



王玉忠, 四川大学化学学院教授, 中国工程院院士、欧洲科学院院士, 现任先进高分子材料国家重点实验室主任。长期致力于高分子材料的功能化与高性能化及绿色低碳化研究, 在阻燃高性能化、生物降解及循环利用领域做出了开拓性的成果, 引领了相关领域国际发展方向, 攻克了多项行业瓶颈技术。作为第一完成人, 获国家自然科学奖、技术发明奖、科技进步奖及教学成果奖等国家奖。获全国创新争先奖、何梁何利科技进步奖等荣誉, 领导的团队入选“全国黄大年式教师团队”。

聚碳酸酯阻燃及低烟低热释放研究进展

肖翔心, 刘博文, 王玉忠

(四川大学化学学院 教育部环境友好高分子材料工程研究中心 环保型高分子材料国家地方联合工程实验室
先进高分子材料国家重点实验室, 成都 610064)

摘要: 聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)因其优异的综合性能而被广泛应用于电子电气、轨道交通及航空航天等高端制造领域。PC虽具有一定本征阻燃性,但燃烧过程中仍存在热释放较高、产烟量较大的问题,易增加火灾危险性和烟气危害,从而限制其在人员密集、受限空间等高火安全要求场景中的应用。围绕PC阻燃及低烟低热释放,现有研究通常将相关作用机制概括为气相阻燃、凝聚相阻燃和气相-凝聚相协同阻燃三类。其中,气相阻燃主要通过捕获燃烧过程中的活性自由基或稀释可燃气体,抑制气相链式燃烧反应;凝聚相阻燃则通过调控热解路径并促进致密稳定炭层形成,阻隔热量传递、氧气扩散和可燃裂解产物逸出;气相-凝聚相协同阻燃则强调气相阻燃行为与凝聚相成炭过程之间的匹配,以协同调控材料的自熄能力、热释放和烟生成行为。本文以三类阻燃机制为主线,系统综述PC阻燃及低烟低热释放研究进展,重点分析不同阻燃策略对PC自熄能力、热释放、烟生成以及炭层演化行为的调控作用,并进一步讨论其在典型应用场景中的适用范围与局限。最后,从多机制协同调控、综合性能保持和可持续设计等角度,对阻燃PC材料当前面临的挑战与未来发展方向进行了展望。

关键词: 聚碳酸酯; 阻燃方法; 阻燃机理; 低烟低热释放

中图分类号: TQ323.4

文献标志码: A

DOI: 10.19907/j.0490-6756.260165

Recent advances in flame-retardant polycarbonate with reduced smoke and heat release

XIAO Xiangxin, LIU Bowen, WANG Yuzhong

(National Engineering Laboratory of Eco-Friendly Polymeric Materials (Sichuan), State Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, The Collaborative Innovation Center for Eco-Friendly and Fire-Safety Polymeric Materials (MoE), College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Polycarbonate (PC) is widely used in high-end manufacturing fields, including electrical and electronic devices, rail transit, and aerospace, owing to its excellent overall properties. However, although PC

收稿日期: 2026-05-22 修回日期: 2026-07-29 接受日期: 2026-08-05

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U24A6004); 国家自然科学基金青年基金(22508270)

作者简介: 肖翔心(1996—), 男, 四川绵阳人, 博士, 特聘副研究员, 主要研究方向为阻燃聚碳酸酯. E-mail: xiangxinxiao@scu.edu.cn

通信作者: 王玉忠. E-mail: yzwang@scu.edu.cn

exhibits a certain degree of intrinsic flame retardancy, its combustion is still accompanied by relatively high heat release and substantial smoke generation, which may increase fire hazards and smoke-related risks, thereby limiting its application in densely occupied and confined spaces with stringent fire-safety requirements. Research on flame-retardant PC with low smoke and low heat release is commonly interpreted in terms of three major mechanisms: gas-phase flame retardancy, condensed-phase flame retardancy, and gas-phase/condensed-phase synergistic flame retardancy. Gas-phase flame retardancy mainly suppresses gas-phase chain combustion reactions by capturing active radicals generated during combustion or diluting combustible gases. Condensed-phase flame retardancy regulates pyrolysis pathways and promotes the formation of a stable char layer, thereby restricting heat transfer, oxygen diffusion, and the escape of combustible pyrolysis products. Gas-phase/condensed-phase synergistic flame retardancy emphasizes the matching between gas-phase flame-retardant behavior and condensed-phase char formation, aiming to regulate self-extinguishing behavior, heat release, and smoke generation in a coordinated manner. Taking these three mechanisms as the main framework, this review summarizes recent advances in flame-retardant PC with low smoke and low heat release. Particular attention is paid to the regulation of self-extinguishing ability, heat release, smoke generation, and char-layer evolution by different flame-retardant strategies, as well as their applicability and limitations in representative application scenarios. Finally, the development challenges and future directions of flame-retardant PC materials are discussed from the perspectives of multi-mechanism synergistic regulation, retention of comprehensive properties, and sustainable design.

Keywords: polycarbonate; flame-retardant methods; flame-retardant mechanisms; low smoke and low heat release

聚碳酸酯(Polycarbonate, PC)是一类综合性能优异的热塑性工程塑料,兼具较高机械强度、良好耐疲劳性、优异抗蠕变性和突出的抗冲击性能,已被广泛应用于电子电气、轨道交通及航空航天等领域。通用PC虽具有一定的本征阻燃性,如垂直燃烧通常可达到UL-94 V-2级,极限氧指数(Limiting Oxygen Index, LOI)约为24%~26%^[1],但其燃烧过程中会伴随熔滴、高热释放和大量烟生成,限制了其在高火安全要求场景中的应用。因此,PC阻燃及低烟低热释放研究具有重要的科学意义和应用价值。

从燃烧行为看,PC在外部热流作用下逐渐升温并发生热解,释放挥发性裂解产物;后者进入火焰区与氧气发生氧化反应,释放的热量持续反馈至基体表面,进一步促进材料热解,形成“热解-燃烧-热反馈”循环^[2];同时,芳香族裂解产物还可经自由基增长、成核和凝结等过程逐步演化为碳烟颗粒,导致明显烟雾生成^[3]。因此,提高PC阻燃性的核心在于通过抑制自由基链式反应、减少可燃挥发分释放、阻断热量和物质传递及促进凝聚相成炭等方式,干预上述循环中的关键环节。目前,PC阻燃改性通常可分为气相阻燃、凝聚相阻燃和气相-凝聚相协同阻燃三类。气相阻燃主要发生于火焰区,通过自由基抑制或不燃性气体稀释削弱

气相链式燃烧反应,具有响应较快、利于提高自熄能力和阻燃等级等特点,但单独依赖该机制通常难以兼顾低烟、低毒与抗熔滴需求。凝聚相阻燃主要发生于材料本体及其表面,通过调控热解路径并促进稳固炭层形成,阻碍热量、氧气及可燃裂解产物传递,通常有利于降低热释放和抑制熔滴,但其效果主要依赖炭层连续性和稳定性,部分体系还可能影响加工流变行为和力学性能。气相-凝聚相协同阻燃则强调气相阻燃行为与凝聚相成炭过程之间的匹配,旨在同时发挥快速自熄和稳固炭层构筑的优势,以满足PC在阻燃等级、烟热释放抑制方面的综合需求^[1]。从实现方式看,目前PC阻燃改性主要包括添加型阻燃和本征共聚型阻燃两类:前者通过共混方式将阻燃剂引入PC体系,工艺较为简便,成本相对较低,但可能伴随力学性能、耐候性或长期稳定性下降;后者则通过化学键将阻燃单体共聚到PC分子链中,可从分子层面调控热解与燃烧路径,并在一定程度上兼顾综合性能与低烟低热释放需求,但其单体设计与制备工艺相对复杂。需要指出的是,两类技术路线在作用本质上并非彼此割裂,而是分别或同时体现为气相阻燃、凝聚相阻燃及气相-凝聚相协同阻燃三类机制。

基于此,本文以三类阻燃机制为主线,系统综

述PC阻燃及低烟低热释放研究进展,重点分析不同阻燃策略对PC自熄能力、热释放、烟释放和稳固炭层构筑的调控作用,并进一步讨论其在典型应用场景中的适用范围与局限。最后,围绕低环境负荷、低烟低热释放及综合性能协同提升等目标,对阻燃PC材料当前面临的挑战与未来发展机遇进行展望。

1 聚碳酸酯燃烧热解及烟热释放

对PC实现低烟低热释放阻燃改性,首先需要理解其燃烧热解行为及烟热释放来源(如图1所示)。PC在持续热辐射作用下主要经历分子链断裂、支化重排和凝聚相成炭等过程。分子链断裂通常涉及碳酸酯键、异亚丙基相关化学键及芳香结构连接位点的断裂,并释放CO、CO₂、酚类衍生物及其他挥发性裂解产物^[4]。这些挥发性裂解产物进入火焰区后发生氧化燃烧,是PC高热释放的重要来源。由于BPA-PC中异亚丙基C—CH₃键解离能相对较低(299.9 kJ/mol),高温下易裂解产生·CH₃,该自由基^[5]可进一步参与或诱导PC分子

链无规断裂,生成诸如4-丙基苯酚、对甲基苯酚、4-乙烯基苯酚等酚类衍生物。上述芳香族裂解产物可作为烟尘前驱体,经自由基增长、成核和凝结等过程,逐步演化为多环芳烃(PAHs)和碳烟颗粒,从而导致明显烟生成^[6-7]。

除分子链断裂外,BPA-PC在高温下还会发生支化与重排反应(图1),并由此形成热稳定的交联结构,这为其自熄及凝聚相成炭提供了基础。其中,Fries重排和Kolbe-Schmitt重排通常被认为是与成炭密切相关的两类关键反应^[8]。Fries重排过程中,碳酸酯键发生热异构化,生成热稳定性更高的水杨酸苯酯结构,并原位形成酚羟基活性位点,从而促进后续交联反应及炭层形成。Kolbe-Schmitt重排使分子链转化为含二苯醚键和羧基的中间结构,继后经脱羧、脱氢和芳构化促进成炭^[9]。由此可见,PC燃烧过程中的高热释放主要源于挥发性裂解产物在火焰区的氧化燃烧,而烟生成则与芳香族裂解产物向PAHs和碳烟颗粒的转化密切相关。因此,阻燃改性应同时关注气相自由基链式反应抑制和凝聚相稳固炭层构筑。

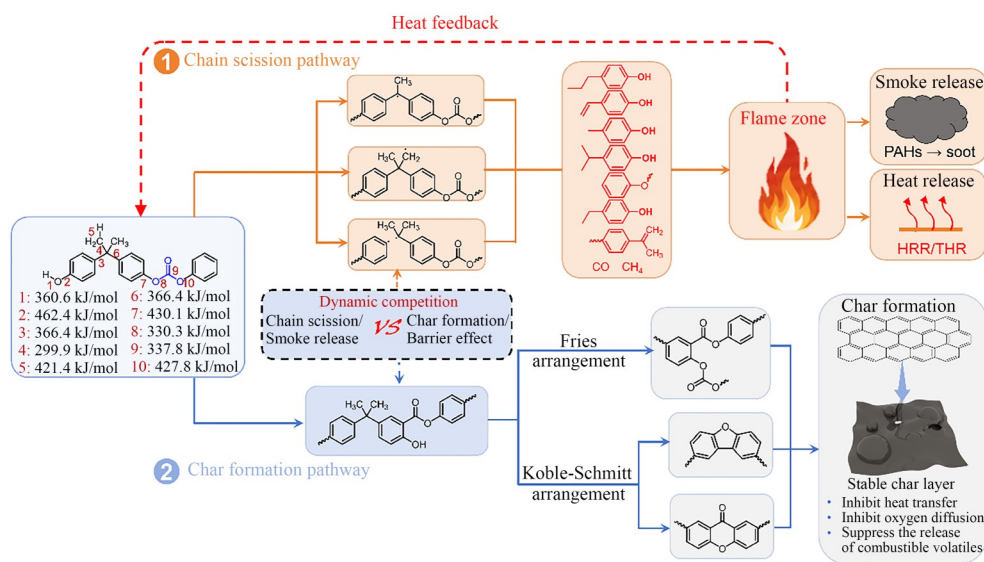


图1 PC热解与成炭路径示意图

Fig. 1 Schematic illustration of PC pyrolysis and char-forming pathways

2 PC阻燃及低烟低热释放性能表征与应用需求

PC阻燃及低烟低热释放性能通常需结合垂直燃烧、极限氧指数、锥形量热和烟密度等方法进行综合评价。垂直燃烧测试主要用于表征材料在垂直受火条件下的燃烧行为和自熄能力,通过记录

续燃时间、阴燃时间、熔滴行为及是否引燃脱脂棉等指标,将材料划分为V-0、V-1和V-2等不同阻燃等级^[10]。LOI用于表征材料维持持续燃烧所需的最低氧浓度,测试时通过调节氧气/氮气混合气氛中的氧浓度,确定试样恰能维持燃烧时的最低氧体积分数。一般而言,LOI值越高,材料越难在空气中持续燃烧^[11]。锥形量热测试(Cone Calorim-

eter Test, CCT) 基于氧消耗原理, 即单位质量氧气消耗与燃烧放热量之间具有相对稳定的对应关系^[12]。测试过程中, 试样在设定辐照热流密度下受热分解并燃烧, 通过连续监测氧气消耗、质量损失和烟生成等参数, 可获得点燃时间 (Time To Ignition, TTI)、热释放速率 (Heat Release Rate, HRR)、峰值热释放速率 (peak Heat Release Rate, pHRR)、总热释放量 (Total Heat Release, THR)、质量损失速率 (Mass Loss Rate, MLR)、有效燃烧热 (Effective Heat of Combustion, EHC)、总烟释放量 (Total Smoke Release, TSR) 及 CO/CO₂ 释放等信息。pHRR 和 THR 常用于评价材料的热释放危险性, 分别反映燃烧强度和总热释放水平; TSR 可用于评价烟释放水平; CO 释放则可作为燃烧不完全程度和毒性风险的重要参考^[13]。除锥形量热测试外, 航空客舱内饰材料的低热释放评价通常还涉及 OSU 热释放测试^[14]。根据 14 CFR Part 25 Appendix F Part IV^[15], OSU 热释放速率装置用于评价客舱材料在辐射热作用下的热释放行为, 其报告指标包括各试样前 5 min 最大平均峰值热释放速率和前 2 min 最大平均总热释放量。该标准要求测试样品前 5 min 平均峰值热释放速率不超过 65 kW/m², 前 2 min 平均总热释放量不超过 65 kW·min/m², 即通常所称的 FAA 65/65 要求。与基于氧消耗原理、常用于材料燃烧行为和阻燃机理分析的锥形量热测试不同, OSU 测试更侧重于在规定辐射热流、垂直构型和适航标准条件下评价材料的低热释放性能。因此, OSU 测试对航

空客舱内饰材料具有直接适航意义, 也可为高端轨道交通和受限空间材料的低热释放评价提供参考。烟密度测试主要用于评价材料在受热分解或燃烧过程中的产烟能力及烟雾遮光效应。测试时, 试样在规定热源条件下发生无焰热解或有焰燃烧, 并通过光学系统监测烟雾对光束的遮蔽程度, 进而计算烟密度 (D_s) 等参数^[16]。

上述测试方法分别从自熄能力、持续燃烧难易程度、热释放、烟生成行为和燃烧毒性等方面评价 PC 的火安全性能。需要指出的是, 不同应用场景对这些指标的关注重点并不相同, 如表 1 所示。电子电气与连接器领域更关注薄壁自熄、加工流动性和耐热性, 相关测试指标包括垂直燃烧等级、极限氧指数、灼热丝起燃温度/灼热丝可燃性指数 (Glow-Wire Ignition Temperature/Glow-Wire Flammability Index, GWIT/GWFI) 及相对漏电起痕指数 (Comparative Tracking Index, CTI)^[17-18]; 轨道交通、航空内饰及建筑受限空间等则更强调低热释放、低烟释放和低毒性^[19], 相关测试指标包括 pHRR、THR、TSR、 D_s 、CO 释放及 OSU 热释放 (5 min 内最大平均 pHRR 及 2 min 内最大平均 THR, 即 FAA 65/65) 等; 透明制件还需兼顾透光率、雾度和低添加量^[20]; 通信与电子封装领域则要求阻燃结构不显著增加介电常数 (D_k) 和介电损耗 (D_f)^[21-23]。由此可见, PC 阻燃设计不能仅以单一阻燃等级为评价依据, 而应结合具体应用场景, 综合考虑自熄能力、烟热释放、力学性能、透明性、电学性能及长期稳定性等多重因素。

表 1 不同 PC 应用场景的火安全需求

Tab. 1 Fire safety requirements for different PC application scenarios

应用场景	主要部件	关键性能需求	主要火安全指标
电子电气/连接器	外壳、插头、接口	薄壁、自熄	UL-94、LOI、GWIT/GWFI、CTI 等
轨道交通/航空内饰	座椅扶手、桌板、侧壁板、行李架组件等	低烟、低热释放	pHRR、THR、TSR、 D_s 、CO、OSU 热释放 (pHRR/5 min, THR/2 min, FAA 65/65) 等
透明制件	灯罩、防护板	透明、低雾度	UL-94、LOI 等
通信与封装	天线罩、结构支撑件	低介电、阻燃	D_k 、 D_f 、UL-94 等

3 PC 的阻燃机制

在 PC 的阻燃研究中, 添加型与本征型阻燃改性策略在实现方式上虽存在差异, 但其阻燃作用通常可从气相阻燃、凝聚相阻燃及气相-凝聚相协同阻燃三类基本机制加以理解。基于这一认识, 本文以阻燃机制为主线展开论述, 并对不同体系

在提高 PC 自熄能力、调控烟热释放行为方面的作用特征进行归纳比较。

3.1 气相阻燃机制

气相阻燃机制主要通过“自由基捕捉”及“不燃性气体稀释”两种途径发挥作用 (如图 2 所示)。其中, 自由基捕捉机制通过阻燃组分在受热分解过程中释放出具有自由基捕获能力的活性物种,

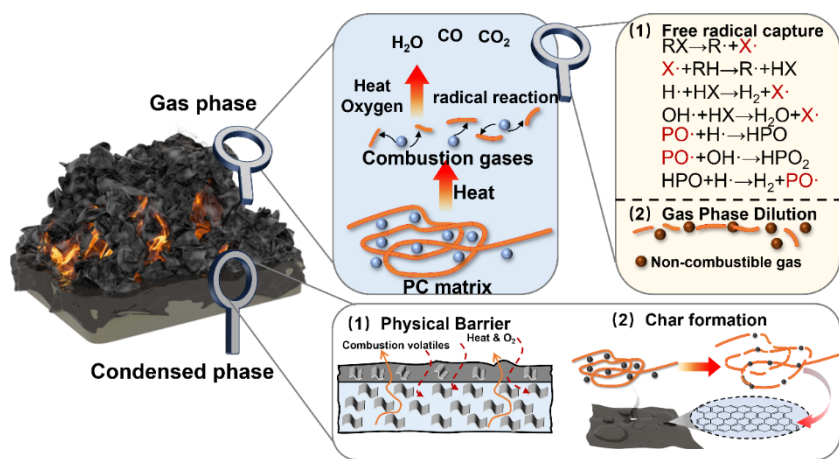


图2 PC的气相及凝聚相阻燃机制

Fig. 2 Schematic illustration of the gas-phase and condensed-phase flame retardant mechanisms for PC

与燃烧火焰区中的 $H\cdot$ 、 $OH\cdot$ 等高活性自由基发生反应,从而中断气相链式燃烧反应,降低燃烧速率与火焰传播能力。该类机制通常响应较快,对提高PC的自熄能力和UL-94等级具有直接作用,但其对抑制烟释放和促进凝聚相成炭的贡献有限,因此需要结合烟热释放和炭层结构进一步评价其综合火安全效果。

含卤阻燃体系是典型的气相阻燃体系。以四溴双酚A(TBBPA)和十溴二苯醚(DBDPO)为代表的含溴阻燃剂主要依赖C—Br键高温均裂产生的含溴活性物种捕获燃烧链反应中的 $H\cdot$ 、 $OH\cdot$ 等自由基,从而中断火焰区自由基链式反应。添加型和共聚型含卤体系的差异主要体现在阻燃基元的引入方式,而其主导作用仍集中于火焰区自由基链式反应抑制。例如,Zheng^[24]采用界面缩聚法制备了高分子量溴化PC阻燃剂(B50PC)(图3a),在 $w=5\%$ (w 为质量分数)下可使PC的pHRR降低28.6%,但总产烟量(Total Smoke Production, TSP)上升。Ran等^[25]将 $w=8\%$ 的DBDPO加入PC中(图3b),虽使PC的pHRR下降8.6%,TSR却增加了229.3%。这些结果表明,含卤阻燃体系可降低材料可燃性和热释放峰值,但产烟量上升提示其可能与火焰区不完全燃烧有关,也表明该类体系仍存在产烟量增加及潜在烟毒性风险。除添加型体系外,早期卤代共聚PC多以四溴双酚A及其衍生结构为代表,Liaw和Chang构建的含溴/氟共聚体系^[26]主要依赖卤素在火焰区释放活性含卤物种中断自由基链反应,因此可获得较高的LOI。共聚阻燃改性虽可在一定程度上缓解添加型卤系阻燃剂迁移、析出和相容性不足等问题,但

并不能消除卤素体系在烟毒性和生态环境安全方面的限制。在阻燃单体设计方面,研究重心正从早期的卤素改性向高效、低环境负荷的无卤阻燃方向转移。

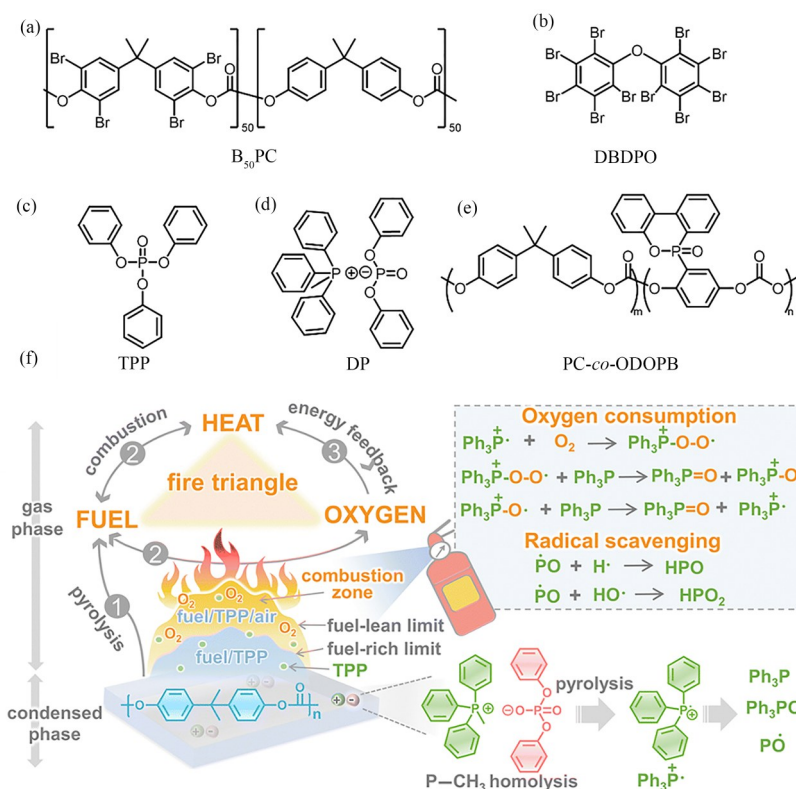
含磷阻燃体系因结构可调性和较高阻燃效率,成为无卤阻燃PC的重要设计方向之一。在热裂解过程中,含磷阻燃剂(Phosphorus-containing Flame Retardants, PFRs)释放出含磷自由基(如 $PO\cdot$ 、 $HPO\cdot$),通过捕获燃烧链反应中的 $H\cdot$ 和 $OH\cdot$ 等活性自由基,从而切断燃烧链式反应抑制火焰传播。典型的商用添加剂磷酸三苯酯(TPP)(如图3c所示)具有相对较低的热分解温度,能够先于PC基材或与其同步挥发,从而快速发挥气相阻燃作用。近年来,含磷气相阻燃体系的设计已不再局限于传统自由基猝灭。王玉忠团队^[27]近期开发了一种具有热响应特性的磷-磷酸盐阻燃剂(DP)(图3d),提出了“气相耗氧”策略,即利用分解产生的三苯基磷捕获氧气,与自由基猝灭作用协同发挥气相阻燃效应(图3f)。该体系可使阻燃PC的烟释放与热释放均降低20%以上(具体数据见表2),并在一定程度上缓解传统阻燃剂难以兼顾的高透明度与高阻燃效率的问题;其低温双氢键催化作用还赋予PC闭环化学回收潜力,体现了阻燃功能与可持续设计的结合。

与高挥发性含磷阻燃剂不同,共聚型含磷PC通过化学键将阻燃基元引入分子链,从而在一定程度上改善添加小分子阻燃剂带来的问题及改变PC热解路径。Wang等^[28]通过熔融缩聚法将含磷杂菲(DOPO)结构的刚性二元醇单体ODOPB(图3e)引入PC主链,DOPO与刚性联苯骨架共同

提高了聚合物的热稳定性和成炭能力,使材料在较低磷含量下达到 UL-94 V-0 级。该文献主要报道 LOI 和 UL-94 等阻燃指标,烟释放数据仍有待进一步补充。因此,含磷阻燃 PC 的作用机制并不局限于气相自由基捕获,而取决于含磷组分在热解过程中向气相释放及在凝聚相保留的比例及其作用方式。当含磷组分主要进入火焰区时,体系更偏向气相阻燃机制;当含磷结构更多保留在凝聚相并促进交联炭化时,则可通过构筑稳固炭层,从而改善 PC 的烟热释放行为。

总体来看,气相阻燃机制通常响应较快,可通过自由基捕获或不燃性气体稀释削弱火焰区自由基链式燃烧反应,因此对提升 PC 自熄能力和 UL-

94 等级具有直接作用。含卤体系和部分高挥发性含磷体系均可表现出明显气相阻燃特征,但其对烟释放和凝聚相成炭的调控能力有限,甚至可能因燃烧不完全或凝聚相成炭不足而增加产烟量。含磷体系则具有较高结构可调性,其主导机制取决于热解过程中含磷基元向气相迁移或在凝聚相保留的比例。该机制更适用于以快速自熄、薄壁阻燃和较高 UL-94 等级为主要目标的 PC 制件,如电子电气外壳、连接器、部分透明阻燃部件及小型结构件;面向轨道交通、航空内饰和建筑受限空间等低烟低毒场景,气相阻燃更适合快速响应抑制火焰燃烧,同时与促进稳固炭层形成的凝聚相策略协同使用。



(a) 含 TBBPA 的低聚阻燃 PC 结构式; (b) DBDPO 结构式; (c) TPP 结构式; (d) DP 阻燃剂结构式; (e) 含 DOPO 共聚 PC 结构式; (f) DP 在 PC 中的阻燃机制。

图 3 典型气相阻燃聚碳酸酯体系的化学结构及阻燃机制

Fig. 3 Chemical structures and flame-retardant mechanisms of typical gas-phase flame-retardant polycarbonate systems

3.2 凝聚相阻燃机制

凝聚相阻燃机制主要通过促进炭层形成、发挥物理阻隔作用或产生吸热冷却效应,降低热反馈并阻碍氧气扩散和可燃挥发分逸出,从而延缓燃烧过程的持续进行。其作用途径主要包括物理阻隔/成炭作用和吸热冷却作用:前者指阻燃成分在高温下促进聚合物链发生脱水、环化及交联反

应,或自身熔融形成低熔点无机玻璃相(如硼酸盐、硅酸盐),进而在材料表面构筑致密或膨胀的稳固炭层/陶瓷化炭层,以削弱外部热反馈并抑制内部可燃挥发分逸出;后者则主要依赖氢氧化铝、氢氧化镁等阻燃剂的吸热分解,通过降低基体温度延缓热裂解过程^[29]。基于上述机制,PC 的凝聚相阻燃研究已逐步拓展至含磷、含硫、含硅及多元

抗滴落、低烟低热释放和综合性能保持能力的阻燃 PC 体系,将成为未来的重要研究方向。潜在替代策略包括非氟磺酸盐类阻燃剂、磷系及磷-硅协同阻燃剂、有机硅/POSS 类阻燃剂、PC-硅氧烷共聚体系以及成炭增强型和流变调控型抗滴落体系等。需要指出的是,PFAS-free 替代并非简单去除含氟组分,而需要在阻燃效率、熔体抗滴落行为、透明性、韧性、加工稳定性、烟热释放和长期服役可靠性之间实现协同平衡。

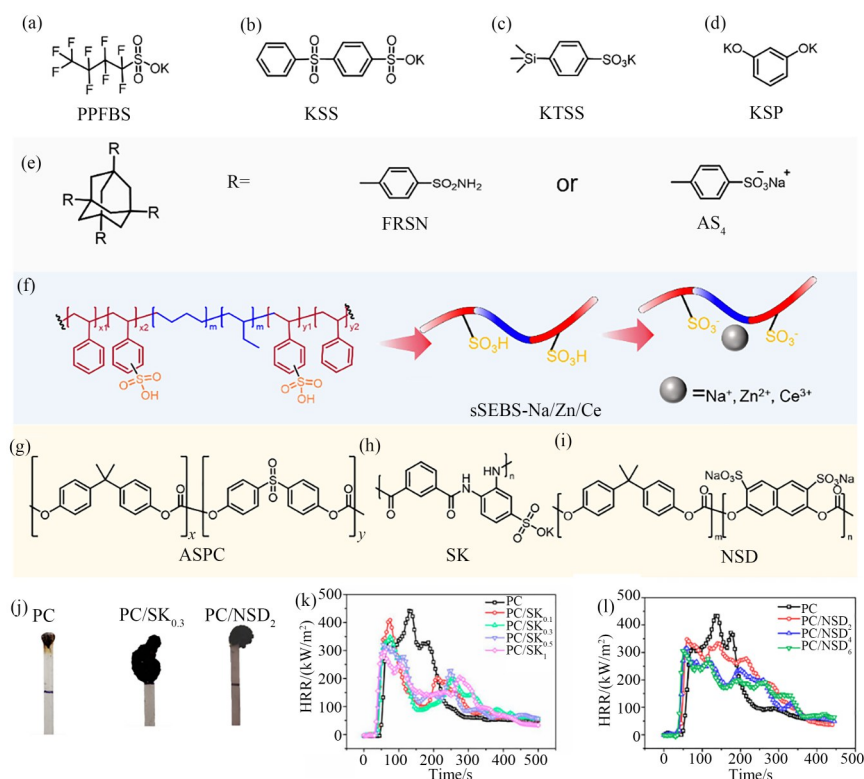
不含氟的小分子阻燃剂,例如二苯砷磺酸钾(KSS)^[38]等小分子磺酸盐,可提高 PC 成炭速率和 LOI,显示出较高阻燃效率。Lu 等^[39]开发的三甲基硅基苯磺酸钾(KTSS)(图 5c)利用“迁移增强”策略在 $w=0.02\%$ 极低添加量下即可使 PC 达到 UL-94 V-0 级;Zhang 等^[40]采用 1,3-苯二磺酸二钾(KSP)(图 5d)对 PC 进行阻燃改性,在 $w=0.01\%$ 添加量下使 pHRR 和 TSR 分别下降 16.2% 和 9.7%。然而随 KSP 引入量增加,抑制烟热释放效果下降,甚至恶化。这说明磺酸盐类阻燃剂并非添加量越高越好,其催化活性、热解行为和 PC 基体稳定性之间需要保持合适平衡。

针对小分子磺酸盐可能促进 PC 基体降解、分散性不足以及有效作用窗口较窄等问题,通过修饰磺酸盐结构或引入含大分子骨架的磺酸盐阻燃剂以增强与 PC 基材的相容性成为重要改进方向。围绕金刚烷刚性笼状结构,研究者进一步设计了多种含磺酸盐或磺酰胺基团的 PC 阻燃剂。1,3,5,7-四(4-磺酰胺基苯基)金刚烷(FRSN)^[41](图 5e)可在燃烧过程中促进 PC 形成多孔炭层,在 $w=0.08\%$ 添加量下即可使材料达到 UL-94 V-0 级,LOI 提高至 33.7%。含金刚烷结构的苯基磺酸盐阻燃剂(AS₄)^[42]也可在 $w=0.08\%$ 添加量下使 PC 达到 UL-94 V-0 级,LOI 提升至 32.3%。上述结果表明,金刚烷刚性结构有助于在极低添加量下提高自熄能力,但其对烟热释放的调控仍取决于炭层形貌、结构稳定性及其对裂解产物逸出的限制能力。除小分子刚性骨架外,大分子化和离子簇调控可进一步改善磺酸盐体系的相容性和成炭稳定性。Liu 等^[43]设计的微交联磺化聚苯乙烯(CSPS)利用路易斯酸催化成炭,在 $w=0.3\%$ 添加量下使 pHRR 降低 40.2%,TSR 下降 21.0%;Sai 等^[44]构建的磺化 SEBS 嵌段离聚物(sSEBS-M, M 为 Na⁺、Zn²⁺、Ce³⁺ 等)(图 5f),pHRR 下降

15.6%~52.5%,TSR 下降 7.4%~20.3%,表明离子簇结构和金属离子种类可显著影响催化成炭及烟热释放调控效果。Liu 等^[45]报道的 PC 主链型阻燃剂 ASPC(图 5g)可诱导形成致密膨胀炭层,使 pHRR 下降 32.4%,但 TSP 较纯 PC 上升 2.9%。王玉忠团队开发的含磺化萘环共聚 PC(NSD)(图 5i)^[46]和芳香酰胺磺酸盐(SK)(图 5h)^[47]作为大分子阻燃剂则进一步表明,大分子化设计有助于在提高催化成炭效率的同时缓解小分子磺酸盐对 PC 基体的不利影响。两种阻燃剂均可使 PC 燃烧时生成膨胀炭层(图 5j),其中,NSD 在 $w=6\%$ 添加量下使 pHRR 降低约 32.6%,且 $w=2\%$ 即可达到 UL-94 V-0 级;SK 使 pHRR 和 TSR 分别下降 33.5% 和 15.5%,同时保持了 PC 较好的透明性。

总体来看,磺酸盐类阻燃剂具有高效率、低添加量和较好透明性保持等特点,在透明阻燃 PC 和薄壁阻燃制件中具有一定应用潜力。但其凝聚相作用主要依赖微量磺酸盐催化重排和交联成炭,单独使用时往往难以构筑连续、致密且热稳定的稳固炭层,因此在进一步降低烟释放和热释放方面仍存在局限。后续设计应通过阻燃剂大分子化、离子簇调控或与含硅/无机成炭组分协同,提高催化成炭的可控性和炭层稳定性。

含硅阻燃体系在 PC 中的优势主要体现在燃烧时对凝聚相成炭的调控。硅氧烷或倍半硅氧烷结构可在燃烧过程中发生迁移、富集和无机化转化,促进含硅稳固炭层形成,并与 PC 芳香结构成炭过程协同,提高残炭层致密性和热稳定性,因此有利于降低热释放,部分体系还可通过增强炭层结构完整性,在一定程度上抑制烟释放。有机硅改性 PC 体系在较低添加量下即可实现阻燃性能提升,但其烟热释放调控效果与含硅结构类型和协同组分密切相关。例如,含羧基聚硅氧烷(LCCP)在 $w=0.5\%$ 添加量下即可使材料达到 UL-94 V-0 级^[48];Zou 等^[49]通过构建微交联网络(VMQ)可使 PC 的 pHRR 和 TSR 分别下降 38.2% 和 13.9%;Zhu 等^[50]引入席夫碱协同组分(PSOMe)后,pHRR 和 TSP 分别下降 62.5% 和 18.2%。相比于单纯引入硅氧烷结构,含硅组分与可成炭有机结构之间的匹配更有利于形成连续炭层。Wu 等^[51]引入环状聚苯基倍半硅氧烷(cyc-PPSQ)后,材料形成外层含硅炭层与内层芳香炭层协同的双层残炭结构,使 pHRR 和 TSP 分别下降 50% 和



(a)PPFBS结构式;(b)KSS结构式;(c)KTSS结构式;(d)KSP结构式;(e)FRSN及 AS_4 结构式;(f)sSEBS-Na/Zn/Ce结构式;(g)ASPC结构式;(h)SK结构式;(i)NSD结构式;(j)PC、PC/SK_{0.3}、PC/NSD₂氧指数测试样条;(k)PC/SK热释放速率曲线;(l)PC/NSD热释放速率曲线。

图5 磺酸盐及含硫阻燃体系的化学结构与阻燃性能

Fig. 5 Chemical structures and flame-retardant performance of sulfonate-based and other sulfur-containing flame-retardant systems

25.0%;其后续报道的梯形铝硅倍半氧烷(Al-L-PPSQ)体系亦可使pHRR进一步降低61.2%^[52]。王玉忠团队^[53]采用硅共聚PC与间苯芳酯(BPDMS/PITR)大分子共混策略,利用有机硅结构与聚芳酯成炭的协同作用,pHRR下降45.2%,并表现出一定的抑烟效果。总体而言,含硅体系阻燃效果提升的关键,不在于单纯增加硅元素含量,而在于含硅组分能否在燃烧过程中有效富集并与芳香炭层协同形成稳固炭层。

进一步引入P、N、B、S及金属等元素,构建多元协同体系,可在含硅组分促进成炭和构筑无机保护层的基础上,增强PC的凝聚相阻燃作用。硅氧烷结构与磺酸盐基团的协同引入为PC阻燃和抑烟提供了另一种设计思路。该类体系通常利用磺酸盐结构催化PC发生重排和交联成炭,同时借助POSS、硅氧烷链段或无机碳基骨架提高炭层的稳定性和完整性,从而在凝聚相中共同调控热释放与烟释放行为。Ye等^[54]将POSS和磺酸盐基团接枝到纳米炭黑表面制备CBSP, $w=1\%$ 添加量

即可使PC达到UL-94 V-0级,LOI提高至31.3%,pHRR和TSR分别降低约39.1%和20.9%。此外,Ye等^[55]在丙烯腈-苯乙烯共聚物(SAN)主链中同时引入磺酸盐基团和硅氧烷链段,所得PC/LNSiAS与PC/HNSiAS体系在 $w=1\%$ 添加量下可分别使pHRR降低15.8%和20.0%,TSP降低22.0%和11.3%。这些结果表明,磺酸盐催化成炭与含硅结构稳定炭层的协同作用,有助于在低添加量下改善PC的热释放和烟释放行为。在Si/P/N体系中,DOPO修饰的倍半硅氧烷(DOPO-POSSs)和三苯基膦鎓磷酸盐改性低聚硅氧烷(SiPP)可借助P/Si骨架协同降低热释放,pHRR降幅为32.2%~59.8%^[56-57]。苯基聚硅氧烷与KSP复配体系^[58]可在低添加量下提高LOI并使PC达到UL-94 V-0级,但其抑制烟热释放能力有限,说明自熄等级的提升并不等同于低烟低热释放。相较之下,Si/B及其他杂化体系表现出更明显的结构依赖性。线型聚硼硅氧烷(PDPBS)^[59]在 $w=5\%$ 添加量下仅使pHRR下降

11.9%, 且 TSP 上升 3.3%; 支化聚硼硅氧烷 (PBASi)^[60] 在 $w=2\%$ 添加量下可使 pHRR 和 TSP 分别下降 30.8% 和 29.7%; Zhu 等^[61] 构建的聚硼硅氧烷 (PBS) 网络在 $w=1\%$ 添加量下使 PC/PBS-1 的 pHRR 和 TSP 分别下降 63.2% 和 29.4%, 但继续增加 PBS 含量后, 烟热释放抑制作用反而减弱。这些结果表明, 多元含硅体系的阻燃及抑制烟热释放效果并不单纯取决于元素种类或添加量, 而更依赖于含硅结构的分布、网络构筑及燃烧过程中稳固炭层的形成方式。

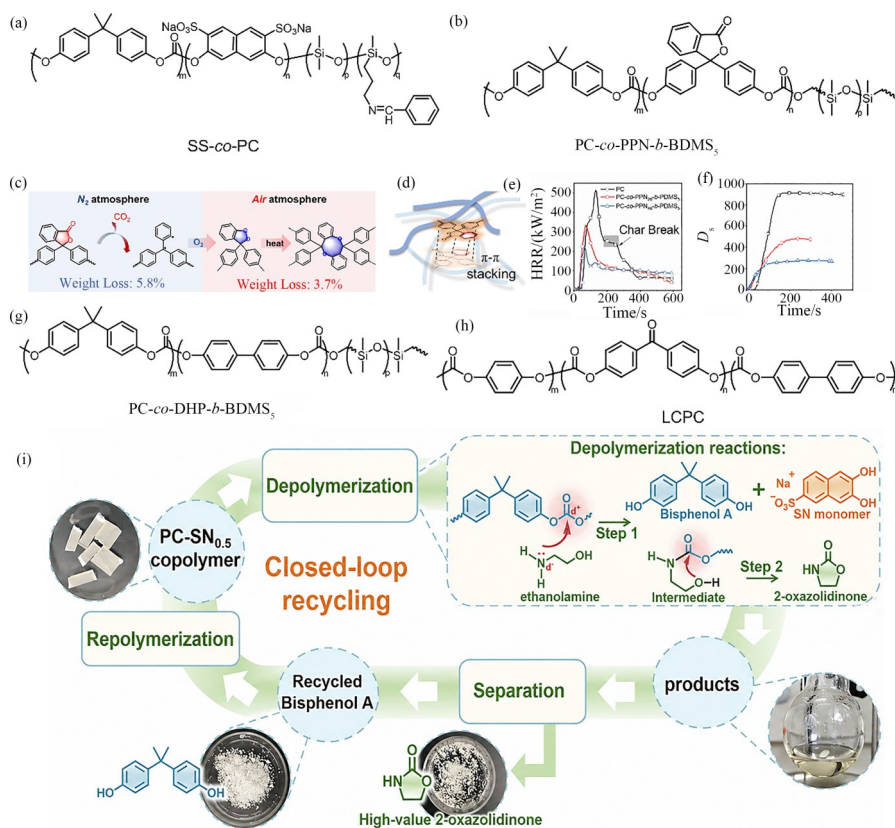
王玉忠团队^[62]进一步开发了含磷-钛-硅 (P-Ti-Si) 有机-无机杂化纳米棒 (OPTS), 在 PC 中仅添加 $w=0.10\%$ 即可使材料达到 UL-94 V-0 级, LOI 达到 29.7%。该体系的阻燃作用主要归因于凝聚相成炭作用: OPTS 分解生成的聚磷酸促进 PC 成炭, 原位生成的 TiO_2 和 SiO_2 进一步提高炭层的连续性与致密性, 从而使 pHRR 降低 47.1%~54.1%; 但其烟释放有所上升。OPTS 在极低添加量下仍能较好保持材料力学性能, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高 8.0% 和 8.3%, 体现了有机-无机杂化结构在低添加量阻燃和力学性能保持方面的优势。总体来看, 多元协同含硅阻燃体系通常有利于提升 PC 凝聚相阻燃能力并降低热释放, 但其抑烟效果仍取决于元素组成、协同方式和稳固炭层构筑。

除共混改性外, 共聚型凝聚相阻燃体系通过将易成炭结构、硅氧烷链段或具有催化成炭功能基团引入 PC 分子链, 可在分子层面调控热解路径与成炭过程。Nodera 和 Kanai^[63] 揭示了聚硅氧烷嵌段长度对微观相态的影响, 表明适宜的纳米分散相可诱导形成隔热气泡层, 并显著降低最大热失重速率。Sai 等^[64] 通过熔融酯交换共聚将 Schiff 碱改性聚硅氧烷与萘磺酸盐单元引入 PC 主链, 促进燃烧表面形成连续致密的含硅/硫炭层, 使 pHRR 和 TSR 分别降低 57.4% 和 46.9%。

王玉忠团队围绕 PC 本征阻燃改性开展了系列研究, 形成了从刚柔协同、液晶有序诱导到微量催化成炭的多层次设计思路。基于机器学习辅助筛选开发的 Cardo 结构酚酞 (PPN)-聚硅氧烷 (BDMS) 共聚体系^[65] (图 6b~d), 可利用 PPN 高温脱羧重排生成含茚环芳香骨架, 并与有机硅交联反应协同形成致密稳固炭层, 从而限制 PAHs 等生烟前驱体逸出。该材料在 0.8 mm 薄壁下达到

UL-94 V-0 级, pHRR 降低 57.2%, 最大烟密度下降 69.7% (图 6e、f)。在此基础上, 基于键解离能 (BDE) 调控的 4,4'-二羟基联苯 (DHP)/聚硅氧烷共聚体系^[66] (图 6g) 进一步利用高 BDE 联苯骨架降低链段裂解倾向, 并结合 π - π 堆积作用促进稳固炭层形成; 该共聚 PC 在 0.8 mm 厚度下达到 UL-94 V-0 级, LOI 为 39.2%, $\text{GWFI} > 1025^\circ\text{C}$, pHRR 和最大烟密度分别下降 58.0% 和 48.3%, 同时表现出力学增强和闭环化学回收潜力。进一步地, 液晶 PC (LCPC)^[67] 通过将刚性二羟基二苯甲酮 (BHE) 和联苯 (BP) 引入主链, 利用液晶微纤结构提供力学增强相和成炭模板, 并借助 BHE 单元高温重排生成含茚稠环骨架, 提高炭层致密性。该材料在 0.4 mm 厚度下即可达到 UL-94 V-0 级, pHRR 和 TSR 分别降低 62.7% 和 77.3%。面向高透明和超低负载量需求, 磺酸钠-萘酚 (SN) 共聚体系^[68] 仅引入 $x=0.3\%\sim 0.5\%$ (x 为摩尔分数) SN 单元, 即可通过磺酸盐催化 PC 芳构化、脱氢和交联, 促进膨胀炭层形成。改性 PC 在保持高透明度的同时, 在 1.6 mm 厚度下达到 UL-94 V-0 级, LOI 超过 36%, pHRR 和 TSP 分别降低 16.6% 和 15.8%, 并具备闭环回收潜力。与共混型体系相比, 共聚型体系更有利于在薄壁阻燃、低烟低热释放、透明性、力学性能保持和可回收设计之间建立平衡, 但其单体设计、聚合工艺和规模化制备仍需进一步优化。

总体来看, 凝聚相阻燃策略的关键不在于单纯提高残炭量, 而在于通过分子结构设计和界面结构调控, 形成连续、致密且热稳定的稳固炭层, 从而削弱热量、氧气和可燃裂解产物在基体与火焰区之间的传递。对于 PC 而言, 含磷体系主要通过脱水、重排促进成炭, 磺酸盐等含硫体系侧重于催化 Fries 重排和交联成炭, 含硅及硼硅体系则可通过无机化或陶瓷化过程提高炭层稳定性; 在此基础上, 多元素协同、有机-无机杂化和纳米结构设计可进一步改善炭层的连续性、致密性和热稳定性。与共混型体系相比, 共聚型凝聚相阻燃通过将阻燃单体引入 PC 分子链, 能够更直接地调控热解路径和成炭过程, 并在低烟低热释放、薄壁阻燃、透明性和力学性能保持方面表现出更大设计潜力。然而, 凝聚相阻燃并非必然带来烟释放与热释放的同步降低, 其烟热调控效果仍取决于炭层结构、阻燃组分在气相与凝聚相中的分布以及



(a)SS-co-PC 结构式;(b)PC-co-PPN-b-BDMS5 结构式;(c)PPN 高温下重排示意图;(d)PPN 单体 π - π 堆积示意图;(e)PC-co-PPN-b-BDMS5 热释放速率曲线;(f)PC-co-PPN-b-BDMS5 烟密度测试曲线;(g)PC-co-DHP-b-BDMS5 结构式;(h)LCPC 结构式;(i)PC-SN0.5 结构及化学循环示意图。

图6 共聚阻燃聚碳酸酯体系及其解聚回收

Fig. 6 Flame-retardant polycarbonate copolymer systems and their depolymerization-based recycling

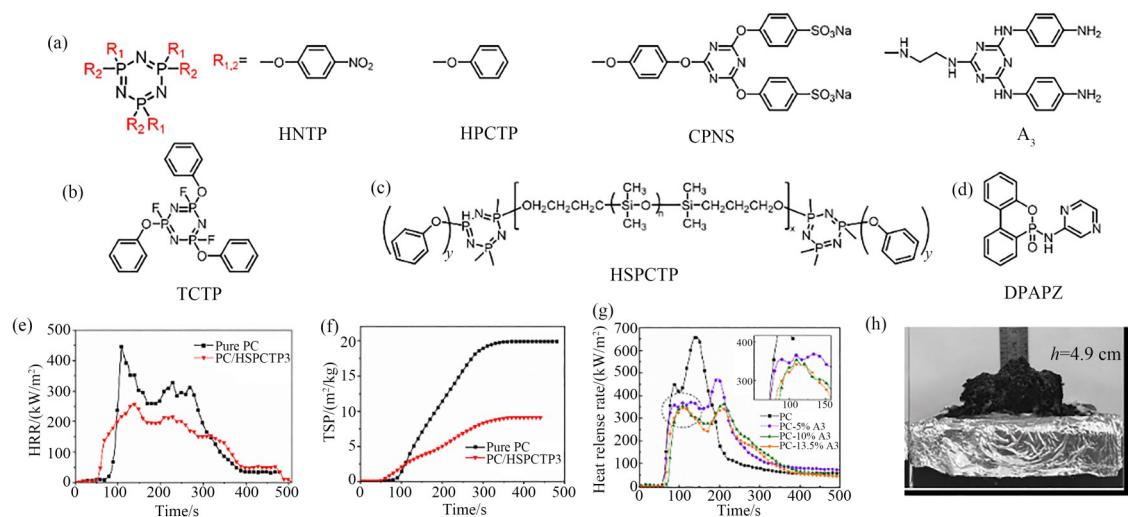
裂解产物释放之间的匹配。该类阻燃策略更适用于轨道交通、航空内饰、建筑受限空间、高端电子电气和透明阻燃PC等对低烟低热释放、抗熔滴和长期稳定性要求较高的场景。尽管凝聚相阻燃机制能够为低烟低热释放PC设计提供重要基础,但部分体系仍存在成炭响应较慢、气相燃烧反应抑制不足或抑制烟释放有限等问题。因此,通过气相阻燃与凝聚相成炭的匹配构建气相-凝聚相协同阻燃体系,成为进一步平衡阻燃效率和烟热释放调控的重要方向。

3.3 气相-凝聚相协同阻燃机制

气相-凝聚相协同阻燃策略的关键,在于气相阻燃行为(自由基抑制/不燃性气体稀释)与凝聚相成炭行为间的匹配,以同时降低热反馈,并阻碍氧扩散和可燃挥发物释放。在高温热解过程中,阻燃组分可在气相中释放活性物种,捕获燃烧链反应中的关键自由基,或通过不燃性气体稀释可燃气体和氧气浓度,从而抑制火焰传播;在凝聚相中,其可促进聚合物成炭,形成致密的稳固炭层,

以阻隔热量和氧气向材料内部传递,并限制可燃裂解产物逸出。然而气相-凝聚相协同作用并非必然带来热释放与烟释放的同步降低,其效果取决于气相阻燃强度、凝聚相成炭能力和炭层稳定性之间的匹配程度。

气相自由基抑制作用可降低燃烧强度,但若凝聚相成炭能力不足,烟释放仍可能增加。Liu等^[69]开发的DOPO接枝橡胶基共聚物(P-SBS),可使阻燃PC的pHRR和火灾增长指数均下降29.4%,但烟释放增加41.0%,说明该体系对热释放具有一定抑制作用,而对烟释放调控有限。类似地,季戊四醇磷酸酯(PBPP)^[70]和四臂星形磷杂菲(TDBA)^[71]可通过气相含磷活性物种捕获自由基,并结合凝聚相作用降低PC燃烧强度,其pHRR分别下降36.0%和29.3%;但TDBA体系的TSP较纯PC增加约55%。相比之下,苯撑苯基磷低聚物(PPPO)^[72]在发挥气相阻燃作用的同时,兼具一定凝聚相成炭能力,使pHRR下降34.2%,平均比消光面积(Average Specific Extinction Area,



(a) 磷腈类阻燃剂结构式; (b) TCTP 结构式; (c) HSPCTP 结构式; (d) DPAPZ 结构式; (e) PC/HSPCTP3 热释放曲线; (f) PC/HSPCTP3 总产烟量曲线; (g) PC/A3 热释放曲线; (h) PC/13.5% A3 锥形量热测试后残炭图片。

图 7 磷腈类阻燃剂的化学结构及阻燃抑烟性能

Fig. 7 Chemical structures and flame-retardant and smoke-suppression performance of phosphazene-based flame retardants

ASEA) 下降 9.7%, 在上述体系中表现出相对更好的烟热协同抑制趋势。上述对比说明, 气相-凝聚相协同的有效性并不取决于阻燃元素数量, 而取决于气相自由基抑制与凝聚相稳固炭层构筑能否在热解过程中形成匹配。

磷-氮(P-N)协同阻燃剂在 PC 中通常表现出气相阻燃与凝聚相成炭协同作用。一般认为, 含氮组分受热分解可释放不燃性气体或挥发性含氮物种, 在一定程度上稀释燃烧区中的可燃气体和氧气; 含磷结构热解产生的活性物种可参与气相自由基抑制, 其生成的酸性组分则可在凝聚相中促进 PC 交联炭化和成炭反应, 进而形成较为致密的含磷稳固炭层, 阻碍热量、氧气及可燃裂解产物传递。环三磷腈衍生物兼具 P-N 骨架与较强的结构可设计性, 是 PC 气相-凝聚相协同阻燃体系中的典型结构。相关研究表明, 环三磷腈衍生物可通过结构调控实现对热释放和烟释放的差异化调节。含硝基苯氧基磷腈(HNTP, 图 7a)^[73]可使 pHRR 降低 24.7%, 并使燃烧过程中芳香族挥发物强度降低 51.3%; 含氟磷腈^[74](TCTP, 图 7b)则可通过含氟结构参与气相阻燃作用, 使改性 PC 的 LOI 提高至 34%; 含硅磷腈(HSPCTP, 图 7c)^[75]引入有机硅组分后, 可在 $w=3\%$ 添加量下使 PC pHRR 降低 44%, TSR 下降约 43%, 说明含硅组分参与稳固炭层形成有助于改善烟热释放行为(如图 7e, f); 含磺酸钠的磷腈结构(CPNS)^[76]及含磺酸钾的磷腈结构(HPCTP-SK)^[77]结合磺酸基团的

催化作用与磷腈气相-凝聚相协同效应, 含 CPNS 体系使总烟释放量降低约 28.9%, 而 HPCTP-SK 可使阻燃 PC 体系 pHRR 下降 44.6%, TSR 下降 9.0%, 且随阻燃剂添加量增加, TSR 表现上升趋势。这些结果表明, 磷腈骨架本身提供了 P-N 协同基础, 而其取代基的挥发性、催化成炭能力和与 PC 基体的相互作用决定了其烟热释放调控效果。在环三磷腈与其他阻燃组分复配体系中, 协同效应的发挥在较大程度上取决于各组分热降解行为、迁移过程与成炭路径之间的匹配。磷腈衍生物与六方氮化硼(h-BN)复配(HPCP/BN)体系^[78]通过引入 h-BN 无机骨架组分, 使 pHRR 和 TSP 分别降低 74.3% 和 19.7%, 并赋予材料一定导热性; 氧化铜修饰凹凸棒土(CuATP/HP/BDP)三元体系^[79]也通过无机骨架与磷腈衍生物协同促进成炭, 使 pHRR 和 TSP 分别降低 43.1% 和 5.7%。然而, 复配并非必然使得烟热释放同步降低。HNTP 与 KSS 复配后, 可能因作用路径不匹配而产生拮抗效应, 导致 pHRR 不降反升^[80]; 苯氧基磷腈(HPCTP)复配芳香族聚酰亚胺(API)时, 虽然 pHRR 降低 44.0%, 但烟释放仍有所增加^[81]; 磷腈-三嗪双基团阻燃剂(A3)虽使 pHRR 降低 47.5%, 但 TSP 增加 21.7%, 这可能与气相挥发组分释放、芳香结构含量及炭层稳定性之间的匹配不足有关^[82]。因此, 环三磷腈类阻燃剂的设计重点不应仅停留在提高磷氮含量, 而应通过取代基结构、协同组分和成炭路径调控, 提高热释放与烟释放协

同抑制的可能性。

含氨基或富氮结构的磷系阻燃剂也可表现出气相-凝聚相协同阻燃特征。Qin等^[83]合成的对苯二酚双(N,N'-二芳基磷酰胺酯)(4N-HDP)通过引入氨基结构提高体系成炭能力,在 $w=5\%$ 添加量下即可使PC达到UL-94 V-0级,并在 $w=7\%$ 添加量下使LOI提高至32.0%。Cai等^[84]进一步以富氮前体氨基吡嗪和DOPO合成DPAPZ(图7d),该体系通过气相自由基捕获与凝聚相偏磷酸类产物及稳固炭层形成的协同作用,使阻燃PC的pHRR和TSP分别降低44.8%和60.7%。与部分磷腈体系相比,这类富氮磷酰胺结构更突出含氮结构对气体稀释和含磷结构对稳固炭层形成的耦合作用,为P-N协同阻燃PC的抑烟设计提供了较好的结构设计思路。

总体来看,环三磷腈及富氮含磷阻燃体系可通过取代基调控或与无机/大分子组分协同降低PC热释放,但其抑烟效果仍具有明显结构依赖性。只有当气相阻燃、凝聚相成炭相互匹配时,才更有可能实现热释放与烟释放的协同抑制。

含磷-硅阻燃体系在PC中通常表现出典型的气相-凝聚相协同特征。其中,含磷组分可在气相中参与自由基抑制,含硅组分则有助于在凝聚相中形成含硅稳固炭层并提高炭层质量,从而共同削弱热量传递和可燃小分子释放。针对红磷易吸湿、易氧化等问题,王玉忠团队^[85]采用微胶囊化红磷(MRP)用于PC/ABS合金无卤阻燃改性。外层聚硅氧烷壳层可提高材料耐水稳定性,并在燃烧过程中促进表面热稳定炭层形成;内核红磷热解产生的含磷物种则同时参与气相阻燃和凝聚相成炭过程,使复合材料在 $w=15\%$ 添加量下达到UL-94 V-0级,并使pHRR下降56.3%。

围绕P/Si协同作用,研究者进一步通过分子结构设计将DOPO、次膦酸盐等含磷基团引入硅氧烷骨架,以兼顾气相自由基捕获和凝聚相成炭。DOPO修饰的三甲基三乙基环三硅氧烷(DOPO-TMTA)^[86]、四甲基四乙基环四硅氧烷(MVC-DOPO)^[87]以及DOPO修饰的交联四甲基四乙基环四硅氧烷(PMD)^[88]等阻燃剂可借助DOPO结构的气相自由基抑制作用和硅氧烷组分的凝聚相成炭效应,在燃烧过程中形成膨胀炭层,使pHRR下降29.0%~46.4%。但当气相阻燃作用占主导而凝聚相炭层稳定性不足时,部分体系仍可能出现烟释放增加,如PMD体系的总烟释放

量较纯PC增加27.3%。这说明P/Si协同体系中,含磷组分的气相阻燃作用和含硅组分的凝聚相成炭能力需要匹配,否则,热释放降低并非必然表现为烟释放同步降低。

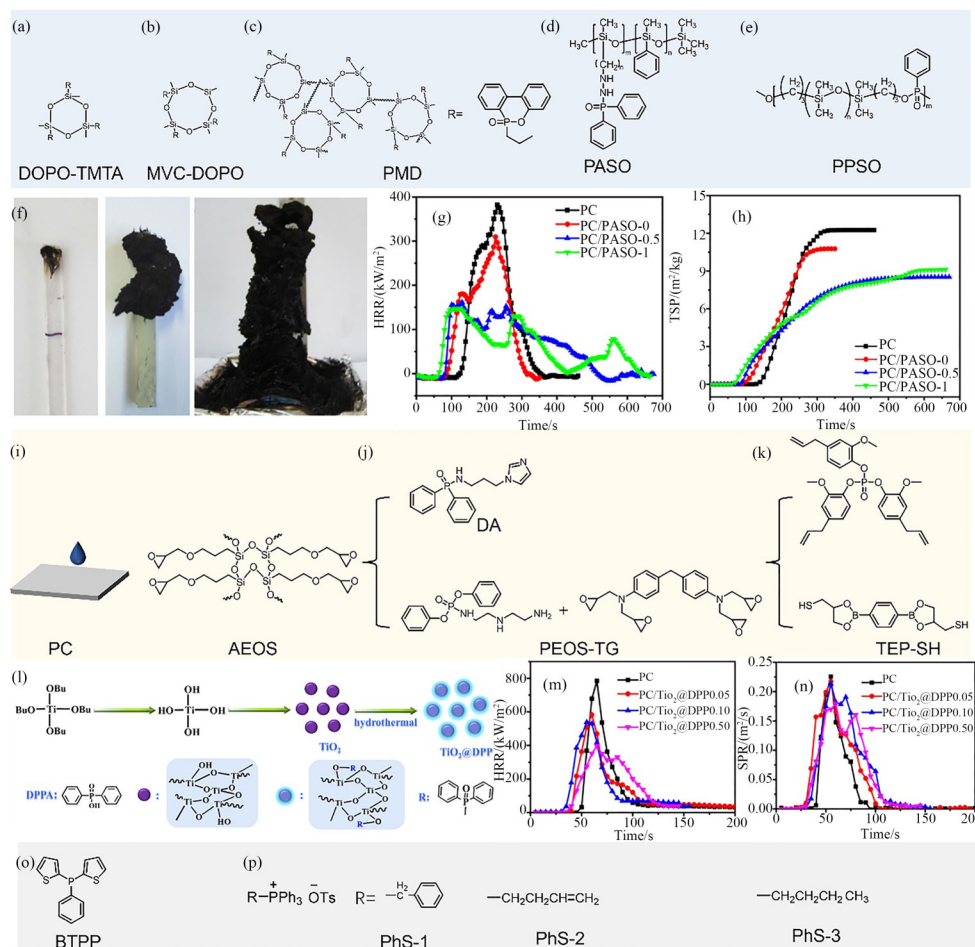
相比之下,通过调控P/N/Si比例并引入有利于成炭的结构单元,可进一步增强凝聚相稳固炭层形成。含氮磷酰胺硅油(PASO,图8d)^[89]使PC的pHRR和TSP分别下降61.5%和25.4%;低聚磷酸酯硅油(PPSO,图8e)^[90]改性PC的pHRR和TSR分别下降44.7%和43.2%,在一定程度上实现了热释放与烟释放的协同抑制。乙烯基倍半硅氧烷(DVPOSSs)^[91]和BDP/TPOSS复配体系^[92]也分别使PC的pHRR下降31.0%和46.0%,说明P/Si协同及POSS类结构复配有助于降低PC热释放。进一步引入辅助组分构建多组分协同体系,可弥补单一阻燃剂在成炭能力或炭层稳定性方面的不足。环四硅氧烷基次磷酸铝(MVC-AlPi/TPP)体系^[93]和含DOPO结构的聚硅氧烷(DOPO-VTES)与蒙脱土(MMT)复配体系(P(DOPO-VTES)/MMT)^[94]均借助无机组分促进稳固炭层形成并提高炭层致密程度,使pHRR分别降低39.2%和15.2%,同时分别实现TSP下降21.5%和ASEA下降57%以上。羧基化多壁碳纳米管(MWCNT-COOH)与PPSO构建的协同骨架结构^[95]也使体系pHRR和TSP分别降低52.5%和39.7%。上述结果表明,多组分协同的实质在于通过无机骨架、含硅结构和含磷基元的热解行为匹配,强化稳固炭层构筑并调控裂解产物释放。

表面涂层和核壳杂化体系虽在实现方式上不同于常规共混阻燃剂,但其作用本质仍可表现为气相阻燃与凝聚相稳固炭层构筑的协同,因此可纳入气相-凝聚相协同阻燃范畴。在表面阻燃改性方面,阻燃涂层可通过表层隔离和无机化炭层构筑改善PC燃烧行为。含磷酸咪唑硅氧烷结构(DA-AE)^[96]和含磷酸硅氧烷结构(PEOS-TG)^[97]等含磷/氮/硅透明涂层,可通过气相稀释作用与表面稳固炭层构筑降低基材热释放,使pHRR下降21.4%~54.7%,但其TSP均出现明显上升。含丁香酚、硫醇及硼酸酯结构的(TEP-SH)^[98]通过P/B协同促进形成抗氧化炭层,使pHRR降低31.3%;磷酸三(2-丙烯酰氧乙基)酯(TAEP)和三聚氰胺丙烯酸酯树脂(MAAR)透明光固化涂层(TAEP/MAAR)^[99],利用三聚氰胺气源与磷酸酯酸源协同诱导形成蜂窝状膨胀炭层,使pHRR和TSP分别下降71.0%和91.5%。这些结果表明,

表面涂层策略有助于减少对 PC 本体透明性和力学性能的不利影响,但其烟释放调控效果取决于涂层成炭能力、界面附着稳定性和燃烧过程中表层结构完整性;对于复杂构件,耐久性和界面稳定性仍是工程化应用中的关键问题。

有机-无机核壳杂化结构则为低添加量下兼顾阻燃与力学性能提供了另一种思路。王玉忠团队以纳米二氧化硅(SiO_2)、纳米二氧化钛(TiO_2)及磷酸二苯酯(DPP)为原料,采用水热法分别制备 $\text{SiO}_2@\text{DPP}^{[100]}$ 和 $\text{TiO}_2@\text{DPP}^{[101]}$ 核壳杂化阻燃剂(图 8l)。其中, $\text{SiO}_2@\text{DPP}$ 在 $w=0.8\%$ 添加量下

即可使 PC 达到 UL-94 V-0 级, LOI 提高至 29.3%;其阻燃作用来自含磷组分的气相自由基抑制与 SiO_2 促进凝聚相稳固炭层构筑的协同,使 pHRR 和 pSPR 分别下降 41.6% 和 15.4%。进一步构建的 $\text{TiO}_2@\text{DPP}$ 纳米球在 $w=0.10\%$ 添加量下同样可使材料达到 UL-94 V-0 级,并使 pHRR 下降 34.1%;同时,材料拉伸强度和断裂伸长率分别提高 14.7% 和 27.7%。结果表明,核壳杂化结构的优势不只是降低阻燃剂添加量,还在于通过无机核与含磷有机壳层的界面协同,实现气相阻燃、凝聚相成炭和力学性能保持之间的平衡。



(a)DOPO-TMTA 结构式;(b)MVC-DOPO 结构式;(c)PMD 结构式;(d)PASO 结构式;(e)PPSO 结构式;(f)PC/DOPO-TMTA 氧指数测试样条及锥形量热残炭;(g)PC/PASO 热释放曲线;(h)PC/PASO 总烟产量曲线;(i)表面涂层改性 PC 示意图;(j)PEOS-TG 固化前结构;(k)TEP-SH 固化前结构;(l) $\text{TiO}_2@\text{DPP}$ 及 $\text{SiO}_2@\text{DPP}$ 合成路径及结构;(m)PC/ $\text{TiO}_2@\text{DPP}$ 热释放曲线;(n)PC/ $\text{TiO}_2@\text{DPP}$ 烟释放速率曲线;(o)BTPP 结构;(p)PhS-1/2/3 结构。

图 8 多元素协同及表面改性阻燃聚碳酸酯体系的化学结构与阻燃抑烟性能

Fig. 8 Chemical structures, flame retardancy and smoke-suppression performance of polycarbonate systems based on multi-element synergy and surface modification

含磷-硫协同阻燃剂在 PC 中通常兼具气相阻燃与凝聚相成炭作用。一般认为,含磷组分热解

产生的活性物种可在气相中参与自由基抑制,而含硫/含磷组分分解形成的酸性物种则可在凝聚

相中促进 PC 发生 Fries 重排、交联炭化和成炭反应,进而形成相对稳固的炭层,阻碍热量、氧气及可燃裂解产物传递。王玉忠团队^[102]较早报道了二苯砷磺酸钾(SSK)与聚砷基苯基膦酸酯(PSPPP)在 PC 中的协同阻燃作用。仅添加 $w=0.5\%$ SSK 和 $w=4.5\%$ PSPPP,即可使 PC 材料的 LOI 由 26.3% 提高至 36.8%,并达到 UL-94 V-0 级。苯基二(2-噻吩基)膦(BTPP)^[103]在 $w=3\%$ 添加量下使 pHRR 和 ASEA 分别下降 45.0% 和 8.7%。磺酸盐 PhSs^[104]中含烯烃结构的 PhS-2 可使 pHRR 下降 54.3%,表明 P/S 体系通常有助于降低 PC 热释放。相比之下,金刚烷基硫/氮协同阻燃剂(ASN)^[105]虽与 PC 基体具有较好相容性,但在较低添加量下 pHRR 仅下降 2.6%,ASEA 反而增加 4.7%,说明特殊骨架结构的引入并非必然带来烟热释放同步改善。总体来看,含磷-硫阻燃剂多数能够在一定程度上降低 PC 热释放,但其抑烟表现并不稳定,仍受分子结构、酸性物种释放和凝聚相成炭路径匹配程度的影响。

含金属离子的磷基阻燃体系在 PC 中通常表现出气相与凝聚相协同阻燃特征。一般认为,过渡金属或稀土离子可通过催化成炭、促进交联炭化并提高残炭结构稳定性,增强材料在凝聚相中的物理阻隔作用;同时,含磷/氮配体热解产生的活性物种或不燃性气体可在一定程度上参与气相阻燃,从而共同调控 PC 的热释放与烟释放行为。在稀土苯基膦酸盐协效体系^[25]中,金属离子通常有助于提高凝聚相炭层质量,但其对烟热释放的改善仍与复配体系^[106]密切相关。相比之下,在金属配合物及超分子体系^[107]中,金属中心的催化成炭作用与配体的气相作用可进一步协同,使 pHRR 和 TSR 均出现不同程度下降^[108, 109]。在多金属杂

化及纳米复合体系^[110]中,特殊微观结构可进一步促进稳固炭层形成并调控挥发分释放。例如,Cu/Mo 修饰黑磷^[111]和 Zr/Ce 双金属杂化材料^[112]可通过多金属协同催化作用或金属有机框架(MOF)孔道结构调控挥发分迁移,从而降低 pHRR 并在一定程度上减少烟释放。上述研究表明,含金属离子的磷基阻燃体系多表现出降低 PC 热释放的作用,而其抑烟效果受金属种类、配体结构及残炭质量共同影响,体系间差异较为明显。

总体来看,气相-凝聚相协同阻燃的关键不在于多种阻燃元素的简单复合,而在于气相阻燃及凝聚相成炭之间的匹配。对 PC 而言,气相中的含磷、含氮或含卤活性物种可捕获自由基并抑制火焰传播,凝聚相中的酸源、无机骨架、金属中心或成炭结构则可促进交联炭化和稳固炭层形成。磷腈、P/N、P/Si、P/S 及 P/金属等体系通常能够降低 PC 热释放,但其抑烟效果仍取决于组分热解行为、阻燃组分在气相与凝聚相中的分布和成炭路径的协同性;若气相阻燃机制占主导而凝聚相成炭不足,仍可能出现热释放下降但烟释放增加的现象。只有当气相阻燃、凝聚相成炭和炭层稳定化过程相互匹配时,才更有可能实现热释放与烟释放的协同抑制。因此,该类体系更适用于需要兼顾 UL-94 等级、薄壁阻燃效率和低热释放的电子电气、连接器、汽车部件及部分透明阻燃 PC 制件;面向轨道交通、航空内饰和建筑受限空间等低烟低毒场景,则需进一步强化凝聚相稳固炭层构筑和烟尘前驱体抑制作用。

表 2 汇总了不同阻燃机制下代表性阻燃 PC 体系的阻燃等级、热释放和烟释放变化趋势,用以比较不同阻燃策略对 PC 火安全性能的调控特点。

表 2 典型阻燃 PC 体系的燃烧与烟释放性能比较

Tab. 2 Comparison of flame retardancy of various flame-retardant PC

Flame-retardant mechanism	Sample	LOI/UL-94	Δ pHRR/%	* Δ Smoke release/%
Gas-phase flame-retardant mechanism	PC/B ₅₀ PC-5 ^[24]	27.3%/V-0 (1.5 mm)	-28.6	+16.4
	PC/8D ^[25]	32.8%/V-2 (3.2 mm)	-8.6	+229.3
	PC/DP2.0 ^[27]	31.1%/V-0 (3.2 mm)	-20.0	-25.5
	PC-3BCuPP ^[34]	32.8%/V-0 (3.2 mm)	-59.0	-43.0
Condensed-phase flame-retardant mechanism	PC/PPFBS(0.1%) ^[35]	37.5%/V-0 (3.2 mm)	NR	NR
	PC/0.1%KTSS ^[39]	38.6%/V-0 (3.2 mm)	-8.2	NR
	PC/0.01%KSP ^[40]	34.0%/V-0 (1.6 mm)	-16.2	-9.7
	PC/0.08%FRSN ^[41]	33.7%/V-0 (3.2 mm)	-19.8	-5.3
	PC/CSPS-0.5 ^[43]	32.6%/V-0 (3.2 mm)	-40.2	-21.0
	PC/sSEBS-1.5 ^[44]	24.5%/V-1 (3.2 mm)	-15.6	-10.7

(续表 2)

Flame-retardant mechanism	Sample	LOI/UL-94	$\Delta pHRR/\%$	$^*\Delta \text{Smoke release}/\%$
Gas-phase and condensed-phase synergistic flame-retardant mechanism	PC/sSEBS-Na -1.5 ^[44]	29.1%/V-0 (3.2 mm)	-31.7	-7.4
	PC/sSEBS-Zn -1.5 ^[44]	29.7%/V-0 (3.2 mm)	-43.5	-17.2
	PC/sSEBS-Ce -1.5 ^[44]	33.5%/V-0 (3.2 mm)	-52.5	-20.3
	PC/ASPC-20 ^[45]	33.5%/V-0 (1.5 mm)	-32.4	+2.9
	PC/NSD ₆ ^[46]	29.5%/V-0 (3.2 mm)	-32.6	-15.5
	PC/SK ₁ ^[47]	30.4%/V-0 (3.2 mm)	-33.5	-15.5
	PC/VMQ-M ^[49]	28.7%/V-0 (3.2 mm)	-38.2	-13.9
	PC/VMQ-H ^[49]	27.3%/V-0 (3.2 mm)	-12.3	-12.5
	PC/PSOMe-3 ^[50]	29.9%/V-0 (3.2 mm)	-62.5	-18.2
	PC/cyc-PPSQ-6 ^[51]	45.2%/V-0 (1.6 mm)	-50.0	-25.0
	PC/Al-L-PPSQ-6 ^[52]	36.6%/V-0 (1.6 mm)	-61.2	-5.7
	PC/KSP/P4-3 ^[58]	33.2%/V-0 (1.6 mm)	-36.0	-13.9
	PC/KSP/OPS-3 ^[58]	34.5%/V-0 (1.6 mm)	-45.4	-40.5
	PC/KSP/L-PPSQ-3 ^[58]	30.2%/V-0 (1.6 mm)	-40.4	-20.4
	PC-BPDMS ₅ /PITR ₁₀ ^[53]	34.2%/V-0 (3.2 mm)	-45.2	-27.4
	PC/PDPBS-5 ^[59]	30.3%/V-0 (3.2 mm)	-11.9	+3.3
	PC/PBS-1 ^[61]	31.2%/V-0 (3.2 mm)	-63.2	-29.4
	PC-co-PPN ₄₀ -b-BDMS ₅ ^[65]	39.3%/V-0 (0.8 mm)	-57.2	-69.7
	PC-co-DHP ₄₀ -b-BDMS ₅ ^[66]	39.2%/V-0 (0.8 mm)	-58.0	-48.3
	LCPC ^[67]	44.9%/V-0 (0.4 mm)	-62.7	-77.3
	SS-co-PC20 ^[64]	34.5%/V-0 (1.6 mm)	-57.4	-46.9
	5%P-SBS/PC ^[69]	30.8%/V-0 (3.2 mm)	-29.4	+41.0
	PC/PBPP3 ^[70]	28.9%/V-0 (3.2 mm)	-36.0	+9.2
	10%TDBA/PC ^[71]	33.7%/V-0 (3.2 mm)	-29.3	+55.0
	PC/6wt%PPPO ^[72]	34.1%/V-0 (3.0 mm)	-34.2	-9.7
	PC/HNTP-3 ^[73]	31.1%/V-1 (3.2 mm)	-24.7	NR
	PC/HSPCTP3 ^[75]	28.4%/V-0 (1.8 mm)	-43.9	-42.9
	0.5%CPNS/MPC ^[76]	34.7%/V-0 (3.2 mm)	-14.7	-28.9
	PC/TCTP-11 ^[74]	34.0%/V-0 (3.2 mm)	-24.2	NR
	20BN/3HPCP/PC ^[78]	46.6%/V-0 (3.2 mm)	-74.3	-19.7
	PC/ABS/B ₁ H ₁ /ATP ₁ ^[79]	27.1%/V-1 (3.2 mm)	-43.1	-5.7
	PC/2%HNTP/0.25%KSS ^[80]	29.0%/V-2 (3.2 mm)	+9.6	NR
	PC/4H-2A ^[81]	32.5%/V-0 (3.2 mm)	-44.0	+14.5
	PC-13.5%A3 ^[82]	29.3%/V-0 (3.2 mm)	-47.5	+21.7
	10%MVC-DOPO/PC ^[87]	33.5%/V-0 (3.2 mm)	-29.0	+7.5
	PC/6DOPO-TMTA ^[86]	31.0%/V-0 (3.2 mm)	-39.0	+13.0
	5%PMD/PC ^[88]	36.3%/V-0 (3.2 mm)	-46.4	+27.3
	5%MVC/PC ^[88]	30.2%/V-0 (3.2 mm)	-34.7	-38.5
	PC/PASO-1 ^[89]	31.0%/V-0 (3.2 mm)	-61.5	-25.4
	PC/PPSO-1.3 ^[90]	29.0%/V-0 (2.0 mm)	-44.7	-43.2
	PC/DVPOSSs-4 ^[91]	28.9%/V-0 (1.6 mm)	-31.0	NR
	5%MVC-AlPi/5%TPP/PC ^[93]	28.4%/V-0 (3.2 mm)	-39.2	-21.8
	PC/5%P(DOPO-VTES)/2%MMT ^[94]	29.5%/V-0 (3.0 mm)	-15.2	-57.7
	PC/CNT/FR ^[95]	29.8%/V-0 (3.2 mm)	-52.5	-39.7
	PC/DA-AE-2 ^[96]	27.1%/V-0 (3.2 mm)	-54.7	+56.7
	PC/PEOS-TG-1 ^[97]	NR	-30.2	+228.5
	PC-TEP/B2SH13%4SH ^[98]	NR	-31.3	+24.8
	PC/T2M1 ^[99]	NR	-71.0	-91.5

(续表 2)

Flame-retardant mechanism	Sample	LOI/UL-94	$\Delta pHRR/\%$	$^*\Delta \text{Smoke release}/\%$
	PC/3%BTTP ^[103]	36.5%/V-0 (3.0 mm)	−45.0	−8.7
	PC/PhS-1(5 phr) ^[104]	30.2%/V-0 (3.2 mm)	−37.2	NR
	PC/PhS-2(5 phr) ^[104]	32.8%/V-0 (3.2 mm)	−54.3	NR
	PC/PhS-3(5 phr) ^[104]	30.8%/V-0 (3.2 mm)	−40.1	NR
	PC/ASN(0.1%) ^[105]	30.1%/V-0 (3.2 mm)	−2.6	+4.7
	PC/4N-HDP-4 ^[83]	32.0%/V-0 (3.2 mm)	NR	NR
	PC/DPAPZ-6 ^[84]	30.2%/V-0 (3.0 mm)	−44.8	−60.7
	PC-7D-1La ^[25]	40.5%/V-0 (3.2 mm)	−42.3	+117.8
	PC-7D-1Sb ^[106]	33.1%/V-2 (3.2 mm)	+5.4	+80.0
	PC-7D-1Ce ^[106]	39.2%/V-0 (3.2 mm)	−13.5	−18.3
	PC-1.5PAPZ@Fe ^[107]	31.6%/V-0 (3.2 mm)	−36.3	−30.8
	PC-1.5PAPZ@Co ^[107]	29.7%/V-0 (3.2 mm)	−33.5	−24.1
	PC-1.5PAPZ@La ^[107]	29.6%/V-0 (3.2 mm)	−35.9	−27.7
	PC/CeP _n -6 ^[108]	28.2%/V-0 (3.2 mm)	−45.6	−22.7
	PC/DPA-3 ^[109]	26.1%/V-0 (3.2 mm)	−39.9	−11.6
	PC/Ce(DPA) ₃ -3 ^[109]	26.9%/V-0 (3.2 mm)	−54.9	−24.0
	PC/CM ^[111]	25.1%/V-2 (3.2 mm)	−31.4	−8.2
	PC/BPNS ^[111]	34.8%/V-0 (3.2 mm)	−51.0	+46.7
	PC/BP@CM@SA ^[111]	28.1%/V-0 (3.2 mm)	−44.0	−17.0
	PC-Zr-2 ^[112]	27.3%/V-1 (3.2 mm)	−36.2	−17.1
	PC-Ce-2 ^[112]	25.5%/V-2 (3.2 mm)	−35.7	−4.9
	PC-Zr-Ce-2 ^[112]	26.3%/V-1 (3.2 mm)	−40.8	−16.8
	PC-Zr@Ce-2 ^[112]	27.6%/V-0 (3.2 mm)	−45.4	−17.8
	PC/5%DFPZ ^[113]	36.8%/V-0 (3.2 mm)	NR	NR

注: * $\Delta \text{Smoke release}$ 代表烟释放相关指标(包括 TSP、TSR、pSPR、ASEA 及 $D_{s,max}$ 等)较纯 PC 变化的比例;“−”代表较纯 PC 下降,“+”表示较纯 PC 增加;“NR”表示文献未提供相关数据;百分比仅表示同一研究内部相对于其对照 PC 的变化。

Note: * $\Delta \text{Smoke release}$ denotes the percentage change in smoke-release-related indices (including TSP, TSR, pSPR, ASEA, $D_{s,max}$, etc.) relative to neat PC; “−” indicates a decrease compared with neat PC, and “+” indicates an increase compared with neat PC; “NR” means relevant data are not provided in the literature; percentages represent only the changes relative to the control PC within the same study.

4 总结与展望

综上,气相阻燃可快速抑制自由基链式反应,有利于提高 PC 的自熄能力和阻燃等级,但单独依赖气相阻燃机制往往难以同时降低烟释放和热释放;凝聚相阻燃通过交联炭化、催化成炭、陶瓷化或有机-无机杂化构筑稳固炭层,降低热反馈,并阻碍氧扩散和可燃裂解产物逸出,是实现低烟低热释放的重要基础;气相-凝聚相协同阻燃则强调气相自由基抑制、凝聚相成炭及炭层稳定化过程之间的匹配,是兼顾阻燃效率、烟热释放调控和综合性能的重要方向。由此可见,未来阻燃 PC 的设计不应仅停留在单一阻燃等级提升,而应转向对阻燃性能、烟热释放和服役性能的系统协同调控。

面向未来,高性能阻燃 PC 的发展需要在低烟低热释放、薄壁化、高强韧、透明性和可持续性之间实现更精细的平衡。一方面,可通过高键能芳

香结构、硅/硫/磷/硼等功能链段、液晶有序结构及微量催化成炭单元的协同设计,提高燃烧过程中炭层的致密性、连续性和热稳定性,减少烟尘前驱体和可燃挥发物释放。另一方面,材料基因工程和机器学习等数据驱动方法可用于提取分子结构、热解路径、炭层特征及烟热释放行为相关描述符,为阻燃单体筛选和多目标性能预测提供辅助。后续研究仍需进一步建立分子结构-热解路径-炭层演化-烟热释放行为之间的定量关联,以提高阻燃单体筛选和多目标性能预测的可靠性。在绿色化学和循环利用需求不断提高的背景下,阻燃 PC 的分子设计还应兼顾可再生或低碳原料、低环境负荷合成、可回收结构和服役后再利用等因素。将阻燃机制设计、综合性能保持和全生命周期可持续性相结合,有助于推动阻燃 PC 由单一阻燃等级评价转向面向实际火灾安全和高端应用需求的多目标协同设计。

参考文献:

- [1] Levchik S V, Weil E D. Overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates [J]. *Polym Int*, 2005, 54(7): 981-998.
- [2] Leventon I T, Korver K T, Stoliarov S I. A generalized model of flame to surface heat feedback for laminar wall flames [J]. *Combust Flame*, 2017, 179: 338-353.
- [3] Johansson K O, Head-Gordon M P, Schrader P E, *et al.* Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth [J]. *Science*, 2018, 361(6406): 997-1000.
- [4] Liu Q, Liu S, Lv Y, *et al.* Atomic-scale insight into the pyrolysis of polycarbonate by ReaxFF-based reactive molecular dynamics simulation [J]. *Fuel*, 2021, 287: 119484.
- [5] Kuroda S-I, Terauchi K, Nogami K, *et al.* Degradation of aromatic polymers—I. Rates of crosslinking and chain scission during thermal degradation of several soluble aromatic polymers [J]. *Eur Polym J*, 1989, 25(1): 1-7.
- [6] Richter H, Howard J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—A review of chemical reaction pathways [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2000, 26(4/5/6): 565-608.
- [7] Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames [J]. *Proc Combust Inst*, 2011, 33(1): 41-67.
- [8] Davis A, Golden J H. Stability of polycarbonate [J]. *J Macromol Sci Part C*, 1969, 3(1): 49-68.
- [9] McNeill I C, Rincon A. Thermal degradation of polycarbonates: Reaction conditions and reaction mechanisms [J]. *Polym Degrad Stab*, 1993, 39(1): 13-19.
- [10] Wang Y, Zhang J, Jow J, *et al.* Analysis and modeling of ignitability of polymers in the UL-94 vertical burning test condition [J]. *J Fire Sci*, 2009, 27: 561-581.
- [11] Suzanne M, Delichatsios M, Zhang J. Prediction of the limiting oxygen index using simple flame extinction theory and material properties obtained from bench scale measurements [J]. *Fire Saf Sci*, 2011, 10: 375-387.
- [12] Huggett C. Estimation of rate of heat release by means of oxygen consumption measurements [J]. *Fire Mater*, 1980, 4(2): 61-65.
- [13] Scharfel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data [J]. *Fire Mater*, 2007, 31(5): 327-354.
- [14] Papakonstantinou C G, Giancaspro J W, Balaguru P N. Fire response and mechanical behavior of polysilicate syntactic foams [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2008, 39(1): 75-84.
- [15] 14 CFR 25.853 Compartment interiors [S/OL]. <https://www.ecfr.gov/current/title-14/section-25.853>.
- [16] Sonnier R, Dumazert L, Vangrevelinghe M, *et al.* Intrinsic smoke properties and prediction of smoke production in National Bureau of Standards (NBS) smoke chamber [J]. *Fire*, 2023, 6(3): 109.
- [17] Levchik S, Weil E. Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends [J]. *J Fire Sci*, 2006, 24(2): 137-151.
- [18] Acquasanta F, Berti C, Colonna M, *et al.* Study of Glow Wire Ignition Temperature (GWIT) and Comparative Tracking Index (CTI) performances of engineering thermoplastics and correlation with material properties [J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(4): 566-573.
- [19] Chen D J, Zhang Y L, He J Y, *et al.* Making polycarbonate flame retardant: Flame retardant selection and calorimetric analyses [J]. *Polym Test*, 2023, 117: 107876.
- [20] Xie D, Lansana A M, Nuermaiti X, *et al.* Making polycarbonate flame retardant and transparent: Current advances and future challenges in flame retardant selection and mechanisms [J]. *Polym Degrad Stab*, 2025, 241: 111607.
- [21] Han Y, Li X, Sun T, *et al.* Design, synthesis, and performance optimization of polycarbonates with hexafluoroisopropyl and cyclohexyl structures [J]. *J Polym Sci*, 2025, 63(16): 3487-3495.
- [22] Han Y, Zhang Y, Long X, *et al.* Synthesis and properties of bisphenol-Z polycarbonate via melt transesterification [J]. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141(2): e54770.
- [23] Han Y, Zou S, Sun T, *et al.* Structural designs and synthesis of co-polycarbonates with cyclohexyl and fluorene structures: Low-dielectric constant, high solubility, and superior mechanical properties [J]. *Mater Res Bull*, 2025, 182: 113144.
- [24] Zheng Y, Liu Z, Ge B, *et al.* Bromine-containing copolymer polycarbonate for simultaneous thermal stability, transparency, and thin-wall flame-retardant polycarbonate [J]. *Polymer*, 2024, 311: 127532.
- [25] Ran S, Ye R, Cai Y, *et al.* Synergistic flame retar-

- dant mechanism of lanthanum phenylphosphonate and decabromodiphenyl oxide in polycarbonate [J]. *Polym Compos*, 2019, 40(3): 986-999.
- [26] Liaw D-J, Chang P. Preparation and properties of flame-retardant polycarbonates and copolycarbonates from 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol AF and bisphenol A [J]. *Polymer*, 1997, 38(22): 5545-5550.
- [27] Deng P, Chen L, Li Y, *et al.* Selectively self-recyclable, highly transparent and fire-safe polycarbonate plastic enabled by thermally responsive phosphonium-phosphate [J]. *Mater Horiz*, 2024, 11(24): 6516-6524.
- [28] Wang C S, Yueh Shieh J. Synthesis and flame retardancy of phosphorus containing polycarbonate [J]. *J Polym Res*, 1999, 6(3): 149-154.
- [29] Dong Q, Gao C, Ding Y, *et al.* A polycarbonate/magnesium oxide nanocomposite with high flame retardancy [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(2): 1085-1093.
- [30] Vothi H, Nguyen C, Lee K, *et al.* Thermal stability and flame retardancy of novel phloroglucinol based organo phosphorus compound [J]. *Polym Degrad Stab*, 2010, 95(6): 1092-1098.
- [31] Bright D A, Dashevsky S, Moy P Y, *et al.* Resorcinol bis(diphenyl phosphate), a non-halogen flame-retardant additive [J]. *J Vinyl Addit Technol*, 1997, 3(2): 170-174.
- [32] Lanzinger D, Salzinger S, Soller B S, *et al.* Poly(vinylphosphonate)s as macromolecular flame retardants for polycarbonate [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54(6): 1703-1712.
- [33] 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.
- [34] Yu R H, Wen X, Zhu Y, *et al.* Boron-doped copper phenylphosphate as temperature-response nanosheets to fabricate high fire-safety polycarbonate nanocomposites [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2023, 175: 107812.
- [35] Huang X, Ouyang X, Ning F, *et al.* Mechanistic study on flame retardance of polycarbonate with a small amount of potassium perfluorobutane sulfonate by TGA-FTIR/XPS [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91(3): 606-613.
- [36] Wollin K-M, Batke M, Damm G, *et al.* PFASs - restriction proposal commentary on ECHA's Annex XV restriction report, proposal for a restriction, March 2023 [J]. *Arch Toxicol*, 2023, 97(12): 3305-3312.
- [37] Environmental Protection Agency. Toxic substances control act reporting and recordkeeping requirements for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances [S/OL]. <https://www.federalregister.gov/documents/2023/10/11/2023-22094/toxic-substances-control-act-reporting-and-recordkeeping-requirements-for-perfluoroalkyl-and>.
- [38] Nodera A, Kanai T. Thermal decomposition behavior and flame retardancy of polycarbonate containing organic metal salts: Effect of salt composition [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 94(5): 2131-2139.
- [39] Lu X, Yao Q, Cao W, *et al.* An extremely efficient silylated benzenesulfonate flame retardant for polycarbonate [J]. *Materials*, 2020, 13(16): 3550.
- [40] Zhang X Y, Zhang D L, Zhang W C, *et al.* Flame retardant polycarbonate with ultralow loading 1,3-benzenedisulfonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2023, 214: 110389.
- [41] Yang H, Yue H, Zhao X, *et al.* Polycarbonate/sulfonamide composites with ultralow contents of halogen-free flame retardant and desirable compatibility [J]. *Materials*, 2020, 13(17): 3656.
- [42] Zhu D Y, Guo J W, Xian J X, *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 Adv*, 2017, 7(62): 39270-39278.
- [43] Liu Z, Ma M, Huang B, *et al.* Hydrophobic micro-crosslinked sulfonated polystyrene flame retardant for simultaneous fire safety, transparency and high performance of polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2024, 226: 110828.
- [44] Sai T, Ran S, Huo S, *et al.* Sulfonated block ionomers enable transparent, fire-resistant, tough yet strong polycarbonate [J]. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133264.
- [45] Liu Z, Zheng Y, Ge B, *et al.* A novel macromolecular flame retardant based on sulfonyl diphenol monomer for simultaneous fire safety, transparency and high performance of thin-walled polycarbonate [J]. *Chem Eng J*, 2024, 500: 156902.
- [46] Chen Z-X, Zhao Z-Y, Lu P, *et al.* Novel macromolecular flame retardant derived from sulfonated naphthalene monomer for simultaneous fire safety and high performance of polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2023, 214: 110388.
- [47] Chen Z-X, Zhao Z-Y, Lu P, *et al.* Sulfonate-group-containing polymeric polyamide for simultaneous

- transparency and flame retardancy of polycarbonate [J]. ACS Appl Polym Mater, 2023, 5(7): 4889-4900.
- [48] Song R, Chang L, Li B. Flame retardancy and thermal properties of carboxyl-containing polysiloxane derivatives in polycarbonate [J]. J Appl Polym Sci, 2014, 131(5): 39814.
- [49] Zou Y, Zhang J, Guo X, *et al.* Enhancement of notched impact strength and flame retardancy in polycarbonate via micro-crosslinked polysiloxane [J]. Compos Part B-Eng, 2025, 296: 112256.
- [50] Zhu Y, Yu R, You J, *et al.* Excellent flame-retardant polycarbonate composites with improved notched impact toughness via introducing imine-functionalized polysiloxane [J]. Compos Part A-Appl S, 2024, 186: 108416.
- [51] Wu X, Qin Z, Zhang W, *et al.* Halogen-free and phosphorus-free flame-retarded polycarbonate using cyclic polyphenylsilsesquioxanes [J]. J Mater Sci, 2020, 55(24): 10953-10967.
- [52] Wu X, Zhang W, Qin Z, *et al.* Facile preparation of ladder aluminosilsesquioxanes with high flame retardancy for polycarbonate [J]. Polym Degrad Stab, 2024, 222: 110694.
- [53] Bai T-Y, Xiao X-X, Zheng G-Q, *et al.* Fire-safe and mechanically robust polycarbonate composite enabled by novel copolymerization/macromolecular blending strategy [J]. Polym Degrad Stab, 2024, 230: 111056.
- [54] Ye X, Zhan C, Sai T, *et al.* Flame-retardant and UV-resistant polycarbonate composites with well-preserved mechanical properties enabled by silsesquioxane/sulfonate-functionalized nano carbon black [J]. Compos Commun, 2025, 56: 102407.
- [55] Ye X, Chai J, Wang Y, *et al.* Engineering S/Si-containing rigid organic particles for transparent, tough, flame-retardant polycarbonate composites [J]. Polym Degrad Stab, 2026, 250: 112200.
- [56] Tang Z, Li Y, Zhang Y J, *et al.* Oligomeric siloxane containing triphenylphosphonium phosphate as a novel flame retardant for polycarbonate [J]. Polym Degrad Stab, 2012, 97(4): 638-644.
- [57] Wang X, Zhang W, Qin Z, *et al.* Optically transparent and flame-retarded polycarbonate nanocomposite based on diphenylphosphine oxide-containing polyhedral oligomeric silsesquioxanes [J]. Compos Part A-Appl S, 2019, 117: 92-102.
- [58] Zhang X, Zhang Y, Qiao L, *et al.* Enhancing the flame retardancy of polycarbonate through the synergistic effect of 1,3-Benzenedisulfonate acid dipotassium salt and phenyl polysiloxanes [J]. J Appl Polym Sci, 2024, 141(41): e56071.
- [59] 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]. Chem Eng J, 2023, 474: 145799.
- [60] Zhang J, Liu J, Gu W, *et al.* Preparation of flame-retardant and toughened polycarbonate via reactive blending of polyborosiloxane elastomer [J]. Compos Part A-Appl S, 2024, 187: 108505.
- [61] Zhu Y, Yu R, Wang S, *et al.* Unexpected core-shell char from polycarbonate/polyborosiloxane composites and its application in improving flame retardancy [J]. Chem Eng J, 2022, 446: 136742.
- [62] Wei Y X, Deng C, Wei W C, *et al.* Hybrid nanorods composed of titanium, silicon, and organophosphorus as additives for flame-retardant polycarbonate [J]. ACS Appl Nano Mater, 2019, 2(8): 4859-4868.
- [63] Nodera A, Kanai T. Relationship between thermal degradation behavior and flame retardancy on polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(2): 1697-1705.
- [64] Sai T, Ye X, Wang B, *et al.* Transparent, intrinsically fire-safe yet impact-resistant poly(carbonates-b-siloxanes) containing Schiff-base and naphthalene-sulfonate [J]. J Mater Sci Technol, 2025, 225: 11-20.
- [65] Xiao X X, Bai T Y, Zhang Q, *et al.* Machine learning-assisted design and scalable fabrication of high-performance fire-safe polycarbonate for advanced applications [J]. Chem Eng J, 2024, 484: 149565.
- [66] Xiao X X, Zhang Q, Bai T Y, *et al.* Ultrahigh heat/fire-resistant, mechanically robust, and closed-loop chemical recyclable polycarbonate enabled by facile bond dissociation energy modulation [J]. Small, 2024, 20(40): 2401429.
- [67] Wang Z N, Xiao X X, Gong Y, *et al.* One-pot green synthesis of liquid crystal polycarbonate towards mechanical robustness, superior fire safety, and efficient closed-loop chemical recycling [J]. Chem Eng J, 2025, 515: 163503.
- [68] Li Y, Chen L, Deng P, *et al.* Catalytic amounts of sodium-sulfonate-naphthol enable mechanically robust, ultra-transparent, super-fire-resistant and easily recyclable polycarbonate [J]. Mater Horiz, 2025, 12(11): 3752-3761.
- [69] Liu A, Qiu Y, Qian L, *et al.* Rubber-based phosphaphenanthrene grafted polymer and its application to fabricate flame retardant polycarbonate blend with sat-

- ified comprehensive mechanical properties [J]. *Polymer*, 2024, 299: 126969.
- [70] Yan C, Xu B, Shan D, *et al.* Fabrication and mechanism research of high-efficiency water-resistant flame retardant, transparent and mechanically reinforced polycarbonate composites [J]. *Polym Test*, 2023, 119: 107937.
- [71] Qiu Y, Liu Z, Qian L, *et al.* Gaseous-phase flame retardant behavior of a multi-phosphaphenanthrene compound in a polycarbonate composite [J]. *RSC Adv*, 2017, 7(81): 51290-51297.
- [72] Zhao W, Li B, Xu M, *et al.* Synthesis of a phenylene phenyl phosphine oligomer and its flame retardancy for polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 127(4): 2855-2866.
- [73] Yang Y, Luo H, Cao X, *et al.* Preparation and characterization of a water resistance flame retardant and its enhancement on charring-forming for polycarbonate [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 129(2): 809-820.
- [74] Yang Y, Kong W, Wang Y, *et al.* Synthesis of tris(phenoxy)trifluorocyclotriphosphazenes and study of its effects on the flammable, thermal, optical, and mechanical properties of bisphenol-A polycarbonate [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2015, 122(2): 805-816.
- [75] Jiang J, Wang Y, Luo Z, *et al.* Design and application of highly efficient flame retardants for polycarbonate combining the advantages of cyclotriphosphazene and silicone oil [J]. *Polymers*, 2019, 11(7): 1155.
- [76] Sun C, Zhang W, Cui Y, *et al.* Synthesis of phosphazene-triazine bi-base sulfonate and its applications in flame-retardant modified polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139(21): 52224.
- [77] Wang X, Ren J, Liu P, *et al.* Study on the performance and mechanism of sulfonate phosphazene high-efficiency flame retardant polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2025, 142(28): e57156.
- [78] Zhou F, Xi W, Qian L, *et al.* Hexaphenoxy cyclotriphosphazene/boron nitride high-efficiency charring system enhancing the flame retardancy and thermal conductivity of polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2024, 219: 110601.
- [79] Gao Z, Zhu Y, Liu X, *et al.* Copper oxide decorated one-dimensional mineral nanorods: Construction of strengthened gas-phase and condensed-phase coupled intumescent flame retardant [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2024, 185: 108373.
- [80] Yang Y, Liu J, Cai X. Antagonistic flame retardancy between hexakis(4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and potassium diphenylsulfone sulfonate in the PC system [J]. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126(2): 571-583.
- [81] Feng H, Qian L, Lu L. Synergistic effect of polyimide charring agent and hexaphenoxycyclotriphosphazene on improving fire safety of polycarbonate: High graphitization to strengthen the char layer [J]. *Polym Adv Technol*, 2020, 32(3): 1135-1149.
- [82] Chen Y, Wu X, Qian L. Flame-retardant behavior and protective layer effect of phosphazene-triazine bi-group flame retardant on polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(46): 49523.
- [83] Qin S, Yang Z, Zhang S, *et al.* Comparison of flame-retardancy property and mechanism between a phosphate ester and a phosphoramine flame-retardants [J]. *J Wuhan Univ Technol-Mater Sci Ed*, 2021, 36(1): 148-156.
- [84] Cai B, Jiang Q, Xu W, *et al.* A nitrogen-rich DOPO-based phosphoramidate for improving the fire resistance of polycarbonate with comparable mechanical property [J]. *J Appl Polym Sci*, 2023, 140(41): e54513.
- [85] Jian R K, Chen L, Hu Z, *et al.* Flame-retardant polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene based on red phosphorus encapsulated by polysiloxane: Flame retardance, thermal stability, and water resistance [J]. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123(5): 2867-2874.
- [86] Xiao Z T, Hu Y, Mohammadi A, *et al.* A P/Si-containing flame retardant towards simultaneous improvement of the toughness, transparency and fire safety of polycarbonate [J]. *Chem Eng J*, 2024, 499: 156499.
- [87] Ni P, Fang Y, Qian L, *et al.* Flame-retardant behavior of a phosphorus/silicon compound on polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2018, 135(6): 45815.
- [88] 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]. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143169.
- [89] Jiang Q, Luo Z, Wang B. A phosphorous/nitrogen/silicon containing diphenylphosphoramidate silicon oil toward effective flame retardancy for polycarbonate with comparable mechanical properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 2022, 139(10): 51755.
- [90] Qiao Y, Wang Y, Zou M, *et al.* One-step synthesis of highly efficient oligo(phenylphosphonic dihydroxypropyl silicone oil) flame retardant for polycarbonate

- ate [J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1977.
- [91] Wu X, Wang X, Qin Z, *et al.* Polycarbonate composites with high light transmittance, haze, and flame retardancy based on a series of incomplete-cage oligomeric silsesquioxanes [J]. *J Mater Sci*, 2020, 56(1): 428-441.
- [92] He Q, Song L, Hu Y, *et al.* Synergistic effects of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and oligomeric bisphenyl A bis(diphenyl phosphate) (BDP) on thermal and flame retardant properties of polycarbonate [J]. *J Mater Sci*, 2009, 44(5): 1308-1316.
- [93] Shao L, Xu B, Ma W, *et al.* Flame retardant application of a hypophosphite/cyclotetrasiloxane bigroup compound on polycarbonate [J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(14): 48699.
- [94] Hu Z, Chen L, Zhao B, *et al.* A novel efficient halogen-free flame retardant system for polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(3): 320-327.
- [95] Song X, Shan X, Huang H, *et al.* Simultaneously improving the fire safety and antistatic property of polycarbonate via incorporation of P-Si containing flame retardant and carboxylated carbon nanotubes [J]. *J Appl Polym Sci*, 2025, 142(9): e56543.
- [96] Zhang J, Liu Z, Qi P, *et al.* Rapid-curing imidazole-based highly transparent protective coating for polycarbonate films with good hardness and flame retardancy [J]. *Prog Org Coat*, 2024, 189: 108289.
- [97] Feng Z, Cai W, Gao J, *et al.* Achieving scratch resistance and flame retardancy in transparent polycarbonate through P/N/Si synergistic coating [J]. *Prog Org Coat*, 2025, 204: 109247.
- [98] Li Y, Niu H X, Xiao Z T, *et al.* Sustainably sourced covalent adaptable networks derived from eugenol for flame retardant, transparent and self-healing coating applications [J]. *Prog Org Coat*, 2025, 200: 109072.
- [99] Zhang W, Feng Z, Chen Z, *et al.* Phosphorus-nitrogen synergistic transparent UV-curable coatings to enhance the flame retardancy of polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2024, 225: 110782.
- [100] Wei Y-X, Deng C, Zhao Z-Y, *et al.* A novel organic-inorganic hybrid SiO₂@DPP for the fire retardance of polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2018, 154: 177-185.
- [101] Wei Y X, Deng C, Chen H, *et al.* Novel core-shell hybrid nanosphere towards the mechanical enhancement and fire retardance of polycarbonate [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(33): 28036-28050.
- [102] Wang Y Z, Yi B, Wu B, *et al.* Thermal behaviors of flame-retardant polycarbonates containing diphenyl sulfonate and poly (sulfonfyl phenylene phosphonate) [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(4): 882-889.
- [103] Zhao W, Li B, Xu M, *et al.* Synthesis of a novel flame retardant containing phosphorus and sulfur and its application in polycarbonate [J]. *Polym Eng Sci*, 2012, 52(11): 2327-2335.
- [104] Hou S, Zhang Y J, Jiang P. Phosphonium sulfonates as flame retardants for polycarbonate [J]. *Polym Degrad Stab*, 2016, 130: 165-172.
- [105] Wen W, Guo J, Zhao X, *et al.* Synthesis of an efficient S/N-based flame retardant and its application in polycarbonate [J]. *Polymers*, 2018, 10(4): 441.
- [106] Wang B, Ye R, Guo Z, *et al.* Thermal stability and fire safety of polycarbonate flame retarded by the brominated flame retardant and a non-antimony synergistic agent [J]. *J Polym Res*, 2023, 30(6): 240.
- [107] Gao Q, Zhu M, Wang J, *et al.* Supramolecular flame retardants enabled fire-extinguishing polycarbonate with enhanced thermal stability and reduced smoke release [J]. *Chem Eng J*, 2025, 504: 158762.
- [108] Sai T, Ran S, Guo Z, *et al.* Transparent, highly thermostable and flame retardant polycarbonate enabled by rod-like phosphorous-containing metal complex aggregates [J]. *Chem Eng J*, 2021, 409: 128223.
- [109] Sai T, Su Y, Shen H, *et al.* Fabrication and mechanism study of cerium-based P, N-containing complexes for reducing fire hazards of polycarbonate with superior thermostability and toughness [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(25): 30061-30075.
- [110] Qian Z, Zou B, Xiao Y, *et al.* Targeted modification of black phosphorus by MIL-53 (Al) inspired by "Cannikin's Law" to achieve high thermal stability of flame retardant polycarbonate at ultra-low additions [J]. *Compos Part B-Eng*, 2022, 238: 109943.
- [111] Li J, Zou B, Wang X, *et al.* Utilizing the oxidation defects of black phosphorus to reduce and stabilize copper(I) molybdate to achieve flame retardancy and smoke suppression in polycarbonate composites [J]. *Compos Part A-Appl S*, 2024, 185: 108313.
- [112] Sai T, Ran S, Guo Z, *et al.* Deposition growth of Zr-based MOFs on cerium phenylphosphonate lamella towards enhanced thermal stability and fire safety of polycarbonate [J]. *Compos Part B-Eng*, 2020, 197: 108064.
- [113] Liu C, Yao Q. Design and synthesis of efficient phosphorus flame retardant for polycarbonate [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(31): 8789-8796.

(责任编辑: 于白茹)