

焦磷酸蜜胺的合成与分析

杨建伟, 李 丽, 杨锦飞

(南京师范大学 化学与环境科学学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 通过焦磷酸与三聚氰胺在溶剂中直接作用合成了膨胀型阻燃剂焦磷酸三聚氰胺. 确定了最佳的合成工艺条件, 反应温度为 5~ 15℃, 反应时间为 2. 5 h, 原料物质量之比为 2 1: 1, 母液循环套用 3 次. 通过磷钼酸铵沉淀法测定, 产品中的磷含量为 14. 0%. 使用 TGA7 型热重分析仪对该产品进行热失重分析, 其起始分解温度 300℃.

[关键词] 焦磷酸蜜胺, 阻燃剂, 合成

[中图分类号] O633. 21, [文献标识码] B, [文章编号] 1672-1292(2004)02-0014-02

焦磷酸蜜胺又名焦磷酸三聚氰胺, 是一种新型的膨胀型阻燃剂, 由该类阻燃剂填充的高聚物受强热或燃烧时, 表面生成一层均匀的多孔炭质泡沫层. 该泡沫层隔热、隔氧、抑烟, 并能防止产生熔滴, 具有良好的阻燃和抑烟功能. 此外它还有优异的热稳定性、耐久性和耐候性, 因而广泛用于水性乳胶、氯化橡胶、乙烯类树脂、环氧树脂等方面的阻燃^[1, 2], 具有很好的开发前景.

焦磷酸蜜胺一般是先用磷酸处理三聚氰胺, 再于 250~ 270℃下加热制得^[3]. 本文改用水做溶剂使焦磷酸与蜜胺直接作用, 也得到了产率高、质量好的产品. 该方法操作简单、方便, 且对环境友好.

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

试剂: 焦磷酸(C. P.), 上海凌峰化学试剂公司; 三聚氰胺, ≥99. 5%, 南通联华化工厂; 钼酸铵(C. P.), 上海凌峰化学试剂公司.

仪器: 标准有机制备仪; 6511 型电动搅拌器, 上海标本模具厂; TGA7 型热重分析仪, 美国 PERKIN-ELMER 公司.

1.2 操作步骤

在 250 mL 三颈烧瓶中加入 120 mL 水, 焦磷酸 36. 8 g, 冰水混合浴冷却, 搅拌至酸完全溶解后, 通过加料器分批加入三聚氰胺 12. 4 g, 约 25 min 后不再明显放热, 保持反应温度在 5~ 15℃, 持续搅拌 3 h, 抽滤, 滤液循环使用. 用 25 mL 的水洗产品 3 次, 烘干, 得固体 26. 9 g, 产率 89. 0%.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产品的影响

焦磷酸和三聚氰胺的反应是放热反应, 控制反应温度对产品产率影响较大. 温度过低, 则反应不完全; 温度过高, 又可能导致焦磷酸转化为磷酸, 影响产品纯度和产率. 作者考察了不同温度下反应所得的产率, 具体结果见表 1.

表 1 反应温度对产品的影响

温度/℃	产率/%	P 含量/%
0~ 4	70. 5	13. 7
5~ 15	81. 6	14. 1
16~ 25	75. 2	14. 0

实验结果表明, 反应温度控制在 5~ 15℃时产品产率最高, 磷含量最佳.

2.2 原料物质的量之比的影响

在反应中, 三聚氰胺和焦磷酸的不同物质的量比会导致不同的产物, 如 C₃H₆N₆•H₄P₂O₇(1: 1 反应产物)、C₃H₆N₆•2H₄P₂O₇(1: 2 反应产物)、2C₃H₆N₆•H₄P₂O₇(2: 1 反应产物) 等等. 而在某一物质的量之比下所得的产物往往是以上产物的混合物. 在实验中, 固定三聚氰胺的量, 改变焦磷酸的量, 控制在一定的温度下反应一定的时间后取料进行分析, 考察原料物质的量之比对产品产率及产品质量的影响, 具体结果见表 2.

表 2 原料物质的量之比对产品的影响

原料物质的量之比	产率/%	P 含量/%
1. 0 1	85. 2	8. 12
2. 0 1	89. 1	13. 0
2. 1 1	88. 6	14. 1
2. 2 1	90. 4	15. 8

收稿日期: 2003-12-08.

作者简介: 杨建伟(1978-), 硕士研究生, 主要从事精细化学品的合成的学习与研究. E-mail: yang8862@sina.com

通讯联系人: 杨锦飞(1956-), 副教授, 主要从事阻燃剂与医药中间体合成的教学与研究. E-mail: yangjinfei@njnu.edu.cn

实验结果表明, 三聚氰胺与焦磷酸的物质的量之比控制在 2.1:1 时产品产率较高, 比例再增大, 产品产率亦增大, 但影响产品质量. 因此, 2.1:1 是三聚氰胺与焦磷酸的最佳物质的量之比.

2.3 反应时间的影响

该反应本质上是一个酸碱中和反应, 开始时反应速度较快, 但随着反应的进行速度逐步变慢. 实验表明, 反应时间控制在 2.5 h 体系的 pH 值已无明显变化, 反应即告完成.

2.4 母液循环

化工产品的生产, 环保要求严格. 在本反应中, 产品过滤后的母液循环使用, 既可节约能源, 又对环境友好. 实验表明, 母液循环 3 次不影响产品质量, 具体结果列于表 3.

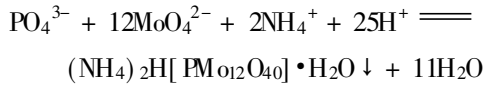
表 3 母液循环次数对反应的影响

母液循环次数	产率/ %	P 含量/ %
1	87.2	14.1
2	92.0	14.7
3	97.1	15.0
4	103.3	15.7

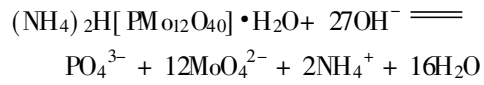
3 合成产物分析

3.1 磷含量的测定

采用磷钼酸铵沉淀法测定. 在酸性介质中加热, 焦磷酸根可转变为磷酸根, 加入配好的钼酸铵溶液可生成黄色磷钼酸铵沉淀:



沉淀过滤后, 用水洗至中性. 然后将该沉淀溶于 NaOH 溶液中, 过量的 NaOH 用酸返滴定至酚酞刚褪色为终点.



有关焦磷酸蜜胺的磷含量的数据如表 4 所示.

表 4 焦磷酸蜜胺的磷含量

	测定值	理论值	产品标准*
P %	14.0	14.4	14~15

* 该标准为荷兰 DSM 公司的产品标准.

3.2 热失重分析

阻燃化学及防火研究中, 一致认为对材料的燃

烧及热处理研究, 尤其是对阻燃剂热行为的考虑是了解其防火性能的重要途径^[4]. 作者采用 TGA 7 型热重分析仪对所制产品的热失重情况做了热重分析, 热失重曲线如图 1 所示.

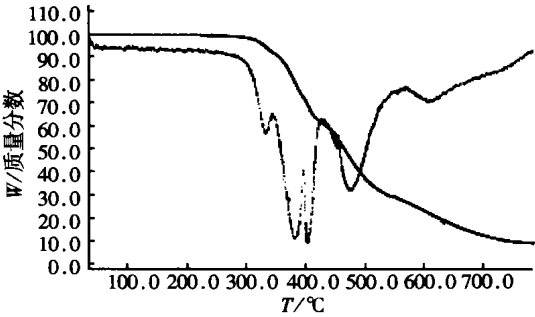


图 1 热失重曲线图

由图 1 可见, 焦磷酸蜜胺从 300 °C 开始失重, 且在 300~600 °C 质量变化最为明显. 其起始分解温度优于国外相同产品(270 °C).

4 结论

(1) 采用焦磷酸与蜜胺合成焦磷酸蜜胺, 产品质量好, 产率高.

(2) 焦磷酸蜜胺最佳合成工艺条件为: 原料物质的量之比: 焦磷酸: 蜜胺= 2.1:1, 反应温度: 5~15 °C, 反应时间: 2.5 h.

(3) 产品磷含量 14.6%, 热分解温度 300 °C, 产品热稳定性好.

(4) 母液可循环套用, 属环保型产品.

[参考文献]

[1] Gcamino L Cost. Mechanism of Thermal Degradation of Fire Retardant Melamine Salts[J]. Fire and Polymers, 1990, 42: 211-238.

[2] Weil E D. Additivity, and Antagonism in Flame Retardancy [A]. Kuryla W. Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials[C]. Stamford: Marcel, 1991. 19-21.

[3] 欧育湘. 阻燃剂——性能、制造及应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1997. 141.

[4] 师华, 肖利鹏, 郑卫东, 等. 三聚氰胺磷酸类盐在膨胀型阻燃体系中的应用[J]. 消防技术与产品信息, 1999, (12): 17-19.

(下转第 65 页)

与传统的宗地估价系统相比, 使用该系统具有以下几个方面优势:

(1) 系统是建立在土地定级估价成果基础上的, 应用该系统大大提高了定级估价成果的应用水平, 提高了工作效率.

(2) 系统建立了交易案例库, 注重案例的积累, 系统可以对案例进行数理统计分析计算出估价参数, 减少了估价师在确定估价参数时的主观性.

(3) 系统中添加了宗地地价快捷评估功能, 建立了相关模型, 提供给估价师一个参考价, 辅助估价师做出相应决策.

(4) 系统引入了 GIS 技术, 通过对空间数据的

查询与分析, 实现了图形数据与属性数据的互访.

实践表明, 使用该系统大大提高了土地定级估价成果的应用水平, 减轻了估价师的工作量和估价师主观因素对地价评估的影响, 提高了地价评估工作的自动化和科学化水平.

[参考文献]

- [1] 谢泽林, 董启国, 黄克龙. 基于 VB 与 MapX 的宗地评估信息系统研究[J]. 计算机工程与应用, 2003, 39 (10): 209 - 212.
- [2] 刘耀林, 李兴林, 唐旭. 基于土地定级估价信息的市场比较法研究[J]. 武汉大学学报(信息科学版), 2001, 26 (1): 75 - 80.
- [3] GB/T 18508 2001, 城镇土地估价规程[S].

Study on Evaluation System of Parcelland Price Based on Land Grading and Evaluation

DONG Qiguo, XIE Zelin, HUANG Kelong

(School of Geographical Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The method on how to use the results of land grading and evaluation to estimate parcelland price in evaluation system of parcelland value is discussed. The system based on land grading and evaluation overcomes the shortcomings of traditional evaluation system by using the technology of GIS. So the results will be more scientific, objective and reasonable.

Key words: evaluation of parcelland value, land grading and evaluation, GIS

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 15 页)

Synthesis and Analysis of Melamine Pyrophosphate

YANG Jianwei, LI Li, YANG Jinfei

(School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The intumescent flame retardant melamine pyrophosphate was prepared by melamine and pyrophosphoric acid in solvent. The optimum conditions for preparation were determined as follows: temperature: 5~ 15 °C, time: 2.5 h, material mole ratio: 2:1:1, the mother solution could be recycled 3 times. The P content was analyzed by ammonium molybdophosphate (AMP) precipitation method, the result was 14.0%. The decomposition temperature was about 300 °C by the thermogravimetric analysis.

Key words: melamine pyrophosphate, flame retardant, synthesis

[责任编辑: 严海琳]