

化工分析与测试

核磁共振法测定聚磷酸铵聚合度

谌芳¹, 龙萍¹, 何以能²

(1. 云南省化工研究院, 云南昆明 650228; 2. 中科院昆明植物研究所)

摘要:目前,国内外尚无高聚合度聚磷酸铵平均聚合度公认的权威性分析方法,国内测定聚磷酸铵平均聚合度的方法基本上是用端基滴定法,但该方法不适宜测定高聚合度聚磷酸铵的平均聚合度。研究了用核磁共振测定高聚合度聚磷酸铵平均聚合度的方法。其原理是:聚磷酸铵的结构为非支链的长链状聚合物,利用核磁共振磷谱对聚磷酸铵磷原子个数进行测定,然后根据磷原子个数计算出聚磷酸铵的平均聚合度。可以测定从低聚到高聚的聚磷酸铵产品的平均聚合度,方法简便、快捷、准确,为高聚合度聚磷酸铵平均聚合度的分析提供了有力工具。

关键词:聚磷酸铵;平均聚合度;核磁共振磷谱

中图分类号: TQ016.51 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2008)07-0058-02

Determination of polymerization degree of ammonium polyphosphate by NMR

Chen Fang¹, Long Ping¹, He Yineng²

(1. Yunnan Chemical Research Institute, Kunming 650228, China;

2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: Up till now there is no authoritative analysis method of average polymerization degree of high polymerised ammonium polyphosphate at home and abroad. In China, the test method of ammonium polyphosphate average degree of polymerization was basically the end-group titration, but this method was not fit for testing average polymerization degree of high polymerised ammonium polyphosphate. Upon the above-mentioned situation, the test method of average polymerization degree of high polymerised ammonium polyphosphate by NMR was studied. The principle of this test method was: determine the phosphate atom number of ammonium polyphosphate by ³¹P NMR because of the construction of ammonium polyphosphate was unbranched long-chain polymers, then average polymerization degree of ammonium polyphosphate can be calculated according to the phosphate atom number. This method can test the average polymerization degree of ammonium polyphosphate from low to high degree. This method is an easy, quick and exact test method. It provides a power tool on the analysis of average polymerization degree of high polymerised ammonium polyphosphate.

Key words: ammonium polyphosphate; average degree of polymerization; ³¹P NMR

聚磷酸铵 (APP) 的平均聚合度在 20 以下是短链产品, 水溶性大, 不能用作阻燃材料。平均聚合度在 20 以上的长链聚磷酸铵是水难溶性, 具有阻燃性能。因此聚磷酸铵的聚合度直接影响了产品的阻燃性能, 测定聚磷酸铵的聚合度非常重要。

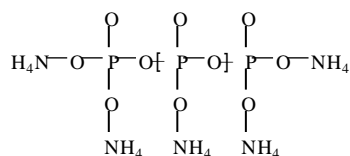
中国聚磷酸铵产品平均聚合度的分析, 基本都是按照聚磷酸铵行业标准 HG/T 2770—1996 进行, 该标准适宜测定水溶性的低聚合度聚磷酸铵产品, 不适宜测定高聚合度聚磷酸铵的平均聚合度。目前国内外尚无高聚合度聚磷酸铵平均聚合度公认的权

威性分析方法的文献资料报道^[1]。

1 核磁共振原理

聚磷酸铵按其结构可分为晶体和无定形。结晶态聚磷酸铵为水不溶性和长链状聚磷酸盐。从分子结构上看, 其通式为 $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ 的链状磷酸盐, n 为 50 或更高。Monsanto 的产品 Phos-Chem P/30 则被认为是具有 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 化学计算式的产品。其精确的结构, 已被确认为非支链的长链状聚合物。

聚磷酸铵的结构式为^[2]:



从聚磷酸铵的结构式可以看出,在聚磷酸铵产品中端基磷和中间磷所处的化学环境不同。对同一种同位素的原子核来说,由于核所处的化学环境不同(不同的官能团),核磁共振谱线位置是不同的,会在不同位置出峰,因此在聚磷酸铵的核磁共振谱图上就会有两个峰(端基磷峰和中间磷峰)。对于纯度较高的同一种化合物,磷的峰面积与磷的数目成正比关系^[3]。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器:Bruker DRX - 500MHz核磁共振仪。

试剂:氘代溶剂。

2.2 实验方法

核磁共振磷谱分析:以氘代水溶解样品,85%的 H_3PO_4 定位零点,温度:20, $\text{SW} = 2.4 \times 10^{-4}$, $d_1 = 2$ s, $\text{TD} = 32768$ 。

3 结果与讨论

聚磷酸铵样品的核磁共振磷谱图见图1~5,其平均聚合度等于端基磷的个数加上中间磷的个数,数值见表1。

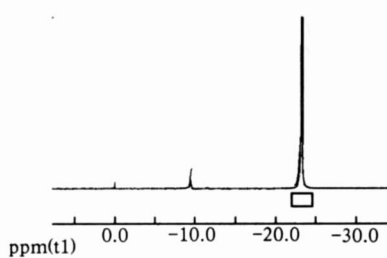


图1 APP1核磁共振谱图

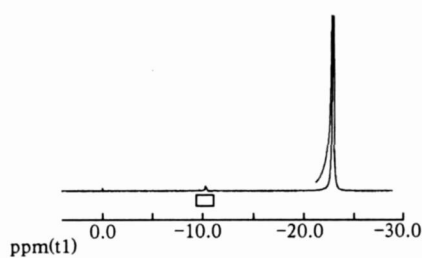


图2 APP2核磁共振谱图

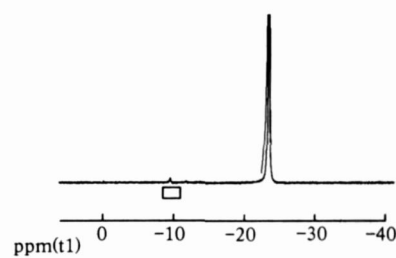


图3 APP3核磁共振谱图

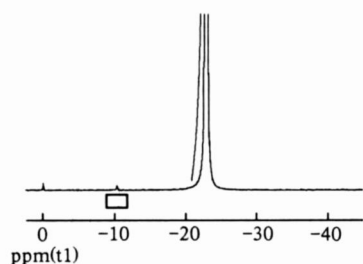


图4 APP4核磁共振谱图

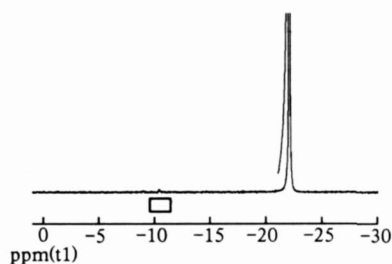


图5 APP5核磁共振谱图

表1 APP平均聚合度

样品编号	APP1	APP2	APP3	APP4	APP5
平均聚合度	193	429	627	1300	1407

4 结论

本方法的最大优点是可以测定从低聚到高聚的APP产品的平均聚合度,使高聚的APP产品平均聚合度的测定成为可能,而且该方法分析方便、快捷、准确,大大节约了分析时间和成本。

参考文献:

- [1] 谌芳,马新蕊.端基滴定法测试聚磷酸铵平均聚合度的局限性[J].无机盐工业,2008,40(1):55-56.
- [2] 马永轩.聚磷酸铵的晶体结构[J].东北林业大学学报,2001,29(2):130-133.
- [3] 宁永成.有机化合物结构与有机波谱学[M].第二版.北京:科学出版社,2000:27-43.

收稿日期:2008-01-29

作者简介:谌芳(1965—),女,本科,工程师,已发表论文4篇。

联系方式:chen911365@yahoo.com.cn