橡胶介质中发泡剂分解特性测试方法的研究

彭宗林　张隐西

（上海交通大学应用化学系　200240）

摘要　建立了一种测试发泡剂在橡胶介质中分解特性的方法。采用的装置是由 XLY-Ⅱ型毛细管流变仪改装而成的，可记录恒压下等速升温或恒温时胶料的发泡曲线，测得发泡剂在橡胶介质中的起始分解温度、发气量和分解速度，具有实用和理论意义。

关键词　发泡剂，分解特性，测试方法，发泡橡胶

化学发泡剂是一类无机或有机热敏性化合物，它在一定温度下热分解产生一种或多种气体。目前常用的有机发泡剂有 AC（偶氮二甲酰胺），H（N，N′-二亚硝基五次甲基四胺），OBSH（4，4′-氧代双苯磺酰肼）；无机发泡剂有 $NaHCO_3$，NH_4HCO_3 等。发泡剂是使橡胶发泡的动力来源，了解发泡剂的分解特性，特别是在橡胶介质中的分解特性，有助于正确进行配方设计和选择发泡工艺条件。

发泡剂分解产生气体，因此可以通过测定一定体积中气体的压力变化或一定压力下气体的体积变化来反映发泡剂的分解性质。40 年代，A. Cooper 在密闭的钢瓶中测试了发泡剂在升温过程中的分解压力[1]；近年来，常用的发泡剂热分解测定装置[2]被广泛用于测试发泡剂的分解性质，它可用来测定恒压下发泡剂分解所产生的气体的体积[3,4]。另一方面，发泡剂的分解还伴随着热效应，因此可用差示扫描量热法（DSC）测定发泡剂随温度变化和化学变化所发生的热效应来研究发泡剂的分解性质[5]。这些测试方法只是测定了发泡剂处于气体或液体介质中的分解特性。

从橡胶发泡的应用角度考虑，发泡剂分散在橡胶介质中，上述的测试方法就脱离了发泡剂具体的应用环境，为此我们设计了一种新的试验装置，利用该装置可直接测定发泡剂在橡胶介质中的分解特性，诸如起始分解温度（T_d）、发气量和分解速度等特征参数。

1　试验原理及装置

分散在橡胶介质中的发泡剂于一定温度下分解后产生大量的气体使胶料发生膨胀，橡胶中气体的溶解度很小，因此除少部分气体溶解在橡胶中外，其余气体均分散在粘流的橡胶中，若能在恒压下测定含发泡剂胶料的体积随温度或时间的变化就能表征发泡剂的分解特征。测试装置如图 1 所示。

这种装置是由 XLY-Ⅱ型毛细管流变仪

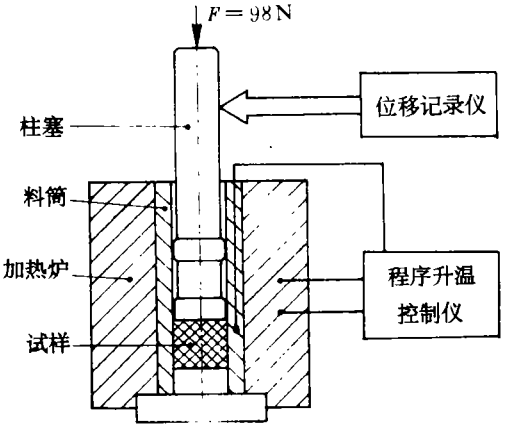

图 1　发泡剂分解测试装置简图

改装而成的。它主要由料筒、柱塞、自动高度记录仪和程序升温控制仪组成，料筒的横截面积为 $1cm^2$，柱塞上的压力为 98N。我们把这种装置所记录的发泡胶料的体积变化曲线定义为发泡曲线。

2 试样制作

把橡胶、发泡剂或其它配合剂按一定比例在开炼机上混炼均匀，薄通 5 或 6 次，停放一天后返炼出片，不能窝有气泡。在试片上裁圆柱状试样 0.8—1.5g，称量精度为 ±0.01g。

3 试验步骤与数据处理

3.1 升温试验

把称量好的胶料放入料筒内，放下柱塞压实并自动记录柱塞的高度，同时把设定温度调至升温上限(230℃)进行等速升温，升温速度为 $6℃ \cdot min^{-1}$。典型的等速升温发泡曲线如图 2 所示，试样增高率是胶料膨胀后体积与膨胀前体积比值的百分数。

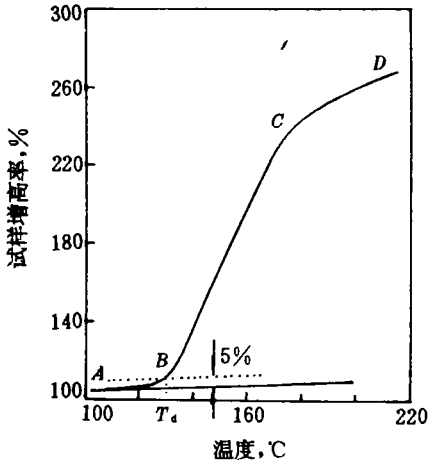

图 2 等速升温发泡曲线示意图

图 2 中 *AB* 段为胶料本身的热膨胀，*BC* 段为发泡剂分解产生的气体使胶料发生膨胀、*CD* 段是残余发泡剂的分解和气体在升温时膨胀的共同作用的结果。在这条曲线上我们以橡胶本身的热膨胀为基线，取胶料体积增大 5%时所对应的温度作为发泡剂的起始分解温度 T_d，在此温度下试样高度发生突变。这种取值方法与画两曲线的切线交点所得的数值相近，但后者有更大的随意性。

3.2 恒温试验

设置一定的温度让料筒恒温 15min 左右，然后把称量好的胶料放入料筒内，放下柱塞压实并自动记录柱塞的高度。典型的恒温发泡曲线如图 3 所示。

恒温下的发泡曲线呈 S 型，且有相当于最大发泡率的平坦线。图 3 中 *AB* 段为胶料本身的热膨胀和发泡剂分解反应的诱导期，*BC* 段为发泡剂的分解使胶料发生的体积膨胀，*CD* 段为膨胀的最大高度，说明发泡剂的分解达到了最大程度。

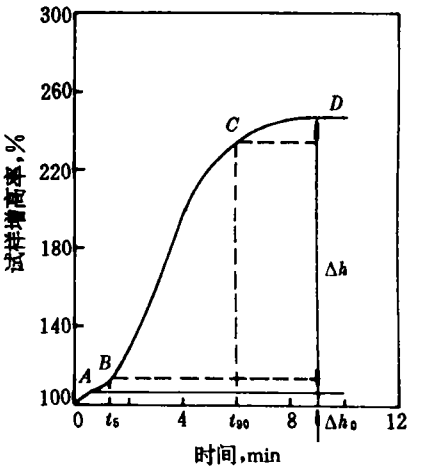

图 3 恒温发泡曲线示意图

3.2.1 发气量的计算

发气量 V_0 为单位质量发泡剂于试验温度和压力下分解产生的气体在标准状态下的体积，单位为 $mL \cdot g^{-1}$。为计算发气量，我们作了如下 3 个假设：(a)发泡剂完全分解；(b)溶解在胶料中的气体忽略不计，其余的气体以气泡的形式分散在粘流的橡胶中；(c)分散在胶料中的气体为理想气体。这样由理想气体状态方程就可计算得出发气量 V_0 的数值，

其计算公式为：

$$V_0 = \frac{1}{m} \cdot \frac{P_1 T_0}{P_0 T_1} \cdot V_1$$

式中　P_1——试样所受的压力，kPa；

T_1——恒温试验时的温度，K；

V_1——试验温度下试样膨胀前后的体积差，mL；

m——胶料中所含发泡剂的质量，g；

P_0——1 个标准大气压，101.33kPa；

T_0——绝对温度，273.15K。

3.2.2　分解速度的计算

分解速度（发泡速度）定义为单位质量的发泡剂在一定温度下，于单位时间内分解产生的气体所对应的标准状态下的体积。本试验中我们取试样增高曲线上 $t_{90}-t_5$ 时间内曲线的斜率作为分解速度，如图 3 所示。有关参数定义如下：

Δh_0——橡胶本身的热膨胀；

Δh——发泡剂的分解使试样发生的膨胀；

t_5——发泡剂分解 5%的时间，是试样增高率达到（$\Delta h_0 + \Delta h \times 5\%$）所对应的时间，min；

t_{90}——发泡剂分解 90%的时间，是试样增高率达到（$\Delta h_0 + \Delta h \times 90\%$）所对应的时间，min。

经换算得：

分解速度＝（发气量×85%）÷（$t_{90}-t_5$）

4　测试方法的检验

4.1　测试结果的重现性

图 4 为发泡剂 H 在天然橡胶中的升温分解曲线。从图中可以看出本装置在同一试验条件下试验结果的重现性较好。所测试的发泡剂 H 的分解温度在 135—138℃之间，误差不大。

由于本装置是由毛细管流变仪改装而成，气密性稍差，但对实验结果影响不大，因为橡胶本身具有一定的密封作用。不过提高气密性对准确测定发气量是有利的。

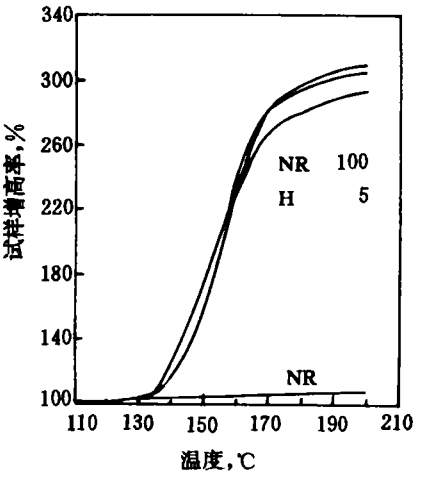

图 4　天然橡胶中发泡剂 H 的升温发泡曲线

4.2　升温速度与分解温度的关系

图 5 为不同升温速度下发泡剂 H 在天然橡胶中的分解曲线。从图 5 可以看出，升温速度越快，所测试的 T_d 值也越高。在升温速度为 3，6 和 21℃·min^{-1}下 T_d 值分别为 130，136 和 145℃。在本试验中除特别说明外升温速度均设定为 6℃·min^{-1}。

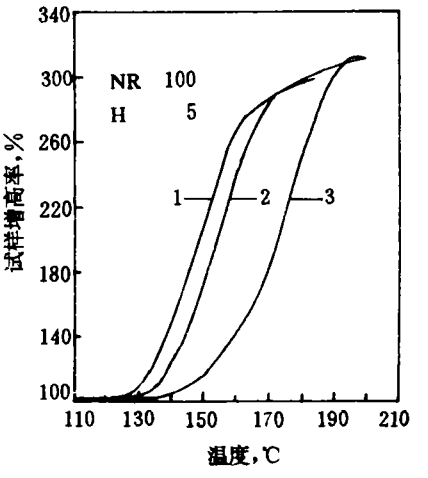

图 5　不同升温速率下发泡剂 H 的发泡曲线

1—3℃·min^{-1}；2—6℃·min^{-1}；3—21℃·min^{-1}

5 应用举例

5.1 分解温度的测定

图 6 为 3 种常用的有机发泡剂 H，AC 和 OBSH 在天然橡胶介质中的升温发泡曲线。其实验数据与它们在空气中分解温度的比较如表 1 所示。从表中可以看出发泡剂在橡胶介质中与它们在空气中的分解温度有很大的差别。

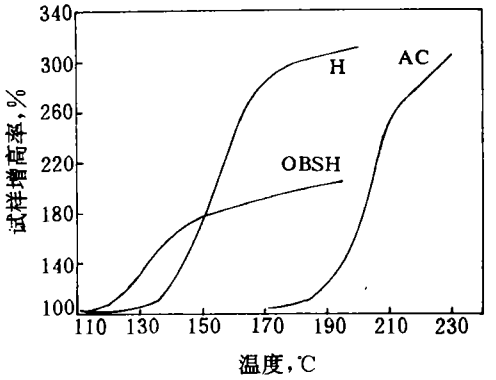

图 6 常用有机发泡剂在天然橡胶中的发泡曲线

配方特征：NR 100；发泡剂 5

表 1 发泡剂在天然橡胶及空气中的分解温度 ℃

发泡剂品种	空气中	天然橡胶中
OBSH	160	120
H	198	136
AC	200	182

5.2 发气量与分解速度的测定

图 7 为发泡剂 H 在天然橡胶中于不同温度下恒温发泡曲线，其计算结果见表 2。

5.3 实用发泡胶料的发泡曲线

这种装置可以推广到测试一个实用发泡胶料的发泡过程，直观明了。图 8 为天然橡胶实用发泡胶料中不同发泡剂用量的发泡曲线。此外在生产上还可用来监控发泡胶料的质量。

6 结语

本装置可测定发泡剂在橡胶介质中的分

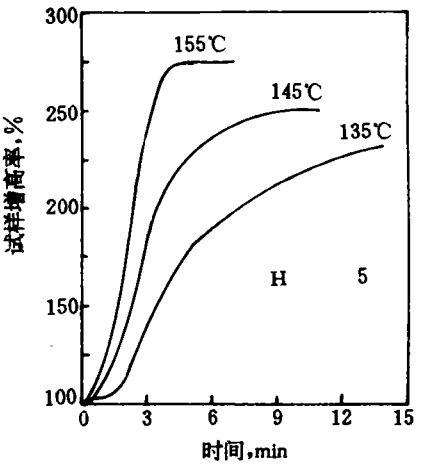

图 7 发泡剂 H 在天然橡胶中的恒温发泡曲线

表 2 发泡剂 H 在天然橡胶中的分解速度与发气量

计算结果	试验温度，℃		
	135	145	155
t_5，min	1.7	1.2	0.6
t_{90}，min	10.8	6.0	3.4
分解速度，$mL \cdot (min \cdot g)^{-1}$	18.9	39.2	80.5
发气量，$mL \cdot g^{-1}$	203	226	255

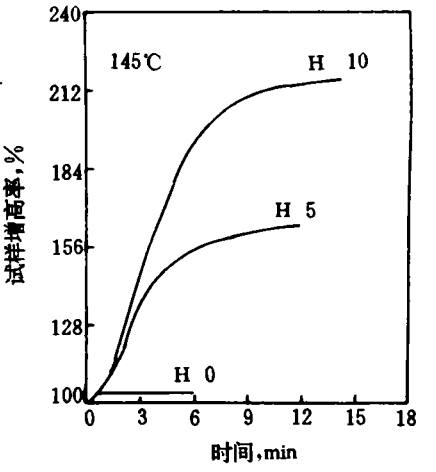

图 8 发泡剂 H 用量不同时天然橡胶实用发泡胶料的发泡曲线

解特性，如起始分解温度、发气量和分解速度等特征参数。籍此我们可以测试配合剂、温度等一系列因素对发泡剂分解的影响，系统地进行发泡剂分解的动力学研究。发泡曲线可直观地反映发泡剂的分解过程，为实现硫化与发泡的相互匹配提供强有力的测试手段。

参考文献

1　Cooper A. Sponge Rubber. Rubber Chem. Technol.，1943;16(2):425—431

2　ASTM D 1715-60T

3　王德滨等. AC 发泡剂分解动力学的研究. 塑料工业，1990;(4):40—44

4　关吉勋等. 聚氯乙烯稳定剂对偶氮二甲酰胺发泡剂热分解的影响. 塑料工业，1984;(4):35—39

5　林广梁. 发泡剂的分解性质研究. 橡胶工业，1990;37(10):584—587

6　山西省化工研究所. 橡胶塑料加工助剂. 北京：化学工业出版社，1987:443

收稿日期　1994-12-03

A Study on Testing Method for Decomposition Characteristics of Blowing Agents in Rubber Media

Peng Zonglin and Zhang Yinxi

(Department of Applied Chemistry，Shanghai Jiaotong University　200240)

Abstract　A method for testing decomposition characteristics of blowing agents in rubber media has been established. The apparatus applied is rebuilt on the basis of XLY-Ⅱ Type Capillary Rheometer. It can record blowing curves of the foaming stock which is under the condition of programmed increasing temperature or constant temperature at a constant pressure.Thus in rubber media，the decomposition temperature (T_d)，the volume of gas evolved and the rate of gas evolution of blowing agents are determined.

Keywords　blowing agent，decomposition characteristics，testing method，cellular rubber

吉化江南炼油厂召开业务洽谈会

吉化公司江南炼油厂于 1995 年 1 月 15 日在吉林市召开了业务洽谈会。

江南炼油厂是一家燃料油-润滑油-石蜡型综合炼油厂，与吉化炼油厂合并后，橡胶软化剂（芳烃油）的产量翻了一番，达到 8000t·a^{-1}。随着润滑油品级的提高，橡胶用软化剂的质量明显提高。

会上化工部北京橡胶工业研究设计院的代表介绍了与江南炼油厂合作开发芳烃油的经过，桦林橡胶厂介绍了采用芳烃油 FTY-1215 取代机油、松焦油的经验。

芳烃油 FTY-1215 是为适应引进子午线轮胎生产线的需要，在桦林橡胶厂配合下开发成功的，得到意大利皮列里（青岛第二橡胶厂）和英国登录普（重庆轮胎厂）的认可，并于 1991 年通过化工部技术鉴定。

橡胶加工行业的代表对该厂芳烃油 FTY-1215，120 和 200 号溶剂油以及石蜡产品表现出浓厚兴趣，认为产品质量好，价格合理。应用户要求，江南炼油厂又开发了低凝点芳烃油，使产品进一步系列化。

（化工部北京橡胶工业研究设计院
刘润祺供稿）