

◆研究开发与生态设计◆

## 萃余酸制备聚磷酸铵及其阻燃聚丙烯的应用研究

李永翔, 杨晓龙, 刘晨曦, 陆忠海, 梅连平, 马航, 万邦隆, 李云东

(云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228)

**[摘要]** 以湿法磷酸净化工艺产生的副产物萃余酸为原料制备阻燃型聚磷酸铵 (APP), 研究物料配比、反应时间和反应温度对产品指标的影响。结果表明 APP 最佳反应工艺为: 氮磷摩尔比为 4:1, 温度为 >280~300 °C、时间为 4 h。最佳条件下所得产品指标:  $w(\text{N})$  12.4%,  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  为 53.2%, 平均聚合度为 68, pH 为 7.05, 水中溶解度为 2.86 g。然后将 APP 同三聚氰胺和季戊四醇组成膨胀型阻燃剂 (IFR) 添加到聚丙烯 (PP) 中, 研究 IFR 对 PP 阻燃性能的影响, 结果表明, 与 PP 相比, 当 IFR 的添加量为 30% 时, PP/IFR 的最大热释放速率和总热释放量分别降低了 68.1% 和 20.7%; 垂直燃烧测试通过 V-0 级别, 极限氧指数由 18.1% 提升至 29.5%。

**[关键词]** 萃余酸; 聚磷酸铵; 制备工艺; 阻燃; 聚丙烯

**[中图分类号]** TQ314; TQ126.3\*5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 09-0011-06

### Preparation of APP with raffinate acid and its application to flame retardant PP

LI Yongxiang, YANG Xiaolong, LIU Chenxi, LU Zhonghai, MEI Lianping,

MA Hang, WAN Banglong, LI Yundong

(R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

**Abstract:** The byproduct raffinate acid generated by the wet-process phosphoric acid purification process is used as raw material to prepare flame retardant APP. The effects of material ratio, reaction time and reaction temperature on the product indexes are studied. The results show that the optimal reaction process of APP is as follows: Molar ratio of nitrogen and phosphorus is 4:1, reaction temperature is >280 - 300 °C, reaction time is 4 h. The obtained product indexes are as follows: Nitrogen content is 12.4%,  $\text{P}_2\text{O}_5$  content is 53.2%, average degree of aggregation is 68, pH is 7.05, water solubility is 2.86 g. Then the APP is added to PP as an intumescent flame retardant (IFR) with melamine and pentaerythritol. The effect of IFR on PP flame retardancy is investigated, and the results show that compared to pure PP, when the addition amount of IFR is 30%, the maximum heat release rate and total heat release of PP/IFR are decreased by 68.1% and 20.7% respectively. It passes the UL-94 test with a V-0 rating, and the limit oxygen index (LOI) increases from 18.1% (for pure PP) to 29.5%.

**Key words:** raffinate acid; ammonium polyphosphate (APP); preparation process; flame retardant; polypropylene (PP)

磷酸生产方式主要分为湿法和热法, 但热法制备磷酸能耗较高, 且生产过程中会产生粉尘和有害气体, 对人体及环境造成危害。因此, 湿法工艺成为我国磷酸制备的主要途径<sup>[1]</sup>。湿法磷酸的净化方法有溶剂萃取法、化学沉淀法、物理吸附法等, 其中溶剂萃取法有能耗低、净化纯度高、萃取剂可回收利用、工艺成熟等优点, 目前已经被广泛应用<sup>[2]</sup>。虽然溶剂萃取法净化提纯湿法磷酸已经实现工业化, 但该方法本身也存在一定的缺陷, 如萃取率无法达到 100%, 会产生含有较高浓度磷酸和其他金属离子的萃余酸<sup>[3-4]</sup>。萃余酸的回收和利用是

困扰磷酸净化企业的一个技术难题, 有效处理和利用萃余酸是减少环境污染、实现资源回收利用和可持续发展的重要方式<sup>[5]</sup>。目前萃余酸已经被应用于制备磷酸一铵 (MAP)、磷酸二铵 (DAP) 等农用化肥<sup>[6]</sup>。然而, 利用萃余酸制备阻燃型聚磷酸铵 (APP) 的研究报道较少。

**[收稿日期]** 2024-05-29

**[作者简介]** 李永翔 (1997-), 男, 山东鄄城人, 助理工程师, 研究方向为磷系阻燃剂的开发与应用。E-mail: 523895791@qq.com

**[通信作者]** 李云东 (1972-), 男, 云南华宁人, 高级工程师, 研究方向为精细磷化工。E-mail: 715198041@qq.com

APP具有无毒、无卤、抑烟和环境友好等特点,克服了卤系阻燃剂燃烧时产烟量大、释放有毒气体等缺点,已被广泛应用于阻燃聚合物领域<sup>[7-9]</sup>。在聚合物中单独添加APP具有一定的阻燃效果,但阻燃效果不佳,需要较高的添加量才能达到理想的阻燃效果<sup>[10-11]</sup>。常用提升APP阻燃效率的方法有复配阻燃<sup>[12]</sup>、包覆阻燃<sup>[13]</sup>、改性阻燃<sup>[14]</sup>等。包覆阻燃和改性阻燃等方式制备工艺复杂、所需时间较长、成本较高,难以实现产业化生产;而复配阻燃易于加工、工艺成熟,是产业化常用的阻燃方式<sup>[15-17]</sup>。膨胀型阻燃剂是APP常用的复配配方,由APP作为酸源,季戊四醇(PER)作为炭源,三聚氰胺(MEL)作为气源组成<sup>[18-19]</sup>。本研究以净化湿法磷酸副产物萃余酸为原料,制备阻燃型APP,与PER和MEL复配组成膨胀型阻燃剂(IFR),应用于阻燃聚丙烯(PP)中,拓宽了萃余酸的利用途径,为回收利用磷资源并提高附加值提供一种途径。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

萃余酸,云南某化工有限公司,  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  40.87%,  $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$  2.06%,  $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  2.66%,  $w(\text{MgO})$  2.88%,  $w(\text{SO}_4^{2-})$  6.12%,  $w(\text{F})$  1.06%,  $w(\text{固})$  7.84%; 尿素,  $w(\text{N}) \geq 46\%$ , 云南大为制氨有限公司; 三聚氰胺, 纯度99.5%, 成都玉龙化工有限公司; 氨气, 纯度 > 99.99%, 昆明梅塞尔气体产品有限公司; 氮气, 纯度 > 99.99%, 昆明梅塞尔气体产品有限公司; 聚丙烯树脂, T300, 中国石化上海石油化工股份有限公司; 抗氧剂1010 (JYANOX-1010)、抗氧剂168 (JYANOX-168), 北京极易控股集团有限公司。

### 1.2 仪器与设备

玻璃反应釜 (50 L), RAT-50L, 上海科兴仪器有限公司; 捏合机 (10 L), NHZ-10L, 山东龙兴化工机械集团有限公司; 气流粉碎机, 实验用扁平式气流粉碎机, 东贵精密机械(无锡)有限公司; 热重(TG)分析仪, HTG-2, 北京恒久实验设备有限公司; 高速混合机, HRS-05, 东莞市科德机械有限公司; 双螺杆挤出机, MEDI-22/40, 广州市普同实验分析仪器有限公司; 注塑机, SSF520-M, 宁波双盛塑料机械有限公司; 锥形量热仪, TTech-GBT167-2, 泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司; 水平垂直燃烧测试仪(TTech-GBT2408)、智能临界氧指数(LOI)分析仪(TTech-GBT2406-1、TTech-GBT16172-2), 泰

思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司。

### 1.3 APP的制备

称取一定质量的萃余酸, 加入玻璃反应釜中并开启搅拌 (50 r/min), 然后往萃余酸中不断通入氨气发生反应, 定时取样检测样品中和度, 当中和度达到0.6左右时停止反应, 所得物料即为磷酸一铵料浆,  $w(\text{N})$  2.86%,  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  41.57%。

将MAP料浆加入捏合机中, 加入一定质量的尿素开始反应, 温度设定为180 °C, 转速设为20 r/min, MAP与尿素反应经过融化、发泡阶段。当发泡结束物料开始固化时通入氨气, 通氨速率为1~2 L/min, 将温度提升至260~320 °C, 搅拌反应4~6 h; 最后加入三聚氰胺(加入量为MAP和尿素质量之和的0.5%), 继续反应0.5 h, 反应结束后即得到粉状产品。产品出锅自然冷却后进入气流粉碎机粉碎, 即得聚磷酸铵产品。

### 1.4 PP/IFR复合材料的制备

表1为PP/IFR复合材料配方, 根据传统膨胀型阻燃剂配比<sup>[20]</sup>, 按质量比为3:1:1称取相应的APP、MEL和PER, 放入高速混合机中混合15 min, 得到IFR。将IFR和PP等原料放入烘箱中干燥24 h后按照表1的配比进行称取, 经双螺杆挤出机在200 °C下挤出造粒, 造粒后的样品在90 °C烘箱内干燥8 h, 然后注入注塑机中注塑成型, 即得PP/IFR复合材料。

表1 PP/IFR复合材料配方

Table 1 Formula of PP/IFR composites %

样品	$w(\text{PP})$	$w(\text{APP})$	$w(\text{MEL})$	$w(\text{PER})$	$w(\text{抗氧剂1010})$	$w(\text{抗氧剂168})$
PP	99.5	0	0	0	0.17	0.33
PP/IFR10%	89.5	6	2	2	0.17	0.33
PP/IFR20%	79.5	12	4	4	0.17	0.33
PP/IFR30%	69.5	18	6	6	0.17	0.33

### 1.5 APP分析方法

依据HG/T 2770—2008中的喹钼柠酮法和凯氏定氮蒸馏法分析APP中的磷含量和氮含量; 平均聚合度采用端基滴定法测定; pH采用pH测试仪测定; 溶解度采用恒重法测定。

### 1.6 PP/IFR性能测试及分析

热重分析: 样品质量5~8 mg, 升温速率10 °C/min, 氮气氛围, 温度范围40~700 °C。

垂直燃烧(UL-94)测试: 样品尺寸为125 mm×13 mm×3 mm, 按照GB/T 2408—2021标准方法进行测试。

极限氧指数测试: 样品尺寸为80 mm×10 mm×

4 mm, 采用 GB/T 2406.2—2009 标准方法进行测试。

锥形量热测试: 样品尺寸为 100 mm × 100 mm × 3 mm, 锥形量热仪的热流强度为 50 kW/m<sup>2</sup>, 采用 ISO 5660-1 标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物料配比对制备 APP 的影响

固定反应温度为 280 ~ 300 °C、聚合时间为 4 h, 探究反应氮磷比 (N、P 摩尔比, MEL 不计入) 对制备 APP 的影响, 实验结果见表 2。

表 2 不同氮磷配比下 APP 产品指标

Table 2 APP product indexes under different ratios of nitrogen and phosphorus

n(N):n(P)	w(N)/%	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	聚合度	pH	100 g 水中溶解度/g
3:1	11.8	53.7	43	6.71	3.19
4:1	12.4	53.2	68	7.05	2.86
5:1	12.6	53.0	71	7.15	2.80

由表 2 可知, 产品的总氮和磷含量随着原料氮磷摩尔比的变化而变化。当磷加入量高时, 氮量不足, 反应不完全; 当氮加入量高时, 尿素投入比例增多, 会发生物料未完全反应被包裹在产品中的现象, 可能会降低产品质量<sup>[21]</sup>。氮磷比为 3:1、4:1 和 5:1 时产品聚合度分别为 43、68、71, 聚合度随着氮加入量增加而增加, 表明过量的尿素有利于 APP 的链增长; 溶解度也相应降低, 原因可能是过量的尿素分解, 增加了氨气氛围, 抑制了聚磷酸铵的分解反应<sup>[22]</sup>; pH 变化不大。当氮磷比增加至 5:1 时, 产品质量没有发生较大变化, 根据实验结果综合考虑, 选取氮磷比为 4:1 作为最佳工艺条件。

### 2.2 反应温度对制备 APP 的影响

固定反应氮磷摩尔比为 4:1、聚合时间为 4 h, 探究反应聚合温度对制备 APP 的影响, 实验结果见表 3。

表 3 不同反应温度下 APP 产品指标

Table 3 APP product indexes under different reaction temperatures

温度/°C	w(N)/%	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	聚合度	pH	100 g 水中溶解度/g
260 ~ 280	12.8	52.9	55	7.01	3.14
>280 ~ 300	12.4	53.2	68	7.05	2.86
>300 ~ 320	12.3	53.2	63	6.84	2.97

由表 3 可知, APP 中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量随着反应温度升高而略有升高, N 含量随着温度升高而降低, 变化幅度随着温度升高而变小, 说明温度升高时反应

更加充分<sup>[23]</sup>。反应温度在 260 ~ 280、>280 ~ 300、>300 ~ 320 °C 时的聚合度分别为 55、68、63, 随着聚合温度升高, 聚合度呈现先升高后降低的现象, 其原因可能是当温度达到 >300 ~ 320 °C 时, APP 在高温下受热分解的速率大于聚合速率, 导致聚合度下降<sup>[24]</sup>。反应温度变化对 pH 的影响较小。APP 的溶解度随着温度升高先降低后升高, 当温度为 >280 ~ 300 °C 时, 达到最低值 2.86 g。其原因可能是当温度较低时, 无法提供短链 APP 聚合成为长链 APP 的热量; 当温度升高时, 短链 APP 就会发生聚合反应, 生成长链 APP, 溶解度相应降低<sup>[25]</sup>; 但温度也不宜过高, 过高的温度会使长链 APP 受热分解成短链 APP 和磷酸盐, 溶解度相应升高。综合考虑, 选取 >280 ~ 300 °C 为最佳反应温度。

### 2.3 反应时间对制备 APP 的影响

固定反应氮磷摩尔比为 4:1, 反应温度为 >280 ~ 300 °C, 探究反应时间对制备 APP 的影响, 实验结果见表 4。

表 4 不同反应时间下 APP 产品指标

Table 4 APP product indexes under different reaction times

时间/h	w(N)/%	w(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )/%	聚合度	pH	100 g 水中溶解度/g
3	12.7	53.0	41	7.12	3.57
4	12.4	53.2	68	7.05	2.86
5	11.9	53.5	59	6.92	2.91

由表 4 可知, APP 中 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量随着反应时间延长而升高, N 含量随着反应时间延长而降低。反应时间的变化对 pH 影响较小。APP 的聚合度随时间延长先升高后降低, 当反应时间为 3 h 时, 此时反应时间过短, 产品的平均聚合度为 41, 溶解度为 3.57 g; 当反应时间延长至 4 h 时, 氨化时间充足, 高聚 APP 所占比例提高, 平均聚合度为 68, 水溶解度降低至 2.86 g; 而反应时间为 5 h 时, 反应时间过长, 部分 APP 在长时间的高温下开始分解, 聚合度降低至 59, 水溶解度又升高至 2.91 g。反应时间延长可以提高磷含量, 促进 APP 链增长, 但同时 APP 链也会发生高温分解, 所以综合考虑能耗和产品质量, 选择 4 h 为最佳反应时间。

### 2.4 APP 的热稳定性

热重测试用于表征 APP 的热稳定性, 将最佳条件下所制得 APP 进行热稳定性表征, APP 的热分解曲线和微商热重 (DTG) 曲线如图 1 所示。

从图 1 可知, APP 的初始分解温度为 273.3 °C, 具有较高的热稳定性, 可以满足大多数聚合物材料

的加工温度。APP具有两个显著质量损失阶段。第一阶段在250~400℃，在316.7℃时分解速率最大，主要是聚磷酸铵受热分解成氨气和水蒸气；第二阶段发生在500~700℃，质量损失速率较快，在565.9℃达到最大热分解速率，质量损失主要是过磷酸盐分解成P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [26]。

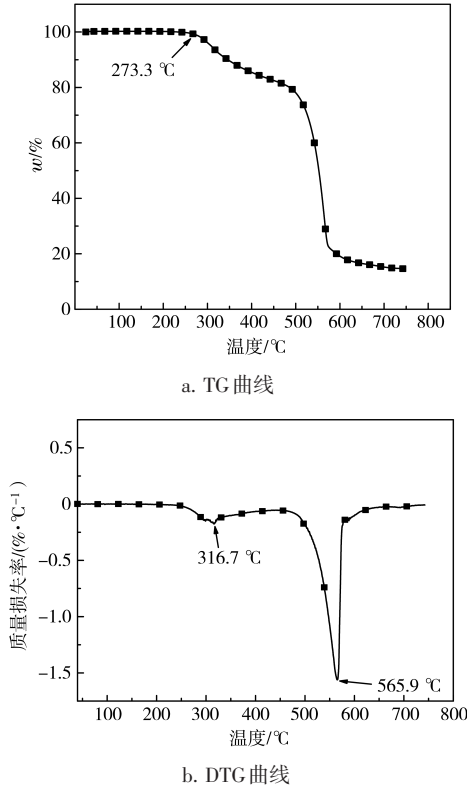


图1 APP热重曲线

### 2.5 PP/IFR的阻燃性能

锥形量热仪是当前能够表征材料燃烧性能的最为理想的仪器，它的实验环境同火灾的真实燃烧环境接近，所得实验数据能够评价材料在火灾中的燃烧行为。通过锥形量热仪测试PP/IFR复合阻燃材料的阻燃性能，锥形量热仪测试结果见表5，热释放速率和总热释放量如图2所示。

表5 PP、PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%复合材料的锥形量热仪测试结果

Table 5 Cone calorimeter test results of PP, PP/IFR10%, PP/IFR20% and PP/IFR30%

样品	TTI/s	PHRR/(kW·m <sup>-2</sup> )	THR/(MJ·m <sup>-2</sup> )	TSP/m <sup>2</sup>
PP	38	950.7	77.2	5.6
PP/IFR10%	36	702.5	71.5	5.1
PP/IFR20%	33	453.9	68.1	4.7
PP/IFR30%	29	303.7	61.2	3.9

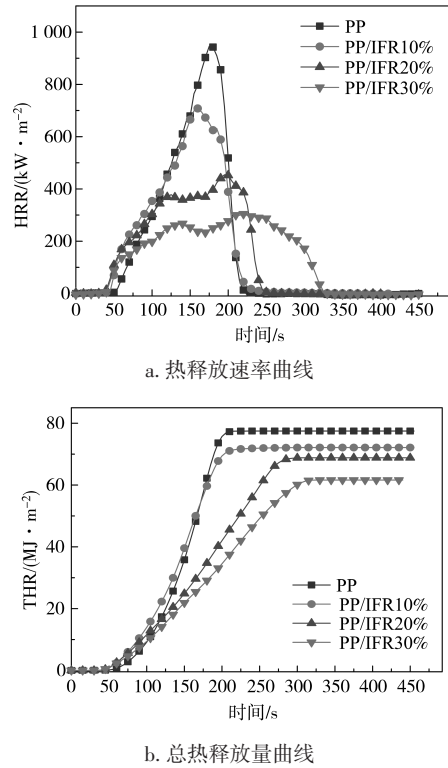


图2 PP、PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%复合材料的热释放速率和总热释放量曲线

Fig. 2 Heat release rate and total heat release curves of PP, PP/IFR10%, PP/IFR20% and PP/IFR30%

点燃时间 (TTI) 是评价材料火灾危险性的重要指标。由表5、图2可知，纯PP在38 s被点燃，PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%的TTI分别为36、33、29 s，表明添加阻燃剂后PP的TTI均有一定的降低，这是磷系阻燃剂常见的特征，可能是IFR阻燃剂提前热解为小分子所造成的 [27-28]；纯PP的热释放速率峰值 (PHRR) 达到950.7 kW/m<sup>2</sup>，总热释放量 (THR) 高达77.2 MJ/m<sup>2</sup>，表明PP在燃烧时会迅速放出大量的热。PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%的PHRR分别为702.5、453.9、303.7 kW/m<sup>2</sup>，相比纯PP分别下降了26.1%、52.3%和68.1%；PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%的THR分别为71.5、68.1、61.2 MJ/m<sup>2</sup>，相比纯PP分别下降了7.4%、11.8%和20.7%；PP、PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%总烟释放量 (TSP) 分别为5.6、5.1、4.7、3.9 m<sup>2</sup>，随着阻燃剂量增加，均发生了一定程度的下降。以上结果表明，IFR在PP中具有较好的阻燃抑烟效果，其阻燃机制可能是：凝聚相中，PP/IFR在燃烧时APP受热分解为聚磷酸、偏磷酸等磷酸衍生物，这些磷酸衍生物催化PER和PP交联成炭，使PP表面脱水炭化，形成不

燃炭层, 不燃炭层充当物理屏障阻止内部PP进一步分解; 气相中, APP和MEL受热分解出NH<sub>3</sub>、NO、水蒸气等不燃气体, 稀释周围可燃气体的浓度, 并使炭层膨胀, 减缓内部PP与外部之间的传质和传热; 另外, APP燃烧过程中会分解生成HPO·、PO<sub>2</sub>·和PO·自由基, 这些自由基可以捕获高分子链反应所产生的H·和OH·自由基发挥淬灭作用, 降低热量释放<sup>[29-30]</sup>。

通过极限氧指数(LOI)和垂直燃烧试验(UL-94)研究了PP/IFR复合阻燃材料的阻燃性能, 相应的结果列于表6中。

表6 PP、PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%复合材料阻燃测试结果

Table 6 Flame retardant test results of PP, PP/IFR10%, PP/IFR20% and PP/IFR30% composites

样品	LOI/%	UL-94	是否滴落
PP	18.1	无等级	是
PP/IFR10%	23.2	无等级	是
PP/IFR20%	27.0	V-1	是
PP/IFR30%	29.5	V-0	否

由表6可知, 纯PP的LOI值仅为18.1%, 表明PP极易被点燃或引燃, 并且在UL-94测试中没有评级, 燃烧时伴有大量熔滴, 熔滴是导致火灾蔓延的主要原因。添加IFR阻燃剂后, 复合材料的LOI值得到了提升, PP/IFR10%、PP/IFR20%和PP/IFR30%的LOI值分别提升至23.2%、27.0%和29.5%。PP/IFR30%通过了UL-94中的V-0等级, 并且燃烧时没有滴落发生, 表明IFR阻燃剂具有较好的阻燃效果。

### 3 结论

(1) 利用萃余酸制备磷酸一铵料浆, 将其与尿素进行反应, 最后加入三聚氰胺进行反应生产出阻燃型聚磷酸铵。其最佳的工艺条件为: 反应物料的氮磷摩尔比为4:1, 反应温度为>280~300℃, 氨化反应时间为4h。其得到的聚磷酸铵中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为53.2%,  $w(\text{N})$ 为12.4%, 聚合度为68, pH为7.05, 100g水中的溶解度为2.86g。

(2) 以最佳条件制备的聚磷酸铵同三聚氰胺、季戊四醇组成膨胀型阻燃剂, 并将其应用于阻燃聚丙烯中, 研究阻燃效果。结果表明, 与纯PP相比, 当IFR的添加量为30%时, PP/IFR30%的PHRR、THR分别降低了68.1%和20.7%, LOI由18.1%提升至29.5%, UL-94由原来的无等级提升至V-0, 达到难燃级别, 符合PP的阻燃要求。

### [参考文献]

- [1] 杜怀明, 罗容珍, 刘兴勇, 等. 萃余酸净化利用的现状与展望[J]. 四川理工学院学报(自然科学版), 2011, 24(1): 94-97.  
DU H M, LUO R Z, LIU X Y, et al. Purifying application and expectation of raffinate of wet-process phosphoric acid[J]. Journal of Sichuan University of Science & Engineering (Natural Science Edition), 2011, 24(1): 94-97.
- [2] 舒艺周, 马航, 匡家灵, 等. 湿法磷酸萃余酸用于肥料制备的研究综述[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(11): 19-21.  
SHU Y Z, MA H, KUANG J L, et al. Review on application of raffinate acid from WPA purification in fertilizer preparation[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(11): 19-21.
- [3] 董继发, 康鹏鹏, 卢昌, 等. 湿法磷酸净化萃余酸在磷矿反浮选中的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(4): 31-32.  
DONG J F, KANG P P, LU C, et al. Application of raffinate acid from wet-process phosphoric acid purification apparatus in reverse flotation of phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(4): 31-32.
- [4] 杨心师, 匡家灵, 杨欢, 等. 湿法磷酸净化萃余酸制备磷酸脲工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(7): 17-20.  
YANG X S, KUANG J L, YANG H, et al. Preparation of urea phosphate with raffinate acid from wet-process phosphoric acid purification apparatus [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(7): 17-20.
- [5] 钟雪莲, 尤彩霞, 李富兰, 等. 萃余酸净化制三聚磷酸钠研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 28-30.  
ZHONG X L, YOU C X, LI F L, et al. Preparation of sodium tripolyphosphate by purification of raffinate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(3): 28-30.
- [6] 张波, 王静明, 郑永兴. 萃余酸在磷矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 61-65.  
ZHANG B, WANG J M, ZHENG Y X. Application of raffinate acid to flotation of phosphate ore [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 61-65.
- [7] 刘畅, 段尊斌, 汪建南, 等. 新型无机磷基阻燃剂的研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(11): 8-17.  
LIU C, DUAN Z B, WANG J N, et al. Research progress on new inorganic phosphorus-based flame retardants [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(11): 8-17.
- [8] DING S Y, LIU P, ZHANG S M, et al. Preparation and characterization of cyclodextrin microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant polypropylene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(34): 49001.
- [9] LIU Y, GAO Y S, ZHANG Z, et al. Preparation of ammonium polyphosphate and dye co-intercalated LDH/polypropylene composites with enhanced flame retardant and UV resistance properties[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130370.
- [10] 王文娟. 聚磷酸铵阻燃型水性聚氨酯的阻燃性能[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(6): 303-307.  
WANG W J. Performance of flame-retardant waterborne polyurethane with ammonium polyphosphate [J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(6): 303-307.
- [11] 李永翔, 尹思浩, 谢于辉, 等. 纳米黑磷阻燃聚丙烯及对力学性

- 能的影响[J].复合材料学报,2022,39(7):3178-3190.
- LI Y X, YIN S H, XIE Y H, et al. Effect of black phosphorous nanosheet on the flame retardance and mechanical property of polypropylene[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(7): 3178-3190.
- [12] 鲁玉鑫,卢林刚.聚磷酸铵-单宁酸-三聚氰胺/环氧树脂复合材料的阻燃及力学性能[J].材料导报,2023,37(9):270-277.
- LU Y X, LU L G. Flame retardancy and mechanical properties of ammonium polyphosphate-tannic acid-melamine/epoxy resin composites[J]. Materials Reports, 2023, 37(9): 270-277.
- [13] ZHANG N E, ZHANG J, YAN H, et al. A novel organic-inorganic hybrid K-HBPE@APP performing excellent flame retardancy and smoke suppression for polypropylene [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 373: 856-865.
- [14] ZHU S W, WANG W J, ISLAM Z, et al. Polydopamine modified ammonium polyphosphate modified shape memory water-borne epoxy composites with photo-responsive flame retardant property [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(3): 49696.
- [15] RAN G W, LIU X D, GUO J, et al. Improving the flame retardancy and water resistance of polylactic acid by introducing polyborosiloxane microencapsulated ammonium polyphosphate [J]. Composites: Part B, Engineering, 2019, 173: 106772.
- [16] QI C R, YUAN B H, DONG H R, et al. Supramolecular self-assembly modification of ammonium polyphosphate and its flame retardant application in polypropylene [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31(5): 1099-1109.
- [17] 李想,陈润华,魏毅,等.聚磷酸铵-三聚氰胺-三嗪成炭剂协同阻燃改性环氧树脂及玻璃纤维增强树脂复合材料[J].复合材料学报,2021,38(9):2796-2806.
- LI X, CHEN R H, WEI Y, et al. Flame retardant epoxy resins and glass fiber reinforced epoxy composites synergistically modified by ammonium polyphosphate, melamine and triazine carbon-forming agent [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(9): 2796-2806.
- [18] ZHAN Y Y, WU X J, WANG S S, et al. Synthesis of a bio-based flame retardant via a facile strategy and its synergistic effect with ammonium polyphosphate on the flame retardancy of polylactic acid[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 191: 109684.
- [19] WANG J S, XUE L, ZHAO B, et al. Flame retardancy, fire behavior, and flame retardant mechanism of intumescent flame retardant EPDM containing ammonium polyphosphate/pentaerythritol and expandable graphite [J]. Materials, 2019, 12(24): 4035.
- [20] 郎江华.磷酸-铵制备聚磷酸铵新工艺开发[D].武汉:武汉大学,2019.
- LANG J H. A novel process for synthesis of ammonium polyphosphate by ammonium phosphate [D].Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2019.
- [21] 马庆文.高聚合度聚磷酸铵(APP)的制备[D].昆明:昆明理工大学,2007.
- MA Q W. Preparation of high polymerization Ammonium Polyphosphate (APP) [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [22] 陈佳维,龙秉文,邓伏礼,等.工业磷酸-铵制备高聚合度聚磷酸铵的工艺优化[J].化学与生物工程,2020,37(4):61-64.
- CHEN J W, LONG B W, DENG F L, et al. Optimization in preparation process of ammonium polyphosphate with high polymerization degree from industrial monoammonium phosphate [J]. Chemistry & Bioengineering, 2020, 37(4): 61-64.
- [23] 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.
- JIA Y, CHEN J H. Synthesis of fire retardants of ammonium polyphosphates with high degree polymerization [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(4): 109-111.
- [24] 俞宝根. II型聚磷酸铵的制备研究[D].昆明:昆明理工大学,2017.
- YU B G. Study on preparation of type II ammonium polyphosphate [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [25] WU X L, QIN Z L, ZHANG X, et al. Micro-nanometer particle composition and functional design of surface nano-structured ammonium polyphosphate and its application in intumescent flame-retardant polypropylene [J]. Nanomaterials, 2022, 12(4): 606.
- [26] CAI W, CAI T M, HE L X, et al. Natural antioxidant functionalization for fabricating ambient-stable black phosphorus nanosheets toward enhancing flame retardancy and toxic gases suppression of polyurethane [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 387: 121971.
- [27] CAI W, LI Z X, MU X W, et al. Barrier function of graphene for suppressing the smoke toxicity of polymer/black phosphorous nanocomposites with mechanism change [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404(Part A): 124106.
- [28] MA M, WANG X P, LIU K, et al. Simultaneously enhanced fracture toughness and flame-retardant property of poly(l-lactic acid) via reactive blending with ammonium polyphosphate and in situ formed polyurethane [J]. Polymer International, 2020, 69(10): 985-994.
- [29] SHAO Z B, DENG C, TAN Y, et al. An Efficient Mono-Component Polymeric Intumescent Flame Retardant for Polypropylene: Preparation and Application [J]. ASC Applied Materials and Interfaces, 2014, 6(10): 7363-7370.
- [30] TANG G, JIANG H H, YANG Y D, et al. Preparation of melamine-formaldehyde resin-microencapsulated ammonium polyphosphate and its application in flame retardant rigid polyurethane foam composites [J]. Journal of Polymer Research, 2020, 27(12): 375.