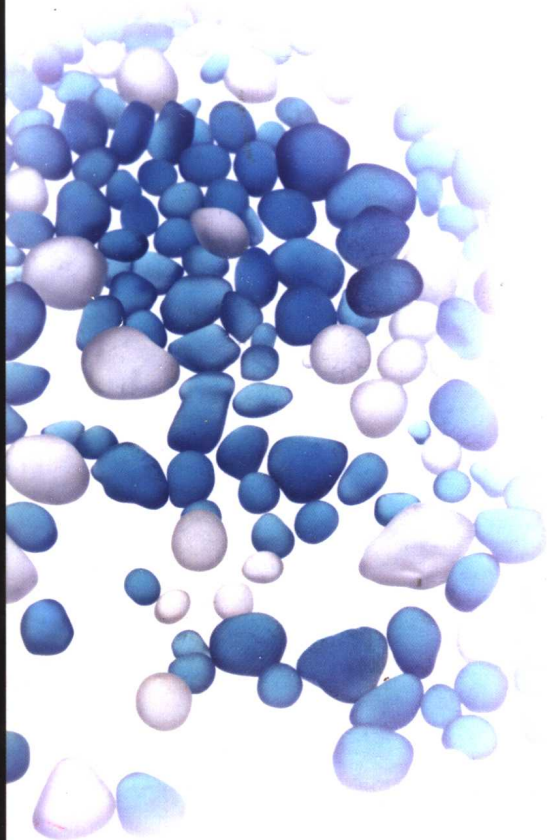


聚磷酸铵

及应用

骆介禹 骆希明 孙才英 刘方月 编著

聚磷酸铵及应用



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

聚磷酸铵及应用

骆介禹 骆希明 孙才英 刘方月 编著

图书在版编目 (CIP) 数据

聚磷酸铵及应用/骆介禹等编著. —北京: 化学工业出版社, 2005.11
ISBN 7-5025-7895-1

I. 聚… II. 骆… III. 磷酸铵 IV. TQ442.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 137807 号

聚磷酸铵及应用

骆介禹 骆希明 孙才英 刘方月 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 林 丹

责任校对: 顾淑云

封面设计: 潘 虹

*

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 9½ 字数 256 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7895-1

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

聚磷酸铵是目前无机磷系阻燃剂中最重要的品种之一。这类阻燃剂由于具有优越的性能而获得了广泛应用。特别是近年来在保护生态环境的呼声中，这类阻燃剂越来越受到人们的重视，发展十分迅速。

当然，每一类阻燃剂不可能是完美无缺的，聚磷酸铵也不例外。在使用过程中也发现聚磷酸铵存在一些不足之处。人们通过不断改进制造的配方与工艺弥补了某些缺陷，而更多的是采用对已制备好的聚磷酸铵进行各种表面改性处理，以期达到完善的目的。

作者在多年来教学和研究工作实践中，收集了一千余篇国内外有关聚磷酸铵的文献和专利，并筛选其中二百余篇，在此基础上进行编写。为了使聚磷酸铵制造者以及研究人员对其有更完整的了解，本书从其结构入手，对它的制造、改性处理、性能表征以及应用进行了详细论述。从引用的资料来看，绝大多数为国外的专利和文献，国内资料较少。原因是我国聚磷酸铵的制造和研究工作起步较晚，而且没有引起人们足够的重视。进入 21 世纪后，我国在高聚合度磷酸铵制造方面发展迅速，但在应用领域的研究开发工作仍然不足。

我国有丰富的磷矿资源，目前只有极少量的高聚合度磷酸铵向国外出口，与国际上产品相比尚有一定差距。编写此书的目的是想抛砖引玉，引起更多阻燃界同行们的注意，进而对聚磷酸铵进行系统的研究，使我国这一类产品达到先进国家水平行列。

在编写方面，聚磷酸铵的制造和改性处理，大多取自专利资料，以满足广大制造者的需要；聚磷酸铵的性能表征和应用大多取材于文献资料，特别详细地报道了应用领域方面的开发性研究，以

满足这方面研究工作者们的要求。期望本书的出版能促使我国今后在聚磷酸铵应用领域内的开发研究工作获得更快发展。

本书出版得到我国聚磷酸铵生产厂家——山东世安化工有限公司的大力资助，特此表示感谢！

由于作者水平所限，不妥之处在所难免，期望得到读者与专家的批评指正。

骆介禹

2006 年 1 月于哈尔滨

内 容 提 要

本书详细论述各种聚磷酸铵的制造工艺及设备；以丰富的实例说明其在各领域中应用；为了提高阻燃效力，介绍了各种改性处理方法；最后介绍了在施用实践中所需性能的代表手段。

本书资料详实，技术内容新颖、实用，可供从事聚磷酸铵生产、应用及阻燃材料研究与生产的技术人员参阅。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 化学式与结构	1
1.1.1 化学式	1
1.1.2 结构	2
1.2 性质	5
1.2.1 溶解度	6
1.2.2 吸湿性和水解作用	6
1.2.3 热稳定性	7
1.2.4 氨分压	7
1.2.5 加工性能	8
1.2.6 I-型和 II-型结构 APP 性能上的差异	9
1.3 阻燃机理	12
1.4 发展史	16
1.4.1 国外聚磷酸铵发展史	16
1.4.2 国内聚磷酸铵发展史	19
1.5 几个名词解释	20
参考文献	21
第 2 章 制造工艺及主要设备	24
2.1 生产聚磷酸铵的主要原料	24
2.1.1 磷酸	24
2.1.2 五氧化二磷	26
2.1.3 磷酸二氢铵 (MAP)	27
2.1.4 磷酸氢二铵 (DAP)	29
2.1.5 磷酸脲	30

2.1.6	尿素	31
2.1.7	三聚氰胺	34
2.1.8	双氰胺	37
2.2	I-型结构聚磷酸铵生产	40
2.2.1	磷酸法	40
2.2.2	聚磷酸法	49
2.2.3	磷酸铵热缩合法	56
2.3	II-型结构聚磷酸铵生产	60
2.3.1	以磷酸铵和 P_2O_5 为原料在氨气存在下合成	60
2.3.2	在II-型结构聚磷酸铵存在下制取	74
2.3.3	特殊要求的II-型结构聚磷酸铵的制造	76
2.3.4	其他晶型聚磷酸铵转化为II-型结构聚磷酸铵	81
2.4	其他晶型结构聚磷酸铵的制造	83
2.4.1	V-型结构聚磷酸铵的制造	83
2.4.2	VI-型结构聚磷酸铵的制造	84
2.5	本章小结	86
	参考文献	88

第3章	改性处理	92
3.1	表面改性剂处理	93
3.1.1	表面改性剂	93
3.1.2	用阴离子表面活性剂改性处理	95
3.1.3	用阳离子型表面活性剂改性处理	97
3.1.4	用非离子型表面活性剂改性处理	97
3.2	表面活化处理	98
3.3	微胶囊化处理	106
3.3.1	微胶囊化基本概念	106
3.3.2	用蜜胺甲醛树脂(简称MF)微胶囊化	108
3.3.3	用环氧树脂微胶囊化	116
3.3.4	用异氰酸酯微胶囊化	119
3.3.5	用硅油微胶囊化	130

3.3.6 用热塑性树脂微胶囊化	136
3.3.7 用磷酸酯衍生物微胶囊化	140
3.4 本章小结	143
参考文献	147

第4章 性能表征	150
4.1 颗粒外观的测定	150
4.2 水溶性馏分的测定和耐酸、碱、离子及有机溶剂性的测定	152
4.2.1 水溶性馏分的测定	152
4.2.2 耐酸、碱、离子和有机溶剂性测定	154
4.3 渗析性测定	155
4.4 黏度测定	159
4.4.1 黏度的基本概念	159
4.4.2 绝对黏度测定	160
4.4.3 条件黏度测定	162
4.5 热稳定性测定	162
4.5.1 热分析技术的基础知识	163
4.5.2 应用举例	164
4.6 X射线粉末衍射	165
4.6.1 X射线粉末衍射的基本知识	165
4.6.2 X射线粉末衍射图谱在 APP 中应用	166
4.7 红外光谱	168
4.7.1 红外光谱基本常识	168
4.7.2 红外光谱在聚磷酸铵中应用	169
4.8 含磷量和含氮量分析	171
4.8.1 含磷量分析	171
4.8.2 含氮量分析	173
4.9 聚合度(分子量)测定	175
4.9.1 端基滴定法	175
4.9.2 高速液相色谱	179

4.9.3 ^{31}P 核磁共振谱	179
4.10 阻燃性能表征	181
4.10.1 UL94 试验	181
4.10.2 LOI 试验	183
4.10.3 锥形量热仪	186
4.11 本章小结	192
4.11.1 水溶性馏分测定	192
4.11.2 APP 的粒径大小、分布及形状	193
4.11.3 聚合度(分子量)测定	194
4.11.4 对阻燃材料的要求	195
参考文献	196

第5章 应用	199
5.1 在灭火剂方面的应用	199
5.2 在纤维素基质材料方面的应用	202
5.2.1 在棉织物中的应用	202
5.2.2 在木材和木质人造板中的应用	203
5.2.3 在纸及纸制品中的应用	206
5.3 单独应用于聚烯烃、聚氨酯和聚酯	207
5.3.1 应用于聚烯烃	207
5.3.2 应用于聚氨酯(PU)	209
5.3.3 应用于聚酯	217
5.4 应用于膨胀型防火涂料	218
5.5 应用于膨胀型阻燃体系	230
5.5.1 在聚烯烃中的应用	232
5.5.2 在 EVA 和 EVOH 中的应用	258
5.5.3 在尼龙类聚合物中的应用	269
5.5.4 在聚氨酯类中的应用	277
5.5.5 在环氧树脂中的应用	283
5.6 本章小结	287
参考文献	290

第 1 章 绪 论

聚磷酸铵 (ammonium polyphosphate, 缩写符号为 APP) 不是一种单一化合物, 而是一类化学组成类似、结构和性质上又有某些区别的物质。它包含了水溶性低分子量物质 (主要用于肥料和灭火剂) 和高分子量的长链水不溶物 (主要用于防火涂料和高分子材料的阻燃剂)。在美国化学文摘 (简称 C. A.) 中, 它具有多个化学物质登记号, 如聚偏磷酸铵 (ammonium polymetaphosphate) (13446-46-3)、聚磷酸铵 [ammonium polyphosphate (salt)] (68333-79-9)、聚磷酸铵 (ammonium polyphosphate) (10124-31-9)。

为了说明这种情况, 首先从 APP 的结构说起。

1.1 化学式与结构

1.1.1 化学式

不同的专利文献中对 APP 提出了不同的化学表达式, 这是 APP 的长链结构中链上活性氢原子被氨化程度不同所致。

当链上氢原子局部被氨化时可用下式表示:

$$\text{H}_{(n-m)+2}(\text{NH}_4)_m\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \quad (1.1)$$

或

$$\text{H}_{(n-m)}(\text{NH}_4)_m\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \quad (1.2)$$

式中, $n > 10$, $m/n = 0.7 \sim 1.1$, m 最大值为 $n+2$ 。

式 (1.1) 表示其末端有两个氢原子, 式 (1.2) 表示其末端两个氢原子也被氨化。这两种形式的 APP 都呈现酸性。

当链上氢原子全部被氨化时可用下式表示:

$$(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1} \quad (1.3)$$

当 n 很大时，式 (1.3) 写成：



这种形式 APP 近于中性。美国孟山都 (Mansanto) 化学公司用式 (1.4) 来表示其所生产的 Phos-Chek P/30 (后改为 Phos-Chek P/40) 产品的化学式。

1.1.2 结构

APP 有结晶型和无定形两种固体状态。按分子链形状 APP 可以分为直链形、支链形和环状。环状结构 APP 分子量小，本书不予讨论。结晶链形 APP 经 X 射线结构分析得知，它是由四面体 PO_4 基团 (磷在中心位置上，四个顶点为氧原子所占据) 与相邻的 PO_4 基团共用两个顶点构成的一 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 链 (图 1.1)。

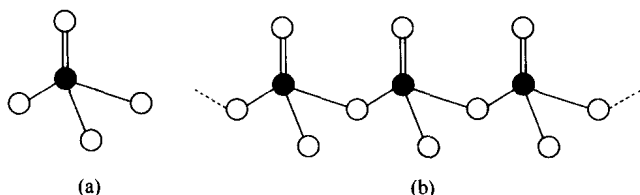
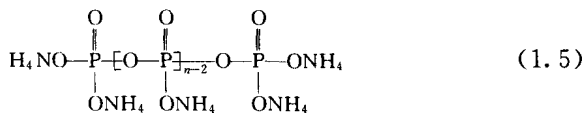


图 1.1 PO_4 基团和 APP 的链形结构

(a) PO_4 基团结构 (白色基团为氧原子，黑色基团为磷原子)；

(b) APP 的链形结构

所以，经常将 APP 结构写成如下形式：



把分子结构中括号外两个基团 $\text{H}_4\text{NO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONH}_4}{\text{P}}}-$ 和 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONH}_4}{\text{P}}}-\text{ONH}_4$ 称为端

基，中间部分 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ONH}_4}{\text{P}}}-$ 称为残基， n 称为平均聚合度。

APP 按其聚合度大小, 可分为低聚、中聚和高聚三种^[1], 但没有提出确切划分界限。通常, 当 $n=10\sim 20$ 时为水溶性 APP, 当 $n>20$ 时为水不溶性 APP^[2]。

由于 APP 链形结构中端基和残基中磷原子周围电子层屏蔽情况不同, 因而它们在³¹P 的核磁共振谱 (NMR) 中的反映有区别, 所以可以利用³¹P 的 NMR 谱图中的化学位移 δ (ppm) 来测定 APP 的聚合度。

环状结构的 APP 指中间的四面体 PO_4 基团之间以双键的形式构成环状 $\text{—P} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{P—}$ 。通常, 将链形结构称为聚磷酸铵, 而将环状

结构称为聚偏磷酸铵, 但它们的结构单元都是四面体 PO_4 基团。

长期研究得知, 结晶 APP 与 Kurrol 盐 (四聚偏磷酸钾) 和 Maddrell 盐 (长链的高分子量偏磷酸钠) 一样, 具有多种晶型。现在, 已知 APP 有六种晶型, 它们可以用 X 射线粉末衍射谱来区别 (表 1.1)。

表 1.1 APP 的 X 射线粉末衍射谱^[3~7]

APP 晶型	I-型 d/nm	II-型 d/nm	III-型 d/nm	IV-型 d/nm	V-型 d/nm	VI-型 d/nm
1	0.606	0.570	0.665	0.570	0.559	0.662
2	0.543	0.606	0.563	0.560	0.341	0.347
3	0.383	0.308	0.540	0.342	0.682	0.536
4	0.350	0.293	0.352	0.700	0.367	0.560
5	0.324	0.337	0.380	0.610	0.280	0.376

注: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154178\text{nm}$, d 为层间距, 1、2、3、4、5 按谱线强度顺序排列。

值得一提的是, III-型和 IV-型 APP 的 X 射线粉末衍射的数据在文献中有出入, 因为它们是过渡态, 不易制得单晶。

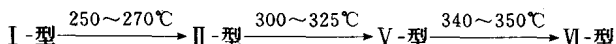
I-型结构 APP 通常是由等摩尔量的磷酸二氢铵和尿素在氨气存在下于 280°C 热缩合而得。II-型结构 APP 通常是由等摩尔量的磷酸氢二铵和五氧化二磷在氨气存在下于 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 热缩合而得到。它们属于正交晶系。

各种晶型结构的 APP 在适当的温度条件下可以互相转化，文献 [3] 给出如下晶型转变。



I-型结构 APP 为一个亚稳定状态，而 II-型结构 APP 比 I-型结构 APP 稳定。

文献 [5] 中指出在下面温度范围并在 101325Pa 氨存在下，可发生晶型转变：



然而，晶型转变是十分缓慢的，有时从一种晶型转变成另一种晶型加热时间需在 20h 左右。由于在加热时 APP 逸出了氨气，使转变的活化能降低，因而在可观察的速度下发生的转变得到的产物经常为混合物。

V-型结构 APP 在较低温度 ($110 \sim 120^{\circ}\text{C}$) 下转化为 I-型和 II-型结构 APP，而且不受气氛中氨和水蒸气浓度影响，产物中总是以 II-型结构 APP 占主导。当添加 I-型结构 APP 为晶种时，V-型转化为 I-型结构 APP 的百分数增加，但 I-型最高产率为 33%。

从上面可以看出，II-型和 V-型结构 APP 具有较广的热力学稳定区间，III-型结构 APP 仅是一个过渡态。IV-型结构 APP 的稳定热力学区间尚未确定，它需要在很高的氨分压下才能获得。

文献上发表的各种晶型结构 APP 的晶胞参数列于表 1.2 中。

表 1.2 各种晶型结构 APP 的晶胞参数

APP 晶型结构	晶 胞 参 数			备 注
	a/nm	b/nm	c/nm	
I-型	1.4500	2.1590	0.4580	[5]
II-型	0.4256	0.6475	1.2040	$\pm 0.001\text{nm}$, [3]
IV-型	1.4500	0.4620	1.1000	$\beta=100^\circ$, [3]
V-型	0.4346	0.6135	1.3646	$\pm 0.002\text{nm}$, [3]

1.2 性质

众所周知, APP 是一种性能优良的阻燃剂。APP 的含磷量和含氮量都很高, 它们之间又存在 P-N 协同效应, 因而具有高的阻燃效能。它的热稳定性好 (分解温度高于 250°C , 在约 750°C 下完全分解), 在水中溶解度不大, 产品近于中性, 能与许多其他阻燃剂进行复配提高其阻燃性和实施性能, 发烟量不大, 毒性小 ($\text{LD}_{50} > 10\text{g/kg}$), 因而有人称它为“环保型阻燃剂”。

关于使用 APP 制成阻燃材料的发烟问题, 德国 Hoechst 股份公司的 Bernd Naß D I^[8] 用 NBS 烟箱测定了用于不同阻燃 PP 材料的烟密度 (D_s)。将它们进行比较后可以看出, APP 的发烟量确实不大 (表 1.3)。

表 1.3 PP 阻燃材料发烟量比较^[8]

项 目	指 标			
PP/%	100	75.0	57.0	67.0
阻燃剂: APP/%	—	25.0	—	—
氯化石蜡/%	—	—	34.0	—
含溴化合物/%	—	—	—	25.0
Sb ₂ O ₃ /%	—	—	3.6	8.0
硼酸锌/%	—	—	5.4	—
火试验 UL94(1.6mm)	无	V-0	V-0	V-0
D _s ^① : 1min 后	0	5	27	170
2min 后	4	29	170	440
3min 后	32	45	410	660
4min 后	48	60	630	650
5min 后	55	87	700	640
6min 后	60	101	700	620

① D_s 用 NBS 烟箱, 按 ASTM E 662 标准进行, 在有焰燃烧下。

下面讨论几个与性质有关的问题。

1.2.1 溶解度^[3,9]

APP 的溶解度受多个因素的影响，如与水的比例、温度的高低、APP 晶型结构类型、聚合度和颗粒度大小、溶解的时间、搅拌情况等，因而溶解度数据在文献中出入较大。

通常，随着 APP 颗粒度微细化，溶解度增大；溶解时间加长，溶解度加大；聚合度增大，水溶性降低。关于晶型结构对溶解度的影响见下面内容。

APP 溶解于水中后生成 NH_4^+ ，后者可以与水中其他阳离子发生交换反应，从而引起溶解度的变化，有时甚至形成胶状物。例如，在 25℃ 下用含有 0.5g NaCl 的 100g 水去溶解 APP，可溶解 5g APP；当改用蒸馏水时，仅能溶解 0.15g APP。

APP 的溶解度也随着测定方法而异，详见本书第 4 章有关内容。

APP 的溶解度是指它在水中的溶解性能，它在常见的极性溶剂（如二甲基甲酰胺、六甲基磷酸三酰胺）中是不溶解的。

1.2.2 吸湿性和水解作用

无机化合物都有一定的吸湿性，APP 也不例外。

吸湿性是一种表面现象，随着比表面积的增加，即随着颗粒度的微细化，吸湿性随之增加。此外，不同晶型结构 APP 由于表面结构的不同，则吸湿性也有差别。通常 I-型结构 APP 表面粗糙，II-型结构 APP 表面圆滑，因而前者的吸湿性大于后者。

吸湿性随着 APP 聚合度增大而下降。随着聚合度增加，—P—O—P—链长加长，链间作用力加大，聚集状态趋于紧密化，从而使吸湿性下降。

有资料表明^[9]，作为阻燃剂的 APP 在 25℃ 下，相对湿度为 75% 条件下贮存 7 天，吸湿性小于 10%。

随着吸湿作用的进行，表面部分 APP 溶于吸着的水分中。溶于水分中的 APP 逐渐发生水解反应，从而使 APP 阻燃材料的阻燃

性逐渐消失。这个问题对于 APP 以溶液状态使用阻燃剂（如用于织物处理含 APP 阻燃剂、水基防火涂料以及含 APP 森林灭火剂），应当引起一定注意。

研究发现^[10]，水解反应随着颗粒度、温度和 pH 值改变而变化。温度上升，pH 值下降，水解反应速度加快。当颗粒度由 1mm 增加至 3mm 时，水解反应速度降至原来的 1/3~1/2。

美国学者 Shen C Y 等^[3]研究了 15%（质量分数）的 I-型结构 APP 的水溶液，在恒定 pH 值（用氨水或盐酸来调节）下，得到其水解反应为表观一级反应。水解反应进程用³¹P NMR 和端基滴定法来测定，结果列于表 1.4 中。

表 1.4 15%（质量分数）APP 溶液的水解反应速度

项 目	100℃		60℃	
	pH=4.5	pH=6.0	pH=4.5	pH=6.0
一级反应速度常数/min ⁻¹	5.5×10^{-4}	3.3×10^{-4}	4.5×10^{-6}	2.6×10^{-6}

1.2.3 热稳定性

前面已经提到，APP 作为阻燃剂的一个优良特性是热稳定性好，分解温度大于 250℃。

膨胀型防火涂料和膨胀型阻燃体系中的 APP 对热稳定性提出了特殊的要求。首先要求其热分解的起始温度高，而后期则要求其分解迅速，形成的聚磷酸立即起到催化脱水炭化的作用。

所以，一般商品 APP 在产品说明书中标明不同温度下失重率或者给出 TG 曲线。

以 Exolit AP 422（德国 Clariant 股份公司）为例：5%热失重，约 350℃；10%热失重，约 450℃；15%热失重，约 450℃。

Exolit AP 422 TG 曲线如图 1.2 所示。

1.2.4 氨分压

在 APP 中氨的平衡蒸气压是关系到其稳定性的一个指标。氨