

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.023

植酸三聚氰胺金属盐协同阻燃聚甲醛

常志中¹, 鲁世科¹, 方晓婉¹, 刘晨露¹, 鲁哲宏¹, 丁涛^{1,2}, 房晓敏^{1,2}

(1. 河南大学化学与分子科学学院, 河南开封 475001; 2. 河南省功能材料与催化反应工程研究中心, 河南开封 475004)

摘要: 聚甲醛(POM)因力学性能优异而被广泛应用,但其易燃性限制了工程应用范围。膨胀型阻燃剂(IFR)可有效改善POM的阻燃性能,但在成炭致密性和阻燃效率方面仍有提升空间。为提高膨胀阻燃体系的综合阻燃效果,采用Ca、Mg、Al、Fe等金属离子制备的植酸三聚氰胺金属盐(PAM)作为协效剂,与IFR复配用于阻燃POM材料中,系统研究了不同金属离子对POM阻燃性能的影响及其协同效应。采用熔融共混法制备了阻燃POM复合材料,并通过极限氧指数(LOI)、垂直燃烧(UL-94)、锥形量热及热重分析等方法对其阻燃性能进行了表征。结果表明,PAM的引入可显著提升IFR/POM材料的阻燃性能,且不同金属离子协同效果存在明显差异。其中,植酸镁三聚氰胺盐(PAMg)表现出最优协同阻燃效果。当POM中添加29% IFR和1% PAMg时,复合材料可以达到UL94 V-0等级,LOI值达到57.8%。与不含PAM的IFR/POM材料相比,其峰值热释放速率降低了34.7%,总热释放量降低了52.5%,600℃下残炭率提高至19.5%。热分析和残炭结构表征结果表明,PAM能够促进膨胀阻燃体系在燃烧过程中形成连续致密的炭层结构。该炭层在凝聚相发挥有效阻隔作用,同时在气相抑制可燃挥发物的燃烧。凝聚相与气相协同作用是提升POM复合材料阻燃性能的主要原因。

关键词: 阻燃聚甲醛; 熔融共混; 协效剂; 膨胀型阻燃剂; 植酸三聚氰胺金属盐; 协同阻燃

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)04-0201-09

Synergistic flame retardancy of phytate-melamine-metal salts in polyoxymethylene

CHANG Zhizhong¹, LU Shike¹, FANG Xiaowan¹, LIU Chenlu¹, LU Zhehong¹, DING Tao^{1,2}, FANG Xiaomin^{1,2}

(1. School of Chemistry and Molecular Sciences, Henan University, Kaifeng 475001, China;

2. Henan Engineering Research Center of Functional Materials and Catalytic Reaction, Kaifeng 475004, China)

Abstract: Polyoxymethylene (POM) is widely used for its excellent mechanical properties, but its flammability limits its range of engineering applications. Intumescent flame retardants (IFRs) can effectively improve the flame retardancy of POM, yet there remains room for enhancement in char formation density and flame-retardant efficiency. To improve the overall flame-retardant effectiveness of the intumescent flame-retardant system, phytic acid melamine metal salts (PAM) prepared with Ca, Mg, Al, Fe and other metal ions were employed as synergists and combined with IFR in flame-retarding POM. The effects of different metal ions on flame retardancy and their synergistic mechanisms were systematically investigated. Flame-retarded POM composites were prepared via melt blending. Their flame-retardant properties were characterized by limiting oxygen index (LOI), vertical burning (UL-94), cone calorimetry, and thermogravimetric (TG) analysis. The results show that the introduction of PAM significantly enhances the flame retardancy of IFR/POM composite, with distinct differences in the synergistic effects of different metal ions. Among them, phytic acid melamine magnesium salt (PAMg) demonstrates the optimal synergistic flame-retardant effect. When 29 wt% IFR and 1 wt% PAMg are added POM, the composite achieves a UL 94 V-0 rating and an LOI of 57.8%. Compared to IFR/POM system without PAM, the peak heat release rate of the composite is reduced by 34.7%, the total heat release is reduced by 52.5%, and the residual char at 600 °C is increased to 19.5%. Thermal analysis and char structure characterization indicate that PAM can promote the formation of a continuous and dense char layer structure in the intumescent flame retardant system during combustion. This char

基金项目: 开封市科技发展计划项目(2501031)

通信作者: 房晓敏, 教授, 博士生导师, 研究方向为有机高分子功能材料

收稿日期: 2026-01-09

引用格式: 常志中, 鲁世科, 方晓婉, 等. 植酸三聚氰胺金属盐协同阻燃聚甲醛[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(4): 201-209.

CHANG Zhizhong, LU Shike, FANG Xiaowan, et al. Synergistic flame retardancy of phytate-melamine-metal salts in polyoxymethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 201-209.

layer acts as an effective barrier in the condensed phase. Simultaneously, the combustion of flammable volatiles is inhibited in the gas phase. The synergistic action between the condensed phase and the gas phase is the primary reason for the improved flame retardancy of POM composites.

Keywords : flame-retardant polyoxymethylene ; melt blending ; synergist ; intumescent flame retardant ; phytic acid melamine metal salt ; synergistic flame retardancy

聚甲醛(POM)又被称作“赛钢”,是一种具有高结晶性、高力学性能的线性热塑性聚合物^[1]。在五大通用工程塑料中,以其优异的力学性能、电绝缘性、耐溶剂性和可加工性,在电子电气、机械、轻工、建材及农业等领域获得广泛应用^[2]。POM与多数碳基高分子一样,存在易燃的缺陷。材料一旦着火,燃烧迅速且放热量大,同时释放出大量有毒烟气和气体,构成重大火灾隐患,这成为限制其应用范围扩大的主要瓶颈。鉴于此,开展POM的阻燃改性研究具有重要意义。POM的阻燃研究已有几十年的历史。常用于POM的阻燃剂主要有无机阻燃剂、磷系阻燃剂和膨胀型阻燃剂^[3-4]。其中磷系阻燃剂主要在凝聚相催化成炭而发挥作用^[5-7]。无机阻燃剂主要涉及镁、铝等元素的氧化物或氢氧化物,但因其阻燃效率较低,需要较大的添加量才能达到理想的阻燃效果,加之与POM相容性差,对复合材料的力学性能恶化严重。膨胀性阻燃剂(IFR)通常由酸源(脱水剂)、气源(发泡剂)和炭源(成炭剂)组成,三者相辅相成协同发挥阻燃作用,阻燃效率较高,并且具有环境友好、多功能、适用性广等优势,成为阻燃领域的重要研究方向^[8],也是阻燃改性POM的常用添加剂。但是膨胀型阻燃剂的阻燃效率依然有待进一步提高,向其中添加协效剂进行协同阻燃是提高膨胀性阻燃剂阻燃性能的高效手段。Yang等^[9]采用不同金属盐对磷钼酸铵(AMP)进行改性,将其作为协效剂与膨胀型阻燃剂复配用于阻燃POM,相对于未添加协效剂的阻燃POM复合材料,其热释放速率(HRR)和总烟释放量(TSP)分别下降了28.8%和35.8%,并且复合材料的力学性能也有所提升。Yang等^[10]采用不同规格的二硫化钼(MoS_2)协同膨胀型阻燃剂用于阻燃POM,当 MoS_2 添加量为0.8%时,复合材料即能达到UL 94 V-0等级,LOI值达到62.5%,热释放率降低25.3%,烟气释放总量降低29.5%,体现了优异的协同效果。

植酸(肌醇六磷酸)(PA)是一种天然有机酸,在自然界中广泛存在。作为含磷有机化合物,它天然具备阻燃特性,其阻燃机制主要涉及气相和凝聚相

的协同作用,通过捕捉自由基、释放非活性气体以及促进炭层的形成等多种方式,能大幅提升聚合物的阻燃性能^[11]。三聚氰胺(ME)及其衍生物是氮系化合物^[12],燃烧时不会释放卤素等有毒气体,也符合绿色环保的阻燃发展趋势。植酸三聚氰胺盐(PAME)作为一类磷氮协同阻燃剂,已被广泛应用于木材、环氧树脂等材料的阻燃改性,其通过凝聚相成炭与气相稀释的双重机制发挥阻燃作用^[13-15]。然而,PAME在POM中的应用尚未见报道,且其阻燃效率仍有提升空间。而阻燃体系中金属离子的引入有助于促进催化成炭作用,进一步增加了炭层致密性^[16-17]。但目前将金属离子引入PAME并用于POM阻燃改性的研究尚属空白。因此,本文在PAME中引入 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 金属离子,制备了一系列植酸三聚氰胺金属盐(PAM),将制备的PAM与IFR进行复配,用于协同阻燃POM,探究其协同阻燃性能及相关作用机制。

1 实验部分

1.1 主要原料

氢氧化镁(纯度99%)、氢氧化钙(纯度99%)、氢氧化铝(纯度99%)、氢氧化铁(纯度99%)、氢氧化锌(纯度99%)、PA(纯度70%):西亚化工股份有限公司;
POM、ME、抗氧剂:工业级,河南开封龙宇化工有限公司;

IFR:实验室自制^[18]。

1.2 主要仪器及设备

氧指数测定(LOI)仪:JF-3,南京市江宁区分析仪器厂;

水平垂直燃烧测定仪:CZF-5,南京市江宁区分析仪器厂;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet170sx,德国布鲁克公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC3+,瑞士Mettler Toledo公司;

锥形量热仪:i-Cone,英国Fire Testing Technology公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):JSM-7610F,

日本电子株式会社;

X射线光电子能谱仪:AXIS,SUPRA+,英国岛津有限公司;

同向双螺杆挤出机:AK22,南京科亚化工成套装备公司;

塑料注塑成型机:UN90A2,广东伊之密机械股份有限公司;

拉曼光谱仪:inVia,英国雷尼绍有限公司。

1.3 PAM的制备

如图1所示,首先,分别将4 mol二价金属碱(氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锌)、或2.67 mol三价金属碱(氢氧化铝、氢氧化铁)溶于去离子水中制备相应的金属离子悬浊液(0.2 mol/L)。将1 mol的PA溶于去离子水中制备PA水溶液(0.2 mol/L)。将4 mol三聚氰胺溶于去离子水中制备三聚氰胺悬浊液(0.2 mol/L)。

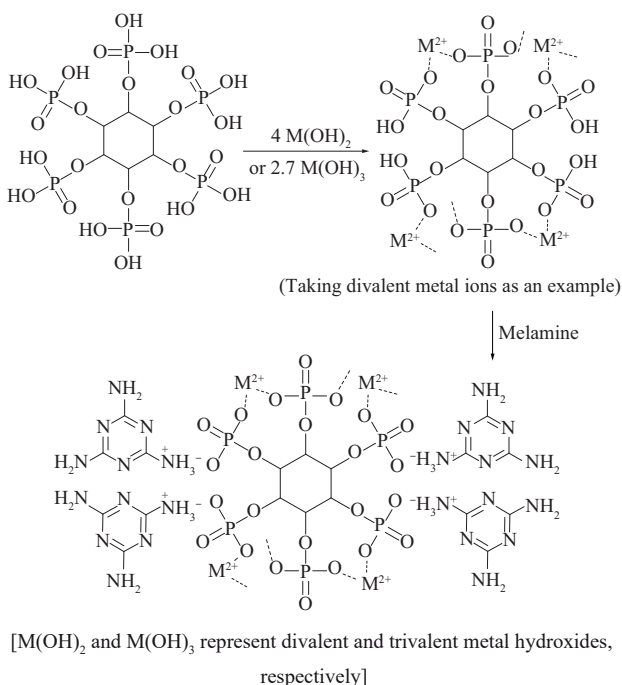


图1 PAM的制备反应式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PAM preparation reaction formula

然后,在室温下将制备好的金属离子溶液缓慢匀速滴加到PA水溶液中,搅拌反应30 min后,升温至85℃,将三聚氰胺悬浊液缓慢匀速滴加到上述溶液中,迅速生成大量沉淀,保持温度持续搅拌4 h。反应完毕,降到室温,过滤,洗涤,干燥,即为目标产物,命名为PAM(M代表金属离子)。其中,植酸钙三聚氰胺盐(PACa),白色沉淀,收率88.3%;植酸镁三聚氰胺盐(PAMg),白色沉淀,收率89.1%;植酸铝三聚氰胺盐(PAAI),白色沉淀,收率83.5%;植酸锌三

聚氰胺盐(PAZn),白色沉淀,收率90.4%;植酸铁三聚氰胺盐(PAF_e),深红色沉淀,收率80.9%。

作为对比,采用上述类似方法制备PAME,具体操作为:将1 mol的PA溶于去离子水中制备PA水溶液(0.2 mol/L)。将4 mol三聚氰胺溶于去离子水中制备三聚氰胺悬浊液(0.2 mol/L)。将PA水溶液升温至85℃并缓慢搅拌,将三聚氰胺悬浊液缓慢匀速滴加到PA水溶液中,迅速生成大量沉淀,并在该温度下持续搅拌4 h。反应完毕后,降至室温,过滤、洗涤、干燥,得到PAME白色沉淀,收率88.3%。

1.4 POM复合材料的制备

将POM、IFR、PAM等原料在80℃下干燥4 h,按照表1的配比将原料均匀混合,然后使用双螺杆挤出机进行挤出造粒,挤出机各段温度均设置为175~180℃。将挤出机切好的粒料置入鼓风干燥箱中80℃干燥4 h,冷却后用注塑机注塑成标准样条。

表1 复合材料的配方与命名(质量分数)

Tab. 1 Formulations and designations of the composites(mass fraction)

Sample	POM	IFR	PAM	Antioxidant
POM	99.5	0	0	0.5
POM/IFR	69.5	30	0	0.5
POM/IFR/PAME	69.5	29	1*	0.5
POM/IFR/PACa	69.5	29	1*	0.5
POM/IFR/PAAI	69.5	29	1*	0.5
POM/IFR/PAZn	69.5	29	1*	0.5
POM/IFR/PAFe	69.5	29	1*	0.5
POM/IFR/PAMg	69.5	29	1*	0.5

Notes: * represents the name of phytic acid melamine metal salt or phytic acid melamine salt is consistent with the name in sample.

1.5 测试与表征

阻燃性能测试:锥形量热测试按ISO 5660-1-2007进行测试,试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm;极限氧指数按GB/T 2406.2-2009进行测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm;垂直燃烧性能按GB/T 2408-2008进行测试,试样尺寸为130 mm×13 mm×3.2 mm。GB/T 2408-2008垂直燃烧测试方法与UL 94标准的V-0/V-1/V-2等级测试判定标准、等级表述均一致。

力学性能测试:冲击性能采用悬臂梁冲击试验机,按GB/T 1043-2008进行测试,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,缺口为2 mm的深V形缺口;拉伸性能按GB/T 1040-2006进行测试,试样为哑铃型,厚度4 mm;弯曲性能按GB/T 9341-2008进行测试,试样

尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,测试速率为2 mm/min。

FTIR分析:KBr压片法,采用FTIR仪进行测试。

TG/DTG分析:采用TG仪,氮气或空气氛围,升温速率10 °C/min,温度测试范围25~800 °C。

形貌分析:采用SEM对复合材料燃烧后得到的残炭、冲击断面及阻燃剂表面进行分析,测试前真空喷金。在8 kV加速电压下,利用能谱仪对材料表面元素进行定性与定量分析。炭层结构的有序程度通过拉曼光谱仪(激发波长532 nm)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 PAM的表征

采用FTIR仪对制备的PAM进行了表征。两种典型PAM(PACa和PAMg)的FTIR如图2所示。

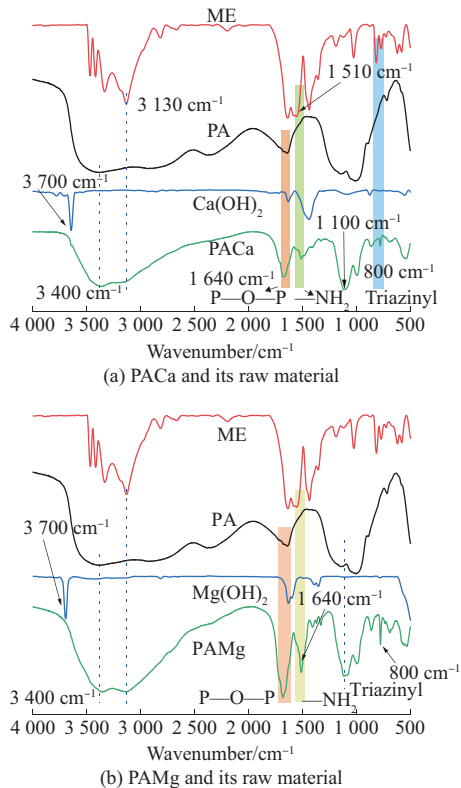


图2 PACa和PAMg及原料的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PACa, PAMg and their raw material

从FTIR谱图来看,PACa和PAMg在3400 cm⁻¹波数附近保留了和PA一样的—OH振动吸收峰、在2900 cm⁻¹波数附近仍保留—CH的振动吸收峰,并且在1640、1100 cm⁻¹波数附近出现O=P、O—P的特征吸收峰,说明具有PA的基本结构。在1510、800 cm⁻¹波数附近出现了三聚氰胺中—NH₂和三嗪环的特征吸收峰。另外Ca(OH)₂和Mg(OH)₂在

3700 cm⁻¹波数附近的—OH特征吸收峰并未在PACa和PAMg的FTIR谱图中有明显体现,说明三聚氰胺的成功接枝及Ca(OH)₂和Mg(OH)₂作为原料已充分反应^[19]。

基于红外光谱初步确认PAM的基本结构后,进一步选取阻燃性能较优的PAMg和PACa作为典型代表,进行元素分析和SEM-EDS表征。元素分析结果(图3c和图3d)显示,PAMg中C、O、N、P、Mg的含量与理论值基本吻合;PACa中Ca含量为1.64%,同样接近理论值。EDS能谱(图3)进一步证实了PAMg和PACa中Mg、Ca元素的存在,且分布均匀。SEM图像(图3a和图3b)显示,PAMg呈现为不规则的片层状聚集结构,表面较为粗糙;PACa则呈现为较规则的块状结构。结合红外光谱结果,可以确认PAM的成功合成。

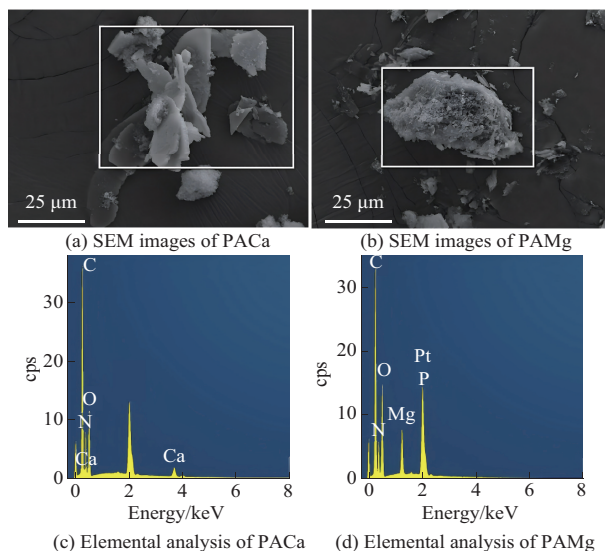


图3 PACa和PAMg的元素分析、SEM图

Fig. 3 Elemental analysis and SEM images of PACa and PAMg

2.2 阻燃性能

表2为不同种类PAM与IFR协效阻燃POM复合材料的垂直燃烧和极限氧指数测试结果。未添加任何阻燃剂的POM极易燃烧,且燃烧过程中伴随大量的熔滴产生,UL-94测试无法通过任何等级,LOI值也仅有15%。加入IFR之后,POM/IFR复合材料的UL-94测试时间大幅缩短,但仍未达到任何阻燃等级,LOI值大幅提升至48.5%。

引入PAME协效后,POM/IFR/PAME材料的LOI值和垂直燃烧性能稍有下降,但是引入含金属离子的PAM后,1%的PAM协同IFR阻燃POM材料的阻燃性能均有一定的提升,其中POM/IFR/PAAI、

表2 POM/IFR/PAM复合材料的阻燃性能
Tab. 2 Flame retardancy performance of POM/IFR/PAM composites

Samples	UL-94 (3.2 mm)			Dripping	Rating	Ignite cotton	LOI/%
	t_1 /s	t_2 /s	t_{total} /s				
POM	—	—	—	Yes	NR	Yes	15
POM/IFR	12.4	271.3	283.7	No	NR	No	48.5
POM/IFR/PAME	67.3	—	—	No	NR	No	46.3
POM/IFR/PACa	0.7	96.2	96.9	No	V-1	No	52.2
POM/IFR/PAAI	0	94.8	94.8	No	V-1	No	51.8
POM/IFR/PAZn	13.1	—	—	No	NR	No	49.8
POM/IFR/PAFe	17.4	—	—	No	NR	No	49.1
POM/IFR/PAMg	0	34.2	34.2	No	V-0	No	57.8

Notes: t_1 is sum of afterflame times after the first 10 s flame application for five specimens; t_2 is sum of afterflame times after the second 10 s flame application for five specimens; t_{total} is total cumulative afterflame time of five specimens (ie t_1+t_2).

POM/IFR/PACa 材料的 UL-94 测试均通过了 V-1 等级,且 LOI 值分别提升至 51.8% 和 52.2%;阻燃性能最优异的是 POM/IFR/PAMg 材料,其 UL-94 测试不仅通过了 V-0 等级,LOI 值也达到了最高的 57.8%。表明在 PAME 中引入金属离子有助于其阻燃协效性的发挥,并且不同金属离子的协同阻燃性能不尽相同。

2.3 热失重-红外分析

基于阻燃性能测试结果,选取阻燃效果较优的 POM/IFR/PAAI、POM/IFR/PACa 和 POM/IFR/PAMg 材料,与纯 POM 及 POM/IFR 进行热重分析,以探究其热降解行为及协效机制。图 4 是 PAM 协同 IFR 阻

燃 POM 复合材料在氮气气氛下的热失重分析(TG 和 DTG)曲线,具体数据见表 3。 $T_{5\%}$ 为样品质量损失 5% 时对应的温度,定义为初始分解温度。纯 POM 的 $T_{5\%}$ 为 300.7 °C,最大分解速率温度 T_{max} 为 338.8 °C,且 600 °C 下无任何残炭生成。相对于 POM, 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。 T_{max} 为 269.1 °C,同样明显提前。600 °C 下残炭率提升至 17%。表明虽然 IFR 的引入降低复合材料的热稳定性,但可以有效地提高复合材料的成炭性。

表3 POM/IFR/PAM复合材料的TG数据
Tab. 3 TG data of POM/IFR/PAM composites

Samples	$T_{5\%}$ /°C	$T_{10\%}$ /°C	$T_{50\%}$ /°C	T_{max} /°C	Char yield (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/PAAI	248.3	249.5	254.9	252.8	21.6 (17.2 [*])
POM/IFR/PACa	245.5	246.7	254.1	250.5	22.1 (17.3 [*])
POM/IFR/PAMg	250.8	251.9	261.7	257.1	23.8 (17.2 [*])

Notes: Data denoted by an asterisk (*) in parentheses correspond to the theoretical char yield of each sample. $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{10\%}$ is temperature at 10% mass loss; $T_{50\%}$ is temperature at 50% mass loss; T_{max} is temperature at the maximum mass loss rate.

进一步引入 PAM 后, POM/IFR/PAAI、POM/IFR/PACa 和 POM/IFR/PAMg 材料的 $T_{5\%}$ 和 T_{max} 比 POM/IFR 材料都稍微提前,600 °C 下残炭率分别提升至 21.6%、22.1% 和 23.8%,均高于各自材料的理论残炭率,由此可以说明 PAM 的引入并不是单一的发挥作用,而是与 IFR 发挥了优异的协同效果,能更高效地促进膨胀阻燃 POM 复合材料成炭。并且 PAMg 协同效果最好,其次是 PACa 和 PAAI。

采用热失重-红外(TG-IR)联用进一步探究 PAM 的引入对复合材料热降解机制的影响,图 5 为

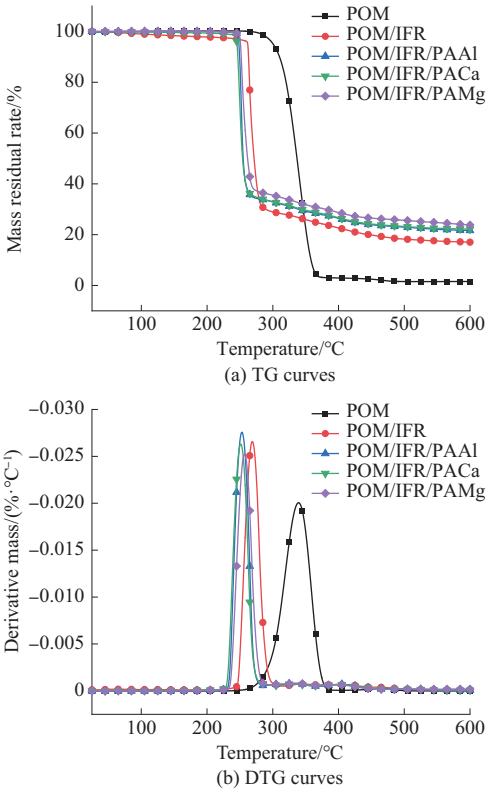


图 4 POM/IFR/PAM复合材料的TG及DTG曲线
Fig. 4 TG/DTG curves of POM/IFR/PAM composites

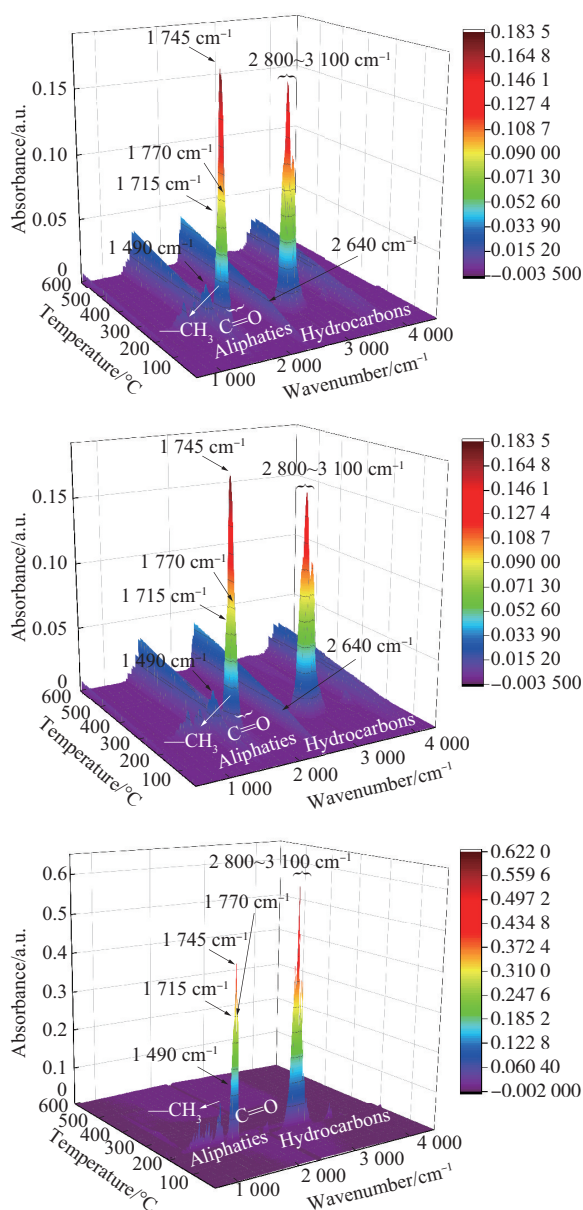


图5 POM/IFR/PAM复合材料的TG-IR三维图

Fig. 5 3D FTIR spectra of evolved gases from TG analysis of POM/IFR/PAMg composites

PAMg协同IFR阻燃POM的TG-IR分析。从三维图中可以看出,POM和膨胀阻燃复合材料的气体生成物类型基本相似,但纯POM气体释放的温度区间在250~375℃,POM/IFR、POM/IFR/PAMg材料气体释放的温度区间大大缩短,分别在240~260℃、235~255℃。从最大分解速率时气相产物的FTIR谱图(图6)可看出,气体生成物主要是碳基和羰基化合物(1715、1770 cm⁻¹)、烃基类化合物(2640、2940 cm⁻¹)。但随着IFR和PAM的引入,POM/IFR、POM/IFR/PAMg材料的气体生成物在3500 cm⁻¹附近和3000 cm⁻¹附近出现了微弱的特征吸收峰,这些特征

峰是膨胀阻燃POM材料在高温条件下释放的氨类化合物(—NH₂、—NH₃),可以稀释可燃挥发物及氨气浓度,发挥气相阻燃作用;相比于POM/IFR材料,POM/IFR/PAMg材料生成的气体并无明显区别。

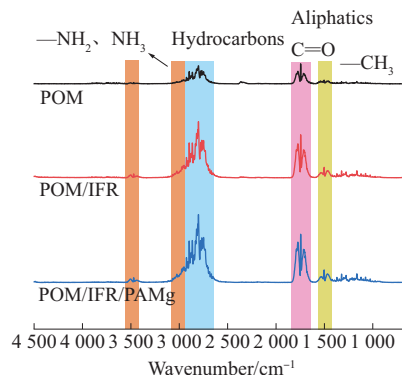


图6 POM/IFR/PAMg复合材料最大分解速率时气相产物的FTIR谱图

Fig. 6 FTIR spectra of evolved gases from POM/IFR/PAMg composite at the maximum decomposition rate

2.4 锥形量热分析

图7分别为锥形量热分析PAM协效IFR阻燃POM材料的HRR、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)以及TSP曲线,具体数据见表4。

纯POM极易燃烧,一经点燃后剧烈燃烧至完全,无任何残留物。随着IFR的引入,由于IFR在较低温度下提前分解,促使复合材料整体热降解提前,因此其点燃时间(TTI)缩短,同时热释放量大幅下降,阻燃性能得到明显的改善。

引入PAM后,阻燃POM复合材料的燃烧行为在释热、释烟与残炭均得到显著改善。阻燃POM复合材料及其峰值热释放速率(PHRR)、平均热释放速率(AvHRR)、总热释放量(THR)较POM/IFR材料均有大幅下降。对比三种PAM,PAMg的协同阻燃效果最好;POM/IFR/PAMg材料相比于POM/IFR材料,其PHRR降低至106.55 kW/m²,降低了34.7%;THR降低至42.52 MJ/m²,降低了52.5%,相比于纯POM降低了68.0%。此外,火灾性能指数(PFI)也是被用于评估材料火灾危险性的一个重要参数,它由TTI与PHRR的比值计算得出。由表4可知,含PAM材料的PFI值相较于POM/IFR材料进一步降低,尤其是POM/IFR/PAMg材料,其PFI数值最低(5.1),这表明该材料在点燃后发展为大型火灾的潜在危险性更小,阻燃性能更为优异。在烟释放方面,与POM/IFR材料相比,所有含PAM材料的比消光面积(SEA)和TSP均有一定程度的提升,这说明

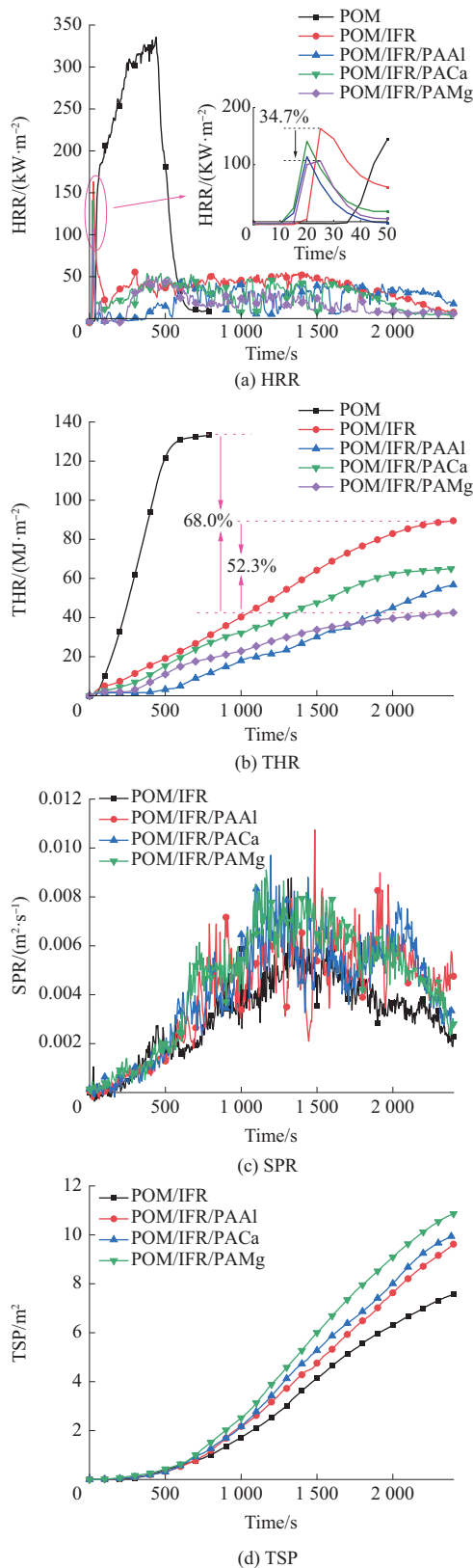


图7 POM/IFR/PAM复合材料的锥形量热曲线

Fig. 7 Cone calorimeter curves of POM/IFR/PAM composites

PAM的引入,抑制了复合材料的燃烧,增强了材料的气相阻燃作用。与此同时,引入PAM的阻燃

表4 POM/IFR/PAM复合材料锥形量热数据

Tab. 4 Cone calorimeter data of POM/IFR/PAM composites

Item	POM	30IFR	POM/ IFR/ PAAI	POM/ IFR/ PACa	POM/ IFR/ PAMg
TTI/s	43	23	20	20	21
PHRR/(kW·m ⁻²)	335.55	163.17	114.00	141.08	106.55
PFI	7.8	7.1	5.7	7.1	5.1
AvHRR/(kW·m ⁻²)	233.15	42.49	21.36	31.99	20.72
THR/(MJ·m ⁻²)	133.08	89.47	56.72	64.88	42.52
MeanEHC(MJ·kg ⁻¹)	14.54	10.51	6.73	8.2	5.81
SEA(m ² ·kg ⁻¹)	0	86.30	128.39	110.58	140.11
AvMLR/[g·(m ² ·s) ⁻¹]	19.71	4.13	3.91	4.15	3.66
TSP/m ²	0	7.57	9.62	9.94	10.86
Residue/%	0	11.3	17.2	13.9	19.5

Notes: TTI is time to ignition; PHRR is peak heat release rate; PFI is peak fire index (calculated as PHRR/TTI); AvHRR is average heat release rate; THR is total heat release; MeanEHC is mean effective heat of combustion; SEA is specific extinction area; AvMLR is average mass loss rate; TSP is total smoke production.

POM复合材料残炭率均有较大的提升,表明其在凝聚相也具有较好的阻燃作用。

2.5 燃烧后残炭分析

PAM协同IFR阻燃POM材料经锥形量热测试燃烧后残炭的数码照片(上图)、SEM(中图)及拉曼光谱(LRS)图(下图)如图8所示。由于纯POM燃烧后无任何残炭残留,因此未进行残炭分析。从测试完的炭层表面直观来看,POM/IFR材料燃烧后的残炭率已明显增加,达到11.3%,但是表面炭层比较疏松零碎、质地松软,且无任何的光泽。在引入1%的PAAI、PACa或PAMg后,材料燃烧后的残炭率进一步增加,分别达到了17.2%、13.9%和19.5%(表4),且炭层质量有明显提升。对比残炭的SEM图可以更明显地看出,POM/IFR材料燃烧后的炭层表面较为破碎且有很多炭渣和孔洞,这些破碎的炭层及表面的孔洞并不能有效地隔绝氧气、热量和可燃气体混合物的传递,因此POM/IFR材料并没有达到理想的阻燃效果;在引入PAM后,材料燃烧后的残炭质量得到很好的提升,尤其是POM/IFR/PAMg材料,表面炭层完整连续排列紧凑致密,基本无破碎的炭渣和孔洞,致密紧凑的炭层在燃烧过程中可以有效地隔热、隔氧以及阻隔可燃气体混合物的扩散和传递,对复合材料内部起到了很好的屏蔽保护作用,因此POM/IFR/PAMg材料能够表现出更加优异的阻燃性能。

为了进一步分析炭层质量,将锥形量热测试后的炭层进行了LRS测试分析。在拉曼光谱中,位于1350 cm⁻¹的D峰代表炭层中的缺陷或无序结构,而

位于 1580 cm^{-1} 的 G 峰代表石墨晶格中的有序 sp^2 杂化碳结构。 I_D/I_G 的比值通常被用来衡量炭层的石墨化程度,该比值越低,表明炭层的石墨化程度越高,结构越致密、稳定。测试结果显示,POM/IFR、POM/IFR/PAAI、POM/IFR/PACa、POM/IFR/PAMg 材料残炭的 I_D/I_G 值分别为 1.35、1.18、1.23 和 0.89。这表明

POM/IFR/PAMg 材料残炭的石墨化程度最高,表明了膨胀阻燃 POM 材料中引入 PAM 可以有效地提高炭层的石墨化程度,得到更高质量的炭层,从而有效地隔热隔氧,保护复合材料内部,提高复合材料的阻燃性能。残炭分析结果与 UL-94 阻燃等级以及 LOI 值高达 57.8% 呈现的趋势基本一致。

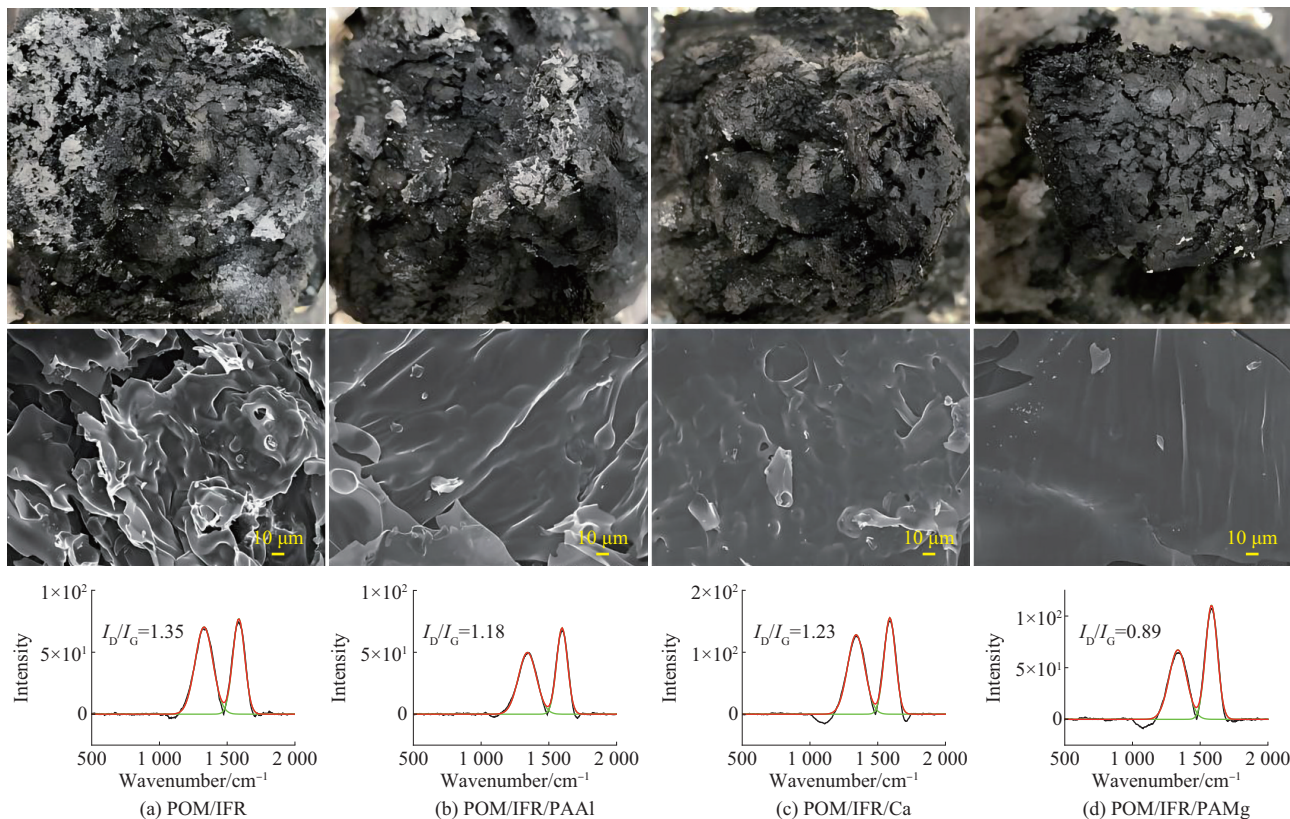


图8 POM/IFR/PAM 复合材料残炭数码照片、SEM 及 LRS 图

Fig. 8 Digital photographs, SEM images and LRS spectra of char residues of POM/IFR/PAM composites

2.6 阻燃机理分析

综合上述分析可见,PAM 的引入不仅能够促进 IFR 催化成炭,形成更多致密的炭层,在凝聚相发挥作用,并且在气相抑制了可燃性气体的热氧化反应,使得复合材料燃烧变得不充分,生成大量的难燃烟雾,稀释了复合材料周围的氧气、可燃气体挥发物以及燃烧释放的热量,在气相也发挥了很重要的作用,是以凝聚相为主气相阻燃为辅的协同作用机制。

在凝聚相中,PAM 的引入显著提升了 IFR 体系的成炭能力与炭层质量。由锥形量热分析(表4)和 TG 分析(表3)证实添加 PAM 的阻燃 POM 材料无论在氮气氛中的热解还是模拟真实环境的燃烧过程中,其产生的残炭率远高于 POM/IFR 材料,并且 POM/IFR/PAMg 材料的残炭率最高,其次是 POM/IFR/PAAI,再次是 POM/IFR/PACa,这与其阻燃性能

测试结果相一致。残炭 SEM 图和拉曼光谱($I_D/I_G=0.89$)(图8)进一步表明,PAM 促进了连续致密、石墨化程度高的膨胀炭层形成,提高了炭层质量。该致密的炭层作为物理屏障,有效阻隔了氧气、热量和可燃挥发物的传递,抑制了复合材料的进一步燃烧。

在气相中,TG-IR 分析(图5、图6)表明,PAM 在受热过程中释放 NH_3 等不燃气体,稀释了可燃挥发物与氧气的浓度;同时锥形量热数据(表4)显示,POM/IFR/PAMg 材料的平均有效燃烧热(Mean EHC)由 10.51 MJ/kg (POM/IFR)降至 5.81 MJ/kg , TSP 由 7.57 m^2 (POM/IFR)升至 10.86 m^2 ,表明气相燃烧被显著抑制,相当一部分可燃物转化为不燃烟尘,进一步阻碍了燃烧链式反应。证明 PAM 同时在气相发挥阻燃作用。不同金属离子的协同效果差异与其催化成炭能力以及形成炭层的致密程度密切相关。 Mg^{2+} 因

其其中的离子半径和较强的配位能力,能更有效地促进交联成炭,形成最致密的炭层;而 Ca^{2+} 和 Al^{3+} 次之, Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 则因可能催化降解或形成不稳定炭层,效果相对较差。

3 结论

(1)制备了不同金属类型的PAM,以此作为协效剂,与膨胀型阻燃剂(IFR)协同用于阻燃POM。结果表明,PAM与IFR具有显著协同作用,能有效提升材料阻燃性,其中PAMg效果最优,PAAI和PACa次之。

(2) POM/IFR/PAMg材料通过UL 94测试V-0等级,LOI值高达57.8%,THR较纯POM和POM/IFR材料分别降低68.0%和52.5%,残炭率增至19.5%,且炭层石墨化程度最高。

(3) PAM主要通过促进形成致密炭层在凝聚相发挥阻隔作用,同时能够抑制气相燃烧,两相协同作用显著提升了POM材料的阻燃性能。

参考文献

- [1] 刁鹏杰,金玉顺,李响,等. POM结晶改性技术研究进展[J]. 工程塑料应用,2023,51(3):146–151.
DIAO Pengjie, JIN Yushun, LI Xiang, et al. Research progress in crystallization modification technology of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3):146–151.
- [2] KANG X L, LIU Y, CHEN N X, et al. Influence of modified ammonium polyphosphate on the fire behavior and mechanical properties of polyformaldehyde[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(14). DOI:10.1002/app.50156.
- [3] 王梦辉,武文昊,王振华,等. 原位改性聚甲醛/二氧化硅纳米复合材料的制备及性能研究[J]. 化学研究,2022,33(5):453–459.
WANG Menghui, WU Wenhao, WANG Zhenhua, et al. Preparation and properties of nano-silica *in-situ* modified polyformaldehyde composites[J]. Chemical Research, 2022, 33(5):453–459.
- [4] 王敏,李西春,廖广明. POM生产技术与改性研究进展[J]. 工程塑料应用,2022,50(12):155–162.
WANG Min, LI Xichun, LIAO Guangming. Research progress in production technology and modification of POM[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(12):155–162.
- [5] 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/benzoyloxy polyphosphazene/zinc oxide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):206–212.
- [6] 鲁哲宏,李豪,任艳蓉,等. ADP协效APP/PER阻燃PP的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2019,47(1):138–142.
LU Zhehong, LI Hao, REN Yanrong, et al. Preparation and properties of ADP synergistic APP/PER flame retardant PP[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1):138–142.
- [7] 鲁世科,杨正,王振华,等. 硅烷偶联剂改性聚磷酸铵阻燃聚甲醛[J]. 塑料科技,2022,50(4):50–54.
LU Shike, YANG Zheng, WANG Zhenhua, et al. Silane coupling agent modified ammonium polyphosphate flame retardant polyformaldehyde[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(4):50–54.
- [8] PEASUWAN V, KEAWWATTANA W, PAEPRAPHA H, et al. Enhance fire behavior of rigid polyurethane foam by intumescent flame retardants[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2025, 1325(1). DOI: 10.1088/1757-899x/1325/1/012009.
- [9] YANG Z, KANG X L, LU S K, et al. Synergistic effects of molybdenum disulfide on a novel intumescent flame retardant polyformaldehyde system[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(4). DOI:10.1002/app.53385.
- [10] YANG Z, CHEN X T, LU S K, et al. Synergistic flame retardant properties of polyoxymethylene with surface modified intumescent flame retardant and calcium carbonate[J]. Polymers, 2023, 15(3). DOI:10.3390/polym15030537.
- [11] MOKHENA T C, SADIKU E R, RAY S S, et al. Flame retardancy efficacy of phytic acid: An overview[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(27). DOI:10.1002/app.52495.
- [12] KANG F R, ZHANG T T, DENG J, et al. Effect of melamine-modified zinc phytate on the flame retardancy and smoke suppression of silicone rubber foams[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(24). DOI:10.1002/app.57018.
- [13] LIN P, XU Y C, HOU J F, et al. Improving the flame retardancy of bamboo slices by coating with melamine – phytate *via* layer-by-layer assembly[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8. DOI:10.3389/fmats.2021.690603.
- [14] MA Y Q, WANG H C, HE X L, et al. Green construction of melamine phytate nanosheets for enhancing anti-corrosive performance of water-borne epoxy coatings[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(7):4 820–4 833.
- [15] SHANG S, YUAN B H, SUN Y R, et al. Facile preparation of layered melamine-phytate flame retardant *via* supramolecular self-assembly technology[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 553:364–371.
- [16] SAMANTA P, SAMANTA A, MADDALENA L, et al. Coloration and fire retardancy of transparent wood composites by metal ions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(50): 58 850–58 860.
- [17] YANG J, WANG L F, LIU Y D, et al. Synergistic flame retardancy of metal-ion/nitrogen in composite fibers prepared from all-seaweed biomass[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 227. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.110884.
- [18] LU Z H, FENG W L, KANG X L, et al. Flame retardant effect and mechanism of benzoxazine as synergist in intumescent flame-retardant polyoxymethylene[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(11):2 512–2 525.
- [19] WEI A, WANG S X, ZOU Y J, et al. Preparation of a flame-retardant curing agent based on phytic acid – melamine ion cross-linking and its application in wood coatings[J]. Polymers, 2024, 16(11). DOI:10.3390/polym16111557.