

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.026

聚甲醛/苯氧基聚磷腈/氧化锌复合材料的制备及性能

刘滋伟, 丁伟, 刘若凡, 金玉顺, 伍一波

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 特种弹性体复合材料北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要: 聚甲醛(POM)因具有优异性能,被广泛应用于工程领域。然而POM热稳定性较差,且结晶时容易出现球晶过大、球晶分布不均的问题。为解决以上问题,使用苯氧基聚磷腈(PPPh)与ZnO对POM进行改性,通过熔融共混法制备POM/PPPh/ZnO复合材料,探究了PPPh和ZnO的用量对复合材料的热稳定性、结晶性能、断裂面形貌结构以及力学性能的影响。结果表明,PPPh与ZnO作为POM热稳定剂能有效提高POM在空气氛围下的热稳定性,复合样品热失重10%的温度由纯POM的300.97℃提升至310.89℃。PPPh的加入导致POM结晶度下降,而随着ZnO加入量的增加,复合样品的结晶度逐渐升高。ZnO同时作为POM的异相成核剂,使POM球晶尺寸变得更小、成核点分布变得更加均匀,从而降低POM的缺口敏感度。改性复合样品的缺口冲击强度从10.28 kJ/m²提高至13.01 kJ/m²,断裂伸长率从28.50%提高至38.90%。

关键词: 聚甲醛; 苯氧基聚磷腈; 氧化锌; 热稳定性; 力学性能; 熔融共混; 成核剂

中图分类号: TQ317.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0206-07

Preparation and properties of polyoxymethylene/benzyloxy polyphosphazene/zinc oxide composites

LIU Ziwei, DING Wei, LIU Ruofan, JIN Yushun, WU YiBo

(College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Key Lab of Special Elastomeric Composite Materials,
Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract : Polyoxymethylene (POM) is widely used in engineering fields due to its excellent properties. However, POM exhibits poor thermal stability, and during crystallization, it tends to form excessively large spherulites with uneven distribution. To address these issues, POM was modified with phenoxy polyphosphazene (PPPh) and ZnO, POM/PPPh/ZnO composites were prepared via melt blending, and the effects of PPPh and ZnO content on the thermal stability, crystallization behavior, fracture surface morphology, and mechanical properties of the composites were investigated. The results demonstrate that PPPh and ZnO, as thermal stabilizers for POM, significantly improve its thermal stability in air. The temperature at which the composite samples lose 10% of their weight in air increased from 300.97 °C (pure POM) to 310.89 °C. The addition of PPPh reduces the crystallinity of POM, while increasing the ZnO content gradually enhances the crystallinity of the composites. Furthermore, ZnO acted as a heterogeneous nucleating agent for POM, leading to smaller spherulite sizes and more uniformly distributed nucleation sites, thereby reducing POM's notch sensitivity. As a result, the notched impact strength of the modified samples increases from 10.28 kJ/m² to 13.01 kJ/m², and the elongation at break improves from 28.50% to 38.90%.

Keywords : polyoxymethylene ; benzyloxy polyphosphazene ; zinc oxide ; thermal stability ; mechanical property ; melt blending ; nucleating agent

聚甲醛(POM)是一种具有优异力学性能、耐磨性和耐化学性的高性能工程塑料,广泛应用于汽车、电子电器、机械制造等领域^[1-2]。尽管POM具有较好的性能,但是由于热稳定性与结晶性能较差导

致其应用领域受限。POM在加工过程中不稳定端基受热、氧影响,开始从链端解聚,释放出甲醛气体的同时生成不稳定端基^[3]。甲醛氧化形成甲酸,又会导致POM酸解从而加剧分子链断裂。当温度过

通信作者: 金玉顺, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料合成

收稿日期: 2025-06-18

引用格式: 刘滋伟, 丁伟, 刘若凡, 等. 聚甲醛/苯氧基聚磷腈/氧化锌复合材料的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8): 206-212.

LIU Ziwei, DING Wei, LIU Ruofan, et al. Preparation and properties of polyoxymethylene/benzyloxy polyphosphazene/zinc oxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8): 206-212.

高时,POM分子链将随机断裂,快速解聚同时释放大 量甲醛气体。POM的热稳定性较差时,会导致材料性能显著下降,更会威胁使用者的身体健康。

为改善POM的热稳定性,目前许多学者通过添加抗氧剂、甲醛吸收剂、甲酸吸收剂等助剂以及通过与其他耐高温的聚合物共混以提高POM热稳定性^[4-5]。聚磷腈分子主链由氮磷双键交替排列组成^[6],主链柔顺,又称“无机橡胶”,其磷原子可以通过两个功能基团修饰来满足实际需求,是一种具有良好的生物相容性和生物降解性的高分子材料。聚磷腈具有较好的耐热性能,与POM共混后,能够在高温下形成保护层,从而减缓POM的热降解。常见的聚磷腈有苯氧基聚磷腈(PPPh)、氨基聚磷腈、芳基聚磷腈等。笔者使用PPPh对POM进行改性。POM在热降解过程中释放的甲醛会少量停留在基体内,继而产生甲酸,加剧POM的酸解进程。聚磷腈在高温下释放不燃性气体,加速甲醛气体从POM基体内排出。Ambrosio等^[7]探究出聚磷腈在热降解过程中的降解产物为磷酸盐和氨,这些物质为碱性,能够中和POM基体内甲酸等酸性物质,减缓了POM酸解进程。POM基体内的酸性物质可能来自合成时残留的如磷钨酸等酸性引发剂^[8],也可能来自甲醛氧化产生的甲酸。Reed等^[9]通过研究发现聚磷腈在高温中发生交联,这种交联网络结构能够增强POM分子链之间的相互作用,使材料的力学性能得到显著提高。

POM作为半结晶高分子聚合物,在结晶时容易出现球晶尺寸过大、球晶分布不均等问题,导致材料加工时收缩率增大、缺口冲击强度降低^[10]。为改善POM的结晶性能,通常选用有机、无机与复合等成核剂对POM进行改性^[11]。ZnO作为异相成核剂能够在POM结晶过程中提供成核点^[12],使得POM球晶分布更均匀、尺寸更小。ZnO不仅可以作为异相成核剂,也可以吸收基体内酸性物质,从而减缓POM的酸解进程。

为改善POM的热稳定性与结晶性能,笔者首次使用PPPh作为POM热稳定剂与韧性改性剂,通过ZnO异相成核作用改善POM的球晶大小与分布。通过熔融共混工艺制备POM/PPPh/ZnO复合材料,通过热重(TG)分析、差示扫描量热(DSC)分析、力学性能测试等手段,探讨了PPPh对POM热稳定性和力学性能的影响。通过偏光显微镜观察改性POM

样品的球晶分布与大小。通过扫描电子显微镜(SEM)观察改性POM样品的表面形貌。

1 实验部分

1.1 主要原材料

POM:M90,内蒙古中海石油天野化工股份有限公司;

ZnO:纯度99.9%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

PPPh:纯度99.0%,温州守诚化工科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电热真空干燥箱:DZF-6020,上海一恒科技公司;

DSC仪:Q2000,美国TA公司;

TG分析仪:Q500,美国TA公司;

万能机械试验机:Instron3366,美国Instron公司;

小型双螺杆挤出机:SJZS-10B,武汉瑞鸣实验器材有限公司;

微型搅拌机:DWH5,上海德越粉体机械有限公司;

微型切粒机:SQS-180,武汉瑞鸣实验器材有限公司;

注塑机:SZS-20,武汉瑞鸣实验器材有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22D,山东联工检测设备有限公司;

偏光显微镜:SXP-45,北京华诺信德科技有限公司;

SEM:SU8010,日本Hitachi公司。

1.3 试样制备

将POM,PPPh与ZnO于80℃真空烘箱干燥3 h后按一定比例在室温下于微型搅拌机中混合均匀,混合时间10 min,转速18 r/min。通过小型双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机主机转速50 r/min,采用单螺杆强制喂料装置,POM粒料进料转速30 r/min,粉料转速15 r/min。进料段与塑化段温度分别为160,180℃,挤出段及口模温度为200℃。挤出的POM条状物于室温(25±3)℃下风冷固化后进行切粒,切粒机拉条速度为1 m/min。将POM复合材料通过小型注塑机注塑成标准哑铃试样(符合GB/T 1040.2-2022要求)和矩形样条(80 mm×10 mm×4 mm)。注塑机注塑温度为200℃,模板温度为70℃,注射压

力为 15 MPa。

1.4 测试与表征

(1) DSC测试。氮气流速为 50 mL/min,取 5~8 mg 样品,以 10 °C/min 从室温升温至 200 °C,恒温 10 min 消除热历史。以 10 °C/min 降温至 0 °C。然后以 10 °C/min 升温至 200 °C。

(2) TG 测试。在氮气/空气气氛下测定,气体流速为 50 mL/min,取 5~8 mg 样品,以 10 °C/min 从室温升温至 600 °C。

(3) 缺口冲击强度测试。采用 GB/T 1043.1—2008 标准测试。将矩形样条加工 V 型缺口,缺口深度 2 mm。使用摆锤冲击实验机,摆锤能量为 5.5 J,将试样水平放置,缺口背对摆锤,释放摆锤冲击试样,记录冲击能量。最终结果取 5~10 组试样平均值。

(4) 拉伸性能测试。根据 GB/T 1040.2—2022 进行测试。拉伸速度为 50 mm/min,初始标距为 50 mm,将试样垂直夹持,启动试验机,记录拉伸强度和断裂伸长率。最终结果取 5~10 组试样平均值。

(5) 热失重率(M 值)测试。样品在氮气氛围下,于 222 °C 处理 45 min,计算热处理前后样品质量变化,最终结果取三组试样平均值。

(6) 偏光显微镜观察。取适量样品,将加热台从室温升温至 180 °C 后,待样品完全熔融,降温至 155 °C,观察 POM 的结晶行为。

(7) SEM 观察。将 POM 矩形样条进行断裂,在表面喷金后进行 SEM 测试。

2 结果与讨论

2.1 PPPh/ZnO 对 POM 热稳定性的影响

图 1 为加入不同比例 PPPh 的 POM 复合样品在空气气氛下的 TG 曲线。表 1 为 POM/PPPh 复合样品的 TG 数据。其中, T_{10} 为 POM/PPPh 复合样品在空气氛围中失重 10% 时温度。2# 样品的 T_{10} 提升至 306.64 °C,表明 PPPh 可以提高 POM 的热稳定性。随着 PPPh 加入的质量分数增加至 10% 时,3# 样品 T_{10} 略有降低,但仍高于 1# 纯 POM 样品的 T_{10} 。

图 2 为 POM/PPPh/ZnO 复合样品在空气氛围下的 TG 曲线。与 4# 空白样品相比,PPPh 与 ZnO 的加入使复合材料的热稳定性提高,达到相同热失重的温度朝高温方向移动。相较于只添加质量分数 5% PPPh 的 2# 样品,添加质量分数 0.02% 和 0.06% ZnO 的 5# 和 6# 样品的 T_{10} 升高,但是 ZnO 添加质量分数增加至 0.1% 时,7# 样品的 T_{10} 降低。表 2 中 M 值与 TG

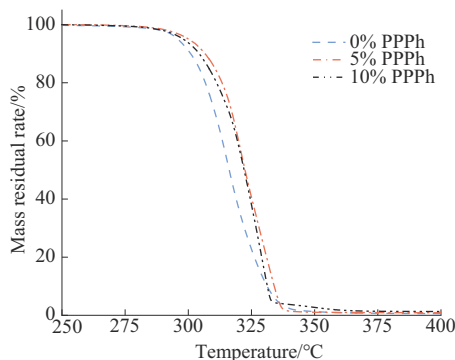


图 1 加入不同质量分数 PPPh 的 POM 复合样品的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of POM composite samples with different mass fraction of PPPh

表 1 不同 POM/PPPh 复合样品的 TG 数据

Tab. 1 TG data of different POM/PPPh composite samples

Samples	Mass fraction of PPPh/%	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$
1#	0	300.97
2#	5	306.64
3#	10	304.27

Notes: T_{10} is temperature at which sample loses 10% of its weight in an air atmosphere.

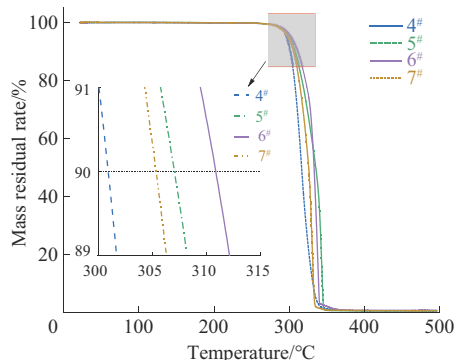


图 2 不同 POM/PPPh/ZnO 复合样品的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of different POM/PPPh/ZnO composites

表 2 不同 POM/PPPh/ZnO 复合样品的热性能数据

Tab. 2 Thermal properties data of different POM/PPPh/ZnO composites

Samples	Mass fraction of ZnO/%	Mass fraction of PPPh/%	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	M/%
4#	0	0	300.97	0.68
5#	0.02	5	307.02	0.59
6#	0.06	5	310.89	0.54
7#	0.10	5	305.33	0.58

Note: M is the difference in weight loss percentage of composites before and after being placed in a nitrogen oven at 222 °C for 45 minutes.

测试结果均反映随着 ZnO 加入量的增加,复合样品的热稳定性出现先上升后下降的趋势,这可能是由于过量的 ZnO 在 POM 基体内由于分散性较差导致团聚,使得 ZnO 未能起到提高 POM 热稳定性的效果,反而劣化了材料的热稳定性。

POM热降解时产生低分子量POM固体同时生成甲醛气体,其速率方程表达式见式(1)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

式中: t 为测试时间; α 表示 t 时样品已反应的分数; k 为反应速率常数; n 为反应级数。

使用 Arrhenius 方程[式(2)],经过积分近似处理后的 Coats-Redfern 方程^[13-15]见式(3)与式(4)。

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

式中: E 为活化能; A 为前置因子; R 为气体常数; T 为温度,单位K。

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n \neq 1) \quad (3)$$

式中: β 为升温速率, $\beta = dT/dt$ 。

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (n = 1) \quad (4)$$

当 n 值适当,以 $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ 与 $\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图都应为一条直线,因此对实验数据进行线性拟合,最佳线性的 n 值即为反应级数,同时通过拟合出的直线的斜率和截距可以得到活化能和前置因子。

对 POM/PPPh/ZnO 复合样品的 TG 曲线进行分析,通过 Coats-Redfern 法对反应级数试值,将结果拟合作图,根据最佳线性回归值确定反应级数。图 3 为拟合曲线,表 3 为热分解动力学参数,其中 n 为反应级数, E 为活化能, R^2 为线性回归系数。

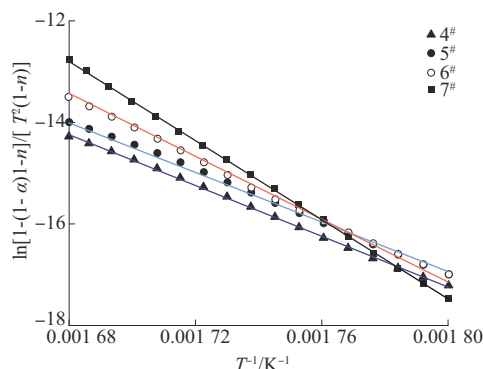


图3 Coats-Redfern法下 POM/PPPh/ZnO 复合样品的热降解动力学曲线

Fig. 3 Thermal degradation kinetic curves of POM/PPPh/ZnO composites by Coats-Redfern method

表3 Coats-Redfern法下 POM 的热降解动力学数据

Tab. 3 Kinetic data of POM thermal degradation using Coats-Redfern method

Samples	n	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
4 [#]	0.6	198.3	0.998 72
5 [#]	0.8	210.3	0.996 56
6 [#]	0.8	260.5	0.994 55
7 [#]	0.7	327.5	0.999 80

Notes: n is reaction order; E is activation energy; R^2 is linear regression coefficient.

由表3数据可知,4[#]至7[#]样品的反应级数都相差并不大且接近于1,说明其分解机理均符合一级反应动力学规律。因此 PPPh 与 ZnO 的加入不会影响 POM 在空气中的降解机理。活化能 E 反映 POM 的热稳定性, E 值越低表明 POM 越容易分解,热稳定性越差。POM 复合样品的 E 均高于空白样品的 E ,同时随着 ZnO 含量的增加, E 从空白样品的 198.3 kJ/mol 逐渐增大至 327.5 kJ/mol。 E 反映出的热稳定性规律与复合样品的 T_{10} 与 M 值表现一致。验证 PPPh/ZnO 能有效提升 POM 的热稳定性。

2.2 PPPh/ZnO 对 POM 力学性能的影响

图 4 和图 5 分别为 POM/PPPh 复合样品和 POM/PPPh/ZnO 复合样品的 SEM 照片。由图 4 可见,由于 POM 晶区与非晶区之间存在密度差异^[16],导致结晶过程中容易出现空腔等缺陷。纯 POM 表面较为光滑,但是断裂面存在裂纹和孔洞,孔洞大小不均匀,容易导致材料的力学性能下

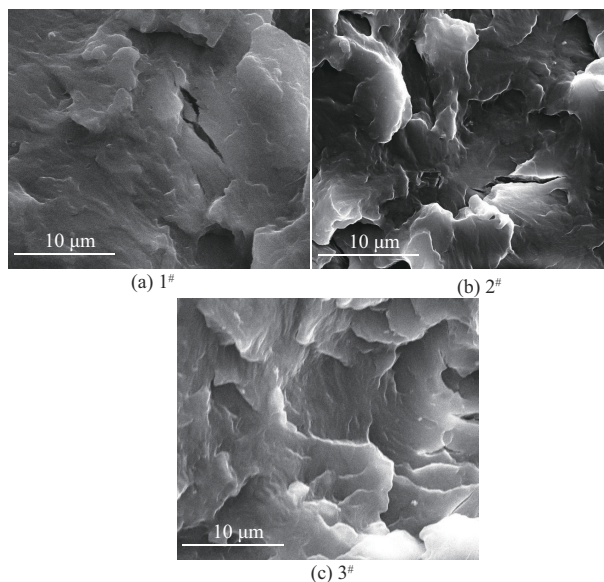


图4 POM/PPPh 复合样品的 SEM 照片

Fig. 4 SEM photos of POM/PPPh composites

降。2[#]和3[#]样品表面的裂纹和孔洞数量与大小均有所降低,同时断裂面开始变得粗糙,表明 PPPh 在 POM 基体中分布较为均匀,未出现相分离现象。

由图5可见,由于 ZnO 分子间范德华力、氢键能的作用,ZnO 粒子间会出现团聚效应^[17-18]。5[#]样品中 ZnO 颗粒较小且分布较为均匀,ZnO 与 POM 基体结合较为紧密,未观察到团聚现象。6[#]样品中 ZnO 开始出现少量团聚现象,导致部分区域颗粒较为密集。7[#]样品中 ZnO 出现大量团聚现象,由表4 POM/PPPh/ZnO 复合样品的力学性能数据可知,7[#]样品缺口冲击强度出现降低,表明过高含量 ZnO 会团聚从而使材料力学性能劣化。

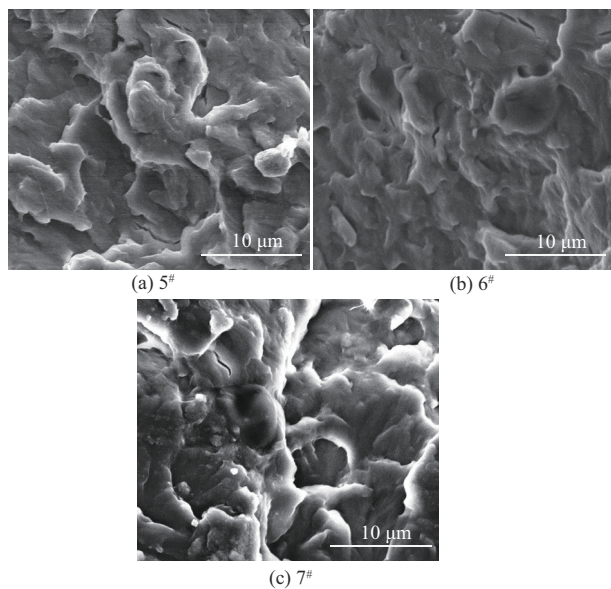


图5 POM/PPPh/ZnO 复合样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photos of POM/PPPh/ZnO composites

表4 POM/PPPh/ZnO 复合样品的力学性能数据

Tab. 4 Mechanical properties data of POM/PPPh/ZnO composites

Samples	Elongation at break/%	Tensile breaking strength/MPa	Notch impact strength/(kJ·m ⁻²)
4 [#]	28.50	61.61	10.28
5 [#]	23.57	62.43	11.38
6 [#]	38.90	62.80	13.01
7 [#]	31.67	60.15	10.25

2.3 PPPh/ZnO 对 POM 结晶行为的影响

表5为 POM/PPPh/ZnO 复合材料的结晶性能数据。图6为 POM/PPPh/ZnO 复合材料的熔融与结晶曲线。由表5可见,4[#]~7[#]样品的熔融温度(T_m)随着 ZnO 含量的增加而逐渐下降,表明 ZnO 对 POM 的结晶行为产生影响,使 POM 晶区能在更低的温度下开始熔融。与空白样品 4[#]相比,5[#]样品的熔融焓(ΔH_m)、

表5 POM/PPPh/ZnO 复合材料的 DSC 数据

Tab. 5 DSC data of POM/PPPh/ZnO composite materials

Samples	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
4 [#]	167.4	174.4	144.7	173.2	53.5
5 [#]	166.1	168.3	142.6	169.3	51.6
6 [#]	165.6	171.2	145.2	171.8	52.5
7 [#]	165.4	176.3	143.9	180.1	54.1

Notes: T_m is melting temperature; ΔH_m is melting enthalpy; T_c is crystallization temperature; ΔH_c is crystallization enthalpy; X_c is degree of crystallinity.

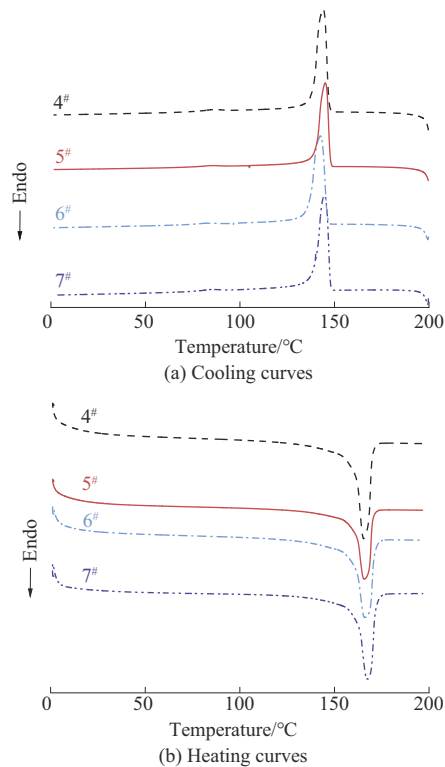


图6 POM/PPPh/ZnO 复合样品的 DSC 曲线

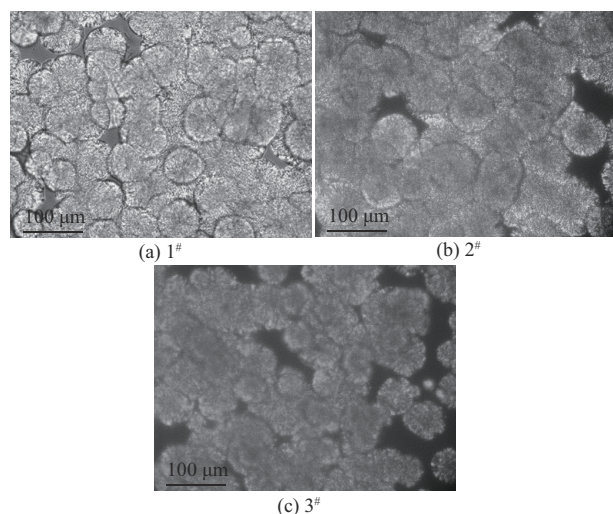
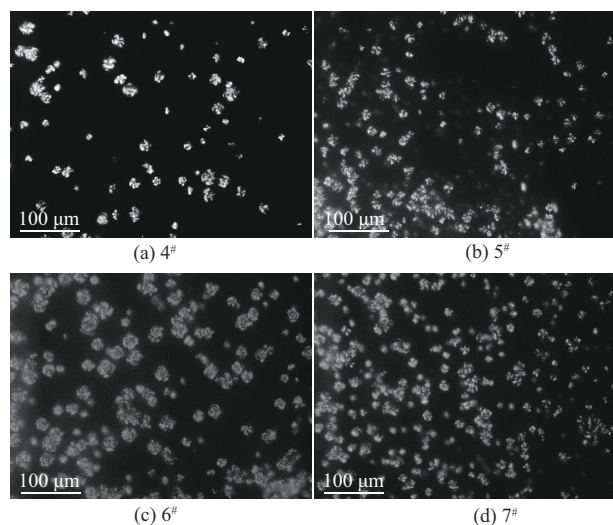
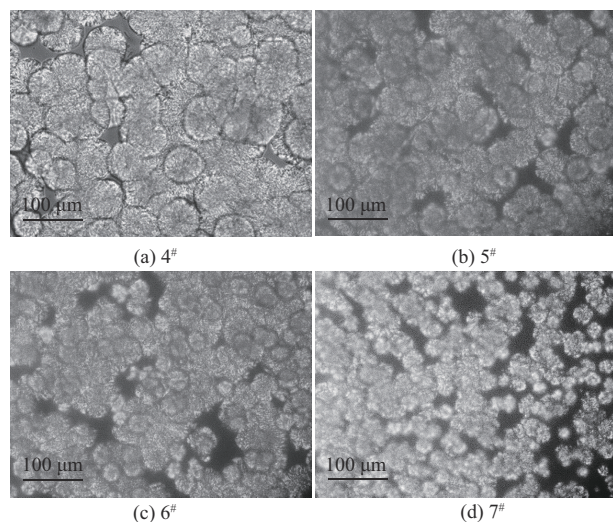
Fig. 6 DSC curves of POM/PPPh/ZnO composite samples

结晶温度(T_c)、结晶焓(ΔH_c)、结晶度(X_c)均出现下降,这可能由于 PPPh 的加入导致 POM 结晶性能变差。随着 ZnO 含量提高,复合样品的结晶度逐渐提高,表明 ZnO 作为异相成核剂能有效改善 POM 的结晶性能。

2.4 PPPh/ZnO 对 POM 球晶的影响

图7为 1[#]~3[#]复合样品的 POM 球晶生长状态。由图7可见,加入 PPPh 后,POM 的球晶大小与分布情况没有得到改善,表明 PPPh 对 POM 没有成核效果。

图8为 4[#]~7[#]复合样品的 POM 球晶的初始生长状态图。图9为 4[#]~7[#]复合样品的 POM 球晶的完全生长状态图。通过对比图8 4[#]~7[#]可以发现,随着 ZnO 添加量的增加,成核点数量逐渐增多,同时成核点分布开始逐渐均匀。在图9 4[#]~7[#]中,ZnO 的加入可以有效降低 POM 的球晶尺寸。表明 ZnO 能够有

图7 1[#]~3[#]复合样品的POM球晶生长状态Fig. 7 POM spherulite growth state of 1[#]~3[#] composites图8 4[#]~7[#]样品的POM球晶的初始生长状态图Fig. 8 Initial growth state diagram of POM spherulites of 4[#]~7[#] samples图9 4[#]~7[#]样品的POM球晶的完全生长状态图Fig. 9 Complete growth state diagram of POM spherulites of 4[#]~7[#] samples

效增加POM结晶过程中的成核点、降低球晶尺寸同时改善球晶分布。POM的球晶大小影响其对缺口的敏感程度,POM样品球晶尺寸降低,其缺口冲击强度会提升。这一结论与其图5与表4反映出的结果一致。

3 结论

通过对POM/PPPh/ZnO复合材料热稳定性、结晶性能与力学性能分析,得到以下结论。

(1) PPPh与ZnO的加入能够有效提高POM的热稳定性。改性样品在空气氛围下的 T_{10} 从空白样品的300.97℃提升至310.89℃。

(2) PPPh与ZnO能够提升POM的缺口冲击强度和断裂伸长率。改性样品的缺口冲击强度从10.28 kJ/m²提高至13.01 kJ/m²,断裂伸长率从28.50%提高至38.90%。

(3) ZnO的加入可以有效改善POM的球晶分布与球晶大小,但是高含量ZnO会出现团聚现象,从而降低POM复合材料的力学性能。

参考文献

- [1] CHOI D, LEE J. Recent advances in chemical recycling of polyoxymethylene waste[J]. *Energy & Environment*, 2025, 36(1): 540–562.
- [2] LI X M, ZHANG R Z, HUNG W S T, et al. A pin-on-disk study of the tribological properties of polyoxymethylene (POM) gear materials[J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2024, 73. DOI:10.1109/TIM.2024.3400329.
- [3] ZHANG D, ZHOU S Y, LI M. Analysis of thermal degradation kinetics of POM under inert and oxidizing atmospheres and combustion characteristics with flame retardant effects[J]. *Polymers*, 2023, 15(10). DOI:10.3390/polym15102286.
- [4] HE J M, LIU S Y, CHEN D L, et al. Preparation and characterization of high-performance fibers copolymerized by melamine formaldehyde with 1, 4-cyclohexanedimethanol[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(17). DOI:10.1002/app.52031.
- [5] MERIJS MERI R, ZICANS J, ĀBELE A, et al. Modification of polyoxymethylene for increased thermal resistance[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2017, 57(7):772–778.
- [6] ZHAO Z P, XU Z, CHEN J Y, et al. A review on functional applications of polyphosphazenes as multipurpose material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 85. DOI: 10.1016/j.est.2024.111049.
- [7] AMBROSIO A M A, ALLCOCK H R, KATTI D S, et al. Degradable polyphosphazene/poly(α -hydroxyester) blends: Degradation studies[J]. *Biomaterials*, 2002, 23(7):1 667–1 672.
- [8] LI Y H, JIN Y S, LI H J, et al. Study on ring-opening copolymeriza-

- tion of trioxymethylene and second monomer initiated by phosphotungstic acid[J]. *Advances in Polymer Technology*, 2022, 2022(1). DOI:10.1155/2022/5094734.
- [9] REED C S, TAYLOR J P, GUIGLEY K S, et al. Polyurethane/poly[bis(carboxylatophenoxy)phosphazene] blends and their potential as flame-retardant materials[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2000, 40(2):465–472.
- [10] BABAR S, EBENEZER K, MISHRA D, et al. Synthesis of castor oil-based glycidyl carbamate polyurethane elastomer and its effect on toughening of polyoxymethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(16):7 209–7 226.
- [11] 贾慧青, 赵家琳, 杨玉琼. 改性聚甲醛结晶性能研究[J]. *合成材料老化与应用*, 2023, 52(5):16–18.
JIA Huiqing, ZHAO Jialin, YANG Yuqiong. Study on crystallization property of modified POM[J]. *Synthetic Materials Aging and Application*, 2023, 52(5):16–18.
- [12] WACHARAWICHANANT S, THONGYAI S, PHUTTHAPHAN A, et al. Effect of particle sizes of zinc oxide on mechanical, thermal and morphological properties of polyoxymethylene/zinc oxide nanocomposites[J]. *Polymer Testing*, 2008, 27(8):971–976.
- [13] SHI J, JING B, ZOU X X, et al. Investigation on thermostabilization effect and nonisothermal degradation kinetics of the new compound additives on polyoxymethylene[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(5):1 251–1 257.
- [14] 段怡飞. 聚甲醛的热降解和稳定化研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.
DUAN Yifei. Study on degradation and stabilization of polyoxymethylene[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [15] WANG C, LIU P, BAI B, et al. Study on the kinetic characteristics of polyoxymethylene (POM) pyrolysis and hydrothermal conversion[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2025, 502. DOI: 10.1016/j.jclepro.2025.145353.
- [16] DE SANTIS F, GNERRE C, NOBILE M R, et al. The rheological and crystallization behavior of polyoxymethylene[J]. *Polymer Testing*, 2017, 57:203–208.
- [17] JAYARAMUDU J, DAS K, SONAKSHI M, et al. Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2014, 64:428–434.
- [18] HONG R Y, PAN T T, QIAN J Z, et al. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 119(2/3):71–81.