

分层无卤阻燃输送带胶料的研制

张大臣,陈运熙

(北京橡胶工业研究设计院有限公司,北京 100143)

摘要:以丁腈橡胶为主体材料、经偶联剂Si69表面改性的纳米氢氧化镁为主阻燃剂制备分层无卤阻燃输送带胶料。试验结果表明,胶料的氧指数均在30%以上,阻燃等级、拉伸强度和撕裂强度较高,拉断永久变形较小,胶料的阻燃性能和物理性能均达到了指标要求。

关键词:分层无卤阻燃输送带;丁腈橡胶;纳米氢氧化镁;偶联剂Si69;阻燃性能

中图分类号:TQ336.2

文章编号:1000-890X(2019)09-0684-03

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0684

国际上新一代阻燃输送带的要求是高阻燃、无卤和长寿命。以往阻燃输送带多以聚氯乙烯(PVC)和氯丁橡胶(CR)为主体材料,添加含卤素的阻燃剂,阻燃效果好,但火灾发生时阻燃输送带产生大量有毒气体,不仅妨碍救火工作进行,而且造成二次灾害及环境污染,因此无卤阻燃是对阻燃输送带提出的新要求。

本工作研发新型分层无卤阻燃输送带胶料,以提高阻燃输送带的整体性能。

1 试验

1.1 原材料

丁苯橡胶(SBR),牌号1900,中国石油兰州石化公司产品;丁腈橡胶(NBR),牌号N230S和N240S,日本合成橡胶公司产品;氯化聚乙烯橡胶(CPE),B级,氯质量分数大于0.35,山东潍坊高信化工科技有限公司产品;炭黑N220,天津海豚炭黑发展有限公司产品;纳米氢氧化镁,牌号W-101,粒径小于70 nm,江苏省宜兴市助剂化工厂产品;偶联剂Si69,牌号KH-854-4,南京曙光化工集团有限公司产品;聚乙二醇(PEG)4000,平均相对分子质量为3 600~4 400,天津光复精细化工研究所产品;氧化锌、硬脂酸、防老剂RD、石蜡、磷酸三甲苯

酯、硫黄和促进剂DM,市售品。

1.2 试验配方

1.2.1 低卤阻燃输送带胶料

纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用配方:SBR 60,NBR(N230S) 30,CPE 10,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂RD 2,偶联剂Si69 9,PEG 9,磷酸三甲苯酯 8,硫黄 1.5,促进剂DM 1,纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝(变并用比) 100。

去微米氢氧化铝配方:SBR 60,NBR(N230S) 30,CPE 10,防老剂RD 2,石蜡 1,PEG 9,磷酸三甲苯酯 8,硫黄 1.5,促进剂DM 1,纳米氢氧化镁(变量)/偶联剂Si69(变量) 25/1。

1.2.2 分层无卤阻燃输送带胶料

分层无卤阻燃输送带胶料配方如表1所示。

1.3 主要设备和仪器

SK-160A型两辊开炼机,广东湛江机械制造

表1 分层无卤阻燃输送带胶料配方 份

组 分	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
NBR		
N240S	100	0
N230S	0	100
炭黑N220	20	30
偶联剂Si69	16	18
PEG	18	16

注:配方其余组分及用量为纳米氢氧化镁 80,防老剂RD 1,石蜡 1,磷酸三甲苯酯 8,硫黄 1.5,促进剂DM 2。

作者简介:张大臣(1980—),男,山东泰安人,北京橡胶工业研究设计院有限公司工程师,学士,主要从事非轮胎橡胶制品的研发工作。

E-mail:3007537@qq.com

集团公司产品;XQLB-350型15 t平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;HD-10型厚度计,上海化工装备有限公司化工机械四厂产品;P3555B2型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;XSH型邵尔硬度计,营口市材料实验机有限公司产品;CMT4104型电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司产品;GM-1型旋转辊筒式磨耗试验机,江苏新真威试验机械有限责任公司产品;JF-3型氧指数测定仪和CZF-3型水平垂直燃烧测定仪,南京江宁分析仪器有限公司产品;ZC43型超高电阻计,上海第六电表厂有限公司产品。

1.4 试样制备

用偶联剂Si69对纳米氢氧化镁进行表面预处理,将纳米氢氧化镁置于高速搅拌器中低速搅拌3 min,倒入偶联剂Si69和无水乙醇(与偶联剂Si69同质量)混合物,高速搅拌6 min,取出后于80 ℃下烘干10 h。

粉末状的CPE在120 ℃热辊上成片,冷却,与NBR于开炼机上塑炼1 min,中间割刀3次,混合均匀,加入SBR,混合均匀后加入硫黄混炼90 s,期间割刀数次,待硫黄分散均匀后依次加入防老剂、石蜡、硬脂酸、氧化锌、PEG、磷酸三甲苯酯、纳米氢氧化镁/偶联剂Si69混合物、微米氢氧化铝、炭黑和促进剂,中间每添加2—3种组分割刀数次,最后打三角包5次,辊距调至2~3 mm,下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化温度为150 ℃,除燃烧性能试样硫化时间为 $t_{90}+3$ min外,其余性能试样硫化时间为 $t_{90}+1$ min。

1.5 性能测试

胶料混炼完毕后,停放4~6 h后按照国家标准进行硫化特性测试,测试温度为150 ℃。

硫化胶各项性能按照相应国家标准进行测试,其中拉伸性能和撕裂强度测试拉伸速率为500 mm·min⁻¹,撕裂强度试样为直角形。

2 结果与讨论

2.1 低卤阻燃输送带胶料

2.1.1 纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用配方胶料

NBR含有氮元素,本身具有良好的阻燃性能,但价格较贵,通常与同样具有较强阻燃作用的CPE

并用以降低胶料成本。此外,添加大用量的纳米氢氧化镁和微米氢氧化铝可以使胶料在获得较好阻燃效果的同时而不影响其他性能。

纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用比对低卤阻燃输送带胶料硫化曲线和性能的影响分别如图1和表2所示。

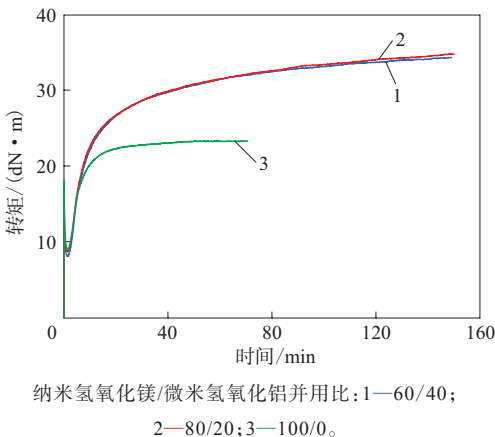


图1 纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用比对低卤阻燃输送带胶料硫化曲线的影响

表2 纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用比对低卤阻燃输送带胶料性能的影响

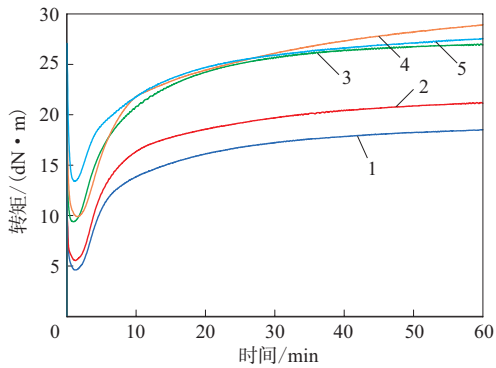
项 目	纳米氢氧化镁/微米氢氧化铝并用比		
	60/40	80/20	100/0
拉伸强度/MPa	9.72	10.19	12.07
拉断伸长率/%	489	445	674
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	29	34	37
阿克隆磨耗量/cm ³	0.72	1.04	0.70
氧指数/%	29.6	29.7	29.0
水平燃烧等级	FH-1	FH-1	FH-1
垂直燃烧等级	FV-0	FV-0	FV-0

从图1可以看出,低卤阻燃输送带胶料配方硫化体系的选取较为成功。

从表2可以看出:随着纳米氢氧化镁用量的增大、微米氢氧化铝用量的减小,胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度明显提高,表明纳米氢氧化镁补强效果优于微米氢氧化铝;低卤阻燃输送带胶料的氧指数接近30%,阻燃等级较高。

2.1.2 去微米氢氧化铝配方胶料

鉴于微米氢氧化铝补强性较差,后续试验配方中去除微米氢氧化铝,研究纳米氢氧化镁用量对低卤阻燃输送带胶料硫化曲线和性能的影响,结果分别如图2和表3所示。



纳米氢氧化镁用量: 1—60; 2—80; 3—100; 4—120; 5—150。

图2 纳米氢氧化镁用量对低卤阻燃输送带胶料硫化曲线的影响

表3 纳米氢氧化镁用量对低卤阻燃输送带胶料性能的影响

项 目	纳米氢氧化镁用量/份				
	60	80	100	120	150
硫化仪数据 (150 ℃)					
t_{10}/min	3.12	3.37	3.24	3.32	2.18
t_{90}/min	36.50	31.14	37.19	35.31	32.44
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	11.43	9.70	9.78	9.46	13.40
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	43.73	42.8	39.98	39.09	27.60
硫化时间/min	36	31	37	35	34
邵尔A型硬度/度	65	67	68	75	84
100%定伸应力/MPa	1.45	1.64	2.05	2.17	6.32
300%定伸应力/MPa	3.22	4.03	5.46	5.63	—
拉伸强度/MPa	14.30	14.75	14.46	13.67	12.26
拉断伸长率/%	616	632	578	616	236
拉断永久变形/%	25	28	32	36	25
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	28	33	37	45	46
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.29	0.67	0.45	1.60	0.28
氧指数/%	26.0	28.0	30.0	33.0	36.4
水平燃烧等级	FH-1	FH-1	FH-1	FH-1	FH-1
垂直燃烧等级	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0	FV-0
表面电阻/ $\times 10^{-10}/\Omega$	12.0	1.9	1.9	2.5	1.8

从图2可以看出,各纳米氢氧化镁用量的低卤阻燃输送带胶料的硫化体系选取合理。

从表3可以看出:随着纳米氢氧化镁用量的

增大,胶料的硬度、定伸应力和撕裂强度呈增大趋势;当纳米氢氧化镁用量为80份时,胶料的拉伸强度较大,且阻燃性能较好,因此后续试验选取纳米氢氧化镁用量为80份。

2.2 分层无卤阻燃输送带胶料

为去掉配方中的卤素,并保证胶料的阻燃性能,主体材料全部采用阻燃性能较好的NBR(丙烯腈含量不同)。经过一系列试验,最终选取了表1所示的1[#]和2[#]配方,其胶料性能如表4所示。

表4 分层无卤阻燃输送带胶料性能

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化时间/min	35	39
邵尔A型硬度/度	82	80
100%定伸应力/MPa	5.07	4.38
300%定伸应力/MPa	—	12.57
拉伸强度/MPa	14.15	13.73
拉断伸长率/%	285	339
拉断永久变形/%	20	20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	44	40
氧指数/%	31.3	31.5
水平燃烧等级	FH-1	FH-1
垂直燃烧等级	FV-0	FV-0
表面电阻/ $\times 10^{-10}/\Omega$	0.11	5.10

从表4可以看出,两个配方胶料的氧指数均在30%以上,阻燃等级较高,拉伸强度在13~15 MPa之间,撕裂强度较高,拉断永久变形较小。

3 结论

以NBR为主体材料、经偶联剂Si69表面改性的纳米氢氧化镁为主阻燃剂制备的分层无卤阻燃输送带胶料的氧指数均在30%以上,阻燃等级、拉伸强度和撕裂强度较高,拉断永久变形较小,胶料的阻燃性能和物理性能均达到了指标要求。

收稿日期:2019-04-11

一种耐高温橡胶密封圈及其制备方法

由周丽申请的专利(公开号 CN 107652492A,公开日期 2018-02-02)“一种耐高温橡胶密封圈及其制备方法”,涉及的密封圈胶料配方为:氯丁橡胶(CR) 90~120,三元乙丙橡胶(EPDM)

30~50,纳米碳酸钙 20~30,纳米氧化镁 10~15,硅微粉 8~17。密封圈制备方法为:将CR和EPDM投入密炼机中塑炼3~5 min,加入纳

米碳酸钙捏合5~7 min,卸料,冷却到室温并投入开炼机中,加入纳米氧化镁和硅微粉混炼均匀,制得混炼胶;胶料装模后在150~160 ℃下硫化100~150 s,再进行后处理,即得成品。该密封圈具有优异的抗裂性能、抗腐蚀性能、密封性能和耐高温性能,同时具有制备方法简单、工艺操作简便、成本较低的特点。

(本刊编辑部 赵 敏)