

# 聚磷酸铵的合成及改性研究进展

张 晖<sup>1</sup>, 赖小莹<sup>2,3\*</sup>, 艾常春<sup>2,3</sup>, 何宾宾<sup>1,2</sup>, 胡 意<sup>3</sup>, 刘 洋<sup>3</sup>, 冯碧元<sup>2,3</sup>

(1. 云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650113; 2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650113; 3. 武汉工程大学, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了解决聚磷酸铵阻燃剂在研究中存在的关键科学问题, 提高我国聚磷酸铵产品在国际市场的核心竞争力, 综述了国内外的结晶 II 型聚磷酸铵最新研究成果, 分析了其阻燃机理、合成方法以及不同改性方法的优劣。结果表明, 其阻燃机理为: 结晶 II 型聚磷酸铵在阻燃过程中除了作酸源外也可兼作气源, 一方面受热分解时释放出水蒸气、氨气和氮气等不燃性气体; 另一方面, 受热后生成强脱水剂聚磷酸, 聚磷酸可使被阻燃物表面脱水生成碳化物, 碳化物在基质表面形成致密性膨胀炭层, 从而阻止气体扩散。其合成的原料一般为磷酸二氢铵和含磷物质, 合成条件的控制决定聚合度的高低。结晶 II 型聚磷酸铵改性技术主要有微胶囊化包覆技术、表面活性剂改性、三聚氰胺改性以及偶联剂改性四种方法, 其中偶联剂改性是目前研究的热点, 前三种方法均有一定的局限性。

**关键词:** II 型聚磷酸铵; 机理; 合成; 改性

**中图分类号:** TQ314.24<sup>+</sup>8

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.008

## 0 引 言

随着合成材料的广泛应用, 阻燃剂的消耗量日益增加, 在塑料助剂中已跃居第二位<sup>[1]</sup>。阻燃剂主要有卤系、磷系以及铝镁系等<sup>[2]</sup>。有机卤系阻燃剂效果比较好, 但在阻燃材料着火过程中会释放出毒性气体, 危害很大。欧盟于 2006 年开始颁发一系列政策, 逐步取消卤系阻燃剂的使用, 并开展了新型阻燃剂的研究与开发<sup>[3]</sup>。氢氧化铝及氢氧化镁不含有毒物质, 发烟量小, 是真正环保的无卤阻燃剂, 但是其阻燃效率低、添加量大且密度高, 大幅提高了材料的成本并破坏其力学性能<sup>[4-5]</sup>。

膨胀型阻燃剂(IFR)是一种典型的无卤阻燃剂<sup>[6]</sup>。聚磷酸铵(APP)是 IFR 常用组分之一, 其阻燃机理为: 聚磷酸铵受热后脱去氨气生成强脱水剂聚磷酸, 聚磷酸可使被阻燃物表面脱水生成碳化物, 碳化物在基质表面形成致密性膨胀炭层, 炭层可减弱聚合物与热源间的热量传递, 并阻止气体扩散, 由于没有足够的燃料和氧气, 因而终止燃烧起到阻燃作用<sup>[7-8]</sup>。APP 是目前无机阻燃剂效果最好的一种阻燃材料, 且价格低廉, 对人体无毒无害。在水中的溶解度随温度的升高而增加, 外观

呈白色粉末状, 有水溶性和水难溶性两种, 其中聚合度  $n$  在 10~20 为水溶性, 称为短链 APP (即结晶 I 型 APP),  $n > 20$  为水难溶性的长链 APP (即结晶 II 型 APP)。然而 APP-I 具有多孔性颗粒状结构, 吸湿现象严重, 而且其与聚合物相容性差, 易从聚合物中渗出, 严重影响材料的力学性能; 另外, 热稳定性差。而 APP-II 为正交晶型, 结构紧密, 且颗粒表面十分圆滑, 耐水性强于 APP-I, 其聚合度也比 APP-I 高, 所以近年有较多关于 APP-II 合成及改性的研究报道<sup>[9-13]</sup>。

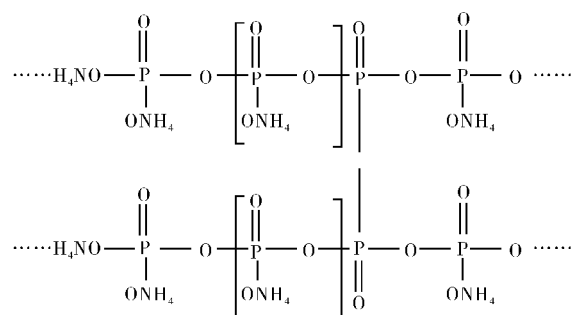
## 1 APP-II 结构与性质

APP 按其结构分为结晶型和无定型玻璃体两种形态, 无定型 APP 聚合度小、易溶于水、疏松结构。而结晶态 APP 则为水不溶性长链状聚磷酸盐, 其 pH 值近中性, 无腐蚀作用, 聚合度愈大, 水溶性愈小。从 X 射线衍射结果可知, APP 有 5 种不同的结晶形式(I-V 型), 这些晶型中只有 II 型和 V 型难溶于水, 其中 APP-II 型具有规则的外表面, 属正交(斜方)晶系, 晶胞参数:  $a=0.425\ 6$ ,  $b=0.647\ 5$ ,  $c=1.204\ \text{nm}$ 。最有可能的空间结构为  $P_2I_2I_2I_1$ , 其结构式为<sup>[3]</sup>。

收稿日期: 2012-07-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(50904054)

作者简介: 张 晖(1970-), 男, 云南昆明人, 工程师。研究方向: 磷化工。\* 通信联系人



## 2 APP-II 阻燃机理

Camino G 等<sup>[14]</sup>在 20 世纪 80 年代中期对膨胀型阻燃体系的机理做过研究. 膨胀型阻燃体系主要成分可分为酸源、碳源、气源 3 个部分. 在受热时成炭剂(如季戊四醇及其二缩醇、三嗪衍生物等)在酸源作用下脱水成炭,并在气源分解的气体作用下,形成蓬松有孔封闭结构的炭层,炭层可减弱材料与热源间的热量传递,并阻止气体扩散,材料由于没有足够的燃料和氧气,因而终止燃烧,达到阻燃目的<sup>[15]</sup>.

APP-II 在阻燃过程中除了作酸源外也可兼作气源. 一方面受热分解时可释放出水蒸气、氨气和氮气等不燃性气体;另一方面,在较低温度下,先由 APP-II 分解形成强脱水剂聚偏磷酸等酸性物质,它能与成炭剂形成酯,酯然后脱水形成炭,同时释放大量的气体使炭层膨胀<sup>[16-17]</sup>. 厚的炭层提高了材料表面与炭层表面的温度梯度,使材料表面温度较火焰温度低得多,减少了材料进一步降解释放可燃性气体的可能性,同时隔绝了外界氧的进入,因而在相当长的时间内可以对材料起阻燃作用<sup>[18]</sup>.

## 3 APP-II 的合成工艺

关于 APP-II 的制备方法研究国内文献报道极少,国外关于高聚合度 APP-II 的制备报道较多,最多的是以五氧化二磷为主要制备原料. 比如美国专利 5139758<sup>[19]</sup>中介绍,在控制一定氨气浓度下,以磷酸二氢铵和五氧化二磷(1:1)为原料,于 170~350 °C 温度下反应 1~2 h,得到不溶性链状 APP-II 产品. US5277887<sup>[20]</sup>专利中也提到利用正磷酸铵与五氧化二磷为原料制备水难溶性链状 APP-II. Shen C Y 等人<sup>[21]</sup>介绍了首先利用正磷酸铵和尿素合成 APP-I,然后在封闭容器中于 300 °C 温度下反应 60 h 得到 APP-II;日本 Chisso 公司以磷酸氢二铵和尿素为原料合成了长链型 APP-II 产品. Chisso 公司的研究发现,在加热熔融时,磷酸氢二铵与尿素反应形成的熔体是由无定形的

APP 和未氨化的 APP 构成,当湿氨气通过此熔体时,熔体中的羟基与氨气形成铵盐,与此同时即形成晶格,此时加入 APP-II 型晶品种则会使晶体按 APP-II 所需的形状增长,最后成为所需的 APP-II 型晶体<sup>[22]</sup>.

国内黄祖狄等<sup>[23]</sup>采用正磷酸铵与五氧化二磷在氨气气氛中能够制备长链的水溶性低的 APP-II 产品,溶解度在 0.05 g 以下,分解温度在 300 °C 以上. 吴大雄等<sup>[24]</sup>采用化学合成法制备了平均聚合度为 28 的聚磷酸铵(APP)样品,通过球磨 2 浮选处理后获得 200 nm 左右,粒度均匀的超细 APP 样品. 张正元等<sup>[25]</sup>研究了在常压条件下以湿法磷酸生产的工业级磷酸一铵和尿素为原料生产聚磷酸铵(APP)的合成工艺条件,制备了平均聚合度为 400 的聚磷酸铵. 刘丽霞等<sup>[26]</sup>以磷酸和尿素为原料合成聚磷酸铵,并通过 X 射线粉末衍射和红外光谱对产品晶型进行分析鉴定. 张健等<sup>[27]</sup>深入研究了以磷酸脲与尿素为原料制取聚磷酸铵的合成工艺,采用模拟气氛→探讨温度→讨论其它因素→优化工艺条件的实验路线.

## 4 APP-II 表面改性技术

对 APP-II 进行表面改性主要是降低 APP-II 的水溶性,改善其与树脂的相容性,提高热稳定性. 目前,APP-II 改性技术主要有微胶囊化包覆技术、表面活性剂改性、三聚氰胺改性以及偶联剂改性,下面就这四种改性技术分别进行介绍.

### 4.1 微胶囊包覆技术

微胶囊包覆技术是指将 APP-II 利用天然的或合成的高分子材料包覆,形成一种直径 1~50 μm 的具有半透性或封闭膜的微型胶囊 APP-II 产品,与 APP-I 相比具有更高的热稳定性、耐水性以及相容性<sup>[28]</sup>. 国外知名企业赫司特公司、孟山都公司及 Albright Wilson 公司均生产高聚合度 APP-II 产品. 微胶囊的外形可以是球状的,也可以是不规则的形状;胶囊外表可以是光滑的,也可以是折叠的;微胶囊的囊膜既可以是单层,也可以是双层或多层结构. 微胶囊技术的优势在于形成微胶囊时,囊芯被包覆而与外界环境隔离,它的性质能毫无影响的被保留下来,而在适当条件下壁材被破坏时又能将囊芯释放出来,给使用带来许多便利. 微胶囊化的目的主要是降低阻燃剂的水溶性,增加阻燃剂与材料的相容性,改变阻燃剂的外观及状态,提高阻燃剂的热裂解温度以及掩盖阻燃剂的不良性质. 其制备方法主要有化学法,物理化学法,机械法<sup>[16]</sup>.

欧洲专利 EP 3531500<sup>[29]</sup>报道,用三聚氰胺甲醛树脂包覆 APP-II,形成微胶囊化 APP-II 产品,其水溶性大幅度下降,且阻燃效果达到 UL-94 V-0级. Kun W 等<sup>[30]</sup>利用聚乙烯醇改性三聚氰胺-甲醛树脂包覆 APP-II,并将其与双季戊四醇以不同比例混合阻燃聚丙烯,研究结果表明,所得微胶囊可以大幅度降低材料的热释放速率,同时三聚氰胺-甲醛树脂预聚物中 PVA 的含量对微胶囊的耐水性和材料的阻燃性能有重要影响. 特别是 PVA 含量为 15%时,材料氧指数可达 32,材料燃烧等级通过 UL-94 V-0.

国内也在做大量的研究,但均处于实验室阶段. 章驰天等<sup>[31]</sup>以三聚氰胺、甲醛单体为原料制得了微胶囊化 APP-II. 研究人员为了考察制得的微胶囊化 APP-II 对 PP 的阻燃性能,在 PP 塑化后分别加入普通 APP-II 和微胶囊化 APP-II,发现微胶囊化 APP-II 的阻燃性能明显增强. 刘琳等<sup>[32]</sup>采用原位聚合法制备了以环氧树脂(EP)为壁材,聚磷酸铵(APP)为芯材的微胶囊阻燃剂(MCAPP). 研究了不同含量的壁材对 MCAPP 溶解度的影响,结果发现,与未包覆的 APP 相比,在 25℃和 80℃条件下,MCAPP 的溶解度都有较大幅度降低.

#### 4.2 表面活性剂改性

APP-II 用碳原子数为 14~18 的脂肪酸及其金属盐(形成阴离子表面活性剂)或其混合物(镁盐、锌盐、钙盐、铝盐)处理后,其吸水性会显著降低<sup>[33]</sup>. 此外,还可以利用阳离子或非离子表面活性剂对 APP-II 进行改性,如带有酰基的碳原子数为 14~18 的脂肪酸,二甲基氯铵等,其中非离子表面活性剂亲水亲油平衡值控制在 5~10 之间. Chakrabarti P M<sup>[34]</sup>利用阳离子或非离子表面活性剂来对 APP-II 进行改性. 改性后的 APP-II 防水绝缘性能大幅度提高,在树脂方面应用较广.

#### 4.3 采用三聚氰胺进行改性

采用三聚氰胺进行改性是利用三聚氰胺将 APP-II 表面包裹,然后使用交联剂把三聚氰胺与已经包裹的 APP-II 颗粒连接起来,提高 APP-II 分子链之间的键合力,改善吸湿性<sup>[35]</sup>. 廖凯荣等<sup>[36]</sup>通过热处理 APP-II 与三聚氰胺的混合物,获得热稳定性较高(起始失重温度达 250℃以上)和吸湿性较低的膨胀型阻燃剂 MPPA,实验表明 MPPA 与季戊四醇复配后对聚丙烯的阻燃作用显著增强. 王学宝等<sup>[37]</sup>研究了三聚氰胺包覆聚磷酸铵(MPP)与季戊四醇(PER)阻燃环氧树脂的燃烧性能. 通过热重分析初步探讨了 MPP/PER 阻燃

剂对环氧树脂的阻燃机理. 徐定红<sup>[8]</sup>采用热活化后的 APP 与三聚氰胺反应制备热活化改性 APP,并与未改性 APP 作对比,重点比较初始水溶解性和 pH 值等性能指标,发现改性后的 APP 水溶性逐渐减小,水溶液由弱酸性变成中性. 一般来说,经三聚氰胺改性后的 APP-II 仍不能满足需要,由于在产品粉碎之后,不能保证 APP-II 包覆的均匀性,所以包覆后的 APP-II 仍具有较大的吸湿性. 日本有报道用含有活性氢的化合物处理用三聚氰胺改性后的 APP-II,其耐水等性能大幅提升<sup>[38]</sup>.

#### 4.4 用偶联剂改性进行改性

偶联剂是一类具有两不同性质官能团的物质,其分子结构的最大特点是分子中含有化学性质不同的两个基团,一个是亲无机物的基团,易与无机物表面起化学反应;另一个是亲有机物的基团,能与合成树脂或其它聚合物发生化学反应或生成氢键溶于其中. 常用的偶联剂有硅烷、钛酸酯、磷酸酯、铝酸酯等类型,其中硅烷偶联剂是品种最多的一种. 偶联剂本身具有一定的阻燃性,所以将偶联剂加入到 APP-II 中,既能够增加阻燃性,又能够改善所填充材料的韧性、耐热性以及吸水率<sup>[39]</sup>. Hiroyuki M<sup>[40]</sup>利用硅烷偶联剂将小的有机分子加到 APP-II 分子链上改善 APP-II 吸湿性与分散性,如低分子的烷烃与烯烃. 张晓光等<sup>[41]</sup>采用动态热机械分析(DMA)、热重分析(TG)与氧指数测定(LOI)等研究 APP 和表面用偶联剂处理过的聚磷酸铵(T-APP)对聚氨酯泡沫阻燃性能和力学性能的影响. 结果表明,APP 与 T-APP 都提高了聚氨酯泡沫的燃烧氧指数,后者效果更加明显;当聚磷酸铵用偶联剂处理后,一定程度上改善了加入纯的聚磷酸铵对聚氨酯泡沫的压缩强度和模量的破坏行为. 郝建薇等<sup>[39]</sup>采用氨基硅烷偶联剂对 APP 进行了表面改性,结果表明,改性后的 APP 具有良好的疏水性;氨基硅烷偶联剂与 APP 发生了键合反应,降低了 APP 的水溶性,提高了阻燃效果及与材料的相容性.

## 5 结 语

随着 APP-II 的应用越来越广泛,对其品质的要求不断的提高,致使制备及改性 APP-II 的方法也会越来越受到重视. 有关高质量 APP-II 产品在国外早已投入市场,其聚合度高达 2 000,溶解度几乎为 0,且白度指数较高. 我国由于在生产设备、工艺等方面的不足,生产出的大部分为稳定性差、聚合度很低的 APP-I 产品. 随着中国阻燃剂市场的不断开发,市场对聚磷酸铵的需求量将进一步



大幅度增长. 因此首先应找出高聚合度 APP-II 合成原理与方法, 形成 APP-II 产品绿色合成技术路线, 从而合成聚合度高的 APP-II 产品; 其次采用合适的改性技术改性 APP-II, 提高材料与阻燃剂之间的相容性等.

#### 参考文献:

- [1] Gou S L, Wen Y C. A novel process to prepare ammonium polyphosphate with crystalline form II and its comparison with melamine polyphosphate[J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(1): 12148-12155.
- [2] 高苏亮, 戴进峰, 李斌. 改性聚磷酸铵对三嗪类膨胀阻燃聚丙烯性能的影响[J]. 塑料科技, 2009, 37(7): 138-142.
- [3] 马庆文. 高聚合度聚磷酸铵的制备[D]. 昆明: 昆明理工大学化学工程学院, 2007: 1-69.
- [4] 张世伟, 李天祥. 水难溶性聚磷酸铵的合成技术研究进展[J]. 化工中间体, 2006, 5(1): 1-3.
- [5] 郭冬冬. 高效无机阻燃剂—聚磷酸铵的制备研究[D]. 北京: 中国石油大学理学院, 2009: 1-72.
- [6] 宋同彬, 古思康, 梅毅, 等. I—型聚磷酸铵晶型转化研究[J]. 广东化工, 2010, 37(203): 69-70.
- [7] 郝冬梅, 林俾仕, 陈涛, 等. 不饱和聚酯树脂微胶囊化聚磷酸铵对阻燃聚丙烯性能的影响[J]. 塑料助剂, 6(72): 43-47.
- [8] 徐定红, 秦军, 于杰, 等. 不同聚合度聚磷酸铵对 HDPE 阻燃性能影响研究[J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 37(5): 68-70.
- [9] 杨杰, 陶文亮. 聚磷酸铵的改性—聚磷酸酯的研究进展[J]. 贵州化工, 2009, 34(4): 1-3.
- [10] 李蕾, 杨荣杰, 王雨钧. 聚磷酸铵(APP)的合成与改性研究进展[J]. 消防技术与产品信息, 2003, 6(1): 43-45.
- [11] 傅亚, 陈君和, 贾云. 高聚合度 II—型聚磷酸铵的合成[J]. 合成化学, 2005, 13(6): 610-613.
- [12] 骆介禹, 骆希明. 结晶 I 型和 II 型聚磷酸铵的性能差异[J]. 上册. 阻燃材料与技术, 2005, 1(5): 13-15.
- [13] 曹建喜, 罗立文, 郭冬冬. 高效无机阻燃剂聚磷酸铵的合成[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2009, 33(6): 132-135.
- [14] Camino G, Costa 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, 1984, 7(1): 25-31.
- [15] 蔡晓霞, 王德义, 彭华乔, 等. 聚磷酸铵/膨胀石墨协同阻燃 EVA 的阻燃机理[J]. 高分子材料与工程, 2008, 24(1): 109-112.
- [16] 倪健雄. 核—壳型聚磷酸铵阻燃剂的制备及其阻燃聚氨酯性能与机理的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学化学化工学院, 2009: 1-111.
- [17] 殷锦捷, 姜军. 聚磷酸铵对聚丙烯/聚乙烯复合材料阻燃性能的影响[J]. 塑料助剂, 2008, 4(70): 43-45.
- [18] 张青, 陈英红, 武慧智. 聚磷酸铵基复合膨胀型阻燃剂的制备及其对聚甲醛的阻燃作用[J]. 塑料科技, 2011, 37(11): 41-47.
- [19] Thomas S, Renate A. Process for the preparation of ammonium polyphosphate: United States, 5139758 [P]. 1992-08-18.
- [20] Thomas S, Wolfgang B, Herbert N. Process for the preparation of ammonium polyphosphate: United States, 5277887 [P]. 1994-01-11.
- [21] Shen C Y. Preparation and characterization of crystalline long-chain ammonium polyphosphates [J]. J Am Chem Soc, 1969, 91(2): 62-67.
- [22] 丁著明, 范华. 阻燃剂聚磷酸铵的生产和应用[J]. 阻燃材料与技术, 2003, 4(1): 4-14.
- [23] 黄祖狄, 赵光琪. 长链聚磷酸铵的合成[J]. 化学世界, 1986, 27(11): 483-484.
- [24] 吴大雄, 郭家伟. 超细聚磷酸铵的制备及有机包覆[J]. 化工新型材料. 2008, 36(9): 84-86.
- [25] 张正元, 张志业. 聚磷酸铵的合成[J]. 磷肥与复肥. 2008, 23(2): 16-24.
- [26] 刘丽霞, 陶文亮, 李龙江. 聚磷酸铵的合成及其阻燃性能研究[J]. 贵州化工, 2009, 34(1): 1-4.
- [27] 张健. 聚磷酸铵合成工艺研究[J]. 成都: 四川大学化工学院, 2005: 1-80.
- [28] 唐慧鹏. 微胶囊化多聚磷酸铵的制备及其在聚丙烯中的应用[D]. 保定: 河北大学理学院, 2010: 1-44.
- [29] Pieper W, Staendeke H, Elsner G. Method for the preparation of hydrolysis-stable finely divided flame retardants based on ammonium polyphosphate: EP, 3531500 [P]. 1986-05-14.
- [30] Kun W, Zheng Z W, Yuan H. Microencapsulated ammonium polyphosphate with urea-melamine-formaldehyde shell: preparation, characterization and its flame retardance in polypropylene [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19(12): 1118-1125.
- [31] 章驰天, 苏新清. 凹凸棒对聚丙烯/聚磷酸铵/季戊四醇复合材料阻燃性能及力学性能的影响[J]. 塑料, 2010, 39(2): 113-114.
- [32] 刘琳, 张亚楠, 李琳, 等. 环氧树脂包覆聚磷酸铵微胶囊的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(9): 136-138.
- [33] 徐定红. 聚磷酸铵的改性及其在 HOPE 中的应用

- 研究[D]. 贵阳: 贵州大学化学与化工学院, 2009, 1-73.
- [34] Chakrabarti P M. Surface-modified ammonium polyphosphate; United States, 5109037 [P]. 1992-04-28.
- [35] 张美玲, 曲敏杰, 代新英. 聚磷酸铵/三聚氰胺/聚氨酯复合阻燃聚甲醛的研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(10): 76-79.
- [36] 廖凯荣, 卢泽俭. 多聚磷酸铵的改性剂其对聚丙烯的阻燃作用[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(4): 87-92.
- [37] 王学宝, 杨守生. 三聚氰胺包覆聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(5): 18-20.
- [38] 崔小明. 阻燃剂聚磷酸铵的改性和应用进展[J]. 塑料科技, 2009, 7(1): 82-85.
- [39] 郝建薇, 刘国胜, 杜建新, 等. 聚磷酸铵表面处理及阻燃聚丙烯应用研究[J]. 北京理工大学学报, 2009, 29(6): 556-559.
- [40] Hiroyuki M, Kensho N, Takashi T. Compound ammonium polyphosphate particle and its production; J P, 9227110[P]. 1996-02-22.
- [41] 张晓光, 孟现燕, 叶玲, 等. 偶联剂处理聚磷酸铵/硬质聚氨酯泡沫[J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1107-1111.

## Development on synthesis and modification of APP-Ⅱ

ZHANG Hui<sup>1</sup>, LAI Xiao-ying<sup>2,3</sup>, AI Chang-chun<sup>2,3</sup>, HE Bin-bin<sup>1,2</sup>, HU Yi<sup>3</sup>, LIU Yang<sup>3</sup>, FENG Bi-yuan<sup>2,3</sup>

(1. Yunnan Phosphate Chemical Group Co. Ltd, Kunming 650113, China;

2. National Engineering Research Center of Phosphate Resource Development and Utilization, Kunming 650113, China;

3. Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** In order to solve the key scientific problems in the process of research about ammonium polyphosphate (APP), and improve our country's core competitiveness in the international market, we summarized the latest research results of crystallization Ⅱ ammonium polyphosphate (APP-Ⅱ) at home and abroad, analyzed the flame retardant mechanism, synthesis methods and the superiority and inferiority of the different modification methods. The results show that APP-Ⅱ is simultaneous as the acid source and gas source in the process of flame retardant; on the one hand, water vapor, ammonia, nitrogen and nonflammable gas are released when APP-Ⅱ is decomposed; on the other hand, APP-Ⅱ generates polyphosphoric acid after heating, which enables the retardant dehydrating to carbide, then carbide on the substrate surface forms a dense expansion carbon layer, thereby preventing the gas diffusion. Synthetic materials generally consist of ammonium dihydrogen phosphate and phosphorus-containing substances, synthesis conditions determine the level of the degree of polymerization. APP-Ⅱ modified technology mainly includes four methods of microencapsulation coating technology, surfactant modified melamine modified and coupling agent. Among them, the coupling agent is the focus of current research; the rest methods have some limitations.

**Key words:** ammonium polyphosphate; mechanism; synthesis; modification

本文编辑: 张 瑞