

# 反式聚辛烯橡胶在轮胎内衬层胶中的应用

姚峰转,梁俊丽\*,周 强

[中策橡胶(建德)有限公司,浙江 建德 311600]

**摘要:**研究反式聚辛烯橡胶(TOR)在轮胎内衬层胶中的应用。结果表明:随着TOR用量的增大,胶料的 $t_{s1}$ 和 $t_{10}$ 先延长后缩短,但均长于未添加TOR的胶料, $t_{90}$ 呈逐渐延长趋势;添加4份TOR后,胶料的包辊性明显改善;添加TOR后,硫化胶的邵尔A型硬度变化不大,拉伸强度有所降低,拉伸伸长率和撕裂强度明显提高,气密性变化不大,耐屈挠性能提高;添加5份TOR的内衬层的挺性和抗塌性提高,保证了半成品的尺寸稳定性,有利于下道工序加工。

**关键词:**反式聚辛烯橡胶;轮胎;内衬层;尺寸稳定性;挺性;抗塌性;加工性能

**中图分类号:**TQ333.99;TQ336.1

**文章编号:**2095-5448(2023)08-0386-04

**文献标志码:**A

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2023.08.0386



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

反式聚辛烯橡胶(TOR)是一种结晶型聚合物,在常温下具有较高的结晶度,呈现出更接近塑料的性质,国内外对其研究和应用主要集中在轮胎<sup>[1-2]</sup>、胶管、模压制品、胶辊、密封条、橡胶回收以及配合技术等。TOR应用于轮胎可使各部件在挤出、存放、成型、硫化等过程中不会因过度拉伸而发生过大变形。

理论上,TOR与橡胶共混可以提高胶料的塑性,降低常温下胶料的表面粘性,提高部件的挺性和抗塌性,从而降低某些制品在成型过程中的操作难度<sup>[3-5]</sup>。TOR在高于熔点(50~55℃)时门尼粘度低,低于熔点时又呈现较高的门尼粘度,可赋予半成品部件较高的挺性和抗塌性。

轮胎内衬层较薄较软,加工时容易被拉伸产生厚度变小现象,影响气密性能;在内衬层胶配方中适当添加TOR,有助于改善内衬层的尺寸稳定性<sup>[6-12]</sup>。本工作研究TOR在轮胎内衬层胶中的应用。

**作者简介:**姚峰转(1985—),女,陕西咸阳人,中策橡胶(建德)有限公司工程师,学士,主要从事全钢子午线轮胎质量管理和硫化工艺设计工作。

\*通信联系人(liangfengliying@163.com)

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SIR20,印度尼西亚产品;氯化丁基橡胶(CIIR),牌号1066,浙江信汇合成新材料有限公司产品;TOR,牌号8012,赢创德固赛特种化学(上海)有限公司产品;炭黑N550,美国卡博特公司产品。

### 1.2 配方

试验配方(用量/份):NR 40,CIIR 60,TOR 变量,炭黑N550 43,白炭黑 13,氧化锌 2.82,硬脂酸 1,塑解剂WP 8,氧化镁 0.2,防老化体系 3,粘合增进剂AIR-1 25,环烷油 8,软化剂 3,硫黄/促进剂 3,其他 22。

### 1.3 主要设备和仪器

Φ160×320型开炼机,广东湛江橡塑机械制造有限公司产品;100 t平板硫化机,湖州宏侨橡胶机械有限公司产品;WGJ-2500B II型电子拉力机、弹性试验机、阿克隆磨耗机和橡胶老化箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;压缩生热试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;邵氏A型硬度计,铭禹电子科技有限公司产品;MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;RZN-π型橡胶

自粘性测定仪,北京万汇一方科技有限公司产品;测厚仪,上海六菱仪器厂产品;VAC-V2型压差法气体渗透仪,济南兰光机电技术有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料在开炼机上混炼,混炼工艺为:NR塑炼薄通6次;辊距调至最小,加入NR,胶料包辊后加入塑解剂WP;加入TOR,打三角包3次;将辊距调至2 mm左右,胶料完全包辊后,加入氧化锌、硬脂酸,待粉料吃进后,左右割刀3次;调整辊距至4 mm左右,加入防老剂等其余小料,待粉料吃进后,调整辊距,胶料薄通4次并打三角包;将辊距调至5 mm左右,胶料包辊后加入白炭黑,待白炭黑完全吃进后左右割刀2次,再调整辊距薄通4次并打三角包;调整辊距至5 mm,胶料包辊后加入炭黑N550,待炭黑完全被吃进后左右割刀3次,再调整辊距将胶料薄通4次并打三角包;调整辊距至5 mm,胶料包辊后加入硫化体系,待粉料吃进后左右割刀3次,再调整辊距将胶料薄通4次并打三角包;调整辊距,下片。

胶料采用平板硫化机硫化,硫化条件为143℃×30 min。

### 1.5 性能测试

硫化特性按照ASTM D 2084—2011《用振荡圆盘式硫化计测定橡胶硫化特性的试验方法》进行测试;拉伸强度和拉伸伸长率按照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》进行测试;撕裂强度按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;自粘性采用对接粘性的测试方式,测算2个未硫化胶试样经过接触并压合一定时间形成的粘合力,表征同一配方未硫化胶料的自粘性或不同配方未硫化胶料的互粘性;气密性能采用压差法测定,即测量在恒定温度和单位压力差下塑料薄膜和薄片的气体透过量 and 气体透过系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硫化特性

TOR用量对胶料硫化特性(143℃)的影响见表1。

表1 TOR用量对胶料硫化特性(143℃)的影响

| 项 目                        | TOR用量/份 |       |       |       |       |       |
|----------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                            | 0       | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    |
| $F_L/(dN \cdot m)$         | 2.00    | 1.97  | 1.93  | 1.99  | 2.05  | 1.98  |
| $F_{max}/(dN \cdot m)$     | 16.58   | 15.98 | 16.54 | 16.72 | 17.31 | 17.52 |
| $F_{max}-F_L/(dN \cdot m)$ | 14.58   | 14.01 | 14.61 | 14.73 | 15.26 | 15.54 |
| $t_{s1}/min$               | 7.25    | 7.28  | 7.38  | 7.42  | 7.73  | 7.52  |
| $t_{s2}/min$               | 8.37    | 8.39  | 8.53  | 8.58  | 8.98  | 8.70  |
| $t_{10}/min$               | 7.85    | 7.78  | 7.98  | 8.04  | 8.49  | 8.24  |
| $t_{50}/min$               | 12.33   | 12.41 | 12.70 | 12.78 | 13.42 | 13.40 |
| $t_{90}/min$               | 24.14   | 24.85 | 25.43 | 25.83 | 26.42 | 28.39 |

从表1可以看出:随着TOR用量的增大,胶料的 $F_{max}-F_L$ 呈先减小后增大的趋势,表明胶料的交联密度先降低后提高; $t_{s1}$ 先延长后缩短,但均长于未添加TOR的胶料,TOR用量为8份时 $t_{s1}$ 最长,比未添加TOR的胶料的 $t_{s1}$ 延长了6.6%,这表明添加TOR有助于提高胶料的加工安全性。 $t_{s1}$ 较长能够为半成品的存放和运输过程中争取更长的保持性能稳定的时间,更有利于加工工艺的实现。

从表1还可以看出,随着TOR用量的增大,胶料的 $t_{10}$ 的变化趋势与 $t_{s1}$ 一致,TOR用量为8份时 $t_{10}$ 最长,表明适量添加TOR可使胶料的硫化诱导期时间延长,保证加工安全性; $t_{90}$ 呈逐渐延长趋势,表明胶料中加入少量TOR会阻碍硫化反应的进行。

此外,内衬层配方中有较多的CIIR,CIIR具有包冷辊的特点,因此使用开炼机混炼时胶料易包后辊,也易粘辊。内衬层配方中不添加TOR时,胶料混炼操作较困难;添加2份TOR后胶料的包辊性改善,操作变得容易;添加4份以上TOR后,胶料包辊性显著改善,操作过程很顺利。

### 2.2 物理性能

TOR用量对硫化胶物理性能的影响见表2。

从表2可以看出,随着TOR用量的增大,硫化胶的邵尔A型硬度先降低后提高,但差别不大,且均低于未添加TOR的硫化胶。分析认为,可能因为少量的TOR几乎不参与交联反应,相当于“稀释剂”,TOR分子的空间位阻阻碍了硫化过程中分子链间的接触,使胶料的交联程度变小,因此邵尔A型硬度下降。

从表2还可以看出,随着TOR用量的增大,硫化胶的拉伸强度先降低后提高,均低于未添加TOR的硫化胶。这可能是由于少量的TOR几乎不参与交联反应,TOR用量增大后,部分TOR参与交

表2 TOR用量对硫化胶物理性能的影响

| 项 目                                      | TOR用量/份 |      |      |      |      |      |
|------------------------------------------|---------|------|------|------|------|------|
|                                          | 0       | 2    | 4    | 6    | 8    | 10   |
| 密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )   | 1.25    | 1.25 | 1.25 | 1.24 | 1.24 | 1.24 |
| 邵尔A型硬度/度                                 | 68      | 65   | 65   | 65   | 64   | 66   |
| 300%定伸应力/MPa                             | 8.2     | 7.0  | 7.1  | 7.4  | 7.2  | 7.3  |
| 拉伸强度/MPa                                 | 9.5     | 9.1  | 9.2  | 9.0  | 8.9  | 9.1  |
| 拉断伸长率/%                                  | 379     | 438  | 425  | 418  | 413  | 417  |
| 拉断永久变形/%                                 | 20      | 25   | 28   | 25   | 29   | 28   |
| 撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) | 28      | 42   | 41   | 37   | 33   | 29   |
| 回弹值/%                                    | 12      | 11   | 12   | 12   | 13   | 13   |
| 自粘合力/N                                   | 6.51    | 6.51 | 6.13 | 6.11 | 6.14 | 5.45 |
| 压缩升温 <sup>1)</sup> /℃                    | 65.6    | 76.0 | 72.3 | 73.8 | 77.2 | 83.7 |

注:1)冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,温度 55℃。

联反应,TOR用量增大到一定程度后,交联密度增大,硫化胶的拉伸强度提高,但参与交联反应的TOR占少数,起稀释剂作用的TOR仍占主导地位,因此拉伸强度仍低于未添加TOR的硫化胶。

随着TOR用量的增大,硫化胶的拉断伸长率先增大后减小,但均大于未添加TOR的硫化胶;拉断伸长率转折点对应的TOR用量也是8份,这应该是胶料交联密度的变化与参与交联的分子链长度的综合作用造成的。

随着TOR用量的增大,硫化胶的撕裂强度先提高后降低,但均高于未添加TOR的硫化胶。这可能是由于TOR的结晶性造成的<sup>[13-14]</sup>,添加少量TOR时,参与交联反应的TOR很少,TOR本身的结晶性提高了胶料的撕裂强度,但随着TOR用量的增大,TOR的稀释剂作用占主导地位,导致硫化胶的撕裂强度降低。

与未添加TOR的硫化胶相比,TOR用量为2份时硫化胶的自粘合力不变,TOR用量为4份时硫化胶的自粘合力略下降,TOR用量为4~8份时硫化胶的自粘合力比较稳定,表明TOR用量为2和8份是胶料自粘性变化的渗阈值。分析认为,TOR是一种结晶性聚合物,在常温下会结晶,表现出更接近塑料的性能,因而其与橡胶共混后,使胶料兼具部分塑料的特性,会有表面粘性下降现象。

随着TOR用量的增大,硫化胶的压缩生热逐渐增大,说明相比于NR和CIIR,TOR自身的压缩生热很高,即使TOR用量较小也会造成胶料的压缩生热明显上升。

## 2.3 气密性能

TOR用量对硫化胶气密性能的影响见图1。

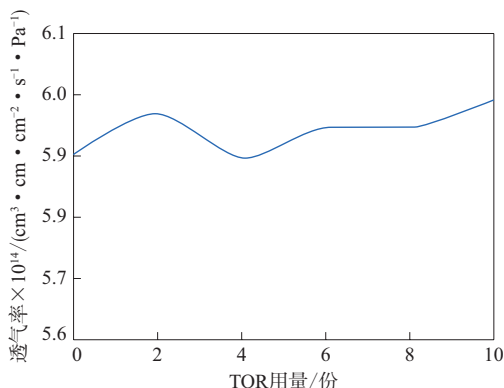


图1 TOR用量对硫化胶气密性能的影响

从图1可以看出,随着TOR用量的增大,硫化胶的透气率变化不大,说明TOR用量对内衬层胶的气密性能影响不大。

## 2.4 耐屈挠性能

TOR用量对硫化胶耐屈挠性能的影响见图2。

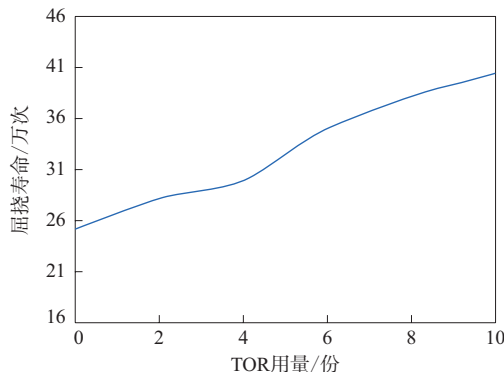


图2 TOR用量对硫化胶耐屈挠性能的影响

从图2可以看出,随着TOR用量的增大,硫化胶的耐屈挠性能明显提高。

## 2.5 挺性和抗塌性

综合上述试验结果,在内衬层胶配方中添加5份TOR,试制6.50R16 12PR CR907轮胎内衬层(中厚为4.2 mm)并进行挺性和抗塌性测试,即在5 N拉力下,测量并计算内衬层厚度变化率。结果表明,未添加TOR的内衬层厚度变化率为6.3%,添加5份TOR的内衬层厚度变化率为4.5%。分析认为,温度低于TOR熔点时,TOR的门尼粘度较高,使内衬层在常温停放时具有较高的挺性和抗塌性,避

免生产时内衬层被拉伸而变薄,保证了内衬层厚度的稳定性,对下道工序的加工十分有利。

### 3 结论

(1)在0~10份范围内,随着TOR用量的增大,内衬层胶料的 $t_{s1}$ 和 $t_{10}$ 先延长后缩短,但均长于未添加TOR的胶料, $t_{90}$ 呈逐渐延长趋势。

(2)添加4份TOR时,内衬层胶料的包辊性明显改善。

(3)添加TOR后,硫化胶的邵尔A型硬度变化不大,拉伸强度有所降低,拉断伸长率和撕裂强度明显提高,气密性变化不大,耐屈挠性能提高。

(4)添加5份TOR的内衬层的挺性和抗塌性提高,保证了半成品的尺寸稳定性,有利于下道工序的加工。

### 参考文献:

- [1] NEDDEN K Z. 天然橡胶与聚辛烯并用[J]. 曾泽新,译. 轮胎工业, 1991, 11(7): 46-51.
- [2] 孙金,冯小青,黄佳梅. 聚辛烯与硫磺复合改性橡胶沥青的性能[J]. 筑路机械与施工机械化, 2018, 35(2): 43-47.
- [3] 陈翔,肖凤亮,杨晨. 反式聚辛烯橡胶/丁腈橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2015, 62(6): 330-334.
- [4] 李隆伟,李东城,唐萍,等. Ziegler-Natta催化体系下超高分子量聚辛烯的合成及其减阻应用[J]. 应用化工, 2021, 50(5): 1315-1319.
- [5] SAEID A. Preparation of ultra high molecular weight amorphous poly (1-hexene) by a Ziegler-Natta catalyst[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(11): 1523-1529.
- [6] 赵艳芳,廖建和,廖双泉. 天然橡胶共混改性的研究概况[J]. 特种橡胶制品, 2006, 27(1): 55-62.
- [7] YONG K. Epoxidised natural rubber-polyaniline dodecylbenzenesulfonate blends with (ENR-PAni. DBSA) adjustable electrostrictive properties[J]. Polymers and Polymer Composites, 2018, 26(5-6): 346-357.
- [8] CHAUDHARI K P, KALE D D. Impact modification of waste PET by polyolefinic elastomer[J]. Polymer International, 2003, 52(10): 291-298.
- [9] STELESCU M D, AIRINEI A, GRIGORAS C, et al. Use of differential scanning calorimetry (DSC) in the characterization of EPDM/PP blends[J]. International Journal of Thermophysics, 2010, 31(11-12): 2264-2274.
- [10] 姜建华,陈生,王丹灵,等. 高顺式聚丁二烯复合橡胶与反式聚辛烯橡胶在低滚动阻力轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(9): 542-547.
- [11] 郭明明,谢红杰,张钊,等. 低生热高导热轮胎橡胶复合材料的工程化研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(3): 279-283.
- [12] 吕民,杨海燕,王文浩,等. 反式聚辛烯在全钢子午胎中的应用[J]. 中国橡胶, 2014, 30(6): 41-42.
- [13] 栾怡娴. VESTENAMER反式聚辛烯橡胶的特性及应用[J]. 橡胶科技市场, 2012, 10(12): 24-26.
- [14] 张志广,谢竞慧,陈彦北,等. 反式聚辛烯橡胶对天然橡胶性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2017, 38(1): 17-20.

收稿日期: 2023-03-16

## Application of Trans-polyoctene Rubber in Inner Liner Compound of Tire

YAO Fengzhuan, LIANG Junli, ZHOU Qiang

[Zhongce Rubber (Jiande) Co., Ltd, Jiande 311600, China]

**Abstract:** The application of trans-polyoctene rubber (TOR) in inner liner compound of tire was studied. The results showed that with the increase of the amount of TOR,  $t_{s1}$  and  $t_{10}$  of the compound were extended at first and then shortened, but both were longer than that of the compound without TOR, and  $t_{90}$  increased. After adding 4 phr TOR, the banding characteristics of the compound during the mixing on a two-roll mill was improved significantly. After adding TOR, the Shore A hardness of the vulcanizate changed little, tensile strength decreased, the elongation at break and tear strength were significantly improved, the airtightness changed little, and the flexural resistance was improved. The stiffness and collapse resistance of the inner liner with 5 phr TOR were improved, ensuring the dimensional stability of the semi-finished product and facilitating the processing in the next stage.

**Key words:** TOR; tire; inner liner; dimensional stability; stiffness; collapse resistance; processability