

发泡剂 AC 的热分解活化机理及影响因素^{*}

吴俊涛 周 琼 甄红宇 王甲坤 吴其晔

(青岛化工学院 266042)

摘要 采用动力学和热力学相结合的方法,用自行设计的发泡剂发气量测量装置研究了重金属盐、金属氧化物、有机酸及其盐等对发泡剂 AC 热分解特性的影响;用 DSC 差示扫描量热仪测定了各体系的动态分解温度和热效应。结果表明,三盐基硫酸铅、二盐基亚磷酸铅、硬脂酸铅和柠檬酸对发泡剂 AC 都有较强的活化作用,属于加速型发泡助剂;氧化锌是发泡剂 AC 较理想的活化引发剂,当其用量为 0.1 份时,活化作用较好;而硬脂酸、硬脂酸钡和柠檬酸钠的活化作用较小,属于延缓型发泡助剂。

关键词 发泡剂,热分解,活化作用,发气量,焓值

目前,发泡剂 AC 是国内应用领域最广、产耗量最大的化学发泡剂。一方面是因为它具有发气量高、分散性好、以释放氮气为主,且不易从发泡体中逸出等优点;另一方面,作为有机发泡剂,它能够促进其发泡的活化引发剂范围变宽,通过选择不同类型活化剂及其用量可以调节其热分解特性,以适应不同制品的加工需要,这也是它能够赢得市场的重要原因。然而,发泡剂 AC 的热分解温度范围小,分解突发性强,使加工工艺条件很难控制,并且易于造成并泡。同时,由于它是强放热发泡剂,熔体在加工中因发泡剂分解产生的热量使熔体的粘度出现波动,使发泡过程的加工难以控制,因而现有的发泡制品性能不稳定,这在较厚制品及形状不规则制品的加工中表现得尤为突出,使此类发泡制品的应用受到极大限制。发泡剂 AC 的缺点限制了它在动态发泡中的进一步应用^[1]。

发泡剂 AC 存在自身难以克服的缺点,难以满足多种聚合物及同一聚合物的多种加工制品的性能要求。同时,纵观国内外市场,全新结构的发泡剂品种极为少见,而以现有品种为基础,通过对其改性、活化及复合,以开发实现最佳性能平衡的发泡剂是当今发泡剂研究领域的重要特征。为顺应化学发泡剂的发展趋势,对发泡剂 AC 进行了研究。发泡剂 AC 的活化机理较为复杂,虽然有 Nass L Z 的水解活化理论及 Sheppard C S 的路易斯酸-碱活化理论,但它

们都不能完全解释试验中的所有现象。因此,针对发泡剂 AC 活化引发剂范围较宽的特点,选择各类发泡助剂以研究其对发泡剂 AC 分解的影响,通过对发泡剂 AC 和助剂体系分解动力学和热力学的精确表征,为发泡机理的研究和发泡剂 AC 的活化、改性及复合提供有价值的

数据。由于实际加工过程是静态加热的过程(恒定加工温度和温度分布),因此,研究发泡剂 AC 在静态过程中的分解显得更为重要。本试验主要采用静态加热过程来研究发泡剂 AC 的分解动力学特性;同时,利用动态程序升温研究发泡剂 AC 的分解热力学特性,从而分析助剂等对发泡剂 AC 热分解特性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

发泡剂 AC(偶氮二甲酰胺),上海向阳化工厂产品;二盐基亚磷酸铅、三盐基硫酸铅、硬脂酸铅、硬脂酸钡、氧化锌、柠檬酸、柠檬酸钠和硬脂酸,以上均为工业级。

1.2 试验设备与仪器

发泡剂发气量测量设备,自行设计安装^[2];SR-I 型差示扫描量热仪,北京光学仪器厂产品;TG-328B 型分析天平,上海天平仪器厂产品。

1.3 试验方法

1.3.1 发泡剂 AC 动力学方面的热分解特性试验

(1)复合物的配制:发泡剂 AC+活化剂→

^{*}国家“九五”重点攻关项目。

作者简介 吴俊涛,男,23岁。现为青岛化工学院硕士研究生。

研磨→物料A。

(2)准确称量物料,在恒温下分别测试物料A的产气量,绘制发泡剂AC的产气量-时间曲线。

所用公式为:

$$V = 298 \cdot$$

$$\frac{[(P_2 + P_0)(V_2 + V_0) - (P_1 + P_0)(V_1 + V_0)]}{P_0 m \theta}$$

- 式中 V ——发泡剂AC的产气量, $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$;
 V_0 ——试样瓶的容积, mL ;
 V_1 ——测试温度下油浴中试样瓶的膨胀容积, mL ;
 V_2 ——测试温度下发泡剂分解后的总体积, mL ;
 P_0 ——标准大气压, Pa ;
 P_1 ——测试温度下油浴中试样瓶的膨胀压强, Pa ;
 P_2 ——测试温度下发泡剂分解后的膨胀压强, Pa ;
 m ——发泡剂质量, g ;
 θ ——室温, $^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.2 发泡剂AC热力学方面的热分解特性试验(DSC)

(1)试验条件:热量量程为 $83.6 \text{ mJ} \cdot \text{s}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 走纸速度为 $16 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2)计算公式: $H = KAR / (WSL)$

- 式中 H ——焓值, $\text{mJ} \cdot \text{mg}^{-1}$;
 K ——仪器常数,用矫正后得到;
 A ——差热曲线所包含的积分面积, m^2 ;
 R ——仪器设定的量程, $83.6 \text{ mJ} \cdot \text{s}^{-1}$;
 S ——走纸速度, $16 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$;
 W ——试样的质量, mg ;
 L ——纸的宽度, 250 mm 。

2 结果与讨论

2.1 重金属盐对发泡剂AC热分解特性的影响

2.1.1 三盐基硫酸铅对发泡剂AC热分解特性的影响

三盐基硫酸铅(简称三盐)既是PVC体系常用的稳定剂,也是发泡剂AC的引发剂,它对发泡剂AC热分解特性的影响如图1所示。

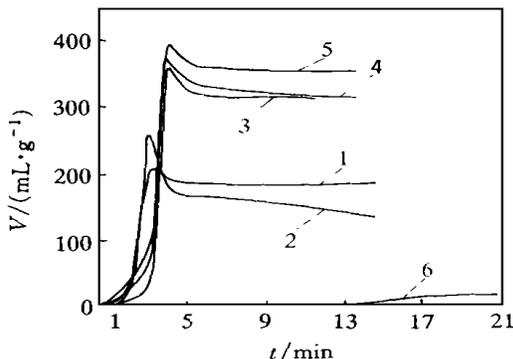
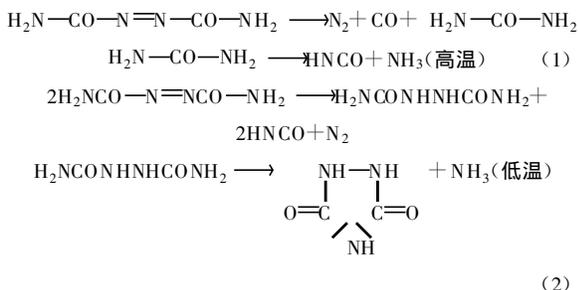


图1 三盐用量对发泡剂AC热分解特性的影响(170 °C)

1—1份; 2—2份; 3—3份; 4—4份; 5—6份; 6—0份

由图1可见,加入三盐后,开始时发泡剂AC不分解,过了诱导期后急剧分解,一瞬间产气量达到最大值,然后再下降,曲线变化特点与纯发泡剂AC的分解产气量-时间曲线相似,只是诱导期大大缩短,产气量增大。纯发泡剂AC在 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下分解得较慢(在 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不分解), 136 min 后才分解完,但加了三盐后在 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时只需 $2 \sim 3 \text{ min}$ 。当三盐用量大于2份时,发泡剂AC的产气量和诱导期基本不变。因有氨气生成,故产气量增大的原因可能是金属盐类稳定剂的存在有利于发泡剂AC按式(1)进行分解的缘故³⁾。



由DSC曲线得到与三盐不同配比的发泡剂AC的分解温度及焓值如表1所示。

表1 与三盐不同配比的发泡剂AC的分解温度及焓值

项 目	发泡剂AC/三盐用量比			
	1/0	1/1	1/3	1/6
分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	221	180	176	178
焓值/ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	763.7	1 027.4	1 310.0	1 326.3

由表1可见,加入三盐能使发泡剂AC的分解温度降低 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,且随着三盐用量的增大,发泡剂AC的热焓值增加。

由图1和表1可见,三盐对发泡剂AC有

较强的活化作用, 可以缩短发泡剂 AC 分解的诱导期, 提高发泡剂 AC 的分解速度, 降低发泡剂 AC 的热分解温度, 增大发气量。这可以用 Sheppard C S 的路易斯酸-碱活化理论来解释。当三盐用量达到一定值时, 再增大三盐的用量, 发泡剂 AC 的诱导期不变, 而且总发气量也基本保持不变。这可能是由于对发泡剂 AC 分解起活化作用的三盐浓度已经达到饱和的原因。

2.1.2 二盐基亚磷酸铅对发泡剂 AC 热分解特性的影响

二盐基亚磷酸铅(简称二盐)对发泡剂 AC 也有活化作用, 在恒温(170 °C)下它对发泡剂 AC 热分解特性的影响如图 2 所示。

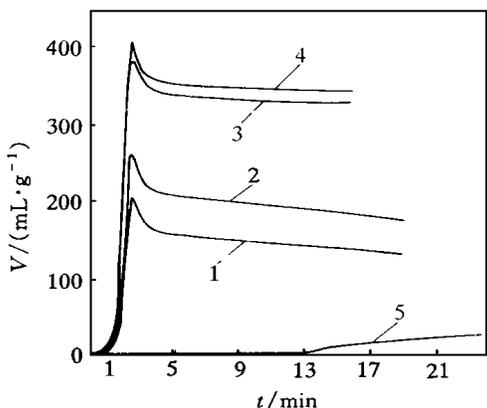


图 2 二盐用量对发泡剂 AC 热分解特性的影响 (170 °C)

1—1 份; 2—2 份; 3—3 份; 4—4 份; 5—0 份

由 DSC 曲线得到与二盐不同配比的发泡剂 AC 的分解温度及焓值如表 2 所示。

表 2 与二盐不同配比的发泡剂 AC 的分解温度及焓值

项 目	发泡剂 AC/ 二盐用量比			
	1/0	1/1	1/2	1/4
分解温度/ °C	221.0	178.5	176.0	180.0
焓值/(J·g ⁻¹)	761.6	1 168.7	1 284.1	1 494.4

由图 2 和表 2 可以看出, 与纯发泡剂 AC 和加三盐的发泡剂 AC 相比, 加二盐的发泡剂 AC 分解的诱导期更短, 发气量更大, 但二者与发泡剂 AC 热分解的发气量-时间曲线形式却相似。二盐也能降低发泡剂 AC 的分解温度, 具有活化作用。随着二盐用量的增大, 发泡剂 AC 分解的突发性越明显, 发气量越大, 焓值也越大。对比二盐与三盐对发泡剂 AC 的活化作

用可见, 二盐对发泡剂 AC 的活化作用比三盐强。

2.1.3 硬脂酸铅对发泡剂 AC 热分解特性的影响

硬脂酸铅既是 PVC 树脂的稳定剂和润滑剂, 又是硬质 PVC 发泡挤出中常用的助剂, 它对发泡剂 AC 具有较强的活化作用。硬脂酸铅对发泡剂 AC 热分解特性的影响如图 3 所示。

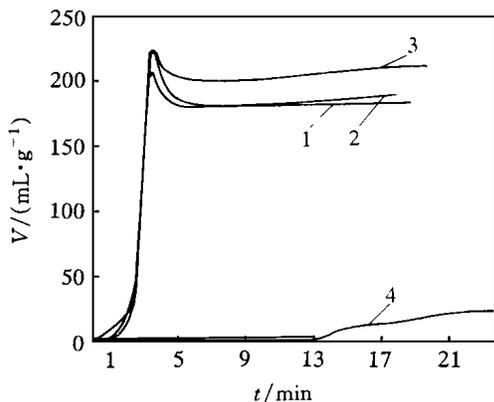


图 3 硬脂酸铅用量对发泡剂 AC 热分解特性的影响 (170 °C)

1—0.5 份; 2—1.0 份; 3—1.5 份; 4—0 份

由 DSC 曲线得到与硬脂酸铅不同配比的发泡剂 AC 的分解温度及焓值如表 3 所示。

表 3 与硬脂酸铅不同配比的发泡剂 AC 的分解温度及焓值

项 目	发泡剂 AC/ 硬脂酸铅用量比		
	1/0	1/0.5	1/1
分解温度/ °C	221.0	182.5	182.0
焓值/(J·g ⁻¹)	761.6	980.2	1 537.0

由图 3 和表 3 可以看出, 硬脂酸铅的加入使发泡剂 AC 的热分解温度降低, 诱导期缩短, 发气量增大, 具有较强的突发性。且随着硬脂酸铅用量的增大, 发泡剂 AC 的发气量增大, 焓值也增大。硬脂酸铅对发泡剂 AC 具有较强的活化作用。

2.1.4 硬脂酸钡对发泡剂 AC 热分解特性的影响

硬脂酸钡对发泡剂 AC 热分解特性的影响可以通过其它重金属盐对发泡剂 AC 热分解特性的影响来对比说明, 如图 4 所示。

由图 4 可见, 硬脂酸钡对发泡剂 AC 的活化作用很小, 这可以用路易斯酸-碱活化理论来解释: 硬脂酸钡等活化剂中的金属离子具有接

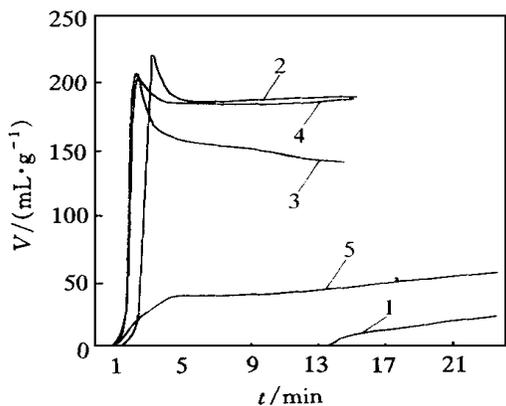


图4 硬脂酸钡对发泡剂 AC 热分解特性的影响(170 °C)
1—纯发泡剂 AC; 2—硬脂酸铅; 3—二盐;
4—三盐; 5—硬脂酸钡

受孤对电子的功能,属于路易斯酸类物质,而偶氮基上的氮原子及羧基上的羰基上带有孤对电子,并有提供孤对电子的能力,系路易斯碱性物质,路易斯酸-碱的相互作用是活化发泡剂 AC 的实质,这一点可由路易斯酸性弱的金属对发泡剂 AC 非活化现象所证实。例如,环烷酸锰对发泡剂 AC 有活化作用,而作为螯合剂的乙酰乙酸锰则是惰性的。因硬脂酸钡属于路易斯酸性弱的金属盐,故其对发泡剂 AC 的活化作用很小。由试验结果可知,无论是三盐还是二盐或硬脂酸铅对发泡剂 AC 都有较强的活化作用,属于加速型发泡助剂,都会增大发泡剂 AC 的焓值,但都不能改变发泡剂 AC 热分解时的不稳定性。对发泡剂 AC 发气量的影响:二盐 > 三盐 > 硬脂酸铅;对发泡剂 AC 活化能力的影响:二盐 > 三盐 > 硬脂酸铅。而硬脂酸钡对发泡剂 AC 的活化作用很小,属于延缓型发泡助剂。

2.2 金属氧化物对发泡剂 AC 热分解特性的影响

据文献^[4]报道,金属氧化物对发泡剂 AC 的热分解具有较强的活化作用,其中氧化锌为发泡剂 AC 的强活化引发剂。另外,发泡剂 AC 分解产生的氰酸(Cyanursaeue)易在模具、螺杆上形成积垢,而氧化锌有防止作用,因而有利于成型加工的进行和螺杆的保护。鉴于氧化锌的上述作用,本试验研究了氧化锌对发泡剂 AC 热分解特性的影响,结果如图 5 和 6 所示。从图中可以看出,氧化锌对发泡剂 AC 分解有较

强的活化作用,加入氧化锌后发泡剂 AC 热分解有 3 ~ 4 min 的诱导期,诱导期过后发泡剂 AC 迅速响应,发气量达到最大值后再下降;当氧化锌用量不同时,热分解曲线重合性非常好,说明氧化锌用量的多少对发泡剂 AC 热分解特性的影响不明显,但从图 6 可以看出,氧化锌用量为 0.1 份时,最大发气量及最终发气量都最大,说明氧化锌用量为 0.1 份时其对发泡剂 AC 的活化作用较强。

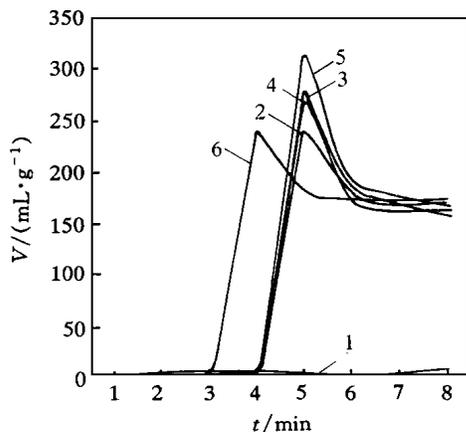


图5 氧化锌用量对发泡剂 AC 热分解特性的影响(170 °C)
1—0 份; 2—0.02 份; 3—0.04 份; 4—0.06 份;
5—0.10 份; 6—0.20 份

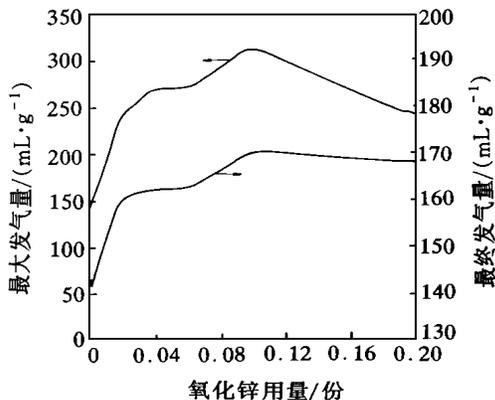
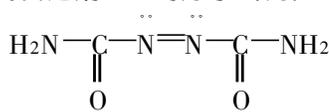


图6 氧化锌用量对发泡剂 AC 发气量的影响(170 °C)

氧化锌之所以对发泡剂 AC 有较强的活化作用,可以从其分子化学结构上来分析。锌化合物中的锌离子外围电子排布为 $4s^2 4p^2$, 具有空轨道,而发泡剂 AC 的分子式为:



其中氮和氧原子上皆有孤对电子, 根据路易斯酸碱配位原理, 二者进行络合, 发泡剂 AC 的氮原子和氧原子上的孤对电子进入 Zn^{2+} 的空轨道, $-N-C-$ 为 π 键, 由于氮原子和氧原子上的孤对电子流失, 使 $-N-C-$ 电子云浓度流向两边, 中间重叠程度减小, 导致 $-N-C-$ 键断裂, 从而使发泡剂 AC 活化解。

氧化锌之所以有防止发泡剂 AC 产物腐蚀螺杆及积垢形成的作用, 可以从 DSC 曲线中 (见图 7) 得到解释。

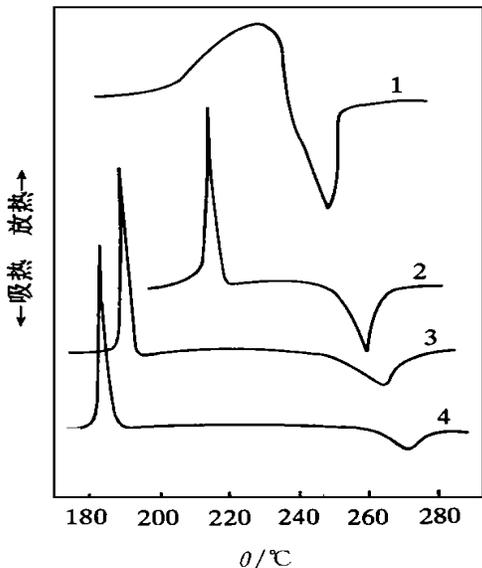


图 7 不同配比的发泡剂 AC/氧化锌的 DSC 曲线
配比: 1-1/0; 2-1/0.02; 3-1/0.04; 4-1/0.10

由纯发泡剂 AC 分解的 DSC 曲线可以看出, 纯发泡剂 AC 的热分解分为两次反应, 一次反应为放热反应, 二次反应为吸热反应, 一次反应后接着发生二次反应。然而, 随着氧化锌的加入, 一次反应提前, 二次反应则滞后, 说明氧化锌对发泡剂 AC 热分解的一次反应有强活化作用, 而对发泡剂 AC 分解的二次反应却有抑制作用, 而且随着氧化锌用量的增大, 这种活化及抑制作用都加强, 在 DSC 曲线上表现为一次反应与二次反应的距离越来越大。产生这种现象是由于氧化锌极易和发泡剂 AC 在高温分解时产生的 $H_2N-CO-NH_2$ 进行络合, 一方面使发泡剂 AC 的一次反应提前, 另一方面使发泡剂 AC 的二次分解反应滞后, 这就避免了 $H_2N-CO-NH_2$ 分解出的 NH_3 和 $HNCO$ 腐蚀螺杆和机筒。同时, 氧化锌对挤出产品无颜色

污染, 又是延长泡沫塑料使用寿命的紫外线屏蔽剂, 且来源丰富, 价格便宜, 因此成为促进发泡剂 AC 分解的较理想的活化引发剂。

2.3 有机酸对发泡剂 AC 热分解特性的影响

有机酸等酸性物质, 如柠檬酸、硬脂酸等, 对发泡剂 AC 具有一定的活化作用。因此, 本试验研究了柠檬酸和硬脂酸对发泡剂 AC 热分解特性的影响。

(1) 柠檬酸

柠檬酸是一种常用的有机酸发泡助剂, 它对发泡剂 AC 热分解特性的影响见图 8 和 9。

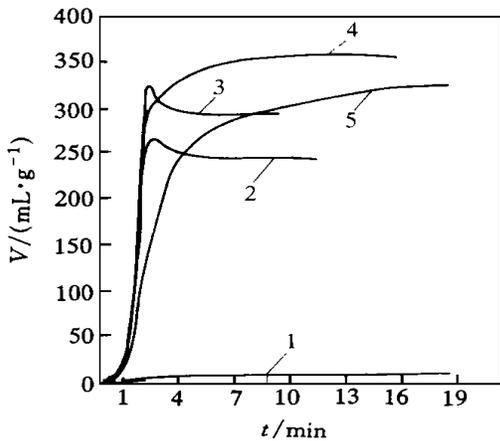


图 8 柠檬酸用量对发泡剂 AC 热分解特性的影响 (170 °C)

1-0 份; 2-0.5 份; 3-1.0 份;
4-1.5 份; 5-2.0 份

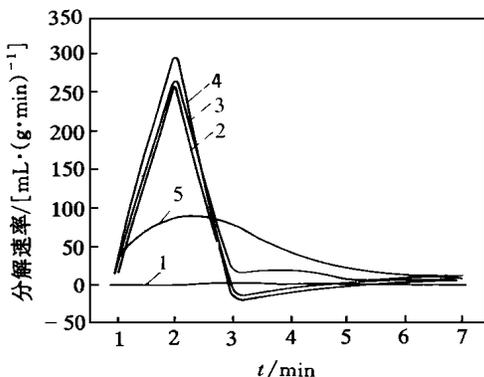


图 9 柠檬酸用量对发泡剂 AC 分解速率的影响 (170 °C)

1-0 份; 2-0.5 份; 3-1.0 份;
4-1.5 份; 5-2.0 份

从图中可以看出, 柠檬酸的加入使发泡剂 AC 的分解速度大大加快, 发气过程有很强的突发性, 但随着加入量的增大, 反应有变缓趋

势。加入 1.5 或 2.0 份柠檬酸时发气过程无回弹现象。柠檬酸的加入对发泡剂 AC 发气量的影响也较大,加入 1.5 份柠檬酸时发气量可达 $354.5 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

与柠檬酸不同配比的发泡剂 AC 的 DSC 曲线如图 10 所示。由图 10 可见,发泡剂 AC 的一次分解峰面积随柠檬酸用量的增大而减小,二次分解峰也同时减小,且越来越平缓。一次分解峰面积减小是因为:一方面,随着柠檬酸用量的增大,发泡剂 AC 的相对用量越来越小,故热分解的焓值越来越小,表现为热峰面积越来越小;另一方面,柠檬酸可以与发泡剂 AC 的碱性产物反应,使发泡剂 AC 的二次吸热反应提前,吸热与放热相互抵消,使总焓值降低,也表现为热峰面积越来越小,这同时也说明了发泡剂 AC 分解的终止温度不断降低的原因。不同用量的柠檬酸对发泡剂 AC 热分解特性的影响见表 4。

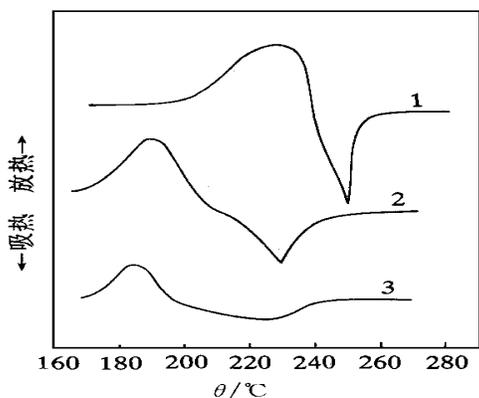


图 10 不同配比的发泡剂 AC/柠檬酸的 DSC 曲线
配比: 1—1/0; 2—1/0.5; 3—1/1

表 4 不同用量的柠檬酸对发泡剂 AC
热分解特性的影响

项 目	发泡剂 AC/柠檬酸用量比			
	1/0	1/0.5	1/1	1/1.5
分解终止温度/°C	262	239	235	229
分解温度/°C	221	195	185	174
最大发气量/($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	140	270	326.3	354.5

由表 4 可见,柠檬酸的加入使发泡剂 AC 的分解终止温度降低,降低幅度比氧化锌大,从而使发泡剂 AC 的分解温度随柠檬酸用量的增大而不断降低。随着柠檬酸用量的增大,发泡

剂 AC 的分解速度越来越快,发气量不断增大,这是因为柠檬酸活化发泡剂 AC,使其发气量增大的同时,柠檬酸本身含有结晶水,高温条件下也使发气量增大,二者的加和使发气量提高很多。与纯发泡剂 AC 的分解始-终温度 ($203 \sim 262 \text{ }^\circ\text{C}$) 和最大发气量 ($140 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$) 相比,柠檬酸的活化作用较强。

从试验结果可以看出,柠檬酸对发泡剂 AC 有较强的活化作用,但其分解产物呈银灰色(内有黑色颗粒),易造成颜色污染,因此限制了其应用,但可用于对制品颜色要求不高的发泡剂配方中。

(2)硬脂酸

硬脂酸对发泡剂 AC 热分解特性的影响如图 11 所示。由图 11 可以看出,硬脂酸对发泡剂 AC 几乎没有什么活化作用。

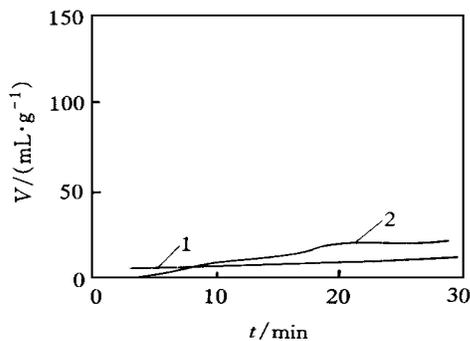


图 11 硬脂酸用量对发泡剂 AC 热分解
特性的影响 ($170 \text{ }^\circ\text{C}$)
1—0 份; 2—0.25 份

硬脂酸与柠檬酸对发泡剂 AC 热分解特性的影响差别较大,这可从二者的酸性差别及发泡剂 AC 分解产物的酸碱性得到解释。柠檬酸分子结构中含有较多的羧基,酸性较硬脂酸强,而发泡剂 AC 的分解产物中有碱性物质,酸碱反应促使发泡剂 AC 迅速分解,达到活化发泡剂 AC 的目的。而硬脂酸由于酸性较弱,对发泡剂 AC 几乎没有活化作用。

2.4 柠檬酸钠对发泡剂 AC 热分解特性的影响

柠檬酸钠是有机碱发泡助剂,且是一种较好的发泡成核剂,在配制即用型自成核发泡剂时,可作为成核剂加入。本试验考察了其发泡剂 AC 热分解特性的影响,试验结果如图 12 所示。

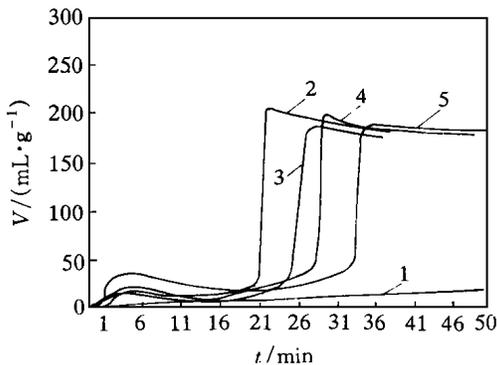


图 12 柠檬酸钠用量对发泡剂 AC 热分解特性的影响(170 °C)

1—0 份; 2—0.5 份; 3—1.0 份; 4—1.5 份; 5—2.0 份

由图 12 可见, 柠檬酸钠对发泡剂 AC 具有一定的活化作用, 但作用较弱, 在 20 min 后才出现剧烈反应, 且随着加入量的增大, 活化作用减弱。但加入量不同时, 发泡剂 AC 的最大发气量和最终发气量变化不大。在 4 min 左右分解曲线有一放气峰, 这可能与柠檬酸钠失结晶水有关。

由 DSC 曲线得到不同用量的柠檬酸钠对发泡剂 AC 热分解特性的影响如表 5 所示。

表 5 不同用量的柠檬酸钠对发泡剂 AC 热分解特性的影响

项 目	始~终温度/°C	分解温度/°C
发泡剂 AC/柠檬酸钠用量比		
1/0	203~262	221
1/0.5	198~260	216
1/1	196~258	218
1/1.5	198~260	219
1/2	194~261	217

由表 5 可见, 与纯发泡剂 AC 相比, 在柠檬酸钠的作用下, 发泡剂 AC 的热分解起始和终止温度几乎没有变化, 分解温度略有下降, 因此可以说柠檬酸钠对发泡剂 AC 的分解仅有较弱的活化作用。

由试验结果可知, 柠檬酸钠为发泡剂 AC 的延缓型发泡助剂, 对发泡剂 AC 有一定的活化作用, 结合柠檬酸钠所具有的成核作用, 在发泡剂 AC 的改性、复合中可以加入柠檬酸钠。

通过研究各种助剂对发泡剂 AC 分解动力学和热力学的影响, 可以看出不同助剂对发泡

剂 AC 热分解的活化机理不同。虽然各种助剂对发泡剂 AC 的分解都有影响, 但是, 单纯的一种发泡助剂很难克服发泡剂 AC 所存在的强放热、热分解温度范围小、分解突发性强等缺点。因此, 有必要采用多种发泡助剂对发泡剂 AC 进行改进, 或采用无机发泡剂(如碳酸氢钠), 并结合其它发泡助剂, 与发泡剂 AC 进行复合, 以配制吸放热平衡、平稳快释的复合发泡剂。

3 结论

(1)三盐、二盐及硬脂酸铅对发泡剂 AC 都有较强的活化作用, 属于加速型发泡助剂, 都会增大发泡剂 AC 的焓值, 但都不能改变发泡剂 AC 热分解时的不稳定性; 而硬脂酸钡对发泡剂 AC 的活化作用很小, 属于延缓型发泡助剂。

(2)三盐、二盐及硬脂酸铅对发泡剂 AC 发气量的影响为:二盐>三盐>硬脂酸铅; 对发泡剂 AC 活化能力的影响为:二盐>三盐>硬脂酸铅。

(3)氧化锌对发泡剂 AC 的热分解有很强的活化作用, 并且通过抑制发泡剂 AC 二次反应的进行来减少发泡剂 AC 产物对螺杆的腐蚀及积垢的形成, 是发泡剂 AC 较理想的活化引发剂。氧化锌用量为 0.1 份时, 活化作用较好。

(4)柠檬酸对发泡剂 AC 有较强的活化作用, 但其与发泡剂 AC 分解产物存在颜色污染, 限制了其应用。硬脂酸对发泡剂 AC 的活化作用较弱。

(5)柠檬酸钠对发泡剂 AC 有一定的活化作用, 是发泡剂 AC 的延缓型发泡助剂。结合柠檬酸钠所具有的成核作用, 在发泡剂 AC 的改性、复合中可以加入柠檬酸钠。

参考文献

- 1 王克智. 塑料助剂的开发及应用. 塑料科技, 1997(1): 45
- 2 周 琼, 郑 鸿. 发泡剂热分解特征的研究方法. 青岛化工学院学报, 1998(2): 124
- 3 徐世忠, 翁志学, 黄志明, 等. AC 发泡剂在 RPVC 体系中的分解动力学. 中国塑料 1995(5): 19
- 4 王平阶. 塑料橡胶加工助剂. 北京: 化学工业出版社, 1983. 437

Activation Mechanism and Effective Factors for Thermal Decomposition of Blowing Agent AC

Wu Juntao, Zhou Qiong, Zhen Hongyu, Wang Jiakun and Wu Qiye

(Qingdao Institute of Chemical Technology 266042)

Abstract The influence of heavy metal-salts, metal oxides, organic acids or their salts on the thermal decomposition behaviour of blowing agent AC was studied using a blowing rate tester based on thermodynamics; the dynamically decomposing temperatures and the heat effects of different systems were determined by DSC. The results showed that tribasic lead sulfate, dibasic lead phosphite, lead stearate and citric acid were the fast secondary blowing agents and had a stronger activating effect on blowing agent AC; zinc oxide was an ideal activating initiator for blowing agent AC and had a better activating effect when 0.1 phr of zinc oxide was used; and stearic acid, barium stearate and sodium citrate were delayed-action secondary blowing agents and had a weaker activating effect on blowing agent AC.

Keywords blowing agent, thermal decomposition, activation, blowing rate, enthalpy

国内简讯 5 则

△一个专门生产高、中档橡胶密封件,为国家航空、航天和高级轿车配套的精密密封件生产基地,日前在西北橡胶塑料研究设计院建成投产。该项目总投资 3 000 多万元,引进国外先进的工艺设备,可年产高、中档橡胶、塑料精密密封件 1 026 万件。

(摘自《中国化工报》)

△山东宁阳飞达化工有限公司与中联橡胶(集团)总公司合资的泰安飞达助剂有限公司,经消化吸收国外先进技术,开发生产出橡胶防老剂系列产品 4010NA, 4020, 8PPD, 8PPDC 和 8PPD-35, RD 及中间体 RT 培司,质量达到国外同类产品先进水平,总生产能力达 8 000 t。该公司已成为国内生产新型低毒、高效防老剂——对苯二胺系列产品的大型生产企业,将为我国轮胎工业的进一步发展和产品出口提供高品质原料。

[中联橡胶(集团)公司总公司 程永悦供稿]

△天津市市长李盛霖、主管科技和工业的梁肃副市长及市各有关部门负责同志,于 5 月 24 日在天津市橡塑机械联合有限公司董事长

兼总经理张芝泉陪同下,对该公司进行了视察,并听取了董事长兼总经理张芝泉的工作汇报。李盛霖市长等市领导同志对该公司近年来在开发高新技术系列产品,特别是子午线轮胎专用设备方面所取得的成绩予以肯定,并表示天津市政府将对该公司今后的发展给予更大的支持。

(天津市橡塑机械联合有限公司 阎学和供稿)

△江苏省常州市国泰减速机厂生产的国茂减速机是采用行星式传动原理和摆线针齿合的新颖传动机械,具有减速比小、结构紧凑、效率高、体积和质量小、噪声低、机械性能稳定、使用寿命长等特点,可广泛用于各种行业的减速装置。

△中国化工装备总公司江苏武进协昌橡塑机械厂新推出 SHJ 系列双螺杆挤出机。该机螺杆运转为同向啮合式,具有较好的自清理功能。主机筒内可实现加热冷却切换及温度自控,主机可组合成一段、二段或多段真空排气的结构,具有较强的排气能力。

(以上由常州市职工技协乡镇企业咨询服务公司汪焕心供稿)