

# 超支化界面剂的制备及其对PVC阻燃输送带 粘合性能的影响

薄强龙, 尤光星, 类彦辉, 温达, 刘杰, 寿崇琦\*

(济南大学化学化工学院, 山东 济南 250022)

**摘要:** 合成含有大量端羟基的超支化聚酰胺酯, 用硅烷偶联剂KH560对其封端改性制成超支化界面剂, 用超支化界面剂处理涤棉帆布带芯, 制成聚氯乙烯(PVC)阻燃输送带。研究超支化界面剂对PVC输送带粘合性能的影响。结果表明: 随着超支化界面剂浓度增大, 输送带覆盖层与帆布带芯的层间粘合强度提高; 第3代超支化界面剂(AB<sub>2</sub>型单体与核分子三羟甲基丙烷以物质的量比21:1合成第3代超支化聚酰胺酯, 第3代超支化聚酰胺酯与硅烷偶联剂KH560以物质的量比24:1合成第3代超支化界面剂), 其浓度为0.003 mol·L<sup>-1</sup>时输送带的层间粘合强度最高; 使用超支化界面剂的输送带耐高温性能良好, 在100℃时层间粘合强度保持率仍能达到75%以上; 超支化界面剂的成本比硅烷偶联剂低, 推荐浓度为2%~2.5%, 超支化界面剂具有良好的经济性和工业化应用前景。

**关键词:** 超支化界面剂; PVC阻燃输送带; 涤棉帆布; 粘合强度

聚氯乙烯(PVC)输送带具有轻便、运输能力强、便于操作和维护等特点, 应用越来越广泛<sup>[1]</sup>。目前输送带厂家主要选用涤棉帆布作为PVC阻燃输送带带芯。涤棉帆布的价格较低, 拉伸强度较大, 正在逐步代替棉帆布和维纶帆布<sup>[2-4]</sup>。涤棉帆布带芯阻燃输送带的柔韧性和成槽性好, 价格低, 主要适用于小块状和粉末状物料的中短距离输送<sup>[5]</sup>。但是使用寿命短是PVC阻燃输送带的致命问题之一, 也是制约其应用进一步拓展的主要因素。层间粘合强度是输送带的重要性能指标。PVC覆盖层与帆布带芯的粘合强度过低会直接影响输送带的耐磨性能, 甚至导致覆盖层与帆布带芯脱离, 严重影响输送带的使用性能和寿命<sup>[6-7]</sup>。

现在常用的界面剂为硅烷偶联剂, 而硅烷偶联剂末端只带有3个—SiOH和少量亲有机物基团, 在应用时两侧的一OH参与交联反应, 硅烷偶联剂与无机物表面接触并反应的基团只有1个, 因此棉

纤维与PVC的粘合强度不理想, 影响输送带的使用寿命<sup>[8]</sup>。

与传统的线性大分子相比, 超支化聚合物具有很多特性, 例如: 独特的三维立体状分子结构使分子链无缠绕性, 不易结晶<sup>[9-10]</sup>; 粘度低, 溶解性能好, 当相对分子质量增大或浓度提高时仍然能够保持较低的粘度; 超支化聚合物末端带有大量的活性基团可以用于改性或引入所需基团<sup>[11-12]</sup>; 合成过程相对简单, 不需要进行多步的分离提纯, 生产成本较低, 适用于大规模工业化生产。

本工作的目的是合成超支化界面剂, 通过超支化界面剂与棉纤维上的羟基作用实现化学结合, 即对棉纤维进行化学改性, 提高棉纤维与PVC覆盖层的亲和力, 也可以通过超支化界面剂与聚酯纤维两端的羧基和胺基反应, 改善聚酯纤维与PVC覆盖层的粘合性能, 提高PVC阻燃输送带的使用性能和延长寿命; 研究不同代超支化界面剂、超支化界面剂浓度和温度对PVC输送带层间粘合强度及粘合强度保持率的影响。

\*通讯联系人

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

丁二酸酐、三羟甲基丙烷和二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司产品;二异丙醇胺,分析纯,阿法埃莎(天津)化学有限公司产品;对甲苯磺酸,分析纯,天津大茂化学试剂有限公司产品;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,天津广诚化工试剂有限公司产品。

### 1.2 主要仪器与设备

DHT-2型磁力搅拌加热器,山东郓城华鲁电热仪器有限公司产品;RE-52A型旋转蒸发仪,上海亚荣盛华仪器厂产品;SHZ-3型循环水多用真空泵,河南省豫华仪器有限公司产品;DGX-9073B型电热鼓风干燥箱,上海福玛实验设备有限公司产品。

### 1.3 AB<sub>2</sub>型单体的合成

将6.660 g二异丙醇胺加入带有温度计和分水器的三口瓶中,然后将溶于20 mL DMAc的5.005 g丁二酸酐缓慢滴加到二异丙醇胺中,滴加的同时不断搅拌,反应3 h后减压蒸馏除去溶剂,得到AB<sub>2</sub>型单体。

### 1.4 超支化聚酰胺酯的合成

在AB<sub>2</sub>型单体中加入甲苯作为带水剂,加入三羟甲基丙烷作为核分子,完全溶解后加入对甲苯磺酸催化剂(单体总质量的0.5%),通入氮气,搅拌并加热,温度控制在170 ℃回流,用分水器除去反应生成的水,保温反应7 h后减压蒸馏除去溶剂,得到淡黄色粘稠液体,产物即为超支化聚酰胺酯。第2代、第3代和第4代产物核分子与AB<sub>2</sub>型单体物质的量比分别为1:9, 1:21, 1:45。

### 1.5 超支化界面剂的合成

将超支化聚酰胺酯溶解在DMAc中,加到反应装置中,将硅烷偶联剂KH560( $\gamma$ -缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷)置于恒压滴液漏斗中(硅烷偶联剂与第2代、第3代和第4代超支化聚酰胺酯物质的量比分别为12:1, 24:1, 48:1),然后反复抽真空,并通氮气,除去反应装置中的空气。加入引发剂三氟化硼乙基醚(反应物总质量的0.5%),缓慢滴加硅烷偶联剂,保温40 ℃反应24 h,然后用甲

苯和甲醇冲洗,真空干燥,得到超支化界面剂。

### 1.6 涤棉帆布带芯的处理和PVC输送带的制作

分别配制浓度为0.001, 0.002, 0.003, 0.004 mol·L<sup>-1</sup>的超支化界面剂溶液。将在烘箱中烘干的涤棉帆布浸入超支化界面剂溶液中,5 min后在室温下晾干,再在100 ℃烘箱中放置30 min,冷却待用。将PVC糊涂覆在用超支化界面剂处理过的涤棉帆布上,压延,冷却。

### 1.7 性能测试

输送带层间粘合强度按照GB/T 6759进行测试,拉伸速率为(100±10) mm·min<sup>-1</sup>,测试温度25 ℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化聚酰胺酯的红外分析

因为第2代、第3代和第4代超支化聚酰胺酯的红外光谱类似,以第3代超支化聚酰胺酯为例,超支化聚酰胺酯的红外光谱如图1所示。从图1可以看出:3300~3500 cm<sup>-1</sup>处为羟基吸收峰,2850~2965 cm<sup>-1</sup>处为烷基吸收峰,1728 cm<sup>-1</sup>和1631 cm<sup>-1</sup>处为酯基和酰胺基中羧基的吸收峰,1350~1470 cm<sup>-1</sup>处为C—H的弯曲振动吸收峰;1035 cm<sup>-1</sup>处为C—O的特征吸收峰。通过红外光谱能够得知超支化聚酰胺酯分子中含有大量的端羟基、较多的酯基和酰胺基。

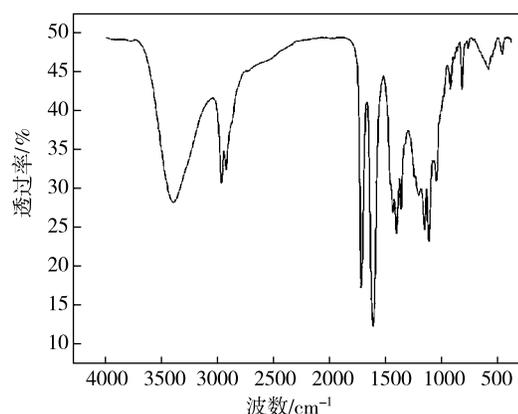


图1 超支化聚酰胺酯的红外光谱

### 2.2 超支化界面剂的元素分析

硅烷偶联剂封端超支化聚酰胺酯即超支化界面剂的元素分析结果见表1。从表1可以看出,超支化界面剂的元素分析实测值与理论值接近,证明超支

化界面剂合成成功。

### 2.3 超支化界面剂浓度对输送带层间粘合强度的影响

超支化界面剂浓度对输送带层间粘合强度的影响如图2所示。从图2可以看出：随着超支化界面剂

浓度增大，输送带覆盖层与帆布带芯的层间粘合强度提高；第3代超支化界面剂的使用效果较好，且其浓度为 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，输送带的层间粘合强度最高。分析原因，当超支化界面剂浓度较小时，—SiOH含量小，覆盖层与帆布带芯的粘合强度较低。

表1 超支化界面剂的元素含量

项目	第2代超支化界面剂				第3代超支化界面剂				第4代超支化界面剂			
	C	H	O	N	C	H	O	N	C	H	O	N
理论值	50.29	7.68	32.54	2.59	50.61	7.63	32.33	2.87	50.75	7.61	32.24	3.00
实测值	50.22	7.65	32.58	2.61	50.59	7.59	32.37	2.84	50.72	7.58	32.26	2.96

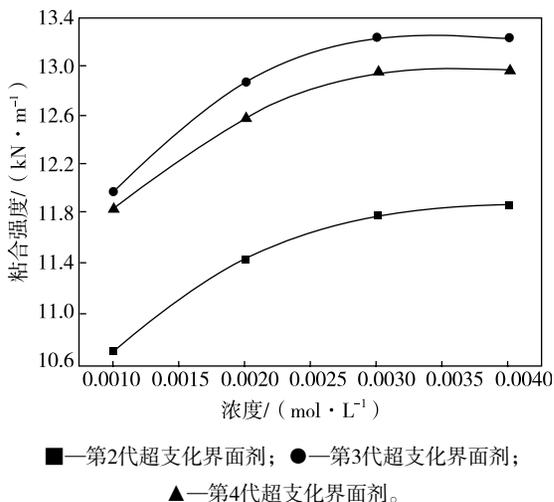


图2 超支化界面剂浓度对输送带层间粘合强度的影响

### 2.4 温度对输送带层间粘合强度的影响

目前帆布带芯PVC输送带多用于输送高温物料，因此需要考察温度对输送带层间粘合强度的影响。将帆布带芯用浓度为 $0.003 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的超支化界面剂溶液处理后制成输送带。将输送带试样置于老化箱中，分别在60, 90, 120, 150 °C条件下保温1 h，然后立刻测试层间粘合强度。温度对PVC输送带层间粘合强度的影响如图3所示。从图3可以看出，随着温度升高，输送带PVC覆盖层与帆布带芯的层间粘合强度下降。分析原因，超支化界面剂的部分化学键在高温条件下分解，化学键合减弱，导致粘合强度下降。

根据上述试验结果，选择第3代超支化界面剂，探讨温度对PVC输送带层间粘合强度保持率的影响，如图4所示。从图4可以看出：与未使用界面

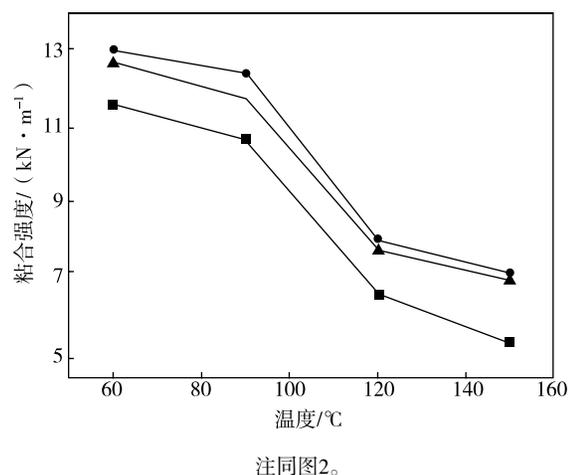


图3 温度对PVC输送带层间粘合强度的影响

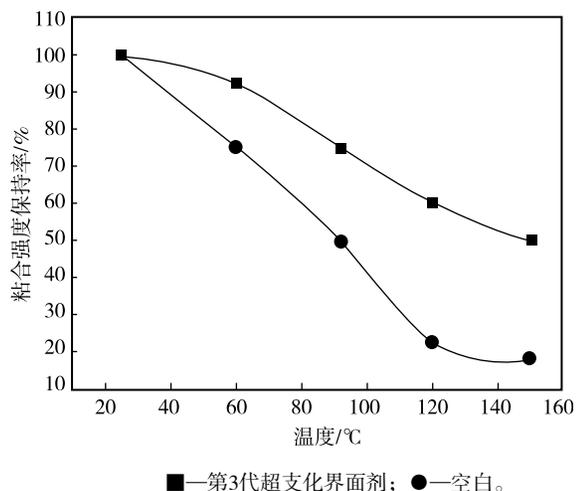


图4 温度对PVC输送带层间粘合强度保持率的影响

降的幅度较小；未使用界面剂的PVC输送带层间粘合强度受温度的影响较大，120℃时粘合强度仅为25℃时粘合强度的20%。这说明使用超支化界面剂的输送带具有较好的耐热性能。

### 3 成本分析

对第3代超支化界面剂进行成本分析，结果如表2所示。

材料	价格
原料	
二异丙醇胺	2.20
丁二酸酐	2.39
三羟甲基丙烷	1.30
对甲苯磺酸	0.80
硅烷偶联剂KH560	3.60
三氟化硼乙基醚	19.80
第3代超支化界面剂	3.12

目前市场上的界面剂多为硅烷偶联剂，使用浓度一般为2%~3%。从表2可以看出，第3代超支化界面剂的价格低于硅烷偶联剂KH560价格，而且超支化界面剂的推荐浓度为2%~2.5%，比KH560硅烷偶联剂略低。浓度相同时，使用超支化界面剂的输送带性能更加优越，而且每吨界面剂成本可节约0.48万元。这可以说明超支化界面剂具有较好的经济性，具有广阔的工业化应用前景。

### 4 结论

(1) 合成含有大量端羟基的超支化聚酰胺酯，用硅烷偶联剂KH560对其封端改性，制成超支化界面剂。

(2) 用不同浓度的第2代、第3代、第4代超支化界面剂处理涤棉帆布带芯，制成PVC阻燃输送带。随着超支化界面剂浓度增大，输送带覆盖层与帆布带芯的层间粘合强度提高；第3代超支化界面剂的使用效果最好，且浓度为0.003 mol·L<sup>-1</sup>时，输送带的层间粘合强度最高。

(3) 随着温度升高，输送带PVC覆盖层与涤棉帆布带芯的层间粘合强度下降。使用超支化界面剂的输送带耐高温性能良好，在100℃条件下层间粘合强度保持率仍能达到75%以上。

(4) 超支化界面剂的推荐浓度为2%~2.5%。在浓度相同时，每吨超支化界面剂成本可比硅烷偶联剂减小0.48万元，具有良好的经济性。

### 参考文献:

- [1] 李滨, 闫丕江, 谭波. 粘接输送带的工艺创新[J]. 煤矿机械, 2013, 34(2): 198-199.
- [2] 庞名表. 输送带用帆布的现状[J]. 产业用纺织品, 1995, 13(5): 8-11.
- [3] 王妍伟, 王华, 杨东辉. 我国输送带及其织物带芯概况[J]. 橡胶工业, 2004, 51(2): 120-123.
- [4] 项早辉. EPDM聚酯帆布芯耐高温输送带的研制[J]. 橡胶工业, 1998, 45(3): 36-37.
- [5] 宣林佳, 陈南梁. 轻型PVC输送带的涂层工艺及剥离性能研究[J]. 产业用纺织品, 2011, 29(12): 40-44.
- [6] 张大伟, 徐玉海, 刘从伟, 等. 帆布芯输送带贴胶配方优化[J]. 橡胶工业, 2012, 59(5): 293-295.
- [7] 李旭. 粘合增进剂TP-1在输送带胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2002, 49(11): 664-665.
- [8] 史亚君. 硅烷偶联剂的界面性能研究及机理探讨[J]. 国外建材科技, 2005, 26(4): 70-71.
- [9] Hult A, Johansson M, Malmstrom E. Hyperbranched Polymers[J]. Advances in Polymer Science, 1998, 143: 1-34.
- [10] Voit B. New Development in Hyperbranched Polymer[J]. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 2000, 38(2): 202-525.
- [11] 徐文超, 宋南京, 寿崇琦. 超支化聚合物的合成与应用[J]. 山东教育学院学报, 2008, 23(2): 85-88.
- [12] Kienle R H, Hovey A G. The Polyhydric Alcohol-polybasic Acid Reaction I. Glycerol-phthalic Anhydride[J]. J. Am. Chem. Soc., 1929, 51(2): 509-519.

## Preparation of Hyperbranched Interface Agent and Its Effect on the Adhesion Properties of Flame Retardant PVC Conveyor Belt

Bao Qianglong, You Guangxing, Lei Yanhui, Wen Da, Liu Jie, Shou Chongqi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**Abstract:** The hyperbranched polyamide ester with large amount of hydroxyl end groups was prepared and then modified with silane coupling agent KH560. The product was a hyperbranched interface agent and applied in the treatment of polyester-cotton canvas of flame retardant PVC conveyor belt. The test results showed that the adhesion strength between cover rubber and polyester-cotton canvas was improved by using the interface agent. Typically, the 3rd generation hyperbranched polyamide ester was prepared by using  $AB_2$  monomer and trimethylolpropane as the core, at the molar ratio of 21 : 1. Correspondingly, the 3rd generation interface agent was obtained by using the 3rd generation hyperbranched polyamide ester and KH560 at the molar ratio of 24 : 1. It was found that when the concentration of the 3rd generation interface agent in the treatment was  $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , the maximum adhesion strength between cover rubber and polyester-cotton canvas was achieved. The high temperature performance of the belt with the hyperbranched interface agent was excellent and the adhesion strength at  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  was still able to keep more than 75%. The cost of the hyperbranched interface agent was lower than the silane coupling agent, and the recommended concentration was 2% ~ 2.5%.

**Keywords:** hyperbranched interface agent; flame retardant PVC conveyor belt; polyester-cotton canvas; adhesion strength



### 信息·资讯

## 兰州石化大力开发橡胶新产品

中国石油兰州石化公司合成橡胶厂大力开发橡胶新产品，2013年共开发生产新、特、优、专产品20多种，其中耐热、耐寒、阻燃、高抗冲橡胶等新产品受到市场欢迎。

该厂立足现有丁苯橡胶和丁腈橡胶生产装置，凭借在特殊牌号橡胶产品方面的研发优势，加大新、特、优、专产品的研发和生产力度。通过改变凝聚温度、洗涤槽搅拌速度和洗涤水流量等工艺参数，生产多种硬度丁腈橡胶（NBR1704，NBR2707和NBR3604等），

满足了国防军工的需要。开发了环保型丁腈橡胶（NBR3305E），并实现工业化生产。新投建的液体橡胶生产装置为国家航天事业发展作出了贡献。此外，定制生产环保型充油丁苯橡胶（SBR1778E）等新产品，不仅满足了用户要求，也成为企业新的效益增长点。

2013年，兰州石化公司合成橡胶厂的专用橡胶产量为14300 t，占其橡胶总产量的8.62%，创历史最好水平。

钱伯章