

改性碳纳米管在矿用阻燃输送带覆盖胶中的应用

刘吉超¹, 钟 光², 邓 涛^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 山东大展纳米材料有限公司, 山东 滨州 256200)

摘要: 试验研究改性碳纳米管在矿用阻燃输送带覆盖胶胶料中的应用, 并与炭黑进行对比。结果表明: 随着改性碳纳米管用量的增大, 胶料的 t_{10} 和 t_{90} 基本不变; 硫化胶的邵尔 A 型硬度和定伸应力呈增大趋势, 拉伸伸长率变化不大, 耐磨性能、导静电性能、导热性能和阻燃性能总体提高; 碳纳米管用量达到 3 份时, 相对于 8 份炭黑 N220, 矿用阻燃输送带 ST3500 工程正硫化时间缩短 2 min, 生产效率提高, 生产成本降低。

关键词: 改性碳纳米管; 阻燃输送带; 覆盖胶; 耐磨性能; 阻燃性能

中图分类号: TQ330.38⁺3; TQ336.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)10-0601-04

矿用阻燃输送带广泛应用于煤矿井下及露天防静电等场合, 要求产品既要有良好的物理性能和耐磨性能, 又要保证一定的安全性能, 包括阻燃性能、导静电性能等。对覆盖胶的性能要求是符合 MT 668—2008《煤矿用钢丝绳芯阻燃输送带》标准。

碳纳米管具有一些特殊的电学性质, 这是由于碳纳米管上碳原子的 p 电子形成大范围的离域 π 键, 共轭效应显著^[1]。碳纳米管的导电性能良好, 其导电性能取决于管径和管壁的螺旋角。当碳纳米管的管径大于 6 nm 时, 导电性能下降; 当碳纳米管的管径小于 6 nm 时, 碳纳米管可以被看成一维量子导线。碳纳米管还具有补强特性, 可以保证覆盖胶具有良好的物理性能。应用少量的改性碳纳米管在保证胶料导电性能达到标准的同时, 还可大幅减小导电炭黑的用量, 使胶料的无焰燃烧时间明显缩短, 并能提高带体胶料的耐磨性能。本工作主要研究改性碳纳米管在矿用阻燃输送带覆盖胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

氯丁橡胶(CR), 牌号 M40, 日本电气化学公司产品; 牌号 230 型, 重庆长寿化工有限公司产

品。白炭黑, 德国赢创工业集团产品。聚乙烯蜡, 山东齐鲁石化工程有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方: CR M40 50, CR230 50, 白炭黑 17, 氧化锌 5, 氧化镁 10, 聚乙烯蜡 3, 氢氧化铝 10, 阻燃剂 30, 磷酸酯 10, 硫化体系 3.3。

试验采用 8 个配方, 其中 1[#] 配方中加入 8 份炭黑 N220; 2[#]—8[#] 配方中分别加入 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 和 3 份改性碳纳米管。

1.3 主要设备和仪器

X(S)160A 型两辊开炼机, 青岛化工机械厂产品; XSM-05/10~200 型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; GT-M2000-A 型密闭模无转子硫化仪、AI-7000M 型电子拉力试验机和 GT-7017 型老化箱, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; LCM-3C2-G03-LM 型平板硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; LX-A 型橡胶硬度计, 上海六中量仪厂产品; PC68 型高阻计, 上海精科天美仪器有限公司产品; DTC-25 型导热仪, 美国 TA 公司产品。

1.4 试样制备

开炼机辊距调至 1 mm, 将 CR 在开炼机上混炼, 薄通 5 次; 将混炼好的 CR、防老剂、补强剂、软化剂等加入密炼机中制成混炼胶; 排料后分别在开炼机上加入不同用量的改性碳纳米管和硫化剂, 薄通 5 次, 打三角包 5 次; 再将辊距调至 2

作者简介: 刘吉超(1990—), 男, 山东青岛人, 青岛科技大学在读硕士研究生, 主要从事橡胶共混与改性及材料加工方面的研究。

* 通信联系人

mm,下片,停放 16h。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为 150℃× t_{90} 。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家或行业标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

改性碳纳米管用量对胶料硫化特性的影响如

表 1 所示。

从表 1 可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,胶料的 M_H-M_L 呈增大趋势,说明硫化胶的交联密度增大; t_{10} 和 t_{90} 基本保持不变,说明碳纳米管用量对焦烧性能和硫化速度影响不大。

2.2 物理性能

改性碳纳米管用量对硫化胶物理性能的影响如表 2 所示。

从表 2 可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度呈增大趋势,当改

表 1 改性碳纳米管用量对胶料硫化特性的影响(150℃)

项 目	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
$M_L/(dN\cdot m)$	0.029	0.034	0.032	0.048	0.039	0.043	0.046	0.052
$M_H/(dN\cdot m)$	0.796	0.706	0.071	0.766	0.745	0.744	0.764	0.823
$M_H-M_L/(dN\cdot m)$	0.767	0.672	0.639	0.718	0.706	0.701	0.718	0.771
t_{10}/min	7.38	7.85	7.83	7.75	7.85	7.92	7.75	7.52
t_{90}/min	57.08	53.92	54.00	54.05	55.85	53.05	55.32	53.85

表 2 改性碳纳米管用量对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号							
	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
邵尔 A 型硬度/度	55	51	48	53	53	55	56	58
100%定伸应力/MPa	1.36	1.23	1.23	1.44	1.46	1.45	1.48	1.64
200%定伸应力/MPa	2.20	1.94	1.89	2.25	2.37	2.34	2.40	2.66
300%定伸应力/MPa	3.34	2.86	2.72	3.21	3.45	3.37	3.33	3.79
拉伸强度/MPa	18.38	17.01	18.80	19.05	17.09	18.80	18.13	17.47
拉断伸长率/%	785	795	850	860	775	825	850	800
100℃×168h 老化后								
邵尔 A 型硬度/度	62	56	53	58	59	65	63	64
100%定伸应力/MPa	2.01	1.63	1.66	1.80	1.99	2.06	2.17	2.19
200%定伸应力/MPa	3.37	2.60	2.63	2.97	3.27	3.33	3.48	3.59
300%定伸应力/MPa	5.03	3.79	3.73	4.17	4.57	4.53	4.74	5.00
拉伸强度/MPa	16.71	14.91	16.23	16.24	16.80	16.35	17.78	15.71
拉断伸长率/%	650	680	710	675	690	725	740	710

性碳纳米管用量为 2~3 份时,硫化胶的邵尔 A 型硬度与填充 8 份炭黑 N220(1# 配方)的胶料接近,且老化后硬度比老化前有所增大;老化前后定伸应力呈增大趋势,这是由于通过改性,碳纳米管的加入产生了一定的交联作用,提高了硫化胶的交联密度,从而使胶料的硫化程度增大,定伸应力提高,老化后定伸应力均大于老化前,这也是由于老化过程中交联密度进一步增大所致;拉伸强度基本保持不变或略有下降,这与混炼的均匀性有一定关系;经热空气老化后,拉伸强度变化率均在

±25%之间,满足标准要求;拉断伸长率变化不大,老化过程增大了硫化胶的交联密度,使老化后拉断伸长率小于老化前,但其变化率均在±25%范围内,能够满足覆盖胶的性能要求。

2.3 耐磨性能

耐磨性能好是输送带产品使用性能好的基本标志,因此对覆盖胶有磨耗指标要求,即 DIN 磨耗量应小于 200 mm³。

1#—8# 配方胶料的 DIN 磨耗量分别为 184.13,212.24,207.57,203.02,205.2,197.62,

194.32 和 183.28 mm³。可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的 DIN 磨耗量呈减小趋势,耐磨性能提高;当改性碳纳米管用量在 3 份左右时,DIN 磨耗量接近填充 8 份炭黑 N220 的胶料。

2.4 导静电性能

矿用阻燃输送带在使用过程中要求带体有较好的导静电性能,以避免产生静电而造成火灾。

1[#]—8[#] 配方胶料的体积电阻率分别为 36.5,182,42.6,37.5,26.9,28.9,6.41 和 0.08 GΩ·cm。可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的体积电阻率呈减小趋势;当改性碳纳米管用量为 3 份时,硫化胶的体积电阻率降至

0.08 GΩ·cm,低于填充 8 份炭黑 N220 的胶料。

1[#]—8[#] 配方胶料的表面电阻分别为 4.02,4 390,3 320,3 590,2 780,2 690,6.22 和 0.3 GΩ。可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的表面电阻总体减小,说明导静电性能提高;当改性碳纳米管用量为 3 份时,硫化胶的表面电阻达到 0.3 GΩ,低于填充 8 份炭黑 N220 的硫化胶。应用 3 份改性碳纳米管,完全可以满足 MT 668—2008 的要求。

2.5 导热性能

改性碳纳米管用量对硫化胶导热性能的影响如表 3 所示。

从表3可以看出:随着改性碳纳米管用量的

表 3 改性碳纳米管用量对硫化胶导热性能的影响

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
热扩散率/(mm ² ·s ⁻¹)								
60 ℃	0.096	0.095	0.097	0.099	0.102	0.105	0.111	0.116
120 ℃	0.092	0.091	0.092	0.093	0.095	0.097	0.098	0.102
热导率/[W·(m·K) ⁻¹]								
60 ℃	0.295	0.294	0.312	0.287	0.328	0.311	0.313	0.356
120 ℃	0.124	0.126	0.123	0.121	0.119	0.140	0.127	0.138

增大,硫化胶的热扩散率和热导率均呈增大趋势;当改性碳纳米管用量超过 0.5 份后,胶料的热扩散率大于填充 8 份炭黑 N220 的胶料,说明改性碳纳米管的加入可明显提高胶料的传热速度;同时,60 ℃下的热扩散率大于 120 ℃下的热扩散率,说明胶料在低温下的传热速率大于高温下的传热速率。

2.6 阻燃性能

矿用阻燃输送带覆盖胶的另一项主要性能指标是阻燃性能,通常选用酒精喷灯燃烧试验来考察其阻燃能力。燃烧试验结果包括有焰燃烧时间和无焰燃烧时间,MT 668—2008 规定了胶料有焰燃烧时间和无焰燃烧时间的最大值和平均值,以判断胶料的阻燃性能。本次试验胶料的有焰燃烧时间均为零,主要考察无焰燃烧时间。

1[#]—8[#] 配方胶料的酒精喷灯燃烧时间最大值分别为 30.44,7.66,10.53,5.43,3.44,10.12,8.79 和 4.78 s;平均值分别为 28.48,6.00,5.63,4.43,2.96,6.46,4.97 和 3.99 s。可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的无焰燃烧

时间最大值一般在 10 s 左右,大大短于填充 8 份炭黑 N220 的胶料;无焰燃烧时间平均值一般在 3~5 s 内,也大大短于填充 8 份炭黑 N220 的胶料。

2.7 工程正硫化时间

通过对输送带覆盖胶热导率和热扩散率的测定,进一步考察计算输送带产品的工程正硫化时间。由于胶料的热扩散率和热导率均有所增大,运用热传导规律、傅里叶变换规律、传热能量守恒定律计算出带体硫化过程热传导规律,再应用阿累尼乌斯方程式较准确地计算出带体硫化的等效工程硫化时间(输送带硫化模拟计算系统),应用改性碳纳米管用量对应的热扩散率和热导率计算得到工程正硫化时间。

1[#]—8[#] 配方胶料的矿用阻燃钢丝绳芯输送带工程正硫化时间分别为 49.35,50.18,49.14,49.54,48.2,49.14,48.04 和 47.37 min。可以看出:随着改性碳纳米管用量的增大,以 ST3500 矿用阻燃输送带为例,工程正硫化时间总体缩短;当改性碳纳米管用量为 3 份时,工程正硫化时间比

填充炭黑 N220 的胶料缩短约 2 min,提高了硫化效率,降低了生产成本。

3 结论

(1)随着改性碳纳米管用量的增大,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 基本不变,硫化程度略有提高。

(2)随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度和定伸应力呈增大趋势,拉伸强度基本不变或略有下降,拉断伸长率变化不大,老化前后拉伸强度和拉断伸长率的变化率均在 $\pm 25\%$ 之间,能够满足覆盖胶的性能要求。

(3)随着改性碳纳米管用量的增大,硫化胶的

耐磨性能、导静电性能、导热性能和阻燃性能总体提高。

(4)覆盖胶中应用 3 份碳纳米管的矿用阻燃输送带 ST3500 的工程正硫化时间比填充炭黑 N220 的胶料缩短约 2 min,在保证产品质量的前提下,既提高了生产效率,又降低了生产成本。

参考文献:

[1] 麦亚潘. 碳纳米管——科学与应用[M]. 刘忠范,译. 1 版. 北京:科学出版社,2007.

收稿日期:2015-04-10

Application of Modified Carbon Nanotube in Cover Compound of Flame Retardant Conveyor Belt for Mining Applications

LIU Ji-chao¹, ZHONG Guang², DENG Tao¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Shandong Dazhan Nanomaterial Co., Ltd, Binzhou 256200, China)

Abstract: The application of modified carbon nanotube in the cover compound of flame retardant conveyor belt for mining applications was experimentally investigated, and compared with carbon black N220. The results showed that, as the addition level of modified carbon nanotube increased, the t_{10} and t_{90} changed little, the Shore A hardness and modulus tended to increase, the elongation at break changed little, and the abrasion resistance, electrostatic property and flame retardant property were improved. With 3 phr carbon nanotube, the optimum curing time of the compound was shortened by 2 min compared to that with 8 phr carbon black N220, and thus production efficiency was enhanced and production cost was reduced.

Key words: modified carbon nanotube; flame retardant conveyor belt; cover compound; abrasion resistance; flame retardant property

耐低温自粘橡胶沥青防水卷材

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由赵光宝申请的专利(公开号 CN 103709991A, 公开日期 2014-04-09)“耐低温自粘橡胶沥青防水卷材”提供了一种耐低温自粘橡胶沥青防水卷材的配方。该配方为: 沥青 48, 热塑性橡胶 SBS 12, 丁苯橡胶 9, 填料 21, 活性聚异丁烯 3, 软化剂 6, 加工助剂 ACLyn 293A 1。该发明的优点在于: 这种耐低温自粘橡胶沥

青防水卷材为无胎基防水卷材, 与自粘聚合物改性沥青聚酯胎防水卷材相比, 具有较高的耐低温性能和初粘性, 卷材与基材的剥离强度明显提高, 极大提高了自粘防水效果的可靠性, 降低了施工成本, 缩短了施工时间, 在隧道、地铁、地下工程明挖部分等方面应用效果尤其显著。该产品在满足 GB 23441—2009 要求的同时, 在低温柔性、拉伸强度、撕裂强度、耐老化方面比传统产品有很大提高。

(本刊编辑部 赵敏)