

金属杂质对高聚聚磷酸铵产品性能的影响

刘 威¹, 罗显明², 何 丰², 刘长锐¹, 陈 葵^{1*}

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 四川龙蟒磷化工有限公司, 四川 德阳 618200)

摘要: 采用以磷酸氢二铵 (DAP) 为原料的高温熔融聚合工艺制备了高聚合度 II 型聚磷酸铵 (II-APP)。利用 XRD、FT-IR、SEM 等表征手段对其结构形貌进行表征, 以产品水溶性为质量指标, 考察了氧化铁、氧化镁、磷酸氢钙 3 种杂质以及杂质质量分数对高聚 II-APP 产品水溶性和形貌的影响。结果表明, 在实验设定的添加量范围内, 杂质不影响高聚 II-APP 的晶型结构, 但会使 1 100~850 cm⁻¹ 范围内的红外吸收峰发生偏移, 降低产品聚合度, 增大产品水溶性。当原料中氧化铁、氧化镁以及磷酸氢钙质量分数分别低于 DAP 质量分数的 0.364%、0.122%、0.163% 时, 聚合所得高聚 II-APP 产品的溶解度能够满足国标要求。原料中的杂质会对 II-APP 产品的形貌产生影响, 过量杂质会造成聚合物颗粒表面粗糙, 增加产品的团聚。但是当镁离子质量分数低于 DAP 质量分数的 0.182% 时, II-APP 产品的粒径及形貌均优于未添加杂质的产品, 表明适量的金属镁离子可以起到修饰高聚 II-APP 产品形貌的作用。

关键词: 聚磷酸铵; 湿法磷酸; 杂质影响; 表征方法

中图分类号: TQ317.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0188-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.036

Influence of metal impurities on properties of ammonium polyphosphate

LIU Wei¹, LUO Xian-ming², HE Feng², LIU Chang-rui¹, CHEN Kui^{1*}

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Sichuan Lomon Phosphorus Chemical Company Limited, Deyang 618200, China)

Abstract: A high polymerization degree II-type ammonium polyphosphate (II-APP) is prepared via high temperature melt polymerization process with diammonium hydrogen phosphate (DAP) as raw material. XRD, FTIR and SEM are employed to characterize the product sample's structure and morphology. Taking water solubility of the product as quality index, the effects of iron oxide, magnesium oxide and calcium hydrogen phosphate as well as the content of impurities on the water solubility and morphology of II-APP product are evaluated. It is shown from the results that the impurities, within the designed experimental addition range, do not affect the crystal structure of II-APP, but can offset the infrared absorption peak in the range of 1 100–850 cm⁻¹, reduce the polymerization degree of II-APP and increase its water solubility. The solubility of II-APP product obtained can meet the requirements of China's national standard when the concentrations of iron oxide, magnesium oxide and calcium hydrogen phosphate in the raw material are lower than 0.364%, 0.122% and 0.163% of DAP mass concentration, respectively. Impurities generally affect the morphology of II-APP product. Excessive impurities will make the surface of polymer particles rough and increase the agglomeration of products. However, when the addition of magnesium ions is lower than 0.182% of DAP mass concentration, the particle size and morphology of II-APP product are better than those of the product without impurities, indicating that an appropriate amount of magnesium ions can modify the morphology of II-APP product.

Key words: ammonium polyphosphate; wet-process phosphoric acid; influence of impurities; characterization method

聚磷酸铵 (APP) 是一种无卤无毒高效的膨胀型阻燃剂, 同时含有磷、氮 2 种阻燃元素, 在高温燃烧时无有毒气体产生、无熔滴, 不易造成火势蔓延, 目前对其阻燃性能的应用研究是阻燃领域的热点^[1-5]。现有文献报道^[6-10], APP 有 6 种晶型, 目前结构稳定且已经实现工业化的有 I 型聚磷酸铵 (I-APP, 聚合度 < 20) 和 II 型聚磷酸铵 (II-APP)。I-APP 主要用作肥料^[11-12], 而 II-APP 主要用作阻燃剂^[13-14]。高聚合度 II-APP (聚合度 > 1 000) 作为一种提高材料阻燃性能的添加剂, 在潮湿环境中会因溶解和相容性差从材料内部迁移至表面, 从而

影响阻燃效果, 所以水溶性是衡量 II-APP 质量的关键指标^[15]。一般来讲聚合度越高, APP 的水溶性越低, 其耐候性越好。

目前高聚 II-APP 的工业制备工艺主要采用以热法磷酸来源的磷酸氢二铵 (DAP) 为原料^[16-19], 但是热法 DAP 制备能耗高、对环境污染大, 况且我国的磷矿资源是以富含半倍氧化物的中低品位矿为主, 为适合我国国情, 开发以湿法磷酸工艺生产高附加值的精细磷酸盐生产技术是行业发展的趋势。湿法工艺制备的 DAP 中不可避免的会含有某些金属杂质元素, 在高温聚合反应过程中会阻断磷酸铵分

收稿日期: 2022-05-01; 修回日期: 2023-03-05

作者简介: 刘威 (1997-), 男, 硕士研究生, 研究方向为磷化工, 2105002443@qq.com; 陈葵 (1965-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为工业结晶技术和磷钛化工, 通讯联系人, chenku@ecust.edu.cn。

子的聚合,限制 II-APP 聚合度的提高,进而影响 II-APP 产品的形貌和水溶性。有报道金属离子对 I-APP 聚合过程的影响^[20-23],但未见金属离子杂质对高聚 II-APP 聚合过程影响的研究。

湿法 DAP 产品中主要含有铁、镁、钙等金属杂质元素,笔者通过向高纯度 DAP 中添加氧化铁、氧化镁以及磷酸氢钙配制湿法 DAP 模拟原料,研究铁、镁、钙杂质元素对高聚 II-APP 聚合过程以及产品水溶性的影响,以揭示高聚合度 II-APP 制备中杂质的影响,建立杂质存在下的高聚 II-APP 湿法制备工艺,并指导湿法 DAP 生产质量的调控。

1 实验部分

1.1 实验方案

采用 10 L 工业实验捏合机将分析纯五氧化二磷、磷酸氢二铵和自制的反应促进剂(CR)以一定的摩尔比混合均匀投入捏合机中,启动设备搅拌混合 5~10 min;待原料混合均匀后,以一定的升温速率将系统温度升至设定值,整个实验期间原料经过预聚合、铵化、熟化、冷却 4 个阶段,即可得到高聚合度 II-APP。向高纯度 DAP 原料中分别添加不同量的氧化铁、氧化镁、磷酸氢钙等杂质进行聚合实验,测试得到产品的水溶性、黏度、pH、晶型等,分析杂质对高聚合度 II-APP 的聚合过程以及水溶性的影响。

1.2 实验原料

五氧化二磷、磷酸氢二铵,AR,成都市科隆化学品有限公司生产;氧化铁,AR,天津市瑞金特化学品有限公司生产;氧化镁,AR,成都市科隆化工试剂厂生产;磷酸氢钙,AR,天津市光复精细化工研究所生产。

1.3 实验仪器

PHS-3C 型 pH 计,成都世纪方舟科技有限公司生产;NJD-8S 型数显黏度计,邦西仪器科技(上海)有限公司生产;NH-10L 型捏合机,江苏省如皋市东兴机械有限公司生产;EMS-20 型数显恒温水浴锅,金坛区西城新瑞仪器厂生产;TDZ5-WS 型电动离心机,长沙高新技术产业开发区湘仪离心机仪器有限公司生产;101-2AB 型电热鼓风干燥箱,北京中兴伟业世纪仪器有限公司生产;DZT-2AS 型真空干燥箱,北京科伟永兴仪器有限公司生产;200/300in 分样筛,浙江上虞市华丰五金仪器有限公司生产;X'Pert PRO 型 X-射线衍射仪,荷兰帕纳科公司生产;Phenom Pharos 型飞纳台式扫描电镜,复纳科学

仪器(上海)有限公司生产;MS 3000 型激光粒度分析仪,英国马尔文公司生产;BRUKER AVANCE 400 型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司生产;Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪,美国赛默飞公司生产。

1.4 实验测试方法

实验的分析方法按照中华人民共和国聚磷酸铵的化工行业标准 HG/T 2770—2008 中所述的方法执行^[24]。

1.4.1 磷含量测定

用硝酸溶液对样品进行热处理,使其分解出磷酸根,加入喹钼柠酮溶液与磷酸根反应生成沉淀,将沉淀过滤、烘干、称重,计算磷含量^[24]。

1.4.2 氮含量测定

用硫酸溶液对样品做热处理,使其分解断链,溶解于溶液中,然后将溶液移至氢氧化钠溶液中做蒸馏处理,再用过量的硫酸溶液吸收分解出的氨气,最后用氢氧化钠标准溶液对过量的硫酸做滴定处理,计算氮含量^[24]。

1.4.3 水溶性测试

用分析天平称取 10 g 样品置于 100 mL 的水中,将溶液放在(25±2)℃的水浴锅中搅拌 20 min,再将得到的溶液在转速为 2 000 r/min 的离心机中离心 20 min,取出 20 mL 上层清液在真空烘箱中干燥至恒重,计算溶解度^[24]。

1.4.4 黏度测试

称取 20 g APP 样品置于 300 mL 的烧杯中,配置成 10% 的悬浮溶液,将溶液放在(25±2)℃的水浴锅中搅拌 20 min 后,用数显黏度计测量溶液黏度。

1.4.5 XRD 表征测试

利用荷兰帕纳科公司生产的 X 衍射仪(X'Pert PRO)对 APP 的晶体组成结构进行表征,以 Cu-K α ($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$)为激发源,工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 10~85°,扫描步长为 0.007°,每步扫描时间为 40.0 s。

1.4.6 红外表征测试

红外光谱作为一种辅助的方法对 APP 的分子结构进行测试,将样品制作固体 KBr 压片,并进行红外光谱表征。

1.4.7 核磁共振测试

聚磷酸铵分子有 2 种 P 原子:一种是位于分子链两端的端基磷;一种是位于中间的中间磷,2 种 P 会出现在核磁共振图谱中的不同位置。通过图谱呈现出的数据和国标公式计算聚合度^[24]。

2 结果与讨论

2.1 氧化铁对高聚 II-APP 产品的影响

2.1.1 产品质量分析

将氧化铁按照 DAP 质量的 0.06%、0.122%、0.242%、0.364%、0.485%、0.604% 分别混入到反应原料中,经聚合反应后所得产品的质量数据如图 1 和表 1 所示。

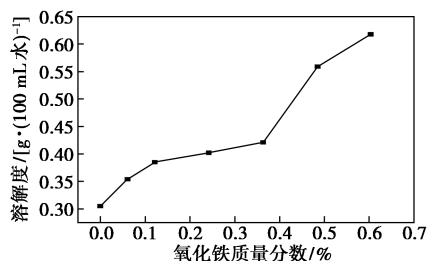


图 1 APP 溶解度随氧化铁质量分数的变化情况

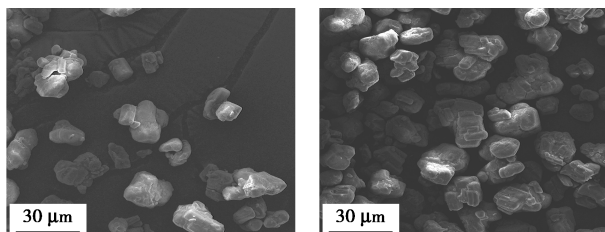
表 1 产品质量数据

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$ (国标 $\geq 71\%$)	$w(\text{N})/\%$ (国标 ≥ 14)	黏度/cp (国标 ≤ 100 cp)	pH(国标 5.5~7.5)
0	71.61	15.62	21.0	6.36
0.060	71.56	15.39	26.7	6.28
0.122	71.16	15.36	14.7	6.05
0.242	71.32	15.38	3.0	5.91
0.364	71.73	15.29	4.0	5.70
0.485	71.42	15.35	25.8	5.91
0.604	71.55	15.42	4.9	6.21

从表 1 和图 1 中可以看出,随着氧化铁质量分数的增加,APP 产品的溶解度呈现出上升趋势,且当氧化铁的质量分数高于 DAP 质量分数的 0.364% 后,APP 产品的溶解度不合格。从表 1 中还可以看出,在实验设定范围内所得 APP 产品的各项指标也在国标范围内。由此可见使 APP 产品合格的单质氧化铁的添加质量小于 DAP 质量的 0.364%。

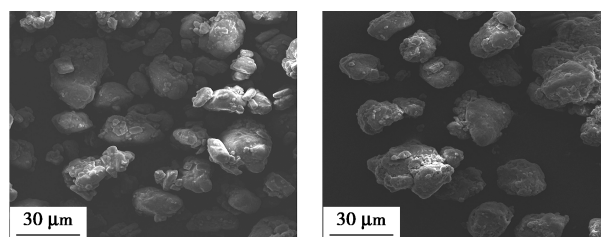
2.1.2 产品形貌

添加不同质量分数氧化铁的 APP 产品扫描电镜图如图 2 所示。



(a) 未添加杂质-APP

(b) 0.06% Fe_2O_3 -APP



(c) 0.364% Fe_2O_3 -APP

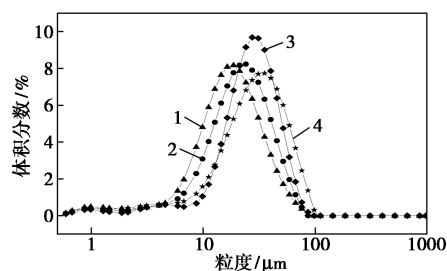
(d) 0.604% Fe_2O_3 -APP

图 2 添加氧化铁杂质的 APP 的扫描电镜图

从图 2 中可以看出,低添加质量分数的产品的形貌规整、表面光滑,团聚现象也并不严重。但氧化铁添加质量分数大于 0.364% 以及 0.604% 后,产品出现团聚现象,粒径变大、表面粗糙,粒子趋于不规整。这是因为在聚合过程中,聚磷酸铵与铁离子形成了铁螯合物,随着铁质量分数的增加,在合成过程中铁螯合物开始逐渐聚集并附着到 APP 粒子表面,破坏粒子形貌,导致粒子出现团聚现象。

2.1.3 产品粒径分布

添加不同质量分数的氧化铁所得 APP 产品的粒径分布如图 3 所示。



1—未添加杂质-APP;2—0.06% Fe_2O_3 -APP;
3—0.364% Fe_2O_3 -APP;4—0.604% Fe_2O_3 -APP

图 3 添加氧化铁的产品粒径分布图

从图 3 中可以看出,随着氧化铁质量分数的增加,APP 产品的平均粒径越来越大, D_{50} 从 15.4 μm 增长至 36.5 μm 。阻燃添加剂在应用时的粒径及粒径分布会影响其与整个阻燃体系的相容性,添加剂粒径越小与体系相容性越好。

2.2 氧化镁对高聚 II-APP 产品的影响

2.2.1 产品质量分析

将氧化镁质量按照 DAP 质量的 0.06%、0.122%、0.182%、0.243%、0.304% 分别混入到反应原料中,经聚合反应后所得产品的质量数据如图 4 和表 2 所示。

从表 2 和图 4 中可以看出,随着氧化镁质量分数的增加,APP 产品的溶解度呈现出上升的趋势,并且当质量分数超过 DAP 质量分数的 0.122% 时,

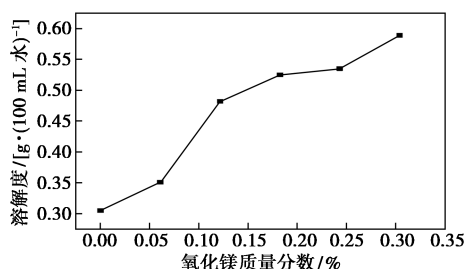


图4 APP溶解度随氧化镁质量分数的变化情况

表2 产品质量数据

$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$ (国标 $\geq 71\%$)	$w(\text{N})/\%$ (国标 $\geq 14\%$)	黏度 (国标 ≤ 100 cp)	pH(国标 5.5~7.5)
0	71.61	15.62	21.0	6.36
0.060	71.71	15.08	5.0	6.18
0.122	71.07	15.42	5.6	5.84
0.182	71.24	15.65	24.0	5.88
0.243	71.39	15.29	3.8	5.97
0.304	71.30	15.63	22.0	5.78

产品的溶解度均超过了 0.5 g/100 mL 水(国标)。从表 2 中还可以看出,在实验设定范围内所得 APP 产品的各项指标均符合国标要求。由此可见,APP 产品合格的单杂质氧化镁的极限添加质量为 DAP 质量的 0.122%。

2.2.2 产品形貌

添加不同质量分数氧化镁的 APP 产品扫描电镜图如图 5 所示。

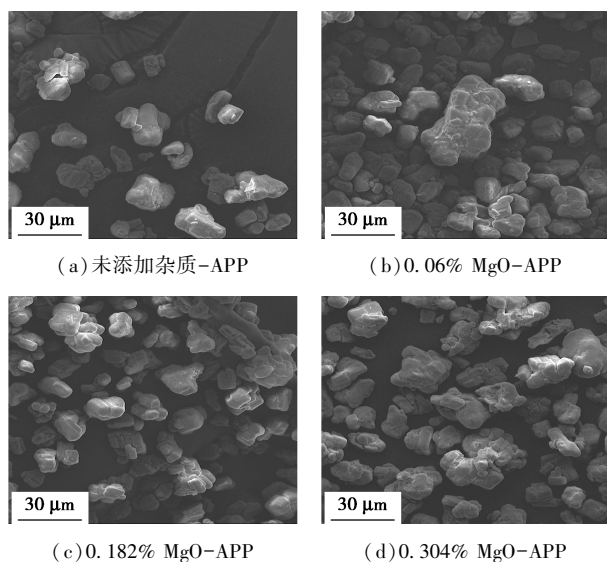


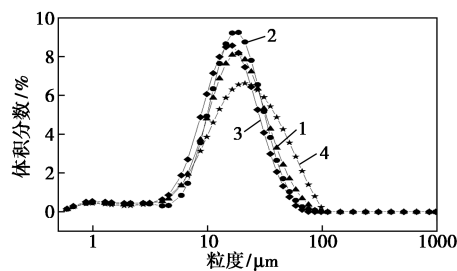
图5 添加氧化镁杂质的 APP 的扫描电镜图

从图 5 中可以看出,产品颗粒的外表均比较规整。并且氧化镁添加质量分数为 0.182% 时,产品形貌比未添加杂质的产品还要规整。当氧化镁添加质量分数为 0.304% 时,产品粒子大量出现团聚现

象。在聚合过程中聚磷酸铵同样会与镁离子形成镁螯合物,少量镁螯合物的存在会对产品外表有修饰作用,但随着镁螯合物质量分数的增加,也会促进团聚现象的发生。

2.2.3 产品粒径分布

添加氧化镁的 APP 产品的粒径分布如图 6 所示。



1—未添加杂质-APP;2—0.06% MgO-APP;
3—0.182% MgO-APP;4—0.304% MgO-APP

图6 添加氧化镁的 APP 产品的粒径分布

从图 6 中可以看出,氧化镁添加质量分数在 0~0.182% 时,产品粒径趋于变小, D_{50} 从 15.4 μm 降至 13.2 μm ,适量氧化镁会减小产品粒径。

2.3 磷酸氢钙对高聚 II-APP 产品的影响

2.3.1 产品质量分析

将磷酸氢钙质量按照 DAP 质量的 0.065%、0.109%、0.163%、0.217%、0.271% 分别混入到反应原料中,经聚合反应后所得产品的质量数据如图 7 和表 3 所示。

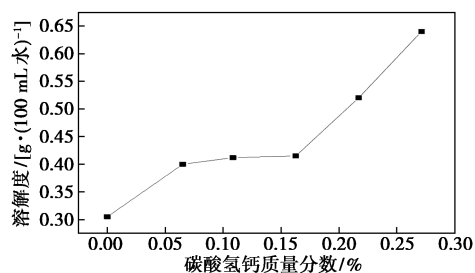


图7 APP溶解度随磷酸氢钙质量分数的变化情况

表3 产品质量数据

$w(\text{CaHPO}_4)/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$ (国标 $\geq 71\%$)	$w(\text{N})/\%$ (国标 $\geq 14\%$)	黏度 (国标 ≤ 100 cp)	pH(国标 5.5~7.5)
0	71.61	15.62	21.0	6.36
0.065	71.57	15.49	7.6	6.71
0.109	71.84	15.36	9.8	6.19
0.163	71.28	15.76	2.5	6.57
0.217	71.64	15.45	18.0	6.51
0.271	71.54	15.57	11.0	6.78

从表 3 和图 7 中可以看出,随着磷酸氢钙质量分数的增加,APP 产品的溶解度呈现出上升的趋势,并且当质量分数超过 0.163% 时,产品的溶解度均超过了 0.5 g/100 mL 水(国标)。从表 3 中还可以看出,在实验设定范围内所得 APP 产品的各项指标均在国标范围内。由此可见,欲使 APP 产品水溶性合格,单杂质磷酸氢钙的最大质量为 DAP 质量的 0.163%。

2.3.2 产品形貌

添加磷酸氢钙杂质的 APP 的扫描电镜图如图 8 所示。

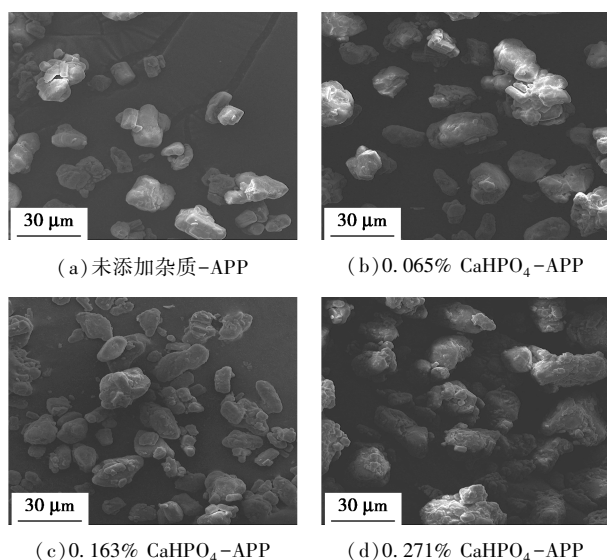
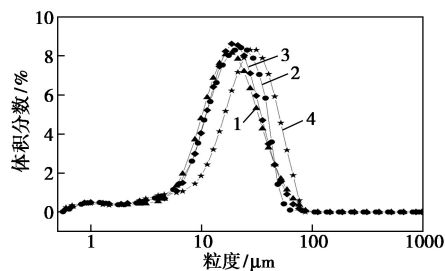


图 8 添加磷酸氢钙杂质的 APP 的扫描电镜图

从图 8 中可以看出,随着磷酸氢钙质量分数的增加,产品的形貌越来越不规整,团聚现象愈发严重。不同于铁镁螯合物,钙螯合物的存在对 APP 形貌的破坏比较严重,说明 APP 对钙质量分数的容限比较小。

2.3.3 产品粒径分布

添加磷酸氢钙的产品粒径分布如图 9 所示。



1—未添加杂质-APP;2—0.065% CaHPO₄-APP;
3—0.163% CaHPO₄-APP;4—0.271% CaHPO₄-APP

图 9 添加磷酸氢钙的产品粒径分布图

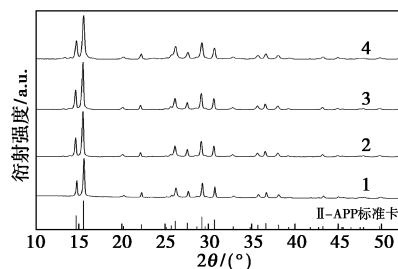
从图 9 中可以看出,随着磷酸氢钙质量分数的

增加,产品粒径大致呈现出先减小后增大的趋势,表明磷酸氢钙对 APP 产品的粒径存在优化的添加范围,且应在 0.163% 左右。

3 杂质掺杂对 II-APP 质量影响的分析

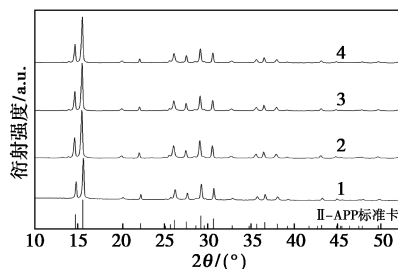
3.1 掺杂产品的 XRD 图

掺杂不同量的氧化铁、氧化镁和磷酸氢钙的产品的 XRD 谱图如图 10 所示。



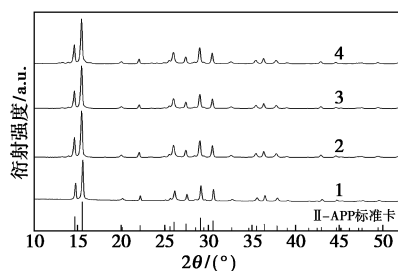
1—未添加杂质-APP;2—0.06% Fe₂O₃-APP;
3—0.364% Fe₂O₃-APP;4—0.604% Fe₂O₃-APP

(a) 掺杂氧化铁的产品的 XRD 图



1—未添加杂质-APP;2—0.06% MgO-APP;
3—0.182% MgO-APP;4—0.304% MgO-APP

(b) 掺杂氧化镁的产品的 XRD 图



1—未添加杂质-APP;2—0.065% CaHPO₄-APP;
3—0.163% CaHPO₄-APP;4—0.271% CaHPO₄-APP

(c) 掺杂磷酸氢钙的产品的 XRD 图

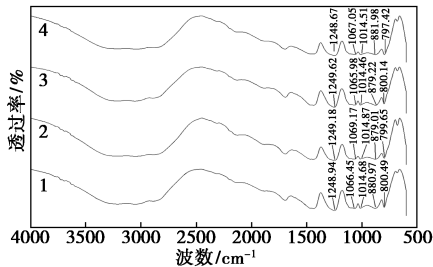
图 10 掺杂产品的 XRD 图

从图 10 中可以看出,在实验添加范围内,铁、镁、钙等金属杂质离子基本不会对 APP 的晶体结构造成破坏,所得产品的晶体结构与 II-APP 的标准谱相一致。

3.2 掺杂产品的红外谱图

研究表明,与金属离子生成螯合物的聚磷酸盐会更加易溶于水^[24],金属离子则会取代聚磷酸盐中

的铵根离子^[21],形成—P—O—M(金属)—键。掺杂不同杂质所得 II-APP 的红外光谱图如图 11 所示。



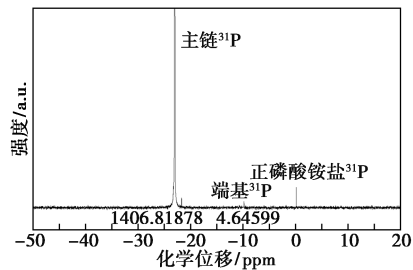
1—纯 APP;2—0.271% CaHPO₄-APP;3—0.304% MgO-APP;
4—0.604% Fe₂O₃-APP

图 11 掺杂不同杂质所得 II-APP 的红外光谱图

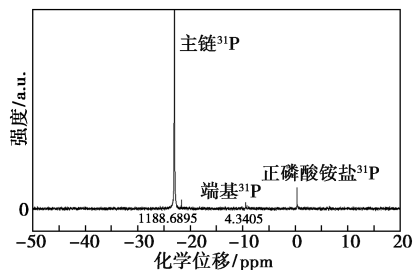
从图 11 中可以看出,1 100~850 cm⁻¹处是 P—O—P 的伸缩振动吸收峰,掺杂的产品的红外谱图与未掺杂的产品的红外谱图相比,在这个范围内的峰发生了相对较大的偏移,表明掺杂的金属离子参与反应生成了—P—O—M(金属)—键。

3.3 掺杂产品的聚合度分析

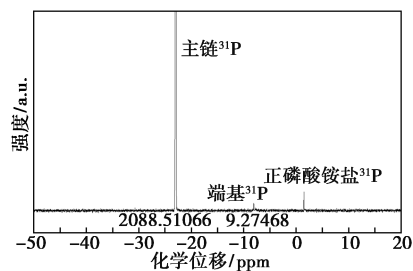
添加不同杂质的 APP 产品的核磁共振谱图如图 12 所示。



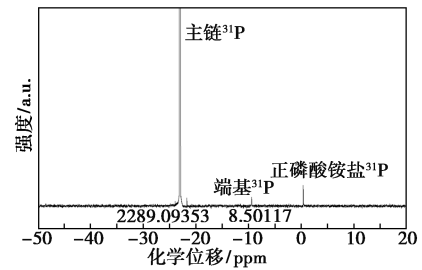
(a) 未添加杂质产品



(b) 添加 0.364% Fe₂O₃-APP



(c) 添加 0.122% MgO-APP



(d) 添加 0.163% CaHPO₄-APP

图 12 添加不同杂质的 APP 产品的核磁共振谱图

从图 12 中可以看出各个产品的主链 ³¹P 积分值和端基 ³¹P 积分值。以标准样品的平均聚合度 1 000 为基准,结合国标公式计算可得图 12 中各产品的相对平均聚合度分别为 1 509.5、1 365.7、1 122.9 和 1 342.8^[24],说明添加杂质会使产品的聚合度降低。

由上述研究可知,当 3 种杂质的添加质量分数为制备合格高聚 II-APP 产品允许的最大值,分别为 0.604% 的氧化铁、0.304% 的氧化镁和 0.271% 的磷酸氢钙时,所得 II-APP 产品的红外谱图与未添加杂质的 II-APP 的红外谱图基本一致,仅是发生了 1 100~850 cm⁻¹处吸收峰细微的偏移。添加杂质的 II-APP 产品的 XRD 图与未添加杂质的 II-APP 产品相比亦无明显的峰值变化,说明在最大杂质添加范围内,金属杂质不足以对 APP 的晶体结构造成严重的破坏。但是杂质的存在会增大高聚 II-APP 产品的水溶性,而且随着杂质质量分数的增加水溶性持续增大,这是由于金属聚磷酸铵螯合物形成使得产品聚合度降低所致。同时,杂质对产品的形貌的规整性也造成了破坏,所以湿法 DAP 中的金属元素应该被控制在一定范围内。

综合考虑金属杂质对 APP 产品的水溶性和形貌的影响,应将氧化铁和氧化镁的添加质量分数控制在 0.06% 和 0.122% 以下,磷酸氢钙的添加质量分数控制在 0.163% 左右,即铁、镁、钙等 3 种金属元素质量分数在湿法磷酸盐工艺生产的 DAP 中应该被分别控制在 0~0.042%、0~0.073% 和 0~0.048% 的范围内。

4 结论

通过单因素实验方法考察铁、镁、钙 3 种杂质元素质量分数对高聚 II-APP 产品水溶性及其形貌的影响,得出以下结论:

(1) 聚合反应体系中金属元素质量分数影响高聚 II-APP 的水溶性,金属元素质量分数越高,APP

产品溶解度增大,当氧化铁、氧化镁和磷酸氢钙 3 种杂质质量分数分别低于 DAP 的 0.364%、0.122%、0.163%时,产品的水溶性低于 0.5 g/(100 mL 水)。

(2)适量的金属离子杂质会对 APP 产品的粒径和形貌起到一定的修饰作用,但过量金属离子杂质的添加会破坏产品的形貌,加剧产品的团聚现象。在实验的杂质添加量范围内,添加铁、钙离子的 APP 产品的粒径均大于未添加杂质的产品, D_{50} 从 15.4 μm 可分别增长至 36.5、30.5 μm ;而添加镁离子的 APP 产品中,当氧化镁添加质量分数低于 0.182%时,APP 产品粒径小于未添加杂质的产品, D_{50} 从 15.4 μm 减小至 13.2 μm 。

(3)在实验的杂质添加质量分数范围内,含金属杂质离子 APP 产品的 XRD 图和红外谱图没有发生明显的峰值变化,说明湿法 DAP 中存在微量的金属元素不会破坏所得 II-APP 的晶型结构。但过量的金属杂质离子却会降低产品的聚合度,影响 APP 产品的水溶性和形貌,因此杂质质量分数应该被控制在一定范围内。综合分析,铁、镁、钙 3 种金属元素质量分数在湿法磷酸盐工艺生产的 DAP 中应该被控制在 0~0.042%、0~0.073%和 0~0.048%的范围内。

参考文献

- [1] 吴华东,陈华,张林锋,等.聚磷酸铵的合成、改性及应用研究进展[J].无机盐工业,2018,50(2):8-12.
- [2] Shen C,Stahlheber N,Dyloff D.Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates[J].Journal of the American Chemical Society,1969,91(1):62-67.
- [3] 钟矿,陈华,梅军,等.磷酸二氢铵-尿素缩聚法制备聚磷酸铵研究[J].无机盐工业,2017,49(10):30-32.
- [4] 彭新龙,符若文,罗青宏,等.聚磷酸铵协同氢氧化铝阻燃不饱和聚酯复合材料性能[J].工程塑料应用,2021,49(7):46-53.
- [5] Canimo G.Mechanistic study on intumescence.In Bras M le,*et al.* Fire Retardancy of polymers.The use of intumescence[M].London: The Royal Society of Chemistry,1998:48-73.
- [6] Drevelle C, Lefdbvre J, Duquesne S, *et al.* Thermal and fire behaviour of ammonium polyphosphate/acrylic coated cotton/PESFR fabric [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88 (1):130-137.
- [7] Waerstad K,McClellan G.Preparation and characterization of some long-chain ammonium polyphosphates [J].Journal of Agricultural and Food Chemistry,1976,24(2):412-415.
- [8] Watanabe M, Sakurai M, Maeda M. Preparation of ammonium polyphosphate and its application to flame retardant [J].Phosphorus Research Bulletin,2009,23:34-44.
- [9] Sedlmaier S J Schnick W.Crystal structure of ammonium catena/polyphosphate IV [NH₄PO₃] X [J].Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie,2010,634(9):1501-1505.
- [10] Camino G.L,Cosata L,Trossarelli L.Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers;Part II mechanism of action in polypropylene-ammonium polyphosphate-pentaerythritol mixtures [J].Polymer Degradation and Stability,1985,7:25-31.
- [11] 湛勇,杨三可,解田,等.高聚合率的水溶性聚磷酸铵制备工艺研究[J].无机盐工业,2020,52(5):50-52.
- [12] 刘斌,汤建伟,刘咏,等.水溶性农用聚磷酸铵的研究与应用进展[J].无机盐工业,2020,52(12):7-11.
- [13] 吴灿.聚磷酸铵(APP)微胶囊化及其应用[D].北京:北京化工大学,2019.
- [14] 张艺会.聚磷酸铵阻燃改性环氧树脂-玻纤复合材料性能研究[D].上海:东华大学,2019.
- [15] 俞宝根. II 型聚磷酸铵的制备研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
- [16] 刘够生,赵宏宇,盛勇,等.一种结晶 II 型支链聚磷酸铵的制备方法:CN101428780[P].2009-05-13.
- [17] 刘够生,陈文彦,于建国.分段控制制备结晶 II 型聚磷酸铵的方法:CN101830450A[P].2010-09-15.
- [18] 付秋波,苗红波,吕莉,等.聚磷酸铵合成工艺条件研究[J].无机盐工业,2006,38(3):28-33.
- [19] 谢思正,周侃.一种高纯度高聚合度水不溶性结晶 II 型聚磷酸铵的制备方法:CN102167304A[P].2011-08-31.
- [20] 凌浩瀚,王辛龙,许德华,等.不同聚合度水溶性聚磷酸铵螯合镁离子的研究[J].无机盐工业,2019,51(12):20-22,34.
- [21] 梁文,王辛龙,陈建钧,等.水溶性聚磷酸铵螯合锌的规律研究[J].无机盐工业,2019,51(11):20-22.
- [22] 杨升东,许德华,王辛龙,等.原位螯合制备含镁聚磷酸铵的工艺研究[J].无机盐工业,2019,51(11):46-49.
- [23] 王燕,王辛龙,许德华,等.镁离子对水溶性聚磷酸铵的水解影响研究[J].无机盐工业,2020,52(10):72-76.
- [24] 中华人民共和国国家发展和改革委员会.HG/T 2770—2008,工业聚磷酸铵[S].北京:化学工业出版社,2008-09-01.■

(上接第 187 页)

- [3] 王方玲,邹龙张强,江盛玲,等.聚氨酯阻燃材料的改性研究进展[J].聚氨酯工业,2020,35(4):6-8,12.
- [4] 王方玲.聚氨酯分子设计及渐变结构构筑对阻燃性能的影响[D].北京:北京化工大学,2021.
- [5] Corcuera M A, Rueda L, Fernandez B, *et al.* Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(11):2175-2184.
- [6] Killups K L, Campos L M, Hawker C J. Robust, efficient, and orthogonal synthesis of dendrimers via thiol-ene "Click" chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(15):5062-5064.
- [7] Prakash A, Choi M Y, Seog J, *et al.* Efficient and quantitative chemical transformation of vegetable oils to polyols through a thiol-ene reaction for thermoplastic polyurethanes [J]. Industrial Crops and Products, 2012, 87:78-88.
- [8] Zhou R, Gao W Q, Xia L C, *et al.* The study of damping property and mechanism of thermoplastic polyurethane/phenolic resin through a combined experiment and molecular dynamics simulation [J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(12):9350-9362.
- [9] 余雯雯.悬挂链聚氨酯及其复合体系的阻尼与分子松弛行为[D].杭州:浙江大学,2013.■