

◆磷及关联产业工艺创新◆

焦磷酸哌嗪制备工艺及应用研究

毛 顿, 牛鹏英, 龙德晓, 马 航, 万邦隆, 孔垂杨, 党 辉

(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 (PAPP) 作为一种新型的氮-磷复合环保型阻燃剂, 具备酸源、气源和炭源的多重组分, 展现出卓越的成炭能力和阻燃效果。云南云天化股份有限公司研究院采用两步合成法制备焦磷酸哌嗪, 在高于室温下聚磷酸脱水生成焦磷酸, 再与哌嗪在酸性条件下中和结晶, 能够通过结晶过程控制产品颗粒的结晶形态, 从而得到颗粒外观规整、均匀度高、白度高的产品。基于该产品开发的PAPP阻燃复配剂 (PM-2-PP) 与市场标杆品阻燃性能相当, 白度与力学性能更佳, 在双85 (相对湿度85%, 温度85 °C)、热氧老化处理后, 力学性能更优。该产品具有优异的阻燃应用前景。

[关键词] 焦磷酸哌嗪; 合成制备; 阻燃剂; 阻燃聚丙烯

[中图分类号] TQ126.3+5 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 12-0032-06

Research on production process of piperazine pyrophosphate and its application

MAO Dun, NIU Pengying, LONG Dexiao, MA Hang, WAN Banglong, KONG Chuiyang, DANG Hui

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

Abstract: Piperazine pyrophosphate (PAPP), as a new type of nitrogen-phosphorus composite environment friendly flame retardant, features multiple components including acid source, gas source and carbon source, demonstrates outstanding carbon-forming capacity and flame retardant effect. The Research Institute of Yunnan Yuntianhua Co., Ltd. uses a two-step synthesis process to prepare PAPP. At a temperature higher than room temperature, polyphosphoric acid dehydrates to form pyrophosphoric acid, which is then neutralized and crystallized with piperazine under acidic conditions. The crystallization process can control the crystalline morphology of the product particles, thereby obtaining products with regular particle appearance, high uniformity and high whiteness. Compared with the market benchmark products, the PAPP flame retardant compound (PM-2-PP) independently developed based on the PAPP product has comparable flame retardant performance, better whiteness and mechanical properties. After double 85 and thermal oxygen aging treatment, its mechanical properties are even better. This product has excellent prospects for flame retardant applications.

Key words: piperazine pyrophosphate; synthetic preparation; flame retardant; flame retardant polypropylene

0 引言

近年来, 火灾事故相关报道屡见不鲜。鉴于火灾事故所引发的人员伤亡、财产损失以及生态环境破坏等严重后果, 阻燃研究的重要性愈发凸显, 其不仅具有高度的现实紧迫性, 更成为当前亟待攻克的关键科学问题与技术课题^[1-2]。在阻燃技术快速发展背景下, 高效、无卤、抑烟、无毒气成为阻燃剂发展的主流趋势, 契合环保安全需求。磷氮系膨胀型阻燃剂^[3]与磷基阻燃剂因独特阻燃机制和环保优势, 预计将迎来显著技术突破与产业化发展。

焦磷酸哌嗪 (PAPP) 具有极低的水溶性, 高

效的自膨胀与成炭能力, 优异的光稳定性和热稳定性^[4]。其哌嗪阳离子与焦磷酸根阴离子的大尺寸以及极低的电荷密度, 符合大阴离子与大阳离子结合的晶体类型, 从而大大降低了水溶性。PAPP的质量损失为5%时热分解温度超过300 °C, 适用于大多数塑料材料的加工^[5]。云南云天化股份有限公司 (以下简称公司) 采用两步合成法制备焦磷酸哌

[收稿日期] 2025-06-06

[作者简介] 毛 顿(1997-), 男, 云南昆明人, 助理工程师, 从事阻燃剂应用技术开发工作。

[通信作者] 万邦隆(1982-), 男, 高级工程师, 从事精细磷化工产品研发工作。

嗪，并以此为原料自主开发 PAPP 阻燃复配剂 (PM-2-PP)。现介绍如下。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

实验主要原料见表1，主要仪器设备及测试条件见表2。

表1 主要原料

Table 1 Main raw materials

原料名称	规格型号	生产厂家
聚磷酸	质量分数≥115%	云南福石科技有限公司
诱导转晶剂		自制
68哌嗪	质量分数≥68%	巴斯夫股份公司
聚丙烯	M011G	云南云天石化有限公司

表2 主要仪器、设备

Table 2 Main instruments and equipment

设备用途	设备名称	规格型号	生产厂家	测试标准或条件
PAPP产品性能表征	X射线衍射仪(XRD)	Bruker D8	德国布鲁克公司	K α 射线, Cu靶, 2 θ 为5°~50°, 工作电流400 mA, 工作电压40 kV
	场发射扫描电子显微镜(SEM)	Tecnai G2 F20型	美国飞世尔公司	加速电压200 kV, 分辨率0.14 nm
	傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)	Bruker IFS 66型	德国布鲁克公司	KBr压片法: 2 mg PAPP, 200 mg KBr, 压片压力6 MPa, 采集范围600~4 000 cm ⁻¹
PAPP阻燃应用性能测试	热重分析仪	TGA 550	沃特世有限公司	N ₂ 气氛, 气体流量40 mL/min, 升温速率为10 °C/min, 温度测试范围为室温至450 °C
	万能材料试验机	WDW3020	长春科新试验仪器有限公司	GB/T 1040—2006《塑料拉伸性能的测定》
	水平垂直燃烧仪	CZF-3	南京上元分析仪器有限公司	GB/T 2408—2021《塑料 燃烧性能的测定 水平法和垂直法》
	激光粒度仪	Bettersize2600+902	丹东百特仪器有限公司	
	数显白度仪	WSB-2	济南辰驰试验仪器有限公司	
	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	ASTM D2863—2013《测量支持塑料蜡烛式燃烧的最低需氧浓度的标准试验方法》
	锥形量热仪	TTech-GBT16172	泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司	GB/T 16172—2007《建筑材料热释放速率试验方法》

1.2 工艺流程

关于焦磷酸哌嗪(PAPP)的制备方法, 早期相关文献记载可追溯至1974年所披露的专利文献^[6]。在该专利中, 首次系统性地阐述了PAPP的合成路径与工艺参数。值得注意的是, 日本艾迪科(Adeka)公司凭借其深厚的化工技术积累与敏锐的市场洞察力, 成为业内较早实现PAPP工业化生产与规模化应用的企业。国内焦磷酸哌嗪主流生产工艺对比见表3。

表3 国内焦磷酸哌嗪主流生产工艺对比

Table 3 Comparison of mostly popular production process of piperazine pyrophosphate in China

生产工艺	优点	缺点
五氧化二磷酸解法	产品不含钠、白度高	产品分解温度低
二磷酸哌嗪高温脱水法	生产设备简单、易扩大产能	工艺不易控制
磷酸哌嗪高温脱水法	产品白度高、杂质少, 易扩大产能	工艺不易控制

PAPP制备工艺路线以聚磷酸和68哌嗪为主要原料^[7], 采用合成焦磷酸及PAPP两步合成法, 整个工艺过程包括焦磷酸生产工序、PAPP生产工序、离心分离工序、干燥/粉碎/包装工序。

焦磷酸生产以聚磷酸为原料, 利用聚磷酸分子间脱水合成焦磷酸, 即两个磷酸分子脱去一分子水形成焦磷酸结晶(见图1), 以诱导转晶剂作为结晶引发剂, 在一定温度范围引发聚磷酸结晶转变, 得到结晶焦磷酸固体。合成的焦磷酸与哌嗪在水溶液中, 控制料浆在适宜浓度下, 持续进行搅拌, 充分反应得到PAPP固体结晶(见图2)^[7]。反应结束后将混合液体高速离心过滤1 h, 得到PAPP产品, 对产品使用流化床进行高温干燥、粉碎、包装处理即可得到符合技术指标的PAPP。PAPP完整的工艺路线见图3, 在整个工艺

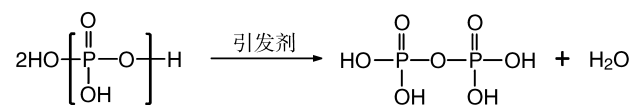


图1 焦磷酸的合成原理

Fig. 1 Synthesis principle of pyrophosphoric acid

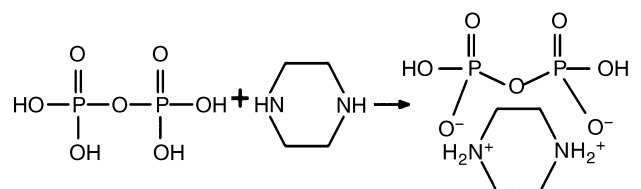


图2 PAPP的合成原理

Fig. 2 Synthesis principle of PAPP

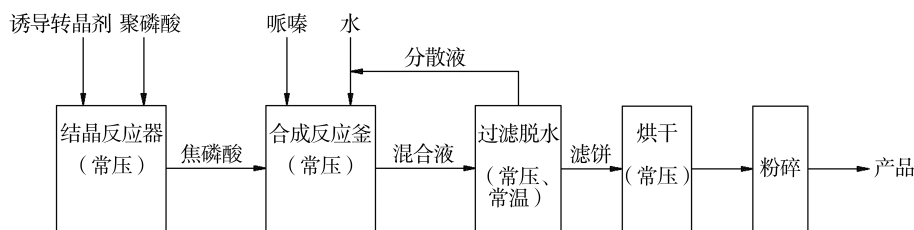


图3 PAPP生产工艺流程

Fig. 3 Production process of PAPP

流程中，精准控制哌嗪添加量是关键所在，若哌嗪添加过量，将导致生成的PAPP产品溶解度偏高、热分解温度降低、阻燃应用材料加工过程发黄变色^[8]。

2 PAPP产品指标及阻燃性能测试

2.1 PAPP产品的性能指标

PAPP产品的性能指标见表4。由表4可知，制备的PAPP产品指标实测值符合要求。

表4 PAPP产品的性能指标

Table 4 Performance indicators of PAPP products

项目	白度 (R457)/%	w(P)/%	w(N)/%	pH(10%水悬浮液)	w(H ₂ O)/%	100 mL水中溶解度(25℃)/g	热分解温度(质量损失1%)/℃	热分解温度(质量损失5%)/℃	平均粒径 (d ₅₀)/μm	平均粒径 (d ₉₀)/μm
公司内部指标要求	≥90	≥23.0	≥10.00	3.0 ~ 5.0	≤0.5	≤2.0			≤15	
指标实测值1	93.3	23.41	10.19	3.45	0.08	1.25	281.7	298.7	13.00	28.50
指标实测值2	99.0	23.43	10.40	3.40	0.07	1.21	291.2	347.5	6.23	12.40

2.2 PAPP性能表征结果

将制备的PAPP样品研磨成粉末，通过X射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、固体核磁磷谱分析，可以表征产品的结构和形貌^[9]。

1) X射线衍射分析

对制备的PAPP进行了XRD表征，结果如图4所示。从图4中可以看出：所合成的PAPP在9.06°、12.00°、17.25°、19.69°、21.07°、22.25°和24.12°等

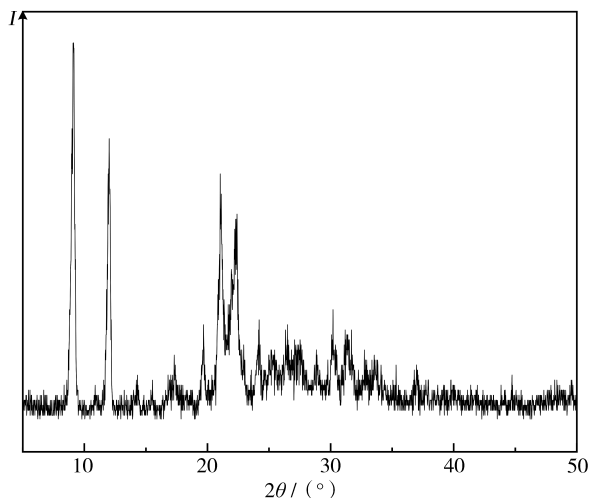


图4 PAPP的XRD谱图

Fig. 4 XRD pattern of PAPP

位置的特征衍射峰强度高。所合成的PAPP具有标准的拓扑结构的特征衍射峰，无杂晶出现。

2) 扫描电子显微镜(SEM)表征

图5是PAPP的SEM图。由图5可知，PAPP的表面形貌相似，均为多边形。

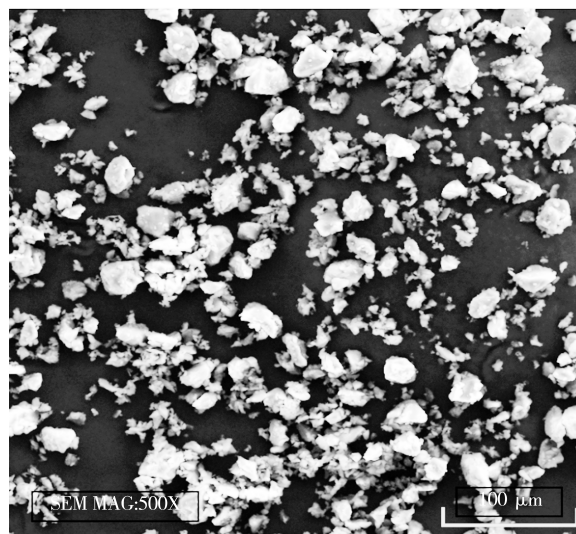


图5 PAPP的SEM图

Fig. 5 The SEM images of PAPP

3) 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

通过FT-IR分析对PAPP的官能团进行了识别，并在600~4 000 cm⁻¹的波数范围内记录PAPP的FT-IR光谱，如图6所示。从图6中可以看

出, PAPP在 3 300、3 030、2 790、1 630、1 460、1 120、948 cm^{-1} 处均有哌嗪和焦磷酸的典型FT-IR特征吸收峰。其中, 3 300 cm^{-1} 处的峰属于N—H的伸缩振动峰; 3 030 cm^{-1} 处的峰属于缔合的O—H的伸缩振动峰; 饱和C—H的伸缩振动峰主要在2 790 cm^{-1} 和1 630 cm^{-1} 处; 1 460 cm^{-1} 处的峰属于—CH₂的弯曲振动峰; 由于焦磷酸与哌嗪的相互作用, 使得焦磷酸阴离子给电子的共轭效应增强, 导致P=O键的特征峰向低波数偏移至1 120 cm^{-1} 处; 最后, 948 cm^{-1} 处的特征峰则是属于P—O—P的弯曲振动峰, 以上特征峰与文献中的数值一致^[10]。

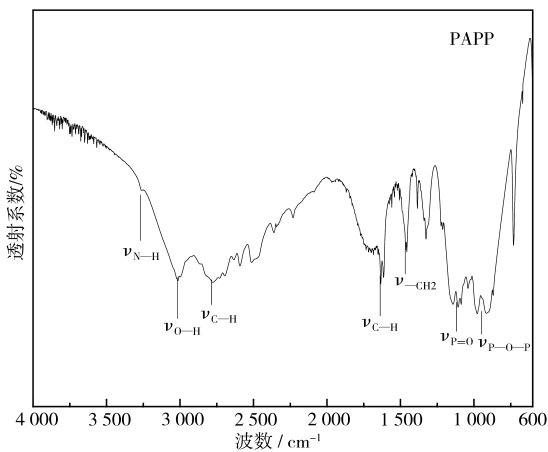


图6 PAPP的FT-IR谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of PAPP

4) 热重 (TGA) 分析

PAPP的热重 (TGA) 和热重微商 (DTG) 曲线列于图7。从图7中DTG曲线可以看出, PAPP经历3个分解阶段, 其相应的最大失重速率的温度分别为300、402、591 $^{\circ}\text{C}$, 第一阶段质量损失率较小 (2.769%), 而第二阶段和第三阶段质量损失率较大, 分别为30.315%和35.944%^[11]。

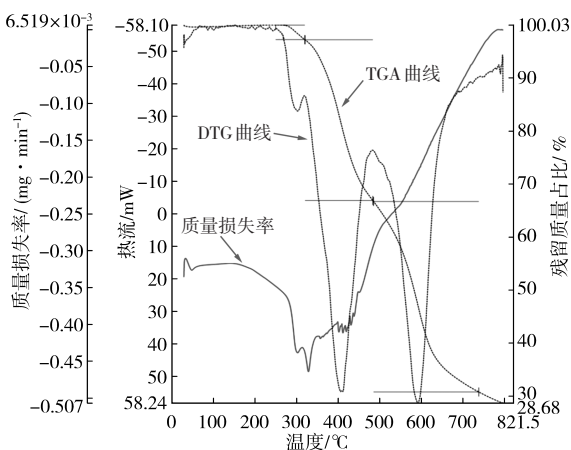


图7 PAPP的TGA和DTG曲线

Fig. 7 TGA and DTG curves of PAPP

5) 核磁共振磷谱 (³¹P-NMR)

PAPP的核磁共振磷谱见图8。由图8可以看出, -6.25×10^{-6} 和 -10.03×10^{-6} 处的特征峰为PAPP的P—O—P基团中P元素裂解产生的双峰 (主峰)。对称地出现在主峰两边的 55.68×10^{-6} 和 51.76×10^{-6} 双峰及 -67.95×10^{-6} 和 -71.84×10^{-6} 的双峰, 117.44×10^{-6} 和 113.59×10^{-6} 处的双峰, 及 -129.77×10^{-6} 和 -133.63×10^{-6} 处的双峰是P—O—P基团中P的旋转边带峰^[12]。除了以上峰外没有发现其他峰, 说明样品的磷化合物只有PAPP。

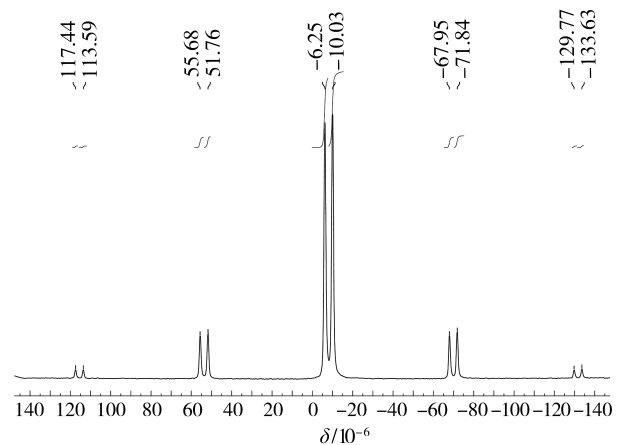


图8 PAPP的核磁共振磷谱

Fig. 8 The ³¹P-NMR pattern of PAPP

2.3 PAPP的阻燃应用结果

2.3.1 适用范围

从适用范围上看, 目前有过报道的PAPP的阻燃应用领域包括聚烯烃 (聚丙烯 (PP) 均聚物PP-H、PP抗冲共聚物PP-B、高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA))^[13]、聚苯醚热塑性树脂、聚乳酸系热塑性树脂、热塑性弹性体材料 (聚苯乙烯类弹性体TPR、聚氨酯弹性体、聚烯烃弹性体、聚酯弹性体)^[14]、聚氨酯硬质泡沫等材料, 其应用领域需要进行阻燃应用研究找到适合的配方后进行拓展。

应用研究显示, PAPP阻燃剂在聚丙烯树脂中具有优异的阻燃表现^[15], PAPP阻燃剂添加量仅17%~20%, 就能让PP材料的氧指数升至33%。传统聚磷酸铵 (APP) 系阻燃剂, 一般添加量都要达到30%才能达到阻燃要求^[16]。PAPP具有较高的热稳定性, 满足PP、ABS (丙烯腈、丁二烯、苯乙烯3种单体的三元共聚物) 等一系列工程材料的加工温度要求^[17]。同时, 由于PAPP结构上的天然优势, 与塑料基材的相容性优于传统的APP系阻燃

剂, 采用PAPP制造的阻燃PP, 具有优越阻燃性的同时, 能够极大地保持基材的物理性能, 不影响工程材料的使用性能。

2.3.2 PAPP阻燃复配剂 (PM-2-PP) 应用性能表征
按比例准确称取PAPP样品、成炭剂、润滑剂、协效剂等物质, 制成PAPP阻燃复配剂 (PM-2-PP), 进行阻燃应用性能测试 (见表5), 并与市场标杆

产品进行了阻燃应用性能对比, 实验结果如表6至表8所示。PM-2-PP在均聚PP中添加20%, 在共聚PP中添加23%, 可达到UL94-V0 (1.6 mm) 阻燃等级。与市场标杆产品相比, PM-2-PP阻燃性能相当, 白度与力学性能更佳, 在双85 (相对湿度85%, 温度85 °C)、热氧老化 (150 °C处理1 000 h) 处理后, 力学性能更优。

表5 PAPP阻燃复配剂 (PM-2-PP) 应用性能

Table 5 Application performance of PAPP flame retardant (PM-2-PP)

点燃时间/s	热释放速率峰值/(kW·m ⁻²)	总热释放量/(kW·m ⁻²)	总释放烟量/(m ² ·m ⁻²)	CO ₂ 产量/(kg·kg ⁻¹)	CO产量/(kg·kg ⁻¹)	820 °C 残炭率/%
19	345	130.71	17.03	0.269 9	1.254	1.87

注:聚丙烯用料配方不同,添加量结合实际配方适当增减,含有滑石粉、色母、二氧化钛、矿物油等。

表6 PM-2-PP产品与行业标杆产品阻燃应用性能对比

Table 6 Comparison of flame retardant application performance between PM-2-PP products and industry benchmark products

产品	w(P)/%	w(N)/%	pH	白度/%		粉体粒径/μm				黄色指数 (加工性能)		熔融指数/(g·min ⁻¹)		力学性能						
				初始	210 °C 恒温 1 h	230 °C 恒温 1 h	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	d ₉₇	均聚	共聚	均聚	共聚	拉伸断裂标称应变/%	拉伸屈服强度/MPa	简支梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)			
				均聚	共聚	均聚	共聚	均聚	共聚	均聚	共聚									
对标产品1#	18.71	20.68	3.67	95.1	90	81.5	0.698	4.681	14.10	19.56	8.3	7.0	0.904	0.448	18.8	30.5	28.6	17.6	2.00	5.11
对标产品2#	18.68	20.81	3.80	96.3	93	86.8	0.661	5.286	15.59	21.44	9.5	9.6	0.910	0.452	17.9	25.8	29.2	17.6	2.05	5.10
PM-2-PP	≥18.5	≥20.5	4.25	97.0	95	≥87.0	0.824	6.458	13.80	17.86	8.0	9.0	0.101	0.465	21.8	58.8	29.0	17.2	2.00	5.65

表7 1 000 h双85 (相对湿度85%、85 °C) 处理后PM-2-PP产品与对标产品阻燃应用性能对比

Table 7 Comparison of flame retardant application performance between PM-2-PP products and benchmark products after 1 000 h double 85 (relative humidity 85%, 85 °C) treatment

产品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	UL-94(1.6 mm)
对标产品	16.5	35.16	27.4	14.26	3.78	V-0
PM-2-PP	≥19.0	≥37.00	≥31.0	≥15.00	3.00	V-0

表8 1 000 h、150 °C热氧老化处理后PM-2-PP产品与行业标杆产品阻燃应用性能对比

Table 8 Comparison of flame retardant application performance between PM-2-PP products and industry benchmark products after 1 000 h, 150 °C thermal oxygen aging treatment

产品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/MPa	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	UL-94(1.6 mm)
对标产品	20.69	5.94	33.54	20.41	2.75	V-0
PM-2-PP	≥21.00	≥8.00	≥36.00	≥25.00	2.70	V-0

3 结论

阻燃剂领域一直都在开发新型阻燃剂产品以弥补传统阻燃剂在功能性、环保性方面的不足。PAPP, 作为一种新型的氮-磷复合环保型阻燃剂,

具备酸源、气源和炭源的多重功能, 展现出卓越的成炭能力和阻燃效果, 可以与其他阻燃剂配合使用, 形成高效的膨胀型成炭阻燃体系。公司两步法工艺生产的PAPP产品的优势在于采用中和结晶合成

工艺,避免了二磷酸哌嗪等高温脱水工艺温度不易控制以及产品高温脱水过程发黄的问题,所生产产品白度高。将PAPP进行复配,与聚丙烯高速混料、挤出、造粒后进行测试,PM-2-PP具有白度高、力学性能好,双85、热氧老化处理后性能保持率好等优点,在浅色或者白色塑料制品领域具有良好的应用前景。

[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 Q, REN Y L. Research Progress of Fiber/Fabric Flame Retardancy [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 Y L, ZHANG Y, ZENG Q, et al. Research progress of new processes of flame retardant fabrics coating [J]. Journal of Textile Research, 2017,38(9):168-173.
- [3] 赵泽星.磷氮系膨胀型阻燃剂的研究[D].上海:华东理工大学,2012.
ZHAO Z X. Research of P-N Intumescent Flame Retardants [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [4] 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 Q, ZHUANG Y, LI J Y. Preparation and Properties of A Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant [J]. Engineering Plastics Application, 2020,48(2):114-118.
- [5] 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 H S. Synthesis of Piperazine Based Phosphate and Its Application in Flame Retardant Polypropylene [D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [6] ROWTON R. Piperazine phosphates as flame retardants for organic polymers: US3810850[P]. 1974-05-14.
- [7] 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 W, XU X L, XIAO X, et al. Research Progress on Preparation Methods of Piperazine Pyrophosphate [J]. Shanghai Plastics, 2021, 49(1):21-27.
- [8] 大北浩正,辻本英雄,村上泰之.(聚)焦磷酸哌嗪粉粒体及其制造方法:CN102482239A[P]. 2012-05-30.
- [9] 赵震,郭建树,王盛海,等.焦磷酸哌嗪的合成及表征[J].化工科技,2022,30(5):18-21,28.
ZHAO Z, GUO J S, WANG S H, et al. Synthesis and characterization of piperazine pyrophosphate [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2022,30(5):18-21,28.
- [10] 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,2018,46(8):116-121.
CHEN T, XIAO X, WANG J K, et al. Synthesis of A Novel Flame Retardant PAPP and Its Application in Thermoplastic Elastomer [J]. Plastics Science and Technology, 2018, 46(8): 116-121.
- [11] BALABANOVICH A I, LEVCHIK S V, LEVCHIK G F, et al. Thermal decomposition and combustion of γ -irradiated polyamide 6 containing phosphorus oxynitride or phospham [J]. Polymer Degradation and Stability, 1999,64(2):191-195.
- [12] JESSEN H J, DÜRR-MAYER T, HAAS T M, et al. Lost in condensation: Poly-, cyclo-, and ultraphosphates [J]. Accounts of Chemical Research, 2021,54(21):4036-4050.
- [13] 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 Y Y. Study on the Flame Retardant Effect of Piperazine Pyrophosphate-based Intumescent Flame Retardant in Polyolefin [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.
- [14] 官芳芳,陶雪,王靖宇,等.三聚氰胺聚磷酸盐/焦磷酸哌嗪协同阻燃热塑性动态硫化橡胶[J].塑料工业,2024,52(3):124-129,137.
GONG F F, TAO X, WANG J Y, et al. Synergistic Flame Retardant Effect of Melamine Polyphosphate/Piperazine Pyrophosphate on Thermoplastic Dynamic Vulcanizate [J]. China Plastics Industry, 2024,52(3):124-129,137.
- [15] 苏淑倩,周福龙,杜玉莹,等.焦磷酸哌嗪/MPP对PP阻燃作用和力学性能影响[J].现代塑料加工应用,2021,33(3):1-4.
SU S Q, ZHOU F L, DU Y Y, et al. Effect of Piperazine Pyrophosphate/MPP on Flame Retardancy and Mechanical Properties of PP [J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2021,33(3):1-4.
- [16] 刘晨曦,马航,胡波,等.焦磷酸哌嗪膨胀阻燃体系阻燃聚丙烯应用研究[J].塑料工业,2019,47(11):130-133.
LIU C X, MA H, HU B, et al. Study on the Application of Piperazine Pyrophosphate Intumescent Flame Retardant System in Flame Retardant Polypropylene [J]. China Plastics Industry, 2019,47(11):130-133.
- [17] 张振环,马航,万邦隆,等.焦磷酸哌嗪的制备及其在高分子材料阻燃中的应用[J].磷肥与复肥,2022,37(5):16-18.
ZHANG Z H, MA H, WAN B L, et al. Preparation of piperazine pyrophosphate and its application in polymer material flame retardant [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(5): 16-18.