

新工艺法制备微细 A(D)C 发泡剂的研究

陈立军 沈慧芳 张心亚 刘小鸿 陈焕钦

(华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了酸度、反应温度、加料方式、搅拌器的转速对 A(D)C 发泡剂粒径的影响, 最佳工艺条件为: 催化剂 $m(\text{NaBr}):m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1:1$ 的质量约为反应物质量的 1% ~ 2%, 反应体系的 pH 值 3 ~ 4, 反应温度控制在 50℃ 左右, 氯酸钠溶液(质量分数 20%)采用通管滴加的方法加入, 整个反应时间约为 25 min, 搅拌器的转速一般控制在 350 ~ 360 r/min。还发现在反应体系中加入适量的表面活性剂能够减小产品粒径, 但产品晶型会受到破坏。

关键词: A(D)C 发泡剂; 工艺; 细微颗粒

中图分类号: TQ330.3

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2004)S1 - 0158 - 03

Study on preparation of the minute particle size A(D)C blowing agent with new technique

CHEN Li-jun, SHEN Hui-fang, ZHANG Xin-ya, LIU Xiao-hong, CHEN Huan-qin

(Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of acidity, reaction temperature, feeding mode, and rotational speed of the stirrer on the particle size of A(D)C blowing agent were studied. The optimal conditions were obtained as follows: the catalyst composed with $m(\text{NaBr}):m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1:1$ equal to 1% ~ 2% ratio of the reagent's mass, reagent reacts at 50℃ under pH = 3 - 4 for 25 min with 350 ~ 360 r/min of the stirrer speed, and the NaClO_3 solution must be added from burette. It was also found that adding a certain amount of surfactant into the system can reduce the particle size of product, but make worse crystallization.

Key words: A(D)C blowing agent; process; fine particle

A(D)C 发泡剂(偶氮二甲酰胺)是应用最广泛的高效发泡剂之一, 受热分解时放出大量的氮气、适量的一氧化碳和少量的二氧化碳及氨气等其他气体, 具有发气量大、气泡均匀、对制品无污染, 所产生的气体无毒, 对模具不腐蚀, 容易控制温度, 不影响固化和成型速度等优点。A(D)C 发泡剂粒径的大小是影响其产品质量比较重要的指标。传统工艺反应为: $\text{NHCONHNHCONH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{NHCONY} = \text{NCONH} + 2\text{HCl}$, 生产出的 A(D)C 发泡剂粒径比较大, 通常在 20 ~ 35 μm 之间, 产品具有分解温度较高、分解缓慢、发气量小及发泡倍率低等缺点; 而微细 ($D_{50} \leq 10 \mu\text{m}$) 产品具有分解温程更短、容易被活化剂活化、分解迅速、发气量大及发泡倍率高等优点。现行生产微细 A(D)C 发泡剂的方法是用气流粉碎机对传统工艺生产的粗大产品进行气流粉碎, 然后筛分而得, 但是气流粉碎机价格高昂, 生产过程能耗高, 产品粒子形态破坏严重, 产品质量低, 而且会给发泡工艺造成困难, 使发泡制品的表面出现泛黄和喷霜, 影响泡沫制品的质量, 尤其是在制备微孔泡沫塑料时, 影响

更加明显。笔者在大量实验的基础上采用新工艺, 探索出直接制备微细 A(D)C 发泡剂的最佳工艺条件, 并研究最佳工艺条件下表面活性剂对 A(D)C 发泡剂晶型的影响。

1 实验

1.1 实验药品及仪器

联二脲, 氯酸钠, 工业品; 浓硫酸, 溴化钠, 五氧化二矾, 十二烷基苯磺酸钠, 十二烷基磺酸钠, 聚丙烯酸钠 100 (PA100), 聚丙烯酸钠 101 (PA101), 均为化学纯。激光粒度仪, LS-601A 型; 其他仪器略。

1.2 反应机理^[1]



首先氯酸钠与溴化钠在酸性介质中发生氧化还原反应生成溴, 然后溴与联二脲反应, 生成 A(D)C 发泡剂。

1.3 实验过程

称取 30 g 的联二脲, 加入复合型催化剂, 比例

$m(\text{NaBr}):m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1:1$, 加入蒸馏水配成 250 mL 混合液, 置于三口烧瓶中, 加入 5 mL 浓硫酸, 在搅拌的条件下, 缓慢加热至 50℃ 时, 将理论量的热氯酸钠溶液(50℃, 质量分数为 20%) 采用通管滴加的方法在 20 min 内加完, 并反应 5 min, 至混合液完全呈淡黄色结束, 混合液经过滤洗涤至 pH 值 7, 干燥即为产品。用分解温度测定仪和发气量测定仪分别测定产品的分解温度和发气量, 并用激光粒度仪测量其粒径。

2 实验结果与讨论

2.1 酸度对反应时间的影响

酸度对反应结果影响较大, 尤其是反应时间。表 1 为硫酸加入量不同的情况下所需的反应时间(其他条件不变)。

表 1 不同的硫酸加入量对反应时间的影响

硫酸加入量/ml	0	1.0	3.0	5.0	7.0
反应时间/min	基本无反应	60	40	25	反应太剧烈而无法控制

从表 1 可见, 该反应宜在酸性条件下进行, pH 值通常在 3~4 之间, 可在反应液中直接加入适量硫酸(硫酸太多则反应太剧烈而无法进行)。由于 V_2O_5 在酸性介质中以偏矾酸形式存在, 容易吸附于联二脲晶体 NH—NH 键上, 加速了反应的进行^[2]。

2.2 温度对产品产率和粒径的影响

温度对反应时间、产品的产率和产品的粒径影响较大。表 2 为温度对反应时间的影响, 图 1 和图 2 分别为温度对产品产率和产品粒径的影响。

表 2 温度对反应时间的影响

反应温度/℃	35	40	45	50	55	60
反应时间/min	60	45	35	25	20	15

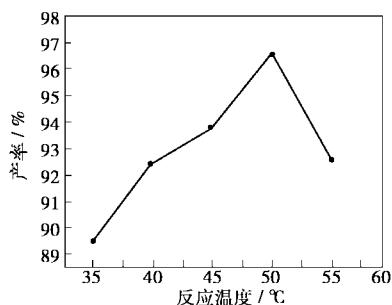


图 1 反应温度对 A(D)C 发泡剂产率的影响

由于该反应体系比较特殊, 溴和联二脲的溶解度都很小, 而且随着温度的升高而降低, 温度对该体

系的影响比较复杂, 在反应中温度需要严格控制。在其他条件不变的情况下, 温度愈低, 反应速度愈慢。当温度低于 35℃, 反应速度很慢; 当温度超过 60℃, 会出现局部氧化过头现象, 而且在反应液中有溴析出, 严重影响产品质量。当反应温度在 50℃ 时, A(D)C 发泡剂的产率最大而粒径最小。因此该反应体系温度应控制在 50℃ 左右。

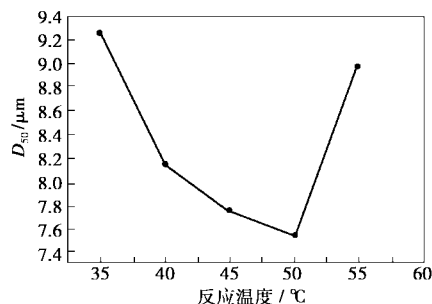


图 2 反应温度对产品粒径的影响

2.3 加料方式的影响

加料方式对反应结果影响较大, 在实验过程中选择了 2 种典型的加料方式, 结果见表 3。由于采用通管滴加的方式, 反应速度很快, 局部反应条件比较剧烈。用第二种加料方式, 反应时间明显缩短, 产率很高, 产品粒径较小。

表 3 不同加料方式对反应结果的影响

氯酸钠的加料方式	反应时间/min	产率/%	产品粒径/μm
把理论量的氯酸钠配成质量分数为 20% 的水溶液, 加入到盛有联二脲和催化剂的三口烧瓶中, 加水至 250mL, 在搅拌下反应, 反应温度控制在 50℃, pH 值为 3~4	60	78.43	12.75
在盛有联二脲和催化剂的烧瓶中, 加入适量水和硫酸, 然后加热至 50℃, 在搅拌下把 20% 热氯酸钠溶液用通管滴加的方式加入, 整个反应过程 pH 值为 3~4	25	96.54	7.52

2.4 搅拌器转速的影响

反应中反应物与生成物均不溶于水, 在氧化剂的作用下, 被氧化物联二脲的微粒不断从原结晶上脱离下来与氧化剂作用生成 A(D)C 微粒, 这些微粒又相互碰撞, 形成新的结晶。在反应过程中联二脲颗粒越变越小、越来越少, 而 A(D)C 晶粒不断增多变大, 从宏观来看实际上是一种晶型转变过程, 因此搅拌转速对反应时间和氧化效果显得非常重要。实验结果也表明搅拌速度快, 则反应时间短、颗粒粒径小。

2.5 最佳条件下表面活性剂的影响

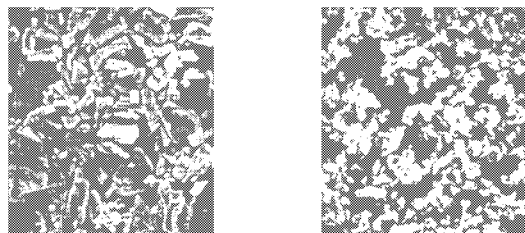
在最佳条件下,加入了 PA100、PA101、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠等表面活性剂,它们对 A(D)C 粒径的影响如表 4。在反应体系中加入表面活性剂,由于表面活性剂能够降低液体的表面张力,阻止微细颗粒的团聚,并对大颗粒有破碎作用,因此能够减小产品粒径^[3]。

表 4 表面活性剂的加入对产品粒径的影响

表面活性剂类型	最佳加入量	产品粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$
PA100	0.35 mL	6.70
PA101	0.35 mL	6.24
十二烷基苯磺酸钠	0.22 g	7.15
十二烷基磺酸钠	0.20 g	6.75

2.6 表面活性剂对产品晶型的影响

对未加入表面活性剂和加入了 PA100 所得的产品用扫描电镜(日产 H-800)放大 20 000 倍进行扫描,选择典型视野进行拍摄,得到图 3。



(a) 未加表面活性剂 (b) 加入表面活性剂

图 3 未加入和加入表面活性剂的产品晶型

可知未加入表面活性剂时,产品的晶型大部分呈有规则的长方形棒状,而加入了表面活性剂之后,产品粒径减小,其晶型呈无规则形状。同时在实验过程可以观察到,当用较高温度对加入表面活性剂后的产品进行电子轰击时,产品粒子出现裂痕和断裂现象;未加表面活性剂所得的产品在相同温度下进行电子轰击时,未见上述现象。

2.7 新工艺法的优点

新工艺法的优点是产品质量高(见表 5),产品产率高,反应速度快,环保,利于设备维护。

表 5 新工艺法与传统法生产时产品的性能对比

生产方法	发气量/ $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	产品粒径/ μm	热分解 速度
新工艺法	240 ~ 255	175 ~ 185	≤ 10 (且分布集中)	迅速
传统法	210 ~ 230	195 ~ 220	≥ 20 (且分布分散)	缓慢

新工艺法由于氯酸钠按理论量加入,不存在氧化过度的问题,A(D)C 发泡剂在反应液中溶解度也非常小,产率为 95% 左右,而传统法在 85% 左右。同时,采用复合型催化剂后反应速度加快,一般 25 min 即可完成,而用其他催化剂如 C-11 催化剂通常需要 2 ~ 3 h。

传统法每生产 1 t 产品就产生 3 t 副产品盐酸,在生产过程中,氯气容易泄漏,操作环境恶劣,造成很大污染,而且对反应釜腐蚀很强,致使反应釜更换频繁,通常每年更换一次。新工艺法其副产品主要为食盐和水,对设备的腐蚀和对环境造成污染的都小于传统方法。

3 结论

用新工艺法能够合成微细(粒径 $D_{50} \leq 10 \mu\text{m}$) A(D)C 发泡剂,产品性能明显优于传统法。其最佳工艺条件是: m (联二脲): m (氯酸钠)为理论配比,催化剂 $m(\text{NaBr}):m(\text{V}_2\text{O}_5) = 1:1$ 的质量约为反应物质量的 1% ~ 2%,反应体系的 pH 值为 3 ~ 4,反应温度控制在 50℃ 左右,氯酸钠溶液(50℃,质量分数 20%)采用通管滴加的方法加入,整个反应时间约为 25 min,搅拌器的转速一般控制在 350 ~ 360 r/min。实验还发现,在反应体系中加入适量的表面活性剂能够减小产品粒径,但产品晶型受到破坏。

参考文献

- [1] 李定. 偶氮二甲酰胺的高效制备法[P]. CN 1045775, 1990-10-03.
- [2] 聂宗武, 陈长章.[J]. 催化学报, 1992, 13(1): 24-30.
- [3] 刘程. 表面活性剂应用大全[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1992. 47-48. ■

欢迎订阅 2004 年《现代化工》月刊, 全年 12 期, 定价 120 元。全国各地邮局均可订阅, 邮发代号 82-67。读者也可直接向编辑部订阅。