◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

无卤膨胀型阻燃剂磷酸双三聚氰胺盐合成工艺研究

孙　智，李永翔，刘晨曦，马　航，万邦隆，党　辉，杨锁辉，李云东

（云南云天化股份有限公司 研究院，云南 昆明　650228）

［摘　要］磷酸双三聚氰胺（DMP）作为一种环境友好型无卤膨胀型阻燃剂，可用在多种高分子化合物中。以三聚氰胺和磷酸为原料，水为溶剂，系统考察反应温度、反应时间、原料比例（n(磷酸)∶n(三聚氰胺)）对DMP各项指标的影响，确定最佳合成工艺条件，并进行产品结构表征。实验结果表明，DMP的最佳合成工艺条件为：反应温度20 ℃、反应时间1 h、n(磷酸)∶n(三聚氰胺)比为1∶2。在该条件下合成的DMP产率为97.5%，w(N)为47.58%，w(P)为8.84%，100 mL H_2O中溶解度为0.26 g，pH为4.6。对最佳条件下合成的DMP进行热重分析、粒度测定和红外结构表征，结果显示，DMP的$t_{1\%}$、$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别为186.96、243.60、257.96 ℃，热稳定性满足通用塑料加工需求；其粒径分布D_{10}、D_{50}、D_{90}分别为4.682、18.50、47.60 μm，呈单峰集中分布；红外光谱中1 680、1 334、1 013 cm^{-1}多个特征峰证明成功合成了DMP。本研究为DMP的规模化制备及应用提供了实验依据。

［关键词］磷酸双三聚氰胺；无卤膨胀型阻燃剂；合成工艺；热稳定性；结构表征

［中图分类号］TQ314.24+8　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）07-0064-05

Study on the synthesis process of halogen-free expansion flame retardant DMP

SUN Zhi, LI Yongxiang, LIU Chenxi, MA Hang, WAN Banglong, DANG Hui, YANG Suohui, LI Yundong

(*Research Institute, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*)

Abstract: As an environmentally benign halogen-free expansion flame retardant, bis(melamine) phosphate (DMP) exhibits versatile applications in various polymeric compounds. Using melamine and phosphoric acid as starting materials and water as the solvent, the influences of reaction temperature, reaction time, and raw material molar ratio on key performance indicators of DMP are systematically investigated, the optimal synthesis process conditions are determined, and the product structure is characterized. Experimental results demonstrate that the optimal synthesis process conditions for DMP is defined as follows: reaction temperature of 20 ℃, reaction duration of 1 h, and phosphoric acid-to-melamine molar feed ratio of 1∶2. Under these optimized conditions, the synthesized DMP exhibits yield is of 97.5%, nitrogen mass fraction is of 47.58%, phosphorus mass fraction is of 8.84%, water solubility is of 0.26 g in per 100 mL of H_2O, and pH is of 4.6. The DMP sample synthesized under the optimal conditions is further characterized via thermogravimetric analysis (TGA), particle size analysis, and infrared (IR) spectroscopic structural characterization. The TGA results reveal that the temperatures corresponding to 1%, 5%, and 10% mass loss ($t_{1\%}$, $t_{5\%}$, $t_{10\%}$) are 186.96, 243.60, 257.96 ℃, respectively, with the thermal stability meeting the requirements of general plastic processing. The particle size distribution parameters (D_{10}, D_{50}, D_{90}) are determined to be 4.682, 18.50, 47.60 μm, respectively, showing a unimodal concentrated distribution. The presence of distinct characteristic absorption peaks at 1 680, 1 334, 1 013 cm^{-1} in the IR spectrum provides definitive evidence for the successful synthesis of DMP. This study provides experimental evidence for the large-scale preparation and application of DMP.

Key words: bis(melamine) phosphate(DMP); halogen-free expansion flame retardant; synthesis process; thermal stability; structural characterization

膨胀型阻燃剂是一类高效环保的阻燃体系，由酸源、碳源和气源协同构成[1-2]。酸源多为聚磷酸铵，受热分解释放磷酸，作为脱水催化剂；碳源如季戊四醇，在酸作用下脱水成炭；气源如三聚氰

收稿日期：2026-03-25

作者简介：孙　智（1997—　），男，云南腾冲人，助理工程师，研究方向为磷系阻燃剂的开发与应用。

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。

胺，分解产生氨气、水蒸气等不燃气体，使炭层膨胀形成蜂窝状泡沫结构，隔绝热量与氧气，抑制燃烧蔓延。膨胀型阻燃剂燃烧时无二噁英等有毒气体释放，在较低添加量（15%～30%）下即可达到UL94 V-0级阻燃标准，且不影响材料力学性能，与聚烯烃、聚酯等高分子材料相容性良好，可通过共混、挤出等工艺直接加工[3]。其应用场景广泛，在建筑领域用于阻燃聚苯乙烯、聚氨酯[4-5]保温板；在电子电器行业中适配于ABS、PC外壳[6]；在汽车工业则用于座椅、仪表盘等内饰材料[7]。

磷酸双三聚氰胺盐（DMP）兼具酸源、碳源及气源三重作用，具有良好的阻燃效果。但目前对该类物质的研究主要集中在磷酸三聚氰胺（MP）[8]、焦磷酸三聚氰胺（MPY）[9]、氰尿酸三聚氰胺（MCA）[10]及磷酸胍[11]等阻燃剂的合成及应用改性领域，对磷酸双三聚氰胺盐的研究较少。杨建伟[12]在研究过程中发现合成磷酸三聚氰胺盐时改变原料投料比会生成磷酸双三聚氰胺，但未对磷酸双三聚氰胺的合成工艺进行探究，目前鲜有文献对该物质进行报道。

本研究以三聚氰胺及磷酸为原料，系统考察原料比例、反应温度、反应时间等工艺参数对磷酸双三聚氰胺盐合成的影响，确定最佳工艺条件。

1　实验部分

1.1　主要原料

三聚氰胺，纯度为99.5%，成都玉龙化工有限公司；磷酸，$w(H_3PO_4)$ 85%，云南晋宁黄磷有限公司；氮气，纯度＞99.99%，昆明梅塞尔气体有限公司；无水乙醇，纯度≥99.7%，四川西陇科学有限公司。

1.2　实验仪器

实验所用仪器如表1所示。

表1　实验仪器

Table 1　Experimental instruments

仪器名称	型号/参数	生产厂家
激光粒度仪	Bettersize 2600	丹东百特仪器有限公司
热重分析仪	HTG-2	北京恒久实验设备有限公司
恒温水浴加热锅	W5-100SP	上海申生科技有限公司
超纯水机	DISCV-Ⅱ-20A	成都艾柯环保设备有限公司
电子天平	BSA224S	赛多利斯科学仪器有限公司
pH计	pHS-25	上海仪电科学仪器有限公司
白度仪	WSB-2	济南辰驰实验仪器有限公司
傅里叶红外光谱仪(FT-IR)	iS20	赛默飞世尔科技公司
干燥箱	DHG-9245A	上海一恒科技有限公司

1.3　制备方法

在实验前期发现，在三聚氰胺分散液中加入磷酸会导致产物快速凝结，致使产品质量波动较大。通过改变加料顺序，即在磷酸溶液中加入三聚氰胺可在很大程度上改善产物凝结现象。同时发现在反应体系中产物质量浓度过高时，凝结现象也较为明显，因此将反应体系中产物理论质量分数控制在10%。

按理论计算量称取一定量磷酸与三聚氰胺，分别加入不同的烧杯中进行搅拌分散（搅拌转速为500 r/min），随后将充分分散的三聚氰胺悬浊液缓慢滴加至磷酸溶液中，三聚氰胺滴加结束后继续反应1～3 h，反应温度控制在20～80 ℃，反应结束后，立即将产物进行抽滤、洗涤，所得滤饼置于干燥箱中于120 ℃干燥6 h，所得白色滤饼经研磨后即得到粉末状磷酸双三聚氰胺盐（DMP）。

1.4　分析与表征

热重分析：氮气气氛，升温速率20 ℃/min，温度范围50～700 ℃。

粒度分析：取一定量样品分散于乙醇中，超声分散5 min后测试。

红外光谱测试：溴化钾压片法，波数为4 000～400 cm^{-1}。

DMP中水含量使用烘干减重法测定，溶解度采用恒重法测定，氮含量通过凯氏定氮法测定，磷含量通过喹钼柠酮重量法测定。

2　结果与讨论

2.1　反应温度对DMP合成的影响

固定n(磷酸)∶n(三聚氰胺)为1∶2、反应时间2 h、反应体系产物理论质量分数10%，探究反应温度对DMP产品指标的影响，结果见表2。

表2　不同反应温度下DMP产品指标

Table 2　DMP product indexes at different reaction temperatures

温度/℃	产率/%	w(P)/%	w(N)/%	100 mL H_2O中溶解度/g	pH
20	97.50	8.84	48.05	0.25	4.2
40	95.27	8.69	47.82	0.22	4.3
60	95.25	8.65	47.64	0.21	4.3
80	90.75	8.81	47.92	0.20	4.5

由表2可知，在20～80 ℃内，随反应温度不断升高，DMP产率由97.50%降低至90.75%，降低了6.75百分点。出现该现象的原因是DMP在较高反应温度体系中大量溶解，反应结束后立即抽滤导致，因此反应温度不宜过高。此外，在40、60 ℃

条件下合成的DMP磷含量及氮含量均低于理论值（w(P) =8.86%，w(N) =48%），20、80 ℃下合成的产品磷、氮元素含量接近理论值。结合反应温度对DMP产率、磷含量、氮含量、溶解度及pH的影响分析，可选取20 ℃作为最佳合成温度。

2.2 反应时间对DMP合成的影响

固定n(磷酸)∶n(三聚氰胺）为1∶2、反应温度为20 ℃、反应体系产物理论质量分数为10%，反应时间为1 ~ 3 h，探究反应时间对DMP产品指标的影响，产品测试结果见表3。

表3 不同反应时间下DMP产品指标

Table 3 DMP product indexes at different reaction times

反应时间/h	产率/%	w(P)/%	w(N)/%	100 mL H_2O中溶解度/g	pH
1	96.25	8.80	48.03	0.24	4.4
2	97.50	8.84	47.58	0.21	4.3
3	99.00	8.74	47.48	0.20	4.0

由表3可知，将反应时间由1 h延长至3 h可将产率由96.25%提升至99.00%。出现该现象的原因可能是在反应前期由于反应物浓度较高，反应速率较快，在原料快速消耗后，反应速率降低，需要较长时间才能反应完全。但随反应时间延长，产物的磷含量及氮含量偏离理论值，且pH由4.4降低至4.0，结合磷酸与三聚氰胺反应过程分析[13]，可能是反应末期磷酸与三聚氰胺反应生成磷酸三聚氰胺盐，该物质pH低于4.0，因此导致DMP产品pH逐步降低。虽然延长反应时间可以提高产率，但考虑到pH降低会加剧加工设备腐蚀，因此反应时间不宜过长，选择反应时长为1 h最佳。

2.3 原料比例对DMP合成的影响

原料磷酸在水中可大量溶解，三聚氰胺则不溶于水，若反应中三聚氰胺过量、磷酸不足会导致抽滤后三聚氰胺以固体形式存在DMP中，影响DMP纯度及热稳定性，因此三聚氰胺不宜过量。实验中固定反应温度为20 ℃，反应时长1 h，n(磷酸)∶n(三聚氰胺）为1.00∶2.00、1.05∶2.00、1.10∶2.00，实验结果见表4。

表4 不同原料比例下合成的DMP产品指标

Table 4 DMP product indexes at different raw material ratios

n(磷酸)∶n(三聚氰胺)	产率/%	w(P)/%	w(N)/%	100 mL H_2O中溶解度/g	pH
1.00∶2.00	97.50	8.84	47.58	0.26	4.6
1.05∶2.00	95.58	8.97	46.52	0.26	4.1
1.10∶2.00	94.36	9.45	45.20	0.30	3.8

从表4可知，随磷酸比例增加，产物中w(P)由8.84%增加至9.45%，w(N）则由47.58%降低至45.20%，出现该现象的原因可能是与磷酸三聚氰胺盐结构相比，磷酸双三聚氰胺空间位阻较大，且在反应过程中由于三聚氰胺与磷酸摩尔比低于2∶1，两者共同作用导致生成了部分磷酸三聚氰胺，造成产品中磷、氮含量偏离理论值。由于磷酸过量，未反应的磷酸在洗涤过程中随洗液流失，造成反应体系产率下降，产品中部分未洗净磷酸和磷酸三聚氰胺盐导致产品pH降低。

分析以上实验结果可知，磷酸双三聚氰胺合成最佳条件为：反应温度20 ℃、反应时间1 h、n(磷酸)：n(三聚氰胺）为1∶2。

2.4 DMP的热稳定性能

阻燃剂的热稳定性决定了产品的操作加工温度和使用范围，将最佳条件下合成的DMP进行热稳定性测试，其热重（TG）和微商热重（DTG）曲线如图1所示。

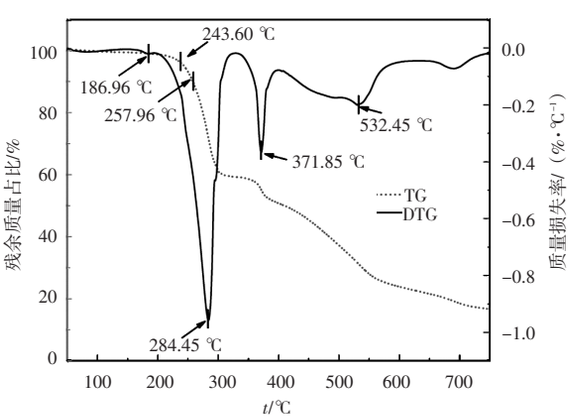


图1 DMP热分解曲线

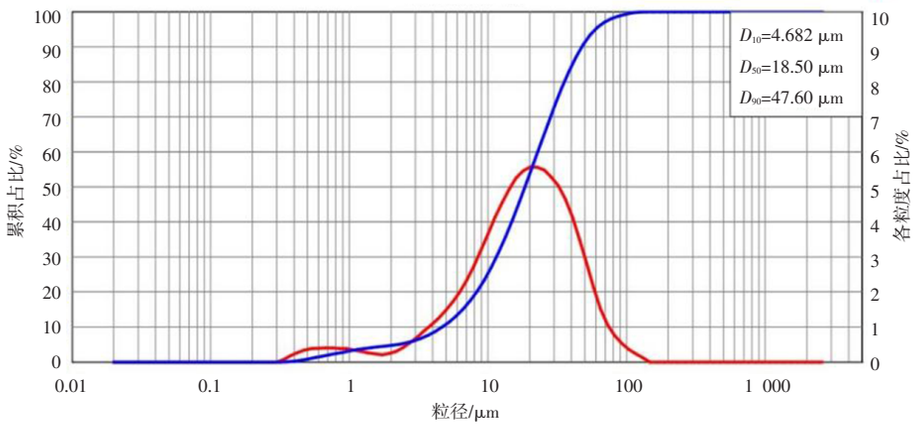
Fig. 1 Thermal decomposition curves of DMP

从图1中可以看出，DMP的$t_{1\%}$（样品质量损失1%时的温度）、$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别为186.96、243.60、257.96 ℃，表明DMP的热分解温度较高，可以用在线性低密度聚乙烯（LDPE）、聚丙烯（PP）、聚氯乙烯（PVC）、热塑性弹性体（TPE/TPR）等材料中。DMP热失重过程出现3个明显的热失重峰：第一个峰出现在284.45 ℃处，该阶段推测可能是

DMP初步分解，释放出NH_3及磷酸酯碎片；第二个峰出现在371.85 ℃处，该阶段质量损失较小，可能生成了聚磷酸类物质和含氮气体，此阶段生成的聚磷酸类物质可促进炭化，联合第一个阶段生成的物质起到气相+凝聚相阻燃效果；第三个峰在532.45 ℃处，该阶段为残余物质分解，形成稳定残炭，抑制基体进一步分解，热解产物最终可能形成$(PNO)_x$类物质[12-13]。

2.5　粒径及结构表征

对最佳条件下合成的DMP进行粒径测试，其测试结果如图2所示。从图2中可知，DMP粒径分布在0.5 ~ 100.00 μm范围内，且粒径分布呈单峰状，表明该条件所合成产品粒径分布较为集中，便于后期加工处理。在粒径低于1 μm时出现一个较小分布峰，可能是部分产物粒径较小，表面能较大，导致产品团聚，形成了一个团聚峰。



粒径/μm	占比/%
0 ~ 0.5	0.83
>0.5 ~ 1.0	2.30
>1.0 ~ 2.0	1.58
>2.0 ~ 5.0	6.08
>5.0 ~ 10.0	14.40
>10.0 ~ 20.0	28.48
>20.0 ~ 45.0	34.78
>45.0 ~ 75.0	9.34
>75.0 ~ 100	1.56
>100 ~ 200	0.65

图2　DMP粒度分布

Fig. 2　Particle size distribution of DMP

对最佳条件下合成的DMP进行红外光谱测试表征，其测试结果如图3所示。图3中出现多个特征峰，分析可知，3 343 cm^{-1}处特征峰归属于氨基(—NH_2)的伸缩振动，因三聚氰胺与磷酸形成氢键导致峰形宽化；3 128 cm^{-1}处特征峰归属于三聚氰胺环（C═N/C—N）骨架伸缩振动，1 548 cm^{-1}处特征峰归属于三聚氰胺环面内伸缩振动，二者结合分析可知三聚氰胺环在合成过程中未被破坏；1 680、1 334、1 013 cm^{-1}处特征峰对应了不同环境下P═O的伸缩振动，同三聚氰胺磷酸盐（MP）相比[14-15]，P═O的吸收峰出现一定程度红移，推测可能是DMP结合了更多的三聚氰胺，加强了共轭效应[16]。

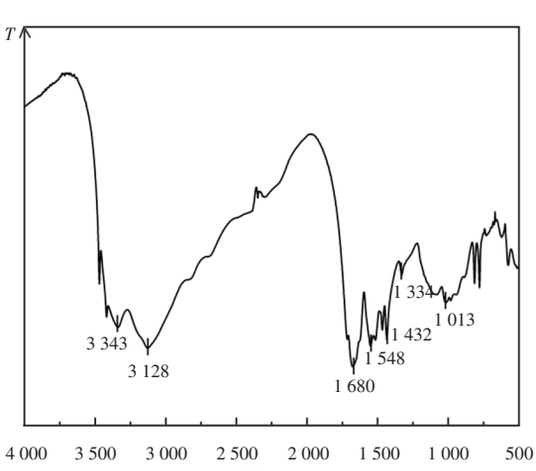


图3　DMP红外图谱

Fig. 3　Infrared spectra of DMP

3　结论

本研究系统优化了以水为溶剂的磷酸双三聚氰胺盐（DMP）合成工艺，并对其理化性能进行了表征，主要结论如下。

（1）DMP最佳合成工艺：反应温度为20 ℃、反应时间为1 h、n(磷酸)∶n(三聚氰胺)为1∶2。该条件下产品产率达97.5%，w(N)、w(P)分别为47.58%、8.84%，与理论值吻合；产品水溶性低(100 mL水中溶解度为0.26 g)，pH适中（4.6），适宜后续加工应用。

（2）DMP热稳定性能优异：热重分析表明，DMP的初始分解温度（$t_{1\%}$）为186.96 ℃，$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别达243.60、257.96 ℃，满足聚丙烯、聚乙烯等通用塑料的加工温度要求。其热降解呈现三阶段特征，涉及氨气释放、聚磷酸酯成炭及残炭稳定化过程，具备典型膨胀型阻燃剂的气相-凝聚相协同阻燃潜力。

（3）结构与粒度特征：红外光谱中1 680、1 334、1 013 cm^{-1}处的特征吸收峰证实了DMP分子结构的成功构建；粒度分析显示产物粒径呈单峰分

布，D_{50}为18.50 μm，分散性良好，有利于在高分子基体中均匀分散。

综上，本研究确立的低温短时合成工艺高效稳定，制得的DMP兼具高热稳定性与适宜的颗粒特性，为其在无卤阻燃材料领域的产业化应用提供了实验依据。

[参考文献]

[1] Zhan Yuanyuan, Wu Xujuan, Wang Shasha, 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 & Stability, 2021, 191: 109684.

[2] Xu Jie, Niu Yanjie, Xie Zhipeng, et al. Synergistic flame retardant effect of carbon nanohorns and ammonium polyphosphate as a novel flame retardant system for cotton fabrics[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138566.

[3] 韩源,韩嘉璐,王建军,等.硼酸锌协同膨胀型阻燃剂改性电缆用EVA复合材料的制备与性能[J].塑料科技，2023，51(1)：52-55.
Han Yuan, Han Jialu, Wang Jianjun, et al. Preparation and properties of zinc borate synergistic intumescent flame retardant modified EVA composites for cable [J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(1): 52-55.

[4] 欧育湘.实用阻燃技术[M]. 北京：化学工业出版社，2002：133-138.

[5] 欧育湘.新型磷氮系膨胀型阻燃剂的性能、合成与应用[J].江苏化工,1998,26(3):6- 11.
Ou Yuxiang. Properties, syntheses and applications of some novel intumescent flame retardants containing phosphorus and nitrogen[J]. Jiangsu Chemical Industry,1998,26(3):6-11.

[6] 任佳豪,陈航锋,王挺,等.膨胀阻燃剂-氮化碳阻燃体系改性ABS制备与性能[J].工程塑料应用，2025,53(7):16-24.
Ren Jiahao, Chen Hangfeng, Wang Ting, et al. Preparation and properties of modified ABS with intumescent flame retardants and carbon nitride flame retardants[J]. Engineering Plastics Application,2025,53(7):16-24.

[7] 徐亚新,虞鑫海,李四新.三聚氰胺氰尿酸盐协效氢氧化镁阻燃乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的性能研究[J].绝缘材料,2011,44(5):46-50.
Xu Yaxin, Yu Xinhai, Li Sixin. Properties of ethylene-vinyl acetate/ magnesium hydroxide blends modified by melamine cyanurate[J]. Insulating Materials,2011,44(5):46-50.

[8] Xu Dawei, Lu Hongchao, Huang Qiang, et al.Flame-retardant effect and mechanism of melamine phosphate on silicone thermoplastic elastomer [J]. Rsc Advances, 2018, 8(9): 5034-5041.

[9] Zhao Panpan, Guo Chuigen, Li Liping.Exploring the Effect of Melamine Pyrophosphate and Aluminum Hypophosphite on Flame Retardant Wood Flour/polypropylene Composites [J]. Construction and Building Materials, 2018, 170:193-199.

[10] Li Yuanyuan, Liu Ke, Xiao Ru.Preparation and characterization of flame-retarded polyamide 66 with melamine cyanurate by in situ polymerization [J]. Macromolecular Research, 2017, 25(8):779-785.

[11] 梅连平,李云东,龙德晓,等.磷酸胍阻燃剂的合成及应用[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):26-30.
Mei Lianping, Li Yundong, Long Dexiao, et al.Synthesis and application of guanidine phosphate flame retardant [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(1):26-30.

[12] 杨建伟.P、N系列阻燃剂的合成及应用[D]. 南京：南京师范大学，2004.
Yang Jianwei. Synthesis and Application of P-and N-series Flame Retardants[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2004.

[13] 于志远,彭治汉.高热稳定性三聚氰胺聚磷酸盐的合成[J].合成化学,2017,25(1):76-79.
Yu Zhiyuan, Peng Zhihan. Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry,2017,25(1):76-79.

[14] 李永翔,孙智,刘晨曦,等.磷酸三聚氰胺合成工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程，2025,40(9):27-31.
Li Yongxiang, Sun Zhi, Liu Chenxi, et al.Study on synthesis process of melamine phosphate [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(9):27-31.

[15] 董延茂,杨小琴,姚社春,等.磷酸三聚氰胺聚丙烯酸盐膨胀型阻燃剂的制备及性能研究[J].塑料科技,2012,40(7):90-94.
Dong Yanmao, Yang Xiaoqin, Yao Shechun, et al. Study on Performance of Melamine Phosphate Polyacrylate Intumescent Flame Retardant and Its Preparation [J]. Plastics Science and Technology, 2012,40(7):90-94.

[16] 王素纹,黎安勇.吡啶与CHX_3(X=F,Cl,Br,Ⅰ)形成分子间红移和蓝移氢键的理论研究[J].西南大学学报(自然科学版)，2007，29(5):26-30.
Wang Suwen, Li Anyong. Theoretical Study of the Red-Shifting and Blue-Shifting Hydrogen Bonding Between Pyridine and CHX_3 (X=F, Cl, Br or I)[J]. Journal of Southwest University (Natural Science Edition),2007, 29(5):26-30.