

引用格式:贺小进,王雪,邱迎昕,等.反式聚环戊烯橡胶在轮胎胎肩胶中的应用研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(3):76-83.

HE XiaoJin, WANG Xue, QIU YingXin, et al. Incorporation of *trans*-polycyclopentene rubber in tire shoulder compounds [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020,47(3):76-83.

反式聚环戊烯橡胶在轮胎胎肩胶中的应用研究

贺小进^{1,2} 王 雪^{1,2} 邱迎昕^{1,2} 曹达鹏³ 陈建军^{1,2}

(1. 中国石化北京化工研究院燕山分院, 北京 102500; 2. 中国石化橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 102500;

3. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘 要:对合成的 3 种不同相对分子质量的反式聚环戊烯橡胶(TPR)用于轮胎胎肩胶进行了研究,结果表明:与使用天然橡胶(NR)及顺丁橡胶(BR)/NR 并用胶相比,TPR 硫化胶的回弹性、老化性能、耐磨性和低温性能优异,耐疲劳性能好,动态生热低,滚动阻力小,抗湿滑性稍差,拉伸强度和撕裂性能较差;TPR/NR 并用硫化胶与 NR 相比物理性能有所改善,耐老化性、耐磨性和低温性能优异,回弹性、耐疲劳性及动态生热相当,滚动阻力小,有较好的动态力学性能。相对分子质量较低的 TPR2 具有较佳的综合性能,TPR 不适合单独应用于轮胎胎肩胶,其与 NR 并用具有较好效果。

关键词:反式聚环戊烯橡胶;胎肩胶;物理机械性能;滚动阻力

中图分类号:TQ336.1 **DOI:**10.13543/j.bhxbzr.2020.03.010

引 言

反式聚环戊烯橡胶(TPR)是以碳五馏分中的环戊烯为单体,在齐格勒-纳塔催化剂作用下通过开环聚合制得,其生胶强度大,硫化胶具有回弹高、生热低等优点,且耐磨性优异,非常适合制作载重车轮胎。

国外在 20 世纪 70 年代曾开展过环戊烯聚合研究,但一直未工业化^[1]。国内在 20 世纪 80 年代中科院院长春应化所和燕化公司研究院曾开展过环戊烯均聚及共聚实验室研究,所用催化剂为钨盐-烷基铝催化体系,聚合物中反式链节结构含量可达 95%,所得 TPR 性能接近天然橡胶(NR)^[2-5]。早期由于聚合单体环戊烯的短缺致使 TPR 发展受到很大限制,近年来随着我国石油裂解制乙烯项目陆续投产,碳五资源将更加丰富,2018 年环戊二烯产量约 50 万吨,环戊烯产量约 9 万吨^[6]。环戊二烯选择性加氢可得环戊烯,这使得 TPR 聚合单体环戊烯

的生产成本大幅降低,达到每吨 8 000~9 000 元,与通用橡胶丁苯橡胶(SBR)、异戊橡胶(IR)的生产成本相当或稍低。另外由于 TPR 合成所用催化剂较通用橡胶催化剂价格便宜,聚合及后处理工艺与通用胶相同,使其与通用胶相比在原料及生产成本上均有一定优势。因此低成本、高附加值的 TPR 的开发重新引起人们关注^[7]。近期日本正在开展环戊烯聚合研究,并在我国申请了专利^[8-9]。北京化工研究院也开展了 TPR 合成研究,建成了中试装置,得到部分样品,并对橡胶基本性能进行了评价^[6,10-12]。

本文根据胎肩胶需满足弹性大,生热低,拉伸强度、热老化性能和抗疲劳性能良好等要求,利用 TPR 硫化胶回弹性、耐磨性及耐曲挠性优异,永久变形小,压缩生热及滚动阻力低的特点^[6,10-12],将其与 NR 并用后用作胎肩胶,考察了不同结构 TPR 对胎肩胶性能的影响,并与 NR 及 BR/NR 并用胶进行了对比。

1 试验部分

1.1 原 料

反式聚环戊烯橡胶,自制;天然橡胶,3#烟片胶,

收稿日期:2019-11-04

第一作者:男,1962 年生,高级工程师

E-mail: hexiaojin. bjhy@sinopet. com

云南震安减震技术有限公司;顺丁橡胶 BR9000, 门尼黏度为 45 ± 4 , 燕山石化公司合成橡胶厂;炭黑 N660, 中联橡胶(集团)总公司;硫磺、促进剂、氧化锌、环保油和防老剂等均为橡胶工业常用助剂。

1.2 仪器与设备

DRX400MHz 型核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; LC-10AVP 型凝胶渗透色谱仪(GPC), 日本岛津制作所; XLB-D 型平板硫化机, 浙江湖州宏桥橡胶机械有限公司; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂; Y3000E 型压缩生热试验机、C2000E 型橡胶无转子硫化仪、M200E 型橡胶门尼黏度仪及 T2000E 材料拉力试验机, 北京友深电子仪器有限公司; 仿 E115 型橡胶冲击弹性试验仪, 天津材料试验机厂; RSS-II 型滚动阻力试验仪, 北京万汇一方科技有限公司; MDSC2910 型差式扫描量热/热重联用仪、DMA2980 型动态黏弹谱仪, 美国 TA 公司。

1.3 TPR 的合成

向 2 L 经精制氮气抽排的反应釜中加入聚合溶剂正己烷、环戊烯、催化剂 WCl_6 溶液、活化剂四氯苯酚及分子量调节剂正丁烯, 在低温及搅拌下缓慢加入烷基铝溶液, 反应结束后加终止剂乙醇终止反应。聚合物溶液用乙醇凝聚后在 70°C 真空烘箱中干燥 4~6 h 至恒重。

1.4 配方

以轮胎胎肩胶为例, 研究 TPR 的应用性能并与 NR 及 BR 进行对比, 实验配方(质量份)为: 生胶 100(包括 TPR、不同结构 TPR 与 NR 并用胶及 BR 与 NR 并用胶), 炭黑 N660 52, 防老剂 4020 1.0, 防老剂 RD 2.0, 促进剂 DZ 1.6, 促进剂 TMTD 0.1, 硫磺 2.1, 其他 9.8; 总量合计 168.6。

1.5 试样制备

采用密炼机混炼, 工艺如下: 温度 50°C ; 转速 80 r/min; 排胶温度 $150 \sim 170^\circ\text{C}$ 。

生胶包辊 0.5~1.0 min 后加氧化锌、硬脂酸、防老剂和树脂, 1.5 min 后加炭黑/油, 2 min 后升上顶栓, 清扫密炼机入口并上顶栓底部, 放下上顶栓, 混炼 1.5 min 排胶。

将炼好的胶料制成厚 6 mm 的胶片, 取出测门尼黏度和硫化特性等。将混炼胶停放 16 h 后在 150°C 下根据硫化仪提供时间把胶料硫化成试验所需试片。

1.6 测试分析

聚合物化学结构 采用核磁共振仪测定聚合物化学结构, 测试温度 25°C , 溶剂为氘代氯仿, 四甲基硅烷定标。

聚合物相对分子质量及其分布 采用 GPC 测定聚合物相对分子质量及其分布, 测试条件: 温度 25°C , 四氢呋喃作流动相, 流速 1.0 mL/min。

玻璃化温度及熔融温度 采用差式扫描量热/热重联用仪测定样品的玻璃化温度及熔融温度, 温度范围 $-150 \sim 80^\circ\text{C}$, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

门尼黏度及硫化特性 按照 GB/T 1232.1—2000《未硫化橡胶—用圆盘剪切黏度计进行测定—第 1 部分: 门尼黏度的测定》采用门尼黏度试验仪测定样品的门尼黏度, 温度 100°C , 预热时间 1 min, 转动时间 4 min。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》采用无转子硫化仪测定。

动态力学性能 测试温度 $-120 \sim 100^\circ\text{C}$, 升温速率 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 频率 10 Hz, 样品尺寸为 $20.00 \text{ mm} \times 5.00 \text{ mm} \times 2.00 \text{ mm}$ 。

滚动阻力 测试条件为转速 400 r/min, 负荷 15 MPa, 辍子直径 100 mm。

硫化胶物性、压缩生热、回弹性及阿克隆磨耗 按照 GB/T 528—1998《硫化胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》、GB/T 7759—1996《硫化橡胶或热塑性橡胶常温、高温和低温下压缩永久变形测定》、GB/T 1681—1991《硫化橡胶回弹性测定》及 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定》对样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 合成 TPR 的化学结构及门尼黏度

TPR 通过开环聚合得到。Calderon 等^[13]认为开环聚合是烯烃歧化反应的一个特例, 即两个烯烃分子络合于催化剂上, 然后两个双键断裂, 经过一个似环丁烷中间体, 双键重排形成大环, 大环不断增长, 增长着的大环分子由于络合双键的移动及新生成双键旁 α -单键的断裂和脱落而终止, 形成具有两个乙烯基端基的大分子。TPR 是主链结构主要为反式结构且含不饱和双键的高聚物, 其在室温下基本是无定形状态, 但拉伸时可以很快结晶, 并由于 TPR 自身补强作用而使得其强度大、加工性能好。反式结构含量为 85% 左右的 TPR 结晶半衰期为 45 h, 与 NR 的结晶半衰期(50 h)比较接近。TPR 的以上这

些特点符合对于高质量橡胶的室温下基本无定形、拉伸时能很快结晶的要求^[1]。本课题组在 500 L 中试装置上合成了 3 种不同相对分子质量的 TPR 样品,相应的样品结构及生胶门尼黏度见表 1。

表 1 合成 TPR 的化学结构及生胶门尼黏度
Table 1 Chemical structure of synthetic TPR and Mooney viscosity of raw rubber

样品	M_n	M_w	M_w/M_n	w (反式结构)/%	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	生胶门尼黏度 $ML_{(1+4)}(100^\circ\text{C})$
TPR1	229 638	363 961	1.58	76.7	-94.3	2.8	81
TPR2	186 789	300 428	1.61	78.1	-95.3	5.2	37
TPR3	287 414	451 727	1.57	77.2	-94.6	3.5	111
NR					-72	~30	

由表 1 可知,合成 TPR 的数均相对分子质量为 18 万~29 万,相对分子质量分布为 1.5~1.7,反式结构含量为 76%~79%,玻璃化温度为 -94~-96℃,低于 NR 的 T_g ,表明所合成 TPR 低温性能较好,满足通用橡胶对结构及基本性能的要求。3 种相对分子质量 TPR 分别对应着 3 个门尼黏度,其中 TPR2 门尼黏度较低,另外两个样品门尼黏度相对较高,但都在可接受范围。TPR 的门尼黏度不仅由其化学结构决定,也与相对分子质量及其分布有关,相对分子质量越高,门尼黏度越高^[6]。

2.2 胎肩胶配方选择

由于子午线轮胎带束层边缘所受的剪切变形较大,为保护带束层不致因受到冲击应力而产生脱层,在带束层两胎肩端部各置一块胎肩垫胶。肩垫胶可吸收来自胎面肩部外应力并分散至胎体其他部分。胎肩垫胶应具有弹性大,生热低,拉伸强度、热老化性能和抗疲劳性能良好的特点,一般使用天然橡胶配以较低量炭黑就能满足此性能要求。由于 TPR 加工性能好,硫化胶具有回弹性、耐磨性及耐曲挠性优异,生热低的特点,符合用作胎肩胶的基本要求。本文采用 3 种不同相对分子质量的 TPR 样品分别部分替代原配方中的 NR 生胶,并选用 3 种样品中基本性能较好的生胶 TPR1 全部替代原配方中生胶的方式进行试验,同时选用顺丁橡胶(BR9000)作为对比样品部分替代原配方中的生胶。胎肩胶胶料组成见表 2。

2.3 胎肩胶混炼胶门尼黏度

门尼黏度是反映混炼胶加工性能的重要指标,对后续压延和挤出工艺有较大影响。由于用于制作子午线轮胎、卡车和重载轮胎的弹性体通常需要高的原始强度^[14],因此混炼胶具有高强度特性十分重要。图 1 为胎肩胶混炼胶的门尼黏度。

表 2 胎肩胶胶料组成
Table 2 Composition of the shoulder compound

配方 编号	质量份				
	NR	TPR1	TPR2	TPR3	BR9000
1	100				
2		100			
3	85	15			
4	85		15		
5	85			15	
6	85				15

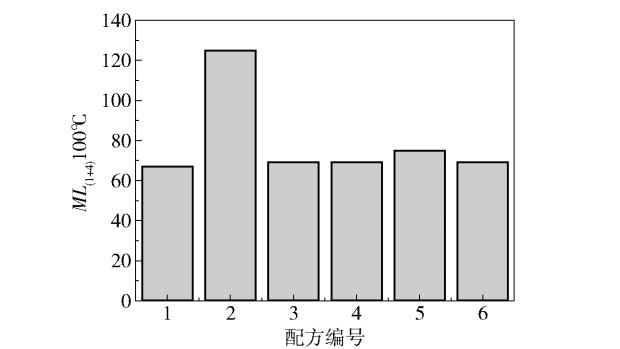


图 1 胎肩胶混炼胶门尼黏度
Fig. 1 Mooney viscosity of the shoulder compound

由图 1 可知,TPR 混炼胶门尼黏度较高,TPR1/NR 和 TPR2/NR 并用混炼胶门尼黏度与单用 NR 和 BR/NR 相当。TPR3/NR 混炼胶门尼黏度比 NR 和 BR/NR 稍高,这是由 TPR3 生胶门尼黏度过高造成的。TPR 混炼胶门尼黏度较高主要是由其所含的反式结构拉伸易结晶的特点所决定的,通过与 NR 并用可以很好解决该问题。

2.4 胎肩胶混炼胶硫化特性和加工安全性

胶料的硫化特性是胶料在一定温度的模腔内往复振荡,通过对模腔的反作用力得到的一条转矩随

时间变化的曲线。混炼胶硫化特性和门尼焦烧数据见表 3。表 3 中 M_L 、 M_H 为最低和最高转矩; t_{10} 为焦烧时间; t_{90} 为正硫化时间; V_c 为硫化速度指数, V_c 大表示硫化速度高, 反之硫化速度低; 门尼焦烧是胶料加工安全性的主要指标, t_5 为混炼胶从最低转矩上升 5 个单位所需时间, t_{35} 为上升 35 个单位所需时间, 二者之差为门尼硫化速度 Δt_{30} 。门尼焦烧性能中 t_5 为最重要指标, 在橡胶制品加工中通常希望 t_5 尽量长一些, 防止胶料在混炼或后续加工过程中发

生焦烧, 影响产品性能。

由表 3 可知: (1) 单独使用 TPR 混炼胶与使用 NR 及 NR/BR 相比, M_L 、 M_H 均较高, 表示其混炼胶强度较大, 这对轮胎半成品加工很有好处, V_c 较小, 表明硫化速度较低, t_5 稍小或相当, 表明加工安全性相当; (2) TPR/NR 并用胶的 M_L 、 M_H 、硫化速度及加工安全性均相当。因此各种混炼胶的硫化特性及加工安全性均符合要求, 表明 TPR 不会对 NR 的硫化特性和加工安全性产生不良影响。

表 3 胎肩胶配方混炼胶硫化特性和门尼焦烧

Table 3 Vulcanization characteristics and Mooney scorch of the shoulder compound

配方编号	$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m}^{-1})$	$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m}^{-1})$	t_{10}/s	t_{90}/s	V_c/min^{-1}	t_5/s	t_{35}/s	$\Delta t_{30}/\text{s}$
1	6.61	28.91	124	174	1.69	1 073	1 257	184
2	13.50	38.83	136	228	1.00	959	1 092	133
3	6.85	28.77	131	182	1.69	1 070	1 220	150
4	7.68	29.42	129	183	1.61	1 060	1 205	145
5	7.93	30.56	129	183	1.61	1 016	1 154	138
6	7.99	30.46	125	175	1.69	994	1 138	144

2.5 硫化胶物理性能

硫化是橡胶大分子链发生交联的过程, 选择合适的硫化体系可以赋予硫化胶良好的物理机械性能。硫化胶的物理性能除与配方有关外, 还与橡胶的分子结构、相对分子质量、是否拉伸结晶等有关。不同配方胎肩胶的硫化胶物性数据见表 4。

由表 4 可知, 各种胶的硬度相当, TPR 硫化胶抗张强度和撕裂强度较差, TPR/NR 并用硫化胶抗张强度有一定改善, 撕裂强度相当。TPR 硫化胶抗张强度和撕裂强度较差是由其结构本身决定的, 本文合成的 TPR 反式结构含量 (76% ~ 79%) 较文献报道的最佳值 (85%) 相对较低, 其 T_g (- 94 ~

- 96 $^{\circ}\text{C}$) 也较文献报道值 (~ - 92 $^{\circ}\text{C}$) 低^[1], 这表明其柔顺性更好, 但拉伸结晶相对速度降低, 结晶减少, 导致拉伸强度较低。TPR 与 NR 并用虽然抗张强度有所改善, 但由于 TPR 本身的强度太小, 对并用胶抗张强度也会产生不良影响; TPR 硫化胶弹性虽好但弹性特点并不突出, 这主要是因为根据轮胎设计的要求, 胎肩胶需要有很好的弹性, 为此在配方设计上已经对胶料弹性有了很好保障, TPR 对弹性的贡献在此表现就不明显。另外 TPR 硫化胶拉伸率低的原因目前还没有非常合理的解释, 其中一种可能是由于 TPR 拉伸易结晶, 虽然合成 TPR 的柔顺性较目标产物好, 但其拉伸后仍然易结晶, 导致

表 4 胎肩胶的硫化胶物理性能

Table 4 Physical properties of the shoulder vulcanizate

配方编号	邵氏 A 硬度	100% 定伸应力/MPa	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	永久变形/%	撕裂强度/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	回弹性/%
1	73	4.92	15.5	267	6.0	38.1	71
2	77	—	5.4	98	1.2	24.5	77
3	72	4.94	12.1	227	3.2	39.6	71
4	72	5.26	12.6	212	1.6	38.9	71
5	74	5.38	12.6	211	2.4	37.8	70
6	74	5.26	14.0	228	2.3	38.1	71

拉断伸长率降低;也有一种可能是由于本文配方设计没有充分发挥出 TPR 性能的优势。因此要充分发挥 TPR 的特点除了要对聚合物结构进行优化外,在配方设计上还要作进一步研究。

2.6 硫化胶老化性能

老化试验是考核橡胶老化前后性能变化的试验方法及测试手段,应用最广的加速老化试验方法是烘箱加热老化试验,所用设备为加热烘箱。设定加热温度和时间,将试片悬挂在箱内回转片架上,试验

结束后取出试片测其性能并与老化前进行对比,计算老化系数 A_c (式(1))。老化系数越高,胶料抗老化性越好。本文采取 LP-61 型老化箱热空气加速老化,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 48\text{ h}$,老化后停放 16 h,胎肩胶老化性能见表 5。

$$A_c = \frac{R_{m2} \times L_2}{R_{m1} \times L_1}$$

(1)

式中, R_{m1} 、 R_{m2} 分别为样品老化前、老化后的拉伸强度, L_1 、 L_2 分别为样品老化前、老化后的拉断伸长率。

表 5 胎肩胶硫化胶的老化性能
Table 5 Aging properties of the shoulder vulcanizate

配方 编号	拉断强度/MPa		拉断强度 变化率/%	拉断伸长率/%		拉断伸长率 变化率/%	老化 系数
	老化前	老化后		老化前	老化后		
1	15.5	10.2	-34.2	267	145	-45.7	0.36
2	5.42	5.46	0.74	98	72.6	-25.9	0.75
3	12.1	8.68	-28.3	227	124	-45.4	0.39
4	12.6	9.77	-22.5	212	139	-34.4	0.51
5	12.6	8.74	-30.6	211	120	-43.1	0.39
6	14.0	9.85	-29.6	228	120	-47.4	0.37

由表 5 可知,TPR 硫化胶耐老化性能优于 NR 和 BR/NR,TPR/NR 并用硫化胶耐老化性能也有所提高,其中以 TPR2/NR 并用胎肩胶老化性能最好。TPR 硫化胶耐老化性能好的主要原因是其主链上几乎没有侧基,受热、氧及紫外光的影响较小。

2.7 硫化胶耐疲劳性能

硫化胶耐疲劳性分析主要是考察试样在一定时间内受周期性压缩时,其压缩疲劳生热、终动压缩率和永久变形的情况。不同配方胎肩胶的硫化胶耐疲劳性能结果见表 6。

表 6 胎肩胶硫化胶耐疲劳性能

Table 6 Fatigue resistance of the shoulder vulcanizate

配方 编号	压缩疲劳		屈挠疲劳	
	终动压 缩率/%	疲劳 温升/ $^{\circ}\text{C}$	永久 变形/%	六级裂口屈 挠次数/ 10^4
1	5.1	24.7	2.2	1.5
2	0.1	21.5	0.4	1.5
3	4.4	23.7	1.2	1.5
4	4.5	25.4	1.2	1.5
5	3.8	25.8	1.1	1.5
6	4.1	24.9	1.1	1.5

由表 6 可知,由于 TPR 具有良好的弹性,在压缩生热试验中,TPR 硫化胶终动压缩率和永久变形都很小,疲劳温升也较低。TPR/NR 并用硫化胶的终动压缩率、疲劳温升与 NR 和 BR/NR 硫化胶相比较小或持平。各种硫化胶的耐屈挠疲劳性能没有区别。

2.8 硫化胶耐磨性和滚动阻力

橡胶的耐磨性能表征是硫化胶在抵抗摩擦力作用下因表面破坏而使材料损耗的能力,磨耗体积越小,硫化胶的耐磨性越好,反之则越差。滚动阻力是硫化胶环保性能的重要考核指标,直接关系到轮胎的节能效果,滚动阻力、动态形变及动态生热越低,轮胎节能效果越好。不同配方胎肩胶硫化胶的耐磨性和滚动阻力数据见表 7。

由表 7 可知,对于 TPR 单用或并用的硫化胶,其耐磨性较 NR 及 BR/NR 好,并用后的耐磨性甚至更好,滚动阻力好于 NR,比 BR/NR 稍大或相当,动态形变及生热与 NR 及 BR/NR 相当,表明 TPR 单用或并用硫化胶耐磨性非常优异、滚动阻力较低。TPR 磨耗及滚阻小的原因主要是 TPR 结构中除顺式及反式双键结构外,几乎不存在其他结构^[1],当然也没有侧基结构,分子链终端也较少,滞后损失

小,而且其 T_g 低,分子链柔顺性好,所有这些因素都使得其磨损低、滚阻小,与文献[11]结论一致。

表 7 胎肩胶硫化胶耐磨性和滚动阻力
Table 7 Wear resistance and rolling resistance of the shoulder vulcanizate

配方 编号	磨损体积/ [$\text{cm}^3 \cdot (1.61 \text{ km})^{-1}$]	滚动阻力/ ($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)	动态 变形/mm	动态 生热/ $^{\circ}\text{C}$
1	0.745	2.87	1.84	31.5
2	0.543	1.88	1.59	30.8
3	0.501	2.45	1.94	33.6
4	0.522	2.04	1.82	30.7
5	0.601	1.94	1.76	32.4
6	0.622	1.78	1.84	28.6

2.9 硫化胶胶料的动态性能

橡胶的动态力学性能涉及材料在周期性外力作用下的应力、应变和损耗与时间、温度之间的关系。通常以 0℃ 的损耗因子 $\tan\delta$ 值判断硫化胶的抗湿滑性,损耗因子是材料的损耗模量与储能模量之比,0℃ 的 $\tan\delta$ 值越高,抗湿滑性越好或湿牵引性能越强。以 60℃ 的 $\tan\delta$ 值判断硫化胶滚动阻力, $\tan\delta$ 值越小,滚动阻力越低,节能效果越好。胎肩胶胶料动态力学性能见表 8 和图 2。

表 8 胎肩胶在不同温度下的损耗因子
Table 8 Loss factors of the shoulder at different temperatures

配方 编号	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$\tan\delta$	
		0℃	60℃
1	-45	0.110 8	0.066 6
2	< -70	0.076 8	0.052 1
3	-47	0.099 8	0.052 4
4	-47	0.105 0	0.062 9
5	-45	0.093 4	0.051 5
6	-47	0.086 4	0.046 0

由表 8 及图 2 可知,TPR 具有很低的 T_g ,这可赋予 TPR 及其并用硫化胶很好的低温性能。TPR 单用硫化胶的低温抗湿滑性弱于 NR,比 BR/NR 稍差,滚动阻力小于 NR,大于 BR/NR。TPR/NR 并用硫化胶抗湿滑性有所改善,比 NR 稍差,优于 BR/NR,滚动阻力小于 NR,稍大于 BR/NR。因此 TPR/NR 并用硫化胶具有较好的动态力学性能,非常适

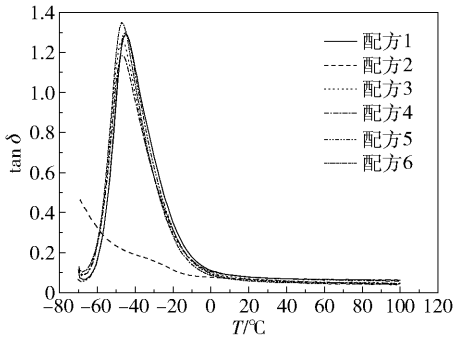


图 2 温度与胎肩胶损耗因子 $\tan\delta$ 的关系曲线
Fig. 2 Plot of loss factor $\tan\delta$ vs. temperature for the shoulder

合作绿色节能轮胎材料。TPR 硫化胶抗湿滑性较差但滚动阻力较小,同样是由于该胶种 T_g 低、柔顺性好、侧基少致使其滞后损失较低,这与文献[11]结论一致。

3 结论

(1)确定了 TPR 胎肩胶配方并对其性能进行了测试,与使用 NR 及 BR/NR 并用胶相比,TPR 混炼胶门尼黏度较高,加工安全性相当。硫化胶的物理性能和撕裂性能较差,回弹性、老化性能、耐磨性和低温性能优异,耐疲劳性能、动态形变及生热好,抗湿滑性稍差,滚动阻力小。

(2)与使用 NR 及 BR/NR 并用胶相比,TPR/NR 混炼胶门尼黏度及加工安全性相当,硫化胶物理性能得到改善,撕裂性能、回弹性和压缩疲劳性能相当,耐老化性能、耐磨性和低温性能优异,耐屈挠疲劳性、动态形变及生热相当,滚动阻力小,有较好的动态力学性能。

(3)相对分子量较低的 TPR2 具有较佳的综合性能。TPR 不适于单独应用于轮胎胎肩胶,与 NR 并用效果更好。

参考文献:

[1] 黄葆同. 络合催化聚合合成橡胶[M]. 北京:科学出版社,1981:491 -492.
HUANG B T. Synthesis of rubber by complex catalytic polymerization [M]. Beijing: Science Press, 1981: 491 -492. (in Chinese)
[2] 庞德仁,郑玉莲,陈文启. 环戊烯和双环戊二烯共聚的新型橡胶: I 共聚合规律的研究[J]. 合成橡胶工业,1981,4(4):288 -291.

- PANG D R, ZHENG Y L, CHEN W Q. A new type of rubber copolymerized with cyclopentene and dicyclopentadiene: I study on the rule of copolymerization [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1981, 4 (4): 288 - 291. (in Chinese)
- [3] 庞德仁, 陈文启. 环戊烯和双环戊二烯共聚的新型橡胶: II 共聚物的结构分析和性能的研究 [J]. 合成橡胶工业, 1981, 4 (5): 374 - 387.
- PANG D R, CHEN W Q. A new type of rubber copolymerized with cyclopentene and dicyclopentadiene: II structure analysis and properties of copolymers [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1981, 4 (5): 374 - 387. (in Chinese)
- [4] 中国科学院吉林应用化学研究所. 在甲苯中以 WCl_6 - Et_3AlCl_3 -四氯苯酚为催化剂的环戊烯开环聚合 [J]. 合成橡胶工业, 1978, 1 (4): 12 - 18.
- Jilin Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences. Ring opening polymerization of cyclopentene in toluene with WCl_6 - Et_3AlCl_3 -tetrachlorophenol as catalyst [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1978, 1 (4): 12 - 18. (in Chinese)
- [5] 宋志华, 曹淑荣, 韩金兰, 等. 反式聚环戊烯橡胶的性能 [J]. 合成橡胶工业, 1983, 6 (6): 445 - 448.
- SONG Z H, CAO S R, HAN J L, et al. Performance of *trans*-polycyclopentene rubber [J]. China Synthetic Rubber Industry, 1983, 6 (6): 445 - 448. (in Chinese)
- [6] 王雪, 贺小进, 邱迎昕, 等. 反式聚环戊烯橡胶在轮胎胎面胶中的应用 [J]. 弹性体, 2019, 29 (5): 50 - 55.
- WANG X, HE X J, QIU Y X, et al. Application of *trans*-polycyclopentene rubber in tire tread compound [J]. China Elastomerics, 2019, 29 (5): 50 - 55. (in Chinese)
- [7] 贺小进, 韩书亮, 李传清. 反式聚环戊烯橡胶研究进展 [J]. 弹性体, 2013, 23 (6): 62 - 67.
- HE X J, HAN S L, LI C Q. Advance in research on *trans*-polycyclopentenamer rubber [J]. China Elastomerics, 2013, 23 (6): 62 - 67. (in Chinese)
- [8] 角替靖男, 武山庆久. 环戊烯开环聚合物及其制造方法: CN102782005A [P]. 2012 - 11 - 14.
- YASUO T, YOSHIHISA T. Ring-opening polymer of cyclopentene and method for producing same: CN102782005A [P]. 2012 - 11 - 14. (in Chinese)
- [9] 角替靖男, 武山庆久. 环戊烯开环聚合物及其制备方法: CN102791762A [P]. 2012 - 11 - 21.
- YASUO T, YOSHIHISA T. Cyclopentene-ring-opened polymer and production process thereof: CN102791762A [P]. 2012 - 11 - 21. (in Chinese)
- [10] 关敏, 毕海鹏, 王足远, 等. 核磁共振波谱法测定聚环戊烯橡胶的微观结构 [J]. 化学分析定量, 2013, 22 (4): 37 - 40.
- GUAN M, BI H P, WANG Z Y, et al. Microstructure determination of polycyclopentene rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2013, 22 (4): 37 - 40. (in Chinese)
- [11] 贺小进, 张杰, 徐林, 等. 反式聚环戊烯橡胶性能研究 [J]. 弹性体, 2016, 26 (5): 58 - 62, 68.
- HE X J, ZHANG J, XU L, et al. Performance of *trans*-polycyclopentene rubber [J]. China Elastomerics, 2016, 26 (5): 58 - 62, 68. (in Chinese)
- [12] 贺小进, 徐林, 韩书亮, 等. 反式聚环戊烯橡胶性能研究 [C] // 2014 年国际橡胶会议. 北京: 中国化工学会橡胶专业委员会, 2014: 745 - 749.
- HE X J, XU L, HAN S L, et al. Study of the performance of *trans*-polycyclopentene rubber [C] // International Rubber Conference 2014. Beijing: Rubber Institute, Chemical Industry and Engineering Society, 2014: 745 - 749. (in Chinese)
- [13] CALDERON N, OFSTEAD E A, JUDY W A. Ring-opening polymerization of unsaturated alicyclic compounds [J]. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1967, 5 (9): 2209 - 2217.
- [14] CALDERON N, HINRICHS R L. Polypentenamer-an elastomer produced by ring-expansion polymerization [J]. Chemtech Technik, 1990, 20 (9): 536.

Incorporation of *trans*-polycyclopentene rubber in tire shoulder compounds

HE XiaoJin^{1,2} WANG Xue^{1,2} QIU YingXin^{1,2} CAO DaPeng³ CHEN JianJun^{1,2}

(1. Yanshan Branch, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing 102500;

2. National Engineering Research Center for Synthesis of Novel Rubber and Plastic Materials, Sinopec, Beijing 102500;

3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The incorporation of *trans*-polycyclopentene rubber (TPR) with three different relative molecular weights in tire shoulder compounds has been studied. The results show that compared with natural rubber (NR) and butadiene rubber/natural rubber (BR/NR), the resilience, wear resistance, aging performance, compressive fatigue property and low temperature property of vulcanized TPR are improved significantly, while the tensile strength and tearing strength decrease. In addition, the rolling resistance is reduced and the wet skid resistance is slightly poorer. The mechanical properties, aging resistance, wear resistance, low temperature performance, dynamic mechanical properties and rolling resistance of vulcanized TPR/NR are improved. TPR2 having a lower relative molecular weight shows better overall properties. TPR is not suitable for tire shoulder rubber alone, but has better performance when used in combination with NR.

Key words: *trans*-polycyclopentene rubber; shoulder compound; physical and mechanical properties; rolling resistance