◆磷及关联产业工艺创新◆

磷酸三聚氰胺合成工艺研究

李永翔，孙　智，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］磷酸三聚氰胺（MP）是一种磷氮系无卤阻燃剂，广泛应用于防火涂料、纸张等领域。以三聚氰胺和磷酸作为原料、水作为溶剂合成MP。研究反应时间、反应温度和反应配比对产品指标的影响。结果表明，MP制备最佳工艺条件为：反应温度60 ℃，反应时间3 h，反应配比（n(磷酸)/n(三聚氰胺)）1.00。最佳条件下所得产品指标：w(N)为39.32%，w(P)为13.03%，100 mL水中溶解度为0.61 g，pH为2.29，产率为89.8%。并对MP进行结构表征、热重分析及粒度测定，结果表明：FT-IR证明了MP的化学结构，XRD证明了MP成功合成；MP的$t_{0.5\%}$（热失重0.5%的温度）、$t_{1\%}$、$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别为230.9、241.5、282.3 、315.1 ℃；其粒径分布d_{10}、d_{50}和d_{90}分别为2.019、12.370、35.570 μm。

［关键词］磷酸三聚氰胺；磷氮阻燃剂；合成；工艺研究

［中图分类号］TQ314　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）09-0027-05

Study on synthesis process of melamine phosphate

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

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

Abstract: Melamine phosphate (MP) is a phosphorus-nitrogen based halogen-free flame retardant, widely used in fire-retardant coatings, paper and other fields. MP is synthesized using melamine and phosphoric acid as raw materials and water as the solvent. The effects of different reaction times, reaction temperatures and reactant ratios on product indexes are studied. The results show that the optimal reaction process of MP is as follows: reaction temperature is 60 ℃, reaction time is 3 hours, and molar ratio of phosphoric acid to melamine is 1.00. The indexes of obtained product prepared under optimal conditions are as follows: Nitrogen content is 39.32%, phosphorus content is 13.03%, water solubility is 0.61 g, pH is 2.29 and yield is 89.8%. Structural characterization, thermogravimetric analysis and particle size determination are conducted on MP. The results indicate that FT-IR confirms the chemical structure of MP, and XRD crystal structure proves the successful synthesis of it; The temperatures corresponding to $t_{0.5\%}$ (temperature at 0.5% weight loss), $t_{1\%}$, $t_{5\%}$, $t_{10\%}$ are 230.9, 241.5, 282.3, 315.1 ℃, respectively; Its particle size distribution parameters d_{10}, d_{50}, d_{90} are 2.019, 12.370, 35.570 μm, respectively.

Key words: melamine phosphate; phosphorus nitrogen flame retardant; synthesis; process research

0　引言

高分子材料由于其良好的加工性能、优异的机械性能和低廉的成本，在电子、家装家居、建筑建材等领域的应用越来越广泛[1-3]。然而，聚合物材料易燃，燃烧时产生滴落、有毒气体和烟雾等缺点极大地限制了其在汽车制造、高铁列车、航空航天等高端领域的应用[4-5]。随着环保法规趋严，卤系阻燃剂正在逐步退出市场，膨胀型阻燃剂（IFR）凭借其“无卤、低烟、高效”等特点，市场份额逐步扩大[6-7]。

磷酸三聚氰胺（Melamine phosphate，MP），又称三聚氰胺正磷酸盐，是一种磷氮系无卤IFR阻燃剂，其具有不含卤素、高效的阻燃性、低烟低毒、相容性好等优点，广泛应用于防火涂料、纸张等领域[8]。目前三聚氰胺磷酸盐常用的制备方式为磷酸和三聚氰胺在溶液中进行反应，也有研究者使用三聚氰胺盐酸盐与磷酸的钠盐进行反应制备[9-10]。另外，MP也是制备三聚氰胺聚磷酸盐（Melamine Polyphosphate，MPP）的重要原料，于

［收稿日期］2025-06-11

［作者简介］李永翔（1997-），男，山东鄄城人，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。

志远等[11]利用三聚氰胺和磷酸为原料，在催化剂存在的情况下制备改性MP，后经过箱式气氛炉加热缩合制备MPP。

李来丙等[8]利用磷酸和三聚氰胺为原料制备MP，但其筛选的合成温度为90～100 ℃，筛选范围较小，且高温代表着更多的能耗。基于此，笔者以85%磷酸和三聚氰胺为原料，制备磷酸三聚氰胺，主要对反应温度、反应时间、反应配比等工艺参数进行研究，寻求最优的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料

磷酸，$w(H_3PO_4)$ 85%，云南晋宁黄磷有限公司；三聚氰胺，纯度为99.5%，成都玉龙化工有限公司；去离子水，实验室自制；氮气，纯度＞99.99%，昆明梅塞尔气体产品有限公司；乙醇，体积分数95%，云南景锐科技有限公司。

1.2 仪器与设备

电子天平，BSA224S，赛多利斯科学仪器（北京）有限公司；超纯水机，DISCV-Ⅱ-20A，成都艾柯环保设备有限公司；鼓风干燥箱，DHG-9245A，上海一恒科学仪器有限公司；循环水真空泵，SHZ-DⅢ，巩义市予华仪器有限责任公司；搅拌器，LC-OES-60，上海力辰邦西仪器科技有限公司；恒温水浴加热锅，W5-100SP，上海申生科技有限公司；pH计，PHS-25，上海仪电科学仪器股份有限公司；超声波清洗机，JP-040，深圳市洁盟清洗设备有限公司；激光粒度仪，Bettersize 2600，丹东百特仪器有限公司；热重（TG）分析仪，HTG-2，北京恒久实验设备有限公司；X射线衍射仪（XRD），D2 Phase，德国布鲁克有限公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR），iS20，赛默飞世尔科技公司。

1.3 产品指标

产品指标参考四川省精细化工研究设计院有限公司发布的企业标准Q/9151030045090447XC·18—2021《三聚氰胺正磷酸盐（MP）》（见表1）。

表1 三聚氰胺正磷酸盐质量指标

Table 1 Quality indicators of MP

外观	w(N)/%	w(P)/%	pH	100 mL水中溶解度/g
白色粉末	≥36	≥12	2～4	≤6

1.4 MP的制备方法

MP合成反应过程中易凝结成块，使反应过程不均匀[8]。通过前期实验发现，当实验条件控制为：三聚氰胺水溶液滴入磷酸水溶液中进行反应，产物在水溶液中质量分数为10%时，凝聚现象会大大减弱，再通过控制转速，基本不会产生凝聚现象，故选此工艺条件作为后续实验条件。

称取一定质量的磷酸溶液加入烧杯，加水稀释后开启搅拌，转速500 r/min；按一定的摩尔比（n（磷酸）/ n（三聚氰胺））称取三聚氰胺，将其溶于水溶液中，然后加入磷酸水溶液中进行反应，搅拌转速为500 r/min，反应时间为1～3 h，反应温度为20～80 ℃，反应结束后抽滤，产物置于120 ℃鼓风干燥箱中干燥12 h，最终得到的白色粉末即为磷酸三聚氰胺（MP）。

1.5 MP分析与表征

MP中的磷含量通过喹钼柠酮法测定，氮含量通过凯氏定氮蒸馏法测定；pH采用pH计测定；溶解度采用恒质量法测定。

FT-IR测试：对MP产品进行测试，波数范围400～4 000 cm^{-1}。

XRD测试：对MP产品进行测试，在室温条件下，通过配备有单色CuKα1辐射和40 kV电压的PAN分析型X射线衍射仪来进行测定，测量范围5°～90°。

粒度分析：对MP产品进行测试，样品分散于乙醇溶液中超声处理5 min后用激光粒度仪测定。

热重分析：样品质量5～8 mg，升温速率20 ℃/min，氮气氛围，温度范围40～700 ℃。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对MP产品指标的影响

固定反应时间为2 h、反应配比（n（磷酸）/ n（三聚氰胺））为1.00，探究不同反应温度对MP产品指标的影响，实验结果见表2。

表2 不同反应温度下MP产品指标

Table 2 MP product indexes under different reaction temperatures

反应温度/℃	w(N)/%	w(P)/%	100 mL水中溶解度/g	pH	产率/%
20	39.30	12.90	0.62	2.14	90.5
40	37.92	13.50	0.58	2.11	83.5
60	37.51	13.71	0.60	2.12	80.5
80	37.46	13.75	0.59	2.08	71.5

由表2可知，产品的总氮含量随着反应温度升高而减少，总磷含量随着温度升高而增加，且变化速率逐渐趋于平缓，表明磷酸与三聚氰胺的反应程度逐渐增加，但反应速率会逐步减缓。反应温度对产品溶解度和pH的影响较小，都符合三聚氰胺磷

酸盐质量指标。产率随着反应温度的升高而降低，反应温度为60 ℃时MP的产率为80.5%，80 ℃时产率71.5%，减少了9百分点，表明反应温度不宜过高。但三聚氰胺和磷酸是放热反应，刚开始时放热，随后反应逐步变慢，此时，需加热保持在一定温度下反应，否则反应不完全[12]。根据实验结果综合考虑，选取反应温度为60 ℃。

2.2　反应时间对MP产品指标的影响

固定反应温度为60 ℃、反应配比（n(磷酸)/n(三聚氰胺)）为1.00，探究不同反应时间对MP产品指标的影响，实验结果见表3。

表3　不同反应时间下MP产品指标

Table 3　MP product indexes under different reaction times

反应时间/h	w(N)/%	w(P)/%	100 mL水中溶解度/g	pH	产率/%
1	38.01	13.57	0.65	2.19	83.1
2	37.51	13.71	0.60	2.12	80.5
3	39.32	13.03	0.61	2.29	89.8

由表3可知，产品总氮含量随着反应时间的延长呈现出先减小后增大的趋势，总磷含量随着反应时间的增加呈现先增大后减小的趋势。当反应时间为1 h时，反应程度不足，磷含量较低；当反应时间增加为2 h时，反应时间充足，反应程度增加，磷含量增加；但反应时间增加至3 h时，磷含量却发生了降低，其原因可能是有部分三聚氰胺和三聚氰胺磷酸盐继续反应，形成了磷酸双三聚氰胺（$H_3PO_4·2C_3N_3H_6$）[10]。反应时间对产品溶解度和pH的影响较小，都符合三聚氰胺磷酸盐质量指标。当反应时间为3 h时，MP产率最大，可以达到89.8%的产率。虽然磷含量有些降低，但质量也可以满足产品指标，综合实验结果考虑，选取反应时间为3 h。

2.3　反应配比对MP产品指标的影响

固定反应温度为60 ℃、反应时间为3 h，探究不同反应配比对MP产品指标的影响。由于磷酸可溶于水，三聚氰胺不溶于水，故选择磷酸过量，防止三聚氰胺过量生成磷酸双三聚氰胺，相应实验结果见表4。

由表4可知，随着磷酸配比升高，产品的磷含量随之升高，氮含量随之降低，表明过量的磷酸有利于反应过程的进行。磷酸过量会出现产生双磷酸三聚氰胺（$2H_3PO_4·C_3N_3H_6$）的情况[10]，磷酸不宜过量太多，故探究配比范围为1.00 ~ 1.10。通过氮、磷含量理论计算分析所得产物情况，在反应配比为1.10时，w(P）为13.68%，低于磷酸三聚氰胺理论w(P）（13.84%），表明未生成双磷酸三聚氰胺。反应配比对溶解度和pH的影响较小。但随着磷酸配比增加，产率降低，当反应配比由1.00增加到1.10时，产率由89.8%减少至81.5%，减少了8.3百分点，增加了制备成本。综合实验结果考虑，选取配比为1.00。

表4　不同反应配比下MP产品指标

Table 4　MP product indexes under different reaction ratios

n(磷酸)/n(三聚氰胺)	w(N)/%	w(P)/%	100 mL水中溶解度/g	pH	产率/%
1.00	39.32	13.03	0.61	2.29	89.8
1.05	38.22	13.56	0.60	2.30	83.5
1.10	37.76	13.68	0.58	2.23	81.5

根据以上实验结果，磷酸三聚氰胺制备小试选取反应温度60 ℃、反应时间3 h、反应配比1.00为最优工艺条件。

2.4　MP的热稳定性能

热重测试可以用来表征MP材料的热稳定性，将最佳条件下所制备的MP进行热稳定性测试，热重（TG）曲线和微商热重曲线如图1和图2所示。

由图1、图2可知，MP的$t_{0.5\%}$（热失重0.5%的温度）、$t_{1\%}$、$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别为230.9、241.5、282.3、315.1 ℃，表明MP初始分解温度较高，可以满足聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚氯乙烯（PVC）等材料的加工温度[13-16]。MP具有两个明显的热失重阶段，第一个阶段是200 ~ 350 ℃，此阶段质量损失幅度较小，其原因应为磷酸三聚氰胺脱水形成焦磷酸三聚氰胺；第二个阶段是350 ~ 600 ℃，此阶

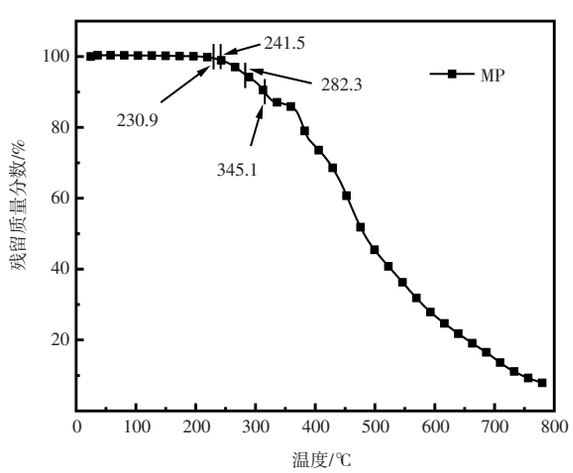


图1　MP的TG图

Fig. 1　TG curve of MP

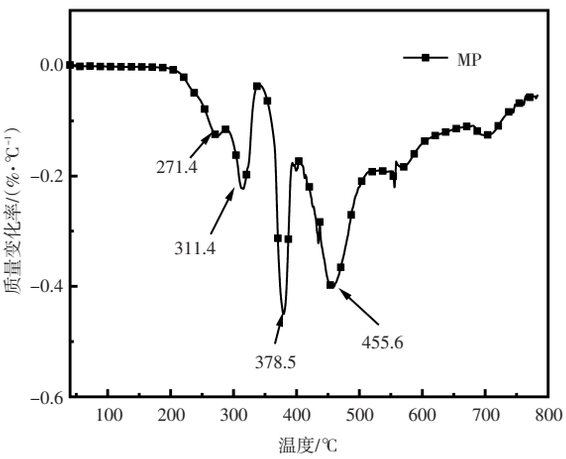


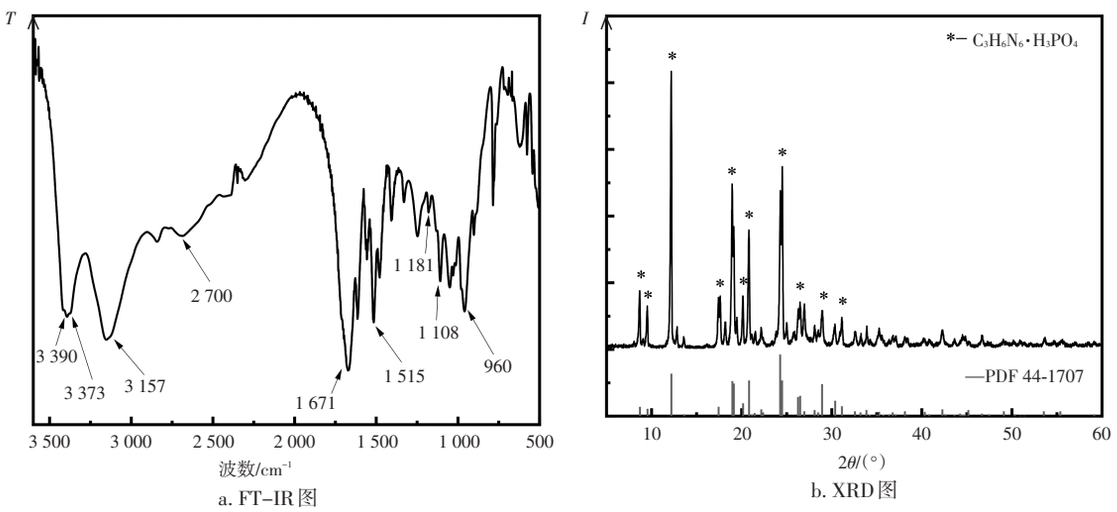
图 2　MP 的 DTG 图

Fig. 2　DTG curve of MP

段质量损失幅度较大，应该是磷酸三聚氰胺脱水、脱胺所导致，最终产物会形成结构为（PNO）x 的稳定性物质[10]。

2.5　MP 的结构及粒径表征

对最优条件合成的 MP，采用红外光谱仪及 X 射线衍射仪进行表征，测试结果如图 3 所示。由图 3a.可知，MP 存在多个特征峰，在 3 390 cm^{-1} 和 3 373cm^{-1}对应 NH_4^+和 NH_2^-等 N—H 键的伸缩振动峰，2 700 cm^{-1}对应 P—OH 的弯曲振动，1 671 cm^{-1} 对应 C═N 的伸缩振动，1 515 cm^{-1}对应 NH_3的伸缩振动，1 181 cm^{-1}和 1 108 cm^{-1}为 P═O 的伸缩振动，960 cm^{-1}对应 P—OH 的伸缩振动，与文献报道基本一致[11-12, 17-18]。由图 3b.可知，MP 在 8.6°、9.5°、12.1°、17.5°、19.0°、20.1°、20.8°、24.5°、26.5°、28.9°、31.1°等处存在特征峰，与磷酸三聚氰胺的 PDF 卡片（PDF 44-1707）基本一致，表明 MP 成功合成。

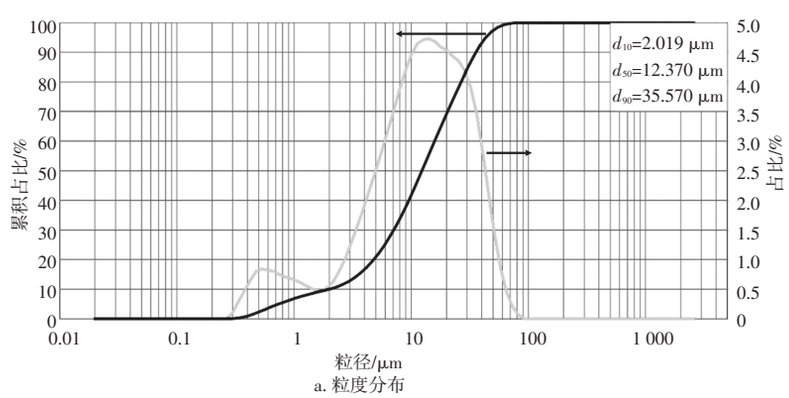


a. FT-IR 图　　b. XRD 图

图 3　MP 的 FT-IR 及 XRD 谱图

Fig. 3　FTIR patterns and XRD patterns of MP

对最优条件合成的 MP 进行粒径测试，测试结果如图 4 所示。由图 4 可知，MP 粒径分布范围为 0.2～100.0 μm，大部分粒径为 2～45 μm，其 d_{10}、d_{50}、d_{90} 分别为 2.019、12.370、35.570 μm，以上结果表



a. 粒度分布

粒径/μm	占比/%
0～0.200	0
<0.200～0.500	2.25
<0.500～1.000	4.52
<1.000～2.000	3.18
<2.000～5.000	10.93
<5.000～10.00	20.77
<10.00～20.00	27.49
<20.00～45.00	26.68
<45.00～75.00	4.08
<75.00～100.0	0.10

b. 各粒径占比

图 4　MP 粒径分布

Fig. 4　Particle size distribution of MP

明合成的MP粒径较小，但还需要进一步粉碎加工后才能在塑料加工中分散更均匀。

3　结论

（1）利用磷酸和三聚氰胺为原料，在水溶液中反应制备磷酸三聚氰胺，其最佳工艺条件为：反应温度60 ℃，反应时间3 h，反应配比（n(磷酸)/n(三聚氰胺)）1.00。最佳条件下得到的MP产率为89.8%，w(N)为39.32%，w(P)为13.03%，100 mL水中溶解度为0.61 g，pH为2.29。

（2）对最优条件下合成的MP进行结构表征、热重分析及粒度测定，证明了其化学结构；MP的$t_{0.5\%}$、$t_{1\%}$、$t_{5\%}$、$t_{10\%}$分别为230.9、241.5、282.3、315.1 ℃，说明其热分解温度较高；其粒径分布d_{10}、d_{50}、d_{90}分别为2.019、12.370、35.570 μm。

［参考文献］

［1］ JUNG D, BHATTACHARYYA D. Combined effect of silicate coating and phosphate loading on the performance improvement of a keratinous fiber-based flame retardant [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130484.

［2］ JIANG Z W, LIU G S. Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene [J]. RSC Advances, 2015, 5(107): 88445.

［3］ XU S, ZHANG M, LI S Y, et al. The effect of ammonium polyphosphate on the mechanism of phosphorous-containing hydrotalcite synergism of flame retardation of polypropylene [J]. Applied Clay Science, 2020, 185: 105348.

［4］ ZHOU Y F, CHU F K, QIU S L, et al. Construction of graphite oxide modified black phosphorus through covalent linkage: An efficient strategy for smoke toxicity and fire hazard suppression of epoxy resin [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123015.

［5］ ZHANG C X, ZHANG C, HU J W, et al. Flame-retardant and anti-dripping coating for PET fabric with hydroxyl-containing cyclic phosphoramide [J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 192: 109699.

［6］ ZHAN Y Y, WU X J, WANG S S, 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 and Stability, 2021, 191: 109684.

［7］ XU J, NIU Y J, XIE Z P, 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.

［8］ 李来丙，孙增印.三聚氰胺磷酸盐的绿色合成及阻燃性研究[J].工程塑料应用，2017，45(8)：112-117.
LI L B, SUN Z Y.Green synthesis and flame retardancy of melamine phosphate[J].Engineering Plastics Application, 2017, 45(8): 112-117.

［9］ 赵声兰，党洁修，牛存镇，等.纯净磷酸盐工艺中三聚氰胺与湿法磷酸反应条件的研究[J].化肥设计，1998(3)：15-21，3.
ZHAO S L, DANG J X, NIU C Z, et al.Study on reaction condition of pure phosphate process from wet-method phosphoric acid by circulation of melamine[J].Chemical Fertilizer Design, 1998(3): 15-21, 3.

［10］ 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 J W.Synthesis and Application of P and N series flame retardants[D].Nanjing: Nanjing Normal University, 2004.

［11］ 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 Z Y, PENG Z H.Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate[J].Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2017, 25(1): 76-79.

［12］ 张玲玲，何光洪，张静，等.聚磷酸三聚氰胺的合成[J].化工时刊，2013，27(11)：14-17.
ZHANG L L, HE G H, ZHANG J, et al.Synthesis of melamine polyphosphate [J].Chemical Industry Times, 2013, 27 (11): 14-17.

［13］ 谷占勇，杨志义，青宇杭，等.聚磷酸铵的合成及其在聚丙烯阻燃中的应用[J].磷肥与复肥，2017，32(5)：28-30.
GU Z Y, YANG Z Y, QING Y H, et al.Synthesis of ammonium polyphosphate and its application in flame-retarded polypropylene [J].Phosphate & Compound Fertilizer, 2017, 32 (5): 28-30.

［14］ 张振环，马航，万邦隆，等.新型磷氮系阻燃剂在热塑性硫化橡胶及聚氯乙烯阻燃中的应用[J].磷肥与复肥，2022，37(6)：22-25.
ZHANG Z H, MA H, WAN B L, et al.Application of new phosphorus and nitrogen flame retardants in flame retardant of TPV and PVC[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37 (6): 22-25.

［15］ 李永翔，杨晓龙，刘晨曦，等.萃余酸制备聚磷酸铵及其阻燃聚丙烯的应用研究[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(9)：11-16.
LI Y X, YANG X L, LIU C X, et al.Preparation of APP with raffinate acid and its application to flame retardant PP [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(9): 11-16.

［16］ 陆忠海，杨晓龙，李永翔，等.季戊四醇磷酸酯三聚氰胺盐的合成及其在聚乙烯中的阻燃应用研究[J].塑料科技，2025，53(2)：53-58.
LU Z H, YANG X L, LI Y X, et al.Synthesis of pentaerythritol phosphate melamine salt and its flame retardant application in polyethylene[J].Plastics Science and Technology, 2025, 53(2): 53-58.

［17］ 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 Y M, YANG X Q, YAO S C, 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.

［18］ 刘梅芳.三聚氰胺磷酸盐/复合成炭剂阻燃聚烯烃的研究[D].成都：四川大学，2007.
LIU M F.Flame retarded polyolefin with melaminephosphate and composite charring agent [D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.