

文章编号:1673-5005(2009)06-0132-04

高效无机阻燃剂聚磷酸铵的合成

曹建喜¹, 罗立文², 郭冬冬², 田 顺², 路来宾², 孔庆池², 徐春明¹

(1. 中国石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学 化学化工学院, 山东 青岛 266555)

摘要:通过实验对高聚合度聚磷酸铵的聚合条件进行优化,制备了平均聚合度为 390 的聚磷酸铵,考察物料配比、反应温度、反应气氛、反应时间、反应压力和处理温度、处理时间等对平均聚合度的影响。结果表明, $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=1.0:1.0:0.3$,湿氨气反应气氛,反应温度 270 ℃,反应时间 30 min,反应压力 2.0 MPa,热处理温度 250 ℃,热处理时间 120 min 为制备高聚合度的聚磷酸铵阻燃剂的最佳工艺条件。

关键词:阻燃剂; 聚磷酸铵; 合成; 制备

中图分类号:O 635.1 **文献标识码:**A

Synthesis for ammonium polyphosphate of high efficiency inorganic flame retardant

CAO Jian-xi¹, LUO Li-wen², GUO Dong-dong², TIAN Shun²,

LU Lai-bin², KONG Qing-chi², XU Chun-ming¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266555, China)

Abstract: The polymeric conditions were optimized to prepare the ammonium polyphosphate (APP) with the average polymerization degree of 390. The effects of preparation conditions such as component proportion, reaction temperature, reaction atmosphere, reaction time, reaction pressure, treating temperature and treating time on the average polymerization degrees of APP were investigated. The following are the optimal technological conditions to prepare APP flame retardant of high polymerization degrees: $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=1.0:1.0:0.3$, reaction atmosphere of wet ammonia, reaction temperature of 270 ℃, reaction time of 30 min, reaction pressure of 2.0 MPa, treating temperature of 250 ℃, treating time of 10 min.

Key words: flame retardants; ammonium polyphosphate; synthesis; preparation

聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP)是一种重要的无卤磷系阻燃剂^[1-4],其分子中同时含有磷、氮 2 种元素,在阻燃过程中磷、氮具有协同阻燃效应,因而阻燃效果优于单含磷阻燃剂或单含氮阻燃剂^[5]。APP 的通式为 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$,当 n 足够大时,也可以写成 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ ^[6]。聚磷酸铵在水中的溶解度随温度的升高而增加,外观呈白色粉末状,有水溶性和水难溶性两种,其中聚合度 n 在 10~20 为水溶性,称为短链 APP(即 I-型 APP), $n > 20$ 为水难溶性的长链 APP(即 II-型 APP)^[7]。APP 具有阻燃效果好、溶解度低、不易吸湿、分解温度高、热稳

定性好、环境友好、成本低廉以及对添加的产品物理性能影响小等优点^[8-9]。笔者通过实验对 APP 的聚合条件进行优化。

1 实验

1.1 聚磷酸铵的制备

称取一定量的无水五氧化二磷、磷酸铵盐、尿素,按一定比例混合均匀,研细,置于高压反应器中,密封,搅拌,使其在一定温度和压力下进行反应。反应结束后,冷却、粉碎得到聚磷酸铵产品。

收稿日期:2009-07-06

作者简介:曹建喜(1968-),男(汉族),河北昌黎人,博士研究生,研究方向为化学工艺与技术。

1.2 聚磷酸铵平均聚合度的测定

称取 0.5 g 样品,加入到盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中,用 12 mol/L 氢氧化钠调整 pH 值至 13,然后加热至溶液透明,反应放出氨气,当蒸汽 pH 值小于 9 时,停止加热,冷却至室温。取上述溶液 100 mL,用 6 mol/L 盐酸溶液调整 pH 值至 2.5~3,然后用氢氧化钠标准溶液进行返滴定,用从 pH 计测定溶液的数字显示器上 pH 值的变化,记录每次加碱的体积量,绘制滴定曲线,并根据其一阶导数曲线得到聚磷酸盐的摩尔数。取同一试样的溶液稀释一定倍数,测其吸光度,由三标准曲线上查得相对应的 PO_4^{3-} 含量,即可得到总磷酸摩尔数。产物平均聚合度计算公式^[10]为

$$n = \frac{\text{总磷酸摩尔数} \times f}{\text{聚磷酸盐的摩尔数}}$$

式中 f 为滴定分析与吸光度分析的体积倍数。

2 结果分析

2.1 磷酸铵的种类对 APP 聚合度的影响

通过改变磷酸铵盐的种类,考察不同磷酸铵盐对聚磷酸铵聚合度的影响。固定反应气氛氨气,反应温度 270 ℃,反应时间 40 min,反应压力 2.0 MPa,热处理温度 250 ℃,热处理时间 120 min 时,所用磷酸铵盐的种类对聚磷酸铵聚合度的影响见图 1。

从表 1 可以看出,以五氧化二磷和尿素为原料制备的 APP 的平均聚合度较低,磷酸铵盐参与反应有助于 APP 聚合度提高,在选用的 3 种磷酸铵盐中, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 制备的 APP 的平均聚合度最大,因此选取 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 为反应原料。

表 1 磷酸铵种类对 APP 聚合度的影响

Table 1 Effect of different kinds of ammonium phosphate salts on polymerization degree of APP

反应原料	$n(\text{磷酸铵盐}):n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$	聚合度 $\bar{n}$
$\text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.0:1.0:0.3	13
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.0:1.0:0.3	102
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.0:1.0:0.3	125
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{P}_2\text{O}_5, \text{CO}(\text{NH}_2)_2$	1.0:1.0:0.3	390

2.2 聚合反应气氛对 APP 聚合度的影响

选用 $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1.0:1.0:0.3$,考察反应气氛对 APP 聚合度的影响。结果表明, NH_3 , N_2 和空气气氛下 APP 的聚合度分别为 390,34,23。 NH_3 气氛下聚合度最高,而 N_2 和空气气氛下其聚合度则低得多。由文献可知^[9], NH_3 的含水量会影响聚合度,且聚合度随着 NH_3 的含水量增加而降低,这表明 NH_3 促进

了聚合反应,而水的存在将阻碍聚合反应的进行,这是由于水会与 P_2O_5 和 NH_3 等发生相互作用造成的,所以 NH_3 既作为保持气氛也作为反应物,保持气氛是制备高聚合度 APP 的关键。

2.3 反应物摩尔比对 APP 聚合度的影响

本实验采用单因素考察方法,先固定其中任意两种原料,考察另外一种原料对聚合度的影响,从中得出最佳的原料配比。

反应气氛为氨气,考察反应物的量之比对 APP 聚合度的影响,实验结果见表 2。

由表 2 可知,当原料配比为 $n(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1.0:1.0:0.3$,APP 的聚合度最高。

表 2 反应物的量之比对 APP 聚合度的影响

Table 2 Effect of material ratio on polymerization degree of APP

$n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$	聚合度 n
0.8:1.0:0.2	125
0.9:1.0:0.2	226
1.0:1.0:0.2	287
1.1:1.0:0.2	194
1.2:1.0:0.2	78
1.0:0.8:0.2	130
1.0:0.9:0.2	203
1.0:1.0:0.2	287
1.0:1.1:0.2	196
1.0:1.2:0.2	118
1.0:1.0:0.0	39
1.0:1.0:0.1	104
1.0:1.0:0.2	287
1.0:1.0:0.3	390
1.0:1.0:0.4	245
1.0:1.0:0.5	122

2.4 聚合反应温度对 APP 聚合度的影响

选用原料配比为 $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 1.0:1.0:0.3$,考察聚合反应温度对 APP 聚合度的影响,实验结果见图 1。

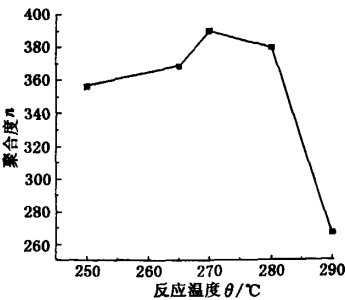


图 1 聚合反应温度对 APP 聚合度的影响

Fig. 1 Effect of poly-reaction temperature on polymerization degree of APP

由图 1 可见:反应温度低于 270 ℃时,聚合度随

温度的升高而升高且增加的趋势比较缓慢;反应温度在 270 ~ 280 °C 时,聚合度下降趋势平缓;反应温度大于 280 °C 时,聚合度急剧下降。其原因可能是产物在高温下剧烈分解,导致聚合度下降。因此 270 °C 为最佳反应温度。

2.5 聚合反应时间对 APP 聚合度的影响

选用反应温度 270 °C,考察聚合反应时间对聚合度的影响,实验结果见图 2。

由图 2 可见,当反应时间小于 30 min 时,APP 聚合度随反应时间增加而升高,这可能是反应时间低于 30 min 时,聚合反应未完成,从而导致 APP 的聚合度较低。达到 30 min 后曲线变化较为平缓,说明再延长时间对产品聚合度没多大影响。反应时间大于 60 min 时,聚合度反而下降,这可能是反应时间过长,产物分解,导致 APP 的聚合度降低。所以,选择 30 min 的反应时间较为合适。

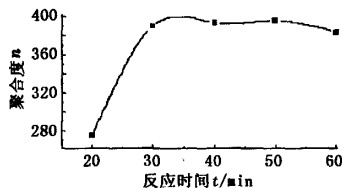


图 2 反应时间对 APP 聚合度的影响

Fig. 2 Effect of poly-reaction time on polymerization degree of APP

2.6 聚合反应压力对 APP 聚合度的影响

选用聚合反应时间 30 min,考察聚合反应压力对 APP 聚合度的影响,实验结果见图 3。

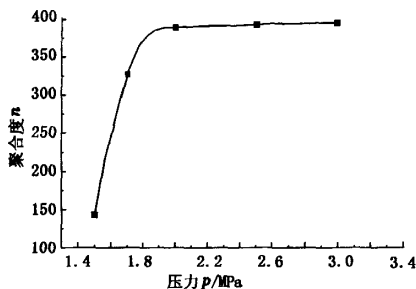


图 3 反应压力对 APP 聚合度的影响

Fig. 3 Effect of reaction pressure on polymerization degree of APP

由图 3 可见:随反应压力的升高,APP 的平均聚合度增加;当反应压力低于 2.0 MPa 时,APP 的平均聚合度迅速增加,这是因为由于气相中氨分压的存在,抑制了固相中游离氨向相界面的迁移和在气相中的扩散,延长了在固相中的停留时间,增加了氨化反应的机会;当反应压力大于 2.0 MPa 时,APP 的平均聚合度增加趋于平缓,这是因为氨化反应在 2.0

MPa 时已经比较彻底,继续增大反应压力对聚合度影响不大。因此,选择反应压力为 2.0 MPa 较适宜。

2.7 热处理过程对 APP 聚合度的影响

据文献[11]报道,APP 制备的后处理条件会影响聚合产物的聚合度。因此选用不同聚合反应热处理温度、热处理时间,考察热处理过程对 APP 的聚合度的影响,实验结果见图 4 和图 5。

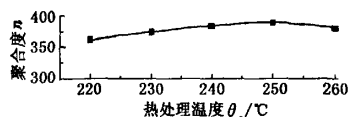


图 4 热处理温度对 APP 聚合度的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment temperature on polymerization degree of APP

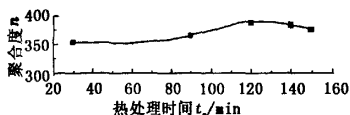


图 5 热处理时间对 APP 聚合度的影响

Fig. 5 Effect of heat treatment time on polymerization degree of APP

从图 4 可知,热处理温度为 220 ~ 250 °C 时,APP 聚合度随着处理温度的增大而增大,当反应温度达到 250 °C,APP 的平均聚合度达到最大值,继续增加热处理温度,APP 的平均聚合度反而下降。因此,选用热处理温度为 250 °C 较适宜。由图 5 可知,热处理时间为 40 ~ 120 min,聚合度随着热处理时间的增大而增大,当反应时间达到 120 min,APP 的平均聚合度达到最大值,继续增加热处理时间,APP 的平均聚合度反而下降。

以上结果表明,后处理条件对 APP 的聚合度有较大的影响。APP 的最优后处理条件为 250 °C 环境中处理 120 min。

2.8 APP 的 IR 分析

对自制的 APP 进行了 IR 分析,结果见图 6。

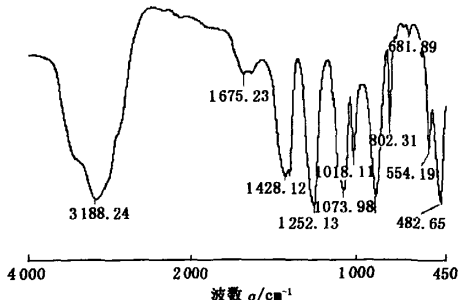


图 6 产物红外光谱图

Fig. 6 IR spectrogram of product

由图6可知,APP的IR光谱图与已知的II型^[12]几乎无差别,由此可见,自制的APP为II型APP。

3 结束语

以五氧化二磷、磷酸氢二铵、尿素为原料,氨气为保护气,制备高聚合度的聚磷酸铵阻燃剂,物料配比 $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=1.0:1.0:0.3$,湿氨气反应气氛,反应温度 270℃,反应时间 30 min,反应压力 2.0 MPa,热处理温度 250℃,热处理时间 120 min 为其最佳工艺条件。

参考文献:

- [1] 吕建平,刘汉虎.高纯度水难溶性聚磷酸铵阻燃剂的研制[J].安徽化工,1997(2):26-29.
LÜ Jian-ping, LIU Han-hu. Synthesis of fire retardants of water-insoluble ammonium polyphosphates with high purity [J]. Anhui Chemical Industry, 1997(2):26-29.
- [2] ALEXANDER M H, HORST S L. Activated ammonium polyphosphate; a process for making it, and its use; Germany: 4515632[P]. 1985-05-07.
- [3] HANS A C, ALLAN J R. Manufacture of water insoluble ammonium polyphosphate; Canada, 4260592[P]. 1981-04-07.
- [4] 王贵生,郑建虎,王建国.工业聚磷酸铵的简易制备[J].现代化工,1999,19(1):34-35.
WANG Gui-sheng, ZHENG Jian-hu, WANG Jian-guo. The simple preparation of industrial ammonium polyphosphate[J]. Modern Chemical Industry, 1999,19(1):34-35.
- [5] 马庆文,古思廉,梅毅,等.聚磷酸铵生产工艺综述[J].云南化工,2006,33(3):58-61.
MA Qing-wen, GU Si-lian, MEI Yi, et al. Process for the production of ammonium polyphosphate[J]. Yunan Chemical Technology, 2006,33(3):58-61.
- [6] 李云东,古思廉.聚磷酸铵阻燃剂的应用[J].云南化工,2005,32(3):51-54.
- LI Yun-dong, GU Si-lian. Application of flame-retardant ammonium polyphosphate[J]. Yunan Chemical Technology, 2005,32(3):51-54.
- [7] 宁培森,王红梅,丁著明.磷系织物阻燃剂的研究进展[J].精细与专用化学品,2007,15(11):5-9.
NING Pei-sen, WANG Hong-mei, DING Zhu-ming. Development on series of phosphorus containing flame retardant for textile [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007,15(11):5-9.
- [8] 胡炳成,吕春绪,刘祖亮,等.低聚磷酸铵的合成及其在灭火剂中的应用[J].爆破器材,2001,30(6):30-33.
HU Bing-cheng, LÜ Chun-xu, LIU Zu-liang, et al. The synthesis of ammonium low-polysphate and application in the extinguishing agent [J]. Explosive Materials, 2001, 30(6):30-33.
- [9] 贾云,陈君和.新型高聚合度聚磷酸铵阻燃材料的合成[J].华中科技大学学报,2006,34(4):109-111.
JIA Yun, CHEN Jun-he. Synthesis of fire retardants of ammonium polyphosphates with high degree polymerization [J]. Journal of HuaZhong university of Science and Technology, 2006,34(4):109-111.
- [10] 徐红波,姜效军.无机阻燃材料聚磷酸铵聚合度测定的新方法[J].鞍山钢铁学院学报,1998,21(1):19-23.
XU Hong-bo, JIANG Xiao-jun. A new method for determination of the degree of polymerization of inorganic fire retardant phosphate salts [J]. Journal of Anshan Institute of Iron and Steel Technology, 1998,21(1):19-23.
- [11] THOMAS S, REINHARD G. Process for producing ammonium polyphosphate; US,5165904[P]. 1992-11-24.
- [12] 孙才英,骆介禹,苏晓丽,等.用红外光谱法测定聚磷酸铵晶体结构[J].东北林业大学学报,2004,32(1):94-95.
SUN Cai-ying, LUO Jie-yu, SU Xiao-li, et al. Determination of crystalline forms of ammonium polyphosphates with IR spectra [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2004,32(1):94-95.

(编辑 刘为清)

(上接第127页)

- [57] 张勤,马波,凌凤香,等.蒙脱土催化材料的研究进展[J].化工时刊,2006,20(11):68-70.
ZHANG Qin, MA Bo, LING Feng-xiang, et al. Research and advance in montmorillonite catalytic material [J]. Chemical Industry Time, 2006,20(11):68-70.
- [58] BREEN C, WATSON R, MADEJOVA J, et al. Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of acid-treated tetra-alkylammonium-exchanged smectites [J]. Langmuir, 1997,13(24):6473-6479.
- [59] BREEN C, MORONTA A. Influence of layer charge on the catalytic activity of mildly acid-activated tetramethylammonium-exchanged bentonites [J]. J Phys Chem B, 1999,103(27):5675-5680.
- [60] BREEN C, WATSON R. Acid-activated organoclays: preparation, characterisation and catalytic activity of polycation-treated bentonites [J]. Appl Clay Sci, 1998,12(6):479-494.
- [61] 李进进,高芒来,林宝辉,等.一种二季铵盐改性膨润土的结构表征及催化性能[J].石油学报:石油加工,2009,25(4):527-532.
LI Jin-jin, GAO Mang-lai, LIN Bao-hui, et al. Characterization and catalytic activity of bentonite modified by a divalent quaternary ammonium cation [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2009,25(4):527-532.

(编辑:刘为清)