



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102358684 B

(45) 授权公告日 2016.03.16

(21) 申请号 201110201658.5

CN 1844291 A, 2006.10.11,

(22) 申请日 2011.07.19

CN 1544756 A, 2004.11.10,

(73) 专利权人 宁波赛尔密封材料有限公司

JP 昭 59-68387 A, 1984.04.18,

地址 315470 浙江省余姚市泗门镇工业园区
天立路 8 号

JP 平 4-78378 A, 1992.03.12,

JP 特开平 7-233360 A, 1995.09.05,

(72) 发明人 倪焕军 于智发

审查员 徐军

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 陈慧珍

(51) Int. Cl.

C08L 21/00(2006.01)

C09K 3/10(2006.01)

C04B 26/10(2006.01)

F16J 15/00(2006.01)

C04B 14/38(2006.01)

C04B 16/06(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1948377 A, 2007.04.18,

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种低泄露、耐高温无石棉板或垫

(57) 摘要

本发明公开了一种无石棉板或无石棉垫及其制备方法,所述无石棉板或无石棉垫按重量百分比包括:橡胶 8~15%,纤维 5~10%,石墨填充物 10~60%,高耐磨炭黑 5~30%,助剂 2~5%。本发明的无石棉板和无石棉垫,不含石棉材料,采用特定的组分及特定的含量,不仅解决了材料不采用石棉的技术难题,还获得了优于石棉材料的耐高温,以及获得了更高的密封性能,实现了对相应石棉制品的完美替代,并使密封性能大幅提高。

1. 一种无石棉板或无石棉垫,其特征在于,所述无石棉板或无石棉垫按重量百分比包括:

橡胶	8 ~ 15 %
碳纤维	4 ~ 5 %
芳纶	2 ~ 3 %
矿物纤维	1 ~ 1.5 %
鳞片石墨	10 ~ 40 %
膨胀石墨	10 ~ 20 %
高耐磨炭黑	5 ~ 30 %
助剂	2 ~ 5 %

所述橡胶为氟橡胶,所述氟橡胶中门尼粘度 20 的氟橡胶占橡胶总量的 40%,门尼粘度 40 的氟橡胶占橡胶总量的 30%,门尼粘度 60 的氟橡胶占橡胶总量的 30% ;

所述高耐磨炭黑粒径为 26 ~ 30nm ;

所述助剂是硫化助剂。

2. 一种权利要求 1 所述的无石棉板或无石棉垫的生产方法,所述方法包括如下步骤:

(1) 拌料:采用翻转拌料机,按照粉料→碳纤维→芳纶→橡胶→矿物纤维→硫化剂的加料顺序加料,随后进行拌料,拌料温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$,拌料时间 ≥ 3.5 小时,熟化时间 ≥ 4 小时;

(2) 成张:采用成张机,控制大辊温度 70 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$,小辊温度 $\leq 6^{\circ}\text{C}$,大小辊速度均为 30 米/分,成张线压力 4 ~ 6 吨,进退辊速度为 10 ~ 20 米/分;

所述成张机大、小辊均为既通蒸汽、又通冷却水。

3. 如权利要求 2 所述的生产方法,其特征在于,所述搅拌温度为 $\leq 55^{\circ}\text{C}$;所述搅拌时间 ≥ 4 小时;所述熟化时间大于等于 4.5 小时。

4. 如权利要求 2 所述的生产方法,其特征在于,所述大辊温度为 75 ~ 85 $^{\circ}\text{C}$;进退辊速度为 15 米/分。

一种低泄露、耐高温无石棉板或垫

技术领域

[0001] 本发明涉及一种密封垫或密封板,尤其涉及一种低泄露、耐高温的无石棉的密封板或密封垫。

背景技术

[0002] 在密封件的密封中,比如法兰密封、发动机气缸盖密封等,由于石棉有许多优异的性能,特别是它耐温范围可在 $-30 \sim +510^{\circ}\text{C}$ 之间,因此石棉板和石棉垫在密封中应用非常广泛。

[0003] 石棉垫以石棉纤维、橡胶为主要原料再辅以橡胶配合剂和填充料,经过混合搅拌、热辊成型、硫化等工序制成。石棉纤维垫片根据其配方、工艺性能及用途的不同,可分为普通橡胶垫片和耐油石棉橡胶垫片。由于石棉垫具有:(1) 密封性能好;(2) 耐腐蚀性能优越;(3) 使用温度可在 $-100^{\circ}\text{C} \sim +1000^{\circ}\text{C}$ 之内;(4) 使用压力可达到 $\text{PN} < 5.0\text{Mpa}$ 。因此其广泛适用于水、水蒸气、油类、溶剂、中等酸、碱的密封,以及应用中、低压法兰连接的密封中。

[0004] 石棉板是石棉纤维水泥平板的简称,其是用石棉、玻璃纤维、陶土等材料,按照特定配方生产出来的产品。由于石棉板具有有很强的抗张力、承受压力,能够承受 1400°C 左右的高温,因此石棉板可用于绝热、保温隔音、锅炉、钢铁厂、化工厂、铸铝厂等以及一般电器的绝缘。

[0005] 尽管石棉板和石棉垫应用非常广泛,然而国际上已公认石棉是一种致癌物质,因此石棉材料应用受到极大的限制。本世纪七十年代,许多国家提出非石棉计划,美国环保局 EPA 更在 1990 年颁布政府法规禁止使用石棉材料及其制品。如今世界先进国家已将非石棉材料推广至各应用领域,全面禁用石棉材料。

[0006] 基于上述规定及行业发展前景,在各领域应用广泛的石棉板和石棉垫必须被替代,因此各种无石棉的密封垫和密封板被研制开发出来。所述的无石棉板或无石棉垫在行业内均被称为无石棉材料。所述无石棉板是不含石棉成分的板材的通称,无石棉板主要包括:无石棉抄取板、无石棉压缩板、无石棉橡胶板等不含石棉的材料。所述无石棉垫片主要由多种合成纤维、橡胶弹性体和无机填料等材料组合而成,是经过充分硫化的垫片材料。

[0007] CN 1423074A 公开了一种由复合棉、辅料、胶乳和配合剂组成的无石棉耐油密封板,(1) 所述的复合棉是以硅酸盐粉料和粉末橡胶作为粉体材料;以多种纤维材料和云母、石墨、蛭石作为增强材料;再以树脂溶液或橡塑溶液作为改性剂,按粉体材料 $51 \sim 87\%$,增强材料 $10 \sim 35\%$,改性剂 $3 \sim 15\%$ 的重量比组成配方,并按配比先将增强材料与粉体材料混合蓬松后,让该混合物进入一个封闭的空间内不停地飞扬,与此同时也按配比将改性剂以液态的雾状形式不断地向增强材料和粉体材料的表面喷去,使它们的表面改性,镀上一层对橡胶及塑料亲合力强的薄膜,最后再经超细活化处理便是复合棉,该复合棉在环保无石棉耐油密封板中的含量为 $32 \sim 55\%$;(2) 所述的辅料是硅灰石纤维、凹凸棒纤维、海泡石纤维、高岭土粉料、凹凸棒粉料、膨润土粉料中的一种或一种以上的混合物,其含量为 $34 \sim 57\%$;(3) 所述的胶乳是丁腈胶乳、氯丁胶乳、天然胶乳、丁苯胶乳中的一种或一种以上的混

合物,其含量为 10 ~ 33% (固物);(4)所述的配合剂是硫化剂、防老剂、促进剂、稳定剂、表面活性剂、pH 调节剂、氧化锌中的两种或两种以上的混合物。

[0008] CN 2825982Y 公开了一种无石棉防锈防粘气缸垫,它包括内部做为骨架的软钢板以及压制在软钢板两面的纤维层,在所述纤维层的表面涂有耐高温防粘剂,在气缸孔周边包覆有金属环护圈。所述纤维层是由植物纤维、合成纤维或硅酸盐矿物填料制成,所述软钢板可以是平面钢板或冲孔钢板。

[0009] 纵观现有技术,采用无石棉生产密封板和密封垫,国外已有几十年的历史,而国内近几年才有一些企业开始研制。国内的这部分企业大都采用造纸法生产密封板和密封垫,此方法只能生产一些薄板(0.5 ~ 1mm)。用压缩成张法工艺生产,目前国内也只有 1-2 家,而且只能生产耐温 250℃ 以下,密封性能不好的密封板和密封垫。目前国内采用造纸法、压缩成张法生产的无石棉板和无石棉垫,是用天然橡胶(NR)、丁腈橡胶(NBR)作为黏合剂,它们本身耐温度最高在 130℃。用的增强纤维大部分是有机纤维,纤维素纤维它们的耐温度范围在 100 ~ 250℃ 之间。如果使用温度在 250℃ 以上,黏合剂、纤维会被分解、炭化失去作用。而且密封性(泄漏率)非常差($\geq 10\text{ml/s}$ 氮气),标准为 $2.0 \times 10^2 \text{ml/s}$ 。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于选择合适的耐温黏合剂(橡胶)、纤维及填料的品种、粒度,选择一种适宜的工艺,生产能够耐温度 250℃ 以上,而且密封性能好的无石棉板或无石棉垫。

[0011] 本发明的无石棉板或无石棉垫按重量百分比包括:

[0012]

橡胶	8 ~ 15 %
纤维	5 ~ 10 %
石墨填充物	10 ~ 60 %
高耐磨炭黑	5 ~ 30 %
助剂	2 ~ 5 %

[0013] 上述各组分之之和为 100%。

[0014] 本发明所述的选用橡胶作为合适的黏合剂来代替石棉板或石棉垫中的天然橡胶与丁腈橡胶。本发明所用的耐温度比较好的橡胶有氢化丁腈胶(FMVQ)、氟硅胶(FMVQ)、氟橡胶(FKM)和硅橡胶(VMQ),它们比天然胶、丁腈胶耐温度高 100 ~ 200℃。由于所述橡胶特点不同、缺陷也不同,比如氢化丁腈价格较贵,是天然、丁腈胶的 10 倍;氟硅胶是天然、丁腈胶的 20 倍;氟橡胶是天然、丁腈胶的 2 倍;硅橡胶价格与天然、丁腈价格相当,但由于其基本特性,不易与其它材料粘合;因此本发明更有选价格较低的氟橡胶。其用量约占总量的 8 ~ 15% 左右。

[0015] 本发明所用纤维优选耐温较好的碳纤维,其可耐温度 1000℃ 左右的高温,以及成本相对较低的矿物纤维及芳纶纤维及其三者的混合物,本发明所用纤维更优选采用碳纤

维、矿物纤维和芳纶纤维三者共同使用。所述纤维与橡胶、填料起着相互强化作用,从而提高产品的耐温性,所述纤维的总用量为 5 ~ 10%。

[0016] 本发明纤维优选 20% 左右芳纶 1414 纤维, 30% 左右的 share 矿物纤维, 和 50% 左右的碳纤维三者共同组成。

[0017] 芳纶 1414 纤维, 其化学名称为聚对苯二甲酰对苯二胺, 英文名称简称 PPTA (polyterephthaloyl-p-phenylenediamine fibre), 美国杜邦公司商品名为 Kevlar。芳纶 1414 纤维长度为 0.5 ~ 2.1mm, 比表面积 $\geq 10\text{m}^2$, 其几何形状为树状。

[0018] share 矿物纤维, 其主要成分为二氧化硅、三氧化二铝、氧化钙等, 其熔点 $> 1000^\circ\text{C}$ 。

[0019] 本发明所述碳纤维, 优选是在 $1300 \sim 1700^\circ\text{C}$ 下由阿克立纱炭化得到的碳纤维, 其强度为 2.84N/tex, 模量为 138.42 ~ 166.10N/tex, 它升华温度为 3650°C 。

[0020] 本发明所述的芳纶 1414, 碳纤维要求长径比为 1 : 120 ~ 200 ; 矿物纤维 share 长径比为 1 : 300 ~ 500。

[0021] 本发明的填充物, 选用耐温度极好的鳞片石墨与膨胀石墨, 它们熔点可达 3850°C , 且具有导电、导热及可压缩性。所用鳞片石墨和膨胀石墨用量为 10 ~ 60%。

[0022] 填料选用的鳞片石墨, 为了使产品保持好的密封性, 要求其目数为 > 1000 目以上, 占总量的 10 ~ 40%。填料选用的膨胀石墨, 需压实再经粉碎成 120 目以上, 膨胀石墨因其具有可压缩性, 用成张机成型时在线压力 $\geq 30\text{kg}/\text{cm}$ 下, 产品变得致密, 从而提高密封性, 加入量占总重量的 10 ~ 20%。

[0023] 本发明更优选在填充物中加入 5 ~ 30% 的炭黑补强提高产品的机械性能。

[0024] 加入 5 ~ 20% 的高耐磨炭黑, 其粒径为 26 ~ 30nm, 能有效提高产品的机械强度。本发明所述的高耐磨炭黑, 是已有产品, 高耐磨炭黑 (high abrasion furnace black, HAF) 是硬质炭黑中最常用的一个品种, 一般由油炉法生产, 从结构上有高结构、标准结构和低结构之分。

[0025] 本发明所述助剂, 可以根据无石棉垫和无石棉板的具体性能添加。本发明优选的助剂是硫化助剂。

[0026] 作为本发明的优选技术方案, 本发明的无石棉板或无石棉垫按重量百分比更优选包括:

[0027]

橡胶	8 ~ 15 %
碳纤维	4 ~ 5 %
芳纶	2 ~ 3 %
矿物纤维	1 ~ 1.5 %
鳞片石墨	10 ~ 40 %
膨胀石墨	10 ~ 20 %
高耐磨炭黑	5 ~ 30 %
助剂	2 ~ 5 %

[0028] 上述各组分之和为 100%。

[0029] 本发明选用的黏合剂（橡胶）为三元氟橡胶，比如晨光厂生产的 26 型三元氟橡胶。为使其与纤维、填料有良好的黏附性（这也是保证低的泄漏率必须要做到的），选用不同门尼粘度（不同分子量）的氟橡胶，大体为门尼粘度 20、40、60 三种并用，其中门尼粘度 20 的占橡胶总量的 40%，门尼粘度 40 的占橡胶总量的 30%，门尼粘度 60 的占橡胶总量的 30%。

[0030] 本发明的目的之二在于提供一种无石棉板或无石棉垫的生产方法，所述方法包括如下步骤：

[0031] (1) 拌料：采用翻转拌料机，按照粉料→碳纤维→有机纤维→橡胶→矿物纤维→硫化剂的加料顺序加料，随后进行拌料，拌料温度 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ ，拌料时间 ≥ 3.5 小时，熟化时间 ≥ 4 小时；

[0032] (2) 成张：采用成张机，控制大辊温度 $70 \sim 90^{\circ}\text{C}$ ，小辊温度 $\leq 6^{\circ}\text{C}$ ，大小辊速度均为 30 米 / 分，成张线压力 4 ~ 6 吨，进退辊速度为 10 ~ 20 米 / 分。

[0033] 所述成张机大、小辊均为既通蒸汽、又通冷却水。

[0034] 在步骤 (1) 中，所述搅拌温度为 $\leq 55^{\circ}\text{C}$ ，优选为 50°C ；所述搅拌时间 ≥ 4 小时，优选 5 小时；所述熟化时间大于等于 4.5 小时，优选 5 小时。

[0035] 在步骤 (2) 中，所述大辊温度为 $75 \sim 85^{\circ}\text{C}$ ，优选 80°C ；进退辊速度为 15。

[0036] 本发明的有益技术效果是，所述的无石棉板和无石棉垫，与石棉板 350 对比测试，性能如下所示：

[0037]	无石棉板	石棉板 350
[0038] 烧失量 ($800^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$) %	≤ 26	≤ 28
[0039] 密封性 (N_2 内压 4MPa)	$0.03 \times 10^3 \text{cm}^3/\text{s}$	$50 \times 10^3 \text{cm}^3/\text{s}$

[0040] 即，本发明的无石棉板和无石棉垫，采用特定的组分及特定的含量，不仅解决了材料不采用石棉的技术难题，还获得了优于石棉材料的耐高温，以及获得了更高的密封性能，实现了对相应石棉制品的完美替代，并使密封性能大幅提高。

[0041] 本发明的无石棉板和无石棉垫，进一步提供了氟橡胶不同门尼粘度的配比、纤维

不同品种及含量的配比、石墨粉的品种及含量的配比,优化了产品性能。

[0042] 本发明无石棉板或无石棉垫的生产方法,严格限定成张时的工艺参数并限定拌料时的加料顺序,根据橡胶特性,将成张机的线速度由原来的 35 米 / 分,改为 30 米 / 分;成张机大、小辊均改为既通蒸汽、又通冷却水,通过这种特定设置,能够大批量、稳定地生产石棉制品的替代物。

具体实施方式

[0043] 实施例一

[0044] 按照下列具体组成和配比进行备料,所有物质的百分比均为质量百分比:

[0045]

橡胶	8%
碳纤维	4%
芳纶	3%
矿物纤维	1%
鳞片石墨	35%
膨胀石墨	16%
高耐磨炭黑	28%
助剂	5%。

[0046] 按照如下方法制备无石棉板:

[0047] (1) 拌料:采用 DF-JBJ800 翻转拌料机,装料容量 250 ~ 300kg,按照粉料→碳纤维→有机纤维→橡胶→矿物纤维→硫化剂的特定加料顺序加料,随后进行拌料,拌料温度为 55℃,拌料时间为 4 小时,熟化时间为 5 小时;

[0048] (2) 成张:采用 CKCJ-1.3×1.590 数控成张机,控制大辊温度 80℃,小辊温度 6℃,大小辊速度均为 30 米 / 分,成张线压力 5 吨,进退辊速度为 18,并使得成张机大、小辊均为既通蒸汽、又通冷却水。

[0049] 制备得到的无石棉板,经测试,性能如下所示:

[0050] 烧失量 (800℃ × 1h) % 24

[0051] 密封性 (N₂ 内压 4MPa) $0.03 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{s}$

[0052] 由其性能可知,本发明制备的无石棉板的烧失量要小于石棉板,密封性能也要大大优于现有技术的石棉板,从性能上看其性能要远远好于现有技术的石棉板,超出了所属技术领域的技术人员的预料,取得了预料不到的技术效果。

[0053] 实施例二

[0054] 按照下列具体组成和配比进行备料,所有物质的百分比均为质量百分比:

[0055]

橡胶	12 %
碳纤维	5 %
芳纶	2.5 %
矿物纤维	1.5 %
鳞片石墨	39 %
膨胀石墨	17 %
高耐磨炭黑	20 %
助剂	3 %。

[0056] 按照如下方法制备无石棉板：

[0057] (1) 拌料：采用 DF-JBJ800 翻转拌料机，装料容量 250 ~ 300kg，按照粉料→碳纤维→有机纤维→橡胶→矿物纤维→硫化剂的特定加料顺序加料，随后进行拌料，拌料温度为 50℃，拌料时间为 4 小时，熟化时间为 4.5 小时；

[0058] (2) 成张：采用 CKCJ-1.3×1.590 数控成张机，控制大辊温度 90℃，小辊温度 6℃，大小辊速度均为 30 米 / 分，成张线压力 4 吨，进退辊速度为 20，并使得成张机大、小辊均为既通蒸汽、又通冷却水。

[0059] 进一步加工，制备得到的无石棉垫，经测试，性能如下所示：

[0060] 烧失量 (800℃ × 1h) % 22

[0061] 密封性 (N₂ 内压 4MPa) $0.03 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{s}$

[0062] 与实施例一结果相同，本发明制备的无石棉垫的烧失量要小于石棉板，密封性能也要大大优于现有技术的石棉板，从性能上看其性能要远远好于现有技术的石棉板，超出了所属技术领域的技术人员的预料，取得了预料不到的技术效果。

[0063] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细组成和工艺流程，但本发明并不局限于上述详细组成和工艺流程，即不意味着本发明必须依赖上述详细组成和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。