

发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的热分解研究

石耀刚, 许治国

(中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了硫化剂 DCP、发泡剂 AC 和甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的用量及成型温度对发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的分解速率的影响。试验结果表明, 发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的分解速率随硫化剂 DCP 用量的增大而减小; 随发泡剂 AC 用量的增大先减小后增大; 随 MVQ 用量的增大而增大; 成型温度在 160~167 °C 之间随温度的升高而减小, 超过 167 °C 则随温度的升高而增大。

关键词: EPDM; 发泡剂; 分解速率

中图分类号: T Q330. 38⁺ 7; T Q333. 4 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)08-0475-03

EPDM 是以乙烯和丙烯为主要单体的共聚物, 具有多聚乙烯和多聚丙烯的主链, 饱和度高, 内聚能低, 分子链在较宽的温度范围内仍能保持柔顺性, 具有较好的力学性能和工艺性能。工业中实际应用的第三单体均为非共轭二烯烃, 常用的有亚乙基降冰片烯(ENB)、双环戊二烯(DCPD)或 1, 4-己二烯(HD)。

化学发泡剂在制造多孔橡胶制品时被广泛采用。有机发泡剂有偶氮类化合物、磺酰肼类化合物、亚硝基化合物、脲基化合物及其它类型发泡剂等。比较常用的有机发泡剂有偶氮二甲酰胺(AC)和二亚硝基五亚甲基四胺(H)。国内也曾报道过纯发泡剂 AC 分解动力学的研究^[1]及发泡剂 H 热分解的探讨^[2, 3]。发泡剂 AC 的活化机理较复杂, Nass LZ 的水解活化理论和 Sheppard C S 的路易斯酸碱活化理论都不能完全解释试验中的所有现象。本课题采用正交试验法将 EPDM 与发泡剂 AC 及各种助剂共混, 研究各种因素对发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中热分解的影响。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 工业级, 吉林化学工业公司产品;

基金项目: 中国工程物理研究院行业预先研究基金资助项目(980563)

作者简介: 石耀刚(1969-)男, 重庆永川人, 中国工程物理研究院化工材料研究所助理研究员, 在职硕士, 从事高分子材料的应用研究。

发泡剂 AC, 工业级, 上海向阳化工厂产品; 硬脂酸, 化学纯, 成都化学试剂厂产品; 甲基乙烯基硅橡胶(MVQ, 牌号 110-2)、二苯基硅二醇, 工业级, 晨光化工研究院二分厂产品; 气相法白炭黑, 工业级, 沈阳化工厂产品; 过氧化二异丙苯(硫化剂 DCP), 化学纯, 市售; EVA 28/150, 工业级, 上海化学工业公司产品。

1.2 基本配方

EPDM + MVQ 100; 发泡剂 AC 2.75 ~ 8.3; 硫化剂 DCP 0.4 ~ 1.25; 白炭黑 45; 硬脂酸 适量; 其它助剂 适量。

1.3 试验设备与仪器

XK-160 型双辊炼胶机; STG-28 型工业天平; 自制测量仪器。

1.4 试验方法

按比例将 EPDM、发泡剂 AC 及各种助剂混炼均匀, 裁成片状称其质量后, 置于一自制容器中。将容器置于一定温度的油浴中, 测定共混胶体积变化量与时间的关系。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂 DCP 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响

将 EPDM 与发泡剂 AC、硅橡胶及硫化剂 DCP 共混后, 在 160~170 °C 下测试发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的分解速率, 考察硫化剂 DCP 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响, 试验结果

如图1所示。

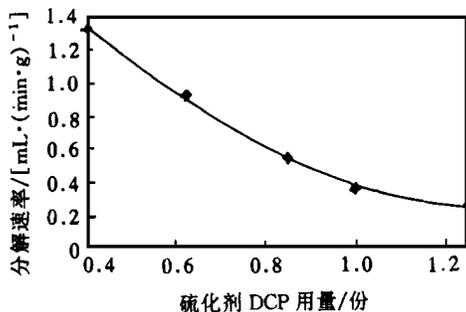


图1 硫化剂 DCP 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响

基本配方为: EPDM 83; MVQ 17; 发泡剂 AC 6

从图1可以看出,发泡剂 AC 的分解速率随着硫化剂 DCP 用量的增大而减小。这可能是由于橡胶的交联度随硫化剂 DCP 用量的增大而增大,橡胶的高交联使发泡剂 AC 难以完全分解,致使其分解速率随硫化剂 DCP 用量的增大而下降。

2.2 发泡剂 AC 用量对其分解速率的影响

当分解温度为 170 °C 左右时,考察发泡剂 AC 用量对其分解速率的影响,试验结果如图2所示。

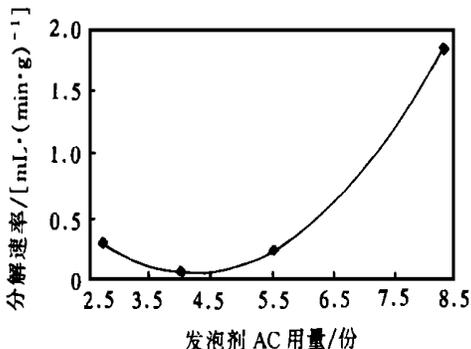


图2 发泡剂 AC 用量对其分解速率的影响

基本配方为: EPDM 83; MVQ 17; 硫化剂 DCP 0.85

从图2可以看出,发泡剂 AC 的分解速率先随其用量的增大而减小,然后又随其用量增大而增大,并在用量约为4份时出现最小值。其原因是:当发泡剂 AC 的用量不足时,其分解较完全;一定用量的发泡剂 AC 分解放出气体,完全被胶料包裹,气体分解受胶料阻滞,此时分解速率最小;过量的发泡剂 AC 分解放出气体,

突破胶料的限制,故分解速率又增大。

2.3 MVQ 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响

按相同的试验方法考察 MVQ 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响,试验结果如图3所示。

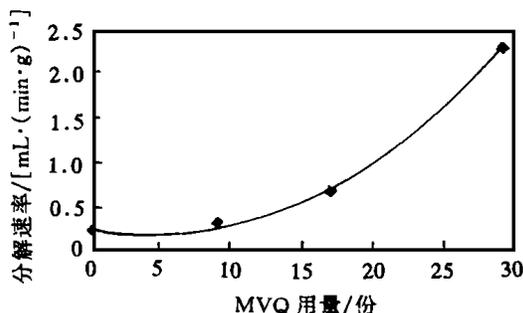


图3 MVQ 用量对发泡剂 AC 分解速率的影响

基本配方为: EPDM+MVQ 100; 发泡剂 AC 2.75; 硫化剂 DCP 0.85

由图3可以看出,发泡剂 AC 的分解速率随 MVQ 用量的增大而增大。这是因为 EPDM 本身的强度过大,韧性不足, MVQ 的加入增大了混炼胶的柔韧性,同时降低了强度,有利于发泡剂 AC 分解。

2.4 成型温度对发泡剂 AC 分解速率的影响

采用相同的试验方法考察成型温度对发泡剂 AC 分解速率的影响,试验结果如图4所示。

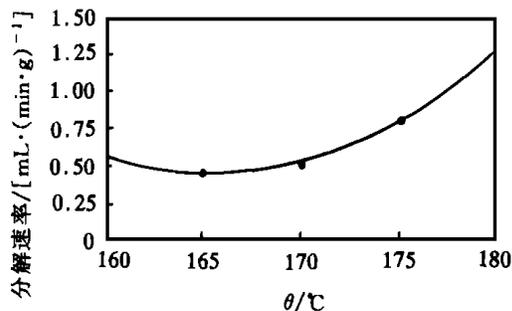


图4 成型温度对发泡剂 AC 分解速率的影响

基本配方为: EPDM 83; MVQ 17; 发泡剂 AC 2.75; 硫化剂 DCP 0.85

由图4可以看出,当成型温度为 160~167 °C 时发泡剂 AC 的分解速率随温度的升高而减小,超过 167 °C 则随温度的升高而增大。这可能是由于在温度较低时,胶料还未完全软化,发泡剂 AC 分解的气体可以从胶料的间隙中释放出来,胶料也就不会影响发泡剂 AC 的分解;当

温度升高到一定程度时,胶料已完全熔融,但其粘度仍很大,限制了发泡剂 AC 的进一步分解;随着温度的升高,胶料的粘度迅速下降,温度已成为影响发泡剂 AC 分解的主要因素。

3 结论

(1)发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的分解速率随硫化剂 DCP 用量的增大而减小。

(2)发泡剂 AC 在 EPDM 胶料中的分解率先随其用量的增大而减小,然后又随用量的增大而增大。

(3)MVQ 的加入促进了发泡剂 AC 的分解,其分解速率随 MVQ 用量的增大而增大。

(4)发泡成型温度对发泡剂 AC 的分解有明显影响,在 160~167 °C 之间发泡剂 AC 的分解速率随温度的升高而减小,超过 167 °C 则随温度的升高而增大。

参考文献:

- [1] 王德滨,陈敏伟,周达飞. AC 发泡剂分解动力学的研究——添加剂的影响[J]. 塑料工业, 1990(4): 40-44.
- [2] 彭宗林,张隐西. 橡胶介质中发泡剂分解特性测试方法的研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(5): 299-303.
- [3] 周琼,郑鸿,于涛,等. 发泡剂热分解过程中物理、化学问题的研究方法[J]. 塑料, 1998, 27(6): 12-18.

收稿日期: 2001-03-30

橡胶小辞典 10 条

炭黑尾气 off-gas carbon black production 从炭黑烟气中将炭黑分离出去后的气体。尾气除含有微量炭黑外,还有少量的可燃性气体组分。允许直接排放于大气,也可以作为二次能源再利用,如用作锅炉燃料或发电等。

炭黑过程指数 indices of carbon black 指炭黑生产过程中影响工艺、能耗、质量等因素的指数,如温度、压力、流量、原料烃质量、风油(或气)比、流速、停留时间、急冷位置。

炭黑反应炉 carbon black reactor 炉法炭黑生产中的一个核心设备。不同炉型可以生产出性能不同的炭黑品种。炭黑反应炉由单室、双室发展到带喉管的三室炉(亦称新工艺炭黑反应炉)。

炭黑原料油 feedstock for carbon black production 炭黑生产用原料油有石油系油料和煤焦油系油料两大类。原料油性能极大地影响着炭黑的质量和收率。对原料油的要求是芳烃含量要高,杂质和沥青、水分、灰分、游离碳、硫要少。

炭黑结构抑制剂 inhibitor for carbon black structure 能够抑制炭黑结构增长的添加剂。在原料油进入反应炉前加一定比例的碱金属含氧化合物,可以抑制炭黑生成反应过程中结构的生长。

炭黑冷却 cooling of carbon black 指炉

法炭黑生产过程中,急冷后的炭黑烟气在烟道进行夹套水冷和在反应器后的冷却塔内以喷淋水再行冷却的过程。

炭黑收集 collection of carbon black 将炭黑从炭黑烟气中分离出来进行再加工制成产品的过程。炉法炭黑多采用旋风分离器串联袋滤器进行收集。接触法炭黑是将火焰还原层中炭黑沉积于金属(如槽钢等)面上,而后被刮下通过螺旋输送机或气力输送而收集。热裂法炭黑一般通过旋风分离器进行收集。

炭黑精制 refinement of carbon black 在炭黑生产过程中,粉状炭黑入造粒机之前,除去炭黑中的夹杂物如铁屑、焦粒等的过程。可采用风选、磁选、筛选或微粒粉碎机等设备,将夹杂物除去或打磨成微粉,以保证产品质量。

炭黑输送 conveying of carbon black 在炭黑生产过程中,将收集下来的粉状炭黑用气力(风送)或螺旋输送机输送到造粒机进行造粒,而造粒后的炭黑再用斗式提升机送入贮仓的过程。

炭黑运输 shipment of carbon black 指炭黑由生产厂至用户间的运送。国产橡胶用炭黑多采用袋装,然后用汽车或火车运送到用户。散装运输是用铁路槽车或箱式自卸车将炭黑送至用户,适于湿法造粒炭黑运输。散装运输成本低、污染小,宜于橡胶厂机械化、自动化生产,是炭黑运输的发展方向。