

**СИНТЕЗ ОГНЕЗАЩИТНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВОДОНЕРАСТВОРИМОГО  
ПОЛИФОСФАТА АММОНИЯ**

А.Е.Тулупов<sup>1</sup>, Л.Е.Каличкина<sup>2</sup>, Я.О. Кириченко<sup>2</sup>

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.М. Князева

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chemisawsome@yandex.ru

**SYNTHESIS OF FIRE-RETARDANT ADDITIVE BASED ON WATER-INSOLUBLE AMMONIUM  
POLYPHOSPHATE**

A.E. Tulupov<sup>1</sup>, L.E. Kalichkina<sup>2</sup>, I.O. Kirichenko<sup>2</sup>

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D. E.M. Knyazeva

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: chemisawsome@yandex.ru

**Abstract.** *Water-insoluble ammonium polyphosphate was obtained by sintering of ammonium hydrogen orthophosphate and guanidine carbonate at 250-270 °C. APP was characterized by FTIR, Raman spectroscopy, DSC and NMR 31P. The structure of APP is net cross-linked with melamine formed by guanidine carbonate decomposition. APP decomposition temperature is over 300 °C and solubility is less than 0.2 g/100 g H<sub>2</sub>O.*

**Введение.** Фосфорсодержащие антипирены используются во многих отраслях промышленности ввиду многообразия их химических свойств. Одним из самых распространённых фосфорсодержащих антипиренов является полифосфат аммония, имеющий шесть кристаллических форм, из которых наиболее используемые — форма I (APP-I) с растворимостью в воде 1-50 % и степенью полимеризации 5-1000 и форма II (APP-II) с растворимостью менее 1 г в 100 г воды и степенью полимеризации выше 1000. За счет своей низкой растворимости область и объёмы применения APP-Шире, чем APP-I. Известные способы получения водонерастворимого полифосфата аммония осуществляются в интервале температур 250-330 °С. Один из способов, требующий специального оборудования и времязатратный—нейтрализация полифосфорных кислот при атмосферном давлении и в атмосфере аммиака. Второй способ — дегидратация фосфатов аммония, протекающая в присутствии P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Третий, наиболее перспективный способ — взаимодействие фосфатов аммония с азотсодержащими компонентами (карбамид, меламин) [1]. Использование меламина и карбамида приводит к вспучиванию реакционной массы и выделение большого количества газов. Поэтому получить продукт с низкой растворимостью без глубокого вакуума не удастся. Целью данной работы является получение водонерастворимого полифосфата аммония с использованием карбоната гуанидина, в качестве азотсодержащего компонента в более «мягких», по сравнению с литературными данными, условиях.

**Экспериментальная часть.** Синтез водонерастворимого полифосфата аммония вели из двузамещённого фосфата аммония (ДАФ) ч.д.а. и карбоната гуанидина (КГ) х.ч. в интервале температур 250-270 °С в сушильном шкафу, при мольном соотношении компонентов ДАФ:КГ 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 и

времени синтеза от 1 до 5 часов. Определение степени полимеризации и исследование структуры образцов проводилось на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400 III HD. Регистрировались одномерные спектры на ядре  $^{31}\text{P}$  (частота 161,98 МГц), в качестве растворителя использовали  $\text{D}_2\text{O}$ . Термические характеристики образцов исследовались на приборе STA 449 F1 (Netzsch) совмещенном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos (Netzsch). В температурном диапазоне 30–400 °С, материал тигля — Al, атмосфера — воздух, скорость нагрева 10 град./мин, поток рабочего газа 50 мл/мин, поток защитного газа 20 мл/мин. Перед проведением измерений проводилась коррекция базовой линии. Идентификацию образцов проводили с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения на Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (ThermoScientific, USA) в основной области поглощения (4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ ), а также КР-спектроскопии на приборе RamanNiHR320 (Horiba)Nirlaser785 нм 400nW, в основной области поглощения (3500 до 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Определение растворимости продукта проводили в соответствии с методикой, описанной в [2].

**Результаты.** Известно, что процесс получения полифосфата аммония взаимодействием ДАФ с азотсодержащими компонентами, является сложным и многостадийным, и сопровождается разложением продуктов взаимодействия и их одновременной поликонденсацией. По результатам термогравиметрии механической смеси ДАФ и КГ (рис. 1), эндо-пик с началом разложения в интервале 139–190 °С сопровождающийся изменением массы и выделением газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), соответствует разложению ДАФ с образованием пирофосфорной кислоты [3], а также началу разложения КГ с выделением оксида углерода и аммиака. Два эндо-пика в области от 200–210 °С с активным выделением  $\text{CO}_2$ , соответствуют продолжению разложения КГ с образованием меламина [4]. В области от 250–300 °С наблюдается эндо-пик, соответствующий разложению меламина, образовавшегося на предыдущей стадии.

При увеличении температуры синтеза в интервале 250–270 °С, а также увеличении времени синтеза от 1 до 5 часов, с использованием мольных соотношений ДАФ:КГ 1:2; 1:3; 1:4; 1:5 наблюдается уменьшение растворимости образцов от 8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  до 0,2 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . При мольном соотношении 1:1 при увеличении температуры реакции растворимость образцов понижалась с 8 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  до 4 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  и при увеличении времени синтеза более 5 часов остается неизменной, при этом вместо сухого остатка наблюдается пластическая масса с низким рН. Вероятно, в данном случае происходит образование полифосфорной кислоты из-за дефицита аммиака.

Наилучший результат с растворимостью 0,2/100 г  $\text{H}_2\text{O}$  получен при мольном соотношении 1:3. ИК-спектр данного образца представлен на рисунке 2(б).

В полученном образце присутствуют п.п. в области 3400–2800  $\text{cm}^{-1}$  и 1430–1390  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным и деформационным колебаниям  $\text{NH}_4^+$ -группы, соответственно. Полосы поглощения в области 1241–1075  $\text{cm}^{-1}$ , а так же 769–676  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствуют о наличии в структуре связей Р-О, а именно 769  $\text{cm}^{-1}$  (О-Р=О), 676  $\text{cm}^{-1}$  (-ОН). В образце также присутствуют полосы поглощения. в области 1500  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям группы С=О [5] в непрореагировавшем карбонате гуанидина.

В ряду уменьшения растворимости не наблюдается увеличение степени полимеризации по ЯМР  $^{31}\text{P}$  спектроскопии. Площадь пика, соответствующая полифосфату аммония со значением химического сдвига от –21 до –23 м.д. уменьшается, а площадь, соответствующая химическому сдвигу –0,06 м.д. и фосфору в структуре Р-О-Р увеличивается. Также присутствуют химические сдвиги, относящиеся к циклическим структурам фосфора. Таким образом, растворимость, полученного образца обусловлена структурой, сшитой между собой в сетку низкополимерных цепей полифосфата аммония. Сшивка

предположительно происходит за счёт меламина, образовавшегося на стадии разложения карбоната гуанидина. Подтверждение наличия меламина в структуре наблюдали на КР-спектре образца, по наличию характеристической интенсивной полосы в области  $680\text{ см}^{-1}$ .

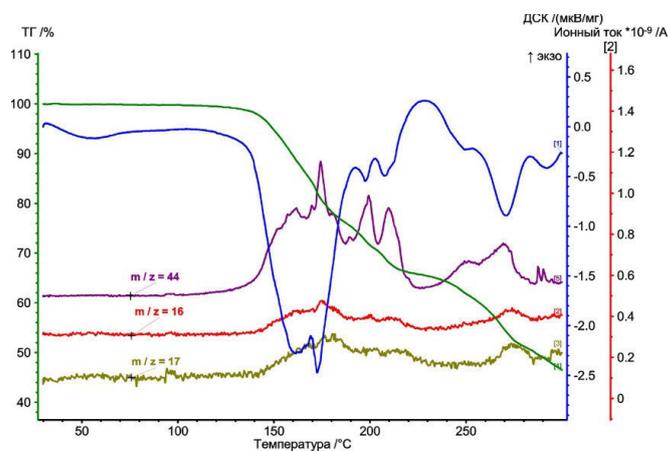


Рис.1 Термогравиметрия механической смеси ДАФ и КГ с масс-спектрометрией

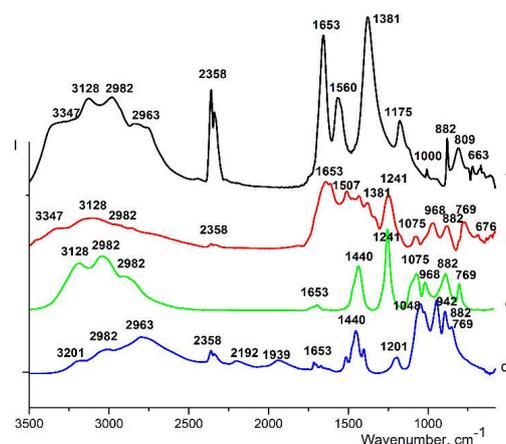


Рис.2 ИК-спектры а – ГК; б – APP\_G; с – образец импортного APP-II; д – ДАФ

**Выводы.** Получен образец водонерастворимого полифосфата аммония, при температуре  $270\text{ °C}$  и мольном соотношении 1:3 не уступающий по своим термическим характеристикам зарубежные аналоги.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu G, Chen W., Yu J. A Novel Process to Prepare Ammonium Polyphosphate with Crystalline Form II and its Comparison with Melamine Polyphosphate Ind. Eng. Chem. Res. –2010, – Т.49, . –С. 12148–12155
2. Li T.Y., Wang X.H., Wang C.Z., and He S.J Study on synthetic technology of high efficiency flame retardant ammonium polyphosphate //Inorganic chemicals industry.– 2012. – Т. 44. – № 1. – С. 26–29.
3. Набиев М.Н., Саибова М.Т., Борухов И.А., Парпиев Н.В. Термографический анализ фосфатов аммония // ЖПХ. –1969. –Т.14. – № 11. – С. 2950-2953.
4. Pyrolysis of urea and guanidinium salts to be used as ammonia precursors for selective catalytic reduction of NOx// Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.-2015.- №113.
5. Deepa B., Philominathan P. Optical, mechanical and thermal behaviour of Guanidinium Carbonatesingle crystal //Optik.–2016. –Т.127. – С. 1507-1510.