

影响发泡剂 H 热分解的因素探讨

彭宗林 张隐西

(上海交通大学应用化学系 200240)

摘要 测试了发泡剂 H 在橡胶介质中的分解特性,发现影响发泡剂分解的主要因素有橡胶介质、发泡助剂和温度。发泡剂 H 在天然橡胶和乳液聚合的橡胶中的起始分解温度(T_d)较低,而在溶液聚合的橡胶中 T_d 较高;尿素能大大降低发泡剂 H 的分解温度,季戊四醇和硬脂酸锌也使发泡剂 H 的分解温度明显降低;温度越高,发泡剂 H 的分解越快。研究了发泡剂 H 的分解动力学,求出了发泡剂 H 的分解活化能。

关键词 发泡剂, N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺, 分解动力学, 海绵橡胶

发泡剂 H(N,N'-二亚硝基五亚甲基四胺)是橡胶发泡领域中广泛应用的发泡剂,它具有发泡效率高、不变色、不污染等优点^[1]。在海绵橡胶生产中,发泡剂 H 的分解温度、分解时间和发气量是至关重要的控制因素,但目前对发泡剂 H 分解规律的研究报道甚少。实际的海绵橡胶制作都是基于经验和反复试验,而缺乏一定的理论指导。例如,发泡剂 H 在空气中的分解温度为 195—200℃,于是在配方设计中习惯性地加入发泡助剂来降低它的分解温度。本文测试了发泡剂 H 的分解温度、分解速度和发气量等特征参数,进行了发泡剂 H 热分解的动力学研究。由于是直接测定发泡剂 H 在橡胶介质中的分解特性,因而又具有实用意义。

1 实验

1.1 主要原材料

发泡剂 H,上海中利化工厂产品;氧化锌、硬脂酸、硬脂酸锌,工业级市售产品;尿素、季戊四醇,化学纯;各类橡胶牌号见结果与讨论部分。

1.2 实验方法^[2]

测定恒压下胶料(含发泡剂 H)的体积变化来反映发泡剂 H 的分解规律。

测试装置由毛细管流变仪改装而成,可

进行等速升温 and 恒温试验,等速升温速率为 $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试样是在橡胶、发泡剂和其它配合剂的混炼胶料上裁取的。实验方法详见参考文献 2。

2 结果与讨论

2.1 橡胶介质对发泡剂 H 升温热分解的影响

2.1.1 不同橡胶介质的影响

图 1 是等速升温条件下不同橡胶介质中发泡剂 H 的热分解动力学曲线(发泡曲线)。图中 Δh 为 0.8g 胶料增高的绝对值,各种橡胶的牌号为:氯丁橡胶(CR) G 型;天然橡胶(NR) 3# 烟片胶;三元乙丙橡胶(EPDM)

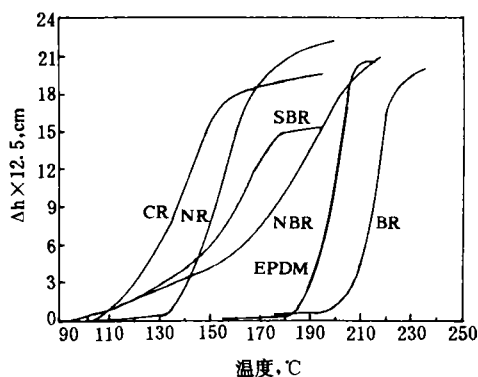


图 1 发泡剂 H 在不同橡胶介质中的升温发泡曲线

MITSUI 4045; 丁苯橡胶 (SBR)

SBR1500; 丁腈橡胶 (NBR) JSR N220S; 顺丁橡胶 (BR) 国产。配方特征为: 橡胶 100; 发泡剂 H 5。

从图 1 可以看出发泡剂 H 在不同类型的橡胶介质中分解特性有着很大差别, 首先是分解温度的不同 (如表 1 所示); 其次发气量亦有所不同, 曲线形状上也存在着差异。除 NR 外, 分解温度低的橡胶介质中发泡剂 H 的起始分解速度都较缓慢。

表 1 发泡剂 H 在各类橡胶介质中的分解温度

橡胶	分解温度
NBR	105
SBR	110
CR	110
NR	136
EPDM	185
BR	200

发泡剂在不同橡胶介质中分解特性各不相同的现象可能与橡胶中所含的非橡胶成分有关。NBR, CR 和 SBR 是由乳液聚合法生产的, 其中乳化剂、分散剂和凝聚剂含量较高, NR 中非橡胶成分如蛋白质、灰分含量高达 7% 左右, 这些成分可能对发泡剂 H 的热分解起活化作用, 使发泡剂 H 的起始分解温度降低; 而 EPDM 和 BR 是由溶液聚合法生产的, 非橡胶成分含量低, 因而对发泡剂 H 的活化作用较小, 对分解温度影响不大。

2.1.2 同类不同型号橡胶介质的影响

图 2 是发泡剂 H 在不同型号的 EPDM 中和不同型号的 NBR 中升温热分解动力学曲线。从图中可以看出, 尽管橡胶种类相同, 但型号不同时发泡剂 H 的热分解也有着相当大的差异。

2.1.3 并用橡胶介质的影响

从表 1 可以看出发泡剂 H 在 NR 和 BR 中的分解温度相差悬殊 (分别为 136 °C 和 200 °C), 将两者并用后测试发泡剂 H 在并用

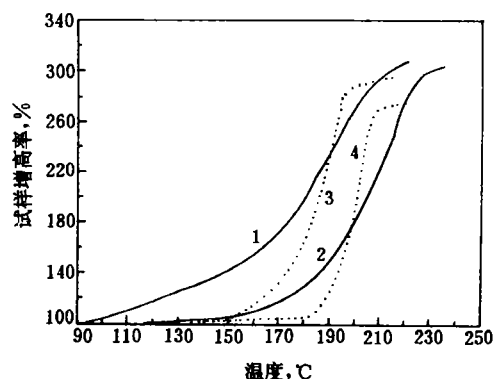


图 2 发泡剂 H 在同类橡胶介质中的升温发泡曲线

配方特征: 橡胶 100; 发泡剂 H 5

1—NBR(JSR N220S); 2—NBR(JSR230S); 3—EPDM (MITSUI 4045); 4—EPDM(JSR EP35)

橡胶介质中的分解温度, 其结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出, NR 能有效地降低发泡剂 H 的分解温度。随着 NR 比例的增大, 发泡剂 H 的起始分解温度急剧下降, 当 NR 的比例超过 40% 时, 分解温度 T_d 值已无明显减小趋势, 十分接近在 NR 中的分解温度。

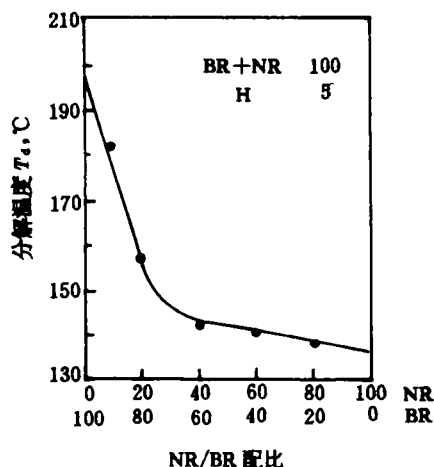


图 3 NR/BR 配比与发泡剂 H 分解温度的关系曲线

以上实验结果说明聚合物 (橡胶) 介质是影响发泡剂分解的主要因素之一。对于像 NR, SBR, NBR 和 CR 一类的橡胶介质, 发

泡剂 H 的起始分解温度已被降至这类橡胶通常的硫化温度之下,因而在配方设计中没有必要添加发泡助剂来达到降低发泡剂分解温度的目的。

2.2 配合剂对发泡剂 H 分解温度的影响

发泡助剂是与发泡剂并用、且能调节发泡剂分解温度和分解速度的物质,目前工业上常用的发泡助剂有以下几类:①尿素衍生物和氨基化合物;②有机酸;③有机酸盐或无机酸盐;④碱土金属化合物;⑤多元醇类等^[1]。为具体考证它们对发泡剂 H 的辅助作用,本实验分别选择了尿素、硬脂酸、硬脂酸锌、氧化锌和季戊四醇作为各类发泡助剂的代表。橡胶介质选择 BR,原因是在 BR 中发泡剂 H 的分解温度高达 200℃,添加发泡助剂后能更好地体现它们对发泡剂 H 分解的影响。BR 介质中配合剂用量对发泡剂 H 的分解温度的影响如图 4 所示。

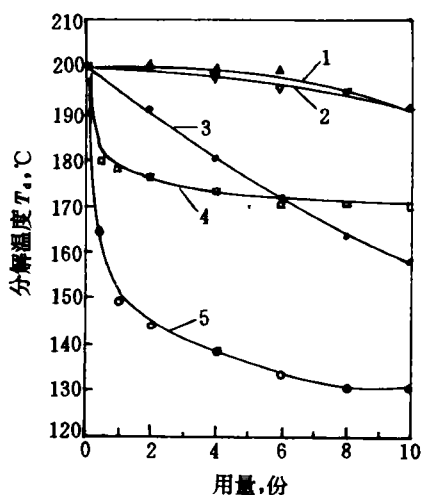


图 4 BR 介质中配合剂用量与发泡剂 H 分解温度的关系曲线

配方特征:BR 100;发泡剂 H 5;配合剂 0—10

1—氧化锌;2—硬脂酸;3—硬脂酸锌;

4—季戊四醇;5—尿素

从图 4 中可以看出,氧化锌和硬脂酸对发泡剂 H 的热分解影响不大;而硬脂酸锌却使分解温度 T_d 线性下降;少量的尿素和季戊

四醇能有效地降低 T_d 值,但它们超过一定份量后,分解温度已无明显降低趋势,相比之下尿素的辅助作用最强,它可使发泡剂 H 的分解温度降低至 130℃。

2.3 不同温度下发泡剂 H 的热分解动力学

2.3.1 在生胶介质中

图 5 为一组恒温条件下 NR/H(100/5) 的发泡曲线,从图中可以看出温度高,发泡剂 H 的起始分解时间提前,分解速度也快。有关的分解特征参数如表 2 所示。

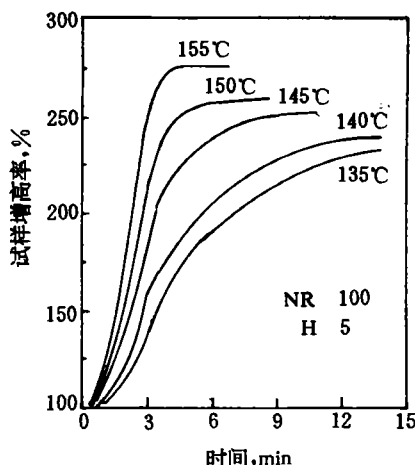


图 5 不同温度下 NR/H(100/5) 的发泡曲线

表 2 发泡剂 H 在 NR 生胶中的恒温分解特征参数

温度 C	t_5, min	t_{90}, min	分解速度 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	发气量 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
135	1.7	10.8	18.9	203
140	1.4	8.5	25.5	210
145	1.2	6.0	39.2	226
150	0.9	4.2	60.4	235
155	0.6	3.4	80.5	255

注: t_5 为发泡剂分解 5% 所用时间; t_{90} 为发泡剂分解 90% 所用时间。下同。

从表 2 中可以看出,温度越高,发泡剂 H 的发气量越大。这说明高温下发泡剂 H 的分解效率较高。

为寻找反应速度 k 与温度 T 的关系,利

用阿累尼乌斯公式得:

$$\ln k = -E_d/RT + \ln A$$

式中 k ——反应速度;
 T ——绝对温度;
 R ——气体常数;
 A ——常数;
 E_d ——活化能。

以 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图,如图 6 所示。 $\ln k$ 与 T^{-1} 有很好的线性关系,因此这种方法是求发泡剂分解活化能的一种有效手段。

经计算,图 6 中直线的斜率为 -13.33×10^3 ,于是在 NR 介质中发泡剂 H 的分解活化能为:

$$E_d = 13.33 \times 10^3 \cdot R = 110.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

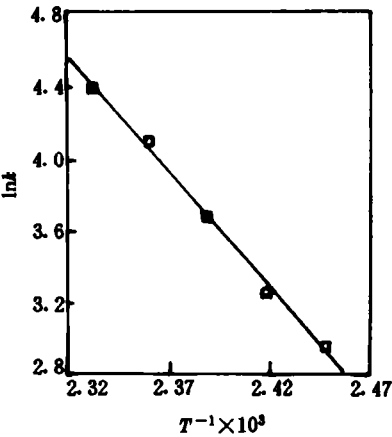


图 6 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系曲线

需要说明的是,所求得的 E_d 值只是发泡剂分解的表观活化能,因为我们忽略了发泡剂分解反应的复杂性。有了表观活化能 E_d 值,就可以计算一定温度范围内各个温度所对应的分解速度值。

2.3.2 在实用配方胶料中

NR 实用发泡剂胶料在各个温度下的发泡曲线如图 7 所示。从图中可以直观地看到温度越高,发泡剂 H 分解越快。从图中计算的特征参数如表 3 所示。

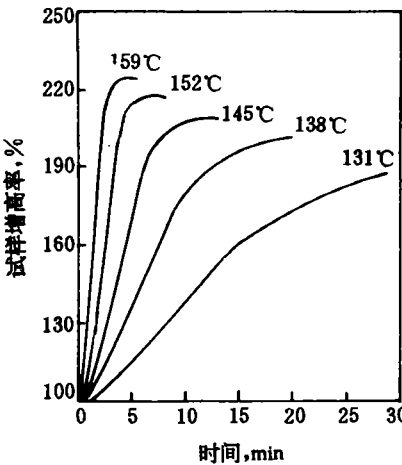


图 7 不同温度下 NR 实用发泡胶料的发泡曲线

表 3 发泡剂 H 在 NR 实用胶料中的恒温分解特征参数

温度 C	t_5, min	t_{90}, min	分解速度 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	发气量 $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
131	3.8	22.5	6.5	143
138	1.8	12.6	12.7	162
145	1.2	6.9	25.8	173
152	0.8	4.0	48.1	181
159	0.4	2.2	89.3	189

从表 3 可以看出,温度越高,发泡剂 H 的分解时间越短,发气量也越大。与表 2 比较可知,发泡剂 H 在实用胶料中的发气量较在生胶中小。对于温度 T 与分解速度 k 的关系,仍采用 $\ln k$ 对 T^{-1} 作图,如图 8 所示。

从图 8 中可以看出 $\ln k$ 与 T^{-1} 仍遵循良好的线性关系,直线的斜率为 -15.99×10^3 ,于是在 NR 实用胶料中发泡剂 H 的分解活化能为:

$$E_d = 15.99 \times 10^3 \cdot R$$
$$= 132.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从以上的热分解动力学研究中可以看出发泡剂 H 的热分解受它所处环境的影响较明显,不同的分解环境所得分解活化能也有所差异。

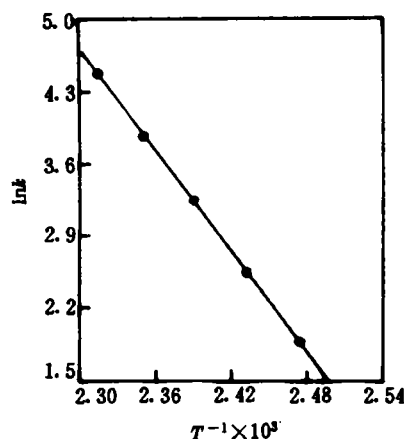


图8 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系曲线

3 结论

(1) 发泡剂 H 在各类橡胶介质中的分解特性各不相同。在 NR 及乳液聚合的橡胶如

NBR, SBR 和 CR 中分解温度已被大大降低, 而溶液聚合的橡胶如 EPDM 和 BR 则对发泡剂 H 的热分解影响不大。

(2) 发泡助剂中氧化锌和硬脂酸对发泡剂 H 的分解温度几乎没有影响; 硬脂酸锌却使发泡剂 H 的分解温度线性下降; 少量的季戊四醇和尿素就能有效地降低发泡剂 H 的分解温度。各类发泡助剂中尿素的作用最明显, 可使分解温度降至 130℃。

(3) 温度越高, 发泡剂 H 的热分解速度越快, 发气量也越大。

参考文献

- 1 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: 445
- 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. 橡胶工业, 1995; 42(5): 299—303

收稿日期 1994-12-03

Study on Factors Affecting Thermal Decomposition of Blowing Agent H

Peng Zonglin and Zhang Yinxi

(Department of Applied Chemistry, Shanghai Jiaotong University 200240)

Abstract The decomposition characteristics of blowing agent H (N, N'-dinitroso pentamethylene tetramine) in rubber medium was investigated. The results showed that the main factors affecting decomposition included the types of rubber and additive and the temperature. The decomposition temperature (T_d) of H in NR or emulsion-polymerized rubbers (as low as 110—140℃) was lower than that in solution-polymerized rubbers (in the range of 170—200℃). T_d of H could be decreased to 130℃ by the presence of urea. Pentaerythritol and zinc stearate also made T_d decrease to some extent. The higher the temperature, the faster the decomposition of blowing agent H. The decomposition kinetics of H was studied and the activation energy of decomposition was calculated.

Keywords blowing agent, N, N'-dinitroso pentamethylene tetramine, decomposition kinetics, cellular rubber