

模压成型法PVG阻燃整芯输送带覆盖胶的配方优化

杨化民¹,王军龙^{1*},姜丽¹,贺拥军²

(1. 西安重装渭南橡胶制品有限公司,陕西 渭南 714000;2. 西安科技大学,陕西 西安 710054)

摘要:对模压成型法PVG阻燃整芯输送带[由聚氯乙烯树脂(PVC)阻燃整芯输送带表面贴合橡胶型覆盖胶制成]覆盖胶进行配方优化。覆盖胶优化配方为:丁腈橡胶 100,PVC(糊状) 30,炭黑N234 40,硬脂酸 2,氧化锌 5,氯化石蜡/三氧化二锑/硼酸锌/聚磷酸铵/氢氧化铝 20/8/15/15/15,分散剂R50 5,增塑剂 20,防老剂 2,硫黄/促进剂TBBS 1.7/1.8。优化配方覆盖胶与带芯粘合性能、物理性能、阻燃性能和滚筒摩擦试验结果达到MT 914—2008要求。

关键词:覆盖胶;PVG阻燃整芯输送带;模压成型法;丁腈橡胶;聚氯乙烯树脂;配方优化

中图分类号:TQ336.2;TQ333.7;TQ325.3

文章编号:1000-890X(2019)01-0036-05

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.01.0036

随着煤矿大型化和机械化的发展,大运量、长寿命的PVG输送带[由聚氯乙烯树脂(PVC)输送带表面贴合橡胶型覆盖胶制成]应用越来越广泛。与挤出成型法PVG阻燃整芯输送带相比,模压成型法PVG阻燃整芯输送带的性能和使用寿命具有一定优势;相对于PVG阻燃钢丝绳芯输送带,PVG阻燃整芯输送带的带体自质量小,符合节能输送带的发展方向。因此,模压成型法PVG阻燃整芯输送带具有良好的应用前景^[1-2],因而其覆盖胶的研制备受关注。黄兆阁等^[3]利用粉末丁腈橡胶(NBR)与PVC并用来制备PVG阻燃整芯输送带覆盖胶,当粉末NBR用量达到30份时覆盖胶的综合性能最佳。尤光星等^[4]利用丁二酸酐、二乙醇胺、三聚氰胺和三氯氧磷合成超支化膨胀型阻燃剂,当覆盖胶中超支化膨胀型阻燃剂质量分数达到0.3时,PVG阻燃整芯输送带具有良好的阻燃效果。马晨^[5]研究了氯化石蜡、三氧化二锑、硼酸锌和氢氧化铝等阻燃剂对高强度阻燃输送带覆盖胶阻燃性能的影响,并研究了覆盖胶阻燃性能与物理性能的平衡。

用模压成型法制备超厚、高阻燃等级的PVG整芯输送带的报道较少,本课题制备模压成型法PVG阻燃整芯输送带的生产工艺流程如图1

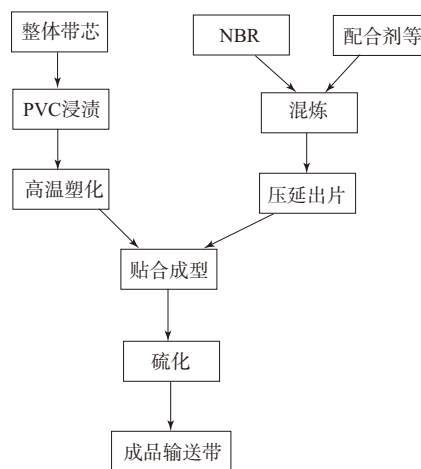


图1 模压成型法PVG阻燃整芯输送带的生产工艺流程示意图

所示[整体带芯经PVC糊料(PVC与助剂经过加热和搅拌混合而成)浸渍及高温塑化后与经混炼、压延的覆盖胶片贴合成型,再在平板硫化机上模压硫化制成],覆盖胶厚度达到5 mm,覆盖胶与带芯冷粘较困难,且其滚筒摩擦试验方法与阻燃钢丝绳芯输送带相近。因此研制模压成型法PVG阻燃整芯输送带覆盖胶需考虑生产工艺问题以及非常规摩擦试验方法。

本研究模压成型法PVG阻燃整芯输送带覆盖胶采用NBR作主体材料,通过调整PVC用量以及硫化体系、阻燃体系各组分用量比优化覆盖胶配方,以制备达到MT 914—2008《煤矿用织物整芯阻燃输送带》要求的输送带产品。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50572088)

作者简介:杨化民(1969—),男,陕西渭南人,西安重装渭南橡胶制品有限公司工程师,硕士,主要从事输送带配方研发工作。

*通信联系人(wjunlong@sina.cn)

1 实验

1.1 原材料

NBR, 牌号3305E, 中国石油兰州石化有限公司产品; PVC(糊状), 山东石油化工有限公司产品; 分散剂R50, 亚特曼化工有限公司产品; 其余配合剂均为市售工业品。

1.2 主要设备和仪器

2 L密炼机, 瑞安市金诺橡塑机械有限公司产品; XK-160型开炼机, 大连华韩橡塑机械有限公司产品; 600 mm×600 mm平板硫化机, 青岛祥杰橡胶机械制造有限公司产品; GT-M2000AN型硫化仪, 高特威尔检测仪器(青岛)有限公司产品; WDW型微机控制电子万能试验机, 上海龙华测试仪器有限公司产品; SJPR-01A型输送带用酒精喷灯燃烧性能试验箱, 青岛中橡化科技有限公司产品; M-02型旋转滚筒式磨耗试验机, 青岛双凌科技设备有限公司产品; GM-11型滚筒摩擦试验机, 太仓市速达机械设备厂产品。

1.3 基本配方

NBR 100, PVC 变量, 炭黑N234 40, 硬脂酸 2, 氧化锌 5, 氯化石蜡/三氧化二锑/硼酸锌/聚磷酸铵/氢氧化铝 20/8/12/12/12, 分散剂R50 5, 增塑剂 20, 防老剂 2, 硫黄和促进剂TBBS 2.5。

1.4 试样制备

胶料混炼先在密炼机中进行, 转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 压砣压力为0.5 MPa, 混炼工艺为: NBR和PVC(混炼120 s)→氧化锌、硬脂酸、防老剂、分散剂和阻燃剂(混炼60 s)→增塑剂和炭黑(混炼150 s)→硫黄和促进剂(混炼120 s)。密炼胶排到开炼机薄通(辊距调至最小, 有利于配合剂分散)5遍, 下片、冷却, 放置2 h。

混炼胶片和粘合试片(将浸渍PVC的整体带芯裁成500 mm×500 mm的片状, 上、下表面均贴合厚度为5 mm的覆盖胶)的硫化在平板硫化机上进行, 硫化条件为 $160 \text{ }^{\circ}\text{C}/2 \text{ MPa} \times 25 \text{ min}$, 硫化完毕后模腔温度分别降至60和70 $^{\circ}\text{C}$ 时开模。

1.5 性能测试

硫化特性按照GB/T 16584—1996测试, 与带芯粘合强度按MT 914—2008附录C测试, 拉伸强度和拉断伸长率按照GB/T 528—2009测试, 耐

磨性能按GB/T 9867—2008测试, 阻燃性能按MT 914—2008附录G测试, 滚筒摩擦试验按MT 914—2008附录F进行。

2 结果与讨论

2.1 PVC用量对覆盖胶性能的影响

PVC用量对覆盖胶与带芯粘合强度的影响如图2所示(试验配方同基本配方)。

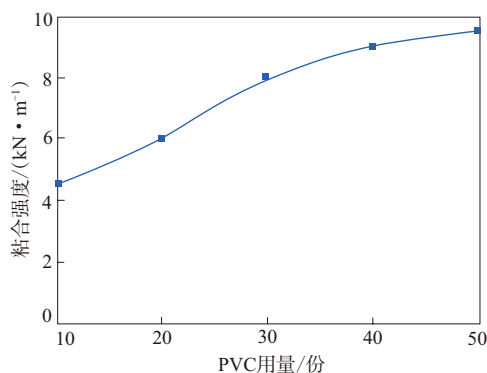


图2 PVC用量对覆盖胶与带芯粘合强度的影响

从图2可以看出, 随着PVC用量增大, 覆盖胶与带芯的粘合强度提高。这是因为硫化后, 带芯上的PVC与覆盖胶中的PVC融合, 使覆盖胶与带芯紧密粘合; 同时, NBR是一种强极性橡胶, 能够与极性PVC良好相容。

根据文献[6]报道以及配方设计经验可知, 随着PVC用量增大, 覆盖胶的硬度提高, 刚性增大, 拉断伸长率下降, 从而致使输送带的耐屈挠性能降低。因此, 为了保证覆盖胶与带芯粘合强度、覆盖胶物理性能以及输送带耐屈挠性能, 确定覆盖胶的PVC用量为30份。

2.2 硫化体系对覆盖胶性能的影响

硫化体系对覆盖胶物理性能的影响如表1所示(试验配方: 除PVC用量为30份外, 除硫化体系外其余组分和用量同基本配方)。

从表1可以看出, 硫黄用量增大, 覆盖胶的拉伸强度变化不大, 但拉断伸长率明显下降。这是因为硫黄用量增大会提高覆盖胶的交联密度, 从而影响橡胶分子在拉伸过程中的滑移, 导致覆盖胶拉断伸长率下降。促进剂用量增大, 覆盖胶的拉伸强度变化不大, 拉断伸长率略有下降。原因是过量的促进剂不会起到促进硫化作用, 但会

表1 硫化体系对覆盖胶物理性能的影响

项 目	配方编号					
	S-1 [#]	S-2 [#]	S-3 [#]	S-4 [#]	S-5 [#]	S-6 [#]
硫化体系						
硫黄用量/份	1.5	1.5	1.5	2	2	2
促进剂TBBS						
用量/份	1	1.5	2	1	1.5	2
拉伸强度/MPa	17.2	18.3	18.0	18.4	17.7	18.2
拉断伸长率/%	420	416	399	354	332	337
阿克隆磨耗量/cm ³	0.157	0.155	0.148	0.152	0.150	0.159

导致覆盖胶起硫早,降低硫化过程中覆盖胶的流动性,进而影响产品的外观质量^[7]。硫黄用量过大或促进剂用量过小时,覆盖胶的阿克隆磨耗量均较大,这是因为交联密度过低或过高都会影响覆盖胶的粘弹性^[8]。根据以上分析并结合实际生产要求,确定硫化体系硫黄/促进剂TBBS用量比为1.7/1.8。

2.3 阻燃体系对覆盖胶性能的影响

2.3.1 物理性能和阻燃性能

通常情况下,阻燃剂用量增大,胶料的阻燃性能提高,物理性能下降,采用适量的阻燃剂对平衡胶料的阻燃性能和物理性能极为重要。

阻燃体系对覆盖胶物理性能和阻燃性能的影响如表2所示(试验配方:除PVC用量为30份、硫黄/促进剂TBBS用量比为1.7/1.8外,其余组分和用量同基本配方)。

由表2可以看出:随着阻燃剂用量增大,覆盖胶的拉伸强度和拉断伸长率降低,阿克隆磨耗量增大,阻燃性能呈提高趋势;氯化石蜡对覆盖胶物理性能的影响较小。

表2 阻燃体系对覆盖胶物理性能和阻燃性能的影响

项 目	配方编号				
	Z-1 [#]	Z-2 [#]	Z-3 [#]	Z-4 [#]	Z-5 [#]
阻燃体系					
氯化石蜡用量/份	15	15	15	20	20
三氧化二锑用量/份	8	8	8	8	8
硼酸锌用量/份	8	12	15	12	15
聚磷酸铵用量/份	8	12	15	12	15
氢氧化铝用量/份	8	12	15	12	15
拉伸强度/MPa	20.3	18.9	15.6	17.4	14.2
拉断伸长率/%	478	433	390	428	385
阿克隆磨耗量/cm ³	0.152	0.170	0.186	0.175	0.190
燃烧性能					
有焰燃烧时间/s	5.6	3.1	1.5	1.3	1.0
无焰燃烧时间/s	2.8	1.8	0.8	1.6	0.7

阻燃剂用量增大导致覆盖胶物理性能下降的原因是,阻燃剂的粒径大、比表面积小,对胶料基本没有补强作用,且阻燃剂用量达到一定程度后,阻燃剂会在胶料基体内部团聚,形成大颗粒缺陷,造成应力集中。而氯化石蜡有一定的增塑作用,在混炼过程中有助于其他填料分散,相对增强了填料与橡胶之间的结合^[8-11],因此其对覆盖胶物理性能的影响不大。

阻燃剂用量增大使得覆盖胶阻燃性能提高的原因如下。

(1) 卤素阻燃剂遇氧反应生成中间产物,该中间产物能够与燃烧反应活化中心的氢原子和羟基反应,从而阻止火焰形成;三氧化二锑与分解出的卤素原子结合,生成三卤化锑,三卤化锑可附着在覆盖胶表面,起到隔绝空气的作用^[9-12]。

(2) 聚磷酸铵受热分解生成聚偏磷酸,聚偏磷酸具有脱水作用,可促使覆盖胶表面形成碳化膜,隔离空气。同时,聚偏磷酸是不易挥发的稳定化合物,能够在燃烧的覆盖胶表面形成隔离层。硼酸锌受热分解后可以在覆盖胶表面形成玻璃体隔离层,起到隔热作用。这些固体隔离层在阻止覆盖胶分解的同时,还隔绝了空气中氧气的供给。这也是硼酸锌、聚磷酸铵和氢氧化铝用量增大对无焰燃烧的阻燃效果明显大于氯化石蜡和三氧化二锑用量增大的原因^[5,13-15]。

(3) 硼酸锌受热释放结晶水,能降低燃烧体系的温度;氢氧化铝分解温度为203℃,在燃烧初期分解释放出水分。这些阻燃剂通过释放水分,降低了体系的总释放热,对覆盖胶阻燃具有重要作用^[13-16]。

2.3.2 滚筒摩擦试验

覆盖胶滚筒摩擦试验是煤矿井下用阻燃输送带重要的试验项目,其结果与覆盖胶的阻燃性能直接相关。

滚筒摩擦试验可表征气相与固相阻燃物的阻燃效果,且试样成炭结块。对Z-3[#]—Z-5[#]试验配方覆盖胶进行滚筒摩擦试验(时间为1 h,但如果试样温度超过325℃或出现火星,试样为不合格,试验终止),试验数据如表3所示,试验结束后的覆盖胶如图3所示。

项 目	配方编号		
	Z-3 [#]	Z-4 [#]	Z-5 [#]
试验结束时间/min	10	40	60
试验终止温度/℃	325	325	290
有无火星	无	无	无

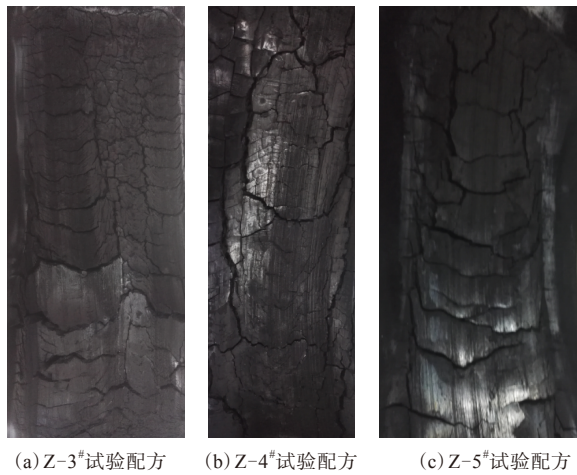


图3 滚筒摩擦试验后的覆盖胶

从表3可以看出,Z-3[#]和Z-4[#]试验配方覆盖胶在试验1 h内温度超过325℃,试样不合格;Z-5[#]试验配方覆盖胶在1 h内未出现火星且温度不超过325℃,试样合格。

从图3可以看出:滚筒摩擦试验结束后,Z-3[#]试验配方覆盖胶的成炭块小,成炭表面有许多小裂纹;Z-4[#]试验配方覆盖胶的成炭块较大,表面有较多不规则的小裂纹;Z-5[#]试验配方覆盖胶的成炭表面裂纹基本为横向裂纹,且较致密^[5,15]。

与Z-3[#]试验配方覆盖胶相比,Z-4[#]试验配方覆盖胶的硼酸锌、聚磷酸铵和氢氧化铝用量减小,氯化石蜡用量大,而氯化石蜡的增塑作用可以使配合剂更好分散,并产生气相阻燃物,因此Z-4[#]试验配方覆盖胶的成炭块较大,同时形成较多小裂纹。Z-5[#]试验配方覆盖胶的硼酸锌、聚磷酸铵和氢氧化铝用增大,覆盖胶表面的固相阻燃物增多,促进覆盖胶成炭,从而提高覆盖胶的成炭密实度,降低摩擦生热。

因此,确定覆盖胶阻燃体系氯化石蜡/三氧化二锑/硼酸锌/聚磷酸铵/氢氧化铝用量比为20/8/15/15/15。

模压成型法PVG阻燃整芯输送带覆盖胶的优化配方确定为:NBR 100,PVC(糊状) 30,炭黑

N234 40,硬脂酸 2,氧化锌 5,氯化石蜡/三氧化二锑/硼酸锌/聚磷酸铵/氢氧化铝 20/8/15/15/15,分散剂R50 5,增塑剂 20,防老剂 2,硫黄/促进剂TBBS 1.7/1.8。

3 结论

采用优化配方的模压成型法PVG阻燃整芯输送带覆盖胶与带芯粘合性能较好,拉伸强度为14.2 MPa,拉断伸长率为385%,阿克隆磨耗量为0.190 cm³,有焰燃烧时间为1.0 s,无焰燃烧时间为0.7 s,滚筒摩擦试验在1 h内试样无火星、温度不超过325℃,且成炭状况良好,覆盖胶性能达到MT 914—2008要求。

参考文献:

[1] 冯伟伟. PVC、PVG高强度整芯阻燃输送带、带芯设计[J]. 无线互联科技,2015(8):36-37.

[2] 赵英杰. 安徽中意:带过渡层的整芯阻燃输送带填补国内空白[J]. 创新科技,2015(3):8-19.

[3] 黄兆阁,张素珍,陈晓燕. PVG输送带覆盖胶性能的研究[J]. 聚氯乙烯,2007(10):14-17.

[4] 尤光星,温达,张宇,等. 超支化膨胀型阻燃剂的合成及其在PVG输送带中的应用研究[J]. 塑料工业,2014,42(10):17-21.

[5] 马晨. 高强度阻燃输送带覆盖层材料的制备与性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2012.

[6] 刘士星,徐希庆. PVC全塑阻燃整芯带的研究[J]. 煤矿安全,1996(8):10-12.

[7] 王忠超. 丁腈橡胶性能影响因素研究[D]. 兰州:西北师范大学,2012.

[8] 杨清芝. 现代橡胶工艺学[M]. 北京:中国石化出版社,1997:485-505.

[9] 彭军勇,王曦,苏胜培. 阻燃型丁腈橡胶/氯化聚丙烯橡胶复合材料的制备与性能研究[J]. 精细化工中间体,2012,42(2):55-59.

[10] Qian L J, Ye L J, Xu G Z, et al. The Non-halogen Flame Retardant Epoxy Resin Based on a Novel Compound with Phosphaphenanthrene and Cyclotriphosphazene Double Functional Groups[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(6):1118-1124.

[11] 贺春江,王玮,张国文,等. 低烟无卤阻燃丁腈橡胶的制备[J]. 合成橡胶工业,2017,40(3):187-190.

[12] Diaz-Bautista M A, Alvarez-Rodriguez R, Cemente-Jul C, et al. AFBC of Coal with Tyre Rubber:Influence of the Co-combustion Variables on the Mineral Matter of Solid By-products and on Zn Lixivation[J]. Fuel, 2016, 106:10-20.

[13] Liu Y L. Flame-retardant Epoxy Resins from Novel Phosphorus-containing Novola[J]. Polymer, 2001, 42(8):3445-3454.

- [14] 曹江勇,王付胜,高新文,等. 滑石粉及其复配阻燃体系对三元乙丙橡胶阻燃性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(6):650-654.
- [15] 隋毅,彭宗林. 微胶囊红磷阻燃剂在三元乙丙橡胶中的应用[J]. 橡胶工业,2012,59(8):483-486.
- [16] 王鹤,竺珠,赵树高,等. 氢氧化铝和硼酸锌对乙烯-乙酸乙烯酯橡胶/丁腈橡胶共混阻燃性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2012,28(9):105-108.

收稿日期:2018-09-28

Formulation Optimization of Covering Compound of PVG Flame-retardant Integral Core Conveyor Belt by Molding Method

YANG Huamin¹, WANG Junlong^{1*}, JIANG Li¹, HE Yongjun²

(1. Xi'an Heavy Equipment Weinan Rubber Production Co., Ltd, Weinan 714000, China; 2. Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: The formulation of the covering compound of PVG flame-retardant integral core conveyor belt which was made of PVC flame-retardant integral core conveyor belt with a covering compound by molding method was optimized. The optimum formulation of the covering compound was as follows: NBR 100, PVC (paste) 30, carbon black N234 40, stearic acid 2, zinc oxide 5, chlorinated paraffin/antimony trioxide/zinc borate/ammonium polyphosphate/aluminium hydroxide 20/8/15/15/15, dispersant R50 5, plasticizer 20, antioxidant 2, and sulfur/accelerator TBBS 1.7/1.8. The adhesion between the covering compound and the core, the physical properties, flame-retardant performance and drum friction test results of the optimized covering compound met the requirements of MT 914—2008.

Key words: covering compound; PVG flame-retardant integral core conveyor belt; molding method; NBR; PVC; formulation optimization

• 国内外动态 •

诺基亚向北美市场推出WR G4 SUV轮胎
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2018年11月5日报道:

诺基亚轮胎公司已为其全天候产品线增加了适用于SUV和交叉车型的WR G4 SUV轮胎(见图1)。



图1 WR G4 SUV全天候轮胎

新WR G4 SUV轮胎为SUV全年使用定制,兼具良好的全天候操纵性能和可靠的冬季抓地性能,是一款真正的全天候轮胎。该公司称,独特的新一代技术加强了其雨天、干地和冬季道路性能。

诺基亚的这款最新的SUV轮胎改善了湿地和雪地操纵性能,降低了滚动阻力和行驶噪声,并采用芳纶侧技术加强胎侧,有助于轮胎抗切割。诺基亚称,芳纶纤维是一种用于国防和航天工业的材料,可使胎侧胶抗刺扎,现已成为其SUV和轻型载重轮胎的整体特征。

2018年年初,诺基亚推出了WR G4轿车轮胎。随着该新SUV轮胎的推出,诺基亚WR G4全天候产品的覆盖范围扩大至78个规格,轮辋直径为356~508 mm(14~20英寸),速度级别为H—V。该新豪华SUV轮胎于2019年年初全面推出。

(吴秀兰摘译 赵敏校)