

# 粉煤灰基阻燃剂在阻燃输送带胶料中的应用研究

于立东, 肖建斌

(青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 研究粉煤灰基阻燃剂替代硼酸锌、季戊四醇、聚磷酸铵和磷酸三甲苯酯在丁腈橡胶(NBR)/氯化聚乙烯(CM)阻燃输送带胶料中的应用。结果表明: 粉煤灰基阻燃剂可以替代或部分替代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵, 胶料的加工性能、物理性能和阻燃性能变化不大, 热稳定性显著提高, 燃烧前期抑烟效果较好。

**关键词:** 粉煤灰基阻燃剂; 阻燃输送带; 丁腈橡胶; 氯化聚乙烯; 阻燃性能; 热稳定性

为适应我国煤矿工业高产、高效、集约化生产的需要, 长距离、高带速、大运量、大功率的带式输送机成为矿井运输设备的发展方向, 同时也对输送带物理性能和安全性能提出了更高的要求。

我国煤炭能源消耗巨大, 其中约70%用于发电, 作为煤炭燃烧的主要副产物粉煤灰产量不断上升。粉煤灰过去主要用作附加值较低的建筑材料, 经研究, 粉煤灰还可作为阻燃剂用于聚氯乙烯<sup>[1]</sup>、环氧树脂<sup>[2]</sup>等。北京低碳清洁能源研究所研制的粉煤灰基阻燃剂为粉煤灰高价值应用提供了可能。本工作对粉煤灰基阻燃剂在阻燃输送带胶料中的应用进行初步研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

粉煤灰基阻燃剂, 北京低碳清洁能源研究所提供。

### 1.2 主要设备与仪器

XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; S(X)K-160A型开炼机, 青岛化工机械厂产品; GT-M2000-A型硫化测定仪、AI-7000S型电子拉力机和HC-2型氧指数测定仪, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;

JQSYM-2型塑料烟密度测定仪, 中国台湾金龙试验设备厂产品; JSM-6700F型扫描电镜(SEM), 日本JEOL公司产品。

### 1.3 试验配方

丁腈橡胶(NBR)/氯化聚乙烯(CM), 50/50; 氧化锌, 5; 硬脂酸, 0.5; 炭黑N330, 40; 硫黄, 0.5; 过氧化物DCP, 1.5; 促进剂M, 0.5; 季戊四醇、硼酸锌、聚磷酸铵、磷酸三甲苯酯和粉煤灰基阻燃剂, 变量。

### 1.4 试样制备

胶料分2段混炼, 一段混炼在密炼机中进行, 加料顺序为: NBR和CM→氧化锌、硬脂酸和促进剂→炭黑和阻燃剂→排胶; 二段混炼在开炼机上进行, 加料顺序为: 一段混炼胶→硫化剂→薄通6次, 出片。混炼胶停放24 h后硫化, 硫化温度为165℃。

### 1.5 性能测试

胶料性能均按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉煤灰基阻燃剂对胶料物理性能和氧指数的影响

在阻燃输送带中常采用膨胀阻燃体系, 膨胀

型阻燃体系主要由成炭剂、脱水剂、发泡剂3部分组成<sup>[3]</sup>。成炭剂是指在燃烧过程中被脱水剂夺走水分而炭化的物质,是形成泡沫炭化层的基础。脱水剂在燃烧过程中夺走成炭剂水分,其主要作用是促进多羟基化合物脱水炭化,形成一定厚度的不易燃烧的炭质层。发泡剂受热时分解、释放出大量无毒的气体,使胶料膨胀并形成细泡海绵状物质,同时有灭火作用。季戊四醇含较多官能团,作为成炭剂在膨胀型阻燃剂中应用较多。硼酸锌效能是较强

的成炭促进剂,能在固相中促进致密而坚固的炭化层生成,既可隔热又能隔绝空气,还是燃烧抑制剂<sup>[4-5]</sup>。

在阻燃输送带胶料胶料中,对粉煤灰基阻燃剂的作用进行考察,结果如表1所示。从表1可以看出:粉煤灰基阻燃剂取代季戊四醇和聚磷酸铵(脱水剂)后,胶料(3<sup>#</sup>配方)的氧指数不变,门尼粘度、拉伸强度、撕裂强度变化很小,硬度略有降低;粉煤灰基阻燃剂取代硼酸锌、季戊四醇和聚磷

表1 粉煤灰基阻燃剂对胶料物理性能和氧指数的影响

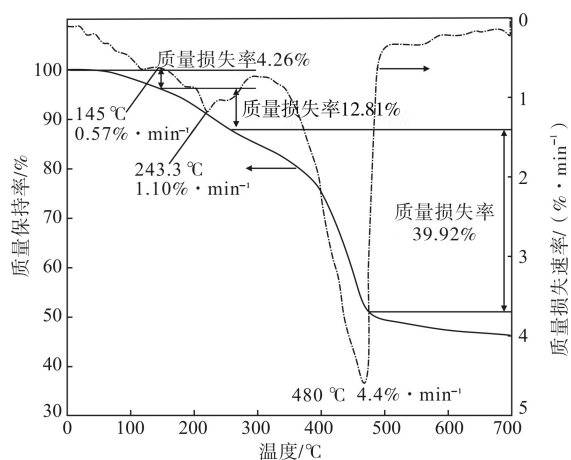
| 项 目                                  | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 | 3 <sup>#</sup> 配方 | 4 <sup>#</sup> 配方 | 5 <sup>#</sup> 配方 | 6 <sup>#</sup> 配方 |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 阻燃体系组分                               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 硼酸锌用量/份                              | 10                | 10                | 10                | 0                 | 10                | 0                 |
| 季戊四醇用量/份                             | 10                | 10                | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 |
| 聚磷酸铵用量/份                             | 10                | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 | 0                 |
| 磷酸三甲苯酯用量/份                           | 15                | 15                | 15                | 15                | 0                 | 0                 |
| 粉煤灰基阻燃剂用量/份                          | 0                 | 10                | 20                | 30                | 35                | 45                |
| 门尼粘度[ML(1+4) 100℃]                   | 58.5              | 59.8              | 59.9              | 63.9              | 112.1             | 114.9             |
| 硫化胶性能(165℃× <i>t</i> <sub>90</sub> ) |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 邵尔A型硬度/度                             | 79                | 80                | 77                | 75                | 85                | 85                |
| 拉伸强度/MPa                             | 13.0              | 12.5              | 12.8              | 12.3              | 14.0              | 13.6              |
| 拉断伸长率/%                              | 283               | 246               | 328               | 326               | 241               | 254               |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )           | 35                | 37                | 33                | 35                | 37                | 34                |
| 氧指数/%                                | 29                | 28                | 29                | 28                | 31                | 29                |

酸铵后,胶料(4<sup>#</sup>配方)的门尼粘度上升不大,氧指数、硬度、拉伸强度有所降低,撕裂强度不变;粉煤灰基阻燃剂取代硼酸锌、季戊四醇、聚磷酸铵和磷酸三甲苯酯(阻燃剂)后,胶料(5<sup>#</sup>配方)的氧指数增大,拉伸强度和撕裂强度提高,但门尼粘度急剧上升。综合而言,粉煤灰基阻燃剂取代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵的4<sup>#</sup>配方胶料的加工性能和物理性能较好,氧指数变化也不大。

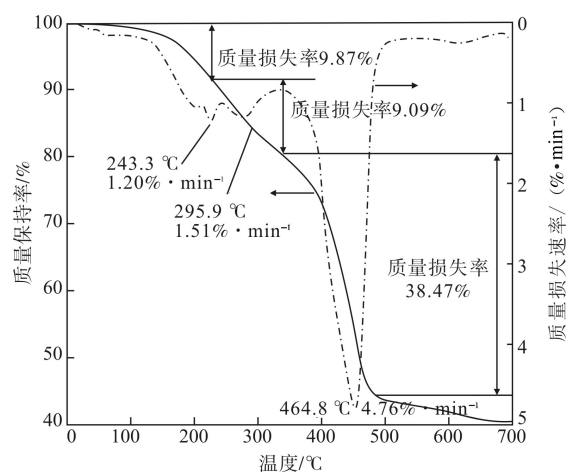
## 2.2 粉煤灰基阻燃剂对胶料热稳定性的影响

为表征胶料的热稳定性,对胶料进行热重分析(TG),结果如图1所示。试验条件为:氮气氛围,温度30~700℃,升温速率10℃·min<sup>-1</sup>。从图

1可以看出:1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的TG曲线均有3个质量损失台阶,反映在DTG曲线上有3个质量损失峰;1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料分别在145.4℃和243.3℃出现第1个质量损失峰,即4<sup>#</sup>配方胶料第1个质量损失峰温度较1<sup>#</sup>配方胶料提高近100℃;1<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料分别在243.3℃和295.9℃出现第2个质量损失峰,即4<sup>#</sup>配方胶料的第2个质量损失峰温度较1<sup>#</sup>配方胶料提高52.6℃;2个配方胶料的第3个质量损失峰温度均在460℃以上,这是NBR/CM并用胶的热氧分解温度。可以得出,粉煤灰基阻燃剂取代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵的4<sup>#</sup>配方胶料的热稳定性较好。



(a) 1#配方



(b) 4#配方

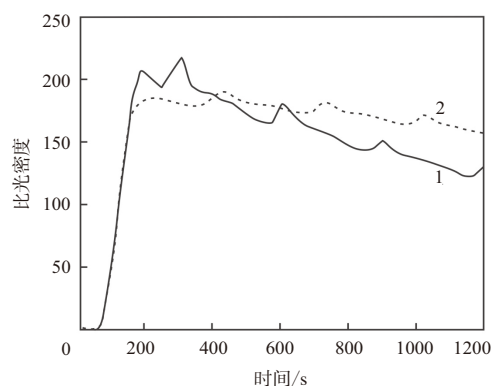
图1 1#和4#配方胶料的TG和DTG曲线

## 2.3 粉煤灰基阻燃剂对胶料产烟的比光密度的影响

1#和4#配方胶料产烟的比光密度与时间的关系如图2所示。从图2可以看出：在0~150 s内，1#和4#配方胶料产烟的比光密度增长速率一致；在约300 s时，1#配方胶料产烟的比光密度最大，之后逐渐下降；4#配方胶料产烟的比光密度整体变化不大，这可能是由于粉煤灰基阻燃剂的耐热性能优于硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵；400 s后，4#配方胶料产烟的比光密度大于1#配方胶料，但总体相差不大。总的说来，粉煤灰基阻燃剂取代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵的4#配方胶料成炭抑烟效果稍差。

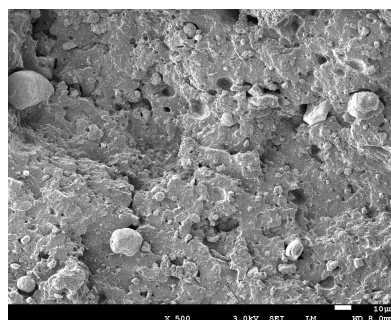
## 2.4 粉煤灰基阻燃剂在胶料中的分散性

1#和4#配方胶料断面的SEM照片如图3所示。

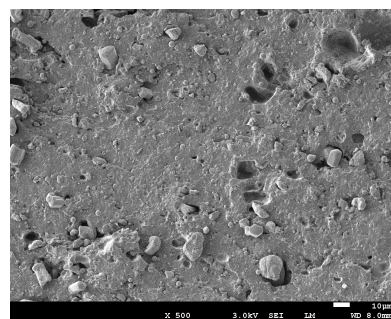


1—1#配方；2—4#配方。

图2 1#和4#配方胶料产烟的比光密度与时间的关系



(a) 1#配方



(b) 4#配方

图3 1#和4#配方胶料断面的SEM照片

从图3可以看出：1#和4#配方胶料内部均存在较多颗粒，但1#配方胶料的大颗粒多且有的粒径达20 μm以上，表面粗糙；4#配方胶料的颗粒相对较小，表面光滑，结构致密，分散均匀。这说明粉煤灰基阻燃剂在胶料中的分散性较好。

## 3 结论

粉煤灰基阻燃剂替代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵用于NBR/CPE阻燃输送带胶料中，胶料的加

工性能、物理性能、阻燃性能变化不大,热稳定性显著提高,燃烧前期抑烟效果较好。粉煤灰基阻燃剂可以替代或部分替代硼酸锌、季戊四醇和聚磷酸铵用于NBR/CPE阻燃输送带胶料中。

#### 参考文献:

- [1] 宁建华,朱其华.一种废旧PVC和粉煤灰复合材料及其制备方法[P].中国专利:CN 102911462A,2013-02-06.
- [2] 刘斌,姚义俊,周凯,等.一种复合型泡沫保温材料及其制备方法[P].中国专利:CN 103044860A,2013-04-17.
- [3] Camino G, Martinasso Costa L. Thermal Degradation of Pentaerythritol Diphosphate, Model Compound for Fire Retardant Intumescent Systems: Part I—Overall Thermal Degradation Polymet [J]. Degradation and Stability, 1990, 27 (3): 285-296.
- [4] 姜明新,林伟民.阻燃剂及其协同效应[J].特种橡胶制品,1993,14(6):8-10.
- [5] 李昂.橡胶阻燃及其阻燃剂[J].特种橡胶制品,2002,23(3):25-30.

## Application of Fly Ash Based Flame Retardant in Compound of Conveyor Belt

Yu Lidong, Xiao Jianbin

(Ministry of Education Key Laboratory of Rubber Materials and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract:** The application of fly ash based flame retardant in compound of conveyor belt was investigated. The fly ash based flame retardant was used to replace conventional flame retardants, for example, zinc borate, pentaerythritol, ammonium polyphosphate and tricresyl phosphate, in NBR/chlorinated polyethylene (CM) blends. The results showed that fly ash based flame retardant could replace or partially replace zinc borate, pentaerythritol and ammonium polyphosphate. The processing properties of compound, the physical properties and flame retardant properties of the vulcanizates were kept unchanged, and the thermal stability and smoke suppression in early combustion stage were improved.

**Keywords:** fly ash based flame retardant; flame retardant conveyor belt; NBR; chlorinated polyethylene; flame retardant property; thermal stability



### 信息·资讯

## 住友高性能轮胎将装配新款克莱斯勒轿车

日本住友橡胶工业公司商品名为Falkien ZIEX ZE914 Ecorun的高性能轮胎将用作新款克莱斯勒200轿车的配套轮胎。这款新型轮胎具有卓越的燃油经济性、稳定的转向性能和优异的胎面耐磨性能,为克莱斯勒轿车带来全新驾驶体验。

鲁迪