

高性能分层无卤阻燃输送带产业化探讨

吴文彪¹,李海鹰¹,田明²,邹华²,张立群²

(1.北京橡胶工业研究设计院,北京 100039;2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:提出一条无卤阻燃输送带研制的新思路。配方上采用无卤的NR、SBR、茂金属乙烯-辛烯弹性体、EPR或乙烯-乙酸乙酯及其并用胶为主体聚合物,添加经特殊表面处理的、无卤的纳米氢氧化镁及含磷无卤阻燃剂和硅阻燃剂,并利用甲基丙烯酸盐原位生成的纳米聚甲基丙烯酸盐提高覆盖胶的耐热性能;结构上采用锦纶、涤纶或芳纶骨架的分层叠合结构,以提高带体强度和接头强度。提出了该种阻燃输送带的性能目标并分析了其产业化前景。

关键词:阻燃输送带;无卤橡胶;无卤阻燃剂;分层叠合结构

中图分类号:TQ336.2 **文献标识码:**B **文章编号:**1000-890X(2004)11-0672-04

阻燃输送带在煤矿中应用已有半个世纪的历史。目前广泛使用的阻燃输送带是由PVC和CR等含卤聚合物和含卤阻燃剂配合制成的。当发生火灾时,这种输送带燃烧,会释放出大量有毒气体和烟雾,不仅危及人身安全,妨碍救灾工作的顺利进行,而且会腐蚀仪器和设备,同时还会造成环境污染。因此,无卤阻燃输送带的开发受到世界各国的广泛关注。目前,有些国家已经成功研制出无卤阻燃输送带并已应用于矿井之中。国内在这方面也做了一些工作,但关键问题是还未能取得阻燃性能和力学性能之间的良好平衡,更没有形成工业化的产品。

1 阻燃输送带生产状况

胶带生产的核心技术一直被欧美和日本等国的工业集团所垄断。知名胶带生产企业有德国的大陆橡胶、孔拉德、朔尔茨和凤凰公司,瑞典的TRELL-BORGS公司,丹麦的RO-VIVNDS公司,奥地利的SEMPERIT公司,荷兰的VERDSTEIN公司,英国的登录普、BTR公司,意大利的倍耐力公司,韩国的三星胶带公司,日本的东海橡胶工业公司和东北橡胶公司等。它们的输送带产品的标准输送量可超过200万t,织物芯和钢丝绳芯输送带的设计使用寿命分别达到5年以上和

15年以上。

国内阻燃输送带的研究起步较晚。20世纪80年代初,中国煤炭科学研究总院上海分院根据煤炭部1119号文规定的阻燃输送带3项安全性能规范,开始研制以锦纶分层带及维纶整芯带为代表的第1代矿用阻燃输送带。1986年开始研制锦纶/棉或涤纶/棉整芯PVC塑料带以替代维纶整芯带,并完成了产品的换代。第3代阻燃带芯采用3层整体编织结构,棉纤维质量分数从0.26提高到0.35~0.40,混编结构改为棉线在带芯表面的整芯结构。经过这20多年的发展,我国的阻燃输送带基本满足了煤矿输送需要,产品质量也有所提高,目前PVC和PVG整芯织物阻燃输送带已成为我国矿井中使用最广泛的阻燃输送带。在煤炭行业安全性要求提高的情况下,采用英国BS3289标准的煤矿井下用PVC和PVG输送带得到了广泛应用,目前全国已有30多家企业可以生产PVC和PVG整芯输送带,生产能力超过2000万m²,其中青岛橡六胶带有限责任公司和宜昌中南橡胶有限责任公司采用引进的英国设备和技术,沈阳胶带总厂、上海胶带股份有限公司和阜新橡胶有限责任公司等则采用国产设备和技术。

然而,目前国内广泛使用的此种整芯输送带最大强度仅为1400kN·m⁻¹,而且耐磨性差,使用寿命短,与世界先进水平还有很大差距。虽然近几年国内也已开始研制阻燃钢丝绳芯输

作者简介:吴文彪(1964-),男,北京人,北京橡胶工业研究设计院高级工程师,北京化工大学在读硕士研究生,主要从事橡塑制品的研究与开发。

送带,但还没有进入应用阶段。此外,国内早期也曾开发过锦纶分层输送带,但由于无法取得阻燃性能和力学性能很好的平衡而使其应用受到限制。而国外的分层输送带可以达到阻燃要求,而且力学性能也很好。

2 研制高性能分层无卤阻燃输送带的必要性

输送带输送效率高,是煤矿井下主要的输送工具。然而,输送带却屡屡造成重大的火灾事故,据统计,其着火危险和危害居煤矿井下外因火灾的第 2 位,因此世界各产煤国对此均十分重视和警惕,纷纷对输送带采取阻燃化的技术措施。

20 世纪 50~70 年代,许多国家的统计资料表明,井下输送带的火灾事故有 70% 是由输送带摩擦生热引起的。1950 年造成 80 人丧生的英国 Creswell Colliery 煤矿事故就是由于输送带过热导致着火造成的。因此在考虑生产阻燃输送带的技术途径时,必须兼顾防止摩擦着火和抑制火灾扩大两个方面。近年来,随着环保要求的日益提高,无卤阻燃输送带的开发成为世界各国关注的热门课题。

经过多年的研究开发,阻燃输送带已形成了品种和规格多样化的局面。从覆盖胶的基体材料来看,主要有 4 类:以 PVC 为原料的 PVC 系阻燃输送带;以 CR 为原料的 CR 系阻燃输送带;以橡胶与 PVC 共混料为原料的橡塑系阻燃输送带和采用 NR、SBR、BR、NBR、EPR 和聚丙烯酸酯橡胶及其并用胶通过大量填充含卤阻燃剂和含卤配合剂的阻燃输送带。

PVC 系阻燃输送带是目前使用最广泛的阻燃输送带。此种输送带具有很好的耐燃性能,但其表面会积聚大量静电荷,在放电时易导致瓦斯气体燃烧,同时其柔软性差,摩擦因数小,耐磨性也较差。

美国和德国等开发了 CR 系阻燃输送带。CR 是阻燃性能较好的橡胶,但其易焦烧、加工性能较差,而且 CR 输送带的覆盖层与骨架层的粘合强度在温度升高时会降低,从而导致脱层;当温度升高时,骨架层很快受到火焰的影响而导致胶带损坏。

针对 PVC 系和 CR 系阻燃输送带的缺点,许

多国家对它们进行了改进。主要措施是在胶料中加入与 PVC 和 CR 溶解度参数相近的 CPE 或 NBR。在 PVC 输送带的基础上开发了一种表面覆 CR 或 PVC/NBR 的阻燃输送带,即 PVG 输送带。

第 4 类阻燃输送带主要使用无卤橡胶作为基体,通过填充大量的含卤阻燃剂和含卤配合剂来达到阻燃效果。目前,主要使用 SBR 或 SBR/NR、聚丙烯酸酯橡胶和 EPR。如果输送带带有耐油的要求,则往往在 SBR 中并用部分 NBR。

通过以上分析不难发现,传统的阻燃输送带都含卤素,要么覆盖胶基体材料含卤素,要么添加了含卤素的阻燃剂和配合剂。在使用过程中发现,这些含卤阻燃输送带虽然具有较好的阻燃效果,但在发生火灾时,燃烧的输送带会产生大量的有毒气体和烟雾,这不仅妨碍救灾工作的顺利进行,对生命造成“二次灾害”,而且还会腐蚀仪器和设备,另外,燃烧释放出的有毒气体还会造成环境污染。

鉴于此,迫切需要开发出新一代低烟低毒的无卤阻燃输送带,这是当今国际上对阻燃输送带胶料提出的新要求。目前国外已研制出的无卤阻燃输送带多采用 NR、SBR、NBR 和 EPR 及它们的并用胶并配以无卤阻燃剂和配合剂来满足阻燃要求,国内在这方面的研究尚属空白。

增强层对阻燃输送带的整体强度和寿命有决定性的影响。阻燃输送带按增强层的结构可分为钢丝绳芯和纤维织物芯两大类,纤维织物芯又分为整体编织芯和分层叠合芯两种。随着对输送带强度要求的提高,早期的棉纤维已遭淘汰,目前多为锦纶、涤纶纤维和钢丝绳,芳纶输送带刚开始进入应用阶段。

输送带的整体强度既受增强层材质的影响,又与接头方式有关。由于输送带多采用在用户处接头,因此接头成为输送带强度的薄弱点。有机纤维增强层采用分层结构,可以进行热硫化接头,接头强度显然比整体带芯打卡接头的强度高很多。输送带的整体强度越高,接头强度(即使采用打卡方式接头)也越高,因此采用高强度有机纤维或钢丝绳芯增强,输送带的强度较高。总之,采用钢丝绳芯增强、打卡接头或有机纤维分层增强及热硫化接头均可很好地克服传统输送带整体强度不高和寿命短的缺点。

3 高性能分层无卤阻燃输送带研究内容

3.1 配方设计

配方设计的目的是获得高耐热、低生热、高无卤阻燃、高强力的新型胶料。

(1)橡胶基体

摒弃传统阻燃输送带所使用的含卤橡胶基体,采用无卤橡胶基体和无卤阻燃体系制备无卤阻燃橡胶输送带。拟选择 NR、SBR、茂金属乙烯-辛烯弹性体、EPR、乙烯-乙酸乙烯酯橡胶或它们的并用胶。橡胶性能主要决定输送带覆盖胶的性能。

(2)阻燃剂

摒弃传统的含卤阻燃剂体系。目前的无卤阻燃剂主要有氢氧化铝和氢氧化镁,但其粒径多在 0.5 μm 以上,要获得理想的阻燃性能,所需填充量很大,这将严重影响最终制品的力学性能和加工性能。纳米氢氧化镁粒径小,初始分解温度高,具有比微米氢氧化铝和氢氧化镁更好的阻燃性能,同时对橡胶也具有很好的补强效果。通过特殊的表面处理技术,可以改善纳米氢氧化镁在橡胶中的分散性,削弱高填充量纳米氢氧化镁在橡胶中形成的网构化,提高胶料的加工流动性能,赋予产品低的动态生热。

同时还要研究含磷无卤阻燃剂、硅阻燃剂等与纳米氢氧化镁的并用效果,考察并用比、总用量等因素对新型胶料的阻燃性能、力学性能、生热性能、流动性能、耐磨性能和对帘布间粘合性能以及加工性能和成本的影响。

(3)甲基丙烯酸盐

采用甲基丙烯酸盐可以提高覆盖胶的耐热性能,同时还可提高覆盖胶层与增强层的粘合性能,特别是高温粘合强度。需要研究甲基丙烯酸盐类型、过氧化物类型和用量等对新型胶料的耐热性能和与帘线间粘合性能的影响。特别是研究甲基丙烯酸盐原位生成的纳米聚甲基丙烯酸盐对硫化胶各项性能的影响。

(4)其它辅助配合剂

可能存在着交联体系、软化增塑体系和防老体系等与上述 3 个方面相互影响和相互依赖关系,需要研究它们对新型胶料的力学性能、热性能、阻燃性能、粘合性能、加工性能和成本等的影

响,以获取最佳的胶料配合。

3.2 结构设计

结构设计的目的是希望获得高耐热、高强度、高接头强度和耐疲劳的增强结构。

输送带的结构设计对提高输送带的使用寿命是非常重要的。可采用锦纶、涤纶或芳纶骨架材料替代传统的棉帆布/合成纤维混纺骨架材料,以提高输送带的强度和耐热性,使其不致因输送带摩擦生热造成的温度升高而导致纤维断裂,从而保持较高的拉伸强度;同时,采用分层叠合结构替代传统的整芯增强结构,以方便采用胶接技术(热硫化或冷粘)接头以替代打卡接头,从而显著提高输送带的接头强度,延长输送带的使用寿命。即使仍采用打卡接头,由于带体整体强度的提高,接头强度也会有所提高。对非钢丝增强结构的输送带而言,增强帘布采用分层结构是一个重要的发展方向。

3.3 主要技术指标

参考 MT 147—1995 规定的指标,制定分层无卤阻燃输送带的性能指标,如表 1 所示。

表 1 分层无卤阻燃输送带性能指标

项 目	指 标
纵向全厚度拉伸强度/(kN·m ⁻¹)	≥1 400
全厚度拉伸伸长率/%	≥15
滚筒摩擦试验	
带表温度/℃	≤325
酒精喷灯燃烧试验	
单值/s	≤10
平均值/s	≤3
表面电阻/MΩ	≤300
丙烷燃烧试验	
无损全宽度长度/mm	≥250
卤化氢气体释放量/(mg·g ⁻¹)	≤5
烟密度	≤75

4 高性能分层无卤阻燃输送带产业化前景

目前,我国整芯阻燃输送带的生产能力已超过 2 000 万 m²,总产值约 8 亿元。“十五”期间由于国家采取宏观经济政策,努力扩大内需,特别是随着西部大开发战略的实施和水利、农业、能源和城市基本建设投入的增加,势必刺激物料输送行业的增长,使阻燃输送带的需求量猛增。如果以

“九五”期间的增长率为计算基准,预计到“十五”末期,即 2005 年,阻燃输送带需求量将达到 2 700 万 m^2 ,总产值达到 10 亿元,可见其潜在市场是十分巨大的。

近年来,我国胶带产品的出口量仅为胶带总产量的 3%~5%;加入 WTO 后,原材料关税降低,输送带产品的成本也将大幅度降低。预计到 2005 年,我国输送带出口量为 500 万 m^2 ,其中钢丝绳芯输送带和阻燃输送带的出口量为 450 万 m^2 ,出口创汇约 2 250 万美元。

5 结语

目前,我国煤矿井下广泛使用的 PVC 和 PVG 整芯阻燃输送带接头强度低,耐磨性差,使

使用寿命短,不能很好地满足用户的使用要求,因此进一步研究能适应煤矿井下使用的高性能(高耐热、高耐磨、高强度、环保)阻燃输送带、延长输送带的使用寿命、缩小与国外先进水平的差距、增强参与市场竞争的能力成为阻燃输送带制造企业和煤矿单位寻求新经济增长点过程中所共同关注的课题。

高性能分层结构的无卤阻燃输送带是一种综合性能(耐热、耐磨、阻燃、长寿命)高的环保型输送带,具有阻燃性能优良、强力和接头强度高、使用寿命长、低烟、无毒等特点,可解决目前国内市场上阻燃输送带存在的一些突出问题,产业化生产意义重大。

收稿日期:2004-05-28

双吉公司气相法白炭黑生产线试产成功

中图分类号:TQ264.1;TQ330.38+3 文献标识码:D

2004 年 8 月 18 日,吉林双吉化工新材料有限公司(中国石油吉林石化公司和广州吉必时科技实业有限公司共同组建)年产 3 000 t 气相法白炭黑项目第 1 期工程点火成功。目前,该生产线已进入批量试产阶段,预计年内可向市场投放 250 t 不同牌号的气相法白炭黑产品。

双吉公司年产 3 000 t 气相法白炭黑的整个项目建设预计在 2005 年年底完成,届时该生产线将成为国内气相法白炭黑产量最大的生产线。目前,该生产线的生产技术处于国内领先水平,产品质量达到世界先进水平。该生产线生产技术的主要特点是:既可采用四氯化硅、甲基三氯硅烷,也可采用工业副产物——有机硅单体作原料;采用 DCS 控制系统,全面实现自动与远程控制;使用具有自主知识产权的包装机,包装速度和包装质量超过国外先进水平。

该生产线的投产对促进我国白炭黑行业协调和快速发展具有重要意义。

(广州吉必时科技实业有限公司 吴利民供稿)

新型 NR 和 IR 塑解剂

中图分类号:TQ330.38+7 文献标识码:D

英国《国际轮胎技术 2003》43 页报道:

Kettlitz 化学公司提供了一种新型高效 NR 和 IR 塑解剂。这种材料称作 Medioplast 60,是以众所周知的二苯甲酰氨基二苯基二硫化物(DBD)为基本物质,加入一种新开发的活性剂/催化体系制成的。采用该体系的塑解剂产品比目前市售的塑解剂产品更有效。

即使添加少量 Medioplast 60,如 0.1 份(最佳用量为 0.3~0.5 份)也能对纯胶产生优异的塑解效果。与其它塑解剂不同的是,如果 NR 和 IR 在塑炼时就已添加了炭黑,Medioplast 60 不会因为催化剂体系吸附到炭黑表面而导致活性降低。

Medioplast 60 用于炭黑胶料,也会使胶料很快发生降解,即使用量很小,也不会减缓降解速度。

Medioplast 60 的另一个优点是在低温下的塑解效果非常显著,因此它可以用于在不预热的密炼机里或开炼机上塑炼的 NR 和 IR 中。

粉末状可以保证 Medioplast 60 很方便、快速地混入在密炼机里或开炼机上以任何温度塑炼的 NR 和 IR 中,对密炼机转子形状和结构没有特殊要求。

尽管 Medioplast 60 是绿色的,但是在 0.5 份推荐用量下,未发现其对浅色胶料有染色效果。由于 Medioplast 60 在低用量和低温下就已非常有效,因此它能显著降低塑炼成本。

(涂学忠摘译)