

耐热输送带的国外部分专利介绍

张 虹¹, 张春雷², 刘立山²

(1. 辽宁省阜新市橡胶总厂, 辽宁 阜新 123000; 2. 辽宁阜新橡胶有限责任公司, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 通过对耐热输送带的日本、美国、荷兰、法国及南斯拉夫等国部分专利及文献的介绍, 简述了国外在耐热输送带方面的一些研究概况及发展动向。为提高耐热输送带的性能, 国外从选材、配方及工艺都进行了多方面的改进, 取得了较好效果。

关键词: 耐热输送带

中图分类号: T Q336. 2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)10-0632-04

耐热输送带在输送带中占有很重要的地位, 广泛应用于冶金、建材、化工、机械制造等行业。由于普通耐热输送带在使用过程中热老化破坏严重, 导致输送带功能下降, 使用寿命缩短, 因此, 需对耐热输送带的配方及工艺进行改进, 国外在这方面进行了一系列研究, 并取得了一些进展。现根据国外部分专利, 简要介绍国外耐热输送带的发展概况。

1 亚洲

1.1 日本

日本的阪东公司针对耐热输送带的特点, 对其骨架材料、覆盖胶和粘合剂进行了配方改进, 提高了耐热输送带的质量。

(1) 橡胶与纤维材料进行层压的新胶粘剂应用方法及新型耐热输送带设备^[1]的研究。新胶粘剂的使用提高了胶带的粘合强度, 使带体在长期高温中仍能保持较好的粘合性能。具体方法是: 将尼龙 66 帆布浸在一种胶乳中, 该胶乳配方为: 间苯二酚 3.64; 质量分数为 0.36 的甲醛水溶液 5.16; 10% 的 NaOH 溶液 0.5; 水 62.98; 氢化丁腈橡胶(HNBR)胶乳 26.95; 10% 的 poiz 520(β -耐黄酸甲醛) 0.77。然后在 235 °C 下加热 2 min。胶样的基本配方为: EPDM(牌号 EP-33) 100; 氧化锌

5; 硬脂酸 0.5; 快压出炉黑 50; 石蜡油 20; 二甲基丙烯酸乙二醇酯 35; 过氧化二异丙苯 3。将此试样夹在 2 片处理过的尼龙 66 帆布间, 在 158 °C 下硫化 35 min, 所得样品的粘合强度在 20 °C 时为 25 kN·m⁻¹, 在 120 °C 时为 10.8 kN·m⁻¹, 150 °C×168 h 老化后粘合强度保持率为 94%。

(2) 耐热输送带用于水泥生产中熟料的输送^[2]。该输送带的骨架材料为芳纶帆布, 胶样的组成为: Vamac B(乙烯-丙烯酸酯橡胶炭黑母炼胶) 124; 炭黑 35; 石蜡 12; 过氧化二异丙苯 3.3; 甲基丙烯酸乙二酯 3。将骨架材料与试样进行层压, 200 °C 时 0 和 3 天后的粘合强度分别为 27.5 和 23.5 kN·m⁻¹; 在 198 N/150 °C 下, 0 和 3 天后的屈挠寿命分别为 30 万和 25 万次; 若只用 EPR 作为胶样进行层压, 其粘合强度分别为 14.7 和 1.96 kN·m⁻¹, 屈挠寿命为 21 万和 1.2 万次。因此, 用新胶料制成的输送带性能优于只用 EPR 的输送带。

(3) 耐热输送带覆盖胶的制备方法^[3]。这种覆盖胶是由 EPR 和聚烷基烯基硅氧烷胶料等组成。例如, 选择过氧化物硫化的这种胶料成分为: EPDM(牌号 EP-11) 50; 丙烯质量分数为 0.33~0.39 的 EPM 50; 硅橡胶混炼胶(SRC) 50。其样品显示的撕裂强度为 40 kN·m⁻¹, 一周后在室温状态和 165 °C 时的 DIN 磨耗量分别为 120 和 170 mm³, 并具有良好的耐污性[在质量浓度为 0.5 g·cm⁻³ 的碳酸

钙水溶液中, 试样自由运行 10 min, 附着量为 $0.2 \text{ g} \cdot (100 \text{ cm}^2)^{-1}$ 。选择此种覆盖胶制成的耐热输送带具有较好的耐磨性和耐污性。

(4)进行了耐热输送带中 CR 与帆布贴合的研究^[4]。在此胶料中含白炭黑 5~30 份, 硫黄或硫给予体 0.1~20 和 0.5~50 份的硅烷偶联剂(在白炭黑基体上)。例如, 有一种配方是: CR 100; 沉淀法白炭黑 15; 硫黄 0.3; 促进剂 TMTD 0.5; 乙烯基(三乙氧基硅烷)丙基四硫化物 1.0。将此胶料混炼, 然后与帆布贴合, 所得试样的粘合强度为 $5.49 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 用这种试样制得的输送带, 在使用前和使用 96 h 后的粘合强度分别为 6.47 和 $5.20 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。选择良好的粘合剂, 不但可提高运输带的粘合强度, 同时还可延长输送带的使用寿命。

(5)选择良好的胶粘剂, 在钢丝绳耐热输送带生产中使橡胶和钢丝绳得到最佳粘合^[5]。混炼胶主要成分有: NR, SBR 或 BR 100; 有机酸钴盐 1~10; 硫黄 0.5~10, 氧化铅 0.5~10, 甲醛的给予体、接受体、白炭黑和橡胶促进剂 适量。典型配方为: SBR 70; NR 30; 炭黑 35; 氧化锌 5; 硬脂酸 1; 防老剂 2; 环烷酸钴 4; 间苯二酚 2; 六亚甲基四胺 1; 氧化铅 2; 白炭黑 15; 促进剂 NS 1; 硫黄 2.5。将钢丝绳夹在试样之间, 经平板硫化机硫化后对所得样品进行测试, 在 145°C 下加热前后粘合强度分别为 180 和 $165 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过采用新配方, 以热硫化粘合方式对试样和金属帘线进行了最佳粘合。

日本横滨橡胶股份有限公司也进行了耐热输送带的研究^[6]。选择的覆盖胶中含有质量分数为 0.40~0.99 的 EPDM 和质量分数为 0.01~0.06 的含有烯炔类或巯基(聚合度大于 1000)的硅橡胶混合物。选择白炭黑(比表面积大于 $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)10~150 份。基本配方如下: 混炼胶(EPDM 85; 硅橡胶 15) 100; 白炭黑 37; 多马来酰亚胺 3; 氧化锌 5; 硬脂酸 0.5; 防老剂 2.0; 石蜡 10; 聚丁烯 6; 甲基丙烯酸酯 1.2; 过氧化二异丙苯 6.0。混合后硫化, 其老化前后的抗张积(拉伸强度和扯断伸长率的乘积)分别为 270 和 168, 撕裂强

度分别为 32.4 和 $36.3 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。而只含有 EPDM3045 和炭黑的胶料在老化前后的抗张积为 220 和 160, 撕裂强度分别为 21.6 和 $4.9 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过对覆盖胶配方的调整, 使其具有更强的实用性。

1.2 印度

《印度导报》介绍了一篇在耐热输送带的生产中对输送带进行等级测定的专利^[7]。其中所采用的测试方法是: 将 EPDM 和溴化丁基橡胶按 50:50 混合, 作为耐热输送带的覆盖胶, 在 $150^\circ\text{C} \times 168 \text{ h}$ 下进行老化试验, 其拉伸强度保持率为 66%, 撕裂强度保持率为 70%, 弹性模量保持率为 80%, 且具有较好的耐磨性。

《国际胶粘剂》杂志^[8]中介绍了一篇专利, 该专利在耐热输送带中选择 CR 和 SBR 作胶料的主体胶, 研究贴胶与帆布(尼龙 66 和聚酯-尼龙 66)、覆盖胶与贴胶的粘合强度, 以便测试其粘合速度和粘合时间的范围。在各种温度下连续老化, SBR 的贴胶与尼龙 66 之间粘合强度最大; 选择 TMTM 作促进剂的 SBR 覆盖胶与 SBR 贴胶的粘合强度最大。橡胶与帆布的粘合性能随着老化时间的延长和温度的下降而降低, 而橡胶之间粘合强度开始时较低, 尔后逐渐提高或保持不变。

2 欧洲

2.1 前苏联

前苏联《科技杂志》介绍一种运送热焦炭所用的耐热输送带^[9]。对这种用途的输送带而言, 延长使用寿命有着重要的意义。在该报道中, 主要论述了通过增大覆盖胶厚度(从 3~6 mm 到 8~10 mm)和选择耐热的橡胶进行输送带的生产。主要橡胶品种为丁二烯- α -甲基丁苯橡胶、顺式-1,4-聚异戊二烯橡胶、顺式-1,4-聚丁二烯橡胶、CR、EPR 或 IIR。后两种橡胶具有更好的耐热性。在其覆盖胶中, 可加入含有玻璃纤维的石棉和阻燃剂, 使输送带具有更好的耐热性。

2.2 荷兰

荷兰阿克苏·诺贝尔公司专门进行了轮胎和耐热输送带用胶料的研究^[10]。这类胶料可

以改善轮胎和输送带的物理性能及耐热性能,胶料中含有 0.1 ~ 10 份的琥珀酰亚胺活性助剂,琥珀酰亚胺具有抗硫化返原和促进剂作用。典型配方为:NR 100;炭黑 50;硫黄 2.3;抗硫化返原剂 1,3-二(氯代琥珀酰亚胺基甲基)苯(I) 1.0;其它助剂 10.6。试样在 150 °C 时硫化返原率为 3%,170 °C 时为 10%,焦烧时间为 1.23 min。而不使用(I)的胶料,相应的硫化返原率分别为 13%和 31%,焦烧时间为 1.0 min。由此可见,该体系提高了胶料的抗硫化返原性,延长了焦烧时间,有效防止了早期硫化。

2.3 波兰

在波兰的一项专利^[11]中,专门进行了耐热输送带的研究。这种输送带的耐热温度不低于 150 °C,骨架材料是聚酰胺或聚酯帆布。带芯所用胶料配方为:SBR 100;陶土 30;半补强炭黑 20;白炭黑 30;萘 18;硬脂酸 1;炉黑 60;防老剂 RD 1;防老剂 4010NA 1;促进剂 TMTD 1.1;促进剂 NA-22 1.5;氧化铅 1.5。这种带芯和覆盖胶组成的输送带在高温作用下和经过长时间热老化后,仍具有相当高的粘合强度。

2.4 德国

据 1999 年德国一篇专利报道^[12],已研制出一种新型中空纤维,该中空纤维在高于 2200 °C 时才熔化,具有很强的耐热性和耐腐蚀性,可用于耐热输送带的补强层,还可用于制造陶瓷、填料和涂料等。

2.5 法国

纤维增强层输送带^[13]的研究使输送带在老化后或恶劣条件下使用也具有较好的粘合性。例如,制备一种输送带,其胶料中含有 100 份氢化丁腈橡胶,增强层为 139 tex 的尼龙 6 帘线,在 160 °C 下硫化 20 min 得到的输送带(厚 6.35 mm,宽 25 mm)于 0 和 14 天后粘合强度分别为 19.1 和 18.1 kN·m⁻¹,而使用不饱和 NBR 时,在 125 °C 下 0 和 14 天后的粘合强度分别为 23.0 和 7.35 kN·m⁻¹。

2.6 英国

英国《Res. Disc》报道,Kenneth 公司^[14]开

发出一种含有炭黑的卤化异丁基-对甲基丁苯共聚物,作为一种新的聚合物成分用于耐热输送带的生产。

2.7 其它地区

南斯拉夫《Hem. Ind》杂志中介绍了 CR 在耐热输送带中的应用情况^[15]。在混炼胶中,98 份 IIR(牌号 HT10-66)和 2 份 NR,用 4,4'-二硫代吗啉作硫化剂,可赋予生产耐热输送带所用的覆盖胶很好的物理性能。工艺性能和物理性能的测定、覆盖胶和骨架材料的粘合强度的测定均可选用 CR。在混炼胶硫化时,在 160 °C 下硫化诱导期和补偿期分别为 4 和 16.5 min。

3 北美洲

3.1 美国

美国 Flow 高分子公司为提高耐热输送带的撕裂强度,对胶料配方进行了改进^[16]。在橡胶添加剂中使用了含有脂肪酸和淀粉的交联剂及其良好的载体沥青。该添加剂加入到胶料中可提高输送带的撕裂强度和工艺性能。这种添加剂的组分为:工业用 226 豆类脂肪酸 243;硫化剂 Di-Cup 40C 8.4;交联助剂 SR350 3.6;玉米淀粉 495;沥青(软化点 98.9 °C) 860;氧化沥青 1300;乙烯-乙酸乙烯酯橡胶 95。将各组分混合后组成橡胶添加剂(A)。确定的胶料配方为:添加剂(A) 6;CR 100;氧化镁 2;防老剂 Flectol H 2;着色剂 3;陶土 60;硬脂酸 1;Sumdex 790 30;氧化锌 5;促进剂 NA-22 1。在 160 °C 下硫化 12 min,测试所得到的样品,其撕裂强度比不加添加剂的(A)样品大。

此外,美国的《橡胶世界》杂志中,介绍了一种在耐热输送带的生产中利用电子计算机模拟化方法跟踪分析其温度的分布及变化情况^[17]。

3.2 加拿大

加拿大的一篇专利^[18]介绍了选择新型材料作耐热输送带的增强层以提高输送带的使用寿命。这种输送带的制造过程是:(A)选择含有耐热纤维的布芯用氟塑料浸渍,然后干燥,得到增强层;(B)选择耐磨纤维如混纺布在氟塑料中浸渍、干燥得耐磨增强层。用以上方法制

得的输送带其耐热纤维层与氟塑料之间不粘合,形成的炭氟膜是在(A)层(用 PTFE 浸渍的耐热芳纶布)和(B)层(用 PTFE 浸渍的芳纶混纺布)之间,每层厚 0.5 mm,然后在 193℃/0.98 MPa 条件下层压,即得到这种耐热层压输送带。

4 结语

通过对国外部分专利的介绍,从中可了解到国外对耐热输送带的研究十分活跃。为增强耐热输送带的功能性和实用性,国外研究者选择了新型橡胶品种,开发出多种橡胶助剂,从配方、工艺上进行了多方面的改进,取得了较好的效果,可供国内参考借鉴。

参考文献:

[1] Azuma A. Adhesion of EPDM rubber compositions to fibrous materials and heat-resistant conveyor belts therefrom[P]. JPN: JP 09 216954. 1997-08-19.

[2] Bando Chemical Industries Ltd. Heat-resistant conveyor belts [P]. JPN: JP 58 89506. 1983-05-27.

[3] Hamano N. Heat-resistant conveyor belts [P]. JPN: JP 09 30624. 1997-02-04.

[4] Shioyama T. Neoprene adhesives for canvas in conveyor belts [P]. JPN: JP 02 286228. 1990-11-26.

[5] Azuma A. Adhesive rubber compositions and conveyor belts with good heat resistance and adhesion with steel cords[P]. JPN: JP 2000 01570. 2000-01-07.

[6] Okamoto H, Hirase K. Heat-resistant conveyor belts[P]. JPN: JP 60 137645. 1985-07-22.

[7] Bhaumik T K, Bhowmick A K, Gupta B R, *et al.* Develop-

ment of cover compound and determination of grade of a heat-resistant conveyor belt[J]. Research Industry, 1989, 34 (3): 179-182.

[8] Sarkar P P, Ghosh S K, Gupta B R, *et al.* Studies on adhesion between rubber and fabric and rubber and rubber in heat resistant conveyor belt[J]. International Journal Adhesives, 1989, 9(1): 26-32.

[9] Ananov N V, Golovin P D, Svetlichnyi I F. Tests of heat-resistant conveyor belts for conveying of hot coke[J]. Koks. Khimicheskoe, 1985(1): 36-37.

[10] Datta R, Talma A, Steenberg A, *et al.* Sulfur-vulcanized rubber compositions using substituted succinimide antireversion compounds[P]. PCT Int Appl, WO 96 20246. 1996-04-04.

[11] Schwann A, Baumgart T, Olak W. Heat-resistant rubber textile conveyor belt[P]. PO L: PL 151922. 1990-10-31.

[12] Rennebeck K. Process for manufacturing ceramic fibers from the melt and the ceramic fibers obtained and their uses[P]. GER: DE 19 730 996. 1999-01-21.

[13] Oyama M, Kubo Y, Honda T. Fiber-reinforced rubber belts [P]. FR: FR 2 532 245. 1984-03-02

[14] Anon. A new polymeric composition for heat resistant conveyor belt[J]. Research Discl., 1998, 415(5): 1 492-1 494.

[15] Dushi A. Chlorobutyl rubber for the production of heat-resistant conveyor belts[J]. Hem. Industry, 1980, 34(5): 130-133.

[16] Hoover J W, Wheeler M E, Fusco J V, *et al.* Composition of fatty acid and starch for improved tear resistance of rubbers [P]. USA: US 5 650 454. 1997-07-22.

[17] Vries L F. Developing heat-resistant conveyor belts[J]. Rubber World, 1995, 213(3): 39-42.

[18] Kitagawa S, Ishibashi M, Haraguchi T, *et al.* Heat-resistant laminated conveyor belt [P]. CAN: Pat. Appl, CA 2 124 659. 1995-12-01.

收稿日期: 2001-04-27

万吨级油/气路线新工艺
炭黑项目通过鉴定

中图分类号: TQ127.1⁺1 文献标识码: D

中橡集团炭黑工业研究设计院承担的万吨级油/气路线新工艺炭黑技术开发项目最近通过鉴定。

专家认为,万吨级油/气路线新工艺炭黑技术开发项目采用的新型炭黑反应炉和燃烧器能适应不同的燃烧模型,可调范围大,在不同燃烧负荷下,均能稳定燃烧,运行情况良好。炭黑反应炉耐火材料完全能适用于 1 930℃的高温模

型,能有效延长反应炉寿命。万吨级油/气装置可用全煤焦油生产炭黑,在原料油品应用上达到设计要求,产品质量及综合技术指标均优于油/油路线,尤其是炭黑产品的纯净度显著提高。该装置首次采用新型高效袋滤器、湿法造粒、吸尘系统和自动包装系统,炭黑尾气用于尾气锅炉和干燥机作燃料,既节能降耗,又有利于环境治理。万吨级油/气路线新工艺炭黑生产硬件和软件技术先进,总体水平达到了 20 世纪 90 年代国际水平。

(摘自《中国化工报》,2001-08-15)