

磷酸铵盐法制聚磷酸铵工艺研究

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:以磷酸二氢铵和尿素为原料,采用缩合法合成聚磷酸铵,探讨原料配比(尿素与磷酸二氢铵摩尔比)、反应温度和反应时间等因素对产品聚合度的影响。通过单因素和正交实验得到较优工艺条件为:尿素与磷酸二氢铵的摩尔配比 1:1,反应温度 150~170 ℃,反应时间 180 min。在此条件下,产品平均聚合度为 91, P_2O_5 含量 72.04%,溶解度 3.3 g/100 mL 水,阻燃率 55.76%。通过 X 射线衍射仪分析得出产品为 I-型 APP。

关键词:磷酸二氢铵;尿素;聚磷酸铵;聚合度

中图分类号:TQ126.3

文献标志码:A

阻燃剂是一种重要的塑料助剂^[1]。在塑料中加入阻燃剂,可赋予塑料阻燃性,降低塑料被引燃的可能性,即使被引燃,也能降低其火焰传播速度甚至自熄。阻燃剂按其所含的阻燃元素,可分为卤系、磷系、铝镁系、硼系、硅系以及钼系等。其中以聚磷酸铵(APP)为主要组分的膨胀型阻燃剂则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^[2-3]。伴随着人们对阻燃要求的越来越高,聚磷酸铵作为一种重要的低烟、无卤磷系阻燃剂,符合环保型阻燃剂的发展方向^[4-5],有着很好的市场前景。

本文以磷酸二氢铵为原料,尿素为氨化缩合剂制备聚磷酸铵,通过单因素和正交实验讨论配料比(尿素与磷酸二氢铵摩尔比)、反应温度和反应时间对产品的影响,最后得到合成聚磷酸铵的较优工艺条件。

1 实验部分

1.1 工艺流程

聚磷酸铵合成工艺流程如图 1 所示。

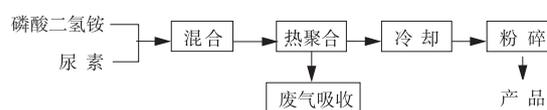


图 1 聚磷酸铵合成工艺流程图

1.2 实验原料和仪器

实验原料:磷酸二氢铵、尿素、浓硝酸、浓盐酸、氢氧化钠、H 型-732 离子交换树脂、浓硫酸、丙酮、柠檬酸、喹啉、钼酸钠等。

主要实验仪器:电子恒速搅拌器、电子调温电热套、电热鼓风干燥箱、数字酸度计、电子天平、循环水多用真空泵、DX-2600 型 X 射线衍射仪。

1.3 分析方法

P_2O_5 含量测定采用磷钼酸喹啉重量法;平均聚合度测定采用端基滴定法;阻燃性能测试采用灼烧残重法;溶解度的测定采用溶液蒸发残留量法。

2 数据处理与分析讨论

2.1 配料比的影响

图 2 为固定温度 170 ℃、反应时间 120 min 下配料比对产品平均聚合度的影响。

收稿日期:2012-11-20

基金项目:自贡市重点科技计划项目(2011G052)

作者简介:崔益顺(1969-),女,四川威远人,教授,硕士,主要从事无机精细化工工艺方面的研究,(E-mail)cuiyishun@163.com

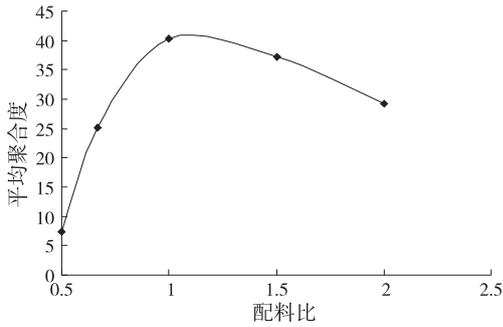


图 2 配料比对聚合度的影响

在尿素与磷酸二氢铵的配料比小于 1 的阶段,磷酸二氢铵过量,其过量的量越多,产物越难固化,当达到一定值时产物将一直呈液态,不再固化,图 2 曲线呈上升趋势,而且上升的趋势比较明显。在配料比为 1 时,聚合度达到最大。在配料比大于 1 阶段,尿素过量,从聚磷酸铵的合成原理知道,尿素会分解生成副产物,其过量越多,副产物越多,对产物的影响就越大,在配料比大于 1 阶段曲线呈下降趋势。所以尿素与磷酸二氢铵的摩尔比为 1:1 为较优的配料比。

2.2 反应时间的影响

图 3 为固定尿素与磷酸二氢铵摩尔比 1:1、温度 170 °C 下反应时间对平均聚合度的影响。

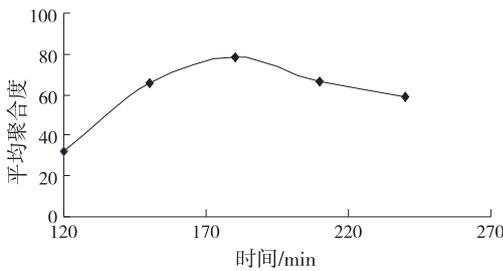


图 3 反应时间对聚合度的影响

在反应 180 min 之前,反应不完全或者固化不完全,所以曲线呈上升趋势,适当增加反应时间可以增加产物的平均聚合度。但反应 180 min 后,上升趋势不再持续,

可能是伴随着时间的增长,副反应开始增多,影响了产物的平均聚合度。因此,180 min 是比较合理的反应时间。

2.3 温度的影响

图 4 为固定尿素与磷酸二氢铵摩尔比 1:1、反应时间 180 min 下反应温度对平均聚合度的影响。由于反应中伴随的副反应比较多,温度是副反应的主要影响因素,所以温度过高、过低都会影响产物的质量,其聚合度自然降低。而且在 200 °C 下,尿素几乎全部分解,其中一些短链的聚磷酸铵不能达到自身脱水缩合聚合的温度,所以其聚合度不能提升。反应温度控制在 150 ~ 170 °C 比较好。

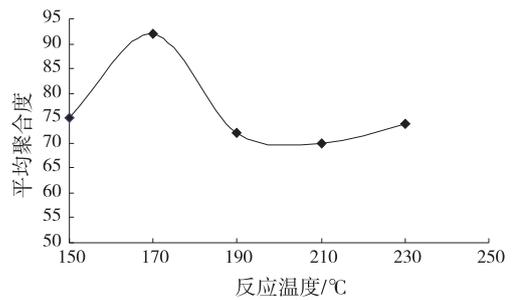


图 4 反应温度对聚合度的影响

2.4 正交实验

2.4.1 正交实验方案及极差分析

从单因素实验可知,影响聚磷酸铵聚合度的主要因素有:配料比(尿素与磷酸二氢铵摩尔比)A、反应温度 B、反应时间 C 等。采用 $L_9(3^4)$ 正交表进行正交实验,正交实验数据见表 1。

平均聚合度、 P_2O_5 含量、阻燃率的极差分析见表 2、表 3 和表 4,配料比对产品平均聚合度的影响最大,其次是反应温度和时间。得出各工艺参数对各指标的影响主次分别为:反应物配料比 > 反应温度 > 反应时间。最佳工艺组合为反应配料比 1:1、反应温度 150 ~ 170 °C、反应时间 180 min。

表 1 正交实验数据表

实验号	因素			指标				
	反应温度 /°C	配料比	反应时间 /min	P_2O_5 含量 /%	阻燃率 /%	溶解度 /g/100mL 水	pH	聚合度
1	130 - 150	2:1	160	63.17	16.81	3.51	6.55	20
2	130 - 150	1:1	180	70.59	52.86	3.44	7.31	69
3	130 - 150	2:3	200	55.02	11.35	3.56	6.83	12
4	150 - 170	2:1	180	65.22	44.13	3.5	7.97	38
5	150 - 170	1:1	200	71.05	55.17	3.21	7.72	88
6	150 - 170	2:3	160	58.19	14.24	3.41	6.22	17
7	170 - 190	2:1	200	60.11	15.30	3.4	6.75	18
8	170 - 190	1:1	160	70.33	52.53	3.45	7.12	68
9	170 - 190	2:3	180	52.36	10.90	3.62	6.08	11

表2 平均聚合度极差分析

因素	A	B	C
k ₁	33.67	25.33	35.00
k ₂	47.67	75.00	39.33
k ₃	32.33	13.33	39.33
R	15.34	61.67	4.33
较优水平	A ₂	B ₂	C ₂
因素主次	B > A > C		

表3 P₂O₅含量极差分析

因素	A	B	C
k ₁	62.93	62.83	36.90
k ₂	64.84	70.66	62.73
k ₃	60.93	55.19	62.06
R	3.89	15.47	1.84
较优水平	A ₂	B ₂	C ₂
因素主次	B > A > C		

表4 阻燃率极差分析

因素	A	B	C
k ₁	27.01	25.41	27.86
k ₂	37.85	53.52	35.96
k ₃	26.24	12.163	27.27
R	11.60	41.36	8.69
较优水平	A ₂	B ₂	C ₂
因素主次	B > A > C		

2.4.2 验证试验

根据极差分析结果,选取较优水平:配料比(尿素与磷酸二氢铵摩尔比)1:1、反应温度 150 ~ 170 °C、反应时间 180 min 做验证实验。测得各项指标如表 5。通过 X 射线衍射仪分析 6 个较强峰的晶面距与 I - 型 APP 和 II - 型 APP 的数据比较见表 6。

3 结束语

采用磷酸二氢铵为原料,尿素作为缩合剂,制备聚磷

表5 较优水平实验结果

实验号	P ₂ O ₅ 含量/%	阻燃率/%	溶解度/g /100mLH ₂ O	pH	聚合度
1	69.87	55.27	3.17	7.46	88
2	74.20	56.25	3.43	7.85	93
平均值	72.04	55.76	3.30	7.66	91

表6 优化产品与 I - 型, II - 型 APP 的晶面距数据比较

衍射面序号	I - 型	II - 型	产品 1	产品 2
1	0.606	0.602	0.609	0.608
2	0.545	0.570	0.547	0.546
3	0.384	0.341	0.388	0.383
4	0.351	0.324	0.350	0.351
5	0.324	0.306	0.324	0.325
6	0.229	0.292	0.222	0.307

酸铵。通过单因素和正交实验得出:在配料比(尿素与磷酸二氢铵摩尔比)1:1、反应温度 150 ~ 170 °C、反应时间 180 min 条件下聚合得到的聚磷酸铵产品的平均聚合度为 91, P₂O₅ 含量 72.04%, 溶解度 3.3 g/100 mL 水。产品阻燃木材的阻燃率为 55.76%。通过 X 射线衍射仪分析得出产品为 I 型 APP。

参考文献:

- [1] 欧育湘.阻燃剂[M].北京:国防工业出版社,2009.
- [2] 张泽江,梅秀娟.聚磷酸铵阻燃剂的合成及阻燃机理[J].阻燃材料与技术,2004(2):5-8.
- [3] 李玉芳,伍小明.聚磷酸铵的生产及应用进展[J].精细化工原料及中间体,2006(11):19-20.
- [4] 章元春,杨荣杰.低水溶解度聚磷酸铵的制备与表征[J].无机盐工业,2005,37(3):52-54.
- [5] 张亨.聚磷酸铵的性质及合成研究进展[J].杭州化工,2012,42(41):22-27.

Study on Preparation of Ammonium Polyphosphate by Ammonium Phosphate Process

CUI Yi-shun

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

Abstract: By the method of condensation, ammonium polyphosphate is synthesized with ammonium dihydrogen phosphate and urea as materials. The effect of material ratio, reaction temperature, time are discussed on the polymerization degree of products. By using single factor and orthogonal experiments, the optimal conditions are obtained as follows: the molar ratio of urea and ammonium dihydrogen phosphate is 1:1, temperature is 150 ~ 170 °C, polymerization time is 180min. Under these conditions, the average polymerization degree of APP is 91, the content of P₂O₅ is 72.04%, the solubility of product is 3.3g/100mL H₂O, the retardant rate is 55.76%. It is found by X-ray diffraction that the structure of optimization product is APP- I.

Key words: ammonium dihydrogen phosphate; urea; ammonium polyphosphate; polymerization degree