

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.02.022

一种磷-氮系阻燃剂的制备及其性能

曾倩, 庄严, 李金玉

(浙江旭森非卤消防阻燃剂有限公司, 浙江嘉兴 314100)

摘要: 采用一步法制备一种 P-N 系阻燃剂焦磷酸哌嗪 (PPAP)。以 H_3PO_4 和无水哌嗪为原材料, H_3PO_4 在高温条件下发生脱水反应, 生成焦磷酸, 与无水哌嗪反应制备焦磷酸哌嗪, 制备一种 P-N 系 PPAP, 合成工艺简单方便。利用傅立叶变换红外光谱表征合成产物结构。经证明, 合成产物是焦磷酸哌嗪。通过热重分析研究 PPAP 的热稳定性和成炭性能。结果表明, PPAP 的初始分解温度为 291.52℃, 质量保持率为 15.4%。将所制备的 PPAP 应用在玻纤 (GF) 增强 PP 中, PP/GF 复合材料的垂直燃烧达到 V-0 级, 极限氧指数增加到 28.45%, 阻燃性能得到明显提高。力学性能结果表明, 掺杂 PPAP 的 PP/GF 复合材料的拉伸强度、简支梁缺口冲击强度和弯曲强度较纯 PP/GF 复合材料下降, 弯曲弹性模量和断裂伸长率有所增加。

关键词: 焦磷酸哌嗪; 磷-氮协同阻燃剂; 无卤阻燃

中图分类号: TQ251.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)02-0114-05

Preparation and Properties of A Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant

Zeng Qian, Zhuang Yan, Li Jinyu

(Xusen Non-halogen Smoke Suppressing Fire Retardants Co. Ltd., Jiaxing 314100, China)

Abstract: Halogen free nitrogen-phosphorous flame retardants piperazine pyrophosphate (PPAP) were prepared by one-step method. H_3PO_4 and anhydrous piperazine were used as raw materials, H_3PO_4 dehydration reaction under high temperature conditions, pyrophosphoric acid was formed, and piperazine pyrophosphate was prepared by reacting pyrophosphoric acid with anhydrous piperazine to prepare a P-N-based PPAP. The synthesis process is simple and convenient. The structure of the synthesized product was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and it was confirmed that the synthesized product was piperazine pyrophosphate. The thermal stability and char forming properties of PPAP were studied by thermogravimetric analysis. The results show that the initial decomposition temperature of PPAP is 291.52℃ and the quatality retention is 15.4%. The prepared PPAP is applied to glass fiber reinforced PP. The vertical burning of PP / GF compoiste UL 94 reaches V-0 level, the LOI increases to 28.45%, and the flame retardant performance is significantly improved. The mechanical properties show that the tensile strength, notched impact and flexural strength of PP / GF dope with PPAP are lower than those of pure PP / GF, and the flexural modulus and elongation at break are increased.

Keywords: piperazine pyrophosphate; nitrogen-phosphorous flame retardants halogen; free flame retardants

近年来,有关火灾事故的报道数不胜数^[1],阻燃研究也因此具有非常现实的意义,成为亟待解决的问题^[2]。在宣扬绿色、环保、可持续发展的今天^[3],新型 P 系阻燃剂、N 系阻燃剂、P-N 协同阻燃体系、Si-P-N 协同阻燃剂以及 P-N-S 阻燃剂得到快速的发展,且具有良好的市场前景。

新型 P 系阻燃剂^[4]因其在凝聚相中能起到促

进成炭、产生膨胀或形成无机玻璃层,隔绝热量隔离可燃气体,达到保护聚合物基体的作用;在气相阻燃中能抑制自由基反应,阻止聚合物裂解产物与其它添加助剂之间的化学反应,从而达到阻燃的目的。P 系阻燃剂因其优良的阻燃性能而被应用在高分子材料中。

N 系阻燃剂^[5]在燃烧过程中,低烟雾,没有二

通讯作者: 曾倩,研发工程师,主要从事阻燃剂研发工作 E-mail: 13821599379@163.com

收稿日期: 2019-12-22

引用格式: 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.

恶英和卤化氢酸副产物产生,对环境友好,应用也很广泛。

随着阻燃研究的逐渐深入,人们发现 P-N 协同阻燃体系的阻燃效率更高。众所周知, P 和 N 元素是两种重要的阻燃元素,在凝聚相和气相中可以同时发挥作用^[6],协同阻燃。聚磷酸铵 (APP) 是一种同时含 P-N 元素的无机膨胀阻燃剂^[7]。其在凝聚相中促进聚合物成炭,减少可燃物生成,从而延缓聚合物燃烧^[8];在气相中能够稀释可燃性气体,降低浓度,延缓甚至是阻止燃烧。

除了上述阻燃剂外, Si-P-N 协同阻燃剂对聚合物的燃烧也起到了明显的作用,在膨胀阻燃体系中掺杂含 Si 化合物,聚合物燃烧过程中可发挥协同效应。Li Qiang 等^[9]合成了一种含 Si-P-N 的硅烷共聚物,在 PP 中添加 20% 硅烷共聚物, PP 的极限氧指数 (LOI) 从 17.4% 提高到 29.5%。这种膨胀的内部结构及紧密光滑的外部表面在燃烧过程中,能有效传质传热,提供优良的屏障层,赋予 PP 聚合物良好的阻燃性能。

P-N-S 阻燃剂也受到了研究者的广泛关注。S 元素被引入到 P-N 体系中,可以提高聚合物的阻燃性能。Chen Yezhong 等^[10]合成了一种含 P、N 和 S 的膨胀阻燃剂 (PNSFR),添加到热塑性聚氨酯 (PUR-T) 中,制备 PUR-T/PNSFR 复合材料。结果表明, PNSFR 添加量为 10% 时, LOI 达到 36%, UL 94 垂直燃烧等级达到 V-0 级。

笔者主要利用一种简单的方法合成一种 P-N 系阻燃剂,焦磷酸哌嗪 (PPAP) 纯度更高,且具有较好的热稳定性和成炭性能。将其应用在玻纤增强聚丙烯 (PP/GF) 中,添加量少,阻燃性能得到明显提高。

1 实验部分

1.1 原材料

H₃PO₄: 85%, 工业级, 河南永兴磷化有限公司;

无水哌嗪 (C₄H₁₀N₂): 浙江绍兴兴欣化工有限公司;

冰乙酸 (CH₃COOH): 工业级, 武汉卡诺斯化工科技有限公司;

PP/GF: 鞍山隆兴工程塑料有限公司。

1.2 仪器与设备

分析天平: FA2204B 型, 上海浦春计量仪器有限公司;

智能数显恒温油浴锅: HH-WO-5L 型, 上海一

凯仪器设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6050 型, 上海博讯实业有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 江苏美芝隆机械有限公司;

注塑机: MA2000 II / 700 型, 宁波市金星塑料机械有限公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA4000 型, 美国 PE 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet iS10 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

LOI 测试仪: HC-2 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

水平垂直燃烧测试仪: CFZ-2 型, 南京江宁分析仪器有限公司;

万能材料试验机: GMT5104 型, 深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 PPAP 的合成

向装有搅拌器、恒压滴液漏斗、回流冷凝管的三口烧瓶中加入 12.3 mL H₃PO₄, 加热到一定的温度, 反应一段时间。以冰乙酸为溶剂, 分批添加 8.614 g 无水哌嗪, 升温 110℃, 反应 3 h。经抽滤、真空干燥, 烘干后得白色固体 PPAP。PPAP 的制备过程如图 1 所示^[11]。其实验装置与过滤装置如图 2、图 3 所示。

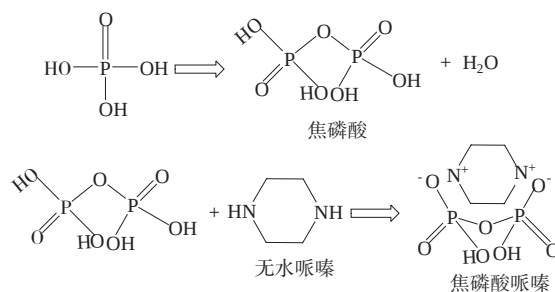


图 1 焦磷酸哌嗪合成原理图

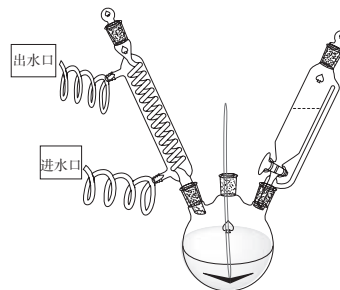


图 2 实验装置图

1.4 PPAP 在 PP/GF 中的阻燃应用

将所合成的 PPAP 与 PP/GF 共混, 通过双螺杆挤出机挤出造粒, 注塑机得到标准试样, 通过 LOI

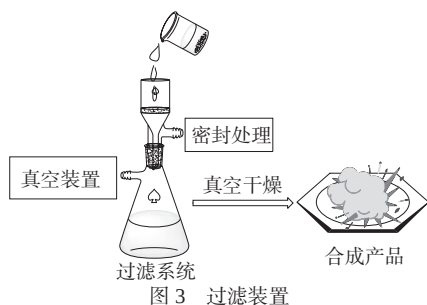


图3 过滤装置

仪、水平垂直燃烧 (UL94) 测试仪等来表征样条的阻燃性能。研究表明,在 PP/GF 中添加 24% 的合成阻燃剂 PPAP,阻燃效果明显提高。

1.5 性能测试与表征

(1) 结构表征。

FTIR 表征: 利用 KBr 压片法,扫描波数设定为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 120 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

(2) 耐热性能测试。

TG 测试: 氮气气氛,气流速率为 50 mL/min ,由室温升温至 900°C ,升温速率 10°C/min 。

(3) 阻燃性能测试。

水平垂直燃烧 (UL94) 性能按照 GB/T 2408-2008,用水平垂直燃烧测试仪测试,样品尺寸为 $(125 \pm 5) \text{ mm} \times (13.0 \pm 0.5) \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$; $(125 \pm 5) \text{ mm} \times (13.0 \pm 0.5) \text{ mm} \times 1.6 \text{ mm}$; $(125 \pm 5) \text{ mm} \times (13.0 \pm 0.5) \text{ mm} \times 3.2 \text{ mm}$ 。

LOI 按照 GB/T 2406.2-2009 测试,样品尺寸 $130 \text{ mm} \times (10 \pm 0.5) \text{ mm} \times (4 \pm 0.25) \text{ mm}$ 。

(4) 力学性能测试。

拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试,测试速率为 10 mm/min ;

弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试,弯曲速率为 2 mm/min ,尺寸为 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成产物结构表征

将所制备的 PPAP 白色固体进行 FTIR 分析,光谱图如图 4 所示。图中 2990.57 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰; 2867.77 cm^{-1} 和 2690.66 cm^{-1} 表示 C—N—H 中的 N—H 伸缩振动吸收峰; 1632.99 cm^{-1} 处为哌嗪环上 N—H 基团的弯曲振动吸收峰, 1137.48 cm^{-1} 表示 P=O 双键的伸缩振动吸收峰^[12], 1085.44 cm^{-1} 和 1454.86 cm^{-1} 处为哌嗪环上 C—N 基团的伸缩振动吸收峰^[13]。 893.81 cm^{-1}

和 973.41 cm^{-1} 处表示的是 P—O—P 键的伸缩振动吸收峰^[14]。因此,存在特殊官能团,证明合成产物即为 PPAP,同时也证明 PPAP 是一种含有 P—N 型的化合物。

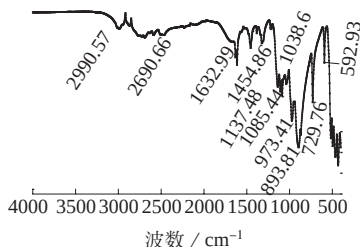


图4 PPAP 的 FTIR 谱图

2.2 合成产物 TG 分析

将所制备的 PPAP 白色固体进行 TG 分析, TG 曲线如图 5 所示, TG 数据见表 1。

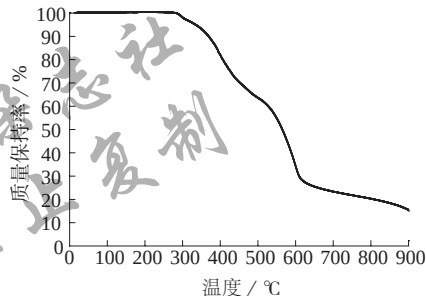


图5 PPAP 的 TG 分析

表1 PPAP 的 TG 分析数据¹⁾

样品	$T_{0.5\%}$	$T_{1\%}$	$T_{2\%}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	残炭率 / %
PPAP	286.3	291.5	298.7	331.6	367.9	15.4

注: 1) $T_{0.5\%}$, $T_{1\%}$, $T_{2\%}$, $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ 分别表示热失重 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10% 的热分解温度。

从 TG 曲线及表 1 可以看出, PPAP 的起始分解温度 ($T_{1\%}$) 为 291.5°C , 高于大多数高分子材料的加工温度, 表明 PPAP 可以作为阻燃剂, 可单独添加到大部分高分子材料中。随着温度的升高, PPAP 开始发生降解。PPAP 的热降解过程主要分为两个阶段, 两个阶段的温度范围是 $291 \sim 450^\circ\text{C}$ 和 $450 \sim 900^\circ\text{C}$ 。第一阶段从 291°C 质量开始发生降解, 这一过程主要是 PPAP 分子部分发生断链, 生成磷酸、偏磷酸^[13]或多聚磷酸^[15]等, 加速了酯化反应和成炭反应。随着温度的升高, 质量继续损失, 这可能是第一阶段中产生的磷酸、偏磷酸或多聚磷酸等进一步促使 PPAP 中的哌嗪结构降解成炭, 产生磷氧化物 ($\text{PON})_m$ ^[16]。最终阻燃剂在 900°C 的质量保持率是 15.4%, 表明合成产物 PPAP 具有良好的热稳定性和成炭性能。

PPAP 分解过程中表现出综合的阻燃作用, 在

凝聚相中炭化反应和酯化反应,气相中释放难燃性气体^[17],能够有效地抑制氧气传输和热量传递,延缓材料燃烧。在凝聚相阻燃和气相阻燃中产生协同作用,共同保护聚合物基体,赋予聚合物良好的阻燃效果。

2.3 PP/GF 阻燃性能表征

表2为PP/GF复合材料和PP/GF/PPAP复合材料的阻燃性能。由表2可知,在GF增强PP复合材料中添加24%的合成阻燃剂PPAP,制备1.6 mm的标准试样所测试的UL94即达到V-1级,无熔融滴落;3.2 mm试样达到V-0级,无熔融滴落。PP/GF复合材料和PP/GF/PPAP复合材料的LOI如表2所示。纯PP/GF复合材料的LOI是17.65%^[18],掺杂PPAP的PP/GF复合材料的LOI是28.45%,提高了61.2%,阻燃效果明显提升。这可能是因为,在凝聚相中,PPAP在较低的温度下能优先于聚合物开始分解,生成偏磷酸或多聚磷酸等酸性物质,这些物质具有很强的脱水性,吸收热量并促进成炭,隔热隔氧;在气相中,PPAP中的环状结构分解,释放出 N_xO_y 等不燃性气体,稀释氧气的浓度,带走部分热量,达到阻止燃烧的目的。

表2 纯PP/GF复合材料和PP/GF/PPAP复合材料的阻燃性能

项目	PP/GF	PP/GF/PPAP
UL94(0.8 mm)	无	无
UL94(1.6 mm)	无	V-1
UL94(3.2 mm)	无	V-0
LOI/%	17.65	28.45

2.4 阻燃剂PPAP对PP/GF力学性能的影响

将所制备的试样进行力学性能测试,PP/GF与掺杂PPAP的PP/GF/PPAP在万能试验机、简支梁冲击试验机中分别进行拉伸、弯曲测试和缺口冲击测试,所得数据见表3。

由表3可知,PP/GF/PPAP复合材料的拉伸强度、简支梁缺口冲击强度、弯曲强度均较PP/GF复合材料低,而断裂伸长率与弯曲弹性模量稍有增加。这可能是因为,在PP/GF复合材料中加入PPAP,PPAP与聚合物基体之间的相容性较差,存在分散不均等问题。当添加量较大时,出现“团聚”现象,导致在标准试样内部形成“缺陷”,在外力作用下,“缺陷”处更容易发生脆断,最终致使拉伸强度、简支梁缺口冲击强度和弯曲强度略有下降。同时,PPAP的添加,能起到减小聚合物基体形变提高弯曲弹性模量的作用,因此,弯曲弹性模量和断裂伸长率稍有提高^[19]。

表3 PP/GF和PP/GF/PPAP的力学性能

项目	试样	
	PP/GF	PP/GF/PPAP
拉伸强度/MPa	79.44	36.39
断裂伸长率/%	2.47	3.77
简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	15.31	9.34
弯曲强度/MPa	98.22	84.37
弯曲弹性模量/MPa	4971	5194

3 结论

成功合成了一种P-N系阻燃剂PPAP,其具有良好的耐热性能和成炭性能。利用FTIR光谱表征合成产物结构,根据其特殊官能团的存在,证明合成产物为PPAP;使用TG分析,PPAP的初始分解温度为291.52℃,在900℃下其质量保持率为15.4%,证明了其优良的热稳定性和成炭性能。将其添加到玻纤增强PP中,添加量为24%时,3.2 mm的试样的UL 94能达到V-0级,LOI提高到28.45%,阻燃性能明显提高。根据力学性能测试结果可知,掺杂PPAP的PP/GF复合材料的拉伸强度、简支梁缺口冲击和弯曲强度较纯PP/GF下降,弯曲弹性模量和断裂伸长率有所增加。

参考文献

- [1] 曾倩,任元林. 纤维织物阻燃研究进展[J]. 纺织科学与工程学报, 2018,35(1):159-163.
Zeng Qian, Ren Yuanlin. Advances in research on flame retardancy of fiber / fabrics[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018,35(1):159-163.
- [2] 任元林,张悦,曾倩,等. 织物阻燃涂层新工艺的研究进展[J]. 纺织学报,2017,38(9):168-173.
Ren Yuanlin, Zhang Yue, Zeng Qian, et al. Development of new flame retardant coating technology for fabric[J]. Textile Journals, 2017,38(9):168-173.
- [3] 田甜,任元林. 绿色纺织品的阻燃整理研究进展[J]. 纺织科学与工程学报,2018,35(4):137-141.
Tian Tian, Ren Yuanlin. Advances in flame retardant finishing of green textiles[J]. Journal of Textile Science and Engineering, 2018, 35(4):137-141.
- [4] Bernhard S. Phosphorus-based flame retardancy mechanisms—old hat or a starting point for future development[J]. Materials, 2010, 3(10):4 710-4 745.
- [5] Ren Yuanlin, Cheng Bowen, Xu Lin, et al. Fire-retardant copolymer of acrylonitrile with O, O-diethyl-O-allyl thiophosphate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(3):1 489-1 494.
- [6] Ren Yuanlin, Zhang Yue, Gu Yetong, et al. Flame retardant polyacrylonitrile fabrics prepared by organic-inorganic hybrid silica coating via sol-gel technique[J]. Progress in Organic Coatings,

- 2017,112(7):225–233.
- [7] Czégény Z, Blazsó M. Effect of phosphorous flame retardants on the thermal decomposition of vinyl polymers and copolymers[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81(2):218–224.
- [8] Zhang J, Horrocks A R, Hall M E. The flammability of polyacrylonitrile and its copolymers IV: The flame retardant mechanism of ammonium polyphosphate[J]. *Fire & Materials*, 2010, 18(5):307–312.
- [9] Li Qiang, Zhong Hanfang, Wei Ping, et al. Thermal degradation behaviors of polypropylene with novel silicon-containing intumescent flame retardant[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 98(6):2 487–2 492.
- [10] Chen Yezhong, Peng Huaqiao, Li Jiehua, et al. A novel flame retardant containing phosphorus, nitrogen, and sulfur[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014, 115(2):1 639–1 649.
- [11] 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 phosphate and its application in flame retardant polypropylene[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [12] Xiao Xiong, Hu Shuang, Zhai Jinguo, et al. Thermal properties and combustion behaviors of flame-retarded glass fiber-reinforced polyamide 6 with piperazine pyrophosphate and aluminum hypophosphite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 125(1):175–185.
- [13] 陈涛, 肖雄, 汪继奎, 等. 新型阻燃剂 PAPP 的合成及其在热塑性弹性体中的应用[J]. *塑料科技*, 2018(8). DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2018.08.021.
- Chen Tao, Xiao Xiong, Wang Jikui, et al. Synthesis of new flame retardant PAPP and its application in thermoplastic elastomer[J]. *Plastic Science and Technology*, 2018(8). DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2018.08.021
- [14] 刘川, 许苗军. 焦磷酸哌嗪 / 三聚氰胺阻燃环氧树脂的应用研究[J]. *塑料科技*, 2017, 45(4):113–117.
- Liu Chuan, Xu Miaojun. Application of piperazine pyrophosphate / melamine in the flame retardant epoxy resin[J]. *Plastic Science and Technology*, 2017, 45(4):113–117.
- [15] Xiao Xiong, Zhai Jinguo, Chen Tao, et al. Flame retardant properties of polyamide 6 with piperazine pyrophosphate[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2017, 46(5):193–199.
- [16] Zhao Bin, Chen Li, Long Jiawei, et al. Aluminum hypophosphite versus alkyl-substituted phosphinate in polyamide 6: flame retardance, thermal degradation, and pyrolysis behavior[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(8):2 875–2 886.
- [17] Chen Yinghong, Wang Qi. Preparation, properties and characterizations of halogen-free nitrogen–phosphorous flame-retarded glass fiber reinforced polyamide 6 composite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(9):2 003–2 013.
- [18] Luo Xing, He Min, Guo Jianbing, et al. Flame retardancy and mechanical properties of brominated flame retardant for long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 750–752:85–89.
- [19] 刘莉莉, 马小丰, 李建华. 高灼热丝阻燃玻纤增强聚丙烯的研究[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(1):26–30.
- Liu Lili, Ma Xiaofeng, Li Jianhua. High heat wire flame retardant glass fiber reinforced polypropylene research[J]. *Engineering Plastics Applications*, 2019, 47(1):26–30.