

EPDM 胶料中发泡剂 H 的分解特性研究

彭宗林, 王 君, 张祥福, 张隐西
(上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 选用 EPDM 作橡胶介质, 重点测试了发泡剂 H 在 EPDM 胶料中的分解温度、发气量及分解速度等参数。试验结果表明, 有机发泡剂(AC, H 和 OBSH)在 EPDM 胶料中的分解温度低于它们在空气中的分解温度, 而无机发泡剂(碳酸氢钠和碳酸氢铵)则刚好相反; 不同牌号的 EPDM 胶料对发泡剂 H 的热分解影响并不显著; 发泡剂 H 的热分解主要受氧化锌和硬脂酸等配合剂的影响, 分解温度降低至 134 ℃; 在较高温度下发泡剂 H 的起始分解时间提前且发气量增大。

关键词: EPDM; 发泡剂; 分解温度; 发气量
中图分类号: T Q330. 38⁺7 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)08-0456-04

化学发泡剂在橡塑发泡材料中的应用非常广泛, 包括无机发泡剂和有机发泡剂两大类。常用的无机发泡剂有碳酸氢钠和碳酸氢铵等, 用来制造开孔结构的海绵橡胶; 常用的有机发泡剂有发泡剂 AC(偶氮二甲酰胺), H(N, N'-二亚硝基五亚甲基四胺)和 OBSH(4, 4'-氧代双苯磺酰肼)等, 多用于制造闭孔结构的发泡橡胶材料^[1]。

发泡剂本身的特性参数, 如分解温度和发气量等, 表征了它的化学特性。发泡剂热分解测定装置^[2]、DSC^[3]等方法常用来测定这些参数, 测试时发泡剂处于气体或液体介质中。但当选用发泡剂进行配方设计时, 真正需要掌握的是发泡剂在混炼胶介质中的分解行为, 因为此时发泡剂处于一个含有聚合物和各类配合剂的复杂环境中, 其分解特性可能会受到各种因素的影响。本实验室开发的橡胶介质中发泡剂分解特性的测试方法^[4], 结合了发泡剂具体的应用环境, 并应用于测试橡胶介质中影响发泡剂分解的各种因素^[5], 对实用发泡胶料的配方设计具有指导作用。

本课题选用 EPDM 作橡胶介质, 重点研究了发泡剂 H 的热分解特性。通过测试不同配

方和温度条件下胶料的膨胀行为, 计算出发泡剂的分解特性参数, 从而总结出其分解规律, 为设计橡胶发泡配方提供了较为直观的定量数据。

1 实验

1.1 原材料

EPDM, 牌号为 MITSUI 4045, 日本三井化学工业株式会社产品; 发泡剂 H, 上海中利化工厂产品; 发泡剂 AC, 上海向阳化工厂产品; 发泡剂 OBSH, 苏州化工农药集团公司产品; 发泡剂 CAP(偶氮类发泡剂), 进口产品; 碳酸氢铵和碳酸氢钠, 化学纯; 其它配合剂均为橡胶工业常用原材料。

1.2 试样制备

将 EPDM、发泡剂及其它配合剂按一定比例在开炼机上混炼均匀, 反复薄通后出片。从试样上切取 0.8~1.2 g 圆柱状胶料放入上述仪器中进行测试。试验中除特别说明外, EPDM 均采用 MITSUI 4045。

1.3 测试方法

测试装置是用毛细管流变仪改装而成, 用来测试在恒压和一定温度条件下发泡胶料的体积变化^[4]。可进行等速升温 and 恒温试验, 等速升温的升温速率为 6 ℃·min⁻¹, 用于测试发泡剂的起始分解温度; 恒温试验用于测试发泡剂

作者简介: 彭宗林(1970-) 男, 安徽舒城人, 上海交通大学讲师, 硕士, 主要从事橡胶及橡塑并用发泡材料的开发与应用基础研究。

的发气量和分解速度等参数。膨胀率是指胶料膨胀后体积增大的比例,取值方法详见参考文献 4]。

2 结果与讨论

2.1 常用发泡剂的升温热分解

将各种常用发泡剂混炼到 EPDM 中并测试胶料的恒压膨胀行为,其结果如图 1 所示。随着温度的升高,胶料体积在某温度下发生急剧增大,增大到一定程度后又趋于平缓,这是发泡剂分解产生的气体所致。取试样升温热分解曲线上转折点的温度为发泡剂的起始分解温度,并与它们在空气中的分解温度^[1]进行比较,结果见表 1。可以看出,在 EPDM 胶料中各类发泡剂的分解规律也不一样,其中发泡剂 H, AC 和 OOSH 等有机发泡剂的分解温度略低于它们在空气中的分解温度,碳酸氢钠和碳酸氢铵等无机发泡剂的分解温度高于它们在空气中

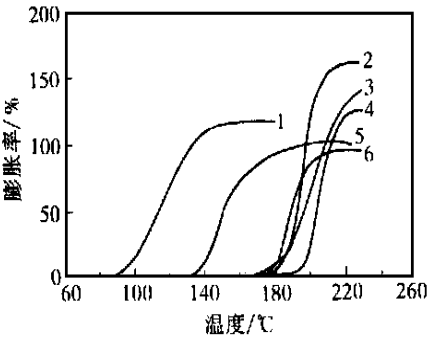


图 1 常用发泡剂在 EPDM 胶料中的升温热分解曲线
1—碳酸氢铵; 2—H; 3—CAP; 4—AC;
5—OOSH; 6—碳酸氢钠。
EPDM/发泡剂并用比为 100/5

表 1 常用发泡剂在 EPDM 胶料中的起始分解温度 ℃

发泡剂	空气中	EPDM 胶料中
H	195~200	187
AC	195~210	200
OOSH	157	140
碳酸氢钠	140	180
碳酸氢铵	60	90
CAP	—	183

的分解温度。

2.2 发泡剂 H 在 EPDM 中的等速升温热分解

发泡剂的热分解环境影响着它的分解过程,在不同的橡胶介质中发泡剂的分解温度、发气量和分解速度等参数都不同^[5]。图 2 是发泡剂 H 在不同牌号 EPDM 胶料中的等速升温热分解曲线。由图 2 可知,发泡剂 H 在 MITSUI 4045, EP 35, EP 98, Kaltan 4502 和 Kaltan 4703 中的起始分解温度分别为 187, 190, 201, 203 和 200 ℃。可以看出橡胶介质首先影响发泡剂的分解,但与后面配合剂的影响相比,不同牌号的 EPDM 胶料对发泡剂 H 的热分解影响并不显著。

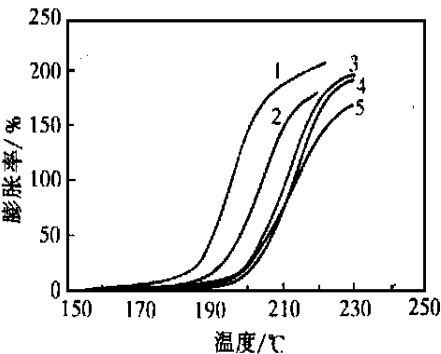


图 2 发泡剂 H 在不同牌号 EPDM 胶料中的升温热分解曲线
1—MITSUI 4045; 2—EP 35; 3—Kaltan 4703;
4—Kaltan 4502; 5—EP 98。
EPDM/发泡剂 H 并用比为 100/5

2.3 发泡剂 H 的恒温分解特性

测试恒温条件下胶料的发泡曲线如图 3 所示。由图 3 可计算出发泡剂 H 在不同温度条件下的分解特征参数值,结果见表 2。结合图表可知,温度越高,发泡剂 H 的起始分解时间提前,分解过程越快,发气量也越大。

2.4 配合剂对发泡剂 H 热分解的影响

由图 2 可知,发泡剂 H 在 EPDM 生胶介质中的分解温度为 190 ℃左右,高于通常的 EPDM 模压硫化温度。氧化锌和硬脂酸等硫化活性剂对发泡剂 H 也有活化作用,称为发泡助剂^[1]。将这些配合剂加到 EPDM 中做等速升温试验,测试发泡剂 H 的起始分解温度,结果见表 3。

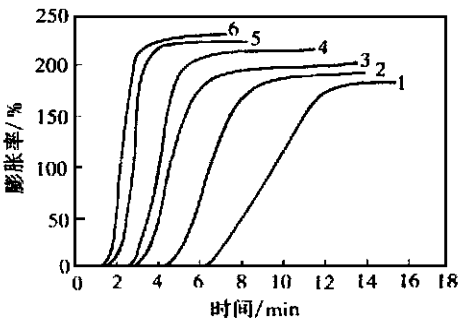


图3 发泡剂H在EPDM胶料中的恒温分解曲线
1—180℃; 2—185℃; 3—190℃; 4—195℃;
5—200℃; 6—205℃。
EPDM/发泡剂H并用比为100/5

表2 不同温度时发泡剂H在EPDM
胶料中的分解特征参数

项 目	温度/℃					
	180	185	190	195	200	205
t_5/min	6.5	4.7	3.3	2.7	2.1	1.8
t_{90}/min	11.9	8.0	5.8	4.4	3.8	3.1
发气量/ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	250	253	256	276	283	287
分解速度	39.3	65.0	87.2	137.9	141.7	187.5

注: t_5 为发泡剂H分解了5%的时间; t_{90} 为发泡剂H分解了90%的时间; 发气量为标准状态下的气体体积; 分解速度单位为 $\text{mL}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

表3 发泡剂H与配合剂配合后的分解温度

项 目	配合剂			分解温度/ ℃
	氧化锌	硬脂酸	硬脂酸锌	
用量/份	0	0	0	187
	5	0	0	165
	0	5	0	149
	5	5	0	134
	0	0	5	164
EPDM 实用发 泡胶料	—	—	—	128

注: EPDM/发泡剂H并用比为100/5。

由表3可知,氧化锌、硬脂酸和硬脂酸锌均可作发泡剂H的发泡助剂,它们能有效地降低发泡剂H的分解温度。相比之下,硬脂酸的活化效果更为显著。氧化锌与硬脂酸并用后具有协同效应,使发泡剂H的分解温度降至134℃。在完整的发泡胶料配方中,发泡剂H的分解温度稍低于氧化锌与硬脂酸并用(并用比为5/5)时的分解温度,由此可见氧化锌和硬脂酸并用显著活化了发泡剂H的分解。因此在设

计EPDM的发泡配方时没有必要为发泡剂H添加其它类型的活性助剂来降低其分解温度,除非是为了改善气味而添加尿素等发泡助剂。

为进一步探讨硬脂酸的活化作用,试验了其用量对发泡剂H分解温度的影响,如图4所示。可以看出,随着硬脂酸用量的增大,发泡剂H的分解温度下降,当其用量达到3份时已具有显著的活化效果。

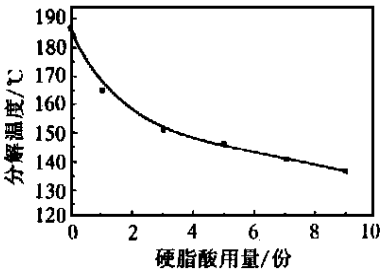


图4 硬脂酸用量对发泡剂H分解温度的影响
注同表3

3 结论

(1)有机发泡剂在EPDM胶料中的分解温度稍低于它们在空气中的分解温度,而无机发泡剂则相反。

(2)发泡剂H在不同牌号的EPDM胶料中的分解温度也有所不同,但差异并不显著。

(3)温度越高,发泡剂H的分解速度越快,起始分解时间提前,发气量增大。

(4)发泡剂H在EPDM胶料中的热分解主要受氧化锌和硬脂酸等发泡助剂的影响,起始分解温度大大降低。

参考文献:

[1] 山西省化工研究所. 橡胶塑料加工助剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 437-457.
[2] 王德滨. AC发泡剂分解动力学研究——添加剂的影响[J]. 塑料工业, 1984, 12(4): 40-44.
[3] 林广梁. 发泡剂的分解性质研究[J]. 橡胶工业, 1990, 37(10): 584-587.
[4] 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.
[5] 彭宗林, 张隐西. 影响发泡剂H热分解的因素探讨[J]. 橡胶工业, 1995, 42(6): 358-362.

Decomposition characteristics of blowing agent H in EPDM compound

PENG Zong-lin, WANG Jun, ZHANG Xiang-fu, ZHANG Yin-xi

(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The decomposition temperature (T_d), gas evolution and decomposition rate of blowing agents, especial blowing agent H(dinitroso-pentamethylene-tetramine) in EPDM compounds were investigated. The results showed that in contrast with those of the inorganic blowing agents(sodium bicarbonate and ammonium bicarbonate), the decomposition temperatures of organic blowing agents(AC, H and OBSH) in EPDM compound were lower than those in atmosphere; different brands of EPDM didn't show remarkable effect on the thermal decomposition of blowing agent H; the decomposition temperature of blowing agent H decreased to 134 °C in the presence of zinc oxide and stearic acid; and the decomposition of blowing agent H started earlier and the gas evolution increased at elevated temperature.

Keywords: EPDM; blowing agent; decomposition temperature; gas evolution

国家监督抽查表明汽车
V 带生产存在六大问题

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

日前, 国家质量技术监督局在对汽车 V 带产品抽查中, 发现其生产中存在着 6 个方面的问题。

(1)质量问题严重。此次抽查, 仅疲劳寿命一项不合格的样品就占不合格样品总数的 87.5%。特别是包边式汽车 V 带质量问题相当严重, 共抽查 15 个样品, 而疲劳寿命合格率仅为 20%, 应引起高度重视。

(2)产品标准宣传、执行不力。虽然产品的国家标准已发布多年, 但执行情况却不理想。此产品标准是强制性国家标准, 必须加大宣传力度, 督促企业按国家标准组织生产。在抽查中, 汽车 V 带产品尺寸不规范, 问题较多。该项不合格的样品有 4 个。

(3)检测手段存在问题。此次抽查合格率较低的原因之一是企业缺乏执行现行国家标准的检测手段和设备。在 30 家被抽查的企业中, 只有 6 家企业有专用汽车 V 带测长、测高仪; 有 16 家企业在生产线上有测长打磨机; 12 家有疲劳寿命试验机, 其中可正常运行的只有 8

台。由此可见, 缺乏有效的检测设备, 极大地阻碍了我国汽车 V 带的技术进步。

(4)地方保护导致质量隐患。此次抽查发现, 一些地区质检部门对市场上的产品及生产企业监督抽查不力, 造成不合格产品进入市场, 因此, 必须加大监督抽查的力度, 规范市场秩序。

(5)市场鱼目混珠, 质量参差不齐。由于汽车 V 带工艺简单、投资少、见效快, 因此国内生产企业众多, 品牌名称各异, 价格相差很大, 质量参差不齐。一些企业或不法经销商受经济利益的驱动, 将生产的低档、劣质汽车 V 带产品经过精美包装, 高价出售。还有一些生产企业假冒知名厂家的产品在市场上销售, 严重扰乱了汽车 V 带市场, 损害了广大消费者的利益。

(6)产品标识混乱。在此次抽查中发现, 只有 3 家企业的产品标识符合现行的 GB 12732—1996 标准要求, 而绝大多数生产企业在产品标注的规格、型号上不规范, 不标注产品等级。为保护消费者的权益, 应加大产品标识的检查力度, 督促生产企业将标识规范化, 符合标准要求。

(摘自《中国化工报》, 2000-05-01)