

绿色轮胎原材料研究进展

赵菲*, 黄琪伟, 高洪娜, 赵树高

青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室, 青岛 266042

* 联系人, E-mail: zhaofeifei100@163.com

2016-04-29 收稿, 2016-05-30 修回, 2016-05-30 接受, 2016-06-20 网络版发表

国家重点基础研究发展计划(2015CB654706)资助

摘要 近几年欧盟轮胎标签法的实施, 对轮胎的滚动阻力、抗湿滑性和滚动噪音提出了严格的分级标准, 使之成为绿色轮胎性能的刚性要求. 国际资源危机和节能环保的呼声不断提高, 绿色轮胎成为新形势下轮胎发展的必然方向. 本文介绍了绿色轮胎生产制造中使用的新橡胶品种溶聚丁苯橡胶、稀土顺丁橡胶、环氧化天然橡胶及新的加工助剂的研究进展.

关键词 绿色轮胎, 溶聚丁苯, 稀土顺丁, 环氧化天然橡胶, 滚动阻力, 抗湿滑性, 改性松香树脂

汽车产业已成为国内国民经济的重要支柱产业, 与之配套的轮胎产业也得到迅猛发展. 我国目前的轮胎年产量已稳居世界第一, 成为名副其实的轮胎大国. 虽然我国子午线轮胎的生产技术与发达国家的差距已由20世纪90年代的近40年缩短到目前的10年, 但在高性能轮胎的生产技术上仍有相当的差距. 目前, 国内中高端轮胎的市场份额几乎全部由外资企业占有; 同规格的半钢子午线轮胎, 外资企业的售价是中国轮胎企业的2~3倍, 因此中国并不是轮胎强国. 随着欧美地区国家轮胎节能环保、安全等方面技术法规的要求趋严, 尤其是轮胎标签法的实施, 国内资源危机和环境污染的日益严重, 使绿色轮胎的发展迫在眉睫. 2014年由橡胶工业协会正式发布的《绿色轮胎技术规范》设立了行业准入门槛和落后产品产能淘汰机制, 绿色轮胎成为国内轮胎企业的必然发展趋势. 根据2013年我国汽油消耗8425万吨保守估算, 如果中国所有汽车都换用节油轮胎, 每年可节约燃油400万吨, 减排二氧化碳超过1000万吨, 因此绿色轮胎对于能源节约、环境保护和大气污染治理等具有重要的意义^[1].

《绿色轮胎技术规范》中对绿色轮胎的定义是: “节能、环保、安全的轮胎产品. 生产全过程践行绿色制造理念, 应用过程倡导绿色使用”. 落实到轮胎的性能上就是要有低的滚动阻力(低的燃油消耗)、出色的操纵性能、更短的制动距离、更好的耐磨性、可多次翻新等. 其中耐磨性、滚动阻力、抗湿滑性三者之间存在着矛盾, 国际上称之为轮胎胎面性能“魔三角”, 很难平衡, 尤其是滚动阻力和抗湿滑性的矛盾最为突出^[2].

绿色轮胎的重要性能(耐磨性、滚动阻力、抗湿滑性)主要与胎面胶的性能有关. 众所周知, 绿色轮胎胎面胶的性能取决于3个方面: (1) 基础橡胶材料本身的结构, 包括其化学结构、链结构、分子量及分布、交联结构; (2) 橡胶与纳米填料间的相互作用, 包括相互作用的强弱及其相互作用的方式(物理作用和化学作用); (3) 纳米填料间的相互作用. 这三个方面相互作用, 形成一种具有多层次多尺度结构特征的纳米复合材料.

目前, 绿色轮胎胎面胶使用的橡胶材料主要有溶聚丁苯橡胶(solution-polymerized styrene butadiene

引用格式: 赵菲, 黄琪伟, 高洪娜, 等. 绿色轮胎原材料研究进展. 科学通报, 2016, 61: 3348–3358

Zhao F, Huang Q W, Gao H N, et al. Development of raw materials for green tire (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3348–3358, doi: 10.1360/N972016-00548

rubber, SSBR)、稀土顺丁橡胶(NdBR)和天然橡胶(NR)。其中SSBR和NdBR主要用于半钢子午线轮胎胎面,而NR主要用于全钢子午线轮胎胎面中。

1 溶聚丁苯橡胶

丁苯橡胶(SBR)是丁二烯与苯乙烯的无规共聚产物,用于轮胎胎面胶时具有优异的抗湿滑性能,因此广泛用于高速行驶的半钢子午线轮胎胎面胶中,以保证行驶过程的安全性。与乳液聚合丁苯橡胶(emulsion-polymerized styrene butadiene rubber, ESBR)相比,溶液聚合丁苯橡胶是采用活性阴离子聚合得到的产品,分子链结构可以根据性能要求进行设计和调整,用于轮胎中具有更低的滚动阻力、更好的抗湿滑性和更好的耐磨性。常见的ESBR中的苯乙烯质量含量一般为23.5%,丁二烯单元中的顺式1,4-结构含量只占10%左右,反式1,4-结构约占70%,乙烯基结构约占20%。在SSBR产品中,苯乙烯含量可以在10%~50%之间调节,乙烯基含量也大大提高。

一般来说,SBR中苯乙烯含量的增加能改善其加工行为、提高抗湿滑性、牵引性和硫化胶的强度,但苯乙烯含量的增加会引起玻璃化转变温度(T_g)的升高,使轮胎的滚动阻力和动态生热增加。苯乙烯含量较高的SBR中形成的嵌段苯乙烯结构,虽然能提高硫化胶的拉伸强度,但会在硫化胶动态性能的高温区产生较高的力学损耗,使胎面胶的滚动阻力提高。另外,苯乙烯嵌段微区的存在还会影响硫化网络的均匀性和完整性,从而影响硫化胶的使用性能。SBR中的乙烯基含量会起到类似苯乙烯的作用,但由于其基团体积小于苯基,其对 T_g 的影响小于苯乙烯的影响。通过对不同苯乙烯和乙烯基含量SBR的 T_g 分析表明,苯乙烯含量每增加1%,SBR的 T_g 升高1.27℃左右;乙烯基含量每增加1%,SBR的 T_g 升高0.74℃左右。当 T_g 相同时,1,2-结构含量高的SBR比苯乙烯含量高的SBR在高温区具有更低的滞后损失和生热。同时,随着乙烯基含量的增加,SBR的抗硫化返原性提高^[3~5]。

目前SSBR的研究主要集中在以下几个方面。

1.1 高乙烯基含量SSBR的开发

与高苯乙烯含量的SSBR不同,高乙烯基含量的SSBR除了具有高的抗湿滑性之外,还有相对较低的滚动阻力和生热性,这是因为轮胎的滚动阻力不仅

与橡胶的本身结构有关,还与橡胶与填料之间的相互作用有关。橡胶与填料之间的相互作用越强,形成的填料网络越弱,这能够减弱动态应变下由于填料网络的破坏和重建损耗的额外能量,从而显著降低轮胎的滚动阻力和生热。Choi等人^[6,7]用裂解气相色谱和红外光谱技术研究了炭黑、白炭黑与SBR的相互作用,结果发现丁二烯结构单元与填料的相互作用比苯乙烯单元更强;其中顺1,4-和反1,4-结构单元与炭黑的相互作用高于其与白炭黑的相互作用,1,2-结构单元与白炭黑的相互作用高于其与炭黑的相互作用,因而目前市场上白炭黑补强的绿色轮胎胎面胶中使用的SSBR多为高乙烯基含量的品种。如德国朗盛化学公司的5025-2,其乙烯基含量高达55%;中国石化燕山石化的SSBR2535E,其乙烯基含量为65%;中国石油独山子分公司的SSBR2564和2567系列,其乙烯基含量分别达到64%和57%左右。高乙烯基含量的SSBR较好地平衡了抗湿滑性和滚动阻力间的矛盾^[8~10]。

1.2 端基偶联SSBR的开发

每一条橡胶分子链都有两个自由链末端,这些自由链末端如果不具有反应性,在硫化的交联结构中就成为大分子网络中的“破洞”,它相当于整个大分子网络的大侧基,提高了轮胎的抗湿滑性,但同时也增加了滚动阻力和生热,而且其影响远大于苯乙烯和乙烯基结构单元的影响。所以交联结构中应该尽量降低自由链末端的含量,以达到降低滞后损失的目的。端基偶联技术能够大大降低SSBR分子链的自由末端数量,使橡胶形成更为完善的橡胶网络结构,减少因分子链末端无规热运动产生的内摩擦损耗,使橡胶本身的滚动阻力和生热降低^[11~13]。

目前SSBR偶联技术主要分为锡偶联(Sn-SSBR)和硅偶联(Si-SSBR)两种。Sn-SSBR多以 SnCl_4 作为偶联剂,且以丁二烯封端的强度和滞后性能均优于以苯乙烯封端的性能。研究表明,混炼过程中,Sn-SSBR末端的Sn-C键在机械剪切力的作用下断裂,在橡胶分子链末端产生活性点,这些活性点能与炭黑表面的醌基、酯基等活性基团发生化学键合^[14]。这种化学键合一方面减少了橡胶的自由链末端数,使橡胶形成更为完善的网络结构,橡胶本身的滞后降低,另一方面增加了炭黑和橡胶的化学相互作用,这种作用限制了橡胶分子链在炭黑纳米粒子表面的滑

动摩擦,使橡胶的生热降低;最后,强化的炭黑和橡胶相互作用改善了炭黑在橡胶中的分散,防止炭黑网络的形成,降低了炭黑网络因破坏和重建产生的滞后损失.填料分散度的提高还使材料动态使用过程中应力集中的倾向减弱,使轮胎胎面花纹产生沟裂、崩花掉块的现象减弱,轮胎的疲劳寿命延长.赵素合等人^[15,16]的研究表明,适度锡偶联的SSBR分子链的弛豫速度比未偶联的SSBR快,因此加工过程中的弹性效应减弱,用于挤出等成型加工时半成品的尺寸稳定性好.美国Shell公司的Cariflex-S-1215,日本JSR的SL系列,日本Zeon公司的NS系列等均属锡偶联SSBR.这种碳-锡键与炭黑特有的反应活性特别适用于炭黑补强的胶料,用于轮胎胎面中能使滚动阻力降低30%,抗湿滑性提高3%,耐磨性提高10%^[12].硅偶联SSBR与白炭黑有较好的相互作用,因此广泛用于白炭黑补强填充的SSBR胎面胶,其作用原理与炭黑补强锡偶联SSBR的作用相似.如刘晓娇等人^[17]、王晓营等人^[18]的研究表明,在端基硅偶联SSBR与BR, NR的并用胶中,随着SSBR含量增加,白炭黑的分散性提高,并用胶的抗湿滑性得到改善,且滚动阻力较低.杨洪友等人^[19]、徐炜等人^[20,21]制备了硅偶联的星形结构高乙烯基SSBR,以白炭黑为补强剂得到的硫化胶,在0℃时的 $\tan\delta$ 值较高,在60℃时的 $\tan\delta$ 值较低,即抗湿滑性能更好,滚动阻力更低.日本JSR的HP350, HP355系列SSBR属于此类.

1.3 链端或链中官能化SSBR的开发

官能化是实现SSBR高性能化最为有效的途径,上述提到的端基偶联其实也是官能化的一种. SSBR官能化的目的在于一方面提高补强填料与橡胶的相互作用,改善其在橡胶基体中的分散性;另一方面抑制活跃的高分子链端的运动,以减少分子内摩擦生热,实现降低轮胎橡胶动态内耗生热、降低滚动阻力、提高填料补强效果的目的.

SSBR链端官能化是指在SSBR分子链的自由链末端引入某些反应性的官能团或大体积的基团.改性端基用的化合物大都是含氮、硫、硅的化合物.含氮的官能团有氨基、异氰酸基、氨基硅氧烷基、异氰酸基硅氧烷基等^[22~24],引入的反应性官能团可与纳米填料表面的活性基团相互反应,使橡胶大分子链一端键接在填料粒子表面,增强橡胶与填料的相互作用,改善填料的分散.佟园园等人^[25]通过在SSBR

大分子链端引入易与二氧化硅粒子表面发生接枝反应的三甲氧基硅烷聚合物,显著改善了填料的分散性,得到的硫化胶具有0℃ $\tan\delta$ 值高及60℃ $\tan\delta$ 值低的特点.还有研究表明^[26],硅烷改性的SSBR采用湿法直接与白炭黑掺合,所得硫化胶的拉伸强度及耐磨性比干法配合所得的硫化胶更好.

在链端引入体积大又与增强填料亲和性好的官能团,既可改善橡胶的滞后损失性能,也可钝化自由链末端.如Zhao课题组^[27,28]和李安^[29]在SSBR端基引入叔丁基二苯基氯硅烷大体积基团后,钝化了分子链末端,降低了滞后损耗和生热.

当前,SSBR合成技术已由链端官能化转向链中官能化及链端到链中的组合式官能化.与链端改性相比,链中改性可以在SSBR分子链上接上更多不同的官能团甚至是分子链段.如通过接枝反应,可以把能与白炭黑表面官能团反应的极性化合物或链段接枝到SSBR分子链上,提高填料与橡胶的相互作用,从而改善填料在橡胶中的分散性.德国朗盛公司早在1991年公开的专利US4049616^[30]和US4010224^[31]中就利用交叉复分解反应得到聚异戊二烯与聚丁二烯的嵌段聚合物.最近又采用点击化学方法,在SSBR 1,2-结构的双键上接上羧基官能团,开发出牌号为Buna FX的系列产品,显著提高了白炭黑在橡胶中的分散,降低了胎面胶的滞后损失,从而降低了滚动阻力,同时胎面的抓着力也得到了改善.如在90份白炭黑填充的Buna FX 3234 A-2 HM/BR胎面胶配方中,SSBR的门尼黏度高,胎面胶的耐磨性优异;高苯乙烯含量(34%)链中改性SSBR使胎面胶在夏季使用也能保持较高的刚性,保证操纵的安全性,胎面胶的抗湿滑性、回弹性和滚动阻力均得到改善(<http://Lanxess.com>),如图1所示.

大连理工大学^[32~34]系统研究了链中官能化SSBR合成方法与原理,成功合成了含硅氢基、烷氧基、胺基等官能团的1,1-二苯基乙烯(DPE)的衍生物,用以对SSBR进行链中改性.

1.4 SSBR分子量及分布的控制

橡胶的分子量及分布对橡胶的使用和加工性能有重要影响.橡胶中低分子量部分一般难以硫化,如果其含量比较高,即使硫化后,其分子链自由末端数也较多,因此硫化胶容易有较高的滞后损失.一般溶聚丁苯橡胶的分子量较高、分子量分布较窄,低分子

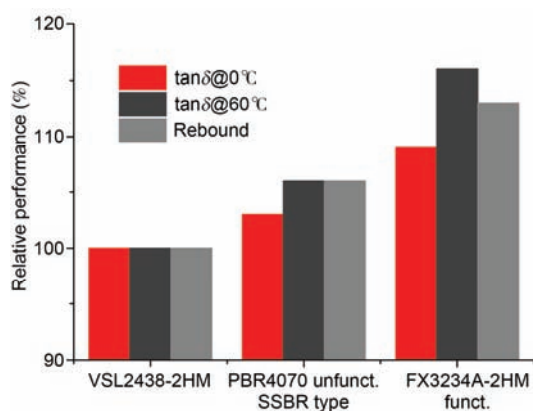


图1 改性SSBR与未改性SSBR的性能对比

Figure 1 Property comparison of functionized and functionized SSBR

量级分含量低,因此硫化胶的综合性能较好.但分子量分布窄,橡胶的加工性能往往较差^[35].通过偶联的方法可以加宽分子量分布.

1.5 集成橡胶的开发

集成橡胶(SIBR)是苯乙烯-异戊二烯-丁二烯通过活性阴离子聚合得到的三元共聚弹性体,其分子链上集成了NR, BR, SBR的结构单元.通过引发剂的复配方法、加入极性的分子结构调节剂,并结合聚合工艺条件的调节,可以操控苯乙烯、丁二烯和异戊二烯的共聚合速率及丁二烯单元的1,2-结构和异戊二烯单元的3,4-结构含量,从而得到多层次、聚合物链结构有一定规律分布的SIBR^[36~39],其中1,4-丁二烯和异戊二烯链段提供低温柔顺性、耐磨性和低滞后,苯乙烯链段与无规共聚的1,2-聚合丁二烯和3,4-聚合的异戊二烯提供抗湿滑性.因此SIBR集合了各种胎面用橡胶的优点,能够满足胎面胶对强度、耐磨、弹性、抗湿滑性、滚动阻力、生热性的要求^[40],解决了不同橡胶并用时存在的严重微观分相、补强剂在各相分布不合理、共混组分硫化不同步及相间交联不足的问题,这对各种通用胶种是不可能同时满足的.集成橡胶的主要用途是高性能轿车子午线轮胎胎面胶.德国赫斯公司和美国固特异公司已有工业化的SIBR产品.北京燕山石化公司研究院与北京橡胶工业研究院设计院合作开发的充芳烃油SIBR2535能单独作为胎面胶使用^[41],有效提高了轮胎在干地路面上的紧急制动性能,其抗湿滑性能也显著提高,提高了整车行驶安全性.非充油的SIBR2505作为胎面胶使用,提高了轮胎抗湿滑性能,滚动阻力明显降低,可用于节

能降耗的绿色轮胎.于少翼等人^[42]也对燕山石化生产的两种集成橡胶SIBR2505和2535进行了研究,并与乳聚丁苯橡胶ESBR做了对比,发现SIBR与ESBR的物理力学性能相差不大,但在抗湿滑性能、压缩疲劳生热、滚动阻力性能方面优于ESBR,是一种良好的轮胎胎面用橡胶.徐林等人^[43]在500 L全流程中试装置上采用湿法充油技术制备了充油型SIBR,并对其在白炭黑补强胎面胶中的应用进行了研究.研究表明,充油型SIBR的混炼行为、硫化速度、机械性能、滚动损失及抗湿滑性能均较优异,机械性能完全符合轮胎胎面胶的性能要求,并且具有优异的抗湿滑性和滚动阻力.王启飞等人^[44]开发的端基官能化SIBR降低了轮胎的滚动阻力,提高了抗湿滑性.

SIBR能通过可控聚合技术调控分子链结构,满足轮胎胎面胶对橡胶材料的各方面性能要求,是一种很有发展前途的轮胎胎面材料.

2 稀土顺丁橡胶

稀土顺丁橡胶(NdBR)是以稀土钕化合物为主催化剂催化聚合而成的聚丁二烯橡胶.与目前广泛使用的镍系顺丁橡胶相比,钕系顺丁橡胶具有更高的顺式1,4-含量、线形好、相对分子质量高、分子量分布窄且可调,具有更好的弹性、更低的动态生热、更高的强度、更好的耐磨性、更好的动态屈挠性^[45],是开发高性能、低滚动阻力的绿色轮胎必要的橡胶品种,常与NR或SBR并用,应用于制造绿色轮胎的胎侧胶及胎面胶,是发展最快的BR品种,在国内外市场上正逐步替代镍系顺丁橡胶而成为主流产品.国外在国内销售的稀土顺丁橡胶主要有德国朗盛的Buna CB系列、意大利埃尼公司的cis BR系列.国内主要有中国石油独山子石化公司、中国石化北京燕山石化公司、华宇橡胶公司、齐翔腾达公司及台湾奇美实业公司生产NdBR.德国朗盛公司的Buna CB24因性能优异已经成为当前市场上的主流产品^[46].目前,国产稀土顺丁橡胶的基本物理机械性能基本达到国外类似牌号的性能^[47].

轮胎工业中常用滚动阻力指数(rolling resistance indicator, RRI)和刚度指数(stiffness indicator, SI)分别反映硫化胶用于胎面时的滚动阻力和用于胎侧时的转弯操纵性^[46].RRI值越高,轮胎的滚动阻力越低;SI值越高,轮胎的操纵性越好.

$$RRI = R_{60} \div \tan \delta_{\max} \div \tan \delta_{60}, \quad (1)$$

$$SI = H_{23} \times M_{300\%} \times G_{15\%}^* \quad (2)$$

其中, R_{60} 为 60℃ 的回弹性; $\tan\delta_{\max}$ 和 $\tan\delta_{60}$ 分别为损耗因子峰值和 60℃ 的损耗因子; H_{23} 为 23℃ 时的硬度; $M_{300\%}$ 为 300% 定伸应力; $G_{15\%}^*$ 为应变 15% 时的复合剪切模量. 将中国石化北京燕山石化公司生产的稀土顺丁橡胶(牌号 Nd40)用于半钢胎的胎面和胎侧胶中, 得到 RRI 值(656) 大于采用镍系顺丁橡胶(牌号 BR9000)的 RRI 值(489), 说明 Nd40 用于轮胎胎面时的滚动阻力小于 BR9000 的; 采用 Nd40 制造的轮胎, 其 SI 值(476397) 大于 BR9000 的 SI 值(378649), 说明 Nd40 硫化胶的刚性要大于 BR9000 的刚性, 用于轮胎胎侧时将会有更高的刚度, 有利于轮胎的操纵特性^[47].

杨树田等人^[48~50]将稀土顺丁橡胶替代镍系顺丁橡胶 BR9000 用于全钢子午线轮胎胎面、胎侧和胎体胶中后, 整胎的耐久性提高 32.9%, 高速性能提高 54.2%, 延长了轮胎的使用寿命. 而且, 由于稀土顺丁橡胶的生热低, 混炼时可以提高密炼机的填充系数, 提高了设备利用率, 降低了生产成本. 黄义钢等人^[51]将稀土顺丁橡胶等量替代 BR9000 用于全钢载重子午胎胎面胶中后, 硫化胶的弹性和 DIN 磨耗指数、动态性能和成品轮胎速度性能显著提高. 6 个月的里程试验表明, 试验胎的耐磨性能比正常生产轮胎明显提高, 平均单耗提高 15% 以上. 稀土顺丁橡胶在斜交载重胎^[52]和工程胎^[53]胎面胶中的应用也表现出优于 BR9000 的耐磨性、弹性和生热性.

顺丁橡胶以其优异的弹性、低生热及耐屈挠性能而与 NR 并用于轮胎的胎侧胶中. 轮胎结构的扁平化使胎侧在行驶过程中承受更大应力, 需要胎侧胶具有更好的耐屈挠性能. 将稀土顺丁橡胶用于全钢、半钢子午胎和载重斜交胎、全钢巨型工程胎的胎侧胶中^[54~57], 胎侧的耐屈挠性普遍得到提高, 而且硫化胶具有更低的动态生热. 将稀土顺丁橡胶用于轮胎的帘布层也可以提高屈挠性、降低生热并使橡胶与骨架材料的黏合强度提高^[54].

稀土顺丁橡胶的顺式含量高、分子量分布窄、弹性好也使其加工存在一定的问题, 如挤出半成品时如果挤出速度过快, 挤出物的表面会变得不光滑, 尤其是在稀土顺丁橡胶并用比例较高的胎侧胶中, 这一现象更为明显. 将稀土顺丁橡胶分子链端官能化或长链支化, 会改善 Nd-BR 的加工性能和力学性能. 但由于稀土催化体系下丁二烯聚合仍存在链转移反应, 因而在 Nd-BR 合成中实现链端官能化和长链支

化等非常困难. 近年来, 中国科学院长春应用化学研究所发明的稀土催化体系可获得窄分子量分布的稀土顺丁橡胶^[58], 所采用特定结构的强链转移剂, 使链转移反应由不可逆转变为可逆, 使增长中的分子链在活性中心间快速交换, 将稀土催化体系的准活性聚合转变为可控/活性聚合, 为 NdBR 链端官能化和长链支化开辟了新途径.

德国朗盛公司开发的牌号为 Buna® Nd 22 EZ 和 Buna® Nd 24 EZ 的稀土顺丁橡胶, 其突出特点就是分子量高且分子量分布窄, 但通过提升长链支化度, 降低了混炼胶的门尼黏度, 使其加工性能得到明显改善. 支化改性还增强了稀土顺丁橡胶与填料间的相互作用, 尤其在炭黑补强的胎侧胶配方中, 其动态性能极佳, 如表 1 和图 2 所示^[46].

EZ 系列稀土顺丁橡胶用于半钢轮胎胎面胶, 改善了 BR 与 SBR 的相容性及白炭黑的分散性, 同时胶料的黏着性也得到了提高. 易加工稀土顺丁橡胶优异的物理机械性和良好的加工性能, 使其将成为普通稀土顺丁的升级替代品. 日本 JSR 公司以二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4,6-三氯-1,3,5-三嗪、氯代三氮杂苯和苯基酰氯等用于 Nd-BR 的链端改性, 提高了硫化胶的耐磨性、定伸应力和拉伸强度^[59].

3 环氧化天然橡胶

天然橡胶由于强度高、抗裂口增长性好、动态生热低、耐磨性好等特点而用于全钢胎、工程机械轮胎的胎面胶和各种轮胎的胎侧胶. 在半钢子午线轮胎中, SBR 中的乙烯基与白炭黑有较强的相互作用, 很好地改善了白炭黑在橡胶中的分散. 但载重胎和工程胎胎面胶中大量使用的天然橡胶与白炭黑的相互作用较弱, 即使在体系中加入硅烷偶联剂, 效果仍不如在 SBR 中的应用. 环氧化天然橡胶(ENR)分子主链上含有的环氧基团能与白炭黑表面的硅醇基反应, 形成 Si-O-C 键; 另外 ENR 在制备和加工的过程中会发生环氧基团的开环反应, 形成的羟基和羧基

表 1 不同顺丁橡胶的性能对比^{[46]a)}

Table 1 Property comparison of different series of BR^[46]

	BR9000 (NiBR)	CB24 (NdBR)	Nd24 (EZ series)	CB22 (NdBR)	Nd22 (EZ series)
RRI	68	100	103	130	104
SI	76	100	105	110	20

a) 各类橡胶 RRI 值和 SI 值与 CB24 的相对百分数



图2 CB和EZ系列稀土顺丁橡胶挤出物表面对比^[46]。从上至下挤出速率从20 r/min增加到120 r/min

Figure 2 Comparison of extrudate surface of CB and EZ series NBR^[46]. Up to down: extruding rate increased from 20 to 120 r/min

也可以与白炭黑发生化学结合、氢键或是形成物理吸附等相互作用,使白炭黑在橡胶中的分散性得到改善^[60~62]。即使不加硅烷偶联剂,其补强效果也能达到炭黑的补强效果^[63]。

ENR在轮胎胶料中的应用研究主要集中在与NR, SBR, NBR等非极性橡胶的复合,以改善聚合物体系的动态性能,提高复合材料的耐气密性、耐油性、抗湿滑性等。日本住友公司使用ENR制作轮胎胎面胶,滚动阻力降低35%,湿抓着力明显提高^[64]。ENR的性能与其环氧化程度有关,目前最成功的品种是马来西亚和中国热带农业科学院开发的ENR-25(环氧化摩尔分数为25%)、ENR-50两种工业化产品。何灿忠^[65]研究了环氧化程度和炼胶温度对高填充体系中粒子的分散以及粒子-橡胶相互作用的影响,发现低温下(60℃)混炼,环氧基团与SiO₂粒子表面的硅羟基间以氢键的形式结合,诱导SiO₂粒子在橡胶基体中均匀分散;高温下(120℃)混炼,部分环氧基团发生开环,开环产物与SiO₂粒子表面的硅羟基反应,形成稳定的化学键结合, SiO₂粒子在橡胶基体中分散得更均匀。将ENR用于NR/白炭黑复合体系^[66], ENR起到类似于“偶联剂”的作用,通过硫化网络与NR形成稳定的化学键结合,通过环氧基团与SiO₂粒子表面硅羟基的反应,使SiO₂粒子分散得更均匀,有效地提高了胎

面的抗湿滑性能,降低了滚动阻力和生热。贾德民研究组^[67]研究发现, ENR/NR的并用胶宏观均相、微观相,复合材料在0℃的tanδ值增大,而在60℃附近的tanδ值则减小,预示着复合材料的抗湿滑性得到提高,同时又减少了胶料的滚动阻力。在当今能源危机时代, ENR在绿色轮胎中将有很好的应用前景。

4 绿色轮胎用其他原材料的研究进展

绿色轮胎除了要求具有滚动阻力低、操纵稳定性好、抗湿滑性能好、制动距离短、耐磨性好等优点外,还要求生产工艺节能、清洁和环保,轮胎用原材料符合环保要求并具有优异的应用性能。基于欧盟REACH法规和环保的要求,继2014年发布《绿色轮胎技术规范》行业自律标准后,2015年4月,中国橡胶工业协会又发布了《绿色轮胎原材料推荐指南》(简称《指南》)^[2]。《指南》推荐使用共计4大类33个品种,其中橡胶类9个品种,补强类4个品种,橡胶助剂类18个品种,骨架材料类2个品种。这些品种达到了欧盟REACH法规的相关技术指标,采用这些材料生产的轮胎性能符合欧盟《轮胎标签法》的要求。

轮胎胎面胶中常用的芳烃油中含有多环芳烃化合物,是REACH法规中禁用的助剂,但是多环芳烃化合物对与轮胎的动态性能有着重要的影响。作为芳烃油的替代品,美国亚利桑那化学开发的松香改性树脂(Sylvatraxx™系列)能在不明显提高滚动阻力的前提下,明显改善胎面胶的抗干、湿滑性,很好地平衡了胎面胶滚动阻力和抗湿滑性间的矛盾^[68],如图3

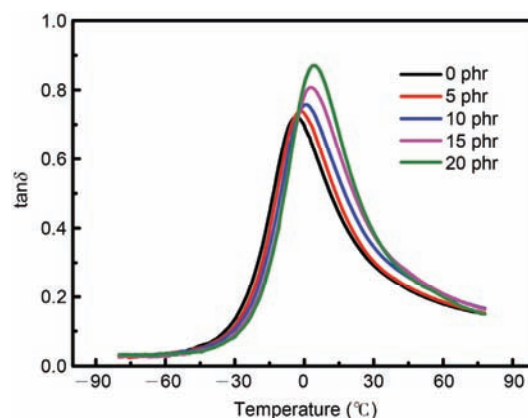


图3 Sylvatraxx树脂对胎面胶tanδ的影响(phr: 每100份橡胶中添加树脂的质量份数)

Figure 3 Influence of Sylvatraxx resin on tanδ of tire tread (phr-mass part of resin for per hundred parts of rubber)

所示. 从损耗峰可以看出, SylvatraxxTM树脂和橡胶基体间有很好的相容性. 两种树脂的加入均使胎面胶的 T_g 移向高温, 使硫化胶在0~20℃的 $\tan\delta$ 明显升高, 这对于提高胎面胶的抗湿滑性具有重要的意义. 而在70~80℃, 添加树脂的胎面胶的 $\tan\delta$ 值并未明显增加, 因此, SylvatraxxTM树脂是一种很有前途的绿色轮胎胎面胶功能助剂.

5 结语

随着我国汽车保有量的增加及世界范围内环保法规和轮胎标签法的出台, 对轮胎产品在节油、安

全、耐磨等性能方面提出了更高的刚性要求, 为溶聚丁苯、稀土顺丁、环氧化天然橡胶等橡胶材料和各种加工助剂在轮胎中的应用提供了宝贵的发展机遇和空间. 国外先进的轮胎生产厂家, 如米其林、固特异、普利司通等已经在新材料的生产、应用方面领先一步, 我国在橡胶新材料的生产规模及产品性能方面还与国外有一定差距, 大多数轮胎厂对新材料的应用仍然处于探索、试用阶段. 相信随着研究的不断深入, 这些新材料在绿色轮胎中的应用范围将不断扩大, 必将推动我国轮胎行业的技术进步和健康发展.

参考文献

- Guo P, Zhao W Q, Wu G. Development status of green tire in China (in Chinese). Environ Prot Chem Ind, 2014, 34: 332–335 [郭鹏, 赵文权, 吴刚. 我国绿色轮胎的发展现状. 化工环保, 2014, 34: 332–335]
- Hao Z C. China rubber association issued “Recommendation Guidance of Raw Materials for Green Tires” (in Chinese). Chin Rubber, 2015, 8: 12 [郝章程. 中橡协发布《绿色轮胎原材料推荐指南》. 中国橡胶, 2015, 8: 12]
- Lin Y Z, Li S Q, Chang Y. Effect of vinyl content on the properties of S-SBR (in Chinese). Chin Synth Rubb Ind, 1990, 6: 430–432 [林裔珍, 李书琴, 昌焰. 乙烯基含量对 S-SBR 性能的影响. 合成橡胶工业, 1990, 6: 430–432]
- Chen X Y, Guo S H, Tang S C, et al. The relationship between sequential structure of solution SBR and its glass transition temperature and mechanical properties (in Chinese). Chin Synth Rubb Ind, 1990, 1: 37–40 [陈贤益, 郭少华, 唐颂超, 等. 溶聚丁苯橡胶的序列结构及玻璃化温度与力学性能关系的研究. 合成橡胶工业, 1990, 1: 37–40]
- Mu C Y. Research on synthesis of end functionalized miktoarm star-shaped solution polymerized styrene-butadiene rubber (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008 [慕春雨. 端基改性杂臂星形溶聚丁苯橡胶的合成研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2008]
- Choi S, Kim I, Lee S, et al. Filler-polymer interactions of styrene and butadiene units in silica filled styrene-butadiene rubber compounds. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2004, 42: 577–584
- Choi S. Filler-polymer interactions in both silica and carbon black-filled styrene-butadiene rubber compounds. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2001, 39: 439–445
- Ding L. Structure and properties of solution polymerized butadiene styrene rubber (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2010 [丁琳. 溶聚丁苯橡胶基本结构与性能研究. 硕士学位论文. 青岛: 青岛科技大学, 2010]
- Zheng R, Chen Y Y, Zhao S H. Structure and properties of oil-extended solution polymerized styrene-butadiene rubber with different molecular structure /carbon black/silica composites (in Chinese). Chin Synth Rubb Ind, 2015, 1: 49–54 [郑蕊, 陈益艺, 赵素合. 不同结构充油溶聚丁苯橡胶/炭黑/白炭黑复合材料的结构与性能. 合成橡胶工业, 2015, 1: 49–54]
- Zheng K, Gu P S, Chen S, et al. SSBR for green tire tread application (in Chinese). World Rubb Ind, 2014, 4: 6–9 [郑昆, 顾培霜, 陈松, 等. 溶聚丁苯橡胶在绿色轮胎胎面体系中的应用. 世界橡胶工业, 2014, 4: 6–9]
- Lawson D F. Aromatic nitrile-terminated diene polymer rubbers for tire treads with reduced rolling resistance. US Patent, 5153271, 1992
- Tsutsumi F, Sakakibara M, Oshima N. Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compound. Rubb Chem Technol, 1990, 63: 8–10
- Liu X, Zhao S H, Zhang X Y, et al. Preparation, structures and properties of end-functionalized SSBR and its composites (in Chinese). Chin Rubb Ind, 2009, 6: 325–332 [刘晓, 赵素合, 张兴英, 等. 端基官能化溶聚丁苯橡胶及其复合材料的制备、结构与性能研究. 橡胶工业, 2009, 6: 325–332]
- Zhu Z W. Synthesize study on different star-shape content SSBR (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2007 [朱兆伟. 不同星形结构含量丁苯共聚物的合成研究. 硕士学位论文. 北京化工大学, 2007]
- Zhao S H, Wang Z. Dynamic behavior of Sn-coupled SSBR (in Chinese). Chin Synth Rubb Ind, 2000, 1: 20–23 [赵素合, 王真. 锡偶联型 SSBR 的动态行为. 合成橡胶工业, 2000, 1: 20–23]

- 16 Zhao S H, Zhang J M, Zhang X Y, et al. Relations between coupling degree of star SSBR and its properties. *Chin Synth Rubb Ind*, 2002, 4: 223–226 [赵素合, 张建明, 张兴英, 等. 星形 SSBR 的偶联程度与性能的关系. *合成橡胶工业*, 2002, 4: 223–226]
- 17 Liu X J, Liu J W, Zhao S G. Properties of partial end group silicane coupling solution-polymerized styrene-butadiene rubber blends (in Chinese). *Chin Synth Rubb Ind*, 2015, 2: 145–149 [刘晓娇, 刘吉文, 赵树高. 部分端基硅偶联溶聚丁苯橡胶并用胶的性能. *合成橡胶工业*, 2015, 2: 145–149]
- 18 Wang X Y, Liu J W, Zhao S G. Comparison of performance of different solution polymerized styrene-butadiene rubbers filled with silica (in Chinese). *Chin Synth Rubb Ind*, 2013, 6: 480–484 [王晓营, 刘吉文, 赵树高. 白炭黑填充不同牌号溶聚丁苯橡胶的性能对比. *合成橡胶工业*, 2013, 6: 480–484]
- 19 Yang H Y, Yang D, Du J R. Influence of TBC in styrene on SBR polymerization (in Chinese). *China Elastom*, 2015, 1: 33–39 [杨洪友, 杨冬, 杜景瑞. 硅改性高乙烯基充油丁苯橡胶工业技术开发. *弹性体*, 2015, 1: 33–39]
- 20 Xu W, Liang A M, Wu Y X, et al. Synthesis of environmental friendly oil extending star-shaped solution polymerized styrene-butadiene rubber with high vinyl and high relative molecular mass (in Chinese). *Chin Synth Rubb Ind*, 2014, 5: 352–356 [徐炜, 梁爱民, 吴一弦, 等. 高乙烯基高相对分子质量环保型充油星形溶聚丁苯橡胶的合成. *合成橡胶工业*, 2014, 5: 352–356]
- 21 Xu W, Liang A M, Wu Y X, et al. Synthesis of high vinyl solution polymerized styrene-butadiene rubber with three-peak distribution using mixed coupling agents (in Chinese). *Chin Synth Rubb Ind*, 2014, 4: 258–262 [徐炜, 梁爱民, 吴一弦, 等. 混合偶联剂合成三峰分布高乙烯基溶聚丁苯橡胶. *合成橡胶工业*, 2014, 4: 258–262]
- 22 Chaboche P, Favrot J. Elastomer mixture mainly comprising a diene elastomer coupled by an amino alkoxysilane group, rubber composition including the same and method for obtaining same. US Patent, 2011178233A1, 2011-07-21
- 23 Qi Y X. Research progress in the modified technique of soluble styrene-butadiene rubber (in Chinese). *Tire Ind*, 2015, 6: 323–327 [齐玉霞. 溶聚丁苯橡胶改性技术研究进展. *轮胎工业*, 2015, 6: 323–327]
- 24 Steinhäuser N, Gross T. Functionalized diene rubbers. US Patent, 201128001A1, 2011-11-17
- 25 Tong Y Y, Xu L M, Bai Y, et al. Terminal modification of star-shaped solution polymerized styrene-butadiene rubber with 3-chloropropyl trimethoxy silane (in Chinese). *Chin Synth Rubb Ind*, 2011, 2: 111–116 [佟园园, 徐利民, 白玉, 等. 用 γ -氯丙基三甲氧基硅烷端基改性星形溶聚丁苯橡胶. *合成橡胶工业*, 2011, 2: 111–116]
- 26 Liu X, Zhao S H. Study on structure and properties of SSBR/SiO₂ co-coagulated rubber and SSBR filled with nano-silica composites. *J Appl Polym Sci*, 2008, 6: 3900–3907
- 27 Wang L, Zhao S H, Li A, et al. Study on the structure and properties of SSBR with large volume functional groups at the end of chains. *Polymer*, 2010, 9: 2084–2090
- 28 Liu X, Zhao S H, Zhang X Y, et al. Preparation, structure, and properties of solution-polymerized styrene-butadiene rubber with functionalized end-groups and its silica-filled composites. *Polymer*, 2014, 55: 1964–1976
- 29 Li A. Synthesis and properties of tert-butylchlorodiphenylsilane terminated poly (styrene-butadiene) (in Chinese). Master Dissertation. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009 [李安. 端基改性 SBR 的研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工大学, 2009]
- 30 Kenneth W S, Cuyahoga F. Preparation of graft, block and crosslinked unsaturated polymers and copolymers by olefin metathesis. US Patent, 4049616, 1977-09-20
- 31 Kenneth W S, Cuyahoga F. Preparation of graft, block and crosslinked unsaturated polymers and copolymers by olefin metathesis. US Patent, 4010224, 1977-03-01
- 32 Wu L L, Ma H W, Wang Q Y, et al. In-chain multi-functionalized random butadiene–styrene copolymer via anionic copolymerization with 1,1-bis(4-dimethylaminophenyl)ethylene: Synthesis and its application as a rubber matrix of carbon black-based composite. *J Mater Sci*, 2014, 14: 5171–5181
- 33 Wu L L, Wang Y S, Wang Y R, et al. In-chain multi-functionalized polystyrene by living anionic copolymerization with 1,1-bis(4-dimethylaminophenyl)ethylene: Synthesis and effect on the dispersity of carbon black in polymer-based composites. *Polymer*, 2013, 54: 2958–2965
- 34 Han L, Ma H W, Li Y, et al. Construction of topological macromolecular side chains packing model: Study unique relationship and differences in LC-microstructures and properties of two analogous architectures with well-designed side attachment density. *Macromolecules*, 2015, 48: 925–941
- 35 Zhang J G, Wen Q, Wang Y J, et al. Influence of the molecular weight and its distribution on the processability of SSBR (in Chinese). *World Rubb Ind*, 2013, 7: 28–35 [张建国, 文强, 王永军, 等. 溶聚丁苯橡胶分子量及其分布对加工性能的影响. *世界橡胶工业*, 2013, 7: 28–35]
- 36 Halasa A F, Hsu W L. Synthesis of high vinyl rubber. US Patent, 6140434, 2000-10-31
- 37 Morita K, Kondo H, Ozawa Y. Styrene-butadiene copolymer and rubber composition comprising the copolymer. US Patent, 6472464, 2002-10-29

- 38 Yu G Z, Liang A M, Hua W, et al. Preparation and application of a kind of triblock copolymer (in Chinese). China Patent, 200910089521.8, 2012-11-28 [于国柱, 梁爱民, 华炜, 等. 一种三元共聚橡胶的制备方法及其应用. 中国专利, 200910089521.8, 2012-11-28]
- 39 Xie X M, Yu G Z, Jiang K, et al. Preparation and application of star-block copolymer from isoprene, butadiene and styrene (in Chinese). China Patent, 200910118517.X, 2013-09-25 [解希铭, 于国柱, 姜科, 等. 由异戊二烯、丁二烯和苯乙烯形成的星型嵌段共聚物及其制备方法和用途. 中国专利, 200910118517.X, 2013-09-25]
- 40 Wei X L, Wei Y L, Gong G B, et al. Preparation and application of high performance integral rubber SIBR (in Chinese). Mater Rev, 2014, 28: 319–323 [魏绪玲, 魏玉丽, 龚光碧, 等. 高性能化集成橡胶 SIBR 的合成与应用, 材料导报, 2014, 28: 319–323]
- 41 Cai S M, Li H T, Yu G Z, et al. Application of SIBR in tire tread of high performance semi-steel radial tire (in Chinese). Chin Rubb, 2011, 18: 31–34 [蔡尚脉, 李花婷, 于国柱, 等. 集成橡胶在高性能轿车子午线轮胎胎面胶中的应用. 中国橡胶, 2011, 18: 31–34]
- 42 Yu S Y, Zhang P, Zhao S G, et al. Study on basic properties of home-made SIBR (in Chinese). Chin Elastom, 2012, 1: 62–66 [于少翼, 张萍, 赵树高, 等. 国产集成橡胶 SIBR 基本性能的研究. 弹性体, 2012, 1: 62–66]
- 43 Xu L, Yu G Z, Kang X H, et al. Synthesis, characterization and properties of styrene-isoprene-butadiene copolymer (in Chinese). Sci Sin Chim, 2014, 11: 1740–1748 [徐林, 于国柱, 康新贺, 等. 苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元集成橡胶的合成、表征及性能研究. 中国科学: 化学, 2014, 11: 1740–1748]
- 44 Wang Q F, Xu L, Yu G Z, et al. Preparation method and application of a triblock copolymer with low rolling resistance and high wet skip resistance (in Chinese). China Patent, 200710064112.3, 2008-09-03 [王启飞, 徐林, 于国柱, 等. 一种具有低滚动阻力和高抗湿滑性能的三元共聚橡胶、其制备方法及其应用. 中国专利, 200710064112.3, 2008-09-03]
- 45 Jia X Y, Hu Y M, Dai Q Q, et al. Synthesis of syndiotactic cis-1,4-polypentadiene by using ternary neodymium-based catalyst. Polymer, 2013, 54: 2973–2978
- 46 Kloppenburg H. Easy processing NdBR grades for high performance tires. IRC 2014, A01
- 47 Zhao F, Chen S K, Zhao S G. Processibility of domestic neodymium based cis-1,4-polybutadiene rubber and properties of vulcanizates (in Chinese). Chin Synth Rubb Ind, 2016, 3: 208–211 [赵菲, 陈思奎, 赵树高. 国产稀土顺丁橡胶的加工性能及硫化胶的性能. 合成橡胶工业, 2016, 3: 208–211]
- 48 Yang S T, Xu G S, Bao X Y, et al. Study on basic and functional properties of NdBR (in Chinese). Tire Ind, 2001, 12: 713–719 [杨树田, 许广森, 包喜英, 等. 钕系 BR 的基本性能与实用性能研究. 轮胎工业, 2001, 12: 713–719]
- 49 Yang S T. Experimental study on NdBR properties (in Chinese). Tire Ind, 1999, 1: 14–16 [杨树田. 钕系顺丁橡胶性能试验. 轮胎工业, 1999, 1: 14–16]
- 50 Yang S T. Application of neodymium-series BR in tyre (Cmodel 9.00-20) (in Chinese). Chin Elastom, 1999, 1: 33–35 [杨树田. 钕系顺丁橡胶在 9.00-20 轮胎中的应用. 弹性体, 1999, 1: 33–35]
- 51 Huang Y G, Zhou L, Jiang J, et al. Application of neodymium-based cis-1,4-polybutadiene rubber in tread compound of truck and bus radial tire (in Chinese). Tire Ind, 2013, 1: 28–32 [黄义钢, 周磊, 姜杰, 等. 钕系稀土顺丁橡胶在高性能全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用. 轮胎工业, 2013, 1: 28–32]
- 52 Ma H H, Chen Z Q, Zhang F L. Application of NdBR in tread of bias truck tire (in Chinese). Tire Ind, 2005, 8: 475–477 [马洪海, 陈祖权, 张福良. 钕系 BR 在载重斜交轮胎胎面胶中的应用. 轮胎工业, 2005, 8: 475–477]
- 53 Liu J, Yu X W, Huang Y J, et al. Application of NdBR in tread of earth-moving tire (in Chinese). Chin Rubb, 2013, 15: 43–44 [刘娟, 于信伟, 黄艳军, 等. 钕系顺丁橡胶在工程轮胎胎面胶中的应用. 中国橡胶, 2013, 15: 43–44]
- 54 Yang S T. Properties and application of neodymium naphthenate-based BR in tire (in Chinese). Chin Rubb, 2002, 4: 22–24 [杨树田. 环烷酸钕 BR 的性能及在轮胎中的应用. 中国橡胶, 2002, 4: 22–24]
- 55 Fu Z K, Zhu F W, Ouyang L F. Application of NdBR to all-steel radial truck tire sidewall (in Chinese). Tir Ind, 2000, 1: 22–24 [傅中凯, 朱凤文, 欧阳立芳. 钕系 BR 在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用. 轮胎工业, 2000, 1: 22–24]
- 56 Nie J, Wei J X, Fang X B. Influence of NdBR on sidewall of passenger car tire (in Chinese). Chin Rubb, 2011, 2: 38–40 [聂继, 魏静勋, 方晓波. 钕系顺丁橡胶对乘用车胎侧配方性能的影响研究. 中国橡胶, 2011, 2: 38–40]
- 57 Guo Q Y, Huang J J, Yu T Q, et al. Application of neodymium based polybutadiene rubber in sidewall compound of all-steel giant off-the-road radial tire (in Chinese). Tire Ind, 2014, 2: 91–94 [郭其焰, 黄晶晶, 余团清, 等. 钕系顺丁橡胶在全钢巨型工程机械子午线轮胎胎侧胶中的应用. 轮胎工业, 2014, 2: 91–94]
- 58 Jiang L S, Zhang X Q, Dong W M, et al. Methods for preparing a rare-earth cis-1,4-polybutadiene rubber with a controlled molecular weight distribution. US Patent, US 7288611B2, 2002-10-29
- 59 Jinnai H, Shinbori Y, Kitaoka T, et al. Three-dimensional structure of a nanocomposite material consisting of two kinds of nanofillers and rubbery matrix studied by transmission electron microtomography. Macromolecules, 2007, 40: 6758–6764
- 60 Xu T E, Jia Z X, Luo Y F, et al. Interfacial interaction between the epoxidized natural rubber and silica in natural rubber/silica composites. Appl Surface Sci, 2015, 328: 306–313

- 61 Sengloyluan K, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber. *Eur Polym J*, 2014, 51: 69–79
- 62 Xu H, Liu J, Fanga L, et al. *In situ* grafting onto silica surface with epoxidized natural rubber via solid state method. *J Macromol Sci Part B Phys*, 2007, 46: 693–703
- 63 He C Z, Peng Z, Zhong J P, et al. Research progress on epoxidized natural rubber (in Chinese). *Polym Bull*, 2012, 2: 84–93 [何灿忠, 彭政, 钟杰平, 等. 环氧化天然橡胶的研究进展. *高分子通报*, 2012, 2: 84–93]
- 64 Jiang P, Kounavis J, Alfonso J, et al. New silane coupling agents for NR/truck tire applications. *Rubber World*, 2009, 240: 40–44
- 65 He C Z. Study on the structure and properties of ENR and its nano reinforced material specially for high performance tyres (in Chinese). Doctor Dissertation. Haikou: Hainan University, 2013 [何灿忠. 高性能轮胎专用胶-环氧化天然橡胶及其纳米增强材料的结构与性能研究. 博士学位论文. 海口: 海南大学, 2013]
- 66 Luo Y Y, Wang Y Q, He C Z, et al. Interaction between fumed-silica and epoxidized natural rubber. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2011, 21: 777–783
- 67 Wang X P, Han L, Jia D M, et al. Study on properties of NR/ENR blends (in Chinese). *Rubb Ind*, 2007, 9: 547–550 [王小萍, 韩莲, 贾德民, 等. NR/ENR 并用胶的性能研究. *橡胶工业*, 2007, 9: 547–550]
- 68 Zhao F, Fang S T. Influence of Sylvatraxx 4202 resin on semi-steel radial tire tread properties (in Chinese). *Chin Elastom*, 2016, 1: 44–47 [赵菲, 房师涛. Sylvatraxx 4202 树脂对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响. *弹性体*, 2016, 1: 44–47]

Development of raw materials for green tire

ZHAO Fei, HUANG QiWei, GAO HongNa & ZHAO ShuGao

Key Laboratory of Rubber-plastics and Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China

With the development of automobile industry, the production amount of China tires has been on the top of the world. But there is still a big gap compared with the developed tire manufactures. The market share of high-end tires is almost completely occupied by foreign manufacturers. With the implement of technical regulation for energy-saving and safety tires of Europe and America tire manufacturers and the legislation of tire labelling law, the most important performance of tires such as rolling resistance, wet-skip resistance and noise are strictly rated, which will be labelled on the surface of tire and will be taken as a guide for tire buyer and technical threshold for domestic tire manufacturers for tire export.

The important tire performances of green tire are mainly related with the properties for tire tread. The properties for tire tread are determined by three aspects: (1) the structure of matrix rubber, including chemical structure, chain structure, molecular weight and its distribution, and crosslink structure; (2) the interaction between rubber and nano-filler, including interaction tensity and interaction type (physical or chemical); (3) the interaction between nano-fillers. These three aspects interact with each other and a nano-composite with multilevel, multiscale sturcture is formed.

The main rubber materials used in green tires are solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR) and rare earth (neodymium) catalyzed polybutadiene(NdBR) and epoxidized natural rubber (ENR). For SSBR, the most researchers have focused on SSBR with high vinyl content. The existence of vinyl group improves the interaction between rubber and filler (especially for silica), which increases the wet-skip resistance and decreases the rolling resistance. Chain end coupling and in-chain or end chain functionalization are other routes for SSBR modification which reduce the free chain end amount and much more perfect networks are formed, which reduce rolling resistance and heat generation. Tin-coupling and silicon coupling are mainly used for carbon black and silica filler tire tread, respectively. The introductions of reactive groups (such as amino, isocyanato, etc) and bulky groups link or inactivate the chain end and decrease the dynamic hysteresis and heat generation. High molecular weight and narrow distribution can also be contolled to improve SSBR's property. Integral rubber (SIBR) is developed to integrated the advantages of BR, NR and SBR. NdBR with high *cis*-1,4-structure has better performance such as higher abrasion resistance, lower rolling resiatance, better flex crack resistance and better handle performance when used in tire tread and tire sidewall, even in cord fabric of tire. NdBR with long branch has solved the contradiction between processing and properties. As a modification of NR, ENR improves the interaction between silica and ENR, which improves the dispersion of silica in rubber matrix, decreases the rolling resistance, and increases the wet-skip resistance of tire tread.

Other raw materials used in green tire manufactures such as accelerator, reinforcment agent, anti-ageing agent are also developed for environmetal protection to meet the requirement of REACH regulation. Aromatic oil is forbidden in REACH regulation due to its poly-aromatic content (PAC). A modified rosin resin Sylvatrxxx can balance the rolling resistance and wet-skip reistance of tire tread by adjusting the viscoelasticity of rubber.

Generally speaking, the implement of worldwide environmetal protection regulation and tire label law supply a potential development opportunity for new materials with high performance, which will promote the technical progress and sound development of China tire industry.

green tire, solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR), rare earth catalyzed polybutadiene (NdBR), epoxidized NR, rolling resistance, wet-skip resistance, modified rosin resin

doi: 10.1360/N972016-00548