磷酸胍阻燃剂的合成及应用

梅连平，李云东，龙德晓，刘晨曦，陆忠海，杨晓龙，李永翔

（云南云天化股份有限公司 研发中心，云南 昆明 650600）

［摘 要］磷酸胍盐对纸张具有良好的阻燃效果，我国磷酸胍产品下游需求主要集中于纸张阻燃方面。以聚磷酸、碳酸胍为原料制备磷酸胍阻燃剂，探究了合成工艺的选择，反应合成设备型式，聚磷酸分解时间、温度，反应搅拌电机频率等，并与磷酸二氢铵开展了阻燃及耐热性实验对比。合成的磷酸胍阻燃剂在纸张阻燃应用效果达到GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》的要求，当阻燃性能与磷酸二氢铵阻燃性能相当时，磷酸胍添加量只有磷酸二氢铵的1/2，相同的温度下磷酸胍耐热性明显优于磷酸二氢铵。

［关键词］阻燃剂；磷酸胍；纸张；磷酸二氢铵

［中图分类号］TQ314.248 ［文献标志码］A ［文章编号］ 2097-4566（2025）01-0026-05

Synthesis and application of guanidine phosphate flame retardant

MEI Lianping, LI Yundong, LONG Dexiao, LIU Chenxi, LU Zhonghai, YANG Xiaolong, LI Yongxiang

(*R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*)

Abstract: Guanidine phosphate has a good flame retardant effect on paper, and the downstream demand for guanidine phosphate products in China mainly focuses on paper. The guanidine phosphate flame retardant is prepared with polyphosphate and guanidine carbonate as raw materials. The selection of synthesis process, the form of reaction synthesis equipment, the decomposition time and temperature of polyphosphate, reaction stirring speed, etc. are explored, and the product is compared with ammonium dihydrogen phosphate in flame retardant and heat resistance tests. The synthesized guanidine phosphate flame retardant meets the requirements of GB/T 14656—2009 "Test method for burning behavior of flame-retardant paper and board" in paper flame retardant applications. When the flame retardant performance is equivalent to that of ammonium dihydrogen phosphate, the amount of guanidine phosphate added is only half of ammonium dihydrogen phosphate. At the same temperature, guanidine phosphate has significantly better heat resistance than ammonium dihydrogen phosphate.

Key words: flame retardant; guanidine phosphate; paper; ammonium dihydrogen phosphate

0 引言

阻燃剂有添加型和反应型之分，又有无机阻燃剂和有机阻燃剂之分。无机阻燃剂有无机磷系、聚磷酸铵、镁系、硼系、锡系、硅系、铝系等；有机阻燃剂有卤-磷系、有机磷酸酯、溴系、氯系、锑系等。目前世界阻燃剂年需求量约80万t，但还处于产品结构调整阶段，要逐步淘汰燃烧时放出有害气体的含卤阻燃剂，磷氮系膨胀型阻燃剂和氮基阻燃剂将进一步发展。

膨胀型阻燃剂（IFR）是一种以氮、磷为主要组成的复合阻燃剂，它不含卤素，也不采用氧化锑作为协效剂，其体系自身具有协同作用，广泛应用于塑料、橡胶、纺织品、涂料、纸张、电子产品等多种材料中，以提高这些材料的防火性能。该类型阻燃剂主要通过化学和物理机制发挥作用，以减少材料在火灾中的可燃性和火焰传播速度，使得它们成为环保阻燃解决方案中的优选。由于磷系阻燃剂在环保、安全和高效方面的综合优势，它们被视为阻燃剂领域的重要发展方向。随着对材料环保要求不断提高，尤其是对于低烟、无卤和低毒性的需求增加，磷系阻燃剂的应用范围和市场需求持续扩大，具有很好的发展前景。

纸张阻燃剂是一种能够使纸张材料在遇到火源时不易引燃、燃烧不易扩散的化学品。由于纸张是日常生活和工作中应用较为广泛的一种材料，因此

［收稿日期］2024-04-11； ［修回日期］2024-12-09

［作者简介］梅连平(1986-)，女，湖北武汉人，高级工程师，主要从事阻燃剂研究。

对其进行防火处理极为重要。国内外对木材及纸制品进行阻燃处理在很早就开始了。用于纸张阻燃的无机阻燃剂有硫酸铵、磷酸二氢铵、硼酸、硼砂、磷酸铵和硫酸铝等，有机阻燃剂有磷酸酯、磷酸胺类、硼酸酯和卤代磷酸酯等。

磷酸胍，不含卤素，无色，无味，无毒，是一种环保型阻燃剂。由于其分子结构中含有胺基、亚胺基，以及磷、氮两大阻燃元素，磷氮协同增效作用明显，阻燃性能优异。磷酸胍广泛应用作木材、纺织品、纤维、纸张等的阻燃剂[1]，能极大提高被阻燃物的极限氧指数，且阻燃性能持久，对被阻燃材料的物性性能影响小，装饰性好[2-3]。磷酸胍对纸张具有良好的阻燃效果，国外有许多专利文献报道[4-7]，据卓创咨询统计，我国磷酸胍产品下游需求主要集中于纸张方面。2023年该领域的磷酸胍应用占比达67%。

目前国内磷酸胍合成主要是以磷酸、碳酸胍为原料在水体系中进行，由于磷酸胍的溶解度大，产率低，需要进一步浓缩回收，导致生产时间长、能耗高，亟须找到一种回收率高的合成方法。本研究以聚磷酸、碳酸胍为原料，不采用分散剂，直接在捏合机中一步合成磷酸胍，相比传统合成方法大大提高了回收率，节约了生产成本。将合成的磷酸胍用于纸张阻燃，满足GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》的要求。

1　合成工艺的选择

磷酸胍是纸质材料的优良阻燃剂，其中同时存在了酸源和气源，是一种水溶性的、能自身发泡膨胀的阻燃剂，它用于膨胀型阻燃剂配方中，可同时充当酸源和气源，起到双重作用[8]。关于磷酸胍的合成，早在1938年杉野喜一郎曾用磷酸氢二铵和双氰胺在180 ℃下反应制得磷酸二胍，但产率低，双氰胺的转化率最高只能达到50%[9]。后来，日本碳化钙工业有限公司研究了用盐酸胍或硝酸胍为原料，以甲醇为分散液，用氢氧化钠的甲醇溶液游离出胍，再与磷酸反应来制磷酸胍。但甲醇有毒不利于操作，且以盐酸胍为原料会引入氯离子，反应还会产生大量副产物。现在磷酸胍合成主要方法是将碳酸胍直接与$w(H_3PO_4)$ 85%磷酸在水溶液中反应，生成磷酸胍。该合成过程在传统反应釜中以水为分散液开展，产品磷酸胍在20～30 ℃时溶解度高达到200～300 g/L，产品收率低，如果需要提高合成收率，还需要蒸发结晶、烘干等步骤，需要多台设备，且分散液循环多次使用使得金属离子富集，分散液后处理困难。为解决这一难题，将聚磷酸分解为无水磷酸，在无分散剂的条件下与碳酸胍反应直接合成磷酸胍，大大提高了合成产率，同时操作简单、能耗低，不用考虑分散液的后处理，有利于产业化实施。

2　反应合成设备选择

磷酸胍溶解度大，一般采用浸泡的方式用于纺织品、木材、纸张等的阻燃处理。溶解度大导致在传统反应釜中以水作为分散剂合成时收率低等问题，需要进一步结晶蒸发，程序复杂，能耗高，耗时长。为了提高合成产率，采用翻缸出料真空捏合机及传统反应釜分别开展了磷酸胍合成实验，实验结果见表1。

表1　不同合成设备反应比较

Table 1　Comparison of reactions between different synthesis equipment

合成批次	设备	产品是否合格	合成收率/%	反应时间/h
20230701	传统100 L反应釜	合格	60	8
20230810	100 L翻缸出料真空捏合机	合格	98	6

由表1可知，虽然采用两种设备都能够合成出合格的磷酸胍产品，但是采用传统缸式反应釜合成收率只有60%，合成时间8 h，且需要多台设备联合工作。采用捏合机作为反应器，合成收率达到98%，合成时间为6 h，一台设备即可完成全部反应并固态出料。综合考虑，建议采用捏合机作为合成反应设备。

3　实验部分

3.1　实验试剂

实验所用主要化学试剂为聚磷酸和碳酸胍，详细信息见表2。

表2　主要化学试剂

Table 2　The main drug reagent

试剂名称	级别	生产厂家
聚磷酸	工业级①	云南晋宁黄磷有限公司
碳酸胍	工业级	国药集团化学试剂有限公司

注：①$w(H_3PO_4)$为116%。

3.2　实验仪器

实验所用主要设备有翻缸出料真空捏合机、蠕动泵、螺旋进料装置、台秤、泡沫水平垂直燃烧测试一体机、智能临界氧指数分析仪、微机控制电子万能试验机，具体的型号和生产厂家信息如表3所示。

表 3 主要实验设备

Table 3 The main experimental devices

仪器名称	型号	生产厂家
翻缸出料真空捏合机	NHZ-100L	佛山市南海金旭泰机械设备有限公司
蠕动泵	BT100-2J	保定兰格恒流泵有限公司
螺旋进料装置		烟台科立化工设备有限公司
台秤	A11B-2	凯丰电子秤有限公司
泡沫水平垂直燃烧测试一体机	TTech-GBT8333-T	泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司
智能临界氧指数分析仪	TTech-GBT2406-1	泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司
微机控制电子万能试验机	CMT-30	山东联工检测设备有限公司

3.3 实验原理

以聚磷酸、碳酸胍为原料反应合成磷酸胍，第一步，将聚磷酸与水在一定的温度下反应生成无水磷酸；第二步，无水磷酸直接与碳酸胍在捏合机中混合反应合成磷酸胍。

第一步反应方程式：

$$H_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n-1)H_2O \xlongequal{} nH_3PO_4。 \quad (1)$$

第二步反应方程式：

$$C_2H_{10}N_6\cdot H_2CO_3 + H_3PO_4 \xlongequal{} C_2H_{10}N_6\cdot H_3PO_4 + H_2O + CO_2\uparrow。(2)$$

3.4 实验步骤

称取一定量的聚磷酸放入捏合机中，待聚磷酸温度上升到 80 ℃时，加入一定量的水到捏合机中，搅拌反应 2 h 左右，随后升温至 100 ℃，将捏合机搅拌电机频率调为 50 Hz；称取一定量的碳酸胍通过螺旋进料机缓慢加入捏合机，观察反应过程，适当调节进料速度，搅拌反应 2 h，温度升高至 120 ℃，继续搅拌蒸发脱水 2 h，直到产品干燥为白色粉末，得磷酸胍产品，翻缸出料。

4 结果与讨论

4.1 聚磷酸分解时间的选择

聚磷酸与水在一定的温度下可反应生成磷酸，反应时间的长短直接影响了聚磷酸的分解产物。取一定量的聚磷酸与水在 80 ℃下经过不同时间反应后取样，采用离子色谱测定磷酸根含量，计算磷酸根的产率，结果如表 4 所示。

表 4 不同分解时间下磷酸根产率

Table 4 Phosphate yield under different decomposition times

序号	分解时间/min	磷酸根产率/%
1	10	5.84
2	30	51.29
3	60	87.38
4	90	96.97
5	120	100.00
6	150	100.00

由表 4 可知，在 80 ℃下，当反应时间≥2 h 时，聚磷酸将完全分解为磷酸。当反应时间不足 2 h 时，聚磷酸未完全分解为磷酸，通过离子色谱出峰保留时间定性，在时间不足 2 h 的情况下，聚磷酸分解为磷酸、焦磷酸、三聚磷酸等混合物体系。

4.2 聚磷酸分解温度的选择

分别开展了不同温度梯度下聚磷酸的分解实验，并通过离子色谱测定分解产物中磷酸根含量。实验发现随着温度升高，聚磷酸流动性更好，分解速率也逐渐加快，但聚磷酸分解本就是放热反应，后期体系加入碳酸胍反应会继续放热，并产生大量气体。在聚磷酸能够快速分解的前提下，为保证整个体系温度可控，实验选择在 80 ℃下进行聚磷酸分解反应。

4.3 聚磷酸分解加水量的选择

本实验合成原理为聚磷酸分解为磷酸，磷酸再与碳酸胍反应合成磷酸胍。由于希望在捏合机中实现剪切、破碎及蒸发后一次性出固体粉料，而磷酸与碳酸胍反应本身就会生成水，所以需要在第一步分解反应中尽可能添加少量的水，同时又需要满足使聚磷酸完全分解为磷酸的用水需求。本实验添加水的范围为：分解后的磷酸 $w(H_3PO_4)$ 为 90% ~ 98%。

4.4 捏合机搅拌电机频率的选择

合成反应第二步反应前期非常迅速，需要较快的搅拌转速，本实验搅拌电机频率选择为 40 Hz；随着反应的进行，反应速度降低，但为了能够充分搅拌不至于让生成的磷酸胍包裹住还未反应的碳酸胍，需要更大的搅拌转速，此时设定搅拌电机频率为 50 Hz；当反应完成，在蒸发干燥阶段，整个体系为湿软固体、阻力更大，此时搅拌电机频率设定为 20 Hz；后期剪切破碎阶段，为保护搅拌电机不损坏，搅拌电机频率设定为 10 Hz，选择顺时针、逆时针交替搅拌。

4.5 *磷酸胍在纸张中的阻燃应用*

将合成的磷酸胍与蒸馏水分别按照质量比5∶100、6∶100、8∶100、10∶100配制成磷酸胍水溶液，将pH调整至8.0左右；用配制好的磷酸胍水溶液浸泡普通纸张10 min，取出，干燥1 h后开展燃烧实验。纸张燃烧状态如图1所示，实验结果如表5所示。

由图1、表5可知，当m(磷酸胍)∶m(水) ≤6∶100时，平均炭化长度、平均续燃时间、平均灼燃时间均未达到GB/T 14656—2009的要求；当m(磷酸胍)∶m(水) = 8∶100时，平均炭化长度、平均续燃时间、平均灼热时间可到GB/T 14656—2009的要求，极限氧指数为36.5%，达到难燃要求；当m(磷酸胍)∶m(水) = 10∶100时，平均炭化长度、平均续燃时间、平均灼热时间可到GB/T 14656—2009的要求，极限氧指数高于40%，达到不燃要求。

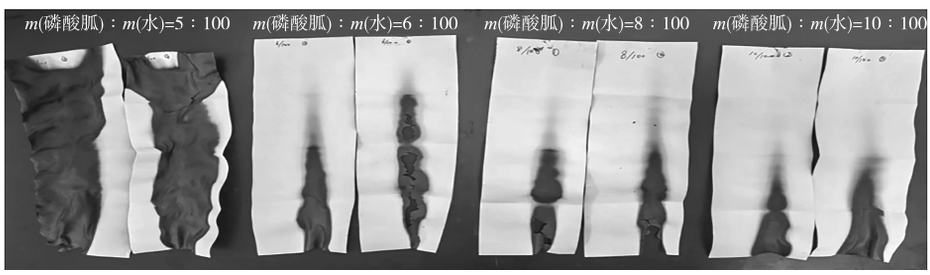

图1　不同浓度磷酸胍水溶液浸泡纸张的燃烧状态

Fig. 1　Burning state of paper soaked in different concentrations of guanidine phosphate solution

表5　不同浓度磷酸胍水溶液浸泡纸张的阻燃实验结果

Table 5　Flame retardant test results of different concentrations of guanidine phosphate solution application effects on paper

磷酸胍水溶液 m(磷酸胍)∶m(水)	极限氧指数/%	平均炭化长度/mm	平均续燃时间/s	平均灼燃时间/s	是否达到GB/T 14656—2009要求
5∶100	31.5	>210	11.1	燃尽	否
6∶100	32.5	120～150	6.5	燃尽	否
8∶100	36.5	105～110	离火无火焰	无灼燃	是
10∶100	42.0	80～88	离火无火焰	无灼燃	是

注：GB/T 14656—2009《阻燃纸和纸板燃烧性能试验方法》要求平均炭化长度≤115 mm，平均续燃时间≤5 s，平均灼燃时间≤60 s。

4.6 *磷酸胍与磷酸二氢铵（MAP）在纸张中的阻燃效果对比*

国内外对木材及纸张的阻燃处理研究主要采用MAP、聚磷酸铵、硼酸、硼砂等无机阻燃剂。MAP是纸张阻燃常用阻燃剂。采用合成的磷酸胍与其他协效剂复配后获得复配磷酸胍阻燃剂，与MAP分别溶于水，在同样条件下浸泡纸张后开展阻燃对比实验，实验结果见表6。

从表6看出，m(磷酸胍复配阻燃剂)∶m(水) = 9∶100时，纸张炭化长度为81 mm左右，无续燃及灼燃现象，极限氧指数达到42%，完全满足GB/T 14656—2009要求；添加MAP阻燃剂后，纸张极限氧指数均较高，其中m(MAP)∶m(水) = 10∶100时，未达到GB/T 14656—2009要求，m(MAP)∶m(水) = 20∶100时其阻燃性能与复配磷酸胍阻燃性能相当。由此可知，磷酸胍体系阻燃剂用于纸张

表6　复配磷酸胍阻燃剂与MAP阻燃剂用于纸张阻燃的效果对比

Table 6　Comparison of effects of guanidine phosphate complex flame retardant and MAP flame retardant on paper flame retardant

阻燃剂配方	极限氧指数/%	平均炭化长度/mm	平均续燃时间/s	平均灼燃时间/s	是否达到GB/T 14656—2009要求
m(复配磷酸胍阻燃剂)∶m(水)为9∶100	42	81.5	0	0	是
m(MAP)∶m(水)为10∶100	40	104～115	0	0	否
m(MAP)∶m(水)为15∶100	42	103～107	0	0	是
m(MAP)∶m(水)为20∶100	46	75～91	0	0	是

阻燃要优于 MAP 体系，且达到同样的阻燃效果时，磷酸胍的添加量只有 MAP 的 1/2。

4.7 磷酸胍与 MAP 在纸张中的耐热性能对比

采用合成的磷酸胍与其他协效剂复配后获得复配磷酸胍阻燃剂，按 m(复配磷酸胍)∶m(水) = 9∶100 配制成水溶液；将市售 MAP 与蒸馏水按照质量比 20∶100 配制成水溶液。分别选用纸张在 2 种溶液中浸渍 10 min，浸渍后的纸张分别在 105、155、205 ℃干燥 1 h，冷却至室温，进行对比，结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出，在 105、155 ℃下干燥后，添加了复配磷酸胍阻燃剂的纸张没有明显变黄现象，而添加了 MAP 阻燃剂的纸张均有不同程度变黄，当干燥温度为 205 ℃时，添加了磷酸胍复配阻燃剂的纸张变黄，而添加了 MAP 阻燃剂的纸张完全变黑。从以上实验结果可以看出，在用于纸张阻燃耐热性方面，磷酸胍复配阻燃剂明显优于 MAP 阻燃剂。

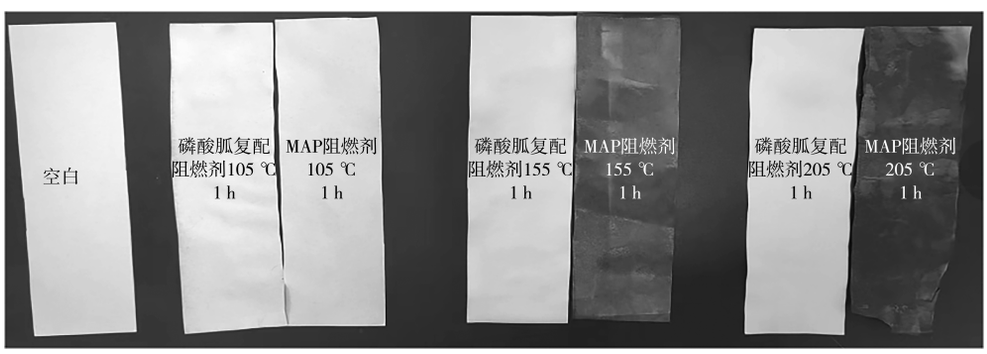

图 2 不同温度下干燥后纸张状态对比

Fig. 2 Comparison of paper states dried at different temperatures

5 结论

（1）以聚磷酸、碳酸胍为原料可在捏合机内在一定的温度和时间内制备磷酸胍阻燃剂，产品纯度大于 98%。

（2）将合成的磷酸胍用于纸张阻燃，当 m(磷酸胍)∶m(水) ≥8∶100 时，纸张的平均炭化长度、平均续燃时间、平均灼燃时间均可满足 GB/T 14656—2009 的要求。

（3）当磷酸胍经过复配后，纸张阻燃效果优于 MAP 体系，耐热性能实验中，添加磷酸胍的纸张没有明显变黄现象，而添加了 MAP 的纸张在高温下明显变黄。磷酸胍阻燃、耐热性好，具有广阔的市场应用和开发前景。

[参考文献]

[1] 颜瑞，周迎梅，王田田，等.胍基化合物的分类及制备方法[J].生物化工，2019，5(2)：154–156.
YAN R，ZHOU Y M，WANG T T，et al. Classification and Preparation of Guanidine[J]. Biochemical Industry，2019，5(2)：154–156.

[2] 王海军，陈立新，缪桦.氮系阻燃剂的研究及应用概况[J].热固性树脂，2005，20(4)：36–41.
WANG H J，CHEN L X，MIAO H. The study on Nitrogen–containing flame retardants and its application in plastics[J]. Thermosetting Resin，2005，20(4)：36–41.

[3] 欧育湘，李建军.阻燃剂——性能、制造及应用[M].北京：化学工业出版社，2006.
OU Y X，LI J J. Flame retardants – properties，manufacture and application[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2006.

[4] 杨国超，丛佳玉，刘婧，等.阻燃处理瓦楞纸板的性能及表征[J].包装工程，2018，39(17)：37–45.
YANG G C，CONG J Y，LIU J，et al. Properties and Characterization of Corrugated Paperboard by Flame-retardant Treatment[J]. Packaging Engineering，2018，39(17)：37–45.

[5] 周永信.磷–氮系膨胀型纸质材料阻燃剂的研制及应用[D].南宁：广西大学，2007.
ZHOU Y X. Development and Application of Phosphorus Nitrogen based Expanded Flame Retardant for Paper Materials [D]. Nanning：Guangxi University，2007.

[6] 王永强.阻燃材料及应用技术[M].北京：化学工业出版社，2003.
WANG Y Q. Flame retardant materials and application technology[M]. Beijing：Chemical Industry Press，2003.

[7] 欧育森.实用阻燃技术[M].北京：化学工业出版社，2002.
OU Y S. Practical flame retardant technology [M]. Beijing：Chemical Industry Press，2002.

[8] 骆介禹.木材阻燃的概况[J].林产工业，2000，27(2)：7–9.
LUO J Y. A General Discussion on Flame Retardant Treatment of Wood[J]. China Forest Products Industry，2000，27(2)：7–9.

[9] 郭成.磷酸二胍处理落叶松的研究[D].哈尔滨：东北林业大学，1999.
GUO C. Study on the treatment of larch with diguanidine phosphate[D]. Harbin：Northeast Forestry University，1999.