

• 研究论文 •

植酸金属盐与膨胀型阻燃剂对聚甲醛阻燃性能的协同效应

黄 达¹ 鲁世科¹ 张明瑛¹ 张登辉¹ 李建通^{1,2*} 徐元清^{1,2} 房晓敏^{1,2*}

(¹ 河南大学化学与分子科学学院 开封 475004)

(² 河南省功能材料与催化反应工程研究中心 开封 475004)

摘要: 采用聚磷酸铵 (APP) 基膨胀型阻燃剂 (IFR) 为主阻燃剂、植酸金属盐 (PAMs) 为协效剂阻燃改性聚甲醛 (POM), 评估阻燃 POM 复合材料的阻燃性能与力学性能, 并综合运用热重分析、锥形量热及拉曼光谱等, 系统探究其阻燃作用机制。结果表明, PAMs/IFR 协效改性聚甲醛表现出优异的阻燃性能, 其中植酸镁 (PAMg) 和植酸锰 (PAMn) 的效果较好, 当其添加 1 wt% 时, 阻燃 POM 复合材料阻燃等级达到 V-1 级, LOI 提高至 52.0%。进一步分析发现, PAMs 和 IFR 的复配比例对复合材料的阻燃性能具有显著影响, 当添加 5 wt% PAMn 与 25 wt% IFR 时, 阻燃等级达到 V-0 级, 同时 LOI 达到最高值 61.3%, 而总热释放量 (THR) 比纯 POM 下降 64.5%, 比不含协效剂的 POM/IFR 体系下降 47.2%。PAMs/IFR 协效阻燃聚甲醛呈现出以凝聚相阻燃为主, 兼有气相协同的阻燃机制, 同时 PAMs 与 IFR 合适的复配使阻燃 POM 复合材料维持较高的力学性能。

关键词: 植酸金属盐; 膨胀型阻燃剂; 协同效应; 聚甲醛

Synergistic Effect of Phytic Acid Metal Salts and Intumescent Flame Retardants on the Flame Retardancy of Polyoxymethylene

HUANG Da¹, LU Shi-ke¹, ZHANG Ming-ying¹, ZHANG Deng-hui¹,

LI Jian-tong^{1,2*}, XU Yuan-qing^{1,2}, FANG Xiao-min^{1,2*}

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475004)

(² Henan Provincial Engineering Research Center for Functional Materials and Catalytic Reactions, Kaifeng 475004)

Abstract: Polyoxymethylene (POM) was modified with ammonium polyphosphate (APP)-based intumescent flame retardant (IFR) as the main flame retardant and metal phosphate salts (PAMs) as the synergist. The flame retardancy and mechanical properties of the fabricated POM composites were evaluated, and the underlying flame-retardant mechanism was systematically elucidated using thermogravimetric analysis (TGA), cone calorimetry, and Raman spectroscopy. The results showed that PAM/IFR co-modified POM exhibited excellent flame retardancy, with magnesium phosphate (PAMg) and manganese phosphate (PAMn) exhibiting optimal synergistic performance. At a loading of only 1 wt%, PAMg/PAMn endowed the POM composite with a V-1 flame retardant rating and a limiting oxygen index (LOI) of 52.0%. Further investigation revealed that the PAMs/IFR mass ratio significantly affected the flame retardancy of the composites. The optimal formulation (5 wt% PAMn + 25 wt% IFR) enabled the composite to achieve a V-0 flame retardant rating and a maximum LOI of 61.3%, along with a 64.5% reduction in total heat release (THR) relative to neat POM and a 47.2% reduction compared to the POM/IFR binary system. The flame-retardant mechanism of the PAMs/IFR system in POM was dominated by condensed-phase action, accompanied by a synergistic gas-phase effect. Moreover, the rational matching of

河南大学高分子研究专辑; 2026-03-23 收稿, 2026-04-14 录用, 2026-06-04 网络出版

* 通信联系人: 李建通, E-mail: jiantongli@163.com; 房晓敏, E-mail: xmfang@henu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.067

PAMs and IFR allowed the flame-retardant POM composites to maintain favorable mechanical properties.

Keywords: Phytic acid metal salt; Intumescent flame retardant; Synergistic effect; Polyformaldehyde

引用: 黄达, 鲁世科, 张明瑛, 张登辉, 李建通, 徐元清, 房晓敏. 植酸金属盐与膨胀型阻燃剂对聚甲醛阻燃性能的协同效应. 高分子通报, 2026, 39(7), 1228–1238.

Citation: Huang, D.; Lu, S. K.; Zhang, M. Y.; Zhang, D. H.; Li, J. T.; Xu, Y. Q.; Fang, X. M. Synergistic effect of phytic acid metal salts and intumescent flame retardants on the flame retardancy of polyoxymethylene. *Polym. Bull. (in Chinese)*, 2026, 39(7), 1228–1238.

随着社会的飞速发展, 高分子材料在众多领域被广泛应用。其中, 聚甲醛(POM)作为五大工程塑料之一, 是一种具有柔性线性分子链的高结晶热塑性高分子聚合物^[1], 具有硬度和刚性大、尺寸稳定、机械性能优良、自润滑性优异、绝缘性高、耐疲劳性强等优点, 被广泛应用于汽车部件、机械建材、轻工业、电子电气以及航空航天等领域^[2–4]。但由于POM的结构单元为 $-(CH_2O)_n-$, 氧含量高, 极易燃烧, 在燃烧过程中会释放大量烟雾和有害物质, 对人体健康和生存环境造成很大的威胁^[5,6]。因此, 对于POM材料的阻燃研究, 已成为当前社会科研机构和企业共同聚焦的重点领域^[7–10]。

POM阻燃研究常通过物理共混法在POM中添加特定功用的阻燃剂^[11]。膨胀型阻燃剂(IFR)因其低烟无毒、高效无熔滴等优点而被广泛应用, 成为替代卤系阻燃剂的一种选择^[12,13]。但是IFR也存在着一些缺点, 如与基体的相容性差, 大量添加会导致复合材料的力学性能大幅度恶化^[14–16]。添加协效剂协同IFR可以提高复合材料的阻燃效率, 同时是解决复合材料力学性能严重恶化的一种简单有效的方法^[17]。植酸(PA)因其独特的分子结构, 本身含有丰富的阻燃磷元素, 同时具有很强的金属离子络合能力^[18,19]形成植酸盐, 可用作膨胀阻燃组分或协效剂^[20,21]。Cheng等^[22]利用植酸与金属离子之间的络合能力合成了植酸铜、植酸锡、植酸铝和植酸锌, 并用于阻燃软质聚氯乙烯(PVC)。添加15 wt%植酸盐的极限氧指数值(LOI)都得到大幅提升, 其中PVC/Sn-Phyt复合材料的LOI可达到30.3%, 并且机械性能与纯PVC相差不大。Song等^[23]以植酸和木糖醇为原料, 制备了一种新型阻燃剂。用其处理的阻燃黏胶织物的LOI达到32.8%, 热释放速率值降低了77%, 经向断裂力保持率达到90%, 纬向断裂力保持率达到114%。He等^[24]以精氨酸、赖氨酸和组氨酸3种基

本氨基酸为原料, 通过成盐反应制备了不同的生物基植酸-碱性氨基酸盐(PaArg、PaLys和PaHis)。研究发现, PaArg比PaLys和PaHis更能赋予聚丙烯(PP)阻燃性能, 当PaArg添加量为22 wt%时, 功能PP的LOI值为26.0%, 在垂直燃烧试验中其阻燃等级达到V-0级。研究结果表明, 基于精准的分子结构设计, 可以成功制备全生物基的植酸-碱性氨基酸盐, 该材料能够赋予PP优异的阻燃性能, 使其应对不同的燃烧场景时均能表现出可靠的防火安全性。

植酸金属盐虽然在阻燃领域拥有很大的应用潜力^[25], 但目前仍处于初始阶段, 在阻燃聚甲醛领域的研究更是很少有人关注。本文选用含 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{+} 等8种不同金属离子的植酸金属盐, 将其作为协效剂用于膨胀阻燃POM, 探究最佳的植酸金属盐种类、协效果, 并对其阻燃作用机理进行了探究。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚甲醛(POM)、抗氧剂均为工业级, 河南开封龙宇化工有限公司提供; 膨胀型阻燃剂IFR, 由聚磷酸铵(APP)与三聚氰胺(ME)等复配而成^[26]; 植酸, 氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、氢氧化铁, 购于西亚化工股份有限公司; 醋酸镍、醋酸锌、醋酸锰、醋酸铜, 购于天津市光复精细化工研究所。

1.2 样品制备

1.2.1 植酸金属盐的制备

以植酸镁的制备为例, 具体的实验步骤如下: 首先, 将13.2 g植酸(0.02 mol)溶于100 mL去离子水中制备0.2 mol/L的植酸水溶液。然后, 将7.0 g氢氧化镁(0.12 mol)加入600 mL去离子水中, 加热升温至85 °C, 持续搅拌30 min, 然后缓慢且匀速地滴加之前制备好的植酸水溶液。随着植酸水溶液的加入, 反应体系逐渐变浑浊, 保持温度搅拌

4 h,直至不再有沉淀生成。结束反应,冷却,过滤,洗涤,干燥得到白色沉淀植酸镁(PAMg),产率为96.5%。

其他植酸金属盐按照植酸镁类似的方法制备,分别得到淡粉红色沉淀植酸锰(PAMn,产率92.3%)、白色沉淀植酸锌(PAZn,产率90.2%)、植酸钙(PACa,产率98.0%)、植酸铝(PAAI,产率92.7%),淡蓝色沉淀植酸铜(PACu,产率91.8%),浅绿色沉淀植酸镍(PANi,产率93.5%),深红色沉淀植酸铁(PAFc,产率95.3%)。其制备反应式见图1。

1.2.2 阻燃POM复合材料的制备

将POM、膨胀型阻燃剂IFR和植酸盐协效剂放入鼓风干燥箱,在80℃下干燥4 h,按照一定的配比,对原料进行充分混合,用挤出机进行挤出造粒。将挤出的粒料在80℃下继续干燥4 h,冷却至室温后,用注塑机进行注塑成型,得到标准样条,进行后续测试。

1.3 仪器设备与测试表征

同向双螺杆挤出机,型号AK22,南京科亚化工成套装备公司;塑料注塑成型机,型号UN90A2,广东伊之密精密机械股份有限公司;水平垂直燃烧测定仪(型号CZF-5)、氧指数测定仪(型号JF-3),南京市江宁区分析仪器厂;摆锤式冲击试验机,型号ZBC-8400-C,美特斯工业系统有限公司;锥形量热仪,型号i-Cone,英国Fire Testing Technology公司;热失重分析仪,型号TGA/SDTA851e,瑞士Mettler Toledo公司;傅里叶变换红外光谱仪,型号Nicolet170sx,德国Bruker公司。

极限氧指数(LOI)按照GB/T 2406.2—2009《塑料用氧指数法测定燃烧行为 第2部分:室温试验》测试,样条尺寸长×宽×高为80 mm×10 mm×4 mm;垂直燃烧性能阻燃等级按照GB/T 2408—

2021《塑料燃烧性能的测定 水平法和垂直法》测试,样条尺寸长×宽×高为125 mm×12.5 mm×3.2 mm;锥形量热测试(CONE)按照ISO 5660-1 2007《对火反应试验 热释放、产烟量和质量损失速率 第1部分:热释放速率(锥形量热计法)和产烟速率(动态测量)》测试,样品尺寸长×宽×高为100 mm×100 mm×6 mm,热辐射功率为50 kW/m²。

拉伸性能按照GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定 第2部分:模塑和挤出塑料》测试标准,拉伸速率为50 mm/min,标准样条尺寸为1A型4 mm厚哑铃型标准样条;弯曲性能按照GB/T 9341-2008《塑料弯曲性能的测定》标准测试,弯曲速率为2 mm/min,标准样条尺寸长×宽×高为80 mm×10 mm×4 mm;冲击性能按照GB/T 1043—2008《塑料悬臂梁冲击强度的测定》标准测试,标准样条尺寸长×宽×高为80 mm×10 mm×4 mm,缺口为深V型2 mm缺口。

2 结果与讨论

2.1 植酸金属盐的表征

PAMg和PAMn的傅里叶红外光谱(FTIR)如图2所示。从图2可以看出,PAMg和PAMn在3400 cm⁻¹波数附近保留了和植酸一样的—OH振动吸收峰,—CH的振动吸收峰仍然保留在2900 cm⁻¹波数附近,并且在1640、1100 cm⁻¹波数附近出现了O=P、O—P的特征吸收峰,由此可以证明植酸盐保留了植酸的基本结构。另外,Mg(OH)₂在3700 cm⁻¹波数附近的一OH特征吸收峰并未在PAMg中有明显体现,说明Mg(OH)₂作为原料已充分反应,由此可证明PAMg的成功制备。同样,Mn(AC)₂在1570、1400 cm⁻¹波数附近的C=O、C—O特征振动吸收峰在PAMn中并未

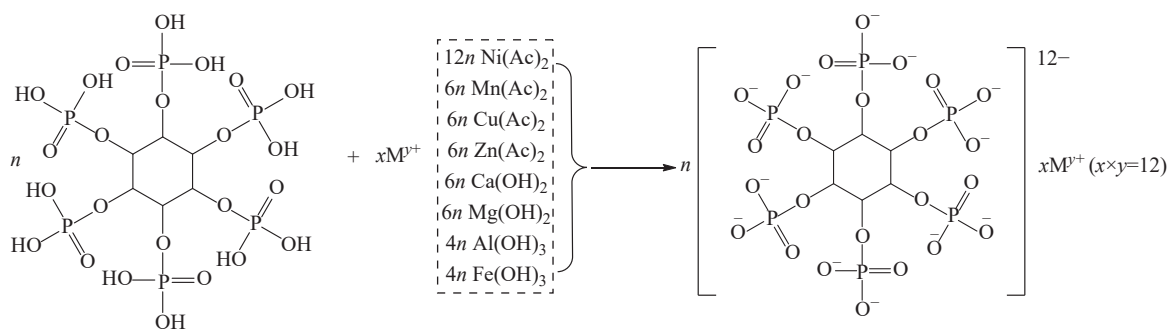


图1 PAM制备反应示意图

Figure 1 Schematic diagram of the PAM preparation reaction

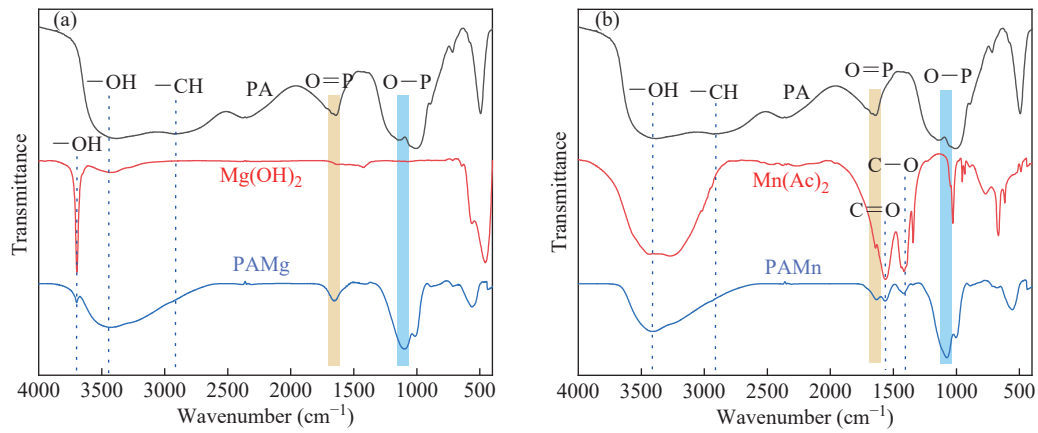


图2 PAMg (a)和PAMn (b)的FTIR光谱图

Figure 2 FTIR spectra of PAMg (a) and PAMn (b)

出现,由此可说明Mn(AC)₂已基本完全反应。

PAMg和PAMn的SEM图和EDS能谱如图3所示,从图中可以看出PAMg和PAMn成功制备,PAMg颗粒大小的直径略小于PAMn颗粒,并且PAMg颗粒呈现出较为规整的圆球状结构,PAMn颗粒为表面粗糙的不规则疏松固体。

2.2 阻燃性能分析

图4为不同种类PAM与IFR (PAM与IFR质量分数为30%)协效阻燃POM复合材料的垂直燃烧和极限氧指数测试结果。纯POM表现出极高的可燃性,燃烧时会产生大量熔滴,导致其无法通

过任何阻燃等级,且LOI仅为15%。而POM/IFR复合材料的LOI提升至48.5%,但仍未通过任何阻燃等级。引入1 wt%的PAM协同29 wt%的IFR阻燃POM体系的极限氧指数都有一定的提升,尤其是植酸镍、植酸锰、植酸锌和植酸镁,其协同阻燃体系不仅LOI显著提高,并且阻燃等级均通过了V-1级。其中POM/IFR/1 wt% PAMg和POM/IFR/1 wt% PAMn体系的LOI分别达到51.5%和52.5%。在保持膨胀型阻燃剂IFR和植酸盐协效剂的总添加量为30 wt%,改变PAMn添加量由1 wt%到8 wt%时,可看出,随着PAMn协效量的增加,复

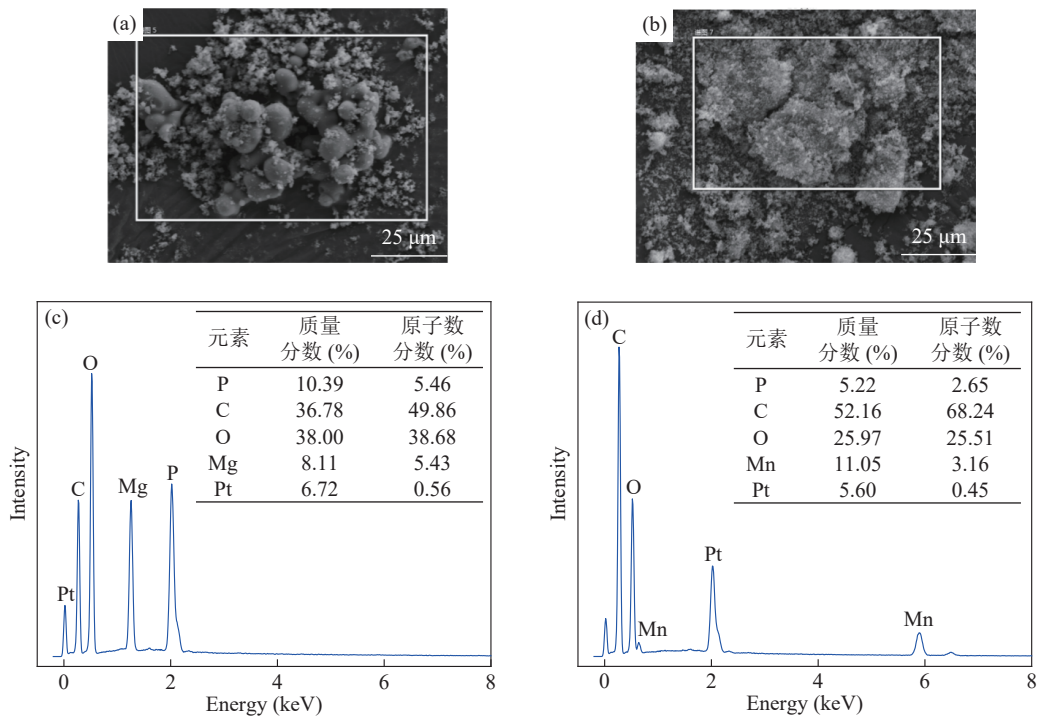


图3 (a) PAMg和(b) PAMn的SEM图;(c) PAMg和(d) PAMn的EDS能谱图

Figure 3 SEM images of (a) PAMg and (b) PAMn; EDS spectra of (c) PAMg and (d) PAMn

表1 PAM协同IFR阻燃聚甲醛锥形量热数据

Table 1 Cone calorimeter curve of PAM-synergized IFR flame-retardant polyoxymethylene

样品	TTI (S)	PkHRR (kW/m ²)	AvHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	MeanEHC (MJ/kg)	SEA (m ² /kg)	AvMLR (g/(m ² ·s))	TSP (m ²)	Residual weight (%)
POM	43	335.55	233.15	133.08	14.54	0.00	19.71	0.00	0.0
POM/IFR	23	163.17	42.49	89.47	10.51	86.30	4.13	7.57	11.3
POM/IFR/1 wt% PAMg	21	147.44	34.15	74.78	9.48	121.38	3.57	9.48	13.8
POM/IFR/1 wt% PAMn	22	145.51	32.20	73.36	9.87	133.03	3.55	11.65	19.6
POM/IFR/5 wt% PAMn	22	148.01	21.33	47.16	6.20	90.13	3.50	8.15	22.8

改善,热释放量大幅下降,并且复合材料燃烧不完全生成更多的烟和残炭。其PkHRR降低至163.17 kW/m², AvHRR降低至42.49 kW/m², THR降低至89.47 MJ/m², MeanEHC为10.51 MJ/kg, AvMLR为4.13 g/(m²·s),比纯POM均有明显的降低,比消光面积(SEA)、TSP以及残炭量分别提升至86.30 m²/kg、7.57 m²、11.3%。从POM/IFR/1 wt% PAMg和POM/IFR/1 wt% PAMn体系的测试数据来看,当引入1 wt%的PAMg或PAMn时,复合材料的PkHRR、AvHRR、THR、MeanEHC和AvMLR均比POM/IFR进一步降低,SEA、TSP以及残炭量也均有小幅提升。并且PAMg和PAMn的协同阻燃效果相差不大。

POM/IFR/5 wt% PAMn体系表现最优,其AvHRR、THR、MeanEHC和AvMLR均低于POM/IFR/1 wt% PAMn体系,分别降低至21.33 kW/m²、47.16 MJ/m²、6.20 MJ/kg、3.50 g/(m²·s),残炭量达22.8%,较纯POM和POM/IFR体系,其THR分别降低了64.5%和47.2%,SEA、TSP也有所降低。

其中,MeanEHC的显著下降(较纯POM降57.4%、较IFR体系降41.0%)是气相阻燃作用的直接依据,本体系THR大幅下降是凝聚相阻隔与气相淬灭共同作用的结果。

2.4 残炭分析

PAM协同阻燃聚甲醛燃烧后的残炭数码照片以及残炭外部SEM如图6所示。纯POM点燃后剧烈燃烧,无残炭生成。POM/IFR体系燃烧后的残炭量增加至11.3%,但表面炭层疏松零碎质地松软。在引入1 wt%的PAMg或PAMn时,体系燃烧的残炭量分别增加到13.8%和19.6%,炭层紧实致密且具有一定的金属光泽;当PAMn的添加量提升至5 wt%时,残炭量达22.8%,炭层完整连续、致密,孔洞质和量上均得到很大的提升。

为了进一步分析炭层质量,将CONE测试后的炭层进行了拉曼光谱(LRS)测试分析,结果如图7所示。所有复合材料燃烧后,炭层的LRS曲线均在1360和1580 cm⁻¹波数位置出现2个衍射峰,分别对应石墨的D峰和G峰,D峰对应C原

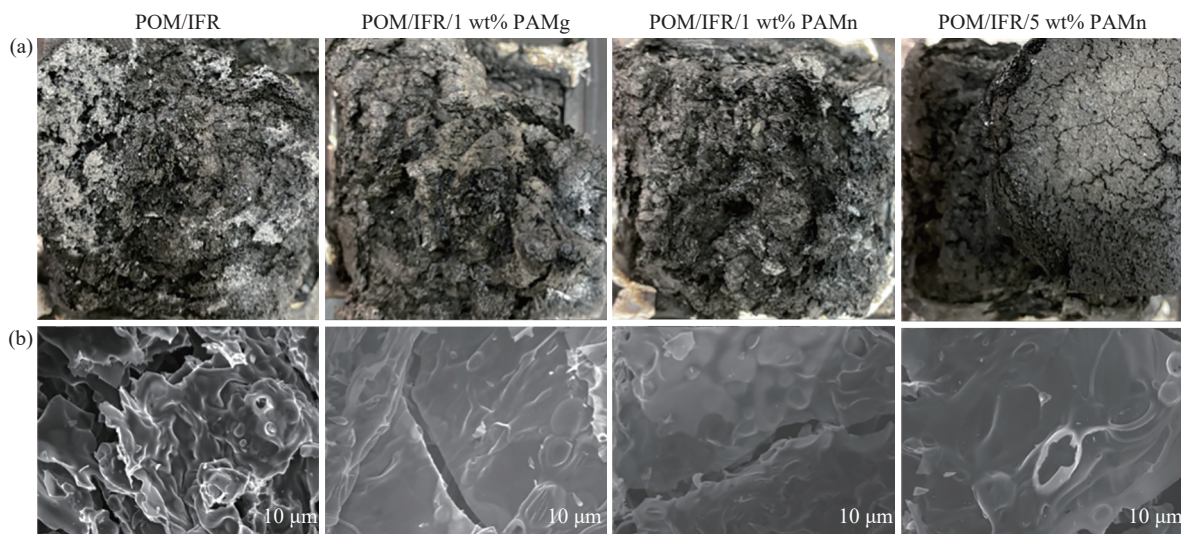


图6 PAM协同IFR阻燃聚甲醛残炭数码照片(a)及SEM图像(b)

Figure 6 Digital photographs (a) and SEM images (b) of char residues from POM flame-retarded by PAM synergistic IFR

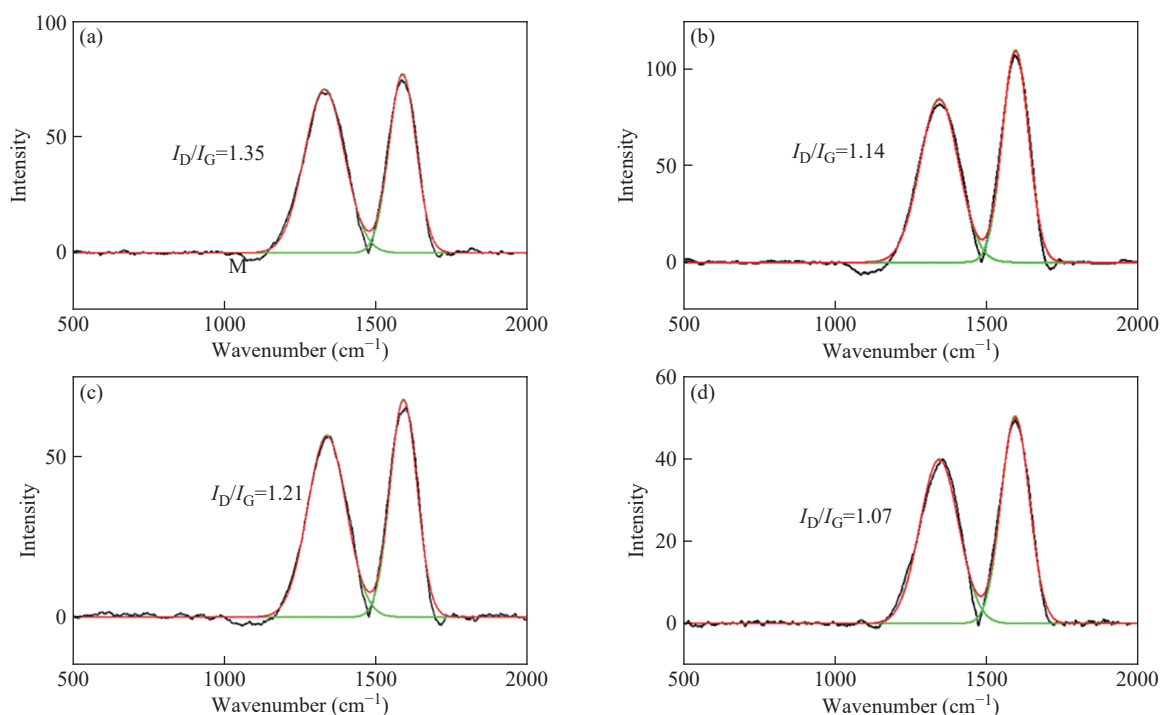


图7 PAM协同IFR阻燃聚甲醛残炭的LRS图:(a) POM/IFR;(b) POM/IFR/1 wt% PAMg;(c) POM/IFR/1 wt% PAMn;(d) POM/IFR/5 wt% PAMn

Figure 7 LRS spectra of char residues from POM flame-retarded by PAM synergistic IFR: (a) POM/IFR, (b) POM/IFR/1 wt% PAMg, (c) POM/IFR/1 wt% PAMn, (d) POM/IFR/5 wt% PAMn

子晶格的缺陷, G峰对应C原子 sp^2 杂化的面内伸缩振动^[28]。2个峰的峰面积比 I_D/I_G 值越小, 炭层的石墨化程度越高, 即炭层质量越好, 阻隔效果更佳^[29]。POM/IFR、POM/IFR/1 wt% PAMg、POM/IFR/1 wt% PAMn 和 POM/IFR/5 wt% PAMn 体系残炭的 I_D/I_G 值分别为1.35、1.14、1.21和1.07。POM/IFR/5 wt% PAMn体系炭层的石墨化程度最高, 炭层质量最好, 能够有效发挥阻隔作用, 隔热、隔氧以及阻隔可燃气体混合物的扩散和传递, 表

现出优异的阻燃性能。

2.5 热失重-红外分析

PAM协同IFR阻燃聚甲醛复合材料在氮气气氛下的热失重分析(TG和DTG)曲线如图8所示, 具体数据见表2。纯POM的初始分解温度 $T_{5\%}$ 为300.7 °C, 最大分解速率时的温度 T_{max} 为338.8 °C, 600 °C下无任何残炭生成; POM/IFR复合材料的 $T_{5\%}$ 明显降低, 为261.7 °C, 这是由于IFR的引入使得POM复合材料提前分解造成的, 600 °C下残

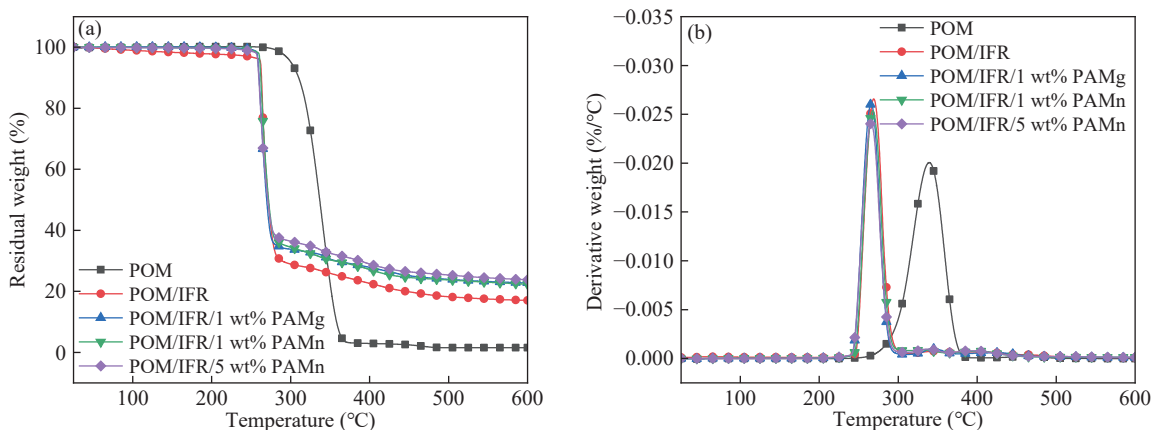


图8 PAM协同IFR阻燃聚甲醛的TG (a)和DTG (b)曲线

Figure 8 PAM synergistic IFR flame-retardant polyoxymethylene TG (a) and DTG (b) curves

表2 PAM协同IFR阻燃聚甲醛热失重数据

Table 2 Thermogravimetric data of polyoxymethylene flame-retarded by PAM in conjunction with IFR

样品	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C)	残炭量 600 °C (%)
POM	300.7	310.1	336.8	338.8	0.0
POM/IFR	261.7	263.1	271.5	269.1	17.0
POM/IFR/1 wt% PAMg	258.7	260.1	269.6	265.3	22.8 (17.6*)
POM/IFR/1 wt% PAMn	261.1	261.0	272.2	268.1	22.3 (17.6*)
POM/IFR/5 wt% PAMn	258.3	259.6	271.1	265.5	23.8 (20.1*)

注: 括号内带*的数据为试样的理论残炭量, 其计算式为 $Y = Y_{\text{POM/IFR}} \times \omega_{\text{POM/IFR}} + Y_{\text{PAM}} \times \omega_{\text{PAM}}$, 其中 Y 为残炭量, ω 为对应的质量分数

炭量提升至17%, 成炭能力得到明显改善。

引入PAM后, POM/IFR/1 wt% PAMg、POM/IFR/1 wt% PAMn和POM/IFR/5 wt% PAMn复合材料的 $T_{5\%}$ 和 $T_{\max}$ 与POM/IFR复合材料无明显区别, 600 °C下残炭量分别提升至22.8%、22.3%、23.8%, 均高于各自体系的理论残炭量, 由此可以说明PAM的引入并不是单一地发挥作用, 而是与IFR发挥了优异的协同作用, 能更高效地促进膨胀阻燃POM复合材料成炭。

通过PAMn协同IFR阻燃聚甲醛的热失重-红外(TG-IR)分析的最大分解速率时气相产物的FTIR谱图(图9)可以看出, 气体生成物主要是碳基、羰基化合物(1715~1770 cm^{-1})和烃类化合物(2640~2940 cm^{-1})。但随着IFR和PAM的引入, POM/IFR、POM/IFR/5 wt% PAMn体系的气体生成物在3500 cm^{-1} 附近和3000 cm^{-1} 附近出现了微弱的特征吸收峰, 这是膨胀阻燃POM体系在高温条件下释放出的氨类化合物(如 NH_3)和水, 它们可以在一定程度上稀释可燃挥发物以及氧气浓

度, 在气相发挥阻燃作用, 从而提高复合材料的阻燃性能。

2.6 阻燃机理分析

结合上述锥形量热分析、残炭分析以及TG-IR结果, 可以推断PAM协同IFR阻燃聚甲醛机理是以凝聚相阻燃为主, 兼具气相阻燃作用的协同作用机制。在燃烧初期, 酸源APP受热分解会释放出酸性物质, 如磷酸、偏磷酸、焦磷酸等, 促使基体和成炭剂酯化交联, 形成熔融炭层。气源ME受热分解生成大量二氧化碳、水蒸气、氨基化合物等不燃气体, 稀释燃烧区域的氧气、可燃性气体, 同时可作为发泡剂使熔融炭层膨胀发泡, 形成致密的膨胀炭层, 隔绝燃烧区和基体之间氧气、可燃性气体和热量的交换, 从而达到阻燃的效果。随着协效剂PAM的加入, 一方面PAM中的金属离子可以催化酸源与炭源之间的相互反应, 形成更多的残炭, 并且提高残炭的石墨化程度, 发挥更加有效的阻隔作用, 从而提高阻燃效果; 另一方面, 植酸基团在高温分解过程中也可能释放 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}\cdot$ 自由基^[30], 高效捕获燃烧链式反应的 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 活性自由基, 结合MeanEHC的显著下降数据, 证实该气相淬灭效应是本体阻燃作用的重要组成部分。因此, PAM与IFR呈现出优异的协同阻燃作用。

不同植酸金属盐对POM/IFR体系的阻燃协效率存在显著差异, 这可能是因为其催化活性不同造成的。对比表1中相同添加量下, PAMn使残炭量较POM/IFR提升73.5%, 远高于PAMg的22.1%。这可能是 Mn^{2+} 为过渡金属离子, 存在可变价态($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$), 高温下Lewis酸性强, 可高效催化聚甲醛与膨胀阻燃体系, 发生脱水、交联、芳构化反应, 促进致密稳定炭层生成, 因而展现出最优的阻燃协效效果^[31]。

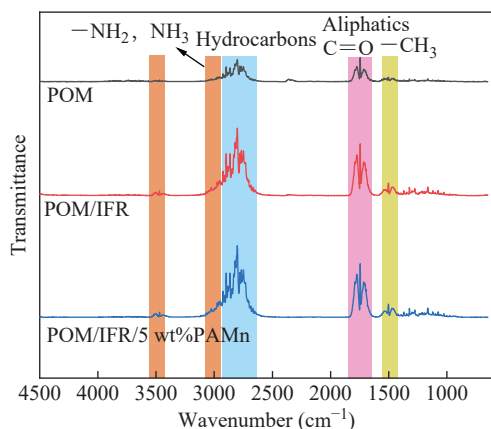


图9 PAMn协同IFR阻燃聚甲醛最大分解速率时气相产物的FTIR光谱图

Figure 9 FTIR spectra of gas phase products at the maximum decomposition rate of polyoxymethylene flame-retarded by PAMn in conjunction with IFR

2.7 力学性能分析

POM具备优异的力学性能,引入IFR后,因其相容性差的问题导致复合材料力学性能显著恶化,缺口抗冲击强度、弯曲强度和拉伸强度较纯POM分别下降了50.5%、31.7%和42.9%。引入PAM后,复合材料的力学性能均得到改善。图10为不同PAMn添加量对阻燃POM力学性能的影响。随着PAMn添加量的不断增加,复合材料的力学性能呈现出持续上升的趋势。当协效剂PAMn添加量为5 wt%时,其缺口抗冲击强度、弯曲强度和拉伸强度较POM/IFR分别提升5.4%、12.7%和22.0%;而添加量为8 wt%时,其体系分别提高了11.8%、19.9%和22.0%。这说明PAM可以改善IFR与POM的相容性,PAM的加入还可降

低IFR颗粒的表面能并抑制其团聚,同时PAM添加量增加对应IFR占比降低,使IFR在POM基体中分散更均匀,进一步减少界面缺陷。

图11为纯POM和膨胀阻燃复合材料的冲击断面SEM图。纯POM冲击断面非常粗糙,呈现出明显的韧性断裂痕迹,无任何裂痕和孔洞;加入IFR后,POM/IFR体系的冲击断面呈现出较大的高度差,分离严重,存在明显裂痕与孔洞,这表明IFR与POM基体的相容性较差,导致POM/IFR复合材料的力学性能严重恶化。相比于POM/IFR体系,POM/IFR/PAMn体系断面无明显高度差,两相结合紧密,无界面分离现象,直观验证了PAM对界面相容性的改善作用,这也是复合材料力学性能得到改善的核心原因。

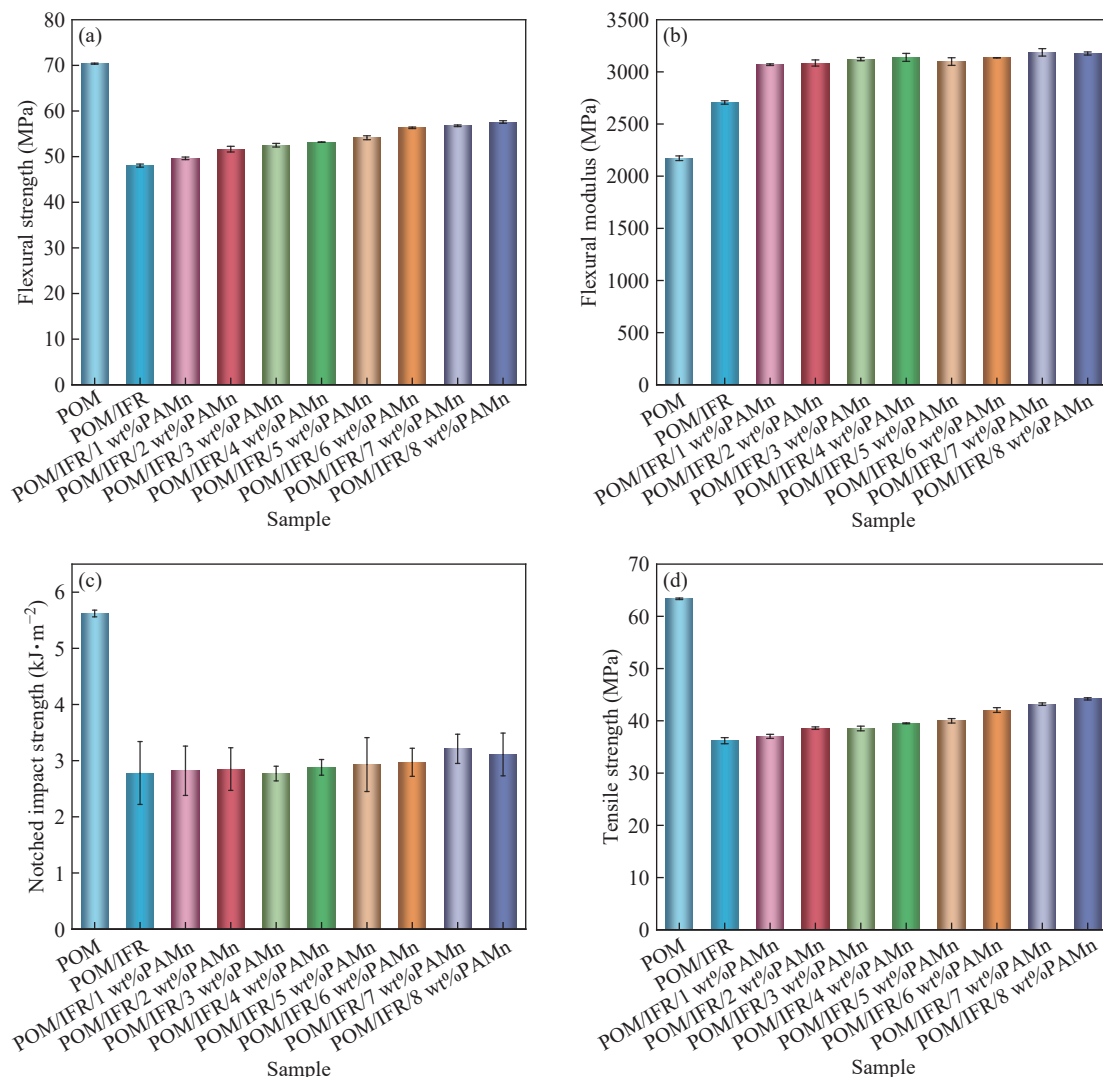


图10 PAMn协同IFR阻燃聚甲醛的力学性能:(a)弯曲强度,(b)弯曲模量,(c)缺口抗冲击强度,(d)拉伸强度

Figure 10 Mechanical properties of POM flame-retarded by PAMn synergistic IFR: (a) flexural strength, (b) flexural modulus, (c) notched impact strength, (d) tensile strength

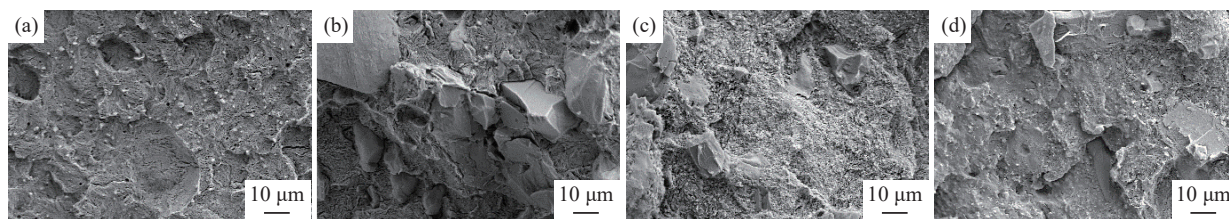


图 11 PAMn协同IFR阻燃聚甲醛冲击断面SEM图: (a) POM; (b) POM/IFR; (c) POM/IFR/5 wt% PAMn; (d) POM/IFR/8 wt% PAMn
Figure 11 SEM image of the impact fracture surface of polyoxymethylene flame-retarded by PAMn in conjunction with IFR: (a) POM; (b) POM/IFR; (c) POM/IFR/5 wt% PAMn; (d) POM/IFR/8 wt% PAMn

3 结论

植酸金属盐(PAMs)均和膨胀型阻燃剂IFR具有良好的协同阻燃作用。其中PAMg和PAMn的效果相对更好。添加1 wt%时,即可使阻燃聚甲醛复合材料阻燃等级通过V-1级,LOI提高到52%左右。当添加5 wt% PAMn与25 wt% IFR复配时,POM/IFR/5 wt% PAMn体系的阻燃性能进一步提升,阻燃等级不仅通过了V-0级,LOI达到最高的61.3%,同时THR比纯POM下降了64.5%,比不加协效剂的POM/IFR体系下降了47.2%,且残炭量明显提升至22.8%。机理研究表明,PAM作为协效剂可以促进膨胀阻燃体系成炭并提高残炭质量,形成的膨胀泡沫炭层,有效阻断可燃区内可燃性气体、氧气及热量的传递;同时,PAM协效剂可改善IFR与POM基体的界面相容性,优化IFR在基体中的分散性,减少界面缺陷,提升填料与基体的界面作用力,从而有效缓解因阻燃剂添加导致的复合材料力学性能下降问题。

参考文献

- Liu, Y.; Wang, Z. Y.; Wang, Q. Effects of magnesium hydroxide and its synergistic systems on the flame retardance of polyformaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 125(2), 968–974.
- Wong, J. F.; Chan, J. X.; Hassan, A.; Mohamad, Z.; Hashim, S.; Abd Razak, J.; Ching, Y. C.; Yunus, Z.; Yahaya, R. Use of synthetic wollastonite nanofibers in enhancing mechanical, thermal, and flammability properties of polyoxymethylene nanocomposites. *Polym. Compos.*, **2022**, 43(11), 7845–7858.
- Kang, X. L.; Liu, Y.; Chen, N. X.; Feng, W. L.; Liu, B. Y.; Xu, Y. Q.; Li, J. T.; Ding, T.; Fang, X. M. Influence of modified ammonium polyphosphate on the fire behavior and mechanical properties of polyformaldehyde. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(14), 50156.
- Sun, A. J.; Luo, F. L.; Chen, R.; Shih, T. M.; Guo, S. Y. Toward supertough and heat-resistant binary blend: polyoxymethylene/elastomer via *in-situ* graft copolymer formation during one-pot reactive melt blending. *J. Polym. Res.*, **2023**, 30(3), 101.
- Yang, Z.; Chen, X. T.; Lu, S. K.; Wang, Z. H.; Li, J. T.; Liu, B. Y.; Fang, X. M.; Ding, T.; Xu, Y. Q. Synergistic flame retardant properties of polyoxymethylene with surface modified intumescent flame retardant and calcium carbonate. *Polymers*, **2023**, 15(3), 537.
- Sun, S. Y.; He, Y. D.; Wang, X. D.; Wu, D. Z. Flammability characteristics and performance of halogen-free flame-retarded polyoxymethylene based on phosphorus-nitrogen synergistic effects. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118(1), 611–622.
- Wang, Z. Y.; Liu, Y.; Wang, Q. Flame retardant polyoxymethylene with aluminium hydroxide/melamine/novolac resin synergistic system. *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, 95(6), 945–954.
- Zhang, Q.; Chen, Y. H. Synergistic effects of ammonium polyphosphate/melamine intumescent system with macromolecular char former in flame-retarding polyoxymethylene. *J. Polym. Res.*, **2011**, 18(2), 293–303.
- 张镔, 张新悦, 程瑞良, 李建通, 刘保英, 房晓敏, 丁涛, 薛冬峰. 离子液体阻燃剂研究进展. *化学研究*, **2024**, 35(3), 198–206.
- 鲁世科, 杨正, 王振华, 房晓敏, 刘保英, 李建通. 磷酸铵金属盐协同膨胀型阻燃剂阻燃聚甲醛. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(12), 47–55.
- Liu, B. W.; Zhao, H. B.; Wang, Y. Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(46), 2107905.
- Wang, J.; Guo, Y.; Zhao, S. P.; Huang, R. Y.; Kong, X. J. A novel intumescent flame retardant imparts high flame retardancy to epoxy resin. *Polym. Adv. Technol.*, **2020**, 31(5), 932–940.
- Hu, X. M.; Wang, D. M. Enhanced fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 129(1), 238–246.
- Gu, L. M.; Shi, Y. N.; Zhang, L. Y. Study on surface

- modification and properties of bio-based intumescent flame retardant. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2023**, 148(18), 9519–9535.
- 15 Jiang, L. C.; Gao, M.; Xiao, L. Q.; Wang, X. L.; Zhou, W. L. Improving the flame retardancy efficiency and mechanical properties of the intumescent flame retarded low-density polyethylene by the dual actions of polyurea microencapsulation and aluminum hypophosphite. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(10), e53589.
- 16 Dong, L. P.; Deng, C.; Li, R. M.; Cao, Z. J.; Lin, L.; Chen, L.; Wang, Y. Z. Poly(piperazinyl phosphamide): a novel highly-efficient charring agent for an EVA/APP intumescent flame retardant system. *RSC Adv.*, **2016**, 6(36), 30436–30444.
- 17 Yang, Z.; Kang, X. L.; Lu, S. K.; Wang, Z. H.; Fang, X. M.; Li, J. T.; Liu, B. Y.; Ding, T.; Xu, Y. Q. Synergistic effects of molybdenum disulfide on a novel intumescent flame retardant polyformaldehyde system. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(4), e53385.
- 18 Patra, A.; Kjellin, S.; Larsson, A. C. Phytic acid-based flame retardants for cotton. *Green Mater.*, **2020**, 8(3), 123–130.
- 19 Mokhena, T. C.; Sadiku, E. R.; Ray, S. S.; Mochane, M. J.; Matabola, K. P.; Motloung, M. Flame retardancy efficacy of phytic acid: an overview. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(27), e52495.
- 20 Hou, Y. B.; Xu, Z. M.; Chu, F. K.; Gui, Z.; Song, L.; Hu, Y.; Hu, W. Z. A review on metal-organic hybrids as flame retardants for enhancing fire safety of polymer composites. *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 221, 109014.
- 21 Wang, L. Y.; Wei, Y.; Deng, H. B.; Lyu, R. Q.; Zhu, J. J.; Yang, Y. B. Synergistic flame retardant effect of barium phytate and intumescent flame retardant for epoxy resin. *Polymers*, **2021**, 13(17), 2900.
- 22 Cheng, L. Y.; Wu, W. H.; Meng, W. H.; Xu, S.; Han, H. D.; Yu, Y. F.; Qu, H. Q.; Xu, J. Z. Application of metallic phytates to poly(vinyl chloride) as efficient biobased phosphorous flame retardants. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(33), 46601.
- 23 Song, W. M.; Zhang, L. Y.; Li, P.; Ni, Y. P.; Liu, Y. The fabrication of flame-retardant viscose fabrics with phytic acid-based flame retardants: balancing efficient flame retardancy and tensile strength. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 260, 129596.
- 24 He, S.; Gao, Y. Y.; Zhao, Z. Y.; Huang, S. C.; Chen, Z. X.; Deng, C.; Wang, Y. Z. Fully bio-based phytic acid–basic amino acid salt for flame-retardant polypropylene. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2021**, 3(3), 1488–1498.
- 25 Liu, W.; Shi, R.; Zhang, Z. J.; Yan, M. Q.; Chen, X. S.; Chen, Y. Y. Coordination driven layer-by-layer deposition technology used for fabrication of flame retardant polyamide 66 fabric. *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, 32(8), 3232–3241.
- 26 Lu, Z. H.; Feng, W. L.; Kang, X. L.; Wang, J. L.; Xu, H.; Wang, Y. P.; Liu, B. Y.; Fang, X. M.; Ding, T. Synthesis of siloxane-containing benzoxazine and its synergistic effect on flame retardancy of polyoxymethylene. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(11), 2686–2694.
- 27 El Gazi, M.; Sonnier, R.; Giraud, S.; Batistella, M.; Basak, S.; Dumazert, L.; Hajj, R.; El Hage, R. Fire behavior of thermally thin materials in cone calorimeter. *Polymers*, **2021**, 13(8), 1297.
- 28 张冰. 典型植酸基阻燃剂改性硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能研究. 安徽工业大学硕士学位论文, **2020**.
- 29 Yang, S.; Hu, Y. F.; Zhang, Q. X. Synthesis of a phosphorus–nitrogen-containing flame retardant and its application in epoxy resin. *High Perform. Polym.*, **2019**, 31(2), 186–196.
- 30 Scharrel, B. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms: old hat or a starting point for future development. *Materials*, **2010**, 3(10), 4710–4745.
- 31 Hu, F. Z.; He, X.; Lv, W. Z.; Fang, Y.; Jiang, G. D.; Shen, Y. C. Synergistic effects of manganese phytate decorated kaolinite in PE/PAPP composites with superior fire safety properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2025**, 142(34), e57363.