

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.09.028

哌嗪磷酸盐类阻燃剂合成及应用研究进展

金凤,叶丹阳,田志雄,孟喜,殷建军,谌能办

(湖北航天化学技术研究所,湖北襄阳 441003)

摘要:综述了新型无卤阻燃剂哌嗪磷酸盐的研究现状,详细介绍了焦磷酸哌嗪和聚磷酸哌嗪等哌嗪磷酸盐类阻燃剂的合成方法及性能,比较了各种合成方法的优缺点,并简要概述了哌嗪磷酸盐类在聚烯烃、尼龙 6 等多种聚合物材料中的阻燃改性应用,最后展望了此类阻燃剂的发展前景,指出哌嗪磷酸盐类阻燃剂性能优异,极具发展潜力,表面改性及与其它类型阻燃剂复配可进一步提升其使用性能,是未来研究的重点。

关键词:哌嗪磷酸盐;阻燃剂;合成;应用

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)09-0155-05

Research Progress on Synthesis and Application of Piperazine Phosphate Flame Retardants

Jin Feng, Ye Danyang, Tian Zhixiong, Meng Xi, Yin Jianjun, Shen Nengban

(Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract : The research status of piperazine phosphate as a novel halogen-free flame retardant was reviewed. The preparation and properties of piperazine phosphate flame retardants such as piperazine pyrophosphate and piperazine polyphosphate were introduced in detail, and both the advantages and disadvantages of these methods were discussed. The applications of piperazine phosphate flame retardants in polyolefins, nylon 6 and other polymer materials were summarized. Finally, the prospect of the development for piperazine phosphate flame retardants was also forecasted. It was pointed out that piperazine phosphate is an excellent flame retardant with great market potential. Surface modification or compounding with other synergistic flame retardants could further improve their performance and would be the focus of future research.

Keywords : piperazine phosphate ; flame retardant ; preparation ; application

现代社会,高分子材料凭借其优异的性能广泛应用于人们生活中的各个领域。然而绝大多数高分子材料都是可燃或易燃材料,燃烧时热值高、火焰传播迅速并且还伴有浓烟和危害性气体,对人类安全和环境保护存在巨大的威胁,向高分子材料中添加阻燃剂是解决高分子材料易燃的重要途径^[1]。传统使用的卤系阻燃剂虽然阻燃效果较好,但在燃烧过程中会产生有毒、有腐蚀性的卤化氢气体而造成二次污染^[2-3]。随着人们对环境保护的重视以及阻燃法律法规的日益健全,传统卤系阻燃剂面临挑战,开发无卤阻燃剂已成为世界阻燃领域的发展趋势^[4-6]。

磷-氮协同阻燃剂也称膨胀型阻燃剂,以磷、氮、碳为主要元素,集酸源、气源、碳源于一体,具有低烟、高效、环保、阻燃性好等优点,已跃然成为当前无卤阻燃剂研究领域最为

活跃的内容之一^[7]。哌嗪类磷酸盐是通过哌嗪与其它含磷的酸类反应而得到的一种单分子膨胀型阻燃剂。哌嗪磷酸盐类阻燃剂系列主要包括焦磷酸哌嗪 (PPAP) 和聚磷酸哌嗪等。哌嗪的引入可以有效弥补磷酸盐类阻燃剂缺乏高效碳源的缺点,使得单一分子结构中同时包含酸源、碳源和气源。该类阻燃剂不仅热稳定性高,还具有水溶性小、阻燃效率高、与其它阻燃剂相容性好等优点,阻燃前景良好。

1 哌嗪磷酸盐类阻燃剂的合成

1.1 PPAP 阻燃剂的合成

PPAP 是日本开发出的一种新型磷-氮阻燃剂,其磷元素含量为 23.48%,氮元素含量为 10.61%。近几十年来,关于 PPAP 制备的报道也比较多。按照所用原料的不同,其制备方法大致可以分为以下五类:

通讯作者: 金凤,硕士,高级工程师,主要从事阻燃剂及阻燃制品的研究与开发工作 E-mail: jinf42s@163.com

收稿日期: 2020-06-28

引用格式: 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.

(1) 复分解法。

复分解法主要是利用焦磷酸盐和哌嗪在盐酸溶液中生成不溶于水的沉淀产物而得到 PPAP,其制备原理如图 1 所示。

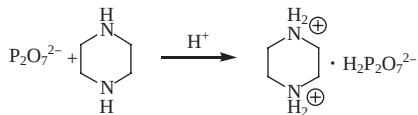


图 1 复分解法制备 PPAP

钠盐来源广泛,价格低廉,使用较多的是焦磷酸钠。R. Rowton^[8] 先将哌嗪和焦磷酸钠溶液混合,加入盐酸后 PPAP 缓慢析出,经过多次沉淀、过滤,产率为 75%。F. Berte' 等^[9] 先在 10℃ 左右用盐酸对焦磷酸钠进行酸化处理得到焦磷酸,随后向该溶液中加入哌嗪,在 pH 值为 4~5 时可得到白色 PPAP 沉淀,产率约为 53%。

该法生产工艺简单,不需要特殊的设备,但存在生成副产物氯化钠或焦磷酸哌嗪钠盐的问题,影响产品的阻燃性能。由于氯化钠在水中溶解度不大,随着温度变化也很小,因此一旦混入,难以通过水洗去除。另外,由于生成副产物焦磷酸哌嗪钠盐,目标产物的产率也会随之下降,使得该方法逐渐被淘汰。

(2) 二磷酸哌嗪缩合法。

二磷酸哌嗪缩合法制备 PPAP 如图 2 所示,该方法是目前使用较多的合成方法。通常分为两步进行,先以水为溶剂,磷酸和哌嗪为原料制备二磷酸哌嗪中间体,然后再将二磷酸哌嗪高温脱水缩合得到 PPAP。脱水反应可以在高沸点惰性溶剂中进行,也可以在挤出机、真空捏合机等加热脱水设备中进行^[10]。脱水缩合反应的条件不同,所得产物的性能略有不同。

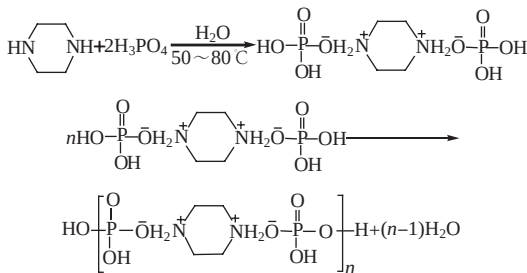


图 2 二磷酸哌嗪缩合法制备 PPAP

刘川等^[11-12] 以磷酸和哌嗪为原料,于 85℃ 反应 2 h 制备了中间体二磷酸哌嗪(产率为 94.5%),而后将二磷酸哌嗪在氮气氛围、恒温管式反应炉中 230℃ 脱水 30 min,得到了白色粉末状 PPAP,产率为 92.1%。热重测试结果表明,PPAP 的初始分解温度为 262℃,800℃ 的残炭率为 16.4%,表明合成的 PPAP 具有良好的热稳定性和成炭性。

唐海珊^[13] 将磷酸与哌嗪以 2:1 的物质的量之比在 75~85℃ 反应 3~4 h,蒸发得到二磷酸哌嗪中间体,粉碎后

在电热恒温鼓噪烘干箱内于 240℃ 进行热处理 30 min,得到灰色的 PPAP。

Chen Tao 等^[14] 将磷酸与哌嗪以 2:1 的物质的量之比在 80℃ 反应 2 h,倒入冰水中低温析出二磷酸哌嗪中间体,干燥后加入到高速混合机中,在 200℃ 进行高温脱水 1 h,所得产物粉碎后得到粒径小于 50 μm 的 PPAP。研究结果显示,所得 PPAP 5% 失重温度为 305℃,800℃ 时的残炭率为 10.4%,表明 PPAP 具有较高的热稳定性和成炭性能。PPAP 的热分解可以分为两个区域,分别为 305~500℃ 和 500~800℃。在第一阶段,PPAP 升温到 305℃ 后迅速失重,在 400℃ 左右达到第一阶段热失重峰值。第一阶段的热失重可能是磷酸或偏磷酸等衍生物的形成加速了酯化和成炭反应。第二个热失重过程集中在 500~800℃,主要归因于哌嗪的降解和炭层的形成。

二磷酸哌嗪缩合法虽然产率较高,但二磷酸哌嗪在水溶液中溶解度较大,需要低温结晶、过滤、干燥后才可用于后续反应。针对此缺点,陈涛等^[15-16] 提出了一种利用等物质的量之比的磷酸哌嗪和磷酸混合后脱水制备 PPAP 的方法,如图 3 所示,该反应可以在加热脱水设备中进行,也可以在有机溶剂中进行。Hu Zhi 等^[17] 则以甲醇替代水为溶剂,反应完成后直接过滤得到二磷酸哌嗪,然后在氮气氛围中于 260℃ 热处理 3 h 得到了 PPAP,产率为 86%。

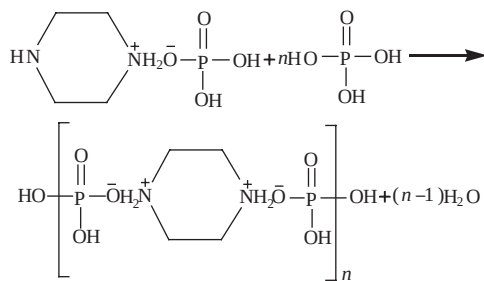


图 3 磷酸哌嗪缩合法制备 PPAP

(3) 五氧化二磷法。

五氧化二磷法利用五氧化二磷和磷酸反应生成焦磷酸,继而与哌嗪反应生成 PPAP,如图 4 所示。

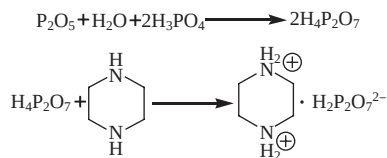


图 4 五氧化二磷法制备 PPAP

张秀芹^[18] 先将五氧化二磷和磷酸以物质的量之比 1:1 混合后,升温至 (200±5)℃ 反应得到无水焦磷酸,然后加入溶剂冰乙酸,并分批加入无水哌嗪,反应完毕后,过滤、高温真空干燥得 PPAP 粗品,产率为 96.5%。所得产物白度在 93% 以上,初始分解温度大于 280℃。

该法反应实施步骤长,操作复杂,而且哌嗪易挥发,温度稍高易碳化,五氧化二磷解聚程度不易控制,导致实际效率较低。

(4) 磷酸二氢铵法。

磷酸二氢铵法制备 PPAP 如图 5 所示。采用磷酸二氢铵代替磷酸溶液作为酸源与哌嗪作用,磷酸二氢铵和哌嗪先于 50~100℃脱氨生成中间体后,继续升高温度至 200℃以上继续进行脱氨、脱水缩合反应,从而得到 PPAP 粉末^[19]。

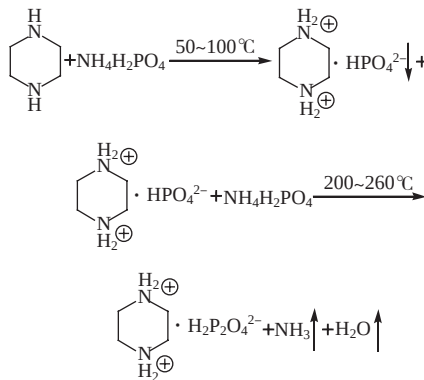


图 5 磷酸二氢铵法制备 PPAP

该法采用固体磷源克服了常用液体磷酸对设备的腐蚀,反应中释放的氨气可以作为反应体系的保护气氛,但不利于环保。

(5) 磷酸法。

磷酸法制备 PPAP 如图 6 所示。曾倩等^[20]以磷酸和无水哌嗪为原料,冰乙酸为溶剂,通过一步法制备了 PPAP。磷酸在 110℃下发生脱水反应生成焦磷酸,再与无水哌嗪反应制备出 PPAP。PPAP 的初始分解温度为 291℃,900℃时的残炭率为 15.4%,可明显提高玻璃纤维增强聚丙烯 (PP) 的阻燃性能。

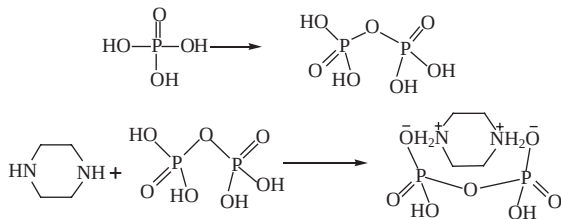


图 6 磷酸法制备 PPAP

1.2 聚磷酸哌嗪的合成

以多聚磷酸和哌嗪为原料进行聚磷酸哌嗪制备的合成路径如图 7 所示,该法可以在捏合机中通过一步反应实现,产物热分解温度随多聚磷酸中磷酸含量、原料配比不同而有所不同^[21]。

F. Eisentraeger 等^[22]以不同磷酸含量的多聚磷酸和哌嗪为原料,制备了一系列聚磷酸哌嗪,所得产物水溶性、酸值和电导率均较低,白度好,热分解温度高。

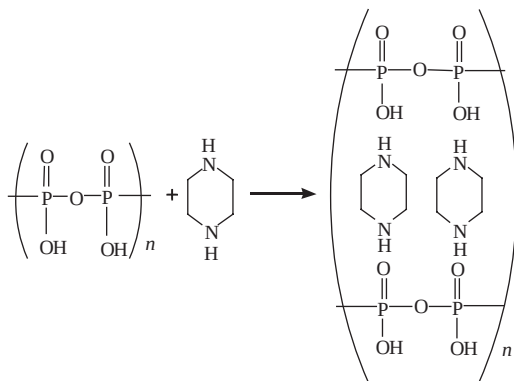


图 7 聚磷酸哌嗪的合成

陈建江^[23]以多聚磷酸及无水哌嗪为原料,在加热型捏合机中于 230℃反应 3 h,合成了高聚合度聚磷酸哌嗪,初始热分解温度为 280℃,对 PP 具有良好的阻燃作用,阻燃性能优于聚磷酸铵 (APP) 体系。

1.3 其它类型哌嗪磷酸盐

Shao Zhubao 等^[24]以哌嗪为碳源结构单元,通过离子交换法将哌嗪连接到 APP 分子链上,部分取代 APP 结构中的铵根离子,形成一种新型杂化哌嗪聚磷酸铵 (PA-APP),如图 8 所示。PA-APP 热分解过程中形成具有脂环胺的 P—N—C 结构,该结构有利于后期形成膨胀、致密和稳定的炭层,阻燃效率优于 APP。此外,PA-APP 分子中的 P, N, C 含量分别代表了膨胀阻燃剂中的酸源、气源和炭源,通过改变 PA-APP 阻燃剂的结构即可得到不同阻燃效率的阻燃剂^[25]。PA-APP 与高分子材料具有更好的相容性,可用于不同的聚烯烃类材料^[24-26],也可以作为阻燃固化剂实现环氧树脂 (EP) 的阻燃^[27]。

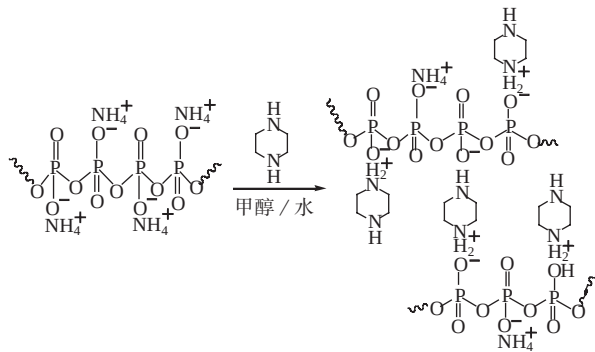


图 8 PA-APP 的制备

在合成过程中用硼酸替代部分磷酸,将硼酸引入到 PPAP 分子中,可以得到聚磷酸硼酸哌嗪 (PPBAP)^[11]。PPBAP 的初始热分解温度为 246℃,800℃时残炭率为 18.6%。PPBAP 分子中磷、氮、硼三种阻燃元素具有很好的协同阻燃作用,对 EP 具有很好的阻燃效率。

叶南飏等^[28]介绍了一种由三聚氰胺、哌嗪和聚磷酸合成的复合盐阻燃剂的制备方法,将三聚氰胺、磷酸和哌嗪称

量后,置于顶部带有液体喷洒装置的高速混合机中搅拌混合均匀,得预混物,然后将预混物通过高温脱水缩合即可得到目标阻燃剂,产率在80%以上,产物白度大于90.1%,质量损失温度不低于285℃。齐军等^[29-30]通过对三聚氰胺、哌嗪和磷酸物料配比、反应时间、反应温度等条件的选择,使合成的复合盐阻燃剂达到最佳的协同作用,可大幅度提高PP的热稳定性和阻燃性能,复合盐阻燃剂的结构如图9所示。

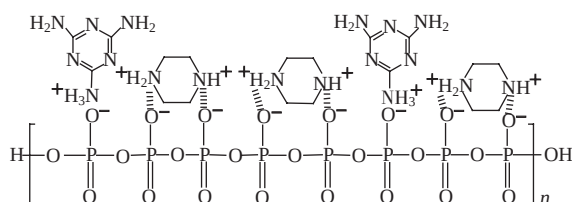


图9 三聚氰胺、哌嗪和聚磷酸合成的复合盐阻燃剂

2 哌嗪磷酸盐类阻燃剂的应用

哌嗪磷酸盐受热分解可生成聚偏磷酸和 N_2 等不燃性气体,其中聚偏磷酸具有高效的脱水性,可促使聚合物脱水形成炭层,不燃性气体可使炭层膨胀发泡,最终形成的致密膨胀层能有效阻止热量和氧气从而产生阻燃作用^[31]。因此,哌嗪磷酸盐不仅是好的酸源,更是优秀的成炭剂,同时还兼有发泡剂的作用,阻燃效率高。此外,哌嗪环结构类似于苯环,具有突出的热稳定性,可用于聚乙烯(PE)^[31-32],PP^[13,33-35],EP^[11-12]及尼龙(PA)^[16,36-37]和弹性体^[38-40]等材料。

作为一种单组分膨胀型阻燃剂,哌嗪磷酸盐类阻燃剂单独使用时也具有较好的阻燃性能。唐海珊^[13]将合成的PPAP用于PP的阻燃,当PPAP质量分数由25%增加至30%时,材料的极限氧指数(LOI)由29.3%增加至32.0%,但仅能通过UL94 V-2等级(3.2 mm)。陈涛等^[32]研究了PPAP对高密度聚乙烯(PE-HD)阻燃性能的影响,发现随着PPAP添加量的增加,复合材料的LOI从17.0%增加到28.3%,700℃时的残炭率从0.05%增加到8.4%,PE-HD材料的阻燃性和热稳定性显著提高。S. Lee等^[33]将PPAP应用于PP泡沫材料也取得了较好的阻燃效果。PPAP单独应用于PA时也具有类似的作用,当PPAP质量分数由30%增加至40%,PA6的LOI由32.0%增加至42.0%,通过UL94 V-0等级^[36]。

哌嗪磷酸盐类阻燃剂与其它阻燃剂具有良好的相容性,通过与其它类型阻燃剂特别是氮系阻燃剂复配,其阻燃性能更加优异^[29]。PPAP或聚磷酸哌嗪与三聚氰胺聚磷酸盐(MPP)按照大致3:2的质量比复配具有较好的协同效应,无需另外添加成炭剂即可构筑完整的阻燃体系,在相同环境中比APP体系的阻燃效率更高。Hu Zhi等^[17]固定阻燃剂的质量分数为25%,单独使用PPAP或MPP时,LOI分别为27.0%和22.0%,而PPAP和MPP以3:2的质量比复

配使用时,LOI可达到32.0%,并通过UL94 V-0等级。陈建江^[23]将聚磷酸哌嗪与MPP按上述比例复配后,以质量分数25%的添加量加到PP中,70℃水煮7 d后,复合材料的垂直燃烧等级仍可通过UL94 V-0等级,而同等添加量的APP膨胀型阻燃剂体系经水煮后仅能通过UL94 V-1等级。除MPP外,目前研究较多的协效阻燃剂还有三聚氰胺氰尿酸盐(MCA)^[32,34]、季戊四醇^[35]、金属氧化物^[14,37]、二乙基次磷酸铝^[40]、次磷酸铝^[16]等,例如,将PPAP和次磷酸铝以4:1的质量比复配用于玻璃纤维增强PA6复合材料,当加入质量分数为18%时,复合材料的LOI可达32%,达到UL94 V-0级,且无滴落现象^[16]。

3 结语

哌嗪磷酸盐类阻燃剂具有良好的阻燃性能和成炭性能,而且具有低毒、低烟、稳定性高等特点,符合绿色化学要求,是极具市场潜力的新型无卤阻燃剂。但作为一种无机添加型阻燃剂,哌嗪磷酸盐与聚合物基体之间存在较大极性差异,而且哌嗪磷酸盐类粉体间存在较大的电荷作用,容易团聚,导致哌嗪磷酸盐在聚合物中的分散性不好。在现有基础上进行改性以改善哌嗪磷酸盐粉体的分散性、相容性,有待进一步研究。此外,利用哌嗪磷酸盐阻燃剂自身优势,通过与其它不同种类阻燃剂复配制备性能更加优异的阻燃体系值得期待,从而达到降低阻燃剂用量,提高材料阻燃性能、加工性能及物理性能等目的。

参考文献

- [1] Bar M, et al. *Fibers and Polymers*, 2015, 16(4):705-717.
- [2] 黄新冰,等. *塑料助剂*, 2017(3):10-13, 31.
Huang Xinbing, et al. *Plastics Additives*, 2017(3):10-13, 31.
- [3] Anh H Q, et al. *Environmental Geochemistry and Health*, 2017, 39:935-954.
- [4] Yadav I C, et al. *Environmental Pollution*, 2018, 33:642-654.
- [5] Dreyer A, et al. *Environmental Pollution*, 2019, 253:850-863.
- [6] 吕娇,等. *化工新型材料*, 2016(3):12-14.
Lyu Jiao, et al. *New Chemical Materials*, 2016(3):12-14.
- [7] 王迪,等. *塑料科技*, 2017, 45(12):107-112.
Wang Di, et al. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(12):107-112.
- [8] Rowton R. US3810850[P]. 1974-05-14.
- [9] Berte F, et al. US4599375[P]. 1986-07-08.
- [10] OKita H. US2012190779A1[P]. 2012-07-26.
- [11] 刘川. 两种含磷-氮阻燃剂的制备及阻燃环氧树脂研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学, 2017.
Liu Chuan. Preparation of two phosphorus-nitrogen containing flame retardants and research for flame retardant epoxy resins[D]. Harbin:Northeast Forestry University, 2017.
- [12] Xu Miaojun, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018,

- 36(5):655–664.
- [13] 唐海珊. 哌嗪类磷酸盐的合成及其在阻燃聚丙烯中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
- Tang Haishan. Synthesis of piperazine based phosphate and its application in flame retardant polypropylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [14] Chen Tao, et al. *Plastics, Rubber and Composites*, 2019, 48:149–159.
- [15] 陈涛, 等. CN102304100B[P]. 2014-12-24.
- Chen Tao, et al. CN102304100B[P]. 2014-12-24.
- [16] Xiao Xiong, et al. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125:175–185.
- [17] Hu Zhi, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, doi:10.1002/pat.4996.
- [18] 张秀芹. 广东化工, 2017, 44(15):86–87.
- Zhang Xiuqin. *Guangdong Chemical Industry*, 2017, 44(15):86–87.
- [19] 窦伟, 等. CN 106008397B[P]. 2018-08-24.
- Dou Wei, et al. CN106008397B[P], 2018-08-24.
- [20] 曾倩, 等. 工程塑料应用, 2020, 48(2):114–118.
- Zeng Qian, et al. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2):114–118.
- [21] 裘雪阳, 等. CN109400546A[P]. 2019-03-01.
- Qiu Xueyang, et al. CN109400546A[P], 2019-03-01.
- [22] Eisentraeger F, et al. US20090054564A1[P]. 2009-02-26.
- [23] 陈建江. 盐科学与化工, 2019, 48(6):13–16.
- Chen Jianjiang. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2019, 48(6):13–16.
- [24] Shao Zhubao, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10):7363–7370.
- [25] Liao Shifu, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(11):1339–1353.
- [26] 刘会阳, 等. 塑料科技, 2017, 45(9):37–40.
- Liu Huiyang, et al. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(9):37–40.
- [27] Tan Yi, et al. *Polymer Chemistry*, 2016, 7(17), 3003–3012.
- [28] 叶南彪, 等. CN105837855B[P]. 2018-09-28.
- Ye Nanbiao, et al. CN105837855B[P]. 2018-09-28.
- [29] 齐军. 新型磷氮无卤阻燃剂的合成及应用研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2016.
- Qi Jun. Study on the synthesis and application of novel phosphorous-nitrogen-containing halogen-free flame retardant[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2016.
- [30] 雷玉才, 等. 广东化工, 2019, 46(17):40–42.
- Lei Yucui, et al. *Guangdong Chemical Industry*, 2019, 46(17):40–42.
- [31] 杜玉莹. 焦磷酸哌嗪基膨胀型阻燃剂对聚烯烃的阻燃作用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- Du Yuying. Study on the flame retardant effect of piperazine pyrophosphate-based intumescent flame retardant in polyolefin[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2019.
- [32] 陈涛, 等. 工程塑料应用, 2019, 47(9):132–138.
- Chen Tao, et al. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9):132–138.
- [33] Lee S, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, doi:10.1002/app.48552.
- [34] 仇艳艳, 等. 现代塑料加工应用, 2020, 32(3):5–7.
- Qiu Yanyan, et al. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2020, 32(3):5–7.
- [35] 刘晨曦, 等. 塑料工业, 2019, 47(11):130–133.
- Liu Chenxi, et al. *China Plastics Industry*, 2019, 47(11):130–133.
- [36] 肖雄. 上海塑料, 2018, (4):15–21.
- Xiao Xiong. *Shanghai Plastics*, 2018, (4):15–21.
- [37] 许肖丽, 等. 上海塑料, 2020(1):13–17.
- Xu Xiaoli, et al. *Shanghai Plastics*, 2020(1):13–17.
- [38] Liu Lubin, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, doi:10.1002/pat.4852.
- [39] 苏俊业, 等. 塑料工业, 2019, 47(8):143–146.
- Su Junye, et al. *China Plastics Industry*, 2019, 47(8):143–146.
- [40] Zhu Pingbo, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137:352–360.