◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

焦磷酸哌嗪合成工艺研究

李永翔，支天赋，李云东，马　航，万邦隆，孙　智，杨锁辉，刘晨曦

（云南云天化股份有限公司 研究院，云南 昆明　650228）

［摘　要］焦磷酸哌嗪作为一种新型单分子膨胀型阻燃剂，被广泛应用于多种高分子材料的阻燃改性。以不同磷酸与哌嗪为原料、水为分散剂，采用两步法合成焦磷酸哌嗪（PAPP）。系统考察反应工艺对产物合成的影响，并通过红外光谱与热重分析对PAPP的结构及热稳定性进行表征。结果表明，PAPP最优合成工艺为：二磷酸哌嗪反应温度85 ℃、时间2 h；PAPP热缩合温度230 ℃、时间2 h，反应设备为箱式气氛炉。该工艺下以$w(H_3PO_4)$ 85%热法磷酸制备的PAPP，w(磷）为23.23%，w(氮）为10.97%，pH为3.04，100 mL水中溶解度为1.40 g，质量损失1%时的温度为297.2 ℃。不同磷酸原料制得的PAPP指标相近，热法磷酸为原料制备的PAPP产品的白度及热稳定性优于湿法磷酸为原料，且产物的红外特征峰基本一致。

［关键词］焦磷酸哌嗪；磷酸；阻燃剂；合成；工艺研究

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）08-0058-05

Study on synthesis process of piperazine pyrophosphate

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

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

Abstract: Piperazine pyrophosphate, as a new type of single-molecule expansive flame retardant, is widely used in the flame retardant modification of various polymer materials. Piperazine pyrophosphate (PAPP) is synthesized using various phosphoric acids and piperazine as materials, with water as the dispersing agent, via a two-step method. The influence of reaction conditions on the synthesis process is systematically investigated, and the structure and thermal stability of PAPP are characterized using infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. The results indicate that the optimal synthesis conditions for PAPP are as follows: The reaction temperature for piperazine diphosphate is 85 ℃ for 2 hours; The thermal condensation temperature for PAPP is 230 ℃ for 2 hours in a box-type atmosphere furnace. Under these conditions, PAPP synthesized with 85% thermally treated phosphoric acid has a phosphorus content of 23.23%, a nitrogen content of 10.97%, pH of 3.04, a solubility of 1.40 in 100 mL H_2O, and a 1% thermal weight loss temperature of 297.2 ℃. The properties of PAPP produced from different phosphoric acid raw materials are similar. However, PAPP derived from thermally processed phosphoric acid exhibits superior thermal stability and whiteness compared to that derived from wet-process phosphoric acid, while the characteristic infrared peaks of the products are essentially consistent.

Key words: piperazine pyrophosphate; phosphoric acid; flame retardants; synthesis; process research

0　引言

焦磷酸哌嗪（PAPP）是一种新型单分子膨胀型阻燃剂，磷酸作为酸源，哌嗪作为碳源和气源，集三源于一体[1-2]。这种独特的三源一体结构，赋予了PAPP阻燃效率高、热分解温度高、无卤低烟等突出优势，目前已被广泛应用于聚丙烯（PP）、玻璃纤维增强聚丙烯（PP/GF）、热塑性弹性体（TPE）、尼龙6（PA6）、环氧树脂（EP）等多种高分子材料的阻燃改性[3-7]。目前国内PAPP产业化的制备方法有二磷酸哌嗪高温脱水法、低温焦磷酸法和五氧化二磷酸解法[8-12]。二磷酸哌嗪高温脱水法具备工艺简单、无需加入催化剂、易扩大产能等优点，市场上绝大多数PAPP均采用此方法制备。

工业磷酸的主流生产工艺分为湿法净化工艺

收稿日期：2026-06-10

作者简介：李永翔（1997—　），男，山东鄄城人，工程师，研究方向为磷系阻燃剂的开发与应用。

通信作者：刘晨曦（1982—　），男，云南广南人，高级工程师，主要研究方向为磷系阻燃剂的开发与应用。

与热法工艺两大路线。湿法净化工艺以农用级湿法粗磷酸为原料，通过化学沉淀、溶剂萃取、溶剂沉淀等多步精制工序，制备得到符合对应质量标准的磷酸产品。热法路线以工业黄磷为原料，经燃烧-氧化、水合-吸收后制得磷酸[13-14]。湿法磷酸中含有较多杂质，即使净化后仍存在微量杂质残留，而热法磷酸杂质含量低，但生产能耗高，热法磷酸和湿法磷酸应用于不同场景[15-17]。李文飞等[14]针对湿法净化磷酸与热法磷酸的应用适配性，将湿法净化磷酸与热法磷酸同时作为发酵营养物质在微生物发酵工艺中进行试验，试验结果表明二者的应用效果无明显差异。基于此，本文以不同磷酸和68哌嗪为原料制备焦磷酸哌嗪，系统探究反应温度、反应时间等关键工艺参数对制备PAPP的影响，并研究不同磷酸原料对产品指标的影响。

1　实验部分

1.1　主要原料

热法磷酸，$w(H_3PO_4)$ 85%，云南晋宁黄磷有限公司；哌嗪，质量分数68%，扬子巴斯夫有限公司；湿法净化磷酸，$w(H_3PO_4)$ 75%，云南三环中化化肥有限公司；湿法净化磷酸，$w(H_3PO_4)$ 85%，云南天安化工有限公司；去离子水，实验室自制；氮气，纯度>99.999%，昆明梅塞尔气体产品有限公司。

1.2　仪器与设备

悬臂式电动搅拌器，LC-OES-60，上海力辰邦西仪器科技有限公司；数显恒温水浴锅，DK-80，常州市国旺仪器制造有限公司；鼓风干燥箱，DHG-9245 A，上海一恒科学仪器有限公司；超纯水机，DISCV-Ⅱ-20 A，成都艾柯环保设备有限公司；电子天平，BSA224S，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；循环水真空泵，SHZ-DⅢ，巩义市予华仪器有限责任公司；箱式气氛炉，ASQF1700-8，郑州安晟科学仪器有限公司；数显白度仪，WSB-2济南辰驰试验仪器有限公司；pH计，PHS-25，上海仪电科学仪器股份有限公司；热重（TG）分析仪，HTG-2，北京恒久实验设备有限公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），iS20，赛默飞世尔科技公司；全自动凯氏定氮仪，K1100，海能未来技术集团股份有限公司。

1.3　产品指标

产品指标参考中国石油和化学工业联合会团体标准T/CPCIF 0404—2024《阻燃化学品　焦磷酸哌嗪》（指标要求见表1）。

表1　焦磷酸哌嗪团体标准指标

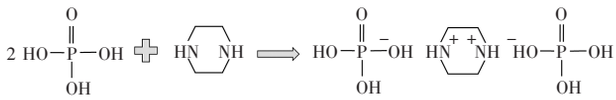
Table 1　Indicators of group standard for piperazine pyrophosphate

外观	w(P)/%	w(N)/%	pH（10 g/L）	$w(H_2O)$/%	白度	$t_{1\%}$①/℃
白色粉末	≥23.0	≥10.0	3.0～4.0	≤0.2	≥85	≥280

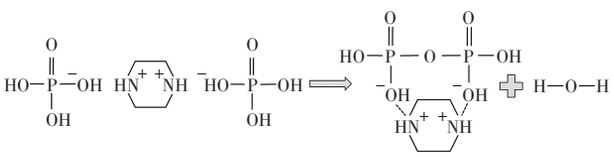
注：①质量损失1%时的温度。

1.4　PAPP制备方法

PAPP制备方法分为两步，第一步是磷酸与哌嗪反应制备二磷酸哌嗪（PADP），第二步是二磷酸哌嗪高温脱水生成焦磷酸哌嗪，反应原理见图1[18]。



a. PADP的制备



b. PAPP的制备

图1　PAPP反应原理[18]

Fig. 1　Schematic of the PAPP reaction principle

二磷酸哌嗪的制备：称取一定量的磷酸溶液加入烧杯，加水稀释后开启搅拌（500 r/min）；按n(磷酸)/n(哌嗪)=2称取哌嗪，加热融化后逐滴滴加至磷酸溶液中，滴加完毕后升温至反应温度，搅拌反应。反应结束后置于冷水中使二磷酸哌嗪冷却结晶，冷却结束经抽滤、干燥后得到二磷酸哌嗪。

焦磷酸哌嗪的制备：称取一定量的二磷酸哌嗪，放入坩埚内，置于脱水设备中，在一定温度下恒温保持2 h，并通氮气保护，反应结束后自然降至室温，得到焦磷酸哌嗪产品。

焦磷酸哌嗪理论产率计算公式如式(1)所示，产率以w计：

$$w=\frac{m-(M_1-M_2)\times\frac{m}{M_1}}{m}\times100\%。\tag{1}$$

式中　m——反应所用二磷酸哌嗪样品质量，g；

M_1——二磷酸哌嗪分子质量，282 g/mol；

M_2——焦磷酸哌嗪分子质量，264 g/mol。

由于二磷酸哌嗪在高温条件下会脱除一分子水，按照脱水量计算，焦磷酸哌嗪理论产率应为93.62%。

1.5　PAPP分析与表征

PAPP中的磷含量通过喹钼柠酮重叠法测定，氮含量通过凯氏定氮蒸馏法测定；pH采用pH计测

定；水溶解度通过重量法进行测试。

FT-IR测试：对PAPP产品进行表征，波数范围400～4 000 cm^{-1}。

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

2 结果与讨论

2.1 反应温度对制备PADP的影响

固定反应时间为2 h、n(磷酸)/n(哌嗪)为2，探究不同反应温度对制备PADP的影响，实验结果见表2。

表2 不同温度条件下PADP产率

Table 2 Yield of PADP at different temperatures

反应温度/℃	产率/%
常温	59.31
75	65.75
80	78.51
85	81.70
90	80.45

由表2可知，随着反应温度升高，PADP产率先增加后趋于平衡。常温条件下磷酸与哌嗪的反应收率仅为59.31%，推测是反应温度低时反应活性不足，导致产率较低；反应温度在85 ℃时收率达到最大值81.70%，继续升高反应温度产率变化不大。反应温度升高会同步增加工艺能耗与生产成本，综合目标产物收率与工艺经济性，反应温度以85 ℃为最佳。

2.2 反应时间对制备PADP的影响

固定反应温度为85 ℃、n(磷酸)/n(哌嗪)为2，探究不同反应时间对制备PADP的影响，实验结果见表3。

表3 不同时间条件下PADP产率

Table 3 Yield of PADP at different reaction times

反应时间/h	产率/%
1	70.89
2	81.70
3	65.28

由表2可知，随着反应时间增加，PADP产率先增加后减小。反应时间过短时，反应无法充分进行，因此目标产物收率偏低；反应时间过长时，可能是二磷酸哌嗪发生分解反应，导致产率降低。反应时间延长会增加工艺成本，故反应时间以2 h为最佳。

2.3 反应温度对制备PAPP的影响

固定二磷酸哌嗪添加量，高温脱水设备为箱式气氛炉，反应时间为2 h，探究不同反应温度对制备PAPP的影响，实验结果见表4。

表4 不同反应温度下PAPP产率

Table 4 Yield of PAPP at different temperatures

反应温度/℃	产率/%
200	96.00
210	97.75
230	92.55

按照脱水量计算，焦磷酸哌嗪理论产率应为93.62%。由表4可知，当反应温度为200 ℃和210 ℃时，产率高于理论产率，表明二磷酸哌嗪高温脱水不完全。当反应温度增加至230 ℃时，产率为92.55%，低于理论产率，表明二磷酸哌嗪已完全脱水，生成产物焦磷酸哌嗪，故后续反应温度选为230 ℃。

2.4 脱水设备对制备PAPP的影响

固定二磷酸哌嗪添加量，反应温度为230 ℃，脱水时间为2 h，探究不同脱水设备对制备PAPP的影响，实验结果见表5。

表5 不同反应设备下PAPP产率

Table 5 Yield of PAPP at different reactors

反应设备	产率/%
箱式气氛炉	92.5
鼓风干燥箱	95.5

由表5可知，在鼓风干燥箱中反应产率为95.5%，高于理论产率93.62%，表明二磷酸哌嗪脱水不完全，未全部转化为焦磷酸哌嗪，原因是鼓风干燥箱保温效果不如箱式气氛炉，在同样时间内物料温度不足以支撑二磷酸哌嗪完全脱水，故后续选择箱式气氛炉作为脱水设备。

最优反应条件为：PADP反应温度为85 ℃，反应时间为2 h，n(磷酸)/n(哌嗪)为2。PAPP反应温度为230 ℃，反应时间为2 h，反应设备选用箱式气氛炉。

2.5 不同酸原料对制备PAPP的影响

选用最优的条件，分别使用$w(H_3PO_4)$ 75%湿法磷酸、$w(H_3PO_4)$ 85%湿法磷酸、$w(H_3PO_4)$ 85%热法磷酸和哌嗪进行反应制备二磷酸哌嗪，后在箱式气氛炉中脱水制备PAPP，对比所制备PAPP产品指标，实验结果见表6。

由表6可知，使用不同磷酸原料所制备的PADP产率相差不大，最终PAPP产品的w(P)、w(N)、pH、溶解度指标也相差不大，均符合团体标准T/

表6　不同磷酸原料下PAPP产品指标

Table 6　Product indicators of PAPP from different phosphoric acid feedstocks

原料磷酸	PAPP产品指标					PADP产率/%
	w(P)/%	w(N)/%	pH	100 mL H_2O中溶解度/g	白度	
w(H_3PO_4)75%湿法磷酸	23.36	10.85	3.38	1.35	79.5	79.37
w(H_3PO_4)85%湿法磷酸	23.38	10.68	3.26	1.46	79.8	81.66
w(H_3PO_4)85%热法磷酸	23.26	10.97	3.04	1.40	80.6	81.70

CPCIF 0404—2024相应要求；但w(H_3PO_4) 75%湿法磷酸、w(H_3PO_4) 85%湿法磷酸、w(H_3PO_4) 85%热法磷酸所制备的焦磷酸哌嗪白度分别为79.5、79.8和80.6，外观呈灰白色，指标未能满足相关团体标准的要求，可能的原因是反应过程中接触到了空气，导致产品变色[19]；其中热法磷酸制备PAPP产品的白度优于湿法磷酸制备产品，可能是湿法磷酸中含有的杂质组分所致[15-16]。

2.6　PAPP的红外表征

对不同磷酸原料制备的PAPP产品进行红外分析，测试结果如图2所示。图2中3 266 cm^{-1}和2 690 cm^{-1}处为哌嗪环中N—H伸缩振动吸收峰，3 019 cm^{-1}和2 873 cm^{-1}处为C—H的伸缩振动吸收峰；1 633 cm^{-1}处为哌嗪环上N—H基团的弯曲振动吸收峰；1 146 cm^{-1}处为P═O双键的伸缩振动吸收峰；1 457 cm^{-1}和1 088 cm^{-1}处为哌嗪环C—N基团的伸缩振动吸收峰；914 cm^{-1}和978 cm^{-1}处为P—O—P键伸缩振动吸收峰，与文献报道一致[20]，表明产物均为PAPP。

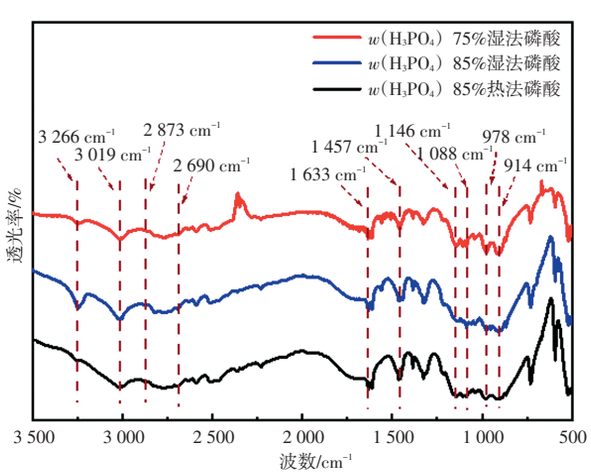


图2　不同磷酸原料下PAPP的FT-IR谱图

Fig. 2　FT-IR patterns of PAPP from different phosphoric acid feedstocks

2.7　PAPP的热稳定性能

为了研究PAPP材料的热稳定性，对不同磷酸原料制备的PAPP进行热稳定性测试，热重（TG）曲线如图3所示。图3显示使用w(H_3PO_4) 75%湿法磷酸、w(H_3PO_4) 85%湿法磷酸、w(H_3PO_4) 85%热法磷酸为原料所制备的PAPP的$t_{1\%}$（质量损失1%时的温度）分别为293.0、295.9、297.2 ℃，表明使用热法磷酸合成的焦磷酸哌嗪热稳定性更高。不同磷酸原料制备的PAPP热分解温度均高于280 ℃，均满足PAPP团体标准要求，可以满足PP、热塑性弹性体（TPE）等塑料的加工温度[21-25]。此外，图3显示不同磷酸原料制备的PAPP均有3个热降解阶段，第一阶段是280～320 ℃，主要是因为PAPP中P—OH和NH_2^+等基团分解为水[26]；第二个阶段发生在320～450 ℃，对应为PAPP分子受热后产生的磷酸及其衍生物催化分子内部脱水交联成炭；最后一个阶段发生在470～700 ℃的温度范围内，对应炭层的进一步降解[4]。

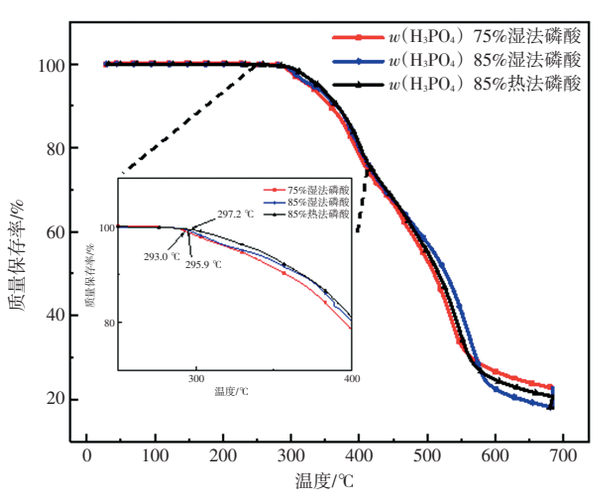


图3　不同磷酸原料下PAPP的TG曲线图

Fig. 3　TG curve of PAPP from different phosphoric acid feedstocks

3　结论

（1）利用磷酸和哌嗪为原料，通过两步法制备焦磷酸哌嗪（PAPP），其最佳工艺条件为：二磷酸哌嗪（PADP）反应温度为85 ℃，反应时间为2 h，n（磷酸）/n（哌嗪）为2。PAPP反应温度为230 ℃，反应时间为2 h，反应设备选用箱式气氛炉。以w(H_3PO_4) 85%热法磷酸作为原料，所制备

的PAPP产品w(P)为23.26%，w(N)为10.97%，pH为3.04，100 mL H_2O溶解度为1.40 g，初始热分解温度$t_{1\%}$为297.2 ℃。

（2）不同磷酸原料制备出的PAPP产品指标相差不大，w(P)、w(N)、pH、溶解度指标均符合团体标准T/CPCIF 0404—2024要求；使用热法磷酸合成的PAPP白度和热稳定性优于湿法磷酸合成的PAPP。

[参考文献]

[1] 颜泽培,刘鸣,阮成煜,等.焦磷酸哌嗪/聚磷酸三聚氰胺复配阻燃体系在三元乙丙橡胶中的应用[J].高分子材料科学与工程,2024,40(11):50-59.
Yan Zepei, Liu Ming, Ruan Chenyu, et al. Application of piperazine pyrophosphate/melamine polyphosphate compound flame retardant system in ethylene propylene diene monomer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024 ,40(11): 50-59.

[2] 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.

[3] Liu Wei, Ding Longlong, Wang Lin, 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: 137686

[4] Zhu Min, Jia Pengfei, Yang Guisheng, 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(PB): 1112-1122.

[5] Wang Ruiping, Zhang Shuo, Hu Xinrui, 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: 111870.

[6] 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.

[7] Yuan Zha, Wen Hui, Liu Yuan, et al. Synergistic effect between piperazine pyrophosphate and melamine polyphosphate in flame retarded glass fiber reinforced polypropylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 184: 109477.

[8] 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.

[9] Xu Miaojun, Xia Siyu, Liu Chuan, et al. Preparation of poly (phosphoric acid piperazine) and its application as an effective flame retardant for epoxy resin[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(5): 655-664.

[10] 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.

[11] 云南云天化股份有限公司.一种聚磷酸哌嗪的制备方法:202111048752.1[P].2024-01-02.

[12] 中山康诺德新材料有限公司.制备高纯度高收率焦磷酸哌嗪的方法及其应用:201511034334.1[P].2017-07-11.

[13] 梅毅,方晓峰.湿法磷酸净化与热法磷酸竞争力分析[J].云南化工,2007(5):18-22.
Mei Yi, Fang Xiaofeng. Analysis on competitiveness of wet and heat methods phosphoric acid [J]. Yunnan Chemical Technology, 2007(5): 18-22.

[14] 李文飞,王凤霞,杨坤.湿法净化磷酸与热法磷酸在微生物发酵应用中的差异研究[J].广州化工,2021,49(3):46-49.
Li Wenfei, Wang Fengxia, Yang Kun. Study on difference between purified wet phosphoric acid and thermal method phosphoric acid in microbial fermentation [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(3): 46-49.

[15] 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.

[16] 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.

[17] 周双,林清菲,李欢欢,等.热法磷酸生产热能回收利用研究进展[J].云南化工,2025,52(3):9-13.
Zhou Shuang, Lin Qingfei, Li Huanhuan, et al. Research progress of heat energy recycling for thermal phosphoric acid production [J]. Yunnan Chemical Technology, 2025, 52 (3): 9-13.

[18] 李永翔,刘晨曦,马航,等.焦磷酸哌嗪阻燃高分子材料应用研究进展[J].工程塑料应用,2026,54(4):237-246.
Li Yongxiang, Liu Chenxi, Ma Hang, et al. Research progress in application of piperazine pyrophosphate flame retardant in polymer materials[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4):237-246.

[19] 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.

[20] 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.

（下转第113页）