

三聚磷酸二氢铝二水物的合成和表征

Synthesis and Characterization of Aluminum Tripolyphosphate Hydrate

袁爱群

Yuan Aiqun

(广西化工研究院 南宁市望州路北二里 7号 530001)

(Guangxi Research Institute of Chemical Industry,

7 Bei'erli, Wangzhoulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 用磷酸和氢氧化铝为原料制备三聚磷酸二氢铝二水物。用 X 衍射、红外光谱、化学分析、DTA-TG 结合 X-ray 分析,证明产品的化学结构式为 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其晶体结构属正交晶系,空间群为 $P_{21}1/bZ1/aZ/m, D_{2h}^6$, 晶胞参数 $a = 15.919 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $b = 8.884 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $c = 9.936 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 单位晶胞体积 $V = 1.405 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$, $Z = 6$ 。防锈性能测试表明其防锈能力与红丹颜料相当。毒理学试验表明该颜料半致死量 $\text{LD}_{50} = 18.0 \text{ g/kg}$ (小白鼠), 属实际无毒级, 符合食品容器及儿童玩具涂装的要求。

关键词 三聚磷酸二氢铝 防锈颜料 合成 表征

中图分类号 TQ 630.1

Abstract Aluminum tripolyphosphate hydrate was prepared by phosphoric acid and aluminum hydroxide produced in Guangxi. X-ray diffraction, IR spectra, chemical analysis, together with DTA and TG studies showed that the formula of the product is $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Its crystalline structure is orthorhombic system, space group is $P_{21}1/bZ1/aZ/m$, parameter of space unit $a = 15.919 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $b = 8.884 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $c = 9.936 \times 10^{-8} \text{ cm}$, per volume of space unit $V = 1.405 \times 10^{-8} \text{ cm}^3$, $Z = 6$. The product's anticorrosive performance was proved the same as lead red pigment. The toxicological tests appear it's median lethal dose $\text{LD}_{50} = 18.0 \text{ g/kg}$ (at small white rat). This pigment actually is non-toxic level and tally with the demand of the finishing of food container and children toy.

Key words aluminum tripolyphosphate hydrate, anticorrosive pigment, synthesis, characterization

随着科技的发展和环保意识的加强,在涂料工业中,有毒害的重金属铅、铬防锈颜料的使用已逐步加以限制,替代该类颜料的研究工作近几年来十分活跃。其中以三聚磷酸二氢铝制备的无毒防锈颜料因其性能卓越而为涂料行业所重视,在日本等发达国家早已用于替代红丹、锌铬黄颜料,国内的应用日益普遍。

三聚磷酸二氢铝的合成方法最早由 d'Yvoire^[1] 提出,70年代,日本的津波古充朝等^[2]对其合成应用作了进一步的研究,198年在日本首次实现工业化生产。80年代后期,国内报道较多,但工业化大规模生产和推广应用的单位却甚少,本人以广西产氢氧化铝为原料,对产品的合成性能及结构进行了研究,现将结果报道如下。

1 合成工艺

1.1 原材料

磷酸(云南产 83%), 氢氧化铝(广西产, 工业一级)。

1.2 工艺路线

将氢氧化铝和水混合加入反应釜中, 搅拌加热至 $90^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$, 再加入化学计量的磷酸溶液, 反应 1 h, 得到半透明稠状物料, 趁热放入 300°C 电炉中, 继续加热缩合 10 h, 再经水化, 100°C 干燥, 粉碎即得三聚磷酸二氢铝白色粉状产品, 主要反应表示如下:



2 三聚磷酸二氢铝的性能测试方法及结果

2.1 检测仪器

Lct-2型高温“差热 热重”分析仪、日本理学公司 X 衍射分析仪、Frs-4型傅立叶变换红外光谱仪。所用试剂均为化学纯或分析纯

2.2 化学分析

精确称取一定量样品，溶解后用传统方法测定磷、铝含量，测定结果见表 1 产品组成由德国某公司测定，结果见表 2

表 1 三聚磷酸二氢铝的化学分析结果

Table 1 Chemical analysis of aluminum tripolyphosphate hydrate

	P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	H ₂ O* (%)
理论值 Theoretical	66.98	16.04	16.97
测定值 Measured	67.05	16.13	16.70

* 为结构水和结晶水之和 The sum of constitution water and crystal water

2.3 X 衍射分析和 IR 光谱分析

产品的 X 衍射条件为管压 35 kV,管流 25 mA,辐射 Cu-Kα,其衍射图谱见图 1 产品的红外光谱见图 2

2.4 产品的热分析

采用 Lct-2型热分析对产品的热变化过程进行测定,结果如图 3所示。

2.5 产品防锈性能应用试验

将本品三聚磷酸二氢铝粉末用硅锌化合物改性处理得到涂料,用白色聚磷酸铝防锈颜料与不同树脂

表 2 产品组成测定结果

Table 2 Component of the product

AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ·2H ₂ O (%)	Al(H ₂ PO ₄) ₃ (%)	Al(PO ₃) ₃ (%)	pH 值 pH value	水分 Moisture (%)	筛余 (32 ^μ m) Particle size (screening of 32 ^μ m sieve) (%)
92.00	1.30	0.00	2.40	6.80	2.10

* 由德国 Heabach 公司测定 Tested by German Heabach Co. Ltd.

表 3 防锈漆性能测定结果

Table 3 Character of antirust paint

防锈漆 Antirust paint	漆膜外观 Appearance	粘度* Viscosity (s)	冲击强度 Impact strength (kg. cm)	附着力(级) Adhesive force (grade)	柔韧性 Snappiness (mm)	硬度 Hardness	遮盖力 Covering force (g/m ²)	耐盐水性 Salt water resistance (3% NaCl, h)
红丹醇酸防锈漆 Lead red alcohol acid an- tirust paint	桔红色, 平整 Nacarat, smooth coating	55	50	2	1	0.22	270	96
聚磷酸铝醇酸防锈漆 Aluminum tripoly phosphate alcohol acid antirust paint	红灰色, 平整 Red, smooth coating	78	50	2	1	0.30	130	144

* 用涂-4粘度计测定 Tested by coating-4 viscosity cup.

配成防锈涂料,进行有关测试

2.5.1 在醇酸漆中与红丹颜料的对比测试

在红丹醇酸防锈漆中,用聚磷酸铝颜料替代原配方中的红丹(加入量 50% ~ 60%),本颜料的加入量为 2% 左右,通过添加其他着色点 体积等颜料,调整 PV C= 30% ~ 38%,制成聚磷酸铝醇酸防锈漆,分别涂在处理过的钢板上,涂刷 2 次。室温下干燥 7 d,其性能见表 3

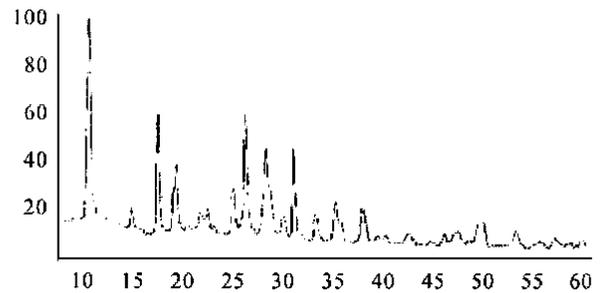


图 1 三聚磷酸二氢铝 X 衍射图谱

Fig. 1 X-ray spectrum of aluminum tripolyphosphate hydrate

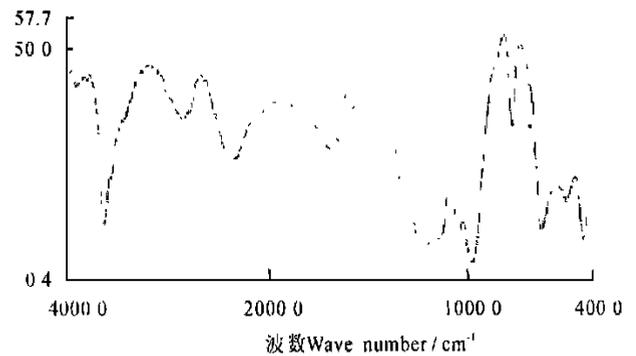


图 2 产品红外光谱

Fig. 2 Infra-red spectrum of the product

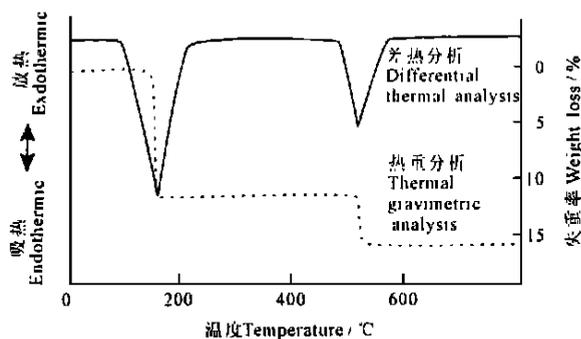


图3 产品差热分析结果

Fig. 3 DTA-TG analysis result of the product

2.5.2 产品的防腐蚀性能测试

在高氯化聚乙烯树脂中,利用三聚磷酸铝的稳锈化锈作用及化学稳定性,配成底面合一的带锈防腐蚀漆,其性能指标见表4

表4 防腐蚀性性能测定结果

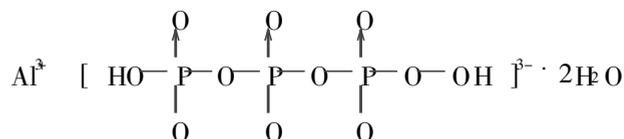
Table 4 Antiseptic performance

检测项目 Entry	检测结果 Result	检测方法 Examination
漆膜外观 Appearance	平整 Smooth coating	GB1729-79
细度 Particle size (μm)	45	GB1724-79
粘度 Viscosity(s)	100	GB/T1723-93
表干时间 Surface drying(h)	0.5-1	GB1728-79
实干时间 All drying(h)	20	
硬度 Hardness	0.42	GB6739-86
柔韧性 Snappiness (mm)	1	GB/T1733-93
耐冲击性 Impact strength(kg·cm)	50	GB/T1732-93
耐酸性 Acid resistance/10d (30% H_2SO_4)	不起泡,不脱落 No blistering, no fall off	GB1763-79(85)
耐碱性 Alkali resistance/10d (30% NaOH)	不起泡,不脱落 No blistering, no fall off	GB1763-79(85)
耐盐水性 Salt water resistance (3% NaCl , h)	不起泡,不脱落 No blistering, no fall off	GB1763-79(85)
1-加速老化(紫外 60°C, 4 h; 冷凝 50°C, 4 h; 循环 h) Ultraviolet resis- tance	变色 \leq 4级,粉化 \leq 3级,开裂 \leq 2 级 Discoloring \leq 4, weathering \leq 3, cracking \leq 2	GB/T14522-93

3 讨论

由表 数据看出,合成产物的化学元素分析与 $\text{AlH}_2\text{B}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的理论值非常接近.从图 1 产品的 X-ray 图谱看出,在 $5.00^\circ < 2\theta < 40.00^\circ$ 范围内均出现衍射峰,说明为晶体物质.在 $2\theta = 11.2^\circ$ 处有一强特征波峰,其相应 d 值为 $7.907 \times 10^{-8} \text{cm}$,经计算机自动检索,其前面 32 条谱线的 $\sin^2\theta$ 值相应的 d 值与 $\text{AlH}_2\text{B}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 ASTM 卡片 (21-371) 数据一致. X 衍射法进一步分析,其晶体结构属正交晶系,空间群为 $P_{21}lbZ1aZlm, D_{2h}^8$,晶胞参数为 $a = 15.919 \times 10^{-8} \text{cm}$, $b = 8.884 \times 10^{-8} \text{cm}$, $c = 9.936 \times 10^{-8} \text{cm}^3$,单位晶胞体积 $V = 1.405 \times 10^{-8} \text{cm}^3$, $Z = 6$

从图 2 产品红外光谱图看到,产品结构水吸收峰 1600cm^{-1} ,结晶水吸收峰 3500cm^{-1} . $\text{P-O-P-O-P-O-P-O-P-O}$ 的振动峰 1200cm^{-1} , 1060cm^{-1} , 800cm^{-1} , 645cm^{-1} 存在,根据上述结果与 $\text{B}_3\text{O}_{10}^{3-}$ 的成键情况,可以判断产品 $\text{AlH}_2\text{B}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的化学结构式为:



从图 3 产品热分析图看出有 2 个相转变峰,第 1 个峰值温度为 168°C ,伴随失重 11.10%,第 2 个峰值温度在 518°C ,伴随失重 5.60%,在仪器误差范围内,与日本津波古充朝^[2]报道的三聚磷酸二氢铝在 $150^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 和 $520^\circ\text{C} \sim 530^\circ\text{C}$ 出现大的吸收峰相一致

设 X_1 为第 1 次失重时某化合物的分子量

则 $\frac{X_1}{318} = 11.10\%$ (318 为 $\text{AlH}_2\text{B}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子量,以下同),

$$X_1 = 35.30$$

接近两个水分子的分子量 36

设 X_2 为第 2 次失重时某化合物的分子量

则 $\frac{X_2}{318} = 5.60\%$,

$$X_2 = 17.81,$$

接近一个水分子的分子量 18

因此可以认为本产品的热变化过程为:

