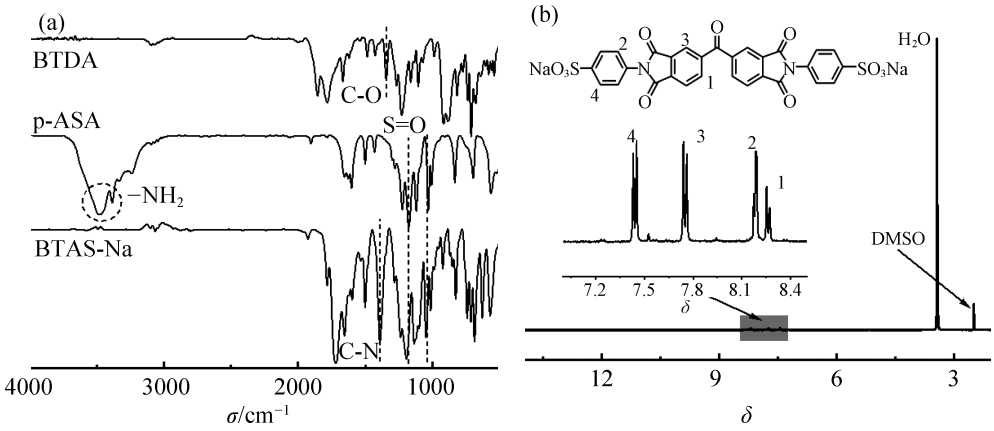


Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) ^{1}H-NMR spectrum of BTAS-Na

验证,其谱图如 Fig.2(b)所示。BTAS-Na 的^{1}H-NMR 谱图显示,靠近磺酸基团一侧的苯环上的质子化学位移分别为 δ7.4 和 δ8.2;位于羰基和酸酐结构之间的苯环上的质子化学位移为 δ8.3 和 δ7.7,进一步证实 BTAS-Na 成功合成。

通过 XPS 对 BTAS-Na 进行元素组成及化学结构表征(Fig.3),XPS 谱图和元素含量分别如 Fig.3 和 Tab.1 所示。由于磺酸钠盐作为亲水性基团易于富集在样品表面,而碳骨架部分的苯环倾向于被包埋在体相中,导致在 XPS 的分析深度内,S 和 Na 的信号被增强,而 C 的信号被减弱,因此,S 和 Na 元素的含量明显高于理论含量而 C 元素含量偏低(Tab.1)。总谱图(Fig.3(a))显示,结合能 531.2 eV,399.9 eV,284.7 eV,167.4 eV 和 1107.1 eV 特征峰分别对应 O 1s,N 1s,C 1s,S 2p 和 Na 1s 轨道,其中 498.1 eV 附近的特征信号归属于 Na 的俄歇电子峰;

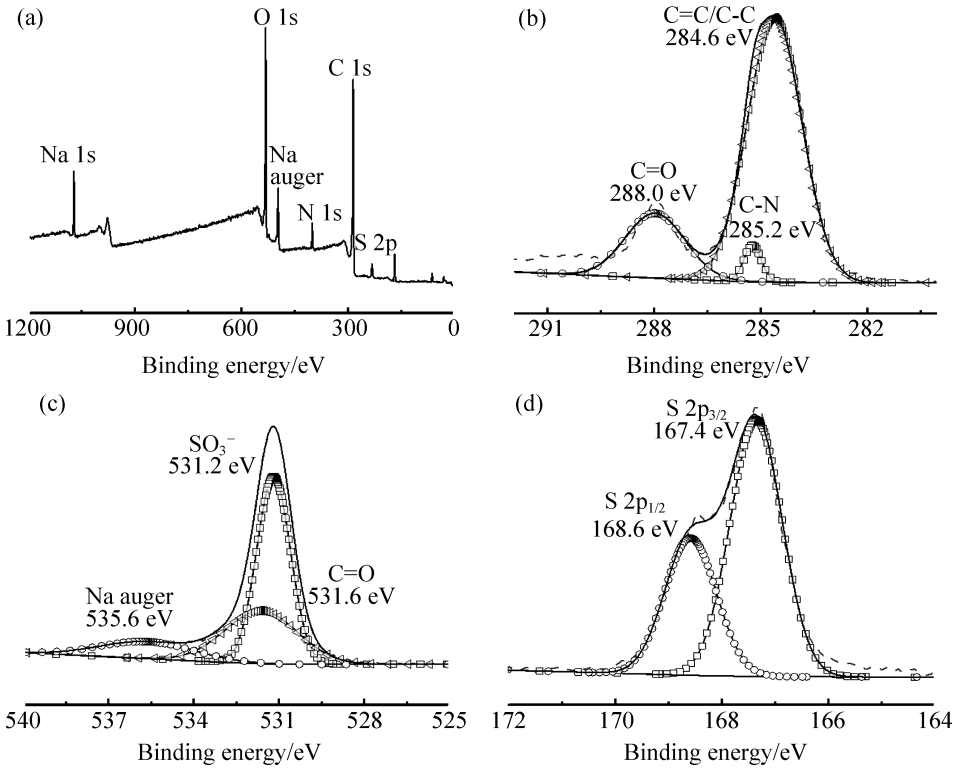


Fig. 3 (a) XPS full spectrum, (b) C 1s spectra, (c) O 1s spectra and (d) S 2p spectra of BTAS-Na

在 C 1s 谱图中(Fig.3(b))可以发现,284.6 eV,285.2 eV 和 288.0 eV 处的特征峰分别归属于 C—C 单键,C—N 单键 C═O 双键;O 1s 谱图(Fig.3(c))可分峰为 531.2 eV(磺酸基团中 S═O / S—O 键),531.6 eV(羰基中 C═O 键)及 535.6 eV(钠元素俄歇电子峰)3 个组分[21];S 2p 谱(Fig.3(d))显示出典型自旋轨道分裂双峰(S $2p_{3/2}$:167.4 eV,S $2p_{1/2}$:168.6 eV)。上述 XPS 分析结果证实,材料中成功保留了 C—C / C—N , S—O / S═O 及 C═O 等特征结构,结合钠元素的特征峰位,可确认目标产物 BTAS-Na 合成成功。

Tab. 1　Elemental content of BTAS-Na XPS

Sample	C/%	N/%	Na/%	O/%	S/%
BTAS-Na	62.25	4.58	4.23	24.21	4.73
Theoretical value	51.48	4.14	6.80	26.02	9.48

2.2　阻燃剂 BTAS-Na 的热稳定性

Fig.4 给出了 BTAS-Na 在氮气氛围中的 TGA 和 DTG 曲线。BTAS-Na 的初始分解温度($T_{5\%}$)为 510 ℃,远高于 PC 典型的加工温度范围,满足 PC 的熔融加工要求。DTG 曲线显示单一失重阶段,其最大分解速率温度(T_{max})为 538 ℃,在此阶段,质量损失主要归因于磺酸基团的裂解以及芳香骨架的断裂。值得注意的是,BTAS-Na 在 800 ℃时的残碳率高达 48.6%,表明 BTAS-Na 在高温具有卓越的成炭性能。

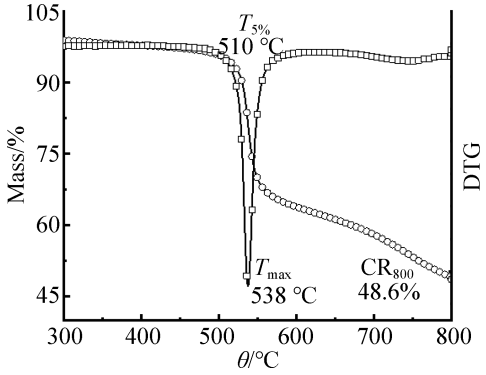


Fig. 4　TGA and DTG curves of BTAS-Na

2.3　PC 及 PC/BTAS-Na 复合材料的透明性和热稳定性

透明性作为 PC 材料的核心特性之一,在 PC 的改性开发中备受关注。制备了 0.3 mm 厚度的纯 PC 和 PC/BTAS-Na 薄膜,通过紫外分光光度计在 200~800 nm 的可见光范围内分析其透光特性。由 Fig.5(a)的数码照片可以看出,加入 BTAS-Na 后,相较于纯 PC 薄膜,PC/BTAS-Na 复合薄膜仍保持良好的视觉透明性,能够清晰地观察到底层的校徽图案。如 Fig.5(b)所示,纯 PC 薄膜在 800 nm 处的透过率为 89.3%,PC/0.4% BTAS-Na 复合薄膜的透过率为 66.9%,表明 PC/BTAS-Na 复合材料具有一定的光学透明度。

XRD 图谱(Fig.6(a))显示,纯 PC 及其 PC/BTAS-Na 复合材料均呈现出典型的非晶态衍射,在 $2\theta=5°\sim80°$范围内仅出现宽的弥散衍射峰,未观察到归属于晶体结构的尖锐布拉格衍射峰。由 BTAS-Na 的 XRD 谱图可知,在 $2\theta=5°\sim80°$范围内出现了

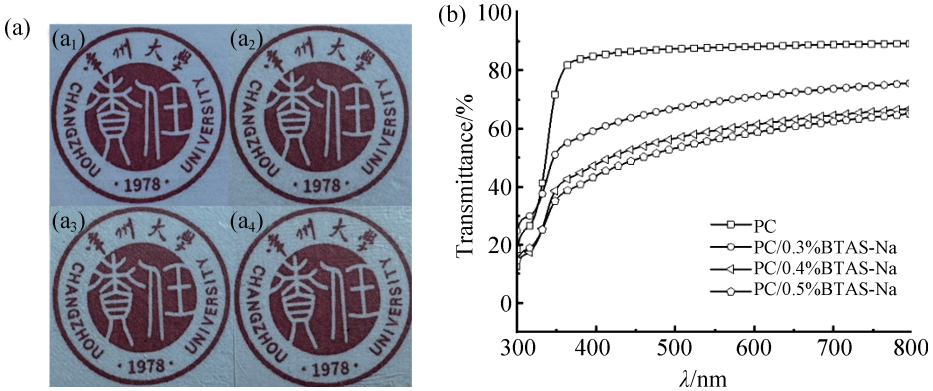


Fig. 5　(a) Digital photos of (a_1) PC, (a_2) PC/0.3% FAS-Na, (a_3) PC/0.4% BTAS-Na and (a_4) PC/0.5% BTAS-Na; (b) transmittance curves of PC and PC/BTAS-Na composites (0.3 mm)

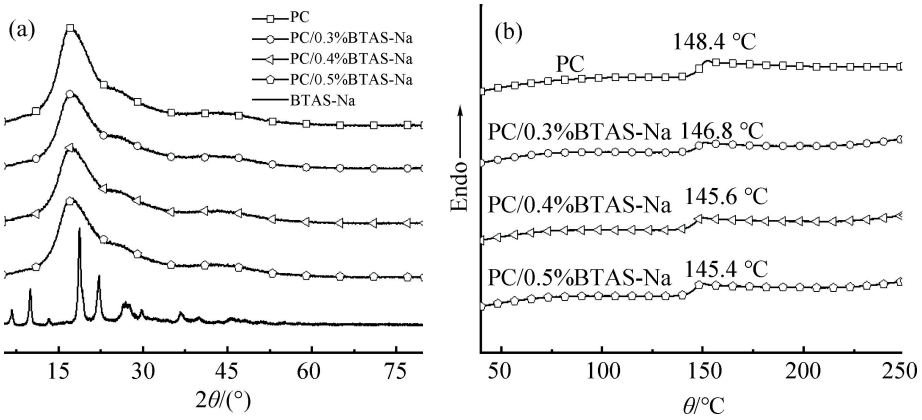


Fig. 6 (a) XRD patterns and (b) DSC curves of PC, BTAS-Na and PC/BTAS-Na composites

许多尖锐的特征峰,表明 BTAS-Na 具有晶体结构。值得注意的是,PC 基体中加入 BTAS-Na 后,PC/BTAS-Na 复合材料的衍射峰位置、半峰宽及强度与纯 PC 高度吻合,这表明 BTAS-Na 的加入既未诱导 PC 分子链发生有序排列,也未形成新的结晶相。PC 及 PC/BTAS-Na 复合材料的 DSC 曲线(Fig.6(b))显示,纯 PC 的玻璃化转变温度(T_g)为 148.4 ℃,随着 BTAS-Na 添加量增加,PC/BTAS-Na 复合材料的 T_g 呈下降趋势,这表明添加阻燃剂后,PC 复合材料的链段运动变得更加容易。

借助 TGA 测试,分析了 PC 及 PC/BTAS-Na 复合材料的热分解行为和成炭特性,结果见 Fig.7 和 Tab.2。在氮气氛围中,纯 PC 及其复合材料均呈现单一的热分解阶段。纯 PC 的 $T_{5\%}$ 和最大分解速率温度分别为 507 ℃和 547 ℃;PC/0.4% BTAS-Na 的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 分别降至 481 ℃和为 522 ℃。当温度达到

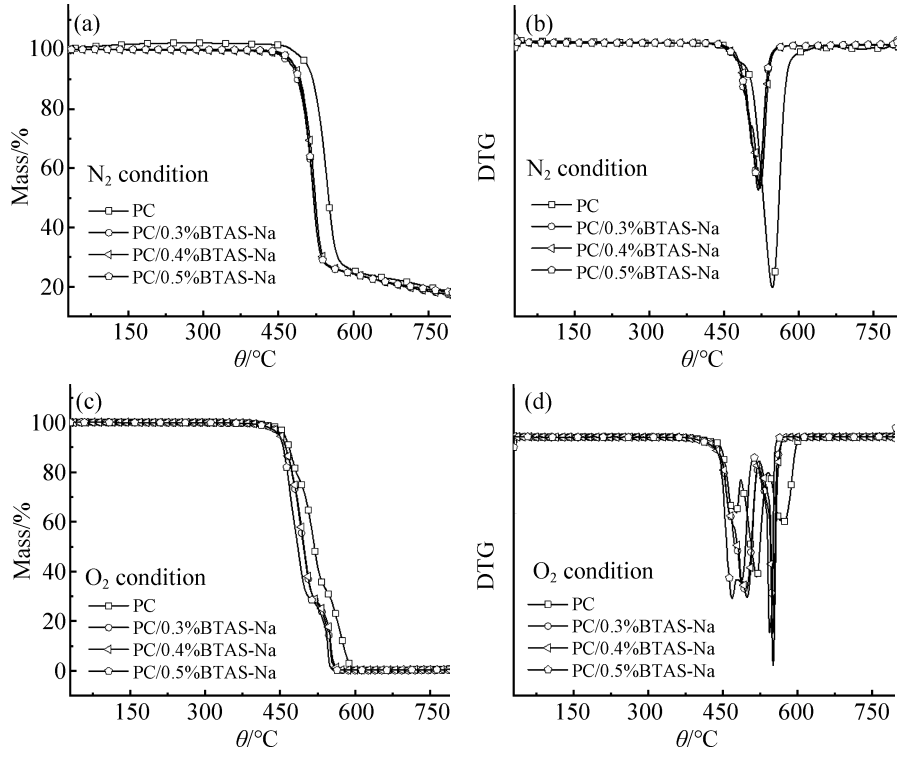


Fig. 7 (a) TGA and (b) DTG curves of PC and PC/BTAS-Na composites in N_2; (c) TGA and (d) DTG curves of PC and PC/BTAS-Na composites in O_2

Tab. 2　Thermogravimetric results for PC and its PC/BTAS-Na composite materials

Sample	In nitrogen				In oxygen				
	$T_{5\%}$ /℃	T_{max} /℃	R_{max} /(%·min^{-1})	CR_{800} /%	$T_{5\%}$ /℃	T_{max1} /℃	T_{max2} /℃	T_{max3} /℃	CR_{800} /%
PC	507	547	33.5	18.4	459	478	517	573	0.9
PC/0.3% BTAS-Na	476	519	19.0	17.0	452	495	550		0.2
PC/0.4% BTAS-Na	481	522	19.9	17.0	450	499	551		0.6
PC/0.5% BTAS-Na	480	519	20.2	18.0	448	468	544		0.6

$T_{5\%}$: initial decomposition temperature; T_{max}: maximum decomposition temperature; R_{max}: maximum decomposition rate; CR_{800}: char residue at 800 ℃

800 ℃时,残碳率由纯 PC 的 18.4% 略微降至 17.0%。结果表明,BTAS-Na 的加入使 PC/BTAS-Na 复合材料的初始分解温度略有下降,说明 BTAS-Na 会促进 PC 的早期分解,不过该复合材料仍具有较高的热稳定性。在氧气条件下,纯 PC 的热降解分为 3 个阶段,PC/BTAS-Na 复合材料呈现 2 个阶段的分解。与纯 PC 相比,PC/BTAS-Na 复合材料的 $T_{5\%}$ 略有下降,T_{max1} 和 T_{max2} 有所增加,说明阻燃剂升温过程中提前分解并促进炭层的形成,从而延缓了 PC 进一步的分解。

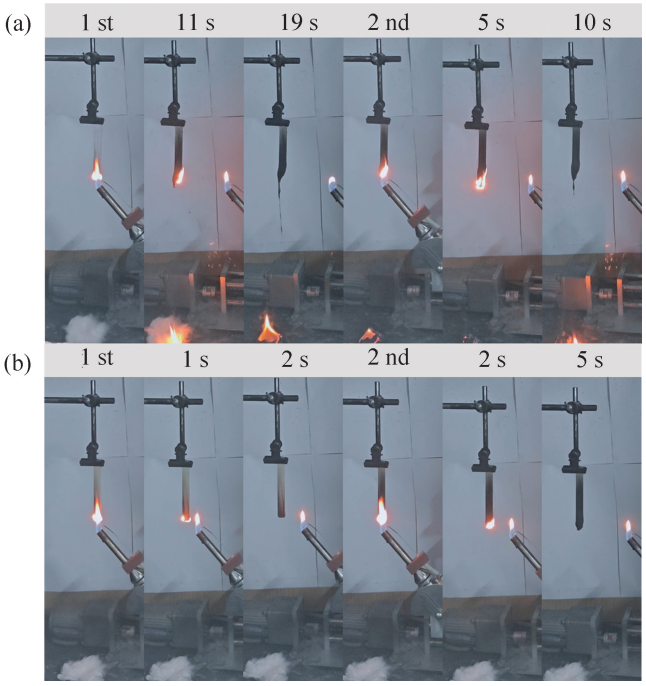


Fig. 8　Digital photos of vertical burning of (a) PC and (b) PC/0.5% BTAS-Na

2.4　阻燃性能分析

通过 UL-94 垂直燃烧试验与 LOI 测试,研究了 PC 及 PC/BTAS-Na 复合材料的阻燃性能,测试结果列于 Tab.3 中。Fig.8 展示了 PC 及 PC/0.5% BTAS-Na 复合材料垂直燃烧的数码照片,可以看出,纯 PC 在点燃后剧烈燃烧且伴随有熔滴,点燃了下方的脱脂棉,PC/0.5% BTAS-Na 2 次点火后均迅速自熄。由 Tab.3 可知,纯 PC 的 LOI 值为 24.1%,当添加 0.4% 的 BTAS-Na 后,PC/0.4% BTAS-Na 的 LOI 值提升至 32.3%,阻燃等级达到 UL-94 V-0。随着 BTAS-Na 的添加量继续增加,LOI 值进一步增大。实验结果表明,添加 BTAS-Na 可显著提高 PC 的阻燃性能与抗滴落性能。

为进一步研究 PC 和 PC/BTAS-Na 复合材料的燃烧行为,采用锥形量热仪模拟了真实的火灾场景。Fig.9 给出了 PC 和 PC/BTAS-Na 的热释放速率(HRR)、烟雾生成速率(SPR)、总烟雾生成量(TSP)、总烟雾释放率(TSR)、一氧化碳产量(CO_2P)和二氧化碳产量(COP)曲线,数据如 Tab.4 所示。实验结果表明,纯 PC 的点燃时间(TTI)为 166 s,PC/BTAS-Na 复合材料的 TTI 随 BTAS-Na 含量增加呈下降趋势,说明 BTAS-Na 的加入会促进 PC 的热降解,TTI 结果与复合材料热重分析中 $T_{5\%}$ 的降低相吻合。如 Fig.9(a, b)所示,PC 的热释放率峰值(PHRR)和烟释放率峰值(PSPR)分别为 497.0 kW/m^2 和 0.217 m^2/s,当添加 0.5% BTAS-Na 后,PHRR 和 PSPR 分别降至 438.2 kW/m^2 和 0.187 m^2/s,相较于较纯 PC 分别降低了 11.8% 和 13.8%。由

Tab. 3 UL-94 and LOI results of PC and PC composite materials

Sample	LOI/%	UL-94		
		(t_1/t_2)/s	Cotton ignition	UL-94 rating
PC	24.1	14.38/6.30	Yes	V-2
PC/0.3% BTAS-Na	30.0	5.28/6.65	No	V-1
PC/0.4% BTAS-Na	32.3	1.55/6.11	No	V-0
PC/0.5% BTAS-Na	32.9	1.62/4.28	No	V-0

t_1/t_2: average of the primary and secondary burn time of the five splines

Fig.9(c, d)可以发现,总烟释放量和烟生成率变化幅度较小,但 BTAS-Na 的加入降低了 PC 在燃烧过程中 CO_2(Fig.9(e))和 CO(Fig.9(f))的释放量,说明 BTAS-Na 在一定程度上抑制了有毒烟雾的产成。火灾增长指数(FGI)是评估材料燃烧过程中火焰蔓延速度的指标,该指标值越低,意味着火灾风险越低。平均质量损失速率(AMLR)直观地反映了材料在火灾中抵抗燃烧和维持自身完整性的能力,AMLR 值越低,表示阻燃材料的阻燃效果越出色。随着 BTAS-Na 添加量增加,FGI 和 AMLR 值均逐渐降低,由纯 PC 的 2.11 kW/(m²·s)和 0.088 g/s 分别降至 PC/0.5% BTAS-Na 的 1.83 kW/(m²·s)和 0.075 g/s。上述结果表明,PC/BTAS-Na 复合材料的防火安全性得到提高。

2.5 凝聚相分析

通过对锥形量热测试后的残炭进行形貌与结构研究,可以深入了解 BTAS-Na 在凝聚相中的作用。Fig.10 展示了锥形量热测试后不同组分残渣的数码照片和 SEM 图像。从数码照片可以观察到,纯 PC 的残炭呈现蓬松多孔的的膨胀状态,这种结构可能是由于纯 PC 在高温发生分解并且释放出大量的热量和气体所致。添加 BTAS-Na 后,残炭的膨胀高度降低,炭层变得致密。SEM 照片进一步显示,纯 PC 的炭层表面存在大量孔洞(Fig.10(a_2)),随着 BTAS-Na 添加量增加,残炭表面的孔洞明显减少且变得更为致密(Fig.10(b_2, c_2, d_2))。这一现象表明,BTAS-

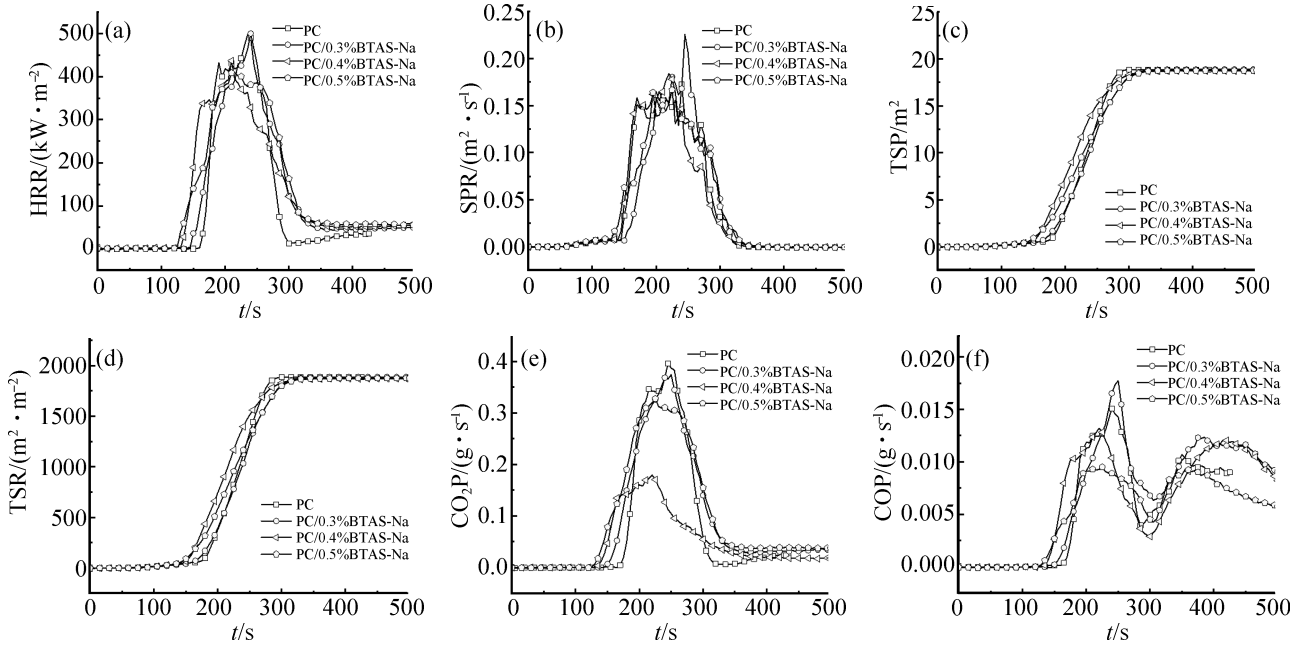


Fig. 9 (a) HRR, (b) SPR, (c) TSP, (d) TSR, (e) CO_2P, and (f) COP curves of PC and PC/BTAS-Na

Tab. 4　Specific data of PC and PC/BTAS-Na in cone calorimeter tests

Sample	PC	PC/0.3% BTAS-Na	PC/0.4% BTAS-Na	PC/0.5% BTAS-Na
TTI/s	166	154	144	131
PHRR/(kW·m^{-2})	497.0	500.7	449.6	438.2
THR/(MJ·m^{-2})	45.23	59.35	61.25	63.05
PSPR/(m^2·s^{-1})	0.217	0.223	0.195	0.187
TSP/m^2	18.3	18.2	18.3	18.3
TSR/(m^2·m^{-2})	1830.2	1838.5	1827.6	1823.5
Mean COY/(kg·kg^{-1})	0.105	0.150	0.123	0.096
Mean CO_2Y/(kg·kg^{-1})	1.583	1.655	1.643	1.711
AMLR/(g·s^{-1})	0.088	0.066	0.071	0.075
FGI/(kW·m^{-2}·s^{-1})	2.11	2.10	2.02	1.83

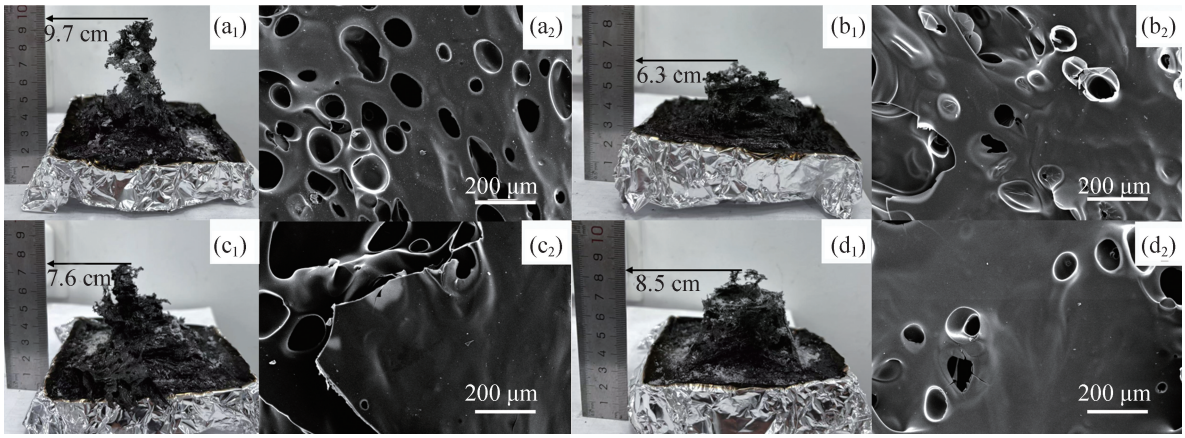


Fig. 10　Digital photos and SEM images of the residues of (a_1, a_2) PC, (b_1, b_2) PC/0.3% BTAS-Na, (c_1, c_2) PC/0.4% BTAS-Na, and (d_1, d_2) PC/0.5% BTAS-Na

Na 的加入可以有效促进 PC 的催化成炭,形成相对连续的炭层,有效隔绝 PC 基体与外界热量和氧气的交换。

Fig.11 为 PC 和 PC/BTAS-Na 复合材料残炭的 FT-IR 谱图。芳香环骨架的特征吸收峰位于 1600~1630 cm^{-1} 处,与纯 PC 的谱图相比较,复合材料的残炭谱图在 1000~1200 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰(S═O)。这一结果表明,残炭中保留有一些含硫物质,BTAS-Na 的磺酸钠离子基团在凝聚相中起到阻燃作用。

进一步采用 XPS 分析了 PC/BTAS-Na 残炭的元素组成及其化学价态,XPS 谱图和元素组成分别如 Fig.12 和 Tab.5 所示。从 Fig.12(a)可以明显看出,与纯 PC 不同,除 C 和 O 元素外,PC/0.4% BTAS-

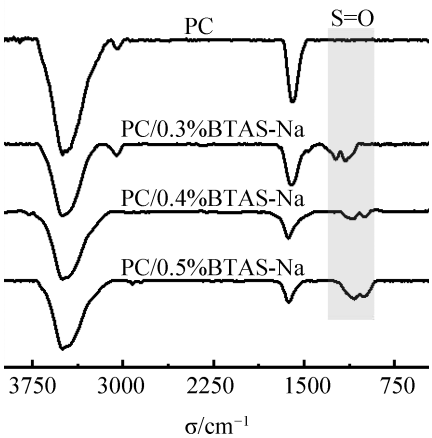


Fig. 11　FT-IR spectra of PC and PC/BTAS-Na residue carbon

Na 还含有少量的 N,S 和 Na 元素,说明 BTAS-Na 在燃烧过程中参与了炭化过程。在 C 1s 谱图(Fig.12(b))中,C 1s 可分为 C—C (283.8 eV), C—O/C—N (284.6 eV)和 C═O (287.5 eV)3 个峰,在 O 1s 谱图中(Fig.12(c)),O 1s 分为 C═O (530.5 eV), C—O (531.4 eV), S—O (532.5 eV)和 S═O (533.9 eV)4 个峰,在 S 2p 谱图中(Fig.12(d)),S 2p 分为 3 个峰,分别是磺酸盐(170.3 eV 和 168.3 eV)和硫化物(163.1 eV)[22],表明大部分硫元素以磺酸盐的形式存在于残炭中。

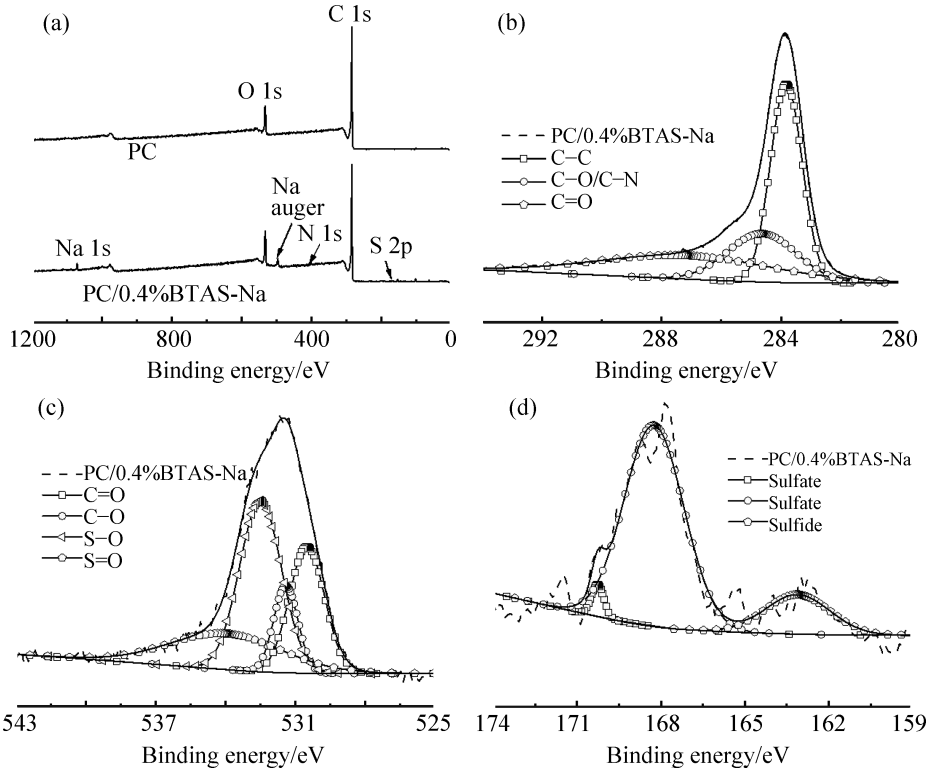


Fig. 12 (a) XPS full spectrum, (b) C 1s, (c) O 1s, and (d) S 2p spectra of PC/0.4% BTAS-Na residue carbon

Tab. 5 XPS element contents of PC and PC/BTAS-Na residue

Sample	C/%	O/%	Na/%	N/%	S/%
PC	87.29	12.71	0	0	0
PC/0.4% BTAS-Na	81.96	14.87	1.54	1.16	0.47

拉曼光谱是一种评估碳材料石墨化程度的有效手段。纯 PC 及其复合材料的拉曼光谱结果如 Fig.13 所示。从图中可以观察到,所有样品在波数 1350 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处均表现出 2 个显著的特征峰,分别对应于无序石墨或玻璃态碳(D 峰)及有序石墨晶体(G 峰),通过计算 D 峰与 G 峰的面积比值(A_D/A_G),可对材料的石墨化程度进行定量分析。根据文献报道,较低的 A_D/A_G 比值通常表明材料具有更高的结构有序性[23]。计算结果显示,纯 PC, PC/0.3% BTAS-Na 和 PC/0.4% BTAS-Na 的 A_D/A_G 值分别为 2.49, 2.11 和 1.33,这一递减趋势表明,BTAS-Na 的加入显著提升了残炭的石墨化程度,促进了稳定且致密残炭层的形成。

2.6 气相分析

为深入探讨 BTAS-Na 在气相中的阻燃机制,利用 TG-IR 谱图对 PC 及 PC/0.4% BTAS-Na 复合材料在高温时的热解气体进行了分析。Fig.14 给出了 PC 和 PC/BTAS-Na 热分解过程中不同温度的 FT-IR 谱

图和挥发物质三维 FT-IR。可以看出,2 种材料在不同温度的气态产物类别基本相同,主要有位于 1173 cm^{-1} 的酚类衍生物(ROH)、1257 cm^{-1} 的醚类(R—O—R)、2855~3140 cm^{-1} 的烃类、1400~1600 cm^{-1} 的芳香族化合物、3650 cm^{-1} 的 H_2O、2054~2200 cm^{-1} 的 CO 和 2300~2400 cm^{-1} 的 CO_2 等。然而,PC/0.4% BTAS-Na 复合材料中各种气态产物的强度与纯 PC 相比明显降低,表明 BTAS-Na 可以有效抑制分子链的断裂以及小分子化合物的释放。Fig.15 进一步展示了可燃气体(CH_4、RCOH、醚类和苯基衍生物)的吸光度随时间变化的曲线。可以观察到,PC/0.4% BTAS-Na 复合材料在热分解过程中产生的可燃挥发物显著减少,与纯 PC 相比,复合材料到达吸光度峰值的时间提前,这一结果表明,BTAS-Na 的加入可以促进 PC 降解,早期降解有助于形成致密的炭层,而这种炭层能够有效隔绝热量和氧气向基体内部传递,从而抑制可燃物质进入气相,达到良好的阻燃效果。

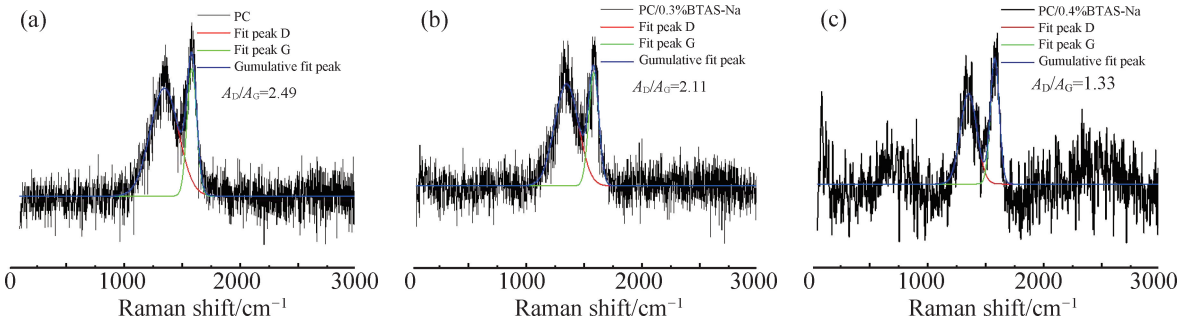


Fig. 13　Raman spectra of char residues after CCT of (a) PC, (b) PC/0.3% BTAS-Na and (c) PC/0.4% BATS-Na

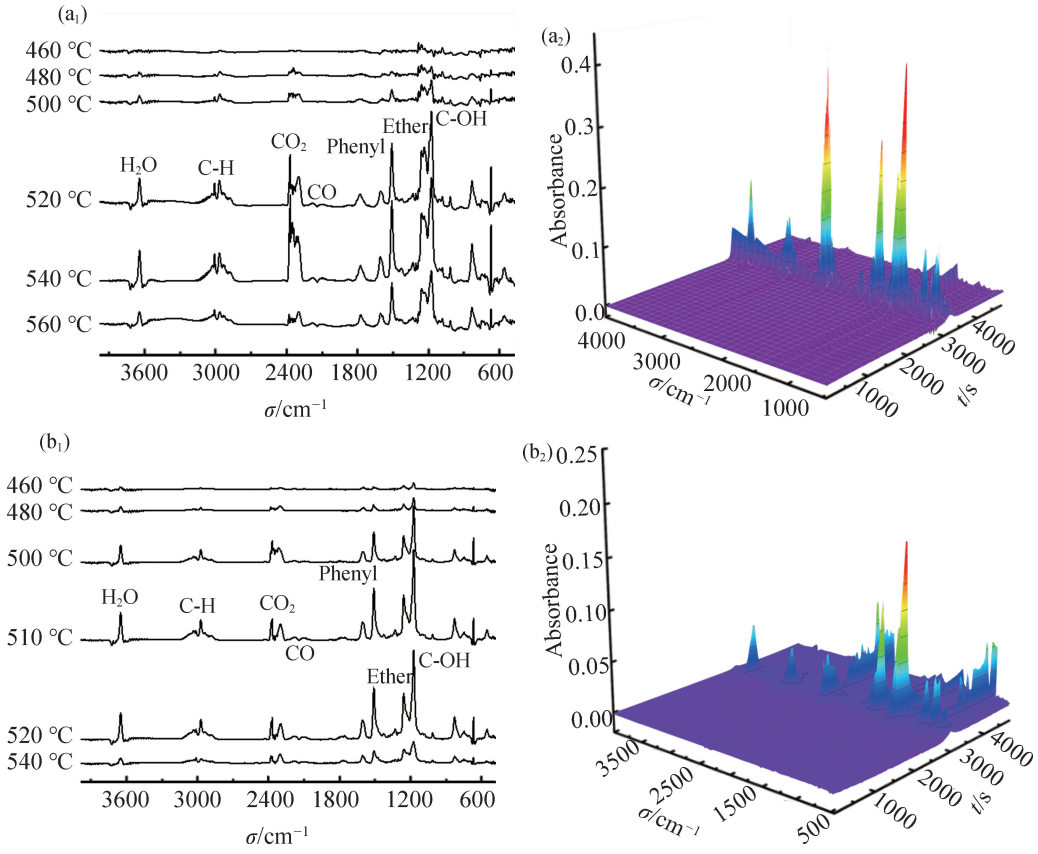


Fig. 14　TG-IR spectra of (a_1, a_2) PC and (b_1, b_2) PC/0. 4% BTAS-Na at different temperatures

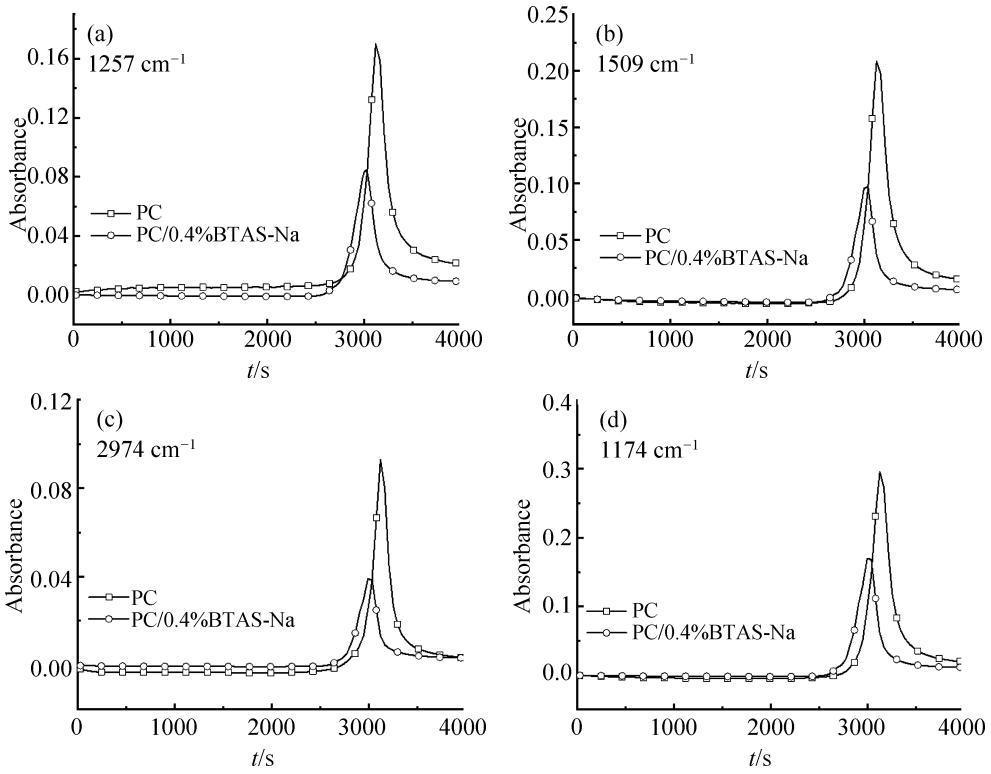


Fig. 15 Absorption intensities of (a) ether, (b) phenyl, (c) CH_4 and (d) C—OH over time during the thermal degradation of PC and PC/0.4% BTAS-Na

基于上述对 PC 及 PC/BTAS-Na 复合材料的凝聚相残炭及气相热解气体的详细分析,提出了如 Fig.16 所示的 BTAS-Na 在 PC 中的可能阻燃机理。在燃烧过程中,BTAS-Na 分解产生的磺酸钠能与 PC 裂解的甲基反应生成甲基磺酸盐,中断 PC 链式反应的进行,从而阻断了 CH_4、·CH_3、苯酚等 PC 燃烧热源的产生。同时,CH_3SO_3Na 作为 Lewis 酸攻击 PC 链段中的碳酸脂基团促进分子链的异构化和重排,加速 PC 交联形成稳定炭层,从而增强 PC 的阻燃性能。

2.7 力学性能

分析了 BTAS-Na 含量对 PC 基复合材料拉伸性能和冲击强度的影响,Fig.17 和 Tab.6 分别给出了应力-应变曲线和力学性能数据。纯 PC 的拉伸强度、

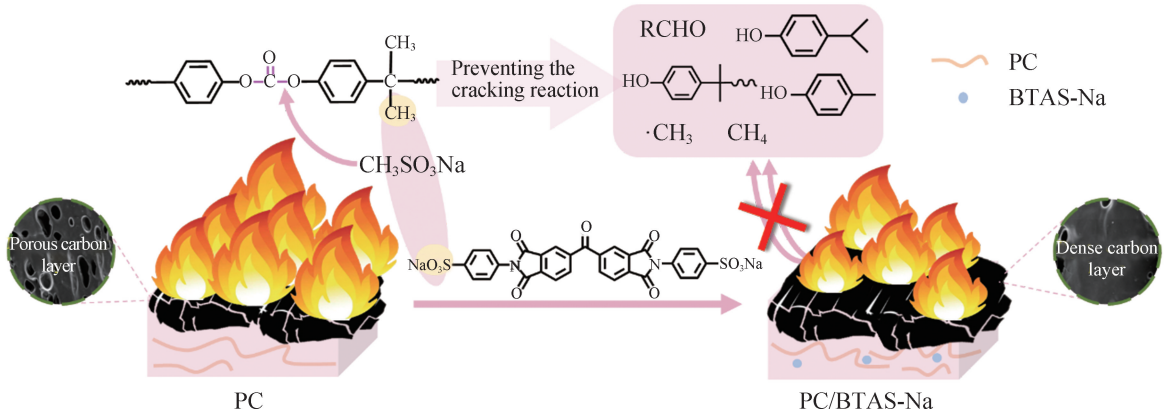


Fig. 16 Flame retardant mechanism of BTAS-Na in PC matrix

断裂伸长率和冲击强度分别为 61.15 MPa,135.63% 和 52.48 kJ/m^2,相比之下,PC/BTAS-Na 的拉伸强度略有下降,但断裂伸长率和冲击强度有所增加。当 BTAS-Na 的添加量为 0.4%时,PC/0.4%BTAS-Na 复合材料的拉伸强度降至 59.3 MPa,断裂伸长率和冲击强度分别提高了 53.0%和 6.0%,说明 BTAS-Na 的加入使得 PC 材料具备了更高的延展性和抗冲击能力。Fig.18 为 PC 及 PC/BTAS-Na 缺口冲击断面的 SEM 图像。可以观察到,纯 PC 的断面比较光滑平整,仅有少量的褶皱突起,而 PC/BTAS-Na 的断面呈现出凹凸不平的特征,有明显的裂纹,表现出韧性断裂特征,与力学性能测试结果相符合。

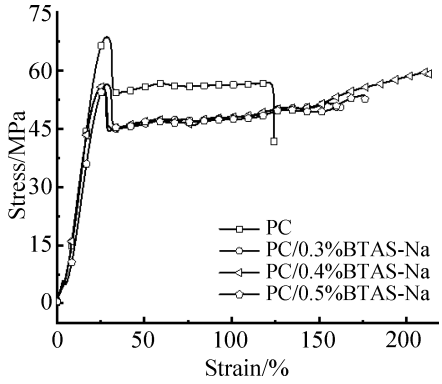


Fig. 17　Stress-strain curves of PC and PC/BTAS-Na composites

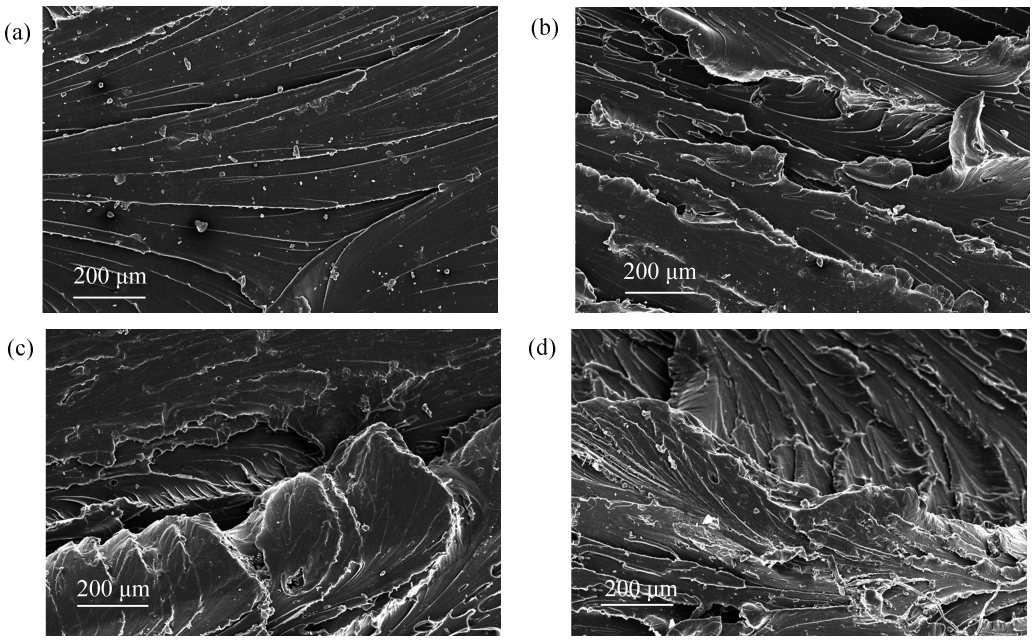


Fig. 18　SEM images of the cross-section of notched impact specimens: (a) PC; (b) PC/0.3% BTAS-Na; (c) PC/0.4% BTAS-Na; (d) PC/0.5% BTAS-Na

Tab. 6　Tensile and impact properties of PC and PC/BTAS-Na composites

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Impact strength/(kJ·m^{-2})
PC	60.2±7.4	135.6±41.4	52.5±3.2
PC/0.3%BTAS-Na	57.2±1.7	141.2±37.4	55.4±0.8
PC/0.4%BTAS-Na	59.3±1.8	213.9±10.5	53.9±5.9
PC/0.5%BTAS-Na	57.0±1.2	175.0±21.9	54.0±9.8

3 结论

本文通过酰亚胺化反应制备了集热稳定性高的酰亚胺结构和磺酸盐结构于一体的阻燃剂 BTAS-Na。BTAS-Na 具有良好的热稳定性和成炭能力,赋予 PC/BTAS-Na 复合材料优异的阻燃性和抗滴落性,在添加 0.4% BTAS-Na 时,复合材料达到 UL-94 V-0 阻燃等级,其 LOI 值由纯 PC 的 24.1% 提升至 32.3%,PHRR 和 PSPR 值分别下降了 11.8% 和 13.8%。此外,PC/BTAS-Na 复合材料在保持一定透明度的同时,其力学性能也得到了改善,当添加 0.4% 的 BTAS-Na 时,复合材料的透过率维持在 66.9%,断裂伸长率和冲击强度分别提升了 53.0% 和 6.0%,说明 BTAS-Na 的引入有效提高了 PC 基复合材料的延展性和韧性。PC/BTAS-Na 表现出的优异综合性能,有利于扩大 PC 在工业上的实际应用。

参考文献:

[1] Huang G B, Wang K, Song P A, *et al*. Multifunctional graphene-based nano-additives toward high-performance polymer nanocomposites with enhanced mechanical, thermal, flame retardancy and smoke suppressive properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 127590.

[2] Hsissou R, Seghiri R, Elharfi A, *et al*. Polymer composite materials: a comprehensive review[J]. Composite Structures, 2021, 262: 113640.

[3] Alongi J, Han Z D, Bourbigot S. Intumescence: tradition versus novelty. A comprehensive review[J]. Progress in Polymer Science, 2015, 51: 28-73.

[4] Liu B W, Chen L, Ding X M, *et al*. Fire-safe polyesters enabled by end-group capturing chemistry[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 9188-9193.

[5] Levchik S V, Weil E D. Flame-retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends[J]. Journal of Fire Science, 2006, 24: 115-137.

[6] Wang X M, Cui X L, Lu X Q, *et al*. A hybrid monolithic column based on flower-shaped zeolitic imidazolate framework for efficient capillary microextraction of brominated flame retardants[J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32: 3199-3201.

[7] Yu R H, Wen X, Tang T, *et al*. Boron-doped copper phenylphosphate as temperature-response nanosheets to fabricate high fire-safety polycarbonate nanocomposites[J]. Composites Part A, 2023, 175: 107812.

[8] Yang S N, Lv G P, Liu Y, *et al*. Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98: 2795-2800.

[9] Liu Z S, Ma M, Wang X, *et al*. Toward flame-retardant, transparency, and high mechanical property of polycarbonate based on low addition of linear polyborosiloxane[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145799.

[10] 丁丽萍, 宋荣军, 李斌. 一种含硅基阻燃剂的合成及在 PC 中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 138-142.
Ding L P, Song R J, Li B. Synthesis of a silicone-containing flame retardant and its application in flame retarding polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2011, 27(10): 138-142.

[11] Zhou X, Qiu S L, Hu Y, *et al*. Polyphosphazenes-based flame retardants: a review[J]. Composites Part B, 2020, 202: 108397.

[12] Sai T, Ran S Y, Fang Z P, *et al*. Recent advances in fire-retardant carbon-based polymeric nanocomposites through fighting free radicals[J]. Sustainable Materials, 2022, 2: 411-434.

[13] Yang H F, Yue H B, Wang D Y, *et al*. Polycarbonate/sulfonamide composites with ultralow contents of halogen-free flame retardant and desirable compatibility[J]. Materials, 2020, 13: 3656.

[14] Sur S, Chellamuthu M, Rothstein J. High temperature extensional rheology of commercially available polycarbonate mixed with flame retardant salts[J]. Korea-Australia Rheology Journal, 2020, 32: 47-59.

[15] Chen Z X, Zhao Z Y, Wang Y Z, *et al*. Novel macromolecular flame retardant derived from sulfonated naphthalene monomer for simultaneous fire safety and high performance of polycarbonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214: 110388.

[16] 何吉来, 金小涵, 胡志勇, 等. 氮硫硅协效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 J L, Jin X H, Hu Z Y, *et al*. Synthesis of flame retardant with synergistic nitrogen-sulfur-silicon effect and its application in polycarbonate[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(7): 87-94.

[17] Wang Y Z, Yi B, Liu Y, *et al*. Thermal behaviors of flame-retardant polycarbonates containing diphenyl sulfonate and poly(sulfonyl phenylene phosphonate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89: 882-889.

[18] Lu X D, Yao Q, Tang T B, *et al*. An extremely efficient silylated benzenesulfonate flame retardant for polycarbonate[J]. Materials, 2020, 13: 3550.

[19] Zhu D Y, Guo J W, Fu S Q, *et al*. Novel sulfonate-containing halogen-free flame-retardants: effect of ternary and quaternary sulfonates centered on adamantane on the properties of polycarbonate composites[J]. RSC Advances, 2017, 7:

39270-39278.

[20] Zhang X Y, Zhang D L, Yang R J, *et al*. Flame retardant polycarbonate with ultralow loading 1,3-benzenedisulfonate[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214:110389.

[21] Fleutot S, Martinez H, Gonbeau D, *et al*. Experimental (X-ray photoelectron spectroscopy) and theoretical studies of benzene based organics intercalated into layered double hydroxide[J]. Solid State Science, 2011, 13:1676-1686.

[22] Chen Z X, Zhao Z Y, Wang Y Z, *et al*. Sulfonate-group-containing polymeric polyamide for simultaneous transparency and flame retardancy of polycarbonate[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2023, 5:4889-4900.

[23] Han L J, Wu W H, Xu J Z, *et al*. Synergistic flame retardant effect of $BiFeO_3$ in intumescent flame-retardant polypropylene composites[J]. Polymer Composites, 2017, 38:2771-2778.

Bis-Imide Benzenesulfonate Sodium for Synchronously Enhancing Flame Retardancy and Ductility of Transparent Polycarbonate

Huiling Huang, Yiwen Huang, Xiaoqing Song, Quan Gui, Zhonglin Luo, Biaobing Wang

(*School of Material Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China*)

ABSTRACT: Polycarbonate (PC), as a high-performance engineering plastic, has limited applications in high-end fields due to its insufficient flame retardancy and melt dripping issues. In the present work, disodium bis (imide benzenesulfonate) (BTAS-Na) was synthesized via imidization reaction using 3,3′,4,4′-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and sodium p-aminobenzenesulfonate as raw materials. PC/BTAS-Na composites were subsequently prepared through a two-roll internal mixer by melt blending method. Upon the incorporation of 0.4% BTAS-Na, PC/0.4% BTAS-Na composite achieves UL-94 V-0 rating, with a limiting oxygen index of 32.3%. Additionally, the peak heat release rate and peak smoke production rate are reduced by 11.8% and 13.8%, compared with those of pure PC, respectively. Simultaneously, PC/0.4% BTAS-Na, composite still retains a light transmittance of 66.9%, and exhibiting 53.0% increase in elongation at break and 6.0% improvement in impact strength compared to pure PC. This work offers an innovative strategy for developing multifunctional PC materials with excellent flame retardancy, better optical transparency, and superior ductility.

Keywords: polycarbonate; disodium bis (imide benzenesulfonate); flame retardancy; transparency; mechanical properties