

聚磷酸铵阻燃剂制备工艺研究

崔益顺

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:以磷酸二氢氨和尿素为原料,采用磷酸铵热缩合法制备聚磷酸铵阻燃剂。对反应温度、聚合时间和原料摩尔配比进行单因素实验,结果表明:反应温度在 300℃-320℃,反应时间为 150min,反应物(磷酸二氢氨:尿素)摩尔比为 1:1 时,产品的阻燃性能最好,聚合度较大。

关键词:聚磷酸铵;阻燃性;工艺条件

中图分类号: TQ 126.35

文献标识码: A

阻燃剂是用于提高材料抗燃烧性,即阻止材料被引燃和抑制火焰传播的助剂,已经被广泛应用于合成材料和天然高分子材料的阻燃。常用的阻燃剂按其所含的阻燃元素,可分为卤系、磷系、铝镁系、硼系以及钼系等。以聚磷酸铵(APP)为主要组分的膨胀型阻燃剂将是今后阻燃剂发展的重点方向之一,它同时含有磷、氮两种阻燃元素,而磷、氮具有一定的协同效用,增加了聚磷酸铵的阻燃效果,作为无卤阻燃剂,在阻燃材料中的应用将越来越广泛^[1-5]。我国自 20 世纪 80 年代开始研究开发 APP 的合成技术和应用,近年来随着我国高性能涂料等工业的迅速发展,目前总生产能力约 20kt/a 但生产规模普遍偏小,产品主要用于生产防火涂料,在聚烯烃阻燃中应用较少,与国外先进水平相比,无论是产品质量和数量都存在较大的差距。目前国内的生产技术仍然无法满足需求,主要是产品的聚合度太小,许多产品无法达到阻燃作用。因此解决聚合度问题将是提高性能的主要途径。

本文在尿素作为氨化缩合剂的条件下以磷酸二氢氨为原料加热制备 APP。为了提高产率和 APP 的阻燃性能,考虑反应温度、反应时间和原料配料比等因素的影响。通过对产品性能的测定,确定反应的最佳条件,以达到提高阻燃性能的目的。

1 实验

1.1 实验药品和仪器

磷酸二氢氨、尿素、EDTA、硝酸、钼酸钠、柠檬酸、喹

啉、丙酮和盐酸等。

电子恒温水浴锅、电子调温电热套、电热鼓风干燥箱、循环水式多用真空泵、电子天平、电子恒速搅拌机、数字酸度计、显微图象处理仪以及分析仪器等。

1.2 工艺流程

将磷酸二氢氨和尿素按一定的配比加入反应器中,将反应器置于电热套中,然后加热进行聚合,接好尾气吸收装置,由于反应本身产生氨气,因此可以在反应器中自动形成一个氨气环境利于反应进行,达到反应时间后,冷却出料,经过粉碎,得到白色粉末状的产品。

1.3 分析方法

- (1)有效磷含量的测定 - 磷钼酸喹啉重量法。
- (2)聚合度的测定 - 端基滴定法。
- (3)阻燃性能的测定 - 灼烧残重法。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

固定条件:反应时间为 60min,摩尔配料比(磷酸二氢氨:尿素)为 0.174:1,实验结果见表 1。

表 1 反应温度的影响

反应温度 /℃	有效磷含量 /%	聚合度	燃烧率 /%
240-260	1.48	22.5	91.83
260-280	1.61	24	78.59
280-300	1.69	44	85.83
300-320	6.01	77	69.08
320-340	14.09	67	66.74

收稿日期: 2009-07-21

基金项目: 自贡市科技局重点项目 (08X01)

作者简介: 崔益顺 (1969), 女, 四川威远人, 教授, 硕士, 主要从事化工工艺方面的研究。http://www.cnki.net

在 220℃ - 300℃ 之间, 聚合度随反应温度的增大而增加, 但随着反应温度的增加, 产品具有焦化现象, 产品的颜色由米白色变为灰白色。当温度达到 300℃, 所得产品聚合度的变化不大, 说明当温度达到 300℃ 以上, 已经达到了产品聚合温度的稳态区。由表 1 中有效磷的含量可以看出, 产品中磷含量的大小也与聚合温度有关, 随着聚合温度的增大磷含量也增加。因此选取优化温度为 300℃ - 320℃。

2.2 反应时间的影响

固定条件: 反应温度为 300℃ - 320℃, 摩尔配料比为 0.174: 1, 实验数据见表 2。

表 2 反应时间的影响

反应时间 /min	有效磷含量 /%	聚合度	燃烧率 /%
60	1.05	3	96.72
90	6.57	32	85.35
120	17.41	60	72.69
150	8.69	90	79.34
180	7.46	78	83.44

聚合时间的大小直接影响产品的聚合度即影响产品的阻燃性能。当温度在 300℃ - 320℃ 范围时, 聚合时间小于 60min 时产品几乎没有阻燃性能, 聚合度只有 3。当反应时间为 150min 时, 产品的聚合度最大, 阻燃性能也较好。

2.3 反应物摩尔配料比的影响

固定条件: 反应温度为 300℃ - 320℃, 反应时间 150min, 实验数据见表 3。

反应物摩尔配料比的大小也直接影响产品性能的优劣, 摩尔比对聚合度的影响并没有直接线性关系, 由实验得知只是某一个点。但是随着摩尔配比的增加产品焦化的现象非常严重, 产品的颜色变为灰黑色。当摩尔配料比(磷酸二氢氨: 尿素)为 1: 1 时产品的阻燃性能最好。同时磷含量也最大, 说明产品的优劣, 磷含量大小可能是一个决定性因素, 磷含量越大聚合度越大, 阻燃性能越好。

表 3 反应物摩尔配料比的影响

摩尔配料比	有效磷含量 /%	聚合度	燃烧率 /%
2: 1	16.83	44	72.72
1: 1	21.15	82.4	65.62
1: 2	5.17	28	88.26
2: 3	20.20	44	65.89
3: 2	19.31	40	77.27

2.4 较优工艺参数的确定

根据单因素实验结果, 以聚合度为主要考核指标, 同时结合产品阻燃性能(燃烧率指标), 选取优化值为: 反应温度 300℃ - 320℃、聚合时间 150min 和摩尔配料比 1: 1, 组合进行实验制备产品, 测定其各项指标见表 4。采用电子显微镜图象处理仪对产品的形状和粒度均

匀状况进行了观察, 如图 1 和图 2 所示。

表 4 较优水平实验

实验号	有效磷含量 /%	聚合度	燃烧率 /%
1	20.80	88	53.89
2	22.46	89	54.04

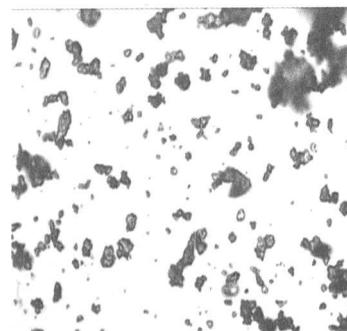


图 1 1 号产品颗粒

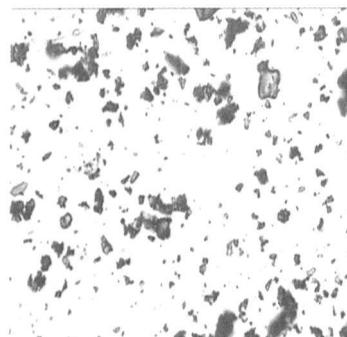


图 2 2 号产品颗粒

3 结束语

(1) 通过单因素实验得出以磷酸二氢氨和尿素为原料, 采用磷酸铵热缩合法制备聚磷酸铵阻燃剂的工艺条件为: 反应温度 300℃ - 320℃, 反应时间为 150min 反应物(磷酸二氢氨: 尿素)的摩尔比为 1: 1。

(2) 在优化条件下制备产品的阻燃性能较好, 聚合度达 88 有效磷含量大于 20%。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 李玉芳. 聚磷酸铵阻燃剂的生产及应用进展 [J]. 化工科技市场, 2007, 30(3): 36-40.
- [3] 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: 自然科学版, 2006, 34(4): 109-111.
- [4] 李蕾. 聚磷酸铵阻燃剂的生产及应用 [J]. 武警学院学报, 2004, 20(2): 88-89.
- [5] 李玉芳, 伍小明. 聚磷酸铵阻燃剂的生产及应用进展 [J]. 精细化工原料及中间体, 2006, 17(11): 19-22.

(下转第 73 页)

从图 2 可以看出, 处理过的样品比未处理过的致密, 更能增强试样的抗压强度和肖氏硬度。中间相细颗粒之所以会在烧结过程中发生缩聚连接, 是因为在细颗粒表面存在 β 树脂, β 树脂在中间相细颗粒表面主要是起粘接作用。从上述实验中我们可以推测出硝酸酸化处理能提高 β 树脂活性, 提高颗粒间的连接致密度, 从而提高复合材料的综合性能。

硝酸酸化处理能够提高试样密度及其抗压强度, 其原因可能在于, 石墨粉中的 C-C 键, 硝酸酸化处理时把硝基引入了碳基团中, 烧结过程中氧原子随着温度的升高参与反应而被排出, 而氮原子加入到 C-C 键中形成了 C=N 键, C=N 键相对于 C-C 键具有较高的键能以及较短的键长, 提高了颗粒间的连接致密度, 从而增强了试样的密度和抗压强度。

3 结束语

(1) 利用硝酸溶液对中间相细颗粒进行酸化处理, 硝酸浓度为 3 mol/L 时制备出样品性能最优, 肖氏硬度可达到 82.6。

(2) 随着硝酸酸化处理溶液浓度的增大, 试样制品的密度及抗压强度先增加后减小, 当硝酸溶液浓度为 3 mol/L 时, 样品的密度能达到 1.72 g/cm³, 抗压强度达到最大值 104.9 MPa。

(3) 硝酸酸化处理能改善中间相颗粒间 β 树脂与颗粒的结合效果。

参 考 文 献:

- [1] Yokono T, Nakahara M, Makino K, et al The method of preparation MCMB [J]. Mater Sci Lett 1988, 7: 864
- [2] 张平怀, 刘春林, 李开喜, 等. 首届海峡两岸碳材料研讨会论文集 [D]. 北京: 清华大学, 2000
- [3] 刘 朗, 凌立成, 吕永根, 等. 一种 MCMB 的制备方法 [P]. 中国专利: CN1197833, 1997-04-27.
- [4] 许 斌, 陈 鹏. 中间相炭微珠 (MCMB) 的开发、性质和应用 [J]. 新型碳材料, 1996, 11(3): 4-8
- [5] Gao Y, Song H, Chen X. Preparation of C/C composite using mesocarbon microbeads as matrix [J]. J Mater Sci 2000, 35: 5437-5442

Influence on the Performance of MCMB Materials with Nitric Acid-treated

CHEN Jian, ZHANG Wei, Xia Li-bo

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract According to the existing processes preparation of high-density and high-strength carbon material MCMBs were oxidized by nitric acid solution and then got high-density and high-strength carbon material which used the MCMBs oxidized MCMBs samples are tested. The Shore hardness and strength of samples can be improved after using nitric acid particles to make them middle phase acid activated to deal with nitrate concentration solution 3 mol/L, may be prepared to meet density 1.72 g/cm³, compressive strength 104.9 MPa and Shore hardness 82.6 bending strength of high-density carbon material.

Keywords MCMB Nitric acid activation; high-density high-strength

(上接第 70 页)

Study on Preparation of Ammonium Polyphosphate Fire Retardants

CUI Yi-shun

(School of Material & Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract Ammonium polyphosphate fire retardants is prepared with ammonium dihydrogen phosphate and urea the way that is ammonium thermal legitimate. The effects of preparation conditions such as reaction temperature, polymerization time, components proportion is studied with the single-factor test. The results showed that reaction temperature 300°C-320°C, polymerization time 150 min, and molar rate of monoammonium phosphate and urea 1:1, the products is best performance of fire retardant and the degree of polymerization is greater.

Keywords ammonium polyphosphate; fire retardants; technology conditions