

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.028

聚磷酸铵制备及表征研究进展*

俞宝根,梅毅,谢德龙,龙光花,杨云艳

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘要:介绍了磷酸-尿素缩合、磷酸铵-尿素缩合、磷酸铵盐-五氧化二磷聚合等聚磷酸铵(APP)的制备方法及其优缺点。针对I型和II型APP的判定,在水溶解度、聚合度等性能测定的基础上,采用红外光谱、X射线衍射光谱等结构表征方法对其构型作进一步判定。APP的聚合度愈高,与高分子材料的相容性愈好,聚合度的测定方法有端基滴定法、光散射法、黏度法、核磁共振法,其中固体核磁共振法测定准确度高,是聚合度分析的首选方法,但由于受到仪器的限制,可以根据实际情况,综合使用各种方法进行判定。

关键词:聚磷酸铵;阻燃剂;制备;表征;进展

中图分类号: TQ126.35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0126-06

Progress on Synthesis and Characterization of Ammonium Polyphosphate

Yu Baogen, Mei Yi, Xie Delong, Long Guanghua, Yang Yunyan

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: Some synthesis methods of ammonium polyphosphate (APP) were introduced, including the polymerization of H_3PO_4 and $CO(NH_2)_2$, the polymerization of $(NH_4)_2HPO_4$ and P_2O_5 etc, the strengths and weaknesses of them were introduced as well. For discriminate APP- I from APP- II, the characterization methods of infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectrum, water solubility and degree of polymerization were also introduced. APP which has a higher polymerization degree is better compatible with polymer material. Determination of the polymerization degree include methods of end-group titration, light scattering, viscosity and nuclear magnetic resonance (NMR), etc. Among them, the solid-state NMR method has high accuracy and is the preferred method for the analysis of polymerization degree. However, due to the limitation of the instrument, the methods can be used in accordance with the actual situation.

Keywords: ammonium polyphosphate; flame retardant; synthesis; characterization; progress

随着经济社会的发展,高分子聚合物的应用愈加广泛,其阻燃成为研究热点。尽管卤系阻燃剂具有价格低廉、阻燃效果优良等优点,但其燃烧时放出大量的烟雾和有毒的腐蚀性卤化氢气体,对环境和人类会造成二次危害,正逐渐被世界各国所淘汰。无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂成为人们追求的目标,是未来阻燃材料发展的重点和方向。磷系阻燃剂作为一种新型高效阻燃剂,产生的烟雾少、毒性低,逐渐赢得了人们的青睐,发展前景广阔^[1]。其中,聚磷酸铵(APP)是一种近年来受到广泛关注的膨胀型无机磷系阻燃剂^[2]。APP中磷、氮元素含量高,在阻燃时,磷元素转变为聚磷酸覆盖于被燃物表面,并脱除高聚物中的水分形成难燃性碳层;氮元素转变为氨气,其释放过程使碳层膨胀和泡沫化,形成多微孔结构并填充于其中,达到隔绝空气和阻止热量传递的效果^[3]。由于磷、氮元素的协同阻燃效应,APP的阻燃效果优于单含磷或单含氮的阻燃剂。另外APP还具有水溶性低、热分解温度高、近于中性、环境友好、成本低廉等优点,正得到越来越广泛的应用^[4]。

APP的通式为 $(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$,其结构表示如图1,其中 n 表示APP的聚合度, n 越大聚合度越高,当聚合度足够大时也可简写为 $(NH_4PO_3)_n$ 。目前已发现的APP有I~VI共六种晶型^[5],其中应用最多的是I型和II型APP。I型APP是链形结构,聚合度低、表面粗糙不规则、水溶性大、易吸潮、热稳定性差,只能用于普通防火涂料、纤维、木材和纸张等的阻燃^[6]。II型APP属正交(斜方)晶系,聚合度高、表面光滑紧凑、不易吸潮、阻燃效能强、与被添加的材料相容性好,被广泛应用于塑料和橡胶等材料的阻燃^[7]。

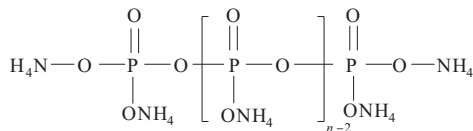


图1 APP的结构通式

* 云南省重点新产品开发计划项目(2015BA008)

联系人:梅毅,教授,主要从事磷化工研究工作

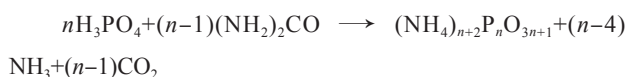
收稿日期:2016-07-02

1 APP 的制备

根据 APP 的用途和合成原料的不同,人们已开发出多种 APP 的合成制备方法。

1.1 磷酸-尿素缩合法

将一定质量配比的磷酸和尿素加入到反应釜中,加热到 100℃ 左右时得到澄清透明的液体,继续升温至 140℃,反应放出大量气体,物料开始发泡并变得黏稠。在此温度进行一定时间的预聚合后,升温至 200~250℃,待物料固化后继续反应 2 h,降温得到白色松脆的固体产品。其合成反应方程式为:



该方法中,需要控制尿素的加入量。尿素在反应中既起到缩合剂的作用,又能向体系提供反应所需的氨气,保持氨气氛围,阻碍 APP 的分解。加入的尿素过少,缩合反应不彻底,产品含氮量低,聚合度也低;加入的尿素过多,尿素的分解产生大量气体,物料容易溢出反应器,氨的损失大,且物料不易固化。

胡云楚等^[8]以磷酸和尿素为原料,按照 $n(\text{磷酸}):n(\text{尿素})=1:1.8$ 的比例投料,先在 124℃ 预聚合 25 min,然后升温至 230~240℃ 聚合固化 140 min,最后经冷却粉碎得到 APP 产品,经测定其聚合度为 23.3,溶解度为 0.67 g/100 mL 水。

磷酸-尿素法原料易得,设备简单,操作安全,工艺参数容易实现,投资少,是国内大部分中小企业采用的生产方法。但由于工业磷酸中含有一定的水分,导致该方法生产的 APP 聚合度难以提高,一般不超过 30。该方法生产的 APP 大多为 I 型结构,溶解度较大,可用作农业肥料和防火涂层的阻燃,而不能用于对聚合度和溶解度有更高要求的高分子聚合物的阻燃。

在传统的磷酸-尿素缩合法基础上,有研究通过改变原料和合成路线,制得了聚合度大于 100 的 APP。

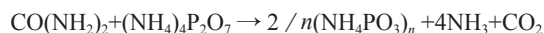
魏发展等^[9]分两步制取高聚合度 APP。第一步:以湿法磷酸、尿素为原料,物质的量比为 1.05,在 80℃ 下反应 1 h,冷却结晶 2 h,得到工业级磷酸脲;第二步:以制得的磷酸脲为原料,II 型 APP 为晶种,反应釜维持氨气分压 90 kPa、二氧化碳分压 40 kPa,在 280℃ 下反应 2 h,所制得的 APP 平均聚合度大于 220。

Li Yuntao 等^[10]以磷酸和尿素为原料,分两步合成 APP。第一步:将 $n(\text{磷酸}):n(\text{尿素})=1:1.9$ 的原料投入反应器,设定升温速率为 2~3℃/min,升至 130℃;第二步:设定固化温度为 230℃,在此温度下反应 90 min,最后冷却得到产品。该方法合成的 APP 平均聚合度为 114,水溶解度为

0.492 g/100 mL 水。

1.2 磷酸铵-尿素缩合法

磷酸铵与尿素按一定的质量比例混合均匀后加入到反应釜中进行加热聚合。此工艺可分为三个阶段:第一阶段在 150~180℃ 下预聚合 0.5~1 h,第二阶段升温至 250~300℃ 氨化转晶约 3 h,第三阶段在通氨环境下冷却至室温即得固体产品。其合成反应方程式为:



在预聚合阶段,由于反应放出大量气体,物料发泡剧烈,极易导致溢料,所以要选择合适的装料系数。在氨化转晶阶段,通入氨气作为氨化剂,维持反应釜中较高氨压,容易得到聚合度高的 APP。但是如果氨气过量,过量的氨会吸附在 APP 的孔隙中,影响 APP 的质量。因此,需要精准控制氨气的含量和流速,以达到制备高聚合度 APP 的目的。传统的磷酸铵-尿素缩合法制得的 APP 水溶性大,聚合度低,为 I 型结构。

徐魁等^[11]以磷酸一铵和尿素为原料,采用微波辐射法合成 APP。在 $n(\text{尿素}):n(\text{磷酸一铵})=1.2:1$ 、微波辐射功率 80 W、反应 20 min 的条件下,合成的 APP 聚合度为 53,磷、氮含量分别为 $w(\text{P}_2\text{O}_5)=69.8\%$, $w(\text{N})=14.6\%$,产品为 I 型 APP。

由于磷酸铵-尿素缩合法为非均相固-固反应,物料分散不彻底,反应原料之间接触不理想,难以合成出高品质的 APP。为了消除此缺陷,有研究尝试在反应中加入分散介质,以促进磷酸铵、尿素的传质。

郝秋芬等^[12]以磷酸氢二铵和尿素为原料,柴油(260~280℃ 馏分)为反应介质,聚乙二醇为分散剂,成功地制备出 II 型 APP。其制备过程为:将 $n(\text{尿素}):n(\text{磷酸二氢铵})=1.1:1$ 的原料投入反应器中,加热至 220℃,在湿氨氛围下反应 16 h。制备出的 APP 磷、氮含量分别为 $w(\text{P}_2\text{O}_5)=71.06\%$, $w(\text{N})=14.04\%$,100 mL 水中溶解度为 0.50 g。该方法为均相反应,避免了传统方法搅拌不均匀,物料容易结块的缺陷,但产品需要从柴油中分离出来,且颜色较深。

1.3 磷酸铵盐-五氧化二磷聚合法

等物质的量比的磷酸铵和五氧化二磷加入到通有氨气的捏合机中进行加热聚合,最后冷却得到 APP 固体产品。反应方程式为:



黄千钧^[13]指出了该反应进行的过程:在加热条件下,磷酸铵上的羟基与五氧化二磷进行开环加成,形成局部氨化的线性聚磷酸过渡形态熔体;继续升温至 300℃ 左右通氮

进行氨化转晶,聚磷酸中的部分酸羟基被中和,同时线性聚磷酸分子之间发生脱水缩合反应,分子链逐渐增长形成Ⅱ型APP结构;转晶完成后冷却降温,并继续通氨,以中和残留的酸羟基,最终得到Ⅱ型长链APP产品。在此过程中,聚磷酸分子之间的脱水缩合反应对链增长至关重要,所以反应体系需要维持合适的温度和氨浓度以促进脱水缩合反应的进行。其中,温度过高时分子链易断裂,过低时缩合反应不完全;氨浓度过高时聚磷酸上的羟基少,过低时酸性强,均不利于APP的链增长。

Cao Jianxi 等^[14]通过实验对高聚合度APP的聚合条件进行优化,考察了物料配比、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,摩尔比为 $n[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]:n(\text{P}_2\text{O}_5):n[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=1.0:1.0:0.3$,通湿氨气,保持反应器内压力为2.0 MPa,在270℃下反应30 min,再在250℃下热处理120 min,可以制备高聚合度的APP,制得的APP平均聚合度为390。

Jia Yun 等^[15]以五氧化二磷、磷酸铵盐、尿素为原料,按照 $n(\text{磷酸氢二铵}):n(\text{五氧化二磷}):n(\text{尿素})=1:1:0.3$ 的比例投料,在氨气氛下反应,反应温度280~300℃,反应时间40 min,热处理温度250~280℃,热处理时间110 min。经测定,该方法所合成的APP平均粒径小于50 μm、溶解度小于0.4 g/100 mL水、平均聚合度大于600,为100%结晶Ⅱ型APP。磷酸铵盐-五氧化二磷聚合技术较为成熟,是目前生产Ⅱ型APP的主要方法。

1.4 其它合成法

除了上述三种在工业生产中已经得到大规模应用的合成方法,还有其它一些方法,例如五氧化二磷、氨、水气相水合法,五氧化二磷、乙基醚和氨气合成法,晶型转化法^[16-17]等。这些方法因存在着合成产品聚合度不高、原料昂贵、对设备要求高、生产成本高等缺陷,暂时无法实现工业化,但对于实验室规模研究APP的制备条件、影响因素、结构晶型,有着一定的价值。

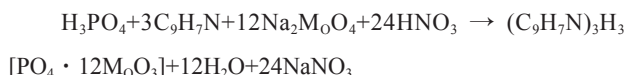
2 APP的产品表征

APP有Ⅰ~Ⅵ共六种晶型,其中市售产品为Ⅰ型和Ⅱ型。广大科研人员对APP的判定做了大量研究。APP产品表征包括元素含量分析、性能指标分析、结构判定和聚合度分析。

2.1 APP元素指标分析

元素指标指APP中的磷、氮含量,磷和氮含量越高,磷、氮协效阻燃效应越能得到充分发挥,阻燃性能越好。APP中五氧化二磷、氮的理论含量分别为73%,14%,HG/T 2770-2008规定合成产品中五氧化二磷、氮的含量必须达到70%,14%以上。

磷含量测定:用浓硫酸和浓硝酸的混合液分解试样,使磷转变为正磷酸根离子,再加入喹钼酮与之发生反应生成磷钼酸喹钼沉淀,反应方程式如下:



沉淀用玻璃坩埚过滤、烘干、称量,计算出五氧化二磷的含量。

氮含量测定:用硫酸分解试样,在碱性溶液中蒸馏出氨,用过量硫酸溶液吸收,再以甲基红-亚甲基蓝乙醇溶液为指示剂,用氢氧化钠标准溶液反滴定过量硫酸,计算出试样氮含量。

2.2 APP性能指标分析

(1) 水溶性测定。

水溶性是判断APP质量常用的性能指标。Ⅰ型APP为线形结构,表面粗糙,易吸潮,溶解度较大;Ⅱ型APP属正交(斜方)晶系,表面光滑,结构紧密,溶解度较小,HG/T 2770-2008规定Ⅱ型APP的溶解度不超过0.5 g/100 mL H₂O。一般来说,APP的溶解度随着聚合度增大而降低,但溶解度还跟物料的粒径、pH值等因素有关。通常Ⅰ型APP聚合度较低,聚合链中的亲水性离子键($-\text{O}-\text{NH}_4^+$)大量暴露在外,容易与水接触,所以水溶解度较高。Ⅱ型APP聚合度较高,聚合链中的亲水性离子键被包裹于分子链内部,不易与水接触,所以水溶解度较低^[18]。

水溶性测定采用恒重法:将10 g APP加入到100 mL去离子水中,在25℃下搅拌30 min,转移到离心机中离心30 min,取20 mL上层清液置于干燥箱中烘至恒重,析出白色水溶物,称量水溶物的质量计算出水溶解度。

(2) 热稳定性测定。

热稳定性是APP非常重要的指标^[19]。APP在作为阻燃剂使用时,其必须有足够高的热稳定性,与被阻燃物一起热加工时不易分解,但分解温度也不宜过高,以在250~400℃为宜。通过热重分析可以了解APP的初始分解温度、质量损失速率及最后的残留率。图2为Ⅰ型APP和Ⅱ型APP的热失重曲线。

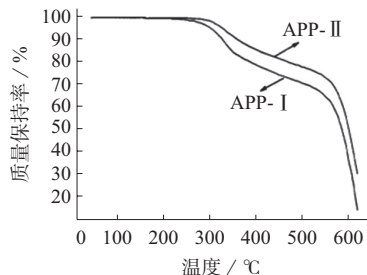


图2 Ⅰ型APP和Ⅱ型APP的热失重曲线

膨胀型阻燃体系要求APP的初始分解温度高,由图2

可以看到,Ⅱ型 APP 的热分解温度高于Ⅰ型,在高温条件下更稳定;膨胀型阻燃体系还要求 APP 在后期能够迅速分解,以形成聚磷酸薄膜覆盖于被燃物表面,由图 2 可知Ⅱ型 APP 更符合要求,故更适合作为阻燃剂^[20]。

2.3 APP 结构分析

APP 结构分析是利用红外光谱和 X 射线衍射 (XRD) 光谱对Ⅰ型和Ⅱ型 APP 进行结构判定。

(1) 红外光谱分析。

红外光谱属于分子光谱,是确定分子组成和结构的有力工具。分子中不同的化学键会吸收不同频率的红外光,Ⅰ型和Ⅱ型 APP 由于分子结构的不同导致它们部分化学键存在差异,这些不同的化学键在红外谱图中就表现为不同的吸收峰。根据红外谱图中峰的位置、形状、强度,可以对试样进行定性和定量的分析。图 3 是Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 的红外谱图^[12]。

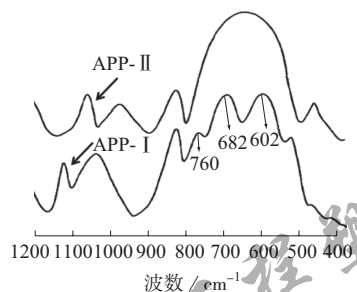


图 3 Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 的红外谱图

图 3 中 800 cm^{-1} 对应于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 弯曲振动吸收峰, $850 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 对应于 $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ 伸缩振动吸收峰^[19]。上述吸收峰是多磷酸盐共有的特征吸收峰,但研究发现,Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 的红外吸收谱图并不完全一致^[21]。由图 3 可知,Ⅰ型 APP 在 $760, 682, 602\text{ cm}^{-1}$ 三处有特征吸收峰,而Ⅱ型 APP 在上述三处没有特征吸收峰^[22],因此可以根据二者在这三处的红外吸收差异来判断所测样品为Ⅰ型 APP 还是Ⅱ型 APP。

(2) XRD 分析。

根据文献[23]报导,利用Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 在 XRD 图谱中衍射峰的差异可以定性判断出 APP 的晶型种类。图 4 是Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 的 XRD 谱图。

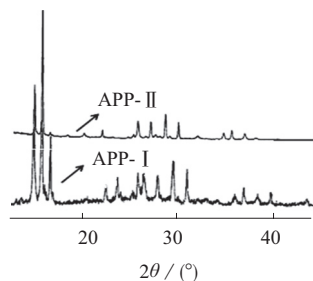


图 4 Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 的 XRD 谱图

由图 4 可知,Ⅰ型 APP 在 16° 附近有 3 个衍射峰,Ⅱ型

APP 在 16° 附近只有 2 个衍射峰;Ⅰ型 APP 在 20° 和 22° 附近没有衍射峰,而Ⅱ型 APP 在这两处各有一个衍射峰。据此,可以利用 XRD 谱图将Ⅰ型 APP 和Ⅱ型 APP 有效鉴别出来。

2.4 聚合度的测定

聚合度是判断 APP 质量最重要的指标。一般而言,Ⅱ型 APP 聚合度要高于Ⅰ型,但 APP 的结构与聚合度没有一一对应关系。不同 APP 聚合度的测定方法各有其特点和适用范围,应根据实际情况选择合适的测定方法。

(1) 端基滴定法。

端基滴定法是在借鉴高分子化合物分子量测定的基础上发展起来的,是早期测定 APP 聚合度的主要方法。基本原理:在 APP 水溶液中加入强酸或离子交换树脂,将链型 APP 末端的 NH_4^+ 转化为 H^+ ,然后在 $\text{pH}=3.5 \sim 9.5$ 之间滴定,最后根据两个滴定突跃点之间消耗碱的体积求出端基磷量 N_e ;通过滴定水解后的 APP 溶液确定总磷量 N_t ,总磷量 (N_t) 的两倍与端基磷量 (N_e) 之比即为 APP 的聚合度。需要注意的是,当聚合度大于 50 时,APP 端基磷含量的占比降低,同时正磷酸铵对溶液 pH 具有缓冲作用,导致滴定突跃不明显,滴定结果不准确,测定误差增大。实践表明,该方法只适用于聚合度小于 50 的 APP 的测定。

(2) 光散射法。

光散射法是一种测定高分子聚合物相对分子质量的绝对方法,其基本原理为:通常情况下纯溶剂中添加高聚物后其散射光强会增大,并且散射光强随溶质相对分子质量和浓度的增大而增大。测定 APP 聚合度时,首先测定其不同浓度溶液在各个不同散射角的 Rayleigh 散射因子,然后进行 Zimm-plot 作图,由图推算出 APP 的重均分子量,从而计算出 APP 的聚合度。中原久惠等^[24]利用光散射法测定了 APP 的分子量,并建立了黏度与分子量之间的关系式。

光散射法测定的仪器比较贵,要求测定环境(溶液与溶剂中)尽可能无尘,且测定精度通常不高,误差甚至可能达到 $\pm 20\%$ 。

(3) 黏度法。

高分子聚合物的聚合度可以用其平均分子量和单体分子量之比来表示,又因为单体分子量为一确定值,所以聚合度跟平均分子量成正比。当高分子聚合物的浓度一定时,其稀溶液的黏度随聚合物的分子量增大而增大,已知聚合度跟分子量成正比,所以黏度也随聚合度的增大而增大。对于 APP,先测定已知聚合度 APP 的黏度,建立黏度与聚合度 n 之间的关系曲线,再测得待测 APP 的黏度,即可在坐标曲线上确定其聚合度。

王清才等^[25]在常温下用离子交换法将 APP 转化成聚磷酸钠 (NaPP) 的水溶液,并利用 U. P. Strauss 确定的 Mark-

Houwink 方程测定 NaPP 的相对分子质量, NaPP 的相对分子质量与其单体分子量 102 之比即为 APP 的聚合度^[26]。另外,利用 R. Pfanstiel 等^[27]确定的经验公式,测定 NaPP 及其复盐的聚合度,此聚合度即为 APP 的聚合度。结果表明,两种方法得到的结果相差很大。通过分析,他认为 Strauss 法可以用来比较 APP 相对分子质量的大小, Pfanstiel 法可以用来测定 APP 聚合度。

邓银萍^[28]用内径为 0.7~0.8 mm 的乌氏黏度计,测定了一系列已知聚合度 APP 在 25℃ 恒温下的增比黏度,建立了增比黏度和聚合度的经验公式,可用于聚合度在 20~2000 范围内 APP 的测定。

黏度法对设备要求低,操作简单,用于测定同种方法制备的 APP 聚合度时精度较高,适用于工厂对批量化生产产品的质量跟踪。

(4) 核磁共振 (NMR) 法。

在同一磁场中,处于不同化学环境的同种原子对电子云的屏蔽效应不同,在核磁共振谱图中表现为化学位移的不同。APP 中有两种不同化学环境的磷原子、端基磷和中间磷,它们在谱图上出峰位置不同,因此可以把它们区分开来。另外,峰的积分面积与 P 原子的数目成正比,通过比较中间磷和端基磷的峰面积,可以计算 APP 的平均聚合度^[30]。图 5 为 APP 的 NMR 谱图。

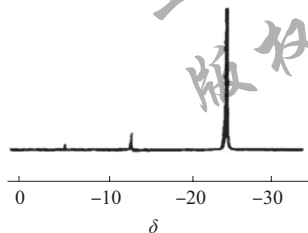


图 5 I 型 APP 和 II 型 APP 的 NMR 谱图

根据图 5,化学位移在 -10^5 左右的峰为端基 ^{31}P 共振峰, -2×10^5 左右的峰为主链 ^{31}P 共振峰,如果用 S_e , S_i 分别代表端基峰和中间峰的面积,则平均聚合度为: $n=(2S_i/S_e)+2$ 。

NMR 有液体进样和固体进样两种方式。用固体 NMR 法测定 APP 的聚合度是近年出现的一种新方法,避免了 APP 分子链水解断裂,使聚合度测定偏低的问题。

邓银萍^[28]分别采用高温溶解法、离子交换法、盐溶解法制备 APP 的测试溶液,结果表明,高温溶解法容易造成断链,离子交换法离子效应太强,都会对测试结果有所影响,而盐溶解得到的 APP 溶液降解现象不明显、离子效应较小。综合考虑各方面的因素,盐溶解法可以较为准确方便地测得 APP 的聚合度。

邹志量等^[29]用液体核磁共振法、端基滴定法和固体核

磁共振法对不同批次 APP 的平均聚合度进行了测定,并对三种方法的测定结果进行了分析。他认为,液体核磁共振法测定的结果偏低,端基滴定法无法准确测定平均聚合度 $n > 50$ 的 APP 产品,固体核磁共振法则没有上述 2 种方法的缺陷,测定结果可信度高,且实验精密度好。

目前,APP 的磷氮含量、水溶性、热稳定性测定技术比较成熟,而聚合度的测定则比较困难。端基滴定法只适合于测定聚合度不超过 50 的 APP,光散射法测定误差较大,黏度法需要建立合适的关系方程,核磁共振法分析快捷、方便、准确,可适用于任意大小聚合度聚磷酸铵的测定,是一种较好的 APP 聚合度测定方法。

3 结语

APP 作为一种性能优良的阻燃剂,应用越来越广泛。目前已开发出多种 APP 的合成制备方法,其中磷酸-尿素和磷酸铵-尿素缩合法合成的通常为水溶性大,聚合度低的 I 型 APP 产品,不适合用作高分子聚合物的阻燃。磷酸铵-五氧化二磷聚合是目前较成熟的 II 型 APP 合成方法,其合成的 APP 水溶性小、聚合度高,符合高分子材料的阻燃要求。在满足磷氮元素含量的基础上,APP 的水溶性越小越好,同时其热分解温度应与高分子材料分解温度相近以达到同步分解,及时阻燃的目的;II 型 APP 与 I 型相比,稳定性好,与高分子材料相容性好,可以采用红外光谱、XRD 进行鉴别;APP 的聚合度愈高,与高分子材料的相容性愈好。聚合度的测定方法有端基滴定法、光散射法、黏度法、核磁共振法,其中固体核磁共振法测定准确度高,是聚合度分析的首选方法,但由于受到仪器的限制,可以根据实际情况,综合使用各种方法进行判定。对于聚合度小于 50 的 APP,端基滴定法即可满足需求;对于聚合度大于 50 但采用同样的合成法制得的 APP,黏度法可以达到较高的精度;对于以研究为目的、不断尝试新的反应条件制得的 APP,则应该使用核磁共振法。

参考文献

- [1] 欧育湘. 阻燃剂 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009: 318-321.
Ou Yuxiang. Flame retardant [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2009: 318-321.
- [2] Ruban L V, et al. Polymer Analysis and Degradation, 2002, 23(2): 79-88.
- [3] Sophie Duquesne, et al. Applied Polymer, 2001, 82(13): 3 262-3 274.
- [4] Liu Guosheng, et al. American Chemical Society, 2010, 49: 5 523-5 529.
- [5] Shen C Y, et al. American Chemical Society, 1969, 91(1): 62-67.
- [6] Awad W H, et al. Polymer, 2010, 51(11): 2 277-2 285.
- [7] Wu Kun, et al. Journal of Polymer Research, 2009, 16(3): 283-294.
- [8] 胡云楚, 等. 功能材料, 2006, 37(3): 424-427.

- Hu Yunchu, et al. *Function Materials*, 2006, 37(3):424-427.
- [9] 魏发展,等. 磷肥与复肥, 2015, 30(9):26-27.
- Wei Fazhan, et al. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2015, 30(9):26-27.
- [10] Li Yuntao, et al. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(1):26-29.
- [11] 徐魁,等. 磷肥与复肥, 2014, 29(5):17-18.
- Xu Kui, et al. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2014, 29(5):17-18.
- [12] 郝秋芬,等. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(4):342-346.
- Hao Qiufen, et al. *Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natutral Science Edition*, 2013, 34(4):342-346.
- [13] 黄千钧. 无机盐工业, 2013, 45(3):8-11.
- Huang Qianjun. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, 45(3):8-11.
- [14] Cao Jianxi, et al. *Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science)*, 2009, 33(6):132-135.
- [15] Jia Yun, et al. *Petrochemical Technology*, 2006, 35(1):56-59.
- [16] Watanabe M, et al. *Phosphorus Research Bulletin*, 2009, 23:34-44.
- [17] Suzuki H, et al. *Journal of the Society of Inorganic Materials*, 2002, 9(297):84-90.
- [18] 陈文彦,等. 高等学校化学学报, 2010(31):2494-2499.
- Chen Wenyan, et al. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2010(31):2494-2499.
- [19] Lv Pin, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 90:523-534.
- [20] 李永强. 难溶 APP 的分散聚合及其对聚丙烯的阻燃作用研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012.
- Li Yongqiang. Study on the dispersion polymerization of insoluble ammonium phosphate and its flame retardant effect on polypropylene[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2012.
- [21] Drevella C, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88:130-137.
- [22] Yi Deqi, et al. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2009, 18(2):238-242.
- [23] 章元春,等. 无机盐工业, 2005, 37(3):52-54.
- Zhang Yuanchun, et al. *Inorganic Chemicals Industry*, 2005, 37(3):52-54.
- [24] 中原久惠,等. 日本化学会志, 1987, 12:2308-2314.
- Hisae Nakahara, et al. *The Chemical Society of Japan*, 1987, 12:2308-2314.
- [25] 王清才,等. 无机盐工业, 2007, 39(3):55-57.
- Wang Qingcai, et al. *Inorganic Chemicals Industry*, 2007, 39(3):55-57.
- [26] Strauss U P, et al. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(10): 2366-2371.
- [27] Pfanstiel R, et al. *Stain Technology*, 1967, 42(5):249-252.
- [28] 邓银萍. 长链 APP 的聚合度表征研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- Deng Yiping. Study on the polymerization degree of long chain ammonium phosphate[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015.
- [29] 邹志量,等. 固体火箭技术, 2012, 35(4):552-554.
- Zou Zhiliang, et al. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2012, 35(4):552-554.

巴斯夫在斯里兰卡开设第一家化工厂

巴斯夫在斯里兰卡的第一家生产工厂,将在 Master Builders 解决方案品牌下生产标准和量身定制的高性能建筑化学品,其中包括混凝土外加剂产品如: MasterGlenium、MasterRheobuild 和 MasterPozzolith。

新工厂让巴斯夫更好满足斯里兰卡客户不断增长的建筑化学品的需求。工厂包括一间办公室,仓库和设备完善的实验室。

“亚太地区一直是全球增速最快的市场之一,南亚是这一市场的战略增长引擎。位于斯里兰卡科伦波的这家新外加剂工厂让我们快速为客户供应各种型号外加剂,不论建筑项目是位于首都还是偏远地区。”巴斯夫亚太建筑化学市场部副总裁 Himanshu Kapadia 在新工厂揭幕式上这样表示。

巴斯夫斯里兰卡有限公司 CEO Aruna Deepthikumara 表示:“斯里兰卡的建筑产业发展呈上扬走势,在当今成为斯里兰卡全国 GDP 的重要贡献因素之一。这一增长驱动高性能混凝土外加剂的需求,而巴斯夫是这一领域的先驱。科伦坡这家建筑化工厂将及时向全国各地输送外加剂。”

巴斯夫一直积极向南亚市场供应建筑化学品,巴斯夫在

南亚的其它生产工厂分别位于印度、孟加拉国和巴基斯坦。

(中塑在线)

我国塑料模板对比国外同行发展空间更大

我国目前研制的复合塑料模板整体性好,吸水膨胀率小于 0.06%,在水中长期浸泡也不会分层,可以保持稳定的板材尺寸。表面硬度高,韧性好,温度在 -60 ~ 130℃ 都能正常使用,加工性能好,可以采用任意连接组合,能承受各种施工荷载,施工过程中不易爆模。复合塑料模板耐水耐酸耐摩擦、易清洁、使用寿命长,用 6 年的衰老度仅为 15%,一般可以正常使用 8 年以上,周转次数超过 100 次。而且其质量轻、施工方便、拆装快捷、节省人力和工时、利于组织施工,对比国外同行还有广阔的发展空间。建筑塑料制品的生产和应用能耗都远低于其它材料,如 PVC 生产能耗仅为钢材的 1/5,铝材的 1/8,塑料门窗可节约采暖和空调能耗 30%~50%。

德国 MEVA 模板公司在 2002 年就已经研制出周转次数超过 500 次的钢框塑料模板,清洗和修补方便,模板质量轻,但是初期投入较高,主要用于租赁,不易推广。所以可以大幅降低成本的复合塑料模板成为塑料模板中重要的研究内容。

(中塑在线)