

## 原材料·配方

# 钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶在输送带胶料中的应用

赵天琪, 陈名行, 屈兆麒, 孙宗学, 周志峰, 张新军

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

**摘要:** 研究钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)与天然橡胶(NR)并用在输送带胶料中的应用。结果表明, HVBR/NR并用可改善输送带胶料的加工性能, 基本不影响胶料的物理性能, 可明显增大输送带胶层与纤维帘布的剥离强度, 特别是热氧老化后HVBR/NR并用胶层的剥离强度明显大于NR单用胶层, HVBR的应用优势明显。

**关键词:** 钼系高乙烯基聚丁二烯; 天然橡胶; 输送带; 剥离强度

**中图分类号:** TQ333.2; TQ332.6; TQ336.2

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2022)09-0682-05

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.09.0682



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

高乙烯基聚丁二烯橡胶(HVBR)一般认为是1,2-结构(乙烯基)质量分数高于70%的聚丁二烯橡胶, 而1,2-聚丁二烯橡胶分子呈现无规分布的无定型结构, 存在较多小的侧乙烯基<sup>[1-4]</sup>, 且分子主链基本饱和。与普通的顺丁橡胶相比, HVBR具有生热低、抗湿滑性能和耐热氧老化性能优良的优点<sup>[1,4-5]</sup>。传统的钼系催化剂制备的1,2-聚丁二烯橡胶存在相对分子质量大、相对分子质量分布窄、粘度高、不易加工的问题。2013年青岛科技大学与中国石化齐鲁分公司橡胶厂合作, 采用改性钼系催化体系催化丁二烯聚合, 成功开发了含有支链结构的新型HVBR, 并解决了生产工艺难题, 使HVBR的生产成为可能。中国石化齐鲁分公司橡胶厂已中试生产出钼系支化充油HVBR<sup>[1,6]</sup>。

随着煤炭、采矿、海运等行业的蓬勃发展, 对橡胶输送带的需求越来越大<sup>[7-10]</sup>。橡胶输送带的骨架材料从单层发展到多层、从棉帆布发展到合成纤维帘布和金属材料, 正是材料的不断发展, 才使橡胶输送带的长距离和长时间运输成为可能<sup>[11]</sup>。橡胶输送带的使用寿命由输送带的结构和

材质以及输送物料和使用条件决定。对橡胶输送带的基本要求是具有足够的拉伸强度和模量、小的伸长率、良好的抗冲击性能和耐疲劳性能<sup>[12-13]</sup>。就结构方面而言, 橡胶输送带由上、下层覆盖胶包裹骨架材料构成, 覆盖胶与骨架材料间常用贴合胶粘合。贴合胶的主要作用是将骨架材料与覆盖胶结合成为一体, 并保证输送带的老化性能和粘合性能, 而输送带的贴合胶与骨架材料的粘合性能直接影响输送带的使用性能和寿命<sup>[14-15]</sup>。

本工作研究了钼系HVBR与天然橡胶(NR)并用在输送带胶料中的应用, 探讨HVBR用量对胶料性能的影响, 并着重研究了HVBR在改善输送带胶层与纤维帘布粘合性能方面的效果。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, SCR5, 云南天然橡胶产业集团产品; HVBR, 中国石化巴陵分公司样品; 炭黑N330, 青岛德固萨化学有限公司产品; 陶土, 山西琚丰新材料科技有限公司产品; 处理芳烃油(TDAE), 中海

**作者简介:** 赵天琪(1988—), 女, 辽宁锦州人, 北京橡胶工业研究设计院有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事合成橡胶的加工应用、热塑性弹性体的开发和研究等工作。

**E-mail:** zhaotianqiztq@163.com

**引用本文:** 赵天琪, 陈名行, 屈兆麒, 等. 钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶在输送带胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 682-686.

**Citation:** ZHAO Tianqi, CHEN Mingxing, QU Zhaoqi, et al. Application of molybdenum-catalyzed HVBR in conveyor belt compound[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(9): 682-686.

沥青股份有限公司产品;氧化锌、硬脂酸、防老剂、古马隆树脂、硫黄和促进剂均为市售品。

## 1.2 试验配方

HVBR/NR(变并用比) 100, 炭黑N330 25, 陶土 48, 氧化锌 5, 硬脂酸 1.5, 防老剂D 1.5, 古马隆树脂 5, TDAE 6.5, 硫黄 2, 促进剂 1.5。其中1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>配方HVBR用量分别为0, 3, 6, 9, 15, 20份。

## 1.3 主要设备和仪器

1.57 L密炼机, 美国法雷尔公司产品; XK-160型两辊开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 框式平板硫化机, 湖州和孚橡胶机械厂产品; M200E型橡胶门尼粘度仪和C2000E型橡胶无转子硫化仪, 北京市友深电子仪器有限公司产品; 邵氏硬度计, 上海六菱仪器厂产品; Instron 3211型电子万能材料试验机, 美国英斯特朗公司产品; QLH-225型换气式老化箱, 北京雅士林实验设备有限公司产品。

## 1.4 试样制备

采用2段炼胶工艺混炼胶料。一段混炼在1.57 L密炼机中进行, 转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ , 混炼工艺为: 生胶塑炼0.5 min; 加入氧化锌、硬脂酸、古马隆树脂, 混炼2 min; 加入炭黑、陶土、TDAE、防老剂, 混炼2 min; 清扫, 混炼1 min; 排胶。二段混炼在XK-160型开炼机上进行, 混炼工艺为: 一段混炼胶加硫黄、促进剂, 混炼均匀后得到混炼胶。

混炼胶停放16 h后在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为 $151^\circ\text{C} \times 20 \text{ min}$ 。

## 1.5 性能测试

(1) 门尼粘度和门尼松弛参数按照GB/T 1232.1—2016《未硫化橡胶 用圆盘剪切粘度计进行测定 第1部分: 门尼粘度的测定》进行测试, 试

验温度为 $100^\circ\text{C}$ , 松弛时间为120 s。

(2) 硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试, 硫化温度为 $150^\circ\text{C}$ , 硫化时间为60 min。

(3) 拉伸强度和撕裂强度分别按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》和GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 拉伸速率为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 撕裂强度采用直角形试样。

(4) 老化试验按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行。

(5) 剥离强度按照GB/T 6759—2013《输送带层间粘合强度 试验方法》进行测试。

胶料其他性能均按照相关国家标准进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混炼性能

从混炼结果可以得出: 一段混炼胶排胶结团性较好; 二段混炼胶包辊性和吃小料性均尚可, 所下胶片平整、表面黑亮, 表明3~20份的HVBR与NR并用对胶料的混炼性能基本无影响。

一段混炼胶排胶结团情况和表面状态分别如图1和2所示。

### 2.2 门尼粘度、门尼松弛参数和门尼焦烧性能

混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数如表1所示。

从表1可以看出: 与NR单用的1<sup>#</sup>配方胶料相比, HVBR/NR并用的2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方胶料的门尼粘度

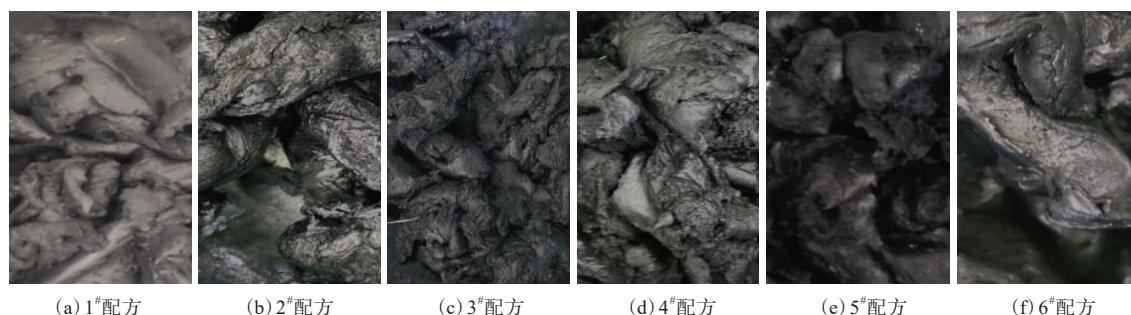


图1 一段混炼胶排胶结团情况

Fig. 1 Agglomerations of first-stage compounds during discharging

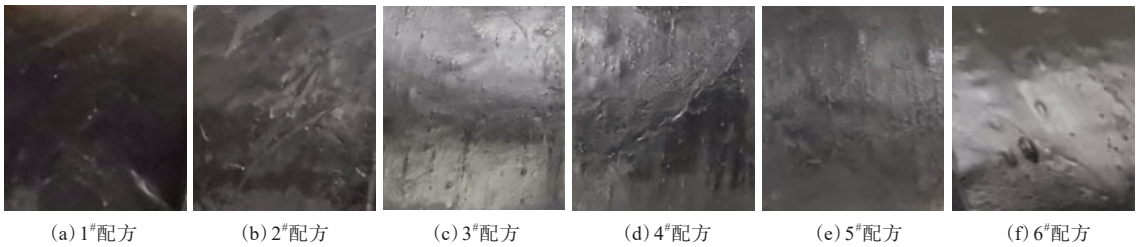


图2 一段混炼胶表面状态  
Fig. 2 Surface states of first-stage compounds

表1 混炼胶的门尼粘度和门尼松弛参数  
Tab. 1 Mooney viscosities and Mooney relaxation parameters of compounds

| 项 目                  | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                      | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 门尼粘度[ML (1+4) 100 ℃] | 38             | 42             | 44             | 45             | 47             | 49             |
| 门尼松弛参数               |                |                |                |                |                |                |
| $t_{70}/\text{min}$  | 6              | 7              | 6              | 7              | 6              | 6              |
| $t_{80}/\text{min}$  | 9              | 9              | 9              | 9              | 9              | 8              |
| 截距                   | 36.3           | 39.9           | 42.3           | 40.5           | 44.7           | 46.7           |
| 斜率                   | -1.045 8       | -0.955 3       | -1.017 5       | -1.005 6       | -1.061 4       | -1.007 4       |
| 面积                   | 156            | 213            | 194            | 191            | 185            | 220            |

增大,且随着HVBR用量的增大而增大;门尼松弛面积略有增大,表明HVBR的加入对胶料的加工性能略有影响。

门尼焦烧时间反映胶料的加工安全性,门尼焦烧时间 $t_5$ 越长,混炼胶的加工安全性越好。混炼胶的门尼焦烧时间如表2所示。

表2 混炼胶的门尼焦烧时间  
Tab. 2 Mooney scorch time of compounds min

| 门尼焦烧时间<br>(120 ℃) | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                   | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| $t_5$             | 57.9           | 56.6           | 59.8           | 59.9           | 62.7           | 67.8           |
| $t_{35}$          | 62.7           | 61.7           | 64.3           | 64.7           | 67.9           | 73.5           |
| $\Delta t_{30}$   | 4.8            | 5.1            | 4.5            | 4.8            | 5.2            | 5.7            |

从表2可以看出,随着HVBR用量的增大,混炼胶的门尼焦烧时间 $t_5$ 呈延长趋势,表明HVBR用量增大有利于提高胶料的焦烧安全性。

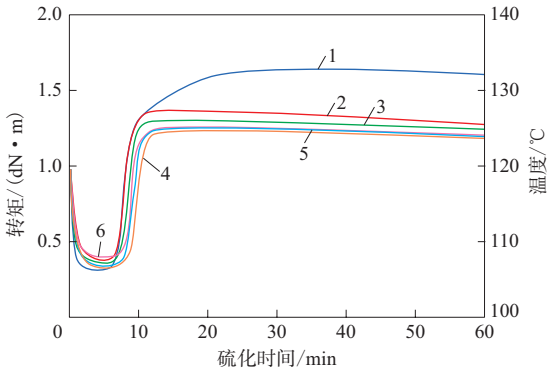
2.3 硫化特性

胶料的硫化特性能够直观地表现胶料的整个硫化历程。混炼胶的硫化特性参数如表3所示,硫化曲线如图3所示。

从表3可以看出:与NR单用的1<sup>#</sup>配方胶料相比,HVBR/NR并用的2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方胶料的 $F_L$ 略有提高, $F_{\max}$ 略有降低, $t_{10}$ 略有延长, $t_{90}$ 缩短;随着HVBR用量的增大,2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方胶料的 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 延长。

表3 混炼胶的硫化特性参数  
Tab. 3 Vulcanization characteristics parameters of compounds

| 项 目                                  | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                                      | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| $F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$      | 0.395          | 0.485          | 0.475          | 0.430          | 0.435          | 0.505          |
| $F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$ | 1.665          | 1.380          | 1.330          | 1.260          | 1.290          | 1.300          |
| $t_{s1}/\text{min}$                  | 7.2            | 7.7            | 8.1            | 8.2            | 8.8            | 9.6            |
| $t_{10}/\text{min}$                  | 7.2            | 7.6            | 8.0            | 8.2            | 8.8            | 9.6            |
| $t_{50}/\text{min}$                  | 8.3            | 8.3            | 8.7            | 8.9            | 9.5            | 10.3           |
| $t_{90}/\text{min}$                  | 16.7           | 9.7            | 10.0           | 10.2           | 10.8           | 11.9           |



配方编号: 1—1<sup>#</sup>; 2—2<sup>#</sup>; 3—3<sup>#</sup>; 4—4<sup>#</sup>; 5—5<sup>#</sup>; 6—6<sup>#</sup>。

图3 混炼胶的硫化曲线  
Fig. 3 Vulcanization curves of compounds

2.4 物理性能

硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 硫化胶的物理性能  
Tab. 4 Physical properties of vulcanizates

| 项 目                        | 配方编号           |                |                |                |                |                |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                            | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| 邵尔A型硬度/度                   | 59             | 59             | 60             | 59             | 59             | 58             |
| 100%定伸应力/MPa               | 2.27           | 2.37           | 2.49           | 2.47           | 2.48           | 2.29           |
| 300%定伸应力/MPa               | 7.68           | 7.71           | 7.77           | 7.46           | 7.13           | 6.50           |
| 拉伸强度/MPa                   | 21.10          | 20.40          | 20.60          | 19.70          | 19.20          | 17.80          |
| 拉断伸长率/%                    | 538            | 540            | 550            | 554            | 566            | 569            |
| 拉断永久变形/%                   | 16             | 17             | 21             | 20             | 19             | 10             |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 47             | 44             | 44             | 44             | 43             | 42             |

从表4可以看出:HVBR/NR并用对硫化胶的硬度影响不大;随着HVBR用量的增大,2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方硫化胶的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度均呈现先增大后减小的趋势;当HVBR用量为6份(3<sup>#</sup>配方)时,硫化胶的100%定伸应力和300%定伸应力大于NR单用的1<sup>#</sup>配方硫化胶,而拉伸强度和撕裂强度略低;随着HVBR用量的增大,2<sup>#</sup>—6<sup>#</sup>配方硫化胶的拉断伸长率增大,说明HVBR与NR并

用可以提高硫化胶的拉断伸长率。

2.5 剥离强度试验

对输送带的胶层与纤维帘布进行剥离试验,分别测试老化前剥离强度和老化后剥离强度。剥离试验样品如图4所示,具体测试数据如表5所示。



图4 剥离试验样品  
Fig. 4 Peeling test sample

表5 输送带胶层与纤维帘布的剥离强度  
Tab. 5 Peeling strengths between rubber layer and fiber cord of conveyor belt

| 测试条件         | 配方编号           |                |                |                |                |                | kN·m <sup>-1</sup> |
|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------------|
|              | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |                    |
| 老化前(常温)      | 90~130         | 188~236        | 180~190        | 150~180        | 150~180        | 130~140        |                    |
| 70℃×3 h老化后   | 140~160        | 142~190        | 150~180        | 140~230        | 190~220        | 130~190        |                    |
| 100℃×72 h老化后 | 80~150         | 150~180        | 150~190        | 160~250        | 160~200        | 120~170        |                    |

从表5可以看出:老化前,HVBR/NR并用胶层的剥离强度明显大于NR单用胶层,随着HVBR用量的增大,胶层的剥离强度先增大后减小,在HVBR用量为3份时胶层的剥离强度最大;经过70℃×3 h老化后,HVBR/NR并用胶层的剥离强度均大于NR单用胶层;经过100℃×72 h老化后,HVBR/NR并用胶层的剥离强度也均大于NR单用胶层,在HVBR用量为9份时胶层的剥离强度最大。

剥离试验表明HVBR/NR并用可以显著提高输送带胶层与纤维帘布的粘合性能,无论是老化前还是热氧老化后,HVBR/NR并用胶层的剥离强度均大于NR单用胶层,说明NR与HVBR并用有利于改善胶层的粘合性能和耐热氧老化性能。

3 结论

以输送带胶料为研究对象,通过调整HVBR/NR并用比,考察HVBR对输送带胶料性能及胶层

与纤维帘布粘合性能的影响,得到如下结论。

(1) 将3~15份HVBR与NR并用,输送带胶料的加工性能有所改善,与NR单用的胶料相比,HVBR/NR并用的胶料焦烧安全性有所提高,硫化时间有所缩短。

(2) 将3~15份HVBR与NR并用,输送带胶料的物理性能变化不大,拉伸强度略有降低,拉断伸长率略有提高。

(3) HVBR与NR并用可以明显增大输送带胶层与纤维帘布的剥离强度,特别是热氧老化后HVBR/NR并用胶层的剥离强度明显大于NR单用胶层,HVBR的应用优势明显。

参考文献:

[1] 张新军.高乙烯基聚丁二烯橡胶的发展现状[C].“万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集.北京:《轮胎工业》《橡胶工业》《橡胶科技》编辑部,2018:42-45.  
[2] 张新军.高乙烯基聚丁二烯橡胶/天然橡胶并用胶在胎体胶中的应用[C].“万力杯”第20届中国轮胎技术研讨会论文集.苏州:《轮胎

- 工业》《橡胶工业》《橡胶科技》编辑部,2018:202-204.
- [3] 刘凯,吕情情,赵焯,等.高乙烯基聚丁二烯橡胶在高性能半钢子午线轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2018,38(8):475-479.
- LIU K, LYU Q Q, ZHAO X, et al. Application of HVBR on tread compound of high-performance steel-belted radial tire[J]. Tire Industry, 2018, 38(8):475-479.
- [4] 刘凯,赵焯,赵相帅,等.钼系高乙烯基聚丁二烯橡胶部分替代溶聚丁苯橡胶胎面胶性能的研究[J].橡胶科技,2018,16(7):12-15.
- LIU K, ZHAO X, ZHAO X S, et al. Properties of tread compound with SSBR partially replaced by HVBR [J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16(7):12-15.
- [5] 邓志峰,郭丽云,徐玲,等.钼系支化高乙烯基聚丁二烯橡胶动态力学性能的研究[J].橡胶工业,2011,58(8):466-470.
- DENG Z F, GUO L Y, XU L, et al. Study on dynamic properties of molybdenum-catalyzed branched HVPBR[J]. China Rubber Industry, 2011, 58(8):466-470.
- [6] 焦胜成,华静,李培培.钼系催化体系制备高乙烯基含量丁苯共聚物的研究[J].橡胶工业,2021,68(1):31-37.
- JIAO S C, HUA J, LI P P. Study on preparation of Bd-St copolymer with high vinyl content by molybdenum catalytic system[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(1):31-37.
- [7] 孙会娟,李静宇.功能橡胶输送带的研究进展[J].广州化工,2018,46(1):25-26,44.
- SUN H J, LI J Y. Research progress on multifunctional rubber conveyor belt[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(1):25-26,44.
- [8] 肖栋材.我国高强度输送带的现状与发展[J].中国橡胶,2007,23(15):4-8.
- XIAO D C. Current situation and development of high-tenacity conveyor belt in China[J]. China Rubber, 2007, 23(15):4-8.
- [9] 许乾慰.我国新材料轻型输送带的发展现状与趋势[J].中国塑料,2010,24(11):6-10.
- XU Q W. Current state and development trends of new-materials-based light conveyor belts in China[J]. China Plastics, 2010, 24(11):6-10.
- [10] 安伟,宋长江,袁陆海.煤矿用输送带的选型和使用[J].中国橡胶,2009,25(4):36-39.
- AN W, SONG C J, YUAN L H. Type selection and application of coalmine conveyor[J]. China Rubber, 2009, 25(4):36-39.
- [11] 张福祥,陈林.多层钢丝绳芯橡胶输送带[J].橡胶科技,2018,16(7):46-48.
- ZHANG F X, CHEN L. Multi-layer steel cord conveyor belt[J]. Rubber Science and Technology, 2018, 16(7):46-48.
- [12] 李旭东.浅议矿用橡胶输送带使用性能的改善[J].中国机械,2020(17):82-83.
- LI X D. Discussion on improvement of service performance of mining rubber conveyor belt[J]. Machine China, 2020(17):82-83.
- [13] 凌晓,汪艳,贺俊堃,等.三元乙丙橡胶耐热多楔带橡胶配方的研究[J].武汉工程大学学报,2020,42(2):192-197.
- LING X, WANG Y, HE J K, et al. Formulation of wedge rubber of ethylene-propylene-diene monmer heat-resistant V-ribbed belt[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2020, 42(2):192-197.
- [14] 王志婷.橡胶输送带覆盖胶的配方优化设计[J].科技传播,2011(1):114,126.
- WANG Z T. The design of rubber belt cover plastic formula optimization[J]. Public Communication of Science & Technology, 2011(1):114,126.
- [15] 王志婷.环保型耐高温橡胶输送带材料分析[J].化学工程与装备,2012(6):154-155,180.
- WANG Z T. Environmental protection type high temperature resistant rubber conveyor belt material analysis[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2012(6):154-155,180.

收稿日期:2022-05-13

## Application of Molybdenum-catalyzed HVBR in Conveyor Belt Compound

ZHAO Tianqi, CHEN Mingxing, QU Zhaoqi, SUN Zongxue, ZHOU Zhifeng, ZHANG Xinjun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd, Beijing 100143, China)

**Abstract:** The application of molybdenum-catalyzed high vinyl polybutadiene rubber (HVBR) blending with natural rubber (NR) in the conveyor belt compound was studied. The results showed that blending HVBR with NR could improve the processability of the conveyor belt compound without affecting its physical properties and could significantly increase the peeling strength between the rubber layer and the fiber cord of the conveyor belt. In particular, the peeling strength of the HVBR/NR blend layer was significantly greater than that of the single NR layer after thermo-oxidative aging, and the application advantage of HVBR was obvious.

**Key words:** molybdenum-catalyzed HVBR; NR; conveyor belt; peeling strength