

# 一种新型耐高温磷氮阻燃剂的合成及工艺优化

王莎<sup>1</sup>, 代莉<sup>2</sup>, 钟尧<sup>2</sup>, 王乙婷<sup>2</sup>, 杨佳睿<sup>2</sup>, 马祥伟<sup>1\*</sup>

(1. 四川省精细化工研究设计院有限公司, 四川 自贡 643000;

2. 四川兴晶铍科技有限公司, 四川 成都 611100)

**摘要:**针对高温工程塑料对阻燃剂高热稳定性的迫切需求,以苯基二氯化磷(DCPP)、哌嗪(PA)和无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)为原材料,设计并合成了一种新型磷-氮-镁协同阻燃剂(PN-Mg)。通过红外光谱(FT-IR)、X射线荧光光谱(XRF)和热重分析(TGA)对其结构、成分及热稳定性进行了系统表征。同时对反应工艺参数进行优化探究,确定最佳反应比例为 $n(\text{DCPP}):n(\text{PA}):n(\text{Catalyst}):n(\text{MgSO}_4)=1.5:1.0:3.0:3.0$ ,PN-Mg阻燃剂产率为86%。结果表明,PN-Mg初始分解温度高达546.2°C,可耐受500°C以上的高温加工环境,解决了与传统工程塑料加工温度不匹配的核心瓶颈。

**关键词:**热稳定性;苯基二氯化磷;哌嗪;耐高温;工艺优化

中图分类号:TQ314.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)S1-0120-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S1.021

## Synthesis and process optimization of a novel high-temperature resistant phosphorus-nitrogen flame retardant

WANG Sha<sup>1</sup>, DAI Li<sup>2</sup>, ZHONG Yao<sup>2</sup>, WANG Yi-ting<sup>2</sup>, YANG Jia-rui<sup>2</sup>, MA Xiang-wei<sup>1\*</sup>

(1. Sichuan Institute of Fine Chemical Research & Design Co., Ltd., Zigong 643000, China;

2. Sichuan Xingjinghua Technology Co., Ltd., Chengdu 611100, China)

**Abstract:** This paper addresses the urgent need for high thermal stability of flame retardants in high-temperature engineering plastics. A novel phosphorus-nitrogen-magnesium synergistic flame retardant (PN-Mg) was designed and synthesized using dichlorophenylphosphine (DCPP), piperazine (PA), and anhydrous magnesium sulfate (MgSO<sub>4</sub>) as raw materials. Its structure, composition, and thermal stability were systematically characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), and thermogravimetric analysis (TGA). The reaction process parameters were optimized, and the optimal reaction ratio was determined to be  $n(\text{DCPP}):n(\text{PA}):n(\text{Catalyst}):n(\text{MgSO}_4)=1.5:1.0:3.0:3.0$ , with a PN-Mg yield of 86%. The results show that PN-Mg has an initial decomposition temperature of up to 546.2°C, enabling it to withstand high-temperature processing environments above 500°C, effectively solving the core bottleneck of incompatibility with traditional engineering plastic processing temperatures.

**Key words:** thermal stability; dichlorophenylphosphine; piperazine; high-temperature resistance; process optimization

随着现代工业技术的飞速发展,特别是在航空航天、新能源汽车、电子信息、国防军工等尖端领域,对材料性能的要求日益严苛<sup>[1-5]</sup>。这些应用场景往往伴随着极高的操作温度、剧烈的机械摩擦以及复杂的电气环境,因此,耐高温材料(如特种工程塑料、高性能复合材料、陶瓷基复合材料等)的需求变得空前迫切。然而,这些有机或树脂基材料在高温、明火或电弧作用下极易燃烧,存在巨大的安全隐患。一旦起火,不仅会造成巨大的财产损失,更会危及生命安全。因此,阻燃技术成为保障高温材料安全应用的先决条件和核心技术之一<sup>[6-8]</sup>。

传统的阻燃剂,如卤系阻燃剂,虽阻燃效率高,

但在燃烧时会释放出大量腐蚀性、有毒的烟雾和二噁英类致癌物质,对环境和人体健康造成严重危害,正逐渐被国际法规和市场所淘汰<sup>[9-12]</sup>。而无机阻燃剂虽然环保,但其阻燃效率较低,需要很高的添加量,这会严重劣化基体材料的机械性能、加工流动性和耐热性,无法满足高性能材料的要求。在此背景下,磷-氮协同阻燃体系因其高效、低毒、低烟、无卤等突出优点,被视为最具发展前景的环保阻燃解决方案之一<sup>[13-15]</sup>。

尽管磷氮阻燃剂优势明显,但将其应用于高性能材料(如PA46、PA4T、PA6T、PA9T、PA10T等)时,却面临一个核心瓶颈:热稳定性匹配问题。这些高

收稿日期:2026-01-29;修回日期:2026-03-09

基金项目:四川省科技计划项目(2024ZHYS0022)

作者简介:王莎(1995-),女,博士,研究方向为阻燃材料,1662111722@qq.com;马祥伟(1988-),男,硕士,高级工程师,研究方向为改性高分子材料,通讯联系人,daage123@sohu.com。

性能聚合物的加工温度通常非常高,普遍在 300℃ 至 400℃ 甚至更高。而市面上大多数传统的磷氮阻燃剂的初始分解温度较低(通常在 250~350℃)<sup>[16-21]</sup>。如果在高温加工过程中,阻燃剂先于基体树脂发生分解、降解或挥发,会导致:阻燃效能丧失,在材料真正面临火险之前,有效阻燃成分已大量损失;材料性能劣化,分解产物可能催化树脂降解,产生气泡,导致材料机械强度、电绝缘性等关键性能急剧下降;加工困难,挥发物可能污染模具和设备,影响产品质量和生产连续性。因此,开发一种热稳定性与高温工程塑料相匹配的磷-氮-镁协同阻燃剂(PN-Mg),是突破其安全应用壁垒的关键。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

苯基二氯化磷:济南巨基新材料有限公司,工业级;哌嗪:山东旭晨化工科技有限公司,工业级;无水硫酸镁:山东万泰化工有限公司,工业级;四氢呋喃:山东盛景新材料科技有限公司,工业级;自制催化剂。

电动搅拌器:JJ-1A,常州市金坛双捷实验仪器厂;恒温电加热套:SXKW-2000,上海坤诚科学仪器有限公司;热失重分析仪,STA 449 F3;红外光谱仪,Nicolet Summit FT-IR;X 射线荧光光谱(XRF)仪,Epsilon 4;电热鼓风干燥箱:DHG,上海善志仪器设备有限公司。

### 1.2 制备方法

通过两步合成法,制备耐高温磷氮阻燃剂,具体步骤如图 1 所示。

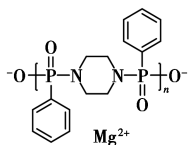


图 1 耐高温磷氮阻燃剂

在氮气氛围下将苯基二氯化磷(DCPP)和四氢呋喃(THF)加入到三口圆底烧瓶中搅拌,0~5℃ 下搅拌数分钟后将哌嗪、自制催化剂和 THF 混合溶液通过恒压滴液漏斗滴加至烧瓶中;滴加过程中,体系逐渐出现大量白色固体;滴加完后升温至一定温度反应数小时。反应结束,体系降温过滤,收集滤饼,滤饼经 THF 洗数次得到白色粉末固体;于 80℃ 真空烘箱干燥 12 h。随后将滤饼溶于去离子水中,升温至 80℃ 溶解滤饼形成混合物,滴加氨水调节 pH =

7.5~8.0,将无水硫酸镁溶于适量去离子水中,缓慢倒入混合液中,随后升温至一定温度反应数小时。反应结束,体系降温过滤,收集滤饼,滤饼水洗数次得到白色粉末固体,于 100℃ 鼓风烘箱干燥 12 h,称重、计算产率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 性能测试及表征

#### 2.1.1 PN-Mg 的红外结构表征图及结果分析

为证明新型耐高温磷氮阻燃剂(PN-Mg)的成功合成,通过 FT-IR 仪对产物 PN-Mg 进行了表征,FT-IR 谱图如图 2 所示。在 3 025~3 059 cm<sup>-1</sup>、746 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰为苯环上 C—H 的伸缩振动;1 604 cm<sup>-1</sup> 和 1 488 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为苯环的骨架振动;1 436 cm<sup>-1</sup> 和 1 141 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰分别为 P—C 和 P=O 的伸缩振动;此外,1 103 cm<sup>-1</sup> 和 723 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰为 P—N—C 的伸缩振动。综上所述,表明 PN-Mg 阻燃剂已成功合成。

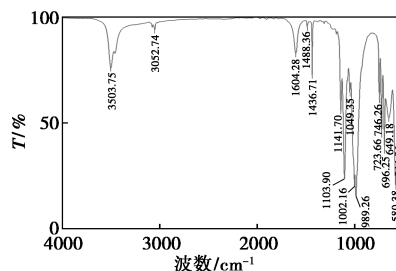


图 2 红外光谱图

#### 2.1.2 PN-Mg 的热稳定性分析

为了满足塑料的加工要求,阻燃剂必须具有较好的热稳定性。通过热重(TG)分析评价了改性复合物的热稳定性。由图 3 可知,在升温至 400℃ 时,热失重小于 0.5%,持续升温,在复合物失重为 1.0% 时,温度为 494.8℃,在复合物失重为 2.0% 时,温度为 529.3℃,且该复合物的初始分解温度为 546.2℃,表明该阻燃剂具有较好的热稳定性,可应用于多种高温工程塑料,显著提高安全性。

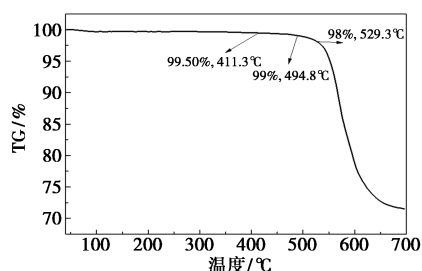


图 3 耐高温磷氮阻燃剂的 TG 曲线图

### 2.1.3 PN-Mg 的 XRF 分析

通过 XRF 分析,新型耐高温磷氮阻燃剂化学成分分析见表 1。

表 1 元素分析

成分	结果/%	计算方法	谱线	净强度	背景强度
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	67.6758	Quant.-FP	P Ka	2097.693	27.152
MgO	29.7858	Quant.-FP	Mg Ka	241.290	1.001
SO <sub>3</sub>	1.1365	Quant.-FP	S Ka	19.134	0.515
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3887	Quant.-FP	Al Ka	4.381	0.253
SiO <sub>2</sub>	0.3645	Quant.-FP	Si Ka	5.304	0.632
CaO	0.3413	Quant.-FP	Ca Ka	16.704	1.060
Cl	0.2030	Quant.-FP	Cl Ka	3.428	0.914
MnO	0.0544	Quant.-FP	Mn Ka	4.170	1.095
NiO	0.0249	Quant.-FP	Ni Ka	5.216	2.621
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0174	Quant.-FP	Fe Ka	1.749	1.611
CuO	0.0077	Quant.-FP	Cu Ka	1.726	3.467

根据 XRF 结果分析,该样品中主要成分为 P 和 Mg,符合我们所预期产物,由于 XRF 不能测定 N、C、H、O 等元素,可以初步确定其中含有的 P、Mg 元素。从表格中可看到氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO 等,均<0.4%),这些均为微量杂质,总和不足 1.5%。很可能来自于原料中的杂质或在生产、储存过程中引入的少量硅酸盐、铝酸盐和钙盐。对于 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, 它们的净强度(Net Int.)和背景强度(BG Int.)数值接近甚至更低,这意味着这些元素的测量信号非常弱,结果不确定性很高,仅作为参考。结合红外光谱分析,可确定新型耐高温磷氮阻燃剂 PN-Mg 基本合成。

## 2.2 反应条件探索

### 2.2.1 不同原料比对产物收率的影响

从表 2 可以看出,该反应分为两步,当第一步反应时间为 4 h,第二步反应时间为 8 h;第一步反应温

表 2 不同原料比对产物收率的影响

$n(\text{DCPP}) : n(\text{PA}) : n(\text{Catalyst}) : n(\text{MgSO}_4)$	产率/%
1.0:1.0:4.0:2.0	31
1.2:1.0:4.0:2.0	46
1.5:1.0:4.0:2.0	69
1.8:1.0:4.0:2.0	67
1.5:1.0:4.0:1.0	62
1.5:1.0:4.0:3.0	75
1.5:1.0:4.0:4.0	71

度为 25℃,第二步反应温度为 60℃。以哌嗪(PA)为定量,随着 DCPD 和 MgSO<sub>4</sub> 用量增加,产物收率呈现增大的趋势,当  $n(\text{DCPP}) : n(\text{PA}) : n(\text{Catalyst}) : n(\text{MgSO}_4) = 1.5 : 1.0 : 4.0 : 3.0$  时,收率达到最大,为 75%。因此,确定该反应最佳物质的量配比。

### 2.2.2 不同催化剂(Catalyst)添加量对产物收率的影响

不同催化剂用量对产物收率的影响见表 3。从表 3 可看出,当其他条件不变的情况下,以哌嗪(PA)为定量,随着催化剂(Catalyst)用量大于 3 当量时,产物收率不再增加,当  $n(\text{DCPP}) : n(\text{PA}) : n(\text{Catalyst}) : n(\text{MgSO}_4) = 1.5 : 1.0 : 3.0 : 3.0$  时,收率最高,为 77%,因此,确定催化剂最佳物质的量配比。

表 3 不同催化剂用量对产物收率的影响

$n(\text{DCPP}) : n(\text{PA}) : n(\text{Catalyst}) : n(\text{MgSO}_4)$	产率/%
1.5:1.0:2.0:3.0	51
1.5:1.0:2.5:3.0	59
1.5:1.0:3.0:3.0	77
1.5:1.0:3.5:3.0	76

### 2.2.3 反应时间对产物收率的影响

不同反应时间对产物收率的影响见表 4。从表 4 可以看出,当其他条件不变的情况下,第一步反应温度为 25℃,第二步反应温度为 60℃,两步反应随着反应时间的延长,产物收率呈现逐渐增大的趋势,当第一步反应时间为 4 h,第二步反应时间为 6 h 时,产物收率达到 81%,继续延长反应时间,产率变化较小。

表 4 不同反应时间对产物收率的影响

反应时间/h		产率/%
第一步反应	第二步反应	
2	8	58
4	8	77
6	8	78
4	4	76
4	6	81

### 2.2.4 反应温度对产物收率的影响

不同反应温度对产物收率的影响见表 5。从表 5 可以看出,当  $n(\text{DCPP}) : n(\text{PA}) : n(\text{Catalyst}) : n(\text{MgSO}_4) = 1.5 : 1.0 : 3.0 : 3.0$ ,第一步反应时间为 4 h,第二步反应时间为 6 h 时,两步反应随着反应

温度的升高,产物收率呈现逐渐增大的趋势,当第一步反应温度为 40℃,第二步反应温度为 80℃时,产物收率达到最高值 86%。

表 5 不同反应温度对产物收率的影响

反应温度/℃		产率/%
第一步反应	第二步反应	
30	60	80
40	60	82
50	60	81
40	70	83
40	80	86
40	90	81

### 3 结论

本研究成功合成并表征了一种新型耐高温磷氮阻燃剂(PN-Mg)。通过 FT-IR 和 XRF 分析确认了其结构符合设计预期。热重分析表明,该阻燃剂具有优异的热稳定性,其初始分解温度高达 546.2℃,在 400℃下热失重小于 0.5%,从而有效解决了其与高温工程塑料加工温度(300~400℃)不匹配而提前分解的核心难题。同时,通过对原料配比、催化剂用量、反应温度与时间的系统优化,获得了最高 86%的合成收率。综上所述,PN-Mg 阻燃剂展现出高热稳定性、环保及工艺可行的显著优势,为航空航天、新能源汽车等领域的高性能耐高温材料提供了一种极具潜力的安全解决方案,是该领域的一项重要进展。

### 参考文献

[1] Wazarkar K, Kathalewar M, Sabnis A. Reactive modification of thermoplastic and thermoset polymers using flame retardants: An overview[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(1/4): 71-91.

[2] Naki O. Fire loads and design fires for mid-rise buildings[D]. Canada: Carleton University, 2012.

[3] Pan Y, Yuan Y, Wang D, et al. An overview of the flame retardants for poly(vinyl chloride): Recent states and perspective[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(12): 1870-1896.

[4] Levchik S, Moy P, Bar Y, et al. New trends in flame retardant thermoplastics for electronic applications. Industry response to new regulations and market needs[C]. Stamford: 19th Annual Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 2008.

[5] Yuvraj, Ardebili Y, Chaudhuri S, et al. On flame speed enhancement

in turbulent premixed hydrogen-air flames during local flame-flame interaction[J]. *Combustion and Flame*, 2023, 257: 113017.

[6] Beard A, Klimes M, Wietschorke U. Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants for electronics: Update on market situation, drivers and trends[C]. Germany: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2012.

[7] 郭如新. 水菱镁石-斜方云石镁质阻燃剂近况[J]. *塑料助剂*, 2012, (1): 10-14.

[8] Tang W, Cao Y, Qian L, et al. Synergistic charring flame-retardant behavior of polyimide and melamine polyphosphate in glass fiber-reinforced polyamide 66[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1851.

[9] Liang S, Liang S, Zhou H, et al. Typical halogenated flame retardants affect human neural stem cell gene expression during proliferation and differentiation via glycogen synthase kinase 3 beta and T3 signaling[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 183: 109498.

[10] 邹斌, 褚夫凯, 李家峻, 等. 阻燃材料火灾危害评估方法研究进展[J]. *中国材料进展*, 2024, 43(8): 704-713.

[11] Fromme H, Becher G, Hilger B, et al. Brominated flame retardants-Exposure and risk assessment for the general population[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2016, 219(1): 1-23.

[12] Altarawneh M. Temperature-dependent profiles of dioxin-like toxicants from combustion of brominated flame retardants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126879.

[13] Feuchter H, Poutch F, Beard A. The impact of halogen free phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants on the toxicity and density of smoke from 10 common polymers[J]. *Fire and Materials*, 2023, 47(8): 1003-1023.

[14] 刘治国, 丁涛, 贾修伟, 等. 含磷-溴-氮阻燃剂的合成及应用研究[J]. *现代化工*, 2001, 21(12): 38-40.

[15] Yao Z, Liu X, Qian L, et al. Synthesis and characterization of aluminum 2-carboxyethyl-phenyl-phosphinate and its flame-retardant application in polyester[J]. *Polymers*, 2019, 11(12): 1969.

[16] 岳鑫, 赵立群, 崔新宇, 等.  $\gamma$ -TiAl 合金用陶瓷涂料高温氧化行为的研究[J]. *现代化工*, 2012, 32(7): 64-67.

[17] Li J, Su G, Gu B. High temperature ferrimagnetic semiconductors by spin-dependent doping in high temperature antiferromagnets[J]. *npj Computational Materials*, 2024, 10(1): 166.

[18] 张明艳, 王冠辉, 王轶, 等. 耐高温无卤阻燃绝缘多层复合材料的研制[J]. *绝缘材料*, 2010, 43(5): 1-2, 6.

[19] Zhang B, Zhao S, He X, et al. High temperature thermal physical properties of high-alumina fibrous insulation[J]. *材料科学技术学报*, 2007, 23(6): 860-864.

[20] Calmunger M, Chai G, Johansson S, et al. Influence of high temperature ageing on the toughness of advanced heat resistant materials[C]. 北京: 第 13 届国际断裂大会(ICF2013), 2013.

[21] Fu X, Wang J, Jia D, et al. Thermal and mechanical coupling analysis of high temperature resistant resin matrix composites[M]. Springer: Trends in Advanced Unmanned Aerial Systems, 2025. ■