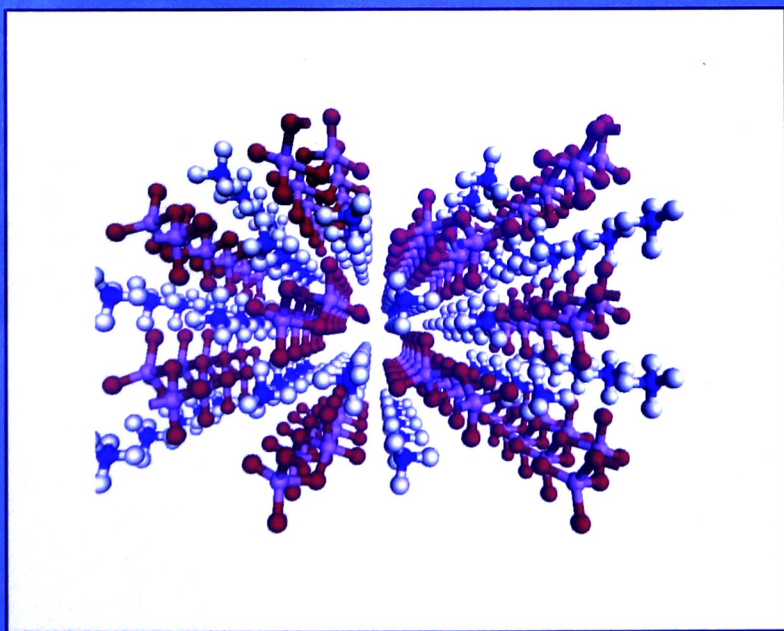


聚磷酸铵

杨荣杰 仪德启 著



科学出版社

聚磷酸铵

杨荣杰 仪德启 著

北 京

内 容 简 介

本书以聚磷酸铵为研究对象,对国内外聚磷酸铵的发展历史、研究现状和未来的发展趋势进行了系统和深入的阐述。主要分为聚磷酸铵的制备、表征和改性应用三个部分。制备部分以聚磷酸铵的发展历史为主线,分析了分别以磷酸、磷酸盐和五氧化二磷为基础的三大制备体系在不同发展阶段的地位、优缺点和未来发展趋势;介绍了聚磷酸铵/黏土纳米复合物制备的最新发展。表征部分以聚磷酸铵的晶型结构、聚合度、水溶性和热分解性质为主,就不同测试方法的特点、研究现状和亟待解决的问题进行了阐述和分析,并结合作者多年的研究经验,提出了改进聚磷酸铵表征方法的途径。改性应用部分主要阐述了聚磷酸铵阻燃体系的发展现状,提出了提高其阻燃聚合物材料综合性能的策略与方法。

本书可供从事聚磷酸铵和聚磷酸盐制备与应用的研究者、技术人员,以及广大的青年科技工作者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

聚磷酸铵/杨荣杰,仪德启著. —北京:科学出版社,2015.3
ISBN 978-7-03-043978-9

I. ①聚… II. ①杨…②仪… III. ①磷酸铵 IV. ①TQ442.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 058913 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:蒋 萍
责任印制:肖 兴 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年3月第一版 开本:720×1000 1/16

2015年3月第一次印刷 印张:17 1/2

字数:350 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

阻燃领域有几个熟悉的阻燃机理,包括溴锑气相自由基消耗、有机磷酸酯凝聚相成炭和气相自由基消耗、氢氧化铝和氢氧化镁分解吸热,以及膨胀阻燃剂膨胀炭层隔热隔氧等。其中的膨胀阻燃剂,最一般地,主要由聚磷酸铵(APP)、季戊四醇和三聚氰胺组成;膨胀阻燃(IFR)机理则最早由意大利都灵理工大学 G. Camino 教授提出。随着阻燃领域的技术进步,IFR 体系已有很大变化,但作为 IFR 核心的聚磷酸铵并没有改变。

聚磷酸铵是一种无机聚合物,聚合度有低有高,最低聚合度可以在 5~10,最高聚合度可以在 1000 以上。尽管称为聚合物,但 APP 没有一般有机聚合物的力学性质,它主要是作为微米尺度的固体粒子阻燃剂,应用在防火涂料和阻燃聚合物材料中。APP 作为阻燃剂有优点也有缺点。优点是阻燃效率高、使用方便、应用面广;缺点是即使高聚合度 APP 的水溶解度也较大,较难用于电子电器产品,且难以保持阻燃的持久性。近年来,表面改性 APP 产品也已经出现。但是,如果考虑到阻燃聚合物材料加工中对 APP 改性表面的破坏,这个问题还未完全解决。

聚磷酸铵是一种普通的无机化工产品,中国生产聚磷酸铵的企业很多。这可能是因为,生产低聚合度 APP 的门槛不高,而且低聚合度的 APP 也有用处。20 世纪 90 年代,中国化工行业颁布了一个工业聚磷酸铵的标准(HG/T2770—1996),那时候中国还没有高聚合度的 APP,标准是适用的。进入 21 世纪,中国开始有高聚合度 APP 产品,原有的聚磷酸铵标准不再适用。2006 年这个问题被我们提出来,然后化工行业标准化委员会启动了该标准的修订,2008 年新的工业聚磷酸铵行业标准(HG/T2770—2008)颁布。这个新标准在实际应用中,仍然发现有不完善之处,1000 以上的 APP 聚合度的测定影响因素比较多。中国不少生产 APP 的企业都标明其 APP 聚合度 ≥ 1000 ,甚至达到 2000,这个问题是存疑和值得研究的。

开展聚磷酸铵研究十几年,从实验室的制备和分析表征,到建成工业化生产线,我们有了不少的积累和体会,觉得有必要将其总结成书,奉献给对聚磷酸铵有兴趣的广大读者,希望能对该领域的科学研究和技术开发工作有所裨益,起到抛砖引玉的作用;也期望对完善和优化聚磷酸铵制备工艺、提高聚磷酸铵质量、完善测试标准与方法,能够起到一定的积极作用。另一方面,书中聚磷酸铵纳米复合物等一些创新性研究成果,对聚磷酸铵未来的发展或许有一定的启发和推动作用。

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 阻燃剂市场的发展趋势	1
1.2 聚磷酸铵的定义	2
1.3 聚磷酸铵的物理化学性质	3
1.3.1 结构	3
1.3.2 聚合度	5
1.3.3 溶解度及 pH 的测量	5
1.3.4 热稳定性	6
1.4 聚磷酸铵的阻燃机理	6
1.5 聚磷酸铵的国内外发展概况	8
1.5.1 国外聚磷酸铵的发展史	9
1.5.2 国内聚磷酸铵的发展史	11
1.6 聚磷酸铵的改性及应用	12
1.6.1 表面改性剂处理	13
1.6.2 微胶囊化	13
1.6.3 应用	14
参考文献	15
第 2 章 磷酸及磷酸盐体系制备聚磷酸铵	20
2.1 概述	20
2.2 磷酸体系	20
2.2.1 磷酸与氨气反应	21
2.2.2 磷酸与尿素反应	32
2.2.3 过磷酸、聚磷酸法	41
2.3 磷酸铵体系	42
参考文献	47
第 3 章 五氧化二磷体系制备聚磷酸铵	50
3.1 五氧化二磷-磷酸铵-氨气体体系	51
3.2 五氧化二磷-磷酸铵-尿素体系	60
3.2.1 反应原理	63

3.2.2	反应原料及其配比	64
3.2.3	APP 制备过程中氨的作用	67
3.3	制备结晶 II 型 APP 过程中水的作用	74
3.3.1	氨压为 0.1MPa 时水的作用	74
3.3.2	氨压为常压时水的作用	76
3.3.3	结晶 II 型 APP 的聚合度	77
3.4	五氧化二磷改进磷酸铵-尿素体系	80
	参考文献	81
第 4 章	聚磷酸铵的表征	83
4.1	APP 的水溶解度	83
4.1.1	APP 水溶解度的测试方法	83
4.1.2	影响 APP 水溶解度的因素	87
4.1.3	降低 APP 水溶解度的方法	90
4.2	APP 的 pH 测定	92
4.3	APP 的热稳定性	92
4.4	APP 磷氮含量的测定	99
4.4.1	五氧化二磷含量的测定	100
4.4.2	氮含量的测定	101
4.5	粒径与形貌	103
4.5.1	筛分法	103
4.5.2	激光粒径分析仪法	103
4.5.3	扫描电镜法	104
4.6	APP 的晶体结构与表征	105
4.6.1	APP 的晶体结构	106
4.6.2	XRD 和 FTIR 在表征结晶 II 型 APP 时的分歧	113
4.6.3	结晶 II 型 APP 的晶体缺陷	117
4.6.4	其他因素对结晶 II 型 APP 光谱的影响	121
4.6.5	不同红外测试方法对结晶 II 型 APP 的 FTIR 谱图的影响	122
4.7	APP 聚合度的表征	123
4.7.1	滴定法	124
4.7.2	³¹ P 核磁共振法测定 APP 聚合度的研究	133
4.7.3	黏度法间接测定 APP 相对分子质量研究	140
4.7.4	体积排除色谱法和超速离心法测定 APP 的聚合度及聚合度分布	148
	参考文献	149

第 5 章 聚磷酸铵纳米复合阻燃剂及其应用	153
5.1 I 类 APP 纳米复合阻燃剂.....	153
5.1.1 APP 与零维纳米填料的纳米复合阻燃剂.....	154
5.1.2 APP 与一维纳米填料的纳米复合阻燃剂.....	159
5.1.3 APP 与二维纳米填料的纳米复合阻燃剂.....	165
5.1.4 结论.....	184
5.2 II 类 APP 纳米复合阻燃剂.....	184
5.2.1 APP-金属氢氧化物复合物的结构.....	185
5.2.2 APP-金属氢氧化物复合物的热稳定性.....	189
5.2.3 不同复合物阻燃 PP 的热稳定性.....	192
5.2.4 不同复合物阻燃 PP 的锥形量热仪测试.....	195
5.2.5 不同复合物阻燃 PP 的 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试.....	197
5.2.6 阻燃 PP 炭层分析.....	198
5.2.7 结论.....	199
参考文献.....	200
第 6 章 聚磷酸铵在阻燃聚丙烯中的应用	202
6.1 膨胀阻燃聚丙烯发展概况.....	202
6.1.1 典型膨胀阻燃剂.....	202
6.1.2 膨胀阻燃剂作用机理研究.....	203
6.1.3 聚丙烯/聚磷酸铵/季戊四醇膨胀阻燃体系.....	206
6.1.4 酸源的改进和新型炭源的研究进展.....	207
6.1.5 催化膨胀阻燃聚丙烯的研究进展.....	208
6.1.6 目前膨胀阻燃聚丙烯存在的问题和研究热点.....	211
6.2 金属氧化物对膨胀阻燃聚丙烯的催化协效作用.....	212
6.2.1 基础体系的确定.....	212
6.2.2 金属氧化物对 IFR-PP 氧指数和垂直燃烧的影响.....	213
6.2.3 金属氧化物对阻燃效率与协同效率的影响.....	215
6.2.4 金属氧化物对 IFR-PP 热老化性能的影响.....	216
6.2.5 金属氧化物对体系热降解行为的影响.....	217
6.2.6 金属氧化物对膨胀阻燃剂气体释放过程的影响.....	223
6.2.7 金属氧化物对 IFR-PP 膨胀炭层形貌的影响.....	225
6.2.8 结论.....	226
6.3 金属盐与膨胀阻燃体系的协同效应.....	227
6.3.1 镍、锌金属盐对体系阻燃性能的影响.....	228
6.3.2 热分析.....	234

6.3.3	红外和光电子能谱分析	237
6.3.4	锥形量热仪分析	240
6.3.5	催化剂对 IFR-PP 膨胀炭层形貌的影响	243
6.3.6	结论	244
6.4	海泡石与膨胀阻燃体系的协同效应	245
6.4.1	海泡石的改性	246
6.4.2	海泡石对聚丙烯性能的影响	248
6.4.3	海泡石对膨胀阻燃聚丙烯的影响	253
6.4.4	海泡石与金属化合物复配对膨胀阻燃聚丙烯的影响	261
6.4.5	结论	265
	参考文献	265

第 1 章 绪 论

随着高分子工业的蓬勃发展和合成材料的广泛应用,各种聚合物及高分子基复合材料以其优异的综合性能正逐步取代传统材料,广泛用于社会生产与生活的各个领域。然而,由于绝大多数高分子的易燃性,增加了火灾隐患,给人们的生命财产安全带来了极大的威胁^[1]。因此,添加有效的阻燃剂,使高分子材料具有难燃性、自熄性和消烟性,是目前高分子材料阻燃技术中普遍采用的方法^[2]。

1.1 阻燃剂市场的发展趋势

20 世纪 50 年代,阻燃剂大量应用于合成材料工业,60 年代开始,国外不断开发阻燃剂的新品种,阻燃剂的消费量急剧上升,每年以 6%~8% 的速度增长,使阻燃剂成为仅次于增塑剂的塑料助剂产品^[3]。其中,发展中国家,特别是中国和其他亚太国家将成为需求的主要推动力^[4]。

由于卤系阻燃剂发烟量大,燃烧时释放有毒气体(HCl、HBr 等),特别是多溴二苯醚及其阻燃的聚合物在 510~630℃ 下热分解产生有毒的多溴二苯并二噁烷和多溴二苯并呋喃等有害物质,促使阻燃向着无卤、无毒和绿色环保的方向发展。

欧盟发布的《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(简称《RoHS 指令》),其中要求从 2006 年 7 月 1 日起,在新投放市场的电子电器设备中,禁止使用铅、汞、镉、六价铬、多溴二苯醚(PBDE)和多溴联苯(PBB)等有害物质,加速了阻燃剂消费结构的变革。2009 年世界不同地区和国家的具体消费结构如表 1-1 所示。可以看出,卤系阻燃剂所占的比例依然很大,特别是亚洲地区。但是随着阻燃剂需求的变化和国际市场交流的增多,相信非卤阻燃剂有着巨大的发展潜力。

表 1-1 2009 年世界不同地区 and 国家的阻燃剂具体消费结构^[4]

国家或地区	欧洲	美国	亚洲(不含日本)	日本
溴系/%	28	35	60	40
氟系/%	4	8	8	2
无机系/%	33	24	25	30
有机磷系/%	25	26	7	20
其他/%	10	7	—	8

根据 BCC 的市场调查,如表 1-2 所示,世界范围内阻燃剂的消费结构已经发生了变化。在卤系阻燃剂使用受限后,其用量呈现逐年萎缩的情况,在这样一个新旧阻燃剂交替的阶段,传统的无机系阻燃剂氢氧化铝和氢氧化镁虽阻燃效率低,通常在树脂基材中添加 60% 以上才可以达到阻燃级别,但因无毒、抑烟和价廉等优点成为了消耗量最大的阻燃剂。磷系阻燃剂目前占阻燃剂消耗总量的 20% 左右,但磷系阻燃剂除阻燃外,一些品种还兼具增塑、交联和抗氧化等多种功能,并且多数具有低烟、无毒、低卤、无卤等优点,使磷系阻燃剂获得高速的增长,2015 年以后,磷系阻燃剂将逐步超越卤系成为第二大阻燃剂。因此,在今后相当长的一段时期内,磷系和无机氢氧化物系阻燃剂将并驾齐驱,占领 50% 以上的阻燃剂市场,并将出现磷系逐渐超越无机氢氧化物系阻燃剂的局面。

表 1-2 2009~2014 年世界范围内阻燃剂的消耗情况^[5]

阻燃剂	消耗量/万 t		年增长率/%
	2009	2014	2009~2014
氢氧化铝	59.2	69.1	3.2
氧化铈	9.0	11.6	5.4
溴系	35.4	46.7	5.7
氯系	11.0	13.7	4.4
氢氧化镁	2.1	2.5	4.3
三聚氰胺	2.3	2.8	4.0
磷系	28.0	40.9	7.9
其他	5.6	7.2	5.1
合计	152.6	194.5	5.0

聚磷酸铵作为一种重要的无机磷系阻燃剂,是构成膨胀阻燃体系的重要组成部分。在阻燃逐步从气相阻燃趋向于凝聚相阻燃的情况下,聚磷酸铵将会成为重要的增长点,其研究意义和经济价值也将凸显出来。

1.2 聚磷酸铵的定义

聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP)与通常所说的碳-碳间通过共价键连接的聚合物(polymer)不同,是由磷酸通过分子间缩合,磷原子和氧原子通过共价键连接而成的直链型结构分子。对于具有类似化学组成但形成环状结构的,则被定义为偏磷酸铵(ammonium metaphosphate)或者聚偏磷酸铵(ammonium polymetaphosphate)^[6]。虽然聚磷酸铵的聚合度趋向于无穷时,它的化学式与偏磷酸铵一致,但两者有着本质的区别。此外,国内研究者因为在阅读外文文献时的

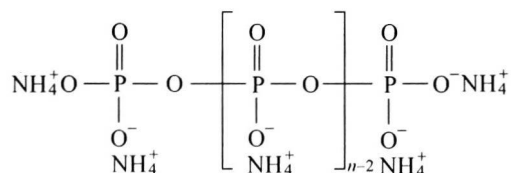
一些错误认识,以及此后相互间的文献引用,普遍认为结晶Ⅱ型聚磷酸铵是一种交联的结构,但通过引文的溯源发现,在意大利著名学者 Camino 教授的文章中,并没有说结晶Ⅱ型聚磷酸铵是交联结构,那只是在燃烧分解过程中形成的交联结构^[7]。通过 Camino 教授的口述,也肯定了国内研究者在引用过程中产生的这种错误的认识。最近几年,德国学者先后解晶得到结晶Ⅱ型和结晶Ⅳ型的结构,进一步说明聚磷酸铵是一种直链状的结构^[8,9]。因此,可以将聚磷酸铵严格地定义为是由磷酸缩聚形成的直链型的聚磷酸与铵离子形成的盐,也可称作线型聚磷酸铵(ammonium catena-polyphosphate)。其中可能因为制备条件等因素的影响,存在 P-O-P 或 P-N-P 等形式的分子链间的交联,这是在聚磷酸铵中的非聚磷酸铵结构成分或部分。

1.3 聚磷酸铵的物理化学性质

聚磷酸铵作为一种重要的阻燃剂,其晶体结构、聚合度、水溶解度、pH 和热稳定性是最为关注的问题,是评价一个聚磷酸铵产品阻燃性能好坏的关键。因此,本节就以上的五个方面来介绍聚磷酸铵的物理和化学性质。

1.3.1 结构

通过第 1.2 节对 APP 所作的定义,对 APP 结构的表述就变得相对简单。APP 的通式为 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$,当 n 足够大时,可写为 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$,其结构式如下:



APP 有结晶型和无定形两种固体形态,结晶型 APP 为白色粉末,在常温下较稳定,无气味。目前已知的结晶型 APP 共有六种晶型(Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ和Ⅵ型)^[10,11],其中只有结晶Ⅱ型和Ⅳ型得到了确切的晶体结构。结晶Ⅱ型 APP 的结构是通过粉末 XRD 谱图的精修得到,属正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$,晶胞参数为: $a=1207.9(1)\text{pm}$, $b=648.87(8)\text{pm}$, $c=426.20(4)\text{pm}$ 。其中,聚磷酸阴离子平行于最短的轴排列,呈螺旋结构,重复周期为 2,而铵根离子则分布在扭曲的磷酸正四面体周围的氧原子附近, $\text{H}\cdots\text{O}$ 之间的距离为 285~292pm,属于中等强度的氢键^[8]。结晶Ⅳ型 APP 是通过单晶 XRD 的数据得到,属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶胞参数为: $a=2270.3(5)\text{pm}$, $b=458.14(9)\text{pm}$, $c=1445.1(3)\text{pm}$, $\beta=$

108.56(3)°,其聚磷酸链在晶胞中的排列要较结晶Ⅱ型伸展^[9]。Ⅰ型为一个亚稳定状态,Ⅲ型是一种不稳定的过渡态,Ⅴ型是高温下的产物。

Shen等^[11]研究认为,依温度变化,APP的各晶型之间存在一定的相互转化关系,如表1-3所示。

表 1-3 不同温度下 APP 晶型转化情况

温度/°C	晶型转化		
100~200	V	→	I + II
200~375	I	→	II
250~300	V	→	II
300	I	→	III(中间体)→II
300~375	IV	→	II
330~420	I	→	V
385	II	→	V
450~470	I 或 II	→	IV + 玻璃态 APP

此外,Waerstad等^[10]依据自己的研究,给出了在氨压为 1.013×10^5 Pa下各晶型之间的转化关系,如表1-4所示。

表 1-4 不同温度下 APP 晶型转化情况

温度/°C	晶型转化		
250~270	I	→	II
300~325	II	→	V
340~350	V	→	VI

但是这种转化是单向的、不可逆的过程,并且APP晶型间的转化是一个较慢的过程,通常需要在通氨条件下几十小时才能够转化完全。如Ⅰ型向Ⅱ型的转化,在300°C,通氨的条件下,大约需要60h才能转化完全。就工业化生产,这样一个漫长的晶型转化过程,将会成倍地增加成本,是不能被接受的。因此,如何用尽可能短的时间完成转晶,制备所需晶型的APP,成为制备工艺研究的主要方向。

APP晶体结构的表征一般是通过XRD谱图来鉴定,除此之外,结晶Ⅰ型和结晶Ⅱ型APP还可以通过红外谱图来进行晶型的鉴定。因为在Ⅰ型和Ⅱ型APP的红外光谱图中,均存在 1250cm^{-1} 处 $\text{P}=\text{O}$ 键的振动吸收峰、 1070cm^{-1} 和 1010cm^{-1} 处 $\text{P}-\text{O}$ 键的振动吸收峰,以及 800cm^{-1} 处 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 键的振动吸收峰,其中 800cm^{-1} 的吸收峰的强度和晶型无关,但是Ⅰ型APP在 760cm^{-1} 、 682cm^{-1} 和 602cm^{-1} 处存在特征吸收峰,并且 682cm^{-1} 的吸收峰较明显,而这三个峰在Ⅱ型APP的红外光谱图中消失,因此可以用红外谱图来鉴定,并且可用 $682\text{cm}^{-1}/$

800cm⁻¹的峰强比来测定 I 型 APP 的含量^[12,13]。

在 APP 的各种晶型中 I 型和 II 型应用较多,通常被用作阻燃剂。而 II 型相对于 I 型,具有聚合度大、水溶性小、分解温度高等特点,因此能够用在高性能阻燃产品中。

1.3.2 聚合度

APP 的聚合度与其水溶性,以及热稳定性有着紧密的联系。一般情况下,APP 的聚合度高,其水溶性就相对较小,而热稳定性也相对较高。因此,如何制备高聚合度的 APP,成为一个重要的研究目标。

APP 的聚合度一般在几十到几千,有报道甚至达到了上万。目前,主要的方法有端基滴定法^[14,15],或者将 APP 通过离子交换树脂转化成其他形式的聚磷酸盐或聚磷酸,用可溶性聚磷酸盐的测试方法来进行测试,如光散射法^[16,17]、黏度法^[18]、³¹P 核磁共振法^[19]、凝胶色谱法^[20-22]、离子色谱法^[23]、超速离心法^[24]等。但是 APP 作为一种特殊的聚电解质,特别是高聚合度的 APP,在常温下并无良溶剂,使上述测试方法的测试范围受限,使聚合度的测定成为一个难点。研究者不能正确地测得所制 APP 的聚合度,无法指导改性工艺,成为制约制备高聚合度 APP 的一个重要因素。此外,也导致市场混乱,部分商家所报的聚合度与真实值相差甚远的情况。因此,提出一个能够简单、快速、有效和准确的聚合度测试方法,是从根本上解决上述问题的关键。

著者在 APP 的聚合度测定方面做了大量的工作,对端基滴定法测定 APP 聚合度的影响因素进行了较全面的分析研究。首次把 Pfanstiel 测定聚磷酸钾聚合度的方法和 Strauss 测定聚磷酸钠聚合度的方法用于 APP 聚合度的测定,并用³¹P 核磁共振法的测定结果建立了 APP 的 Mark-Houwink 方程和其增比黏度与聚合度间的关系式^[25-27]。将在第 4 章中详细阐述。

1.3.3 溶解度及 pH 的测量

APP 作为一种特殊的聚电解质,在聚合度较低时,能够完全溶于水,称作水溶性 APP,而随着聚合度的增加,则难溶于水,测得的溶解度为表观溶解度,其值受多种因素的影响,如聚合度、温度、晶型、粒度,以及测试方法等。因此,只有在平行的测试条件下测得的溶解度才具有可比性。

至于 APP 溶解度的测定,最早是由 Shen^[28]等提出,其具体做法是将 10g 的 APP 在 25℃ 的温度下溶入 100mL 水中,溶解 10min 后看溶于水的 APP 的量,如果溶于水的量大于 5g/100mL,定义该 APP 为水溶性 APP;如果小于 5g/100mL,就定义该 APP 为水难溶性 APP。此后,Sears 等^[14]对以上的定义进行了改进,将溶解的时间规定为 1h。而我国现行的 APP 化工行业标准所采用的方法是将 10g

样品在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下溶于 100mL 水, 搅拌 20min, 后离心 20min, 取 20mL 上层清液, 在 $(160 \pm 5)^\circ\text{C}$ 下烘至恒重, 用差量法测得^[29]。研究者在研究过程中仍然采用一些惯用的方法来测定 APP 的溶解度, 但基本原理相同。

pH 的测定一般都是取测溶解度所得的清液进行测定, 其值一般在 5~7。

而除水之外, APP 不溶于其他的有机或者无机纯溶剂。

1.3.4 热稳定性

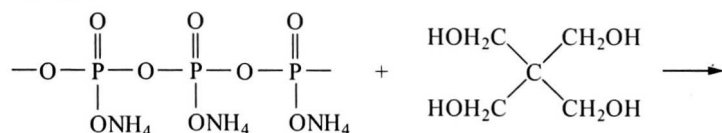
APP 作为阻燃剂的一个优良特性是热稳定性好, 但不同晶型的 APP, 其热稳定性不同。常见的结晶 I 型和结晶 II 型分解温度分别在 250°C 和 280°C 左右。当 APP 不纯时, 其热稳定性一般会降低。APP 的受热分解, 在 $250 \sim 500^\circ\text{C}$ 主要产生氨和水, 并生成聚磷酸, 在 500°C 以上, 则主要分解放出磷氧类物质。Camino 等^[12] 通过在氮气气流 ($60\text{mL}/\text{min}$), 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行热重和微商热重分析发现, I 型 APP 热降解呈三个步骤 (T_{max} 分别为 335°C 、 620°C 和 835°C), II 型 APP 热降解分为两个步骤 (T_{max} 分别为 370°C 和 640°C)。两者在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 均发生恒速降解, 两者最明显的区别在最后一步, I 型 APP 在 835°C 下残余物为 17%, II 型 APP 在该温度下残余物仅为 3.5% (非常依赖制备条件, 残余物质量分数会在百分之几到 20% 之间波动)。

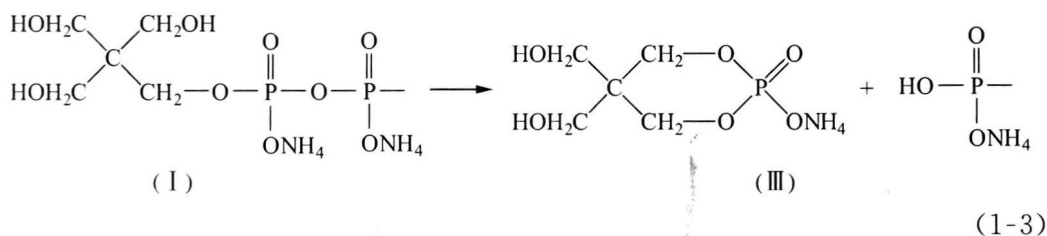
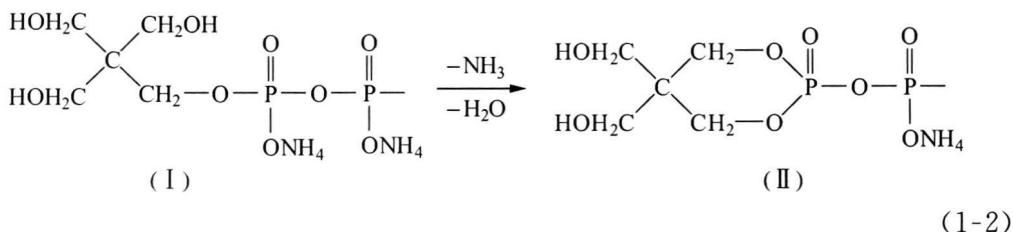
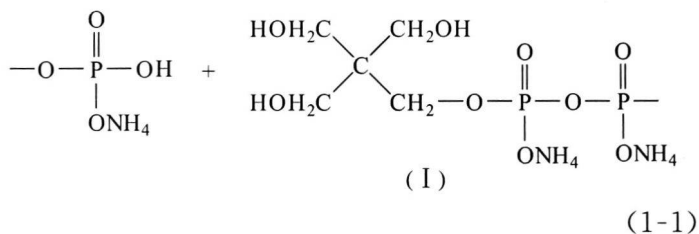
1.4 聚磷酸铵的阻燃机理

APP 的阻燃机理兼具凝聚相阻燃和气相阻燃机理^[30-33]。

凝聚相阻燃机理为: APP 在阻燃过程中, 并不单独起到阻燃作用, 需结合炭源和气源, 组成膨胀阻燃体系。其中, APP 兼有酸源和气源的性质; 炭源一般为季戊四醇 (PER) 或者多季戊四醇, 在部分极性聚合物当中, 聚合物也可以充当炭源; 通常使用三聚氰胺作为气源, 但三聚氰胺会降低聚合物熔体的黏度, 因此, 为了控制聚合物熔体的黏度, 防止熔滴, 形成较好的炭层, 在一些情况下并不加入三聚氰胺, 而直接采用聚合物分解放出的气体充当气源。

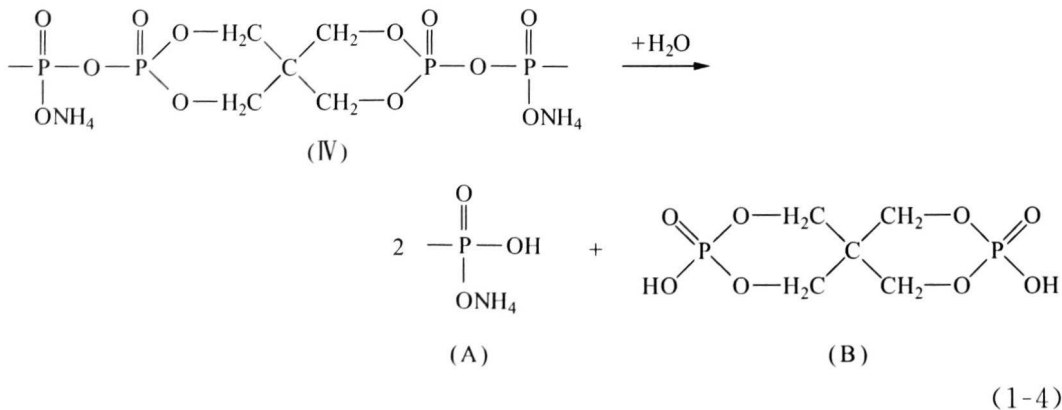
Camino 等^[33] 对 APP/PER 膨胀阻燃体系的热分解机理进行了详细的研究, 如下所示:



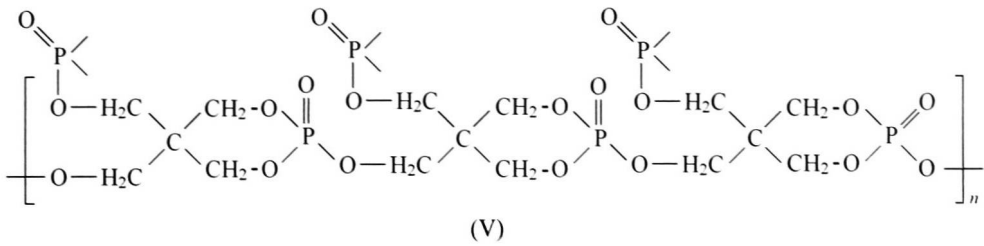


首先, APP 从 210°C 起会与 PER 发生醇解反应, 并生成中间产物 (I), 如式 (1-1) 所示。该阶段中间产物 (I) 会进一步发生如式 (1-2) 和式 (1-3) 所示的醇解反应, 生成 PER 与磷酸的六元环化中间产物 (II) 和 (III)。

当 APP/PER 体系中混合的摩尔比大于 3 时, 会反复地发生式 (1-1)、式 (1-2) 和式 (1-3) 所示的醇解反应, 当 $-\text{CH}_2\text{OH}/\text{P}$ 间的化学计量比等于 2 时, 则会生成中间产物 (IV)。但是中间产物 (IV) 是磷原子与三个官能团连接形成正四面体的结构, 这种结构是非常不稳定的, 在有水存在的条件下会快速的发生如式 (1-4) 所示的水解反应, 生成酸性较弱的无机酸 (A) 和酸性较强的有机磷酸 (B)。

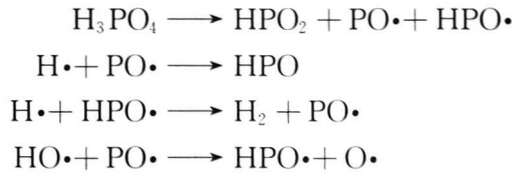


而当 $-\text{CH}_2\text{OH}/\text{P}$ 间的化学计量比大于2时, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团会完全地参与醇解和酯化反应,生成交联结构产物(V)。



APP与PER反应形成的熔融炭层经气源分解放出的氨气和水蒸气等气态组分的发泡,形成多孔的泡沫炭层,起到隔氧、隔热、防止与火焰直接接触和防止熔滴的作用,达到阻燃的目的。其中,氨气和水蒸气等不燃气体能够减小空气中的氧浓度,也有阻燃的作用。

气相阻燃机理为:APP分解后得到的磷酸类产物在高温下又会发生歧化反应,生成 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{HPO}\cdot$ 等游离基,在气相状态下捕捉活性 $\text{H}\cdot$ 游离基和 $\text{HO}\cdot$ 游离基,其具体过程如下所示。



因此,在APP的阻燃中,是凝聚相阻燃和气相阻燃共同起作用的结果。但是APP气相阻燃作用会消耗磷酸,降低形成炭层的总量,并使形成的炭层分解,降低膨胀炭层的阻隔作用等。所以在一些情况下,APP不发生气相阻燃,反而会增加APP的阻燃效率。

此外,有研究者突破传统膨胀阻燃体系的束缚,采用APP与膨胀石墨(EG)来组成膨胀阻燃体系,在炭层的形成机理上兼顾APP和EG两种不同的膨胀机理,也能形成良好的炭层,有着不俗的表现。

1.5 聚磷酸铵的国内外发展概况

正如“李约翰难题”所描述的那样:中国近代为何科技落后?在聚磷酸铵的发展过程中,也存在着同样的问题。国外早于中国发现聚磷酸铵,在聚磷酸铵的研究、制备及表征方面也要领先于中国。下面就从聚磷酸铵在国外和国内的发展历史来描述这样一个过程。

1.5.1 国外聚磷酸铵的发展史

聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP),最早被认为是由 Schiff 于 1857 年将 P_2O_5 与 NH_3 反应制得,并将生成物称为 Phosphaminsanre^[34]。但是,通过其他的相关资料发现,这种说法可能存在偏颇,在此所称的 Phosphaminsanre,应该更有可能是被称作酰胺基多磷酸盐^[35]。1892 年, Tammann 用聚磷酸铜或聚磷酸铅与硫酸铵反应首次制得高相对分子质量的水不溶性 APP,但他错误地命名为十偏磷酸铵^[7]。此后也有用三偏磷酸铵或四偏磷酸铵在 200~250℃ 下热处理等方法制备 APP,但这些方法制得的 APP 都不纯^[11]。20 世纪初, APP 并没有得到很快的发展,而与之有相似结构的聚磷酸钠则被认为是最早发现的几种可溶性的聚电解质,并对其进行了大量的理论研究,为此后聚电解质的发展奠定了基础。直到 20 世纪 50~60 年代,随着人们认识到 APP 作为肥料的潜在价值,以及传统的磷酸铵组成的膨胀阻燃体系存在水溶性大,耐候性差,不再能满足日益提高的阻燃要求的问题,才使 APP 的发展迎来了春天,掀起了一股制备 APP 的热潮。

20 世纪的 50~60 年代,主要采用湿法磷酸与氨气制备 APP,制备得到的 APP 被应用于农业领域,这一方面是由于湿法磷酸被认为是一种廉价的磷肥原料^[36];另一方面是用此法制得的低聚合度的 APP 在水中的溶解度要比磷酸铵的大,更易于制备高浓度的磷氮液体肥料^[37,38]。此法主要经历了从釜式法到管式法的发展过程,并在其中解决了除杂、除炭、防垢、防腐等方面的问题^[39-43]。该法制得的 APP 初期也被用于阻燃领域,来替代磷酸铵使用,但是由于聚合度低,只有几到十几,且其中往往还掺杂未聚合的磷酸盐,水溶性大,依然不能满足耐水性方面的要求,所以很快被阻燃领域所摒弃。但是此法在制备 APP 及聚磷酸铵钾等液体复合肥料方面有着很大的优势,因此,在农业领域依然有很好的应用前景。

20 世纪 60 年代末 70 年代初,随着 APP 在阻燃行业越来越多的应用,原有的磷酸与氨气反应制得 APP 的水溶性大,已经不能满足要求,使研究者开始改进磷酸与氨气反应的工艺条件,或者考虑其他的制备体系。而其中首当其冲的就是磷酸与尿素反应来制备 APP,往往过程中也要用到氨气。由于尿素在其中起到了脱水、缩合和氮源三方面的作用,使制得的 APP 的聚合度有了一定程度的提高,从而也降低了其在水中的溶解度。

这一阶段也是制备 APP 的大部分基础理论形成的时期。1965 年, Frazier 等^[44]用聚磷酸和氨反应制得了结晶型长链 APP,并给出了 APP 的粉末 XRD 数据。1969 年, Shen 等^[11]系统总结了磷酸铵与尿素制备 APP 的工作,给出了 I~V 型结晶型 APP 的制备方法,以及各晶型间相互转化的方法,公布了它们的粉末 XRD 数据,并给出了磷酸与尿素反应制备 APP 的反应机理: