

http://pmse.scu.edu.cn

磷钼酸铵金属盐协同膨胀型阻燃剂阻燃聚甲醛

鲁世科^{1,2}, 杨正^{1,2}, 王振华², 房晓敏^{1,2}, 刘保英^{1,2}, 李建通^{1,2}

(1. 河南大学 阻燃与功能材料河南省工程实验室, 河南 开封 475004; 2. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475004)

摘要: 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(IFR)复配用于阻燃聚甲醛(POM), 对阻燃POM复合材料的阻燃性能和力学性能进行了评价, 并通过锥形量热分析、热失重分析及扫描电子显微镜等相关阻燃作用机理进行了探究。结果表明, 磷钼酸铵金属盐(PMos)协同IFR阻燃聚甲醛复合材料具有优异的阻燃性能。当添加2%的PMos与28%的IFR协效阻燃POM时, 不仅垂直燃烧等级(UL94)(3.2 mm)达到V-0等级, 而且UL94(1.6 mm)也能达到V-1等级, 极限氧指数(LOI)都在58%以上, 尤其是镁锰双离子改性AMP协效阻燃POM的LOI达到了62.1%, 相对于未添加协效剂的阻燃POM复合材料, 其热释放速率和总烟释放量分别下降了28.8%和35.8%, 并且复合材料的力学性能也有所提升。

关键词: 磷钼酸铵; 金属盐; 膨胀型阻燃剂; 聚甲醛

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)12-000

聚甲醛树脂(POM)的结构单元为 $[-CH_2-O-]_n$, 是一种乳白色不透明、结晶性且无侧链的线型热塑性树脂^[1,2]。POM具有良好的刚性和硬度, 优异的耐蠕变性、耐油性、耐疲劳性、耐化学药品性、摩擦系数小及自润滑性等一系列优点; 同时POM的热形变温度比较高、力学性能稳定、优异的表面光泽和高稳定性, 可以在比较广泛的范围内稳定使用, 因而在电子电气、建材、轻工业、机械、汽车等领域有着广泛的应用^[3]。但由于POM易燃, 存在很大的火灾隐患, 并且在燃烧过程中会释放有毒有害物质, 给人类和环境都带来了恶劣影响。因此POM的阻燃性能是众多科研机构和相关企业关注的重要研究方向^[4]。

目前, POM的阻燃主要是通过共混法加入一定比例的添加型阻燃剂, 包括有机磷系阻燃剂^[5]、无机阻燃剂^[6]及磷氮膨胀型阻燃剂等。其中, 膨胀型阻燃剂(IFR)因其具备无卤、高效、低毒等优点, 被认为是最有应用潜力的一类阻燃剂^[7-9]。钼系化合物是一种良好的阻燃抑烟剂^[10-12], 且对大多数高分子

材料都具有良好阻燃抑烟功能。特别是磷钼酸铵(AMP), 其分子式为 $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, 含有钼、磷、氮等阻燃元素, 其中磷氮元素可作为膨胀阻燃体系中的酸源和气源, 钼元素对磷氮系阻燃剂有良好的催化作用, 并且AMP可以在整个热解反应过程中释放出大量不燃和难燃气体水蒸气和氨气, 有利于协同促进IFR在气相阻燃中发挥更好的阻燃效果。文献报道, 多数金属元素及其衍生物均可以作为聚合物的抑烟剂, 同时可以很好地促进膨胀型阻燃体系的成炭能力^[10]。因此, 本文利用磷钼酸阴离子的“笼状”结构与正电荷性强的金属离子进行螯合, 制备了含有多种金属元素的磷钼酸铵金属盐(PMos), 并将其与IFR复配协同阻燃POM, 以期进一步提高阻燃体系的阻燃效率, 改善复合材料的阻燃性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 原料与设备

共聚甲醛: 工业级, 河南开封龙宇化工有限公

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0269

收稿日期: 2022-04-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51703051); 河南省高等学校重点科研项目(21A430005)

通讯联系人: 房晓敏, 主要从事有机高分子功能材料的研究, E-mail: xmfang@henu.edu.cn

司; IFR: 实验室自制^[13]; 磷钼酸铵 (AMP, Mo 61.1%)、硫酸镁 (98.0%)、硫酸铝 (98.0%)、醋酸锰 (98.0%) 等其他试剂: 购于上海迈瑞尔化学技术有限公司

氧指数测定仪: JF-3 型, 南京市江宁区分析仪器厂; 水平垂直燃烧测定仪: CZF-5 型, 南京市江宁区分析仪器厂; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR): Nicolet170sx, 德国布鲁克公司; 热失重分析仪 (TG): 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 (SEM): JSM-7610F, 日本电子株式会社; 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, 广东伊之密机密机械股份有限公司。

1.2 PMos 的制备

首先, 将 10.00 g AMP 分散于 300 mL 去离子水中, 机械搅拌形成 AMP 悬浮液。分别称取适量金属盐 $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $MnAc$, $MgSO_4$ 和 $MnAc$ (控制金属离子与 AMP 的摩尔比为 1:1, 其中双金属离子改性时控制镁锰离子摩尔比为 1:1) 溶于去离子水中制备相应的金属盐水溶液。然后, 将上述金属盐水溶液分别缓慢滴加到 AMP 悬浮液中, 滴加完毕后升温至 40 °C, 继续搅拌反应 60 min。冷却后真空抽滤、去离子水洗涤 3~5 次、80 °C 干燥, 即获得镁离子改性 AMP (MgPMos)、锰离子改性 AMP (MnPMos)、铝离子改性 AMP (AlPMos) 及镁锰离子改性 AMP (MgMnPMos)。

1.3 复合材料的制备

将原料在 80 °C 干燥 4 h, 按照 Tab.1 中的配比,

将原料均匀混合后用挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度均为 175 °C, 主螺杆转速为 120 r/min, 喂料频率为 6 Hz。将挤出的样品料粒置于电热鼓风干燥箱中 80 °C 干燥 4 h, 冷却后用注塑机制备标准样条, 注塑机各段温度均为 175 °C。

1.4 测试与表征

1.4.1 阻燃性能测试: 极限氧指数按国标 GB/T 2406.2-2009 测试, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm; 垂直燃烧性能按国标 GB/T 2408-2008 测试, 样条规格为 125 mm × 12.5 mm × 3.2 mm; 锥形量热测试按标准 ISO 5660-12007 测试, 样条规格为 100 mm × 100 mm × 6 mm, 热辐射功率 50 kW/m²。

1.4.2 力学性能测试: 冲击性能按国标 GB/T 1043-2008 测试, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 2 mm 深 V 型缺口; 弯曲性能按国标 GB/T 9341-2008 测试, 样条规格为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 测试速率为 2 mm/min; 拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 样条规格为 4 mm 厚的 1A 型哑铃形标准样条, 拉伸速率 50 mm/min。

1.4.3 热稳定性性能分析: 热重分析 (TG) 的升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 25~800 °C, 氮气气流速为 50 mL/min。

1.4.4 FT-IR 分析: 采用溴化钾压片法, 扫描范围为 500~4000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果和讨论

2.1 PMos 的表征

从 Fig.1 可以看出, AMP 表面光滑, 表面无任何

Tab.1 Sample formula sheet of composite materials

Sample	POM/%	IFR/%	AMP/%	PMos/%
POM	100	0	0	0
POM/30IFR	70	30	0	0
POM/28IFR/2AMP	70	28	2	0
POM/28IFR/2 PMos	70	28	0	2

note: the total amount of flame retardants added in all systems was the same, which was 30%; the amount of AMP and PMos was substituted for the amount of IFR

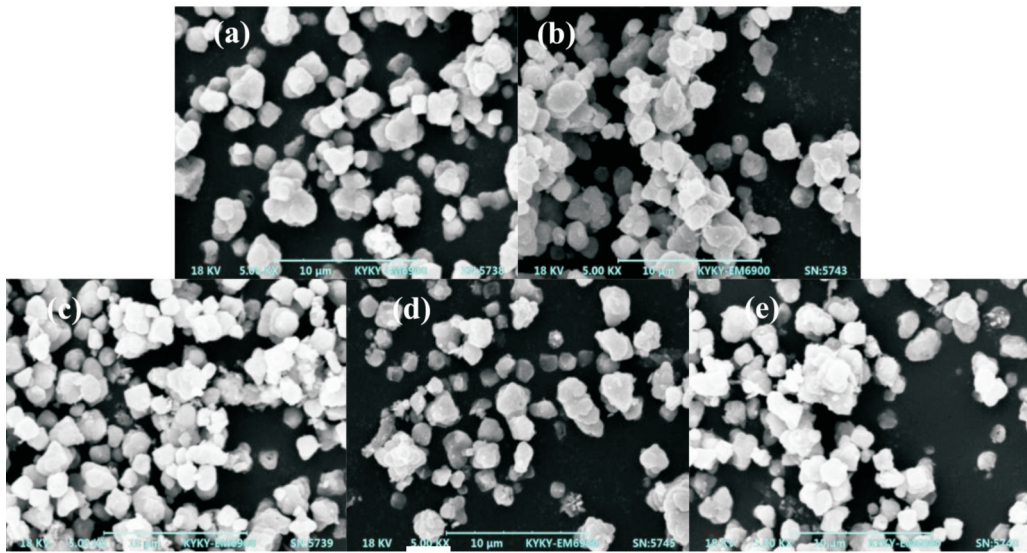


Fig.1 SEM of (a)AMP, (b)AlPMos, (c)MgMnPMos, (d)MgPMos and (e)MnPMos

碎片。然而,引入金属离子后的4种PMos表面均明显存在小碎片,表明AMP表面形貌发生了轻微变化。

Fig.2为AMP及其金属盐的TG及DTG图,具体数据如Tab.2所示。AMP的初始分解温度($T_{5\%}$)为436.2 °C,最大分解速率对应的温度(T_{max})为459.5 °C, MgPMos, MnPMos, AlPMos及MgMnPMos的 $T_{5\%}$ 及 T_{max} 均明显发生了变化,表明金属离子对AMP的热稳定性有着一定的影响。镁离子改性AMP的初始热分解温度比未改性AMP提高了21 °C,镁离子改性和镁锰双离子改性AMP的 $T_{5\%}$ 也

稍有提高,但铝离子改性AMP的 $T_{5\%}$ 则下降了15.2 °C。同时,相对于AMP, MgPMos, MnPMos及MgMnPMos在700 °C的残余量均得到一定程度提高。此外,AMP分解主要分为5个阶段,其中60~120 °C的失重是由AMP热解脱除部分结晶水和热解反应生成的水所致,200 °C和300 °C左右的2次失重是由于AMP热解反应释放部分水分子及氨分子引起,450 °C左右的失重是由于AMP热解反应释放了大量氨分子;而金属离子改性AMP的热降解过程主要分为3个阶段,其中在150~400 °C温区的热失重速率较为稳定和缓慢,与AMP相比有着明显差异。

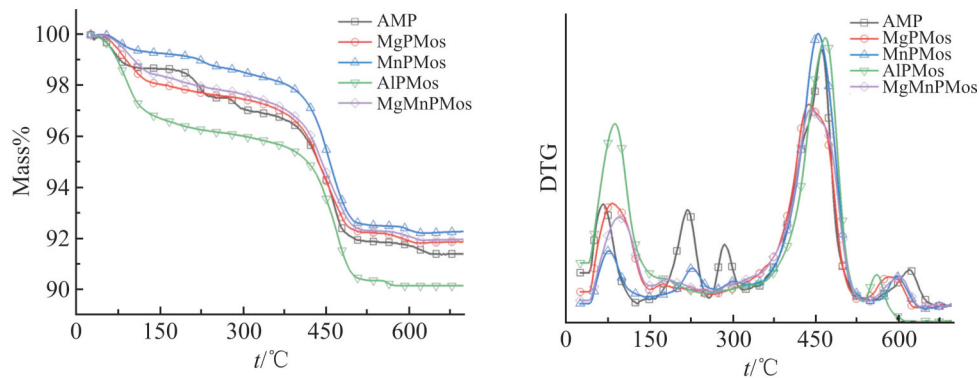


Fig.2 TG and DTG curves of AMP and PMos

Tab.2 Mass loss data of AMP and PMos

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residue(700 $^{\circ}\text{C}$)/%
AMP	436.2	459.5	90.8
MgPMos	436.7	455.1	91.3
MnPMos	457.2	461.3	92.0
AlPMos	417.0	447.4	90.1
MgMnPMos	442.5	440.7	91.8

note: $T_{5\%}$: the temperature of 5% of the sample's thermal mass loss; T_{max} : the temperature corresponding to the maximum decomposition rate

Fig.3 为 AMP 及 PMos 的红外谱图。790 cm^{-1} 和 869 cm^{-1} 处为 Mo—O—Mo 键的吸收峰, 961 cm^{-1} 处为 Mo=O 键的特征吸收峰, 1064 cm^{-1} 处为 P—O 键的特征吸收峰, 以上特征吸收峰均为 AMP 的磷钼酸阴离子对应的吸收振动峰。几种 PMos 在上述位置均出现了特征吸收峰, 说明金属离子的引入并没有破坏磷钼酸阴离子的笼状结构。1617 cm^{-1} 处的弱峰为 O—H 的弯曲振动吸收峰, 3220 cm^{-1} 处的弱峰为 H—O—H 的伸缩振动吸收峰, 说明 AMP 及 PMos 结构中含有结晶水。

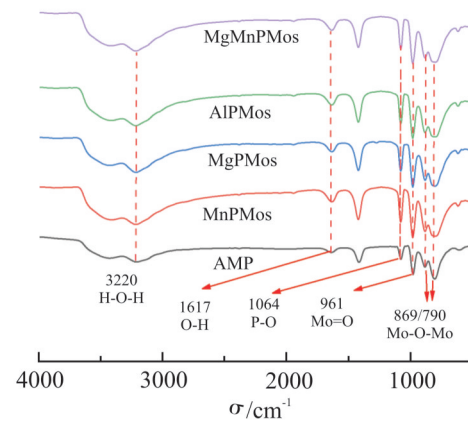


Fig.3 FT-IR spectra of AMP and PMos

Tab.3 LOI and UL-94 data of flame retardant APP/POM composites

Sample	LOI	UL-94							
		3.2 mm				1.6 mm			
		t_1/s	t_2/s	Rating	Dripping	t_1/s	t_2/s	Rating	Dripping
POM	15.0			NR	Yes			NR	Yes
POM/30IFR	48.3	0	175	V-1	No			NR	No
POM/29IFR/1AMP	50.2	10	135	V-1	No			NR	No
POM/28IFR/2AMP	56.1	0	30	V-0	No	10	125	V-1	No
POM/27IFR/3AMP	52.1	0	40	V-0	No	20		NR	No
POM/28IFR/2MgPMos	58.9	0	0	V-0	No	70	30	V-1	No
POM/28IFR/2MnPMos	59.1	0	0	V-0	No	64	40	V-1	No
POM/28IFR/2AlPMos	58.7	0	0	V-0	No	120	20	V-1	No
POM/28IFR/2MgMnPMos	62.1	0	0	V-0	No	80	10	V-1	No

note: t_1 and t_2 are the total burning time of the 5 samples after the first and second igniting, respectively; NR indicates no rating

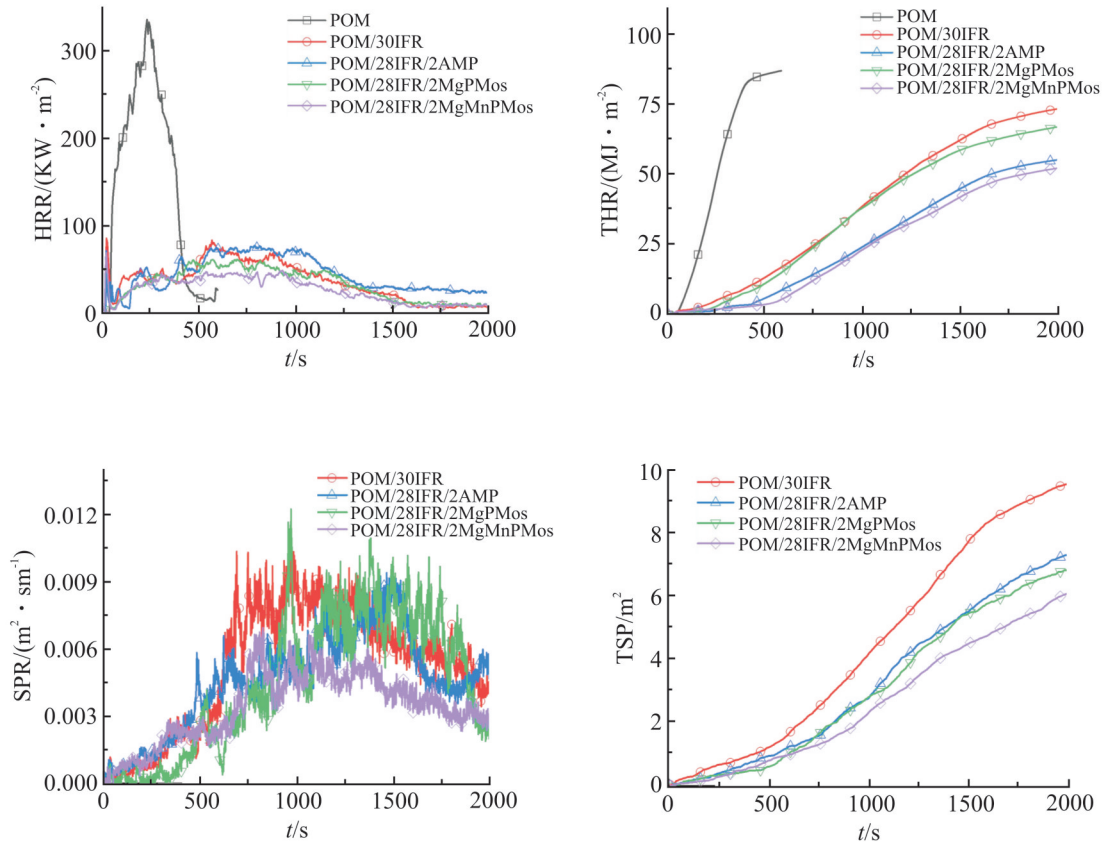


Fig. 4 Conical calorimetric curves of composite materials

2.2 PMos协同IFR阻燃POM阻燃性能

Tab.3为AMP及PMos协同IFR阻燃POM复合材料的UL94和LOI测试结果。纯POM极易燃烧且产生大量熔滴,UL94测试无法通过任何等级。IFR的加入在一定程度上改善了POM的阻燃性能,POM/30IFR复合材料的UL94(3.2 mm)达到了V-1级,同时LOI提高到48.3%。少量添加AMP阻燃体系的阻燃性能均优于POM/30IFR体系,特别是添加2%AMP的阻燃POM体系,其LOI提升至56.1%,不仅UL94(3.2 mm)可以达到V-0级,而且UL94(1.6 mm)也可以达到V-1级。在POM/28IFR/2AMP复合材料的基础上,将含不同金属离子的PMos引入到复合材料中,POM/28IFR/2MgPMos,POM/28IFR/2MnPMos和POM/28IFR/2AlPMos复合材料的阻燃性能均得到了进一步提高,阻燃等级全部达到UL94V-0级(3.2 mm)和V-1级(1.6 mm)。其中,POM/28IFR/2MnPMos复合材料的阻燃性能最优,LOI高达59.1%,POM/28IFR/2MgPMos次之,LOI为58.9%。在此基础上,将双金属改性磷钼酸铵

MgMnPMos引入到体系当中,POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料的LOI得到进一步升高,高达62.1%,不仅UL94(3.2 mm)达到V-0级、UL94(1.6 mm)达到V-1级,且10次总点燃时间仅90 s,是所有试样中最低的,表现出更优异的协同阻燃性能。

2.3 PMos协同IFR阻燃POM锥形量热分析

Fig.4分别为纯POM及膨胀阻燃POM复合材料的热释放速率(HRR)、总热释放量(THR)、烟释放速率(SPR)和总烟释放量(TSP)随时间变化曲线,其数据见Tab.4。纯POM极易燃烧,点燃后快速燃烧至完全,点燃时间(TTI)为46 s、热释放速率峰值(PkHRR)为 336.6 kW/m^2 、THR为 87.1 MJ/m^2 。添加阻燃剂后,所有阻燃POM体系的TTI值均明显降低,是由于阻燃剂的提前分解发挥了阻燃作用造成的。通过综合对比PkHRR、THR、平均有效燃烧热(Mean EHC)、TSP、危险指数(PFI,即HRR与TTI的比值)等参数可以发现,纯POM,POM/30IFR,POM/28IFR/2AMP,POM/28IFR/2MgPMos和POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料的阻燃性能依次提升,同时,

Tab.4 Conical calorimetric data of composite materials

Sample	POM	POM/30IFR	POM/28IFR/ 2AMP	POM/28IFR/ 2MgPMos	POM/28IFR/ 2MgMnPMos
TTI/s	46	25	24	23	24
PkHRR/(kW·m ⁻²)	336.6	85.9	77.5	68.3	69.5
PFI	7.3	3.4	3.2	3.0	2.9
AvHRR/(kW·m ⁻²)	162.1	39.9	29.7	36.0	28.6
THR/(MJ·m ⁻²)	87.1	73.5	55.3	67.0	52.3
MeanEHC/(MJ·kg ⁻¹)	10.8	9.4	7.5	8.8	7.2
SEA/(m ² ·kg ⁻¹)	0.1	144.7	96.5	88.0	79.0
MLR/(g·m ⁻² ·s ⁻¹)	23.8	5.2	4.4	50	4.5
TSP/m ²	0.0	9.5	7.3	6.6	6.1
Residue/%	1.2	15	15	20.2	22.8

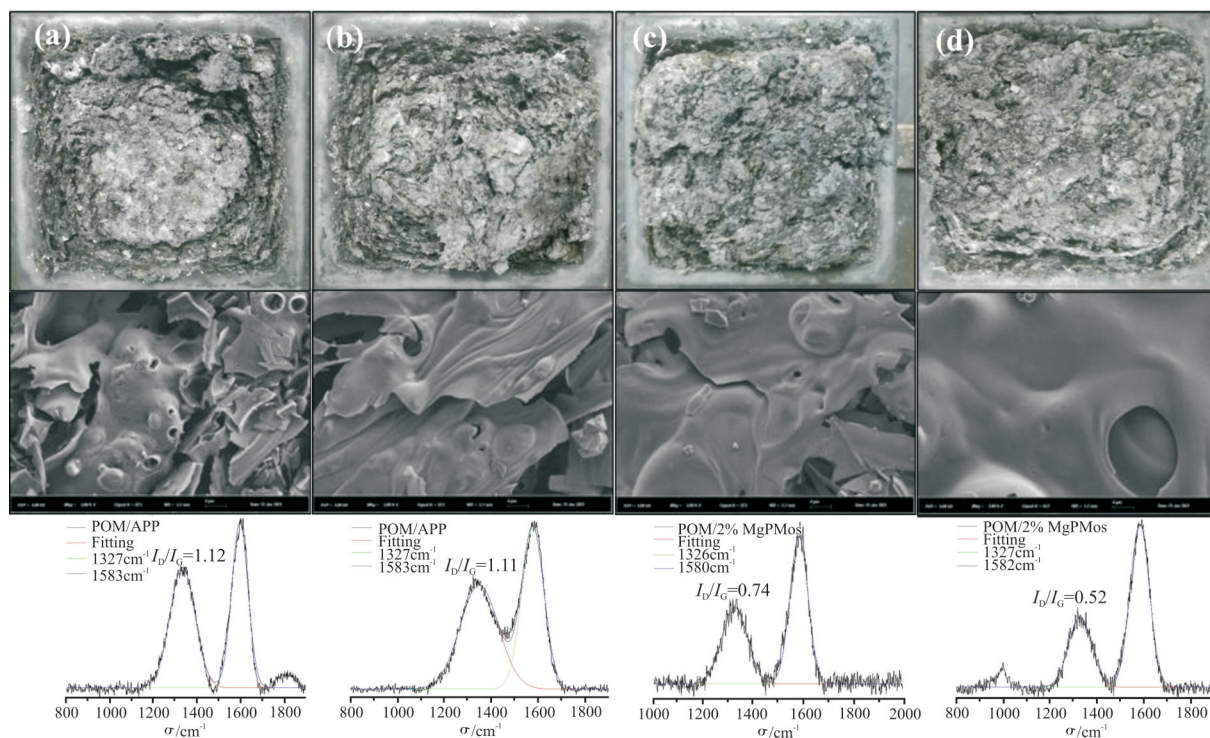


Fig.5 Digital photos, SEM and LRS analysis of carbon layer after combustion of composite materials
(a):POM/30IFR; (b): POM/28IFR/2AMP; (c):POM/28IFR/2MgPMos; (d):POM/28IFR/2MgMnPMos

复合材料完全燃烧后的残炭量也依次提升。POM/28IFR/2MgMnPMos 体系燃烧后的残炭量高达 22.8%，说明镁锰金属离子的同时引入比单独引入镁或锰离子能更好地促进成炭，从而在凝聚相发挥阻隔作用达到阻燃的目的。POM/28IFR/2MgMnPMos 的 PkHRR 为 69.5 kW/m²，THR 为 52.3 MJ/m²，Mean EHC 为 7.2 MJ/kg，相对于纯 POM 分别降低 79.4%，40.0% 和 33.3%；相对于直接添加

AMP 的试样分别降低 10.3%，5.4% 和 4%。此外，纯 POM 的 PFI 高达 7.3，而 POM/28IFR/2MgMnPMos 的 PFI 低至 2.9，表明火灾危险性明显降低。锥形量热数据 (CONE) 测试数据与 UL94 及 LOI 测试结果基本一致。

2.4 PMos 协同 IFR 阻燃 POM 燃烧后残炭分析

Fig.5 为膨胀阻燃 POM 复合材料燃烧后炭层的数码照片、SEM 及 LRS 图。从 POM/30IFR 复合材料

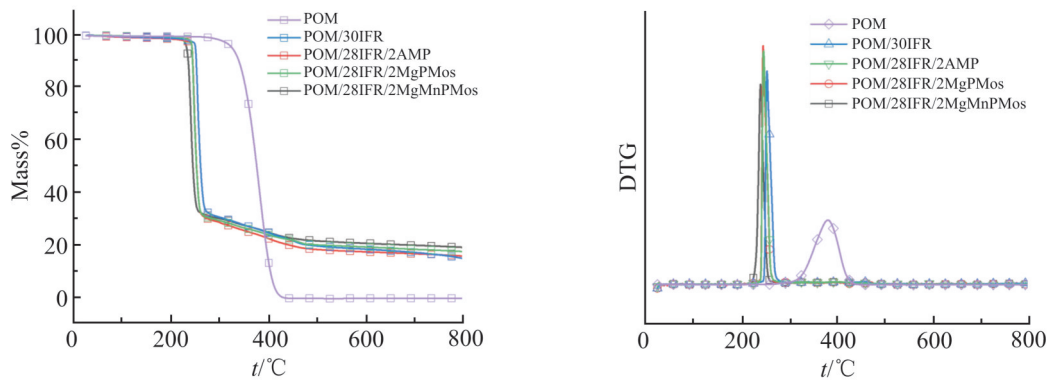


Fig.6 TG and DTG curves of composite materials

Tab.5 Thermal mass loss data of composite materials

Sample	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{-50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$	Residue(800 $^{\circ}\text{C}$)/%
POM	333.0	341.1	365.3	381.1	0
POM/30IFR	250.3	252.0	260.7	257.8	14.7
POM/28IFR/2AMP	243.3	244.7	252.5	246.9	15.7
POM/28IFR/2MgPMos	243.2	244.3	252.2	249.1	17.3
POM/28IFR/2MgMnPMos	232.5	235.5	245.0	241.7	19.0

Note : $T_{-5\%}$, $T_{-10\%}$ and $T_{-50\%}$ correspond to the temperature of 5%, 10% and 50% mass loss of composite materials respectively, and T_{max} corresponds to the temperature of the maximum decomposition rate

燃烧后炭层的数码照片及SEM图可以看出,燃烧后形成的炭层疏松、质薄、破碎严重,且存在大量的空洞,这些裂纹及空洞为可挥发易燃气体和热量在基体内外的交换提供了通道,故无法起到良好的阻隔功能,导致阻燃效果欠佳。POM/28IFR/2AMP复合材料的残炭质量明显提升,炭层结构明显得到加固,同时致密性得到了进一步提升。然而,炭层表面仍存在大量空洞和裂纹。相对于添加未改性AMP的复合材料,POM/28IFR/2MgPMos和POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料燃烧后形成残炭的质量进一步得到提升,特别是POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料,其燃烧后形成的炭层厚而坚,表面起伏不平,光滑且具有很强的金属光泽,空洞和裂纹现象基本消失,以上现象均表明该炭层质量优异,可以阻隔燃烧区域可燃气体、氧气及热量的交换,因而具有优异的阻燃性能。膨胀型阻燃POM复合材料燃烧后炭层形貌所反映的信息与UL94、LOI值和

CONE数据基本一致。

为了进一步分析CONE测试后残炭的质量,采用拉曼光谱对复合材料燃烧后的残炭进行了分析, Fig.5为对应复合材料残炭的拉曼光谱图。POM/30IFR, POM/28IFR/2AMP, POM/28IFR/2MgPMos和POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料残炭的 I_b/I_g 值(代表石墨化程度,其值越小石墨化程度越高)分别为1.12, 1.11, 0.74和0.52,表明POM/28IFR/2MgMnPMos复合材料燃烧后形成的残炭石墨化程度最高,说明镁和锰双金属离子的引入可以很好地提高复合材料残炭的石墨化程度,得到高质量炭层,进而减少可燃气体和热量在基体内外部之间的转移,从而提高复合材料的阻燃性能。

2.5 PMos协同IFR阻燃POM热失重分析

Fig.6为AMP及PMos协同IFR阻燃POM复合材料的热失重(TG和DTG)曲线,有关数据见Tab.5。从数据可以看出,纯POM的初始分解温度为

Tab.6 Mechanical properties of composite materials

Sample	Bending strength /MPa	Bending modulus /MPa	Tensile strength /MPa	Notch impact strength /(kJ·m ⁻²)
POM	59.8±0.4	1994.6±111.3	56.3±0.5	7.04±0.06
POM/30IFR	47.6±0.7	2347.4±74.7	39.7±4.0	2.70±0.03
POM/29IFR/1AMP	48.2±1.2	2429.3±68.2	40.3± 3.2	2.47±0.07
POM/28IFR/2AMP	53.3±0.3	2544.3±57.0	42.6±0.1	2.68±0.09
POM/27IFR/3AMP	50.3±0.1	2621.2±12.3	37.6±0.8	2.58±0.08
POM/28IFR/2MgPMos	48.9±0.6	2659.6±40.4	37.5±0.2	3.01±0.09
POM/28IFR/2MnPMos	48.3±0.1	2709.1±24.2	37.2±0.1	2.72±0.14
POM/28IFR/2AlPMos	50.1±0.9	2722.1±111.4	40.3±1.4	2.58±0.05
POM/28IFR/2MgMnPMos	48.3±0.4	2723.5±70.3	37.7±0.1	2.78±0.16

333.0 °C，最大降解速率对应的温度为 381.1 °C，800 °C 时全部分解，没有任何残留物。所有膨胀阻燃 POM 复合材料的初始分解温度均降低，说明 IFR 的加入可以促进复合材料的提前分解，800 °C 时的残炭量均明显升高。特别是 POM/28IFR/2MgMnPMos 复合材料，其初始分解温度为 232.5 °C，800 °C 时的残余物质高达 19.0%。表明金属离子可以很好地提高膨胀阻燃 POM 复合材料的成炭性。这和 CONE 测试结果基本一致。

2.6 PMos 协同 IFR 阻燃 POM 力学性能分析

Tab.6 为 PMos 协同 IFR 阻燃 POM 力学性能测试结果。纯 POM 力学性能优异，拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别为 56.3 MPa，59.8 MPa，1994.6 MPa 和 7.04 kJ/m²。阻燃剂的加入使阻燃 POM 复合材料的力学性能明显下降，POM/30IFR 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和缺口冲击强度分别下降至 39.7 MPa，47.6 MPa，2347.4 MPa 和 2.70 kJ/m²。在所有的阻燃体系中，POM/28IFR/2AMP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度均最高，分别达到 42.6 MPa 和 53.3 MPa；POM/28IFR/2MgMnPMos 复合材料的弯曲模量最高，达到 2723.5 MPa；POM/28IFR/2MgPMos 复合材料的缺口抗冲击强度最高，达到 3.01 kJ/m²。对比 POM/30IFR 复合材料的力学性能发现，AMP 及其金属盐改性物引入后，复合材料的拉伸强度及缺口抗冲击强度变化不大，而弯曲性能得到了提升。

3 结论

采用不同金属盐对 AMP 进行改性并用于协效阻燃 POM。研究表明，与未改性的 AMP 相比，改性后的 PMos 阻燃 POM 复合材料不仅具有更好的协同阻燃效果和抑烟性能，而且力学性能也稍有改善。特别是 POM/28IFR/2MgMnPMos 复合材料，具有比其他几种 PMos 更优异的阻燃抑烟性能，LOI 值达到 62.1%，UL-94 (3.2 mm) 等级达到 V-0 级，而且 UL-94 (1.6 mm) 也达到了 V-1 级；总烟释放量、总热释放量和比消光面积 (SEA) 分别比 POM/30IFR 降低了 35.8%，28.8% 和 45.4%，平均有效燃烧热降低了 23.4%；同时残炭量提升了 83%，残炭质量较好，可以更好地发挥阻燃抑烟性能，因而综合性能最好。

参考文献：

- [1] Chen S, Duan H, Xu H, *et al.* Effects of ultraviolet aging on the surface properties and tribological performance of polyformaldehyde[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134: 44684.
- [2] Wang L X, Wang D F, Jiang L, *et al.* Influence of process parameters on the morphologies of micro-injection molded polyformaldehyde parts[J]. International Polymer Processing Journal of the Polymer Processing Society, 2019, 34: 367-375.
- [3] Wang Y, Zhao W, Wang X, *et al.* Preparation, mechanical properties and microstructure of polyoxymethylene fiber through melt spinning and hot drawing by using injection-molding grade resins[J]. Fibers & Polymers, 2016, 17: 1464-1474.
- [4] Fu Y F, Hu K, LI J, *et al.* Influence of nano-SiO₂ and carbon fibers on the mechanical properties of POM composites[J]. Mechanics

- of Composite Materials, 2012, 47: 659-662.
- [5] Zhao Q, Chen C, Fan R, *et al.* Halogen-free flame-retardant rigid polyurethane foam with a nitrogen - phosphorus flame retardant [J]. *Journal of Fire Sciences*, 2017, 35: 99-117.
- [6] Jiao C, Zhang C, Dong J, *et al.* Combustion behavior and thermal pyrolysis kinetics of flame-retardant epoxy composites based on organic- inorganic intumescent flame retardant[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119: 1759-1767.
- [7] Liu Y, Zhang J, Ren Y, *et al.* Synthesis of a phosphorus- and nitrogen-containing flame retardant and the fabrication of flame retardant cotton[J]. *Textile Research Journal*, 2022, 92: 00405175221074069.
- [8] 任元林, 程博闻, 张金树. 新型膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的应用研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(1): 116-119.
Ren Y, Cheng B W, Zhang J S. Study on application of a new inflatable flame retardant flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2008, 24(1): 116-119.
- [9] 吕艳红, 杨伟, 冯建民, 等. 含硅化合物与膨胀阻燃剂协同阻燃聚丙烯[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(6): 53-55.
Lü Y H, Yang W, Feng J M, *et al.* Silicone compound and expansion flame retardant synergistic flame retardant polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 25(6): 53-55.
- [10] Jiao C, Wang H, Chen X. An efficient flame-retardant and smoke-suppressant agent by coated hollow glass microspheres with ammonium molybdophosphate for thermoplastic polyurethane [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 137: 1579-1589.
- [11] Zhang F, Li X, Yang L, *et al.* A Mo - based metal - organic framework toward improving flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32: 3266-3277.
- [12] You J, Xue J, Jiang Z, *et al.* Simultaneously improving thermal insulation, flame retardancy, and smoke suppression for rigid cross - linked polyvinyl chloride foam through combined copper/molybdenum trioxide[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24: 2100858.
- [13] Lu Z, Feng W, Kang X, *et al.* Flame retardant effect and mechanism of benzoxazine as synergist in intumescent flame - retardant polyoxymethylene[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31: 2512-2525.

Synergistic Effect of Ammonium Phosphomolybdate Metal Salt and Intumescent Flame Retardant for Flame Retardant Polyformaldehyde

Shike Lu^{1,2}, Zheng Yang^{1,2}, Zhenhua Wang², Xiaomin Fang^{1,2}, Baoying Liu^{1,2}, Jiantong Li^{1,2}

(1. Henan Engineering Laboratory of Flame Retardant and Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004, China)

ABSTRACT: Ammonium phosphomolybdate (AMP) was modified by metal salts, which was compounded with the intumescent flame retardant(IFR) for flame retardant polyoxymethylene (POM). The flame retardant properties and mechanical performance of the POM composites were evaluated, and the flame retardant mechanism was analyzed by cone calorimetry analysis, thermo-gravimetric analysis, scanning electron microscope (SEM), etc. The results show that ammonium phosphomolybdate metal salt (PMos) combined with IFR has excellent flame retardant performance in POM. With 2% PMos and 28% IFR synergistically added in POM, not only the vertical combustion grade(UL94) (3.2 mm) can reach V-0 grade, but also the UL94 (1.6 mm) can reach V-1 grade, and the limit oxygen index(LOI) can reach up to above 58%. Among them, the LOI of AMP modified by magnesium and manganese ion reaches 62.1%. Compared with the flame retardant POM composite without synergist, the heat release rate and total smoke release are decreased by 28.8% and 35.8%, respectively, and the mechanical properties of the composite is also improved.

Keywords: ammonium phosphomolybdate; metal salt; intumescent flame retardant; polyoxymethylene