

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.09.012

焦磷酸哌嗪连续化合成及其阻燃聚丙烯

李永翔, 马航, 刘晨曦, 杨锁辉, 万邦隆, 孙智, 支天赋, 李云东

(云南云天化股份有限公司研究院, 昆明 650228)

摘要: 为提高焦磷酸哌嗪(PAPP)制备效率,以磷酸和哌嗪为原料,水为溶剂,开发出一种PAPP连续化制备工艺路线,并通过傅里叶变换红外光谱、扫描电子显微镜、热重(TG)分析等手段对PAPP阻燃剂的结构和性能进行了表征。结果表明,PAPP连续化制备最佳工艺参数为反应温度260℃、反应转速50 r/min(反应时间约35 min),该工艺下以湿法磷酸制备的PAPP的磷含量为23.55%,氮含量为10.44%,pH为3.04,水溶解度为1.15 g/100 mL,中位粒径为8.26 μm,1%质量损失温度为301.85℃。然后将其与聚磷酸三聚氰胺(MPP)组成膨胀型阻燃剂(IFR),研究了IFR对聚丙烯(PP)的阻燃作用,对比了不同磷酸原料对阻燃效果的影响。结果表明,以湿法磷酸作为原料制备的PAPP在PP中阻燃效果较优。阻燃性能测试显示,当IFR中PAPP与MPP质量比为3:2时,在PP中加入质量分数25%的IFR,热释放速率峰值从758.91 kW/m²降低至219.72 kW/m²,总热释放量由139.51 MJ/m²降低至123.17 MJ/m²,总烟释放量从782.02 m²/m²降低至604.84 m²/m²;极限氧指数由18.6%提升至35.4%,达到UL 94 V-0等级(1.6 mm);TG分析结果显示,添加IFR后的PP表现出更优异的热稳定性,峰值降解速率由405.07℃提升至467.53℃,800℃下残炭率由1.51%提升至18.48%;力学性能测试显示,IFR的加入会导致材料的拉伸强度和断裂伸长率下降。研究表明,PAPP连续化制备工艺有效提升了PAPP的制备效率,适配湿法磷酸原料,所得复配膨胀阻燃体系为无卤阻燃PP工业化生产提供可行方案。

关键词: 焦磷酸哌嗪;膨胀型阻燃剂;聚丙烯;无卤阻燃;阻燃应用

中图分类号: TQ314 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)09-0107-12

Synthesis of piperazine pyrophosphate by continuous process and its flame retardant application in polypropylene

LI Yongxiang, MA Hang, LIU Chenxi, YANG Suohui, WAN Banglong, SUN Zhi, ZHI Tianfu, LI Yundong

(Research Institute of Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract : To improve the production efficiency of piperazine pyrophosphate (PAPP), a continuous preparation process was developed using phosphoric acid and piperazine as raw materials and water as the solvent. The structure and properties of the PAPP were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). The optimal process parameters for continuous production of PAPP are a reaction temperature of 260 °C and a rotation speed of 50 r/min, corresponding to a reaction time of approximately 35 min. Under these conditions, PAPP prepared from wet-process phosphoric acid has a phosphorus content of 23.55%, a nitrogen content of 10.44%, a pH of 3.04, a water solubility of 1.15 g/100 mL, a median particle size of 8.26 μm, and a temperature of 301.85 °C at 1% mass loss. The prepared PAPP was then combined with melamine polyphosphate (MPP) to form an intumescent flame retardant (IFR). The effects of different phosphoric acid raw materials on flame-retardant performance polypropylene (PP) were compared. The results show that PAPP prepared from wet-process phosphoric acid exhibited superior flame-retardant performance on PP. At an IFR loading of 25 wt% with a PAPP: MPP mass ratio of 3 : 2, the peak heat release rate decreased from 758.91 to 219.72 kW/m², the total heat release decreases from 139.51 to 123.17 MJ/m², and the total smoke release decreases from 782.02 to 604.84 m²/m². The limiting oxygen index increases from 18.6% to 35.4%, and the material achieves a UL 94 V-0 rating at a thickness of 1.6 mm. TG analysis results show that IFR-modified PP exhibits improved thermal stability, with the temperature at the maximum degradation rate increasing from 405.07 to

通信作者: 李云东,高级工程师,研究方向为精细磷化工

收稿日期: 2026-06-10

引用格式: 李永翔,马航,刘晨曦,等.焦磷酸哌嗪连续化合成及其阻燃聚丙烯[J].工程塑料应用,2026,54(9):107-118.

LI Yongxiang, MA Hang, LIU Chenxi, et al. Synthesis of piperazine pyrophosphate by continuous process and its flame retardant application in polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(9): 107-118.

467.53 °C and the char residue at 800 °C increasing from 1.51% to 18.48%. However, mechanical testing indicates that the addition of IFR reduces the tensile strength and elongation at break of PP. This process effectively improves the preparation efficiency of PAPP, is compatible with wet-process phosphoric acid, and provides a feasible scheme for the industrial production of halogen-free flame-retardant polypropylene using the resulting intumescent flame-retardant system.

Keywords: piperazine pyrophosphate; intumescent flame retardant; polypropylene; halogen-free flame retardancy; flame retardant application

焦磷酸哌嗪(PAPP)分子结构中同时包含哌嗪环和焦磷酸根,是一种三源一体的氮-磷协同型无卤环保膨胀型阻燃剂(IFR)^[1-2]。凭借其集炭源、气源、酸源于一体的结构优势、高磷含量以及优异的自炭性能,PAPP在高分子材料阻燃改性领域展现出卓越的阻燃效果,现已广泛应用于聚丙烯(PP)、玻璃纤维增强PP、聚乳酸、尼龙、环氧树脂等多种高分子材料^[3-7]。目前,PAPP的制备方法主要有焦磷酸钠酸化法、二磷酸哌嗪(PADP)高温脱水法、五氧化二磷酸解法、磷酸哌嗪高温脱水法、磷酸氢二铵法、低温焦磷酸法,已经实现产业化生产的方法主要有PADP高温脱水法和低温焦磷酸法,目前市面上销售的PAPP大多数由以上两种方法制备,PADP高温脱水法生产设备简单,易扩大产能,是多数企业选择使用的方法^[8-10]。

但PADP传统高温脱水法采用间歇式反应模式,存在反应时间长、釜内物料受热不均匀、批次间产品稳定性差等突出问题。此外,在原材料选择上,热法磷酸成本高、纯度高、杂质少;湿法磷酸成本低廉、但杂质种类多^[11-14]。不同磷酸可能会影响PAPP的产品指标与阻燃性能。本文以不同磷酸和哌嗪为原料,经反应釜合成PADP,再以双螺杆反应器作为高温脱水装置,利用其优异的混合分散性能、高效传质特性与精确可控的停留时间,通过调控反应温度与反应速率,确定最优工艺参数,显著缩短反应时间,实现PAPP的连续化制备;然后进一步将PAPP与聚磷酸三聚氰胺(MPP)复配构筑成膨胀型阻燃体系,采用双螺杆挤出造粒将其添加至PP中,制备PP/IFR复合阻燃材料;系统考察了IFR对PP阻燃性能、热分解性能及力学性能的影响,并分析其阻燃机理。本文旨在探索连续化制备PAPP的工艺路径,解决传统间歇法效率低、稳定性差的瓶颈,同时考察不同原料路线对PAPP合成及下游应用性能的影响规律,为PAPP原料选取提供一定的试验依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

热法磷酸:磷酸质量分数85%,云南晋宁黄磷有限公司;

哌嗪:哌嗪质量分数68%,扬子巴斯夫有限公司;

湿法磷酸净化酸:磷酸质量分数85%,云南天安化工有限公司;

工艺水:由云南省昆明市西山区海口化工园区统一供给,水质满足化工生产用水标准;

氮气:纯度>99.9%,昆明梅塞尔气体产品有限公司;

MPP:四川省精细化工研究设计院有限公司。

1.2 主要仪器与设备

350 L反应釜:2.2KW-4P,佛山市南海金昶泰机械设备有限公司;

平板离心机:PSB800,张家港市润星机械厂;

模温机:AHCO-15AS-36KW,佛山市南海金昶泰机械设备有限公司;

冷热一体机:SDC-12AD-24KW,广东三盛源温控系统有限公司;

热风循环烘箱:CT-C-1,南京东隆科技有限公司;

双螺杆反应器:SPJ-80,定制设备;

pH计:PHS-25,上海仪电科学仪器股份有限公司;

全自动凯氏定氮仪:K1100,海能未来技术集团股份有限公司;

气流粉碎机:MKL01,山东摩克立粉体技术设备有限公司;

智能激光粒度仪:Bettersize2600,丹东百特仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:iS20,赛默飞世尔科技公司;

热重(TG)分析仪:HTG-2,北京恒久实验设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SU8600,株式会社日立制作所;

数显白度仪:WSB-2,济南辰驰试验仪器有限公司;

高速混合机:HRS-05,东莞市科德机械有限公司;

双螺杆挤出机:MEDI-22/40,东莞市科德机械有限公司;

注射机:CJ150M2,震德塑料机械有限公司;

智能临界氧指数(LOI)分析仪:TTech-GBT2406-1,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

水平垂直燃烧测试仪:TTech-GBT2408,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

锥形量热仪(CONE):TTech-GBT167-2,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

万能材料试验机:WDW3020,长春科新试验机

器有限公司。

1.3 产品指标

PAPP产品指标参考T/CPCIF 0404-2024,具体指标见表1。

表1 PAPP团体标准指标

Tab. 1 Group standard indicators of PAPP

Items	Specification
Appearance	White powder
Phosphorus mass fraction (ω_p)/%	≥ 23.0
Nitrogen mass fraction (ω_N)/%	≥ 10.0
pH value (10 g/L)	3.0-4.0
Moisture mass fraction (ω_{H_2O})/%	≤ 0.2
Whiteness	≥ 85
1.0% mass loss temperature/ $^{\circ}\text{C}$	≥ 280

1.4 PAPP制备

PAPP制备方法分为两步:第一步是磷酸与哌嗪反应制备PADP,第二步是PADP在双螺杆反应器中高温脱水生成PAPP。反应原理如图1所示。

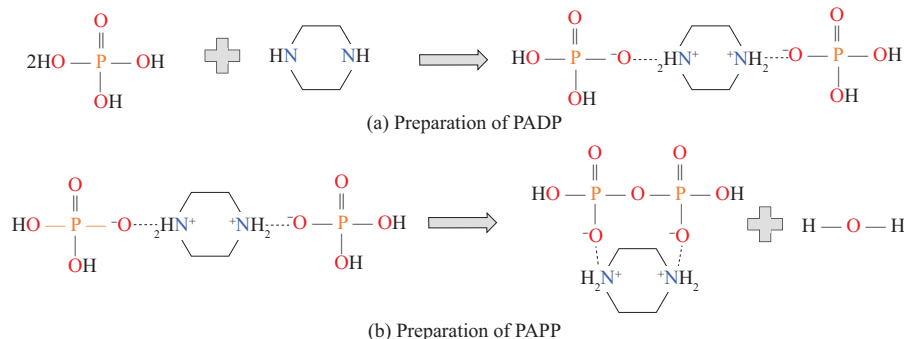


图1 PAPP反应原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the PAPP reaction mechanism

PADP的制备:在350 L反应釜中加入80 kg水,打开搅拌,加入77.55 kg磷酸,然后加入42.51 kg哌嗪,加入完毕后,将冷热一体机温度设置为90 $^{\circ}\text{C}$,搅拌反应2 h。反应结束后将冷热一体机温度降低至10 $^{\circ}\text{C}$,等待PADP结晶析出,然后经过离心、干燥后得到PADP。使用热法、湿法磷酸制备的PADP样品分别记为PADP-1、PADP-2,样品各指标测试结果见表2。

表2 PADP产品测试指标

Tab. 2 Testing indicators of PADP products

Samples	ω_p /%	ω_N /%	Water solubility/[g $\cdot$ (100 mL) $^{-1}$]
PADP-1	21.70	10.16	18.56
PADP-2	21.77	10.03	17.63

PAPP的连续化制备:首先开启双螺杆反应器,转速设置为50~200 r/min,反应温度设置为180~260 $^{\circ}\text{C}$,将PADP连续不停地加入至反应器首端,并通入氮气保护,从双螺杆反应器末端产出产品,经

冷却器、气流粉碎后即得到PAPP-1(热法磷酸)、PAPP-2(湿法磷酸)。

1.5 PP/IFR复合材料制备方法

以往研究发现,MPP常作为PAPP的协同阻燃剂^[15]。本研究采用PAPP和MPP以3:2的质量比混合制备IFR,并添加其他助剂制备PP阻燃复合材料,PP/IFR复合材料的配方见表3。按质量称取相应的PAPP、MPP放入高速混合机中混合15 min,得到IFR,然后将PP、IFR(质量分数为25%)及其他塑料助剂预混后加入双螺杆挤出机中,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行挤出造粒,造粒后的样品在90 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥8 h,将干燥后的样品加入到注塑机中注射成型,即得PP/IFR复合材料。

1.6 测试与表征

PAPP产品指标测试:参考T/CPCIF 0404-2024

表3 PP/IFR复合材料各组分的质量分数

Tab. 3 Mass fraction of each component of PP/IFR composites

Samples	PP	PAPP	MPP	Other auxiliary agents
PP-0	92.2	0	0	7.8
PP-1	82.2	0	10	7.8
PP/IFR-1	67.2	15	10	7.8
PP/IFR-2	67.2	15	10	7.8

Notes: PAPP in PP/IFR-1 was prepared using thermal phosphoric acid; PAPP in PP/IFR-2 was prepared using wet process phosphoric acid.

进行。样品中的磷含量通过喹钼柠酮法测定,氮含量通过和凯氏定氮蒸馏法来测定;pH采用pH测试仪测定;水溶解度通过重量法进行测试。

TG分析:样品质量5~8 mg,升温速率20 °C/min,氮气氛围,温度范围40~700 °C。

粒度测试:将0.5 g样品置于检测舱中,溶剂采用乙醇,并超声分散1 min。

SEM表征:将PAPP分散到乙醇中,超声10 min取出,干燥后对待测样品进行喷金,在SEM下观察样品微观表面形貌;残炭样品取自锥形量热测试后的固相残留物,对待测样品喷金,在SEM下观察残炭形貌。

FTIR测试:对PAPP样品及其残炭进行测试,波数范围400~4 000 cm⁻¹。

LOI测试:按GB/T 2406.2-2009进行测试,试

样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm。

垂直燃烧测试:依据UL 94-2024进行测试,试样尺寸为125 mm×13 mm×1.5 mm。

CONE测试:按ISO 5660-1:2015进行测试,试样尺寸为100 mm×100 mm×3 mm,热辐射功率为50 kW/m²。

拉伸性能测试:按GB/T 1040.2-2006进行测试,试样为哑铃形,长为150 mm,端部宽度为20 mm,窄部宽度为10 mm,厚度为4 mm。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对制备PAPP的影响

固定双螺杆反应器转速为50 r/min, PADP不断加料,反应温度分别为180、200、220、240、260 °C,探究不同反应温度对制备PAPP的影响,实验结果见表4。PADP产品水溶解度通常大于15 g/100 mL, PAPP产品水溶解度通常小于2.0 g/100 mL^[1],可以通过水溶解度初步判断PADP脱水反应是否完全。由表4可知,当反应温度由180 °C升温至240 °C时,产品水溶解度在8.76~9.42 g/100 mL范围内,远远高于2.0 g/100 mL的合格阈值,表明PADP在此温度区间脱水反应不完全;当反应温度升温至260 °C时,产品水溶解度为1.2 g/100 mL,小于2.0 g/100 mL,满足标准,因此初步判断该温度下PADP产品脱水生成PAPP。

表4 不同反应温度下PAPP产品指标

Tab. 4 Product indicators of PAPP under different reaction temperatures

No.	Temperature/°C	Rotate speed/(r·min ⁻¹)	Whiteness	Water solubility/[g·(100 mL) ⁻¹]	Time/min
1	180	50	81.6	9.42	≈35
2	200	50	80.6	8.76	≈35
3	220	50	84.9	9.41	≈35
4	240	50	84.1	9.33	≈35
5	260	50	79.2	1.19	≈35

2.2 反应时间对制备PAPP的影响

固定反应温度为260 °C, PADP不断加料,双螺杆反应器转速分别为50、100、200 r/min,探究不同反应时间对制备PAPP的影响,实验结果见表5。由表可知,当反应转速不断提升时,反应时间随之减小,产品水溶解度随之增大,当转速分别为100、200 r/min时,产品水溶解度分别为3.68、

3.88 g/100 mL,大于2.0 g/100 mL的合格阈值,表明PADP在此转速下反应时间不足。

综合表4、表5可知,当反应温度到达脱水温度(260 °C)时,反应时间为10 min,产品水溶解度亦可大幅下降,但温度在180~240 °C时,反应时间为35 min,产品水溶解度下降幅度较小,由此可推测PADP高温脱水时,反应温度对制备PAPP的影响较大。

表5 不同反应时间下PAPP产品指标

Tab. 5 Product indicators of PAPP under different reaction times

No.	Temperature/°C	Rotate speed/(r·min ⁻¹)	Whiteness	Water solubility/[g·(100 mL) ⁻¹]	Time/min
1	260	50	79.2	1.19	≈35
2	260	100	81.3	3.68	≈26
3	260	200	80.7	3.88	≈10

2.3 不同磷酸原料对PAPP指标的影响

由上述分析可知,双螺杆反应器最佳反应温度为260℃、设备转速为50 r/min,相应反应时间约为35 min,使用此工艺,探究不同磷酸原料所制备的PADP(PADP-1和PADP-2)对PAPP产品指标的影响,实验结果见表6。

由表6可知,PAPP-1和PAPP-2的磷含量分别为23.50%和23.55%,氮含量分别为10.47%和10.44%,

表6 不同磷酸原料时间下PAPP产品指标

Tab. 6 Product indicators of PAPP under different phosphoric acid raw materials

Samples	$\omega_P/\%$	$\omega_N/\%$	Whiteness	Water solubility/[g·(100 mL) ⁻¹]	pH
PAPP-1	23.50	10.47	79.2	1.19	3.17
PAPP-2	23.55	10.44	77.5	1.15	3.04

综上,该连续化制备PAPP的工艺通过多釜并联完成第一步中和反应,将生成的中间体PADP交替连续送入双螺杆反应器进行脱水缩合,可大幅缩短PAPP脱水反应时间,实现PAPP连续化稳定制备,有效提升生产效率。

2.4 PAPP的结构表征

对所制备的PAPP-1和PAPP-2样品进行FTIR分析,测试结果如图2所示。图2中3 266 cm⁻¹和2 691 cm⁻¹处为哌嗪环中N—H伸缩振动吸收峰,3 016 cm⁻¹和2 872 cm⁻¹处为C—H的伸缩振动吸收峰;1 633 cm⁻¹表示哌嗪环上N—H基团的弯曲振动吸收峰;1 148 cm⁻¹表示P=O双键的伸缩振动吸收峰;1 458 cm⁻¹和1 088 cm⁻¹处为哌嗪环C—N基团的伸缩振动吸收峰;976 cm⁻¹和913 cm⁻¹处为P—O—P键伸缩振动吸收峰。上述各峰位置与文献报道一致,证明了产物具有PAPP的结构^[18]。

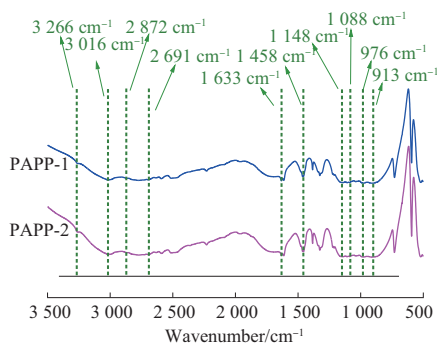


图2 PAPP-1和PAPP-2的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PAPP-1 and PAPP-2

对PAPP-1和PAPP-2进行粒径分析,测试结果见表7。由表7可知,PAPP-1的中值粒径(D_{50})为11.24 μm、90%累计粒径(D_{90})为22.60 μm,粒径分布范围为0.2~75 μm,其中20.0~45.0 μm区间占比达

氮磷含量相差不大;pH分别为3.17和3.04,水溶解度分别为1.19、1.15 g/100 mL H₂O,以上指标均符合T/CPCIF 0404-2024的要求。PAPP-1和PAPP-2的白度分别为79.2和77.5,白度较低的原因是物料反应过程中接触到了空气,导致产品变色,未能满足相关团体标准的要求^[10]。其中热法磷酸制备样品的白度优于湿法磷酸制备样品,原因可能是湿法磷酸中含有杂质离子^[16-17]。

21.75%,表明PAPP-1粗颗粒占比较高。PAPP-2的 D_{50} 为8.26 μm、 D_{90} 为19.54 μm,粒径分布集中于2~20 μm,其中2.0~10.0 μm中细区间占比为45.84%,>20.0 μm粗颗粒占比仅为9.41%,表明PAPP-2的颗粒整体更细。PAPP-2粒径较小的原因可能是湿法磷酸中存在的杂质离子对晶体生长产生抑制作用,从而使PAPP-2呈现出颗粒更细、粒径分布更窄的特征^[16-17,19]。

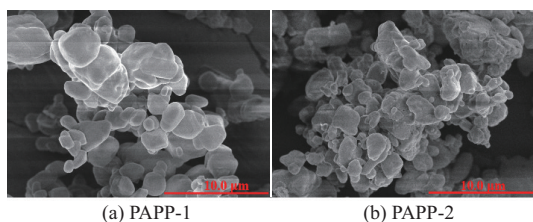
表7 PAPP-1和PAPP-2的粒径测试数据

Tab. 7 Particle size test data of PAPP-1 and PAPP-2

Category	Parameter	PAPP-1	PAPP-2
Particle size distribution/%	0.200~0.500 μm	1.58	1.41
	0.500~1.000 μm	7.31	7.51
	1.000~2.000 μm	4.22	5.40
	2.000~5.000 μm	7.95	14.61
	5.000~10.00 μm	21.92	31.23
	10.00~20.00 μm	34.73	30.43
	20.00~45.00 μm	21.75	9.28
Characteristic particle size/μm	45.00~75.00 μm	0.54	0.13
	D_{10}	1.07	1.11
	D_{50}	11.24	8.26
	D_{90}	22.60	19.54

Notes: D_{10} is cumulative particle size at 10%; D_{50} is median particle size; D_{90} is cumulative particle size at 90%.

为了观察样品形貌,对PAPP-1和PAPP-2进行SEM测试,测试结果如图3所示。由图3可知,PAPP-1和PAPP-2均呈现不规则块状颗粒形貌,表面相对光滑,无明显晶须状结构,单颗粒尺寸大小不一。PAPP-1主要由尺寸偏大的颗粒构成,粒径分布较宽,颗粒间以松散软团聚为主,单个颗粒轮廓清晰;PAPP-2主要由细小颗粒聚集形成,粒径更小且团聚程度更高,颗粒轮廓较为模糊,与粒径测试结果基本一致。



(a) PAPP-1 (b) PAPP-2

图3 PAPP-1和PAPP-2的SEM照片

Fig. 3 SEM photos of PAPP-1 and PAPP-2

2.5 PAPP的热稳定性

为了研究PAPP材料的热稳定性,对PAPP-1和PAPP-2进行TG分析,TG及DTG曲线如图4所示。由图4a可知,PAPP-1和PAPP-2质量损失1%时的温度($T_{1\%}$)分别为302.93 °C和301.85 °C,均满足对应团体标准要求。由图4b可知,PAPP-1和PAPP-2的热分解曲线均呈现三个连续的热降解阶段,第一阶段为270~340 °C,主要归因于PAPP分子中P—OH与—NH₃⁺等基团的分解;第二阶段位于340~460 °C,可能是PAPP分子间发生了断链或交联,产生了磷酸、偏磷酸或多聚磷酸等衍生物,促进成炭;第三阶段则出现在460~700 °C区间,高温加快了哌嗪降解成炭,最终生成磷氧化物^[20-22]。PAPP-1和PAPP-2第三阶段失重峰存在显著差异,PAPP-2的降解峰值发生右移,可能是湿法磷酸中带入的杂质离子所致^[16-17]。

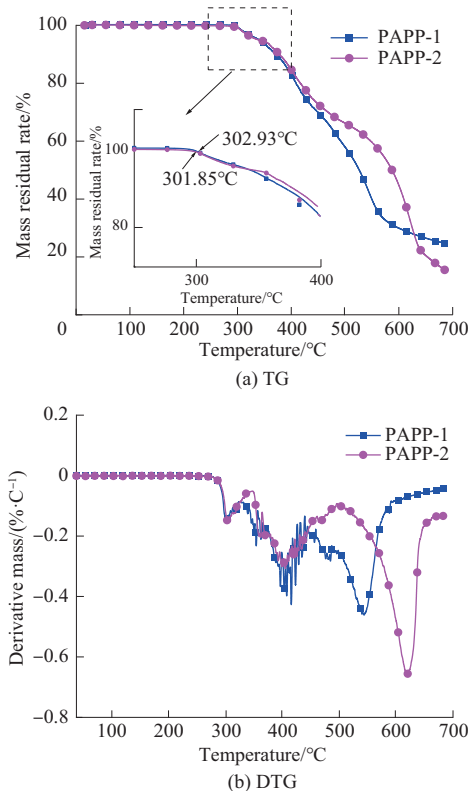


图4 PAPP的TG和DTG曲线

Fig. 4 TG and DTG curve of PAPP

2.6 PP/IFR复合材料的热稳定性

PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的TG及DTG曲线如图5所示,对应的特征热降解参数汇总于表8。由图5和表8可知,PP-0质量损失5%时的温度($T_{5\%}$)为335.62 °C,PP材料由于无法自成炭,所以在较短的温度范围内快速降解,最大质量损失速率温度($T_{\max}$)为405.07 °C,然后降解速率减缓。当温度升温至800 °C时,PP-0几乎已经完全分解,残炭率仅为1.51%,该微量残留源于体系中少量加工助剂的高温炭化残留。

相比PP-0,PP-1的 $T_{5\%}$ 提升至367.43 °C, $T_{\max}$ 提升至456.72 °C,分别提升了31.81 °C和51.65 °C,原因

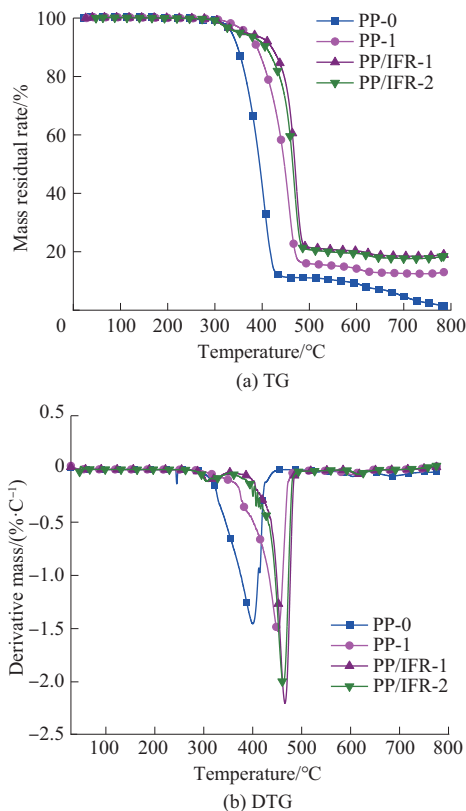


图5 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的TG和DTG曲线

Fig. 5 TG and DTG curves of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

表8 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的热降解数据

Tab. 8 Data of thermal degradation of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

Samples	$T_{1\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 800 °C/%
PP-0	305.96	335.62	405.07	1.51
PP-1	319.79	367.43	456.72	13.05
PP/IFR-1	306.97	363.20	471.59	18.98
PP/IFR-2	302.61	351.92	467.53	18.48

Notes: $T_{1\%}$ is temperature at 1% mass loss; $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{\max}$ is temperature at the maximum mass loss rate.

可能是:一方面,MPP自身初始热分解温度高于PP,可有效延缓复合体系的初始降解行为,提升了体系的 $T_{5\%}$;另一方面,MPP受热分解生成的聚磷酸类衍生物,可催化PP分子链脱水交联形成炭层,延缓材料分解速度,进而显著提升了 $T_{\max}$ 。此外,800℃时PP-1的残炭率达13.05%,表明MPP具备一定的成炭能力。

PP/IFR-1与PP/IFR-2的 $T_{5\%}$ 分别为363.20℃和351.92℃,虽较PP-1略有回落,但仍显著高于PP-0,可能的原因是体系内酸源组分提前分解产生酸性催化物质,可在降解早期催化基体脱水成炭;同时二者的 $T_{\max}$ 进一步提升至471.59℃和467.53℃,较PP-0分别提高了66.52℃和62.46℃,且DTG曲线显示其降解峰显著向高温区偏移。当温度升至800℃时,PP/IFR-1与PP/IFR-2的残炭率分别达18.98%、18.48%,远高于PP-0与PP-1试样,证明IFR体系可大幅提升PP复合体系的成炭能力,在材料表面形成致密稳定的阻隔炭层,通过凝聚相阻燃机制进一步强化对PP基体的热防护效果,显著提升材料的热稳定性能。

2.7 PP/IFR复合材料的阻燃性能

CONE测试通过模拟真实燃烧的场景,可以更全面地评判材料的燃烧性能,对PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2进行了CONE测试,测试结果如图6所示,相关数据见表9。点燃时间(TTI)是评估材料点燃难易与火灾初期安全风险的核心指标,由表9可知,PP-0的TTI为24 s,PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2的TTI则分别缩短至16、12 s和15 s。可见阻燃剂的引入提前了复合材料的点燃时间,这一现象可归因于阻燃剂受热时发生提前热分解,并释放出小分子挥发性物质^[23-24]。

由图6a和表9可知,PP-0的热释放速率(HRR)曲线呈现高而窄的尖锐单峰,在178 s时达到最大值,热释放速率峰值(PHRR)为758.91 kW/m²,随后曲线急剧下降,燃烧过程在约400 s内快速完成,表明PP-0具有高度易燃性。PP-1的HRR曲线呈现双峰结构,随后曲线快速下降,燃烧过程约在600 s内完成,PHRR为409.36 kW/m²,比PP-0降低了46.06%;PP-1出现双峰的原因是仅添加MPP形成的炭层致密性与强度不足,燃烧过程中形成的气体破坏了炭层的完整性,导致内部基体再次暴露于热辐射下,引发二次燃烧^[25]。PP/IFR-1和PP/IFR-2的

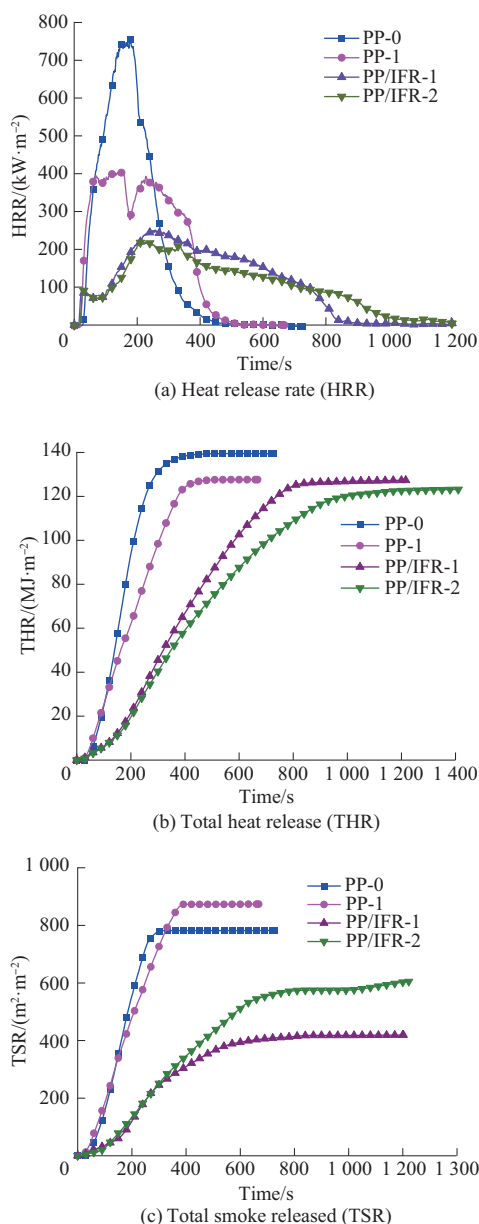


图6 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的热释放速率、总热释放量和总烟释放量

Fig. 6 Heat release rate, total heat release and total smoke released of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

表9 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的CONE测试数据

Tab. 9 CONE test data of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

Samples	TTI/s	t_{PHRR}/s	PHRR/(kW·m ⁻²)	THR/(MJ·m ⁻²)	TSR/(m ² ·m ⁻²)	Residue rate/%
PP-0	24	178	758.91	139.51	782.02	2.43
PP-1	16	151	409.36	127.60	873.68	10.63
PP/IFR-1	12	257	251.28	127.34	419.59	15.95
PP/IFR-2	15	238	219.72	123.17	604.84	18.13

Notes: TTI is time to ignition; t_{PHRR} is time to peak heat release rate; PHRR is peak heat release rate; THR is total heat release; TSR is total smoke released.

HRR曲线均呈现低而宽的单峰结构,峰值后曲线缓慢下降,无二次热释放,燃烧过程分别在800 s和1 000 s内完成;PHRR分别为251.28 kW/m²和219.72 kW/m²,比PP-0分别降低了66.89%和71.05%。以上结果表明PP/IFR-1和PP/IFR-2均可有效抑制PP的热释放行为,具备优异的膨胀阻燃效果。

由图6b和表9可知,PP-0的总热释放量(THR)在约300 s内达到最大值,为139.51 MJ/m²,表明PP-0燃烧极为剧烈,热量集中快速释放,燃烧速度快,火灾危险性高。PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的THR分别在约400、800 s和1 000 s达到最大值,分别为127.60、127.34、123.17 MJ/m²,比PP-0分别降低了8.54%、8.72%和11.71%,表明阻燃剂的加入均可以抑制PP的THR。

由图4c和表9可知,PP-0的总烟释放量(TSR)为782.02 m²/m²,表明PP-0在燃烧时会释放出大量的烟雾。PP/IFR-1和PP/IFR-2的TSR分别为419.59 m²/m²和604.84 m²/m²,表明IFR的加入均可以抑制PP的总烟释放量。

CONE测试的残炭率是评价聚合物凝聚相阻燃作用的核心指标,残炭率越高,代表燃烧形成的保护性炭层结构越稳定,阻燃效果越优异。由表9可知,PP-0经CONE测试后残炭率为2.43%,表明PP-0本身没有成炭能力,在燃烧过程中几乎完全发生热分解,与此前其热释放剧烈、燃烧进程快的测试结果完全印证。PP-1残炭率为10.63%,成炭能力有所提升。PP/IFR-1、PP/IFR-2残炭率分别达15.95%、18.13%,较PP-0提升显著,证实IFR体系可高效促进PP成炭,形成致密稳定的膨胀炭层,充分发挥凝聚相阻燃作用。

不难看出,PP/IFR-2与PP/IFR-1相比较,PHRR和THR降低,而TSR则有所上升,推测其原因是湿法磷酸含有杂质离子,即使净化后也会有所残留,杂质离子作为协效剂,进一步强化的凝聚相阻燃作用,降低了PHRR和THR;但湿法磷酸中存在的杂质会使PP燃烧不充分,使不完全燃烧产物增多,导致TSR升高^[26-27]。

极限氧指数(LOI)是评价高分子材料燃烧性能的核心指标,LOI<21%为易燃材料,21%~27%为可燃材料,LOI>27%,为难燃材料。通过极限氧指数测试了PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2复合材料的阻

燃性能,测试结果如图7所示,由图7可知,未添加阻燃剂的PP-0的LOI仅为18.6%,属于典型的易燃材料,而仅添加MPP阻燃剂的PP-1的LOI提升至19.1%,提升幅度有限,说明单一MPP难以对易燃且燃烧时易熔融滴落、几乎不成炭的PP形成较大的阻燃效果;而PP/IFR-1和PP/IFR-2的LOI分别提升至34.1%和35.4%,均远超27%,达到了难燃级别。

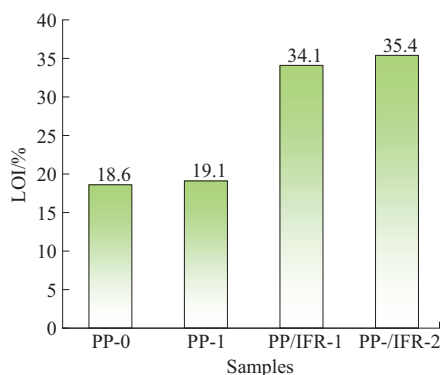


图7 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的LOI

Fig. 7 Limiting oxygen index (LOI) of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

通过UL 94垂直燃烧测试分析了PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2复合材料的阻燃性能,测试结果见表10。由表10可知,在1.6 mm厚度下进行UL 94垂直燃烧测试,PP-0与PP-1试样经明火引燃后无法自熄,持续燃烧至完全燃尽,测试过程中连续产生带焰熔滴,均判定为无等级。添加阻燃剂后的PP/IFR-1和PP/IFR-2在UL 94 1.6 mm垂直燃烧测试中第一次余焰时间(t_1)、第二次余焰时间(t_2)均在10 s内,且无滴落产生,达到UL 94 V-0级,展现出极佳的自熄能力与防滴落性能。

2.8 PP/IFR复合材料的阻燃机理

为了探究PP/IFR复合材料的阻燃机理,对PP-0、PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2经CONE测试后的残炭形貌进行观测,如图8所示。由图8可知,PP-0燃烧后无完整炭层形成,仅残留少量助剂残渣,残炭高度与模具高度(约6.5 cm)基本一致,未发生明显膨胀,表明PP-0的阻燃性能较差;PP-1可形成具有一定膨胀度的炭层,残炭高度约8.5 cm,说明MPP对PP成炭具有一定促进作用,但炭层膨胀倍率较低,且中心区域收缩塌陷明显,结构致密性与稳定性不足;PP/IFR-1和PP/IFR-2形成的炭层更加明显,炭层高度均膨胀至约10.5 cm,中心收缩现象明显改善,表明复配IFR可显著增强基体成炭能力,形成的膨胀炭层结构更稳定,有效提升了PP的阻燃性能。

表10 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的UL 94测试结果(1.6mm)

Tab. 10 UL 94 test results (1.6 mm) of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

Samples	Number	t_1/s	t_2/s	t_1+t_2/s	Dripping	Rating
PP-0	1				Yes	No Rating
PP-1	1				Yes	No Rating
PP/IFR-1	1	1.3	1.4	2.7	No	V-0
	2	1.3	1.2	2.5	No	
	3	1.2	1.4	2.6	No	
	4	0.9	1.1	2.0	No	
	5	1.0	1.1	2.1	No	
PP/IFR-2	1	1.2	1.6	2.8	No	V-0
	2	1.2	5.7	6.9	No	
	3	1.1	2.0	3.1	No	
	4	1.2	1.5	2.7	No	
	5	2.0	1.8	3.8	No	

Notes: t_1 is first afterflame time; t_2 is second afterflame time; t_1+t_2 is total afterflame time.



(a) PP-0



(b) PP-1



(c) PP/IFR-1



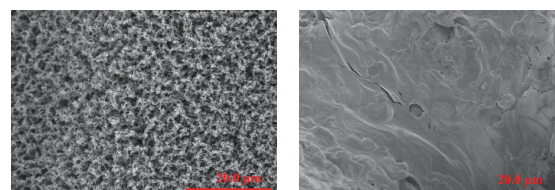
(d) PP/IFR-2

图8 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2经过CONE测试后的残炭正视图和侧视图

Fig. 8 Front and side views of char residues of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2 after CONE test

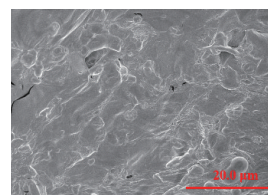
对PP/IFR复合材料燃烧后残炭的微观结构进行分析,由于PP-0燃烧后残炭强度过低,无法取样

测试,因此只对CONE测试后的PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2残炭进行SEM表征,结果如图9所示。由图9可知PP-1残炭呈高度疏松的多孔絮状结构,炭层由细小炭颗粒无序堆积而成,未形成连续致密的炭层。这种结构无法有效阻断热量、氧气及可燃裂解产物的传递路径,与宏观上炭层膨胀较低、易收缩塌陷的特征一致,说明仅添加MPP时,基体成炭效率不足,难以构建有效的凝聚相阻隔体系。PP/IFR-1和PP/IFR-2形成的炭层致密、连续,炭层表面相对平整,裂纹与孔洞显著减少,形成了完整的阻隔炭层。这种结构可有效阻断热量及可燃气体的传递路径,抑制基体进一步热解,是其宏观上膨胀倍率更高、炭层稳定性更强的微观表现,表明了IFR体系优异的阻燃性能。



(a) PP-1

(b) PP/IFR-1



(c) PP/IFR-2

图9 CONE测试后PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2样品残炭的SEM图像
Fig. 9 SEM images of the char residues of the PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2 samples after CONE test

为了进一步探究PP/IFR复合材料的阻燃机理,对PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2经CONE测试后的残炭进行FTIR测试,测试结果如图10所示。由图10可知,PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2经CONE测试后的残炭FTIR谱图曲线非常相似,表明三者凝聚相产物是相似的。其中,3 234 cm^{-1} 处为O—H、N—H伸缩振动,对应残炭中的羟基、氨基基团;1 631 cm^{-1} 处为芳环C=C、C=N双键伸缩振动峰,788 cm^{-1} 处为芳环C—H面外弯曲振动;1 303 cm^{-1} 处为P=O双键的不对称伸缩振动,1 097 cm^{-1} 和1 020 cm^{-1} 处为P—O—P的伸缩振动;这些吸收带表明残留物主要由聚磷酸盐和多芳香族结构组成^[20,28]。

根据对炭层宏观、微观的观测以及残炭成分的分析,PP/IFR复合材料的阻燃机理可归纳如下^[15, 29-30]:(1)当材料燃烧时,PAPP与MPP受热分解

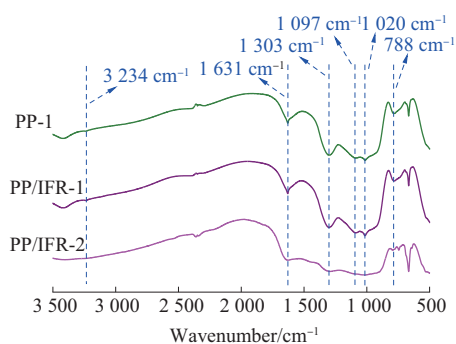


图10 CONE测试后PP-1、PP/IFR-1及PP/IFR-2样品残炭的FTIR谱图

Fig. 10 FTIR spectra of the char residues of the PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2 samples after CONE test

成聚磷酸、偏磷酸等酸性物质,该类物质可高效催化PP分子主链的脱氢、脱水与交联反应,推动体系形成连续致密的炭层结构,在燃烧界面处构建起物理屏障,进一步阻隔氧气扩散、热量传递与可燃热解产物迁移;(2)PAPP和MPP受热分解还会释放 NH_3 、 H_2O 等惰性气体,一方面推动了炭层的膨胀,降低了热传导效率,另一方面可稀释燃烧区域的氧气及可燃气体的浓度,从而抑制燃烧反应的进行;(3)PAPP和MPP分解过程中产生的 $\text{PO}\cdot$ 、 $\text{HPO}\cdot$ 等含磷活性自由基可高效捕获 $\text{H}\cdot$ 与 $\text{OH}\cdot$ 自由基,阻断燃烧自由基链式反应的传递,进而有效抑制燃烧进程中的热量释放与烟气生成。

2.9 PP/IFR复合材料的力学性能

使用万能材料试验机对PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2分别进行拉伸测试,探讨阻燃剂对PP力学性能的影响,结果如图11所示。由图11可知,PP-0的拉伸强度为29.02 MPa,断裂伸长率为20.50%。PP-1的拉伸强度为25.83 MPa,断裂伸长率为20.24%,分别下降了10.99%和1.27%,表明MPP阻燃剂的加入会降低材料的力学性能。PP/IFR-1和PP/IFR-2拉伸强度分别为23.38 MPa和23.70 MPa,断裂伸长率分别为17.94%和18.18%。相较于PP-0,PP/IFR-1的拉伸强度和断裂伸长率分别下降了19.43%和12.49%;PP/IFR-2的拉伸强度和断裂伸长率分别下降了18.33%和11.32%。阻燃剂的加入均会降低PP的力学性能,其主要原因为阻燃剂的加入一定程度上破坏了PP原有的结构和链分布,导致材料内部分散不均匀,拉伸强度和断裂伸长率出现一定程度的下降^[31]。相较于PP/IFR-1,PP/IFR-2的拉伸强度及断裂伸长率降幅更低,其原因在于PAPP-2具有更小的粒径,在PP中的分散性能更好。

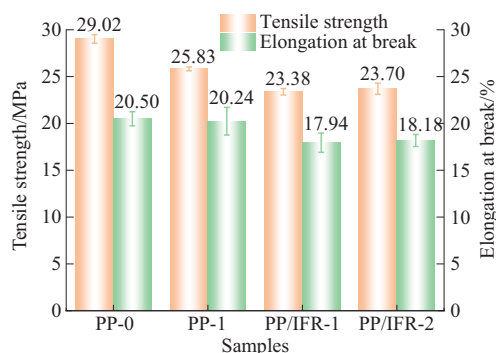


图11 PP-0、PP-1、PP/IFR-1和PP/IFR-2的拉伸强度和断裂伸长率

Fig. 11 Tensile strength and elongation at break of PP-0, PP-1, PP/IFR-1, and PP/IFR-2

3 结论

(1)利用双螺杆作为高温脱水反应器,实现了PAPP的连续化合成。脱水反应最佳工艺参数为反应温度260℃、反应转速50 r/min(反应时间约35 min)。以不同磷酸原料在该工艺下制备的PAPP产品指标均较优。

(2)将PAPP与MPP组成IFR,研究了IFR对PP的阻燃作用,发现以湿法磷酸制备的PAPP阻燃性能较优。当在PP中加入质量分数25%的IFR(PAPP与MPP质量比为3:2)时,热释放速率峰值、总热释放量和总烟释放量分别降低了71.05%、11.71%和22.63%;极限氧指数由18.6%提升至35.4%,达到UL 94 V-0等级(1.6 mm)。

(3)当IFR加入PP后,阻燃材料燃烧后形成稳定且均匀的膨胀炭层,阻隔氧气扩散、热量传递与可燃热解产物的迁移。

(4)当IFR加入PP后,阻燃材料的力学性能有所下降,拉伸强度和断裂伸长率分别下降了18.33%和11.32%。

(5)采用多反应釜并行开展中和反应,所得产物交替送入双螺杆反应器完成脱水工序,可显著缩短PAPP的合成反应周期,大幅提升反应效率,为该工艺后续放大提供了可靠的实验依据与工艺基础。

参考文献

- [1] 毛顿,牛鹏英,龙德晓,等.焦磷酸哌嗪制备工艺及应用研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):32-37.
MAO Dun, NIU Pengying, LONG Dexiao, et al. Research on production process of piperazine pyrophosphate and its application[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(12):32-37.
- [2] 肖雄,叶文,李晓雷,等.聚多巴胺包覆焦磷酸哌嗪对乙烯-乙酸乙酯涂层阻燃性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(1):21-

- 28, 50.
- XIAO Xiong, YE Wen, LI Xiaolei, et al. Effect of polydopamine-coated piperazine pyrophosphate on flame retardancy of ethylene-vinyl acetate coating[J]. *Engineering Plastics Application*, 2026, 54(1):21–28, 50.
- [3] 蔡雨, 谢于辉, 谢德龙. 改性笼状季戊四醇磷酸酯/焦磷酸哌嗪协同阻燃体系对天然橡胶胶料阻燃性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2026, 73(3):171–179.
- CAI Yu, XIE Yuhui, XIE Delong. Effect of modified caged pentaerythritol phosphate/piperazine pyrophosphate synergistic flame-retardant systems on flame resistance of NR compounds[J]. *China Rubber Industry*, 2026, 73(3):171–179.
- [4] 马殿普, 郎丽君, 潘飞, 等. 焦磷酸哌嗪协同次磷酸铝阻燃聚丙烯复合材料性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):133–138.
- MA Dianpu, LANG Lijun, PAN Fei, et al. Properties of polypropylene composites flame retarded by piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4):133–138.
- [5] 肖雄. 聚焦磷酸哌嗪对PA6燃烧及热稳定性能的影响[J]. *上海塑料*, 2018, 46(4):15–21.
- XIAO Xiong. Fire and thermal stability properties of polyamide 6 with piperazine polypyrophosphate[J]. *Shanghai Plastics*, 2018, 46(4):15–21.
- [6] 吕强. 焦磷酸哌嗪类阻燃剂阻燃PLA性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(3):55–59.
- LYU Qiang. Properties of piperazine pyrophosphate flame retardants using in PLA[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(3):55–59.
- [7] WANG R P, ZHANG S, HU X R, et al. Constructing piperazine pyrophosphate@LDH@rGO with hierarchical core-shell structure for improving thermal conductivity, flame retardancy and smoke suppression of epoxy resin thermosets[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 287. DOI:10.1016/j.compositesb.2024.111870.
- [8] 万邦隆, 马航, 刘晨曦. 一种聚磷酸哌嗪的制备方法: CN113896693B[P]. 2024-01-02.
- WAN Banglong, MA Hang, LIU Chenxi. A preparation method of piperazine polyphosphoric:CN113896693B[P]. 2024-01-02.
- [9] 金凤, 叶丹阳, 田志雄, 等. 哌嗪磷酸盐类阻燃剂合成及应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(9):155–159.
- JIN Feng, YE Danyang, TIAN Zhixiong, et al. Research progress on synthesis and application of piperazine phosphate flame retardants[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9):155–159.
- [10] 叶文, 许肖丽, 肖雄, 等. 焦磷酸哌嗪制备方法研究进展[J]. *上海塑料*, 2021, 49(1):21–27.
- YE Wen, XU Xiaoli, XIAO Xiong, et al. Research progress on preparation methods of piperazine pyrophosphate[J]. *Shanghai Plastics*, 2021, 49(1):21–27.
- [11] BAHSAINE K, EL MEHDI MEKHZOU M, BENZEID H, et al. Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: A short review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 115:120–134.
- [12] MA H, FENG X, ZENG B. Self-anticorrosion for the combustion tower of heat recovered thermal process phosphoric acid production[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 118: 330–347.
- [13] BELBOOM S, SZÖCS C, LÉONARD A. Environmental impacts of phosphoric acid production using di-hemihydrate process: A Belgian case study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 108: 978–986.
- [14] 黄欣雨, 甘晨, 张名扬, 等. 湿法磷酸萃取技术发展现状与研究进展[J]. *工程科学学报*, 2024, 46(11):1 948–1 959.
- HUANG Xinyu, GAN Chen, ZHANG Mingyang, et al. Development status and research progress of wet phosphoric acid extraction technology[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2024, 46(11): 1 948–1 959.
- [15] YUAN Z, WEN H, LIU Y, et al. Synergistic effect between piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate in flame retarded glass fiber reinforced polypropylene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 184. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2020.109477.
- [16] 景绍慧, 李军, 李传义, 等. 湿法磷酸净化工艺研究现状及未来展望[J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2025, 40(1):31–37.
- JING Shaohui, LI Jun, LI Chuanyi, et al. Research status and future prospects of WPA purification process[J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2025, 40(1):31–37.
- [17] 刘帅杰. 湿法净化磷酸对热法磷酸的替代效应分析[J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2024, 39(7):33–37.
- LIU Shuaijie. Analysis of the substitution effect of wet-process purified phosphoric acid on thermal-process phosphoric acid[J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2024, 39(7):33–37.
- [18] 曾倩, 庄严, 李金玉. 一种磷-氮系阻燃剂的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(2):114–118.
- ZENG Qian, ZHUANG Yan, LI Jinyu. Preparation and properties of a phosphorus-nitrogen flame retardant[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2):114–118.
- [19] 孙菲. 磷酸二氢钾结晶行为及在聚醚精制后处理工艺中应用研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2017.
- SUN Fei. Study on the Crystallization Behavior of Potassium Dihydrogen Phosphate and Its Application in the Post-Treatment Process of Polyether Refining[D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2017.
- [20] YUAN Z, WEN H, LIU Y, et al. Synergy between piperazine pyrophosphate and aluminum diethylphosphinate in flame retarded acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 190. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2021.109639.
- [21] ZHU M, JIA P F, YANG G S, et al. Synergistic effects of core-

- shell structured piperazine pyrophosphate microcapsules on fire safety and mechanical property in styrenic thermoplastic elastomer[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 653:1 112–1 122.
- [22] 黄伦,叶丹阳,焦伟先,等.焦磷酸哌嗪的绿色制备及在阻燃硅橡胶中的应用[J]. *合成橡胶工业*, 2024, 47(1):68–71.
HUANG Lun, YE Danyang, JIAO Weixian, et al. Green preparation of piperazine pyrophosphate and its application in flame-retardant silicone rubber[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2024, 47(1):68–71.
- [23] CAI W, CAI T M, HE L X, et al. Natural antioxidant functionalization for fabricating ambient-stable black phosphorus nanosheets toward enhancing flame retardancy and toxic gases suppression of polyurethane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121971.
- [24] CAI W, LI Z X, MU X W, et al. Barrier function of graphene for suppressing the smoke toxicity of polymer/black phosphorous nanocomposites with mechanism change[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404. DOI:10.1016/j.jhazmat.2020.124106.
- [25] SAMYN F, BOURBIGOT S. Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: Interactions between the constituents?[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(11):2 217–2 230.
- [26] 徐亮,王珂,陈希磊.柠檬酸铜协同聚磷酸铵制备阻燃TPU[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2023, 44(3):45–53.
XU Liang, WANG Ke, CHEN Xilei. Synergistic flame retardant TPU with copper citrate and ammonium polyphosphate[J]. *Journal of Qingdao University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2023, 44(3):45–53.
- [27] YIN Z T, LU J Y, HONG N N, et al. Functionalizing $Ti_3C_2T_x$ for enhancing fire resistance and reducing toxic gases of flexible polyurethane foam composites with reinforced mechanical properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607:1 300–1 312.
- [28] LIU W, DING L L, WANG L, et al. A rational design of functionalized black phosphorus cooperates with piperazine pyrophosphate to significantly suppress the fire hazards of polypropylene[J]. *Chemosphere*, 2023, 314. DOI: 10.1016/j.chemosphere. 2022.13 7686.
- [29] CUI Q Q, DING H L, SUN N, et al. Co Hybrids modified piperazine pyrophosphate towards efficient flame retardancy, smoke suppression, and high mechanical properties of styrenic thermoplastic elastomer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2024, 230. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2024.111041.
- [30] ZHU M, JIA P F, SUN P F, et al. Core-shell structure antioxidant microencapsulated piperazine pyrophosphate towards improving service performance and fire safety of styrenic thermoplastic elastomer[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 174. DOI:10.1016/j.compositesa.2023.107732.
- [31] 吕子璇,王云飞,王福海,等.纳米蒙脱土与新型膨胀型阻燃体系协同阻燃聚丙烯[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(4):152–160.
LYU Zixuan, WANG Yunfei, WANG Fuhai, et al. Montmorillonite and new intumescent flame retardant system synergistic flame retardant polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(4):152–160.