

文章编号: 1006-9941(2016)06-0565-06

氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷的工艺研究

刘杰, 关华, 宋东明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 吸湿性是影响赤磷型发烟剂长贮安定性的主要因素之一。为了降低赤磷的吸湿性, 采用氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷。通过正交试验优化了制备包覆赤磷的工艺。采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪和扫描电子显微镜 (SEM) 对赤磷包覆层进行了表征。结果表明, 制备包覆赤磷的优化工艺参数为: 甲醛和苯酚的摩尔比为 3:1, 九水合硝酸铝的质量为 0.05 g, 甲醛和苯酚的总质量为 0.4 g, 反应温度 30 °C, 反应时间 3 h。所得包覆赤磷的吸湿率降低 93.24%。包覆物质量分数小于 4.5%。随着时间的增长, 包覆赤磷的吸湿率降低越明显。包覆材料很好地包覆在赤磷表面。

关键词: 赤磷; 双层包覆; 吸湿性; 正交试验

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.009

1 引言

赤磷主要作为军用发烟材料和塑料阻燃物质, 具有成烟迅速、烟幕持续时间长、遮蔽频段宽等优点, 在无源干扰和光电对抗领域中得到了广泛的应用^[1-2]; 赤磷阻燃效率高, 对材料的物理力学性能影响较小, 常应用于阻燃行业^[3]。然而, 赤磷易吸湿且吸湿后流散性变差并易形成有毒的 PH₃ 气体, 影响其长贮安定性和发烟性能, 因此需要对赤磷进行防吸湿包覆改性。

降低赤磷吸湿性主要采用包覆方法, 根据包覆材料不同类型分为无机包覆法、有机包覆法、无机有机双层包覆法^[4]。如李慧^[5]等采用溶胶凝胶法, 以无机氢氧化铝为壁材制备红磷微胶囊阻燃剂, 其具有良好的阻燃效果和耐久性; 桑洁^[6]采用 MQ 硅树脂包覆赤磷, 使得包覆赤磷的热分解温度有所提高; 舒万良^[7]等经过优选分别用氢氧化铝、硼酸锌对赤磷进行了无机包覆, 用密胺树脂、改性树脂进行有机包覆, 这些方法所包覆的赤磷都是用于赤磷阻燃剂方面, 包覆层质量分数较大, 一般大于 10%。而针对军用发烟剂应用的赤磷, 包覆物含量高, 会降低赤磷的有效含量, 更重

要的是阻燃效应使其燃烧发烟性能受到影响。因此, 为了有效降低赤磷的吸湿性, 需降低包覆物含量, 故本研究采用溶胶-凝胶和原位聚合^[8], 以氢氧化铝-酚醛树脂为包覆材料, 制备了氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷, 并优化了制备包覆赤磷的工艺参数。

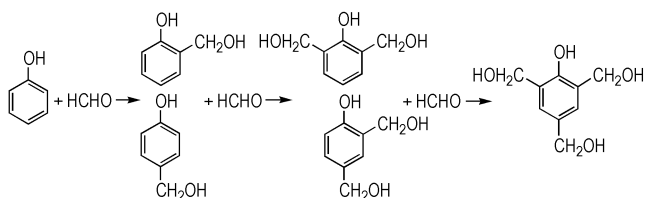
2 实验

2.1 氢氧化铝的制备

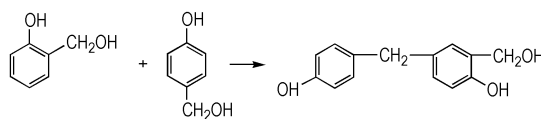
九水合硝酸铝在碱性条件下 (pH=9 左右) 生成氢氧化铝絮状沉淀。

2.2 酚醛树脂的制备

研究表明^[9], 在氨水等碱性催化剂存在时, 苯酚和甲醛可发生加成反应, 甲醛通过亲电加成反应与苯酚生成多元酚醇, 反应过程见 Scheme 1。加成反应所得预聚体中的羟甲基在碱性条件下发生脱水缩合反应, 反应过程见 Scheme 2。



Scheme 1



Scheme 2

收稿日期: 2015-09-07; 修回日期: 2015-09-23

基金项目: 南京理工大学博士创新基金项目

作者简介: 刘杰 (1990-), 男, 在读博士, 主要从事军事化学与烟火技术研究。e-mail: 1196063933@qq.com

通信联系人: 关华 (1965-), 女, 教授, 主要从事无源干扰与光电对抗研究。e-mail: guanhua@njust.edu.cn

即缩合体主要通过亚甲基链接起来。预聚体之间继续发生缩合反应,最后生成不溶的热固性酚醛树脂。

2.3 试剂与仪器

试剂: 赤磷,分析纯,80目筛上物,上海展云化工有限公司; 九水合硝酸铝、氨水,分析纯,上海久亿化学试剂有限公司; 苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; 甲醛溶液、硝酸钾,分析纯,西陇化工股份有限公司。

仪器: HH-2 恒温水浴锅,上海江星仪器有限公司; JJ-1 定时电动搅拌器,江苏金坛市中大仪器厂; SHZ-D(Ⅲ)型循环水真空泵,上海瑞兹仪器设备有限公司; TENSOR-27 型红外光谱仪,德国 Bruker 公司; JEOLJSM-6380LV 型扫描电子显微镜(SEM),日本株式会社。

2.4 包覆赤磷的制备

取 10 g 赤磷于三口烧瓶中,然后加入 30 mL 水和一定量的九水合硝酸铝,用氨水控制溶液的 pH 值在 9 左右,于室温下搅拌 1.5 h,静置 1 h,然后加入 0.6050 g 甲醛和 0.7581 g 苯酚,于 80 °C 下搅拌 3 h,关闭反应装置,静置、过滤,然后用蒸馏水洗涤 4~5 次至洗出液颜色不再发生变化,最后烘干,即得氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷。

2.5 吸湿性测试

根据 GJB 5382.7-2005,分别称取 5.0000 g(精确到 0.0001 g)包覆前后的赤磷放入自制的盛有硝酸钾饱和溶液的干燥器内,保持环境温度为 25 °C,放置 7 天,分别称量吸湿后的质量并换算成质量增重百分数,然后计算出吸湿率降幅,其计算公式为: $w\%$ (吸湿率降幅) = $\frac{w_1 - w_2}{w_1} \times 100\%$,其中 w_1 是包覆前赤磷的吸湿增重百分数, w_2 是包覆后赤磷的吸湿增重百分数。

2.6 工艺条件的优化实验设计

为了优化制备包覆赤磷的工艺条件,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表^[10]。分别考察 A(苯酚和甲醛的摩尔比 $n_1:n_2$)、B(九水合硝酸铝的质量 m_1/g)、C(苯酚和甲醛的总质量 m_2/g)、D(聚合反应温度 $T/^\circ\text{C}$)、E(聚合反应时间 t/h)五个因素对赤磷包覆工艺的影响,以吸湿率降幅为指标,其因素水平表见表 1。

3 结果与讨论

3.1 正交试验及结果

根据 $L_{16}(4^5)$ 正交表以及表 1 的因素水平表安排实

验,以吸湿率降幅为考察指标,所得结果如表 2 所示。

表 1 正交试验因素水平表

Table 1 Factor level table of orthogonal test

level	factor				
	A $n_1:n_2$	B m_1/g	C m_2/g	D $T/^\circ\text{C}$	E t/h
1	0.5:1	0.05	0.4	30	1
2	1:1	0.1	0.8	45	3
3	2:1	0.2	1.0	65	5
4	3:1	0.4	1.5	80	7

表 2 包覆赤磷工艺参数的正交试验

Table 2 Orthogonal test of process parameters for coated red phosphorus

No.	factor					test index
	A	B	C	D	E	$w^{1)}/\%$
1	1	1	1	1	1	70.70
2	1	2	2	2	2	65.18
3	1	3	3	3	3	54.62
4	1	4	4	4	4	35.73
5	2	1	2	3	4	69.04
6	2	2	1	4	3	77.31
7	2	3	4	1	2	79.57
8	2	4	3	2	1	42.77
9	3	1	3	4	2	76.46
10	3	2	4	3	1	69.37
11	3	3	1	2	4	62.70
12	3	4	2	1	3	58.58
13	4	1	4	2	3	74.51
14	4	2	3	1	4	76.67
15	4	3	2	4	1	74.65
16	4	4	1	3	2	48.71
k_1	56.56	72.68	74.74	71.38	64.37	
k_2	67.17	72.13	66.86	61.29	67.48	
k_3	66.78	67.88	62.63	60.44	66.26	
k_4	68.64	46.45	64.79	66.04	61.04	
R	12.08	26.23	12.11	10.94	6.44	

Note: 1) w is decline rate of moisture absorption.

3.2 正交试验结果的极差分析

根据极差分析的原理,极差越大,说明该因素的影响就越大,对提高吸湿率降幅越重要。从表 2 试验的结果分析来看,吸湿率降幅受 B(九水合硝酸铝质量)因素的影响最大,其极差 $R=26.23$,几乎是其他影响因素的两倍甚至四倍,说明九水合硝酸铝的质量对吸湿率降幅的影响十分显著,适当降低九水合硝酸铝的质量是提高吸湿率降幅的重要优化手段;其次是 C(甲醛和苯酚总质量)以及 A(甲醛和苯酚的摩尔比),

其极差分别为 12.11 和 12.08,说明这两个因素对吸湿率降幅有很大影响,对提高吸湿率降幅也很重要;“D(温度)和 E(时间)对于吸湿率降幅的影响虽然不及前面三个因素,但是其极差分别为 10.94 和 6.44,也是不容忽视的因素,特别是考虑到能源消耗与生产

周期,这两个因素也是至关重要的,因此应合理控制。

3.3 各因素水平对吸湿率降幅影响的趋势分析

为了更直观的反映反应条件对吸湿率降幅的影响,根据以上结果做出各因素对吸湿率降幅的趋势图,如图 1 所示。

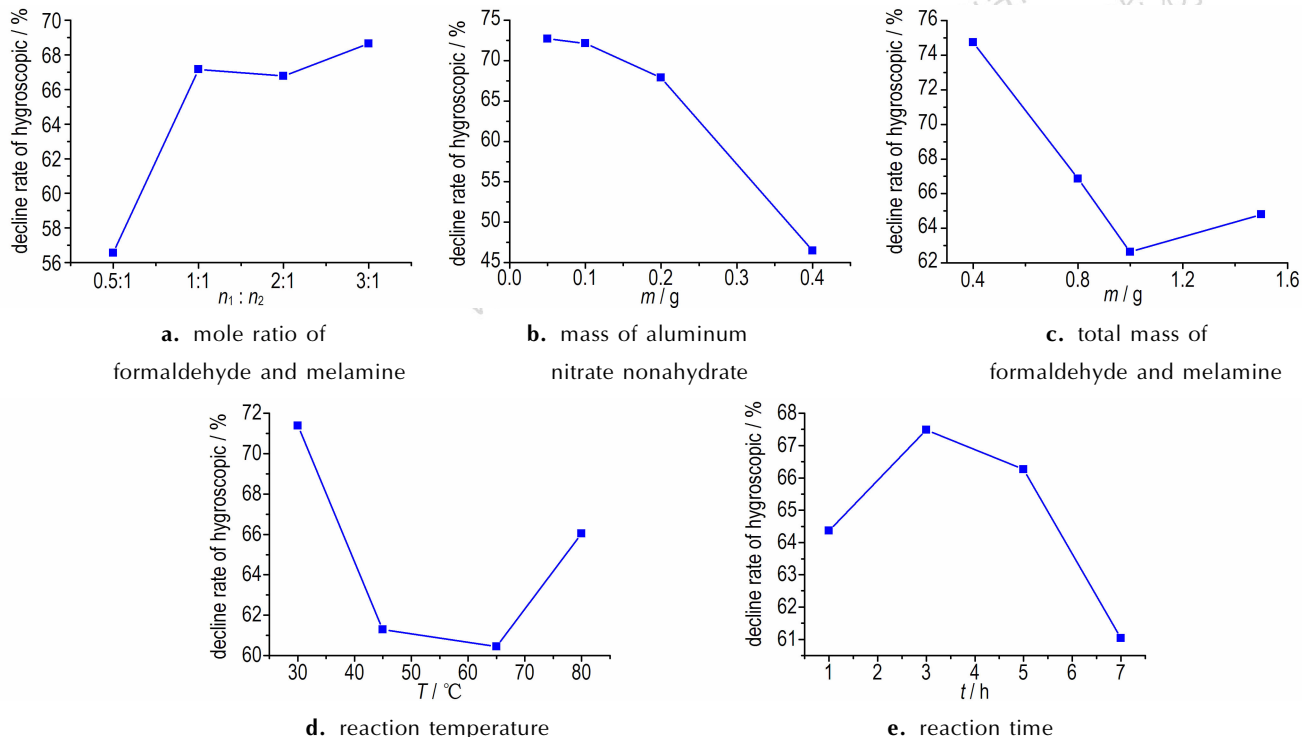


图 1 各因素对吸湿率降幅影响的趋势分析

Fig.1 Trend analysis of each factor affecting the amplitude reduction of moisture absorption rate

3.3.1 甲醛和苯酚的摩尔比

由图 1a 可知当甲醛与苯酚的摩尔比为 0.05 : 1 时,吸湿率降幅最小,不足 57%;而当摩尔比为 1 : 1、2 : 1、3 : 1 时,吸湿率降幅明显增加,都大于 65%,当摩尔比为 3 : 1 时达到最大的 68.64%,因此对这个因素应选 A_4 水平。这是由于酚醛树脂的合成是按碱作用下的醛与苯酚的加成反应和加成产物多元羟甲基酚间进一步缩聚的反应机理进行的^[1],甲醛主要与苯酚的邻对位发生加成反应,因此当甲醛与苯酚的摩尔比为 3 : 1 时正好满足其化学计量比,更有利于酚醛树脂的合成。

3.3.2 九水合硝酸铝的质量

由图 1b 可知包覆赤磷的吸湿率降幅随九水合硝酸铝质量的增加而降低。当九水合硝酸铝的质量为 0.4 g 时,包覆赤磷的吸湿率降幅最小,不足 50%;而当九水合硝酸铝的质量分别为 0.05 g,0.1 g 和 0.2 g 时,包覆赤磷的吸湿率降幅普遍较高,都大于 65%,尤

其是当九水合硝酸铝的质量为 0.05 g 时,包覆赤磷的吸湿率降幅达到最大的 72.68%,因此,对于这个因素应选 B_1 水平。这主要是由于九水合硝酸铝在碱性条件下生成氢氧化铝沉积在赤磷表面,而氢氧化铝为极性较强的无机化合物,吸湿性较强,因此包覆物中氢氧化铝的含量越高,包覆赤磷的吸湿率降幅越小。

3.3.3 苯酚和甲醛的总质量

由图 1c 可知当苯酚和甲醛总质量分别为 0.8 g、1.0 g、1.5 g 时,包覆赤磷吸湿率降幅都较小,不到 70%;而当苯酚和甲醛的总质量为 0.4 g 时,包覆赤磷的吸湿率降幅达到最大的 74.74%。这可能是由两方面原因造成的,一是由于苯酚和甲醛总质量的增加,导致生成的酚醛树脂中含有大量的酚羟基和未缩聚的羟甲基,这两种基团的亲水性都较强,故导致包覆赤磷的吸湿率降幅降低;二是由于苯酚和甲醛的总质量增加,导致一部分未反应完全的苯酚和甲醛吸附在赤磷表面,不利于包覆赤磷吸湿率的降低。本研究中甲醛

和苯酚的质量很小,在最优的工艺条件下其质量分别为 0.1956 g 和 0.2044 g,扣除生成酚醛树脂所消耗的甲醛和苯酚,以及洗涤过程中除去的残留甲醛和苯酚,产品中几乎没有剩余的甲醛和苯酚。而作为军用发烟剂的赤磷而言,包覆物的含量越低越有利,因此对于这个因素应选 C_1 水平。

3.3.4 反应温度

由图 1d 可知包覆赤磷的吸湿率降幅随反应温度增加有先减小后增加的趋势。当反应温度为 45 °C 和 60 °C 时,包覆赤磷吸湿率降幅较低,不足 62%;而当反应温度为 30 °C 和 80 °C 时,包覆赤磷的吸湿率降幅较高,都在 65% 以上,尤其是当反应温度为 30 °C 时,吸湿率降幅达到最大的 71.38%。考虑到能量和反应条件的控制方面,30 °C 接近室温,很容易达到,因此对于这个因素应选 D_1 水平。这可能是由于温度对酚醛树脂的结构以及聚合反应程度都有较大影响,使得在不同温度下生成不同结构以及不同分子量大小的酚醛树脂,从而影响酚醛树脂包覆在赤磷表面;另一方面温度也会影响包覆物在赤磷表面的吸附和脱附,从而也会影响包覆赤磷的吸湿性。

3.3.5 反应时间

由图 1e 可知包覆赤磷的吸湿率降幅随反应时间增加有先增加后减小的趋势,但影响不是很大,当反应时间为 7 h 时,包覆赤磷的吸湿率降幅最小,为 61.04%;当反应时间为 1 h 和 5 h 时,包覆赤磷的吸湿率降幅为 65% 左右;当反应时间为 3 h 时,包覆赤磷的吸湿率降幅达到最大的 67.48%,因此这个因素应选 E_2 水平。综上所述,较佳的工艺条件应是 $A_4 B_1 C_1 D_1 E_2$ 。

3.4 赤磷包覆前后的吸湿性比较

以 $A_4 B_1 C_1 D_1 E_2$ 为工艺参数,按照 2.4 所述方法制备氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷,参考 GJB5382.7-2005 测试吸湿性。为了更全面地反映包覆赤磷的防吸湿效果,分别测试赤磷包覆前后的吸湿性,每天测一次,一共测 7 天,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,未包覆赤磷的吸湿率明显高于包覆赤磷,由线性拟合得 a 直线的线性拟合方程为 $w = 2.20 + 0.019t$,相关系数 $R = 0.99$; b 直线的线性拟合方程为 $w = -0.15 + 0.0076t$,相关系数 $R = 0.98$ 。直线 a 的截距比直线 b 的大,说明在吸湿开始阶段包覆赤磷的吸湿性就显著降低;又由于直线 a 的斜率比直线 b 的大,说明随着时间的增长,包覆赤磷的防吸湿效果将更显著。计算表明包覆赤磷第 7 天的吸湿率降幅达到 93.24%,这些都说明包覆赤磷的防吸湿性大大提

高。相比于表 2,93.24% 的吸湿率降幅也是最大的,说明 $A_3 B_1 C_1 D_1 E_2$ 工艺条件确实是最优的。且包覆材料中九水合硝酸铝的质量为 0.05 g,是赤磷质量的 0.5%,苯酚和甲醛的总质量为 0.4 g,是赤磷质量的 4%,考虑到包覆材料的损失,即包覆材料不可能完全包覆在赤磷表面,则包覆物质量分数应小于 4.5%。

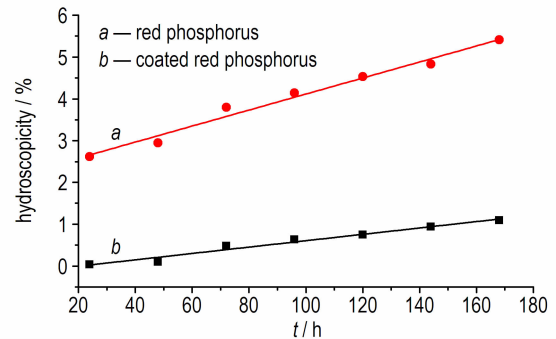


图 2 赤磷包覆前后吸湿率随时间变化曲线

Fig. 2 Curves of change in the moisture absorption rate of red phosphorus with time before and after coating

4 包覆物分析

由于本实验所使用的赤磷是 80 目筛下物,其尺寸为毫米级,达不到透射电镜所要求的微纳米级,因此所做的样品不能用透射电镜进行表征。但是为了说明包覆材料是否产生并包覆在赤磷表面,本研究以 $A_4 B_1 C_1 D_1 E_2$ 为工艺条件制得的包覆赤磷作为表征样品,采用傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱和扫描电子显微镜 (SEM) 对包覆前后的赤磷进行表征。

4.1 赤磷包覆前后样品的红外光谱分析

赤磷包覆前后的红外光谱图如图 3 所示。由图 3 可知,赤磷的红外光谱(曲线 a),其中 3427 cm^{-1} 处有一宽吸收带,这是液体水的对称和反对称伸缩振动; 1635 cm^{-1} 为液体水的变形振动吸收峰; 2372 cm^{-1} 是 P—H 键的伸缩振动; 1320 cm^{-1} 为 P=O 键的伸缩振动吸收峰; 987 cm^{-1} 为 P—OH 键的伸缩振动; 590 cm^{-1} 为 PO_4^{3-} 的不对称变形振动。由这些红外吸收峰可知赤磷中含有液体水、磷化氢以及磷酸,这是由于赤磷易吸湿,且吸湿后易氧化生成磷化氢和磷酸。包覆赤磷的红外光谱(曲线 b),其 3440 cm^{-1} 处有一宽且强的吸收带,这是由于液体水和苯环上 C—H 伸缩振动所致; 2924 cm^{-1} 为饱和 C—H 的伸缩振动; 1396 cm^{-1} 亚甲基的对称变形振动; 1612 cm^{-1} 出现苯环骨架特有的 C=C 伸缩振动; 3730 cm^{-1} 、

1012 cm^{-1} 、617 cm^{-1} 为氢氧化铝所特有的红外谱图特征。甲醛中 C—H 键的伸缩振动吸收峰在 2900 ~ 2700, C=O 的伸缩振动在 1730 左右, b 中在此范围内都没有吸收峰出现,说明包覆赤磷样品中没有甲醛。综上所述可知, b 曲线所示的这些特征峰与酚醛树脂和氢氧化铝的特征峰一致,说明赤磷表面确实有酚醛树脂和氢氧化铝生成。

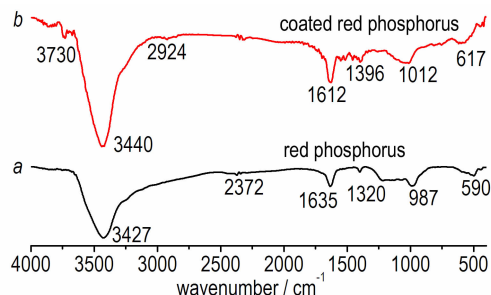
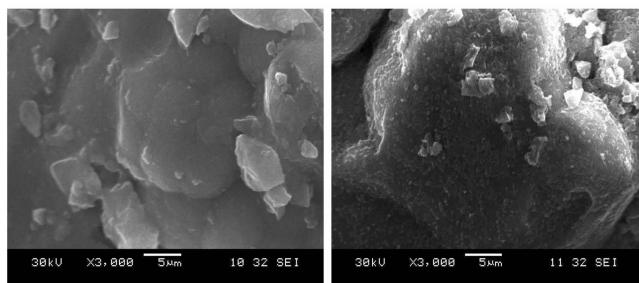


图 3 赤磷包覆前后的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of red phosphorus before and after coating

4.2 赤磷包覆前后的表现形貌

为了表征包覆材料是否包覆在赤磷表面,采用扫描电子显微镜(SEM)观察赤磷包覆前后的表现形貌,如图 4 所示。由图 4 可看见:未包覆赤磷(图 4a)表面棱角和小颗粒较多,造成赤磷比表面积较大,表面能较高,故容易吸湿^[13];而包覆赤磷(图 4b)表面比较圆润,棱角较少,故表面能降低,吸湿性下降;另外由图 4b 可知赤磷表面明显有一层包覆物且致密完整,由前面的分析可知此包覆物就是氢氧化铝和酚醛树脂。



a. before coating b. after coating

图 4 赤磷包覆前后的扫描电镜图片

Fig. 4 SEM photos of red phosphorus before and after coating

5 结论

(1) 采用氢氧化铝-酚醛树脂包覆赤磷能大幅度降低赤磷的吸湿性。由线性拟合得未包覆赤磷的吸湿率

与时间的关系为 $w=2.20+0.019t$, 相关系数 $R=0.99$; 包覆赤磷的吸湿率与时间的关系为 $w=-0.15+0.0076t$, 相关系数 $R=0.98$ 。

(2) 经正交试验工艺优化, 确定最佳包覆工艺参数为: 甲醛和苯酚的摩尔比为 3 : 1, 九水合硝酸铝的质量为 0.05 g, 甲醛和苯酚的总质量为 0.4 g, 反应温度 30 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 3 h, 由此工艺条件所得包覆赤磷的吸湿率降低了 93.24%, 包覆物质量分数小于 4.5%。

(3) 红外光谱和扫描电镜测试结果表明确实有酚醛树脂和氢氧化铝生成且包覆在赤磷表面。

参考文献:

- [1] 鞠剑峰, 徐铭, 李澄俊. 超细赤磷的安定性及发烟剂烟幕对 10.6 μm 激光的消光性能[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 76-78.
JU Jian-feng, XU Ming, LI Cheng-jun. Stability of ultra-fine red phosphorus and extinction capability of its smoke composition to 10.6 μm laser emission[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 76-78.
- [2] 王玄玉, 潘功配. 红磷烟幕对 10.6 μm 激光的消光系数测试研究[J]. 红外与激光工程, 2005, 34(6): 636-640.
WANG Xuan-yu, PAN Gong-pei. Study and test of extinction coefficient of red phosphorus smoke to 10.6 μm laser emission[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2005, 34(6): 636-640.
- [3] 于娜娜, 陈东方, 秦兵杰, 等. 红磷阻燃剂微胶囊化研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2013, 21(1): 51-54.
YU Na-na, CHEN Dong-fang, QIN Bing-jie, et al. Review on microencapsulated red phosphorus flame retardants[J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 2013, 21(1): 51-54.
- [4] DU Long-chao, QU Bao-jun, XU Zhen-jin. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite[J]. *Polym Degrad and Stability*, 2006, 91(5): 995-1001.
- [5] 李慧, 李晓燕, 陈惠娟, 等. 溶胶-凝胶法红磷微胶囊棉织物阻燃整理[J]. 印染, 2010, 36(10): 9-11.
LI Hui, LI Xiao-yan, CHEN Hui-juan, et al. Flame retardant finish of cotton fabric with red phosphorus microcapsules by sol-gel method[J]. *Dyeing & Finishing*, 2010, 36(10): 9-11.
- [6] 桑洁. 微胶囊红磷阻燃剂的制备工艺研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
SANG Jie. Study on the preparing process of microencapsulated red phosphorous flame retardant[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014.
- [7] 熊联明. 微胶囊红磷阻燃剂的制备、应用及阻燃抑烟机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004.
XIONG Lian-ming. Study on the preparation, application and flame retarding and smoke-suppressing mechanism of microencapsulated red phosphorous[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [8] 郭秋霞, 聂福德, 杨光成, 等. 溶胶凝胶法制备 RDX/RF 纳米复合含能材料[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 268-271
GUO Qiu-xia, NIE Fu-de, YANG Guang-cheng, et al. Manufacture of RDX/resorcinol-formaldehyde nanocomposite energetic

- materials by sol-gel method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 268-271.
- [9] 陈鸯飞. 高成炭率酚醛树脂的制备及其在 C/C 复合材料中的应用[D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- CHEN Yang-fei. Research on preparation of high char yield PF resin and its application in C/C composite material[D]. Changsha: Hunan University, 2013.
- [10] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 124-142.
- LI Yun-yan, HU Chuan-rong. Experiment Design and Data Processing [M]. The second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 124-142.
- [11] 孙立梅, 李明远, 彭勃, 等. 水溶性酚醛树脂的合成与结构表征[J]. 石油学报, 2008, 24(1): 63-68.
- SUN Li-mei, LI Ming-yuan, PENG Bo, et al. Synthesis and characterization of a novel water soluble phenol-formaldehyde resin [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2008, 24(1): 63-68.
- [12] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2014: 332-337.
- WENG shi-fu. Transform Infrared Spectrometer[M]. The second edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 332-337.
- [13] 颜尚慈, 罗名道. 界面化学[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 5-7.
- YAN Shang-ci, LUO ming-dao. Interfacial Chemistry [M]. The first edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 5-7.

Process Research on Coating Red Phosphorus with Aluminum Hydroxide and Phenol Formaldehyde Resin

LIU Jie, GUAN Hua, SONG Dong-ming

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The hygroscopicity is one of principal factors affecting the long storage stability of red phosphorus smoke agent. To reduce the hygroscopicity of red phosphorus, the red phosphorus was coated by aluminium hydroxide/phenol formaldehyde resin. The process of preparing the coated red phosphorus was optimized by orthogonal test. The coating layer of red phosphorus was characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Results show that the optimal process parameters for preparation of coated red phosphorus are: the molar ratio of formaldehyde and phenol 3 : 1, the mass of aluminum nitrate nonahydrate 0.05 g, the total mass of formaldehyde and phenol 0.4 g, the reaction temperature 30°C, the reaction time 3 h. The moisture absorption ratio of coated red phosphorus obtained reduces by 93.24%. The mass fraction of coating materials is below 4.5%. The moisture absorption rate of coated red phosphorus reduces remarkably as time goes on. The coating materials are well coated on the surface of red phosphorus.

Key words: red phosphorus; double coated layer; hygroscopicity; orthogonal test

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.009