

绿色轮胎胎面用合成橡胶的应用进展

肖大玲, 吴淑华

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:介绍绿色轮胎胎面用合成橡胶溶聚丁苯橡胶(SSBR)和顺丁橡胶(BR)的研究进展。一代、二代和三代 SSBR 在轮胎胎面中应用后逐渐使轮胎的耐磨性能、滚动阻力及抗湿滑性能间的平衡性提高。BR 在轮胎胎面胶中使用的主要为镍系 BR 和钕系 BR, 镍系 BR 由于价格便宜在国产轮胎胎面中应用较多, 而钕系 BR 由于综合性能优异具有持续发展的潜能。

关键词:溶聚丁苯橡胶; 顺丁橡胶; 轮胎; 胎面胶

中图分类号: TQ336.1; TQ333.1; TQ333.2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-8171(2014)07-0387-08

国内轮胎行业高度关注的《绿色轮胎技术规范》于 2014 年一季度由中国橡胶工业协会正式发布。其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。绿色轮胎具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操纵稳定性、更短的制动距离、更好的耐磨性、可多次翻新等突出的动态产品特性^[1]。因此, 降低轮胎滚动阻力成为重中之重, 轮胎滚动阻力的组成成分及其比例为: 轮胎部件胶料的滞后损失占 90%~95%, 轮胎移动的空气阻力+轮胎/路面摩擦 5%~10%。而具体轮胎各部件对滚动阻力的贡献分别为: 胎面基部 24%, 胎面花纹 42%, 胎冠 1%, 帘布层 3%, 带束层 6%, 带束层缓冲层 2%, 胎圈包布 1%, 气密层 5%, 三角胶 6%, 胎侧 10%。可以看出, 胎面对轮胎滚动阻力的影响最大, 其次是胎侧和三角胶以及气密层^[2]。

对胎面胶来说, 玻璃化温度(T_g)的高低在很大程度上决定了轮胎的耐磨性能、湿路面抓着力、滚动阻力及低温行驶性能。一般来说, 如果 T_g 较高, 则胎面的湿路面抓着力大, 但耐磨性能和低温行驶性能却下降。如果 T_g 较低, 则胎面胶耐磨性能高, 滚动阻力小, 低温行驶性能好, 湿路面抓着力下降。因此, 为了使轮胎胎面胶的综合性

能符合要求, 可将两种或两种以上橡胶进行并用: 其中, T_g 低的橡胶赋予产品良好的耐磨性能、滚动阻力及低温性能, T_g 高的橡胶则赋予产品优良的湿路面抓着性能。载重和工程机械轮胎的胎面胶以天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)/丁苯橡胶(SBR)并用作基体橡胶; 轿车子午线轮胎胎面胶主要采用 SBR 或者 SBR/NR/BR 为基体^[3-5]。

下面简要介绍轮胎胎面用合成橡胶 SBR 和 BR 的应用研究进展。

1 溶聚丁苯橡胶

SBR 按聚合方法不同可分为乳聚丁苯橡胶(ESBR)和溶聚丁苯橡胶(SSBR)。ESBR 是 SBR 的老品种, 其用作胎面胶致命的缺点是滞后损失和滚动阻力大, 导致生热高、耗油量大、废气排放量大。以上缺点致其发展受限。SSBR 采用阴离子活性聚合, 在合成过程中, 其结构、相对分子质量及分布等均可控, 因此 SSBR 的耐磨性能、耐屈挠性能比 ESBR 好, 其生热和滚动阻力比 ESBR 小^[6]。

在轮胎胎面中应用较多的 SSBR 的发展主要经历了三个阶段, 形成了三代不同的产品。

1.1 第 1 代 SSBR

第 1 代是 20 世纪 60 年代 Phillips 和 Firestone 公司开发的产品, 该产品与 ESBR 相比具有较好的弹性、耐磨性以及低滞后损失, 但是加工性能及抗湿滑性能不佳。

作者简介:肖大玲(1981—), 女, 湖北鄂州人, 北京橡胶工业研究设计院工程师, 硕士, 主要从事《橡胶工业》《轮胎工业》编辑工作。

第1代SSBR在轮胎胎面胶中的应用主要表现在其性能优于ESBR。董方清等^[7]对比研究了SSBR,ESBR和BR在载重轮胎胎面胶中的应用,试验结果表明,SSBR的耐磨性能、耐老化性能和抗裂口性能均优于ESBR和BR。邹明清等^[8]以并用比为40/40/20的NR/BR/SBR为基体橡胶,对比研究ESBR1500与SSBR1204的性能。与使用ESBR的胎面胶相比,使用SSBR的压缩疲劳温升高,压缩永久变形小;工艺性能相差不大;含SSBR胎面成品轮胎的行驶里程及平均单位磨损里程均比用含ESBR的胎面轮胎高。虽然SSBR胎面胶的耐磨性能和耐老化性能比ESBR好,但其加工性能不及ESBR,且第1代SSBR胎面胶在平衡轮胎“魔鬼三角”性能方面的贡献也有限。

1.2 第2代SSBR

第2代SSBR产品是通过调整苯乙烯含量、乙烯基含量、相对分子质量及分布和支化结构、序列分布调整,使其综合性能改善,具体体现为滚动阻力明显降低,抗湿滑性能和耐磨性能显著提高,加工性能得以改善。具有代表性的是荷兰Shell公司开发的全天候子午线轮胎用改性SSBR。以荷兰Shell公司开发的SSBR与充油ESBR相比,前者抗湿滑性能提高5%,滚动阻力降低13%,燃油经济性提高2.7%^[9]。

分子结构中苯乙烯和乙烯基含量均对SSBR性能产生影响,但苯乙烯含量对SSBR性能的影响更大。如苯乙烯含量增大,SSBR的 T_g 、加工性能、抗湿滑性能和牵引性能提高,但耐磨性能降低;苯乙烯含量减小,SSBR硫化胶的强度、弹性和耐磨性能提高。苯乙烯质量分数一般控制在0.1~0.3为宜,乙烯基质量分数控制在0.4~0.8较好。在相对分子质量方面,SSBR的特点是分布窄,表现为滞后损失低^[10]。

20世纪80年代开发的乙烯基/苯乙烯质量分数分别为0.2/0.1,0.3/0.15,0.4/0.2,0.5/0.25等品种,其 T_g 依次升高,致使抗湿滑性能逐次递增,可用于制备高性能轮胎。张建军等^[11]研究了国产高乙烯基充环保油SSBR(乙烯基质量分数为0.687)的基本性能及其在胎面胶

配方中的应用,并与具有相似结构的国外产品SSBR VSL5205-2(乙烯基质量分数为0.65)进行对比,结果表明:在胎面胶应用配方中国产SSBR的物理性能、动态力学性能都优于国外对比样品,能满足高性能轿车轮胎对SSBR的要求。但目前尚未实现工业化生产,也无在轮胎中实际应用的数据。

聂万江等^[12]对比研究了不同苯乙烯含量的充油SSBR与ESBR在高性能轮胎胎面胶中的应用。结果表明:与ESBR1712和1721胶料相比,炭黑或白炭黑填充SSBR Buna VSL 5025-1和2438-2HM胶料的操作安全性、耐磨性能、抗湿滑性能较好;白炭黑填充SSBR Buna VSL 5025-1和2438-2HM胶料的滚动阻力较小、耐热老化性能较差,炭黑填充SSBR Buna VSL 5025-1和2438-2HM胶料的滚动阻力较大、耐热老化性能较好。

1.3 第3代SSBR

第3代SSBR产品运用集成橡胶的理念,通过分子设计和链结构的优化组合,使其集成了各种橡胶的优点。目前第3代SSBR主要包括3种产品。

(1)在大分子链中引入异戊二烯链段制成苯乙烯-异戊二烯-丁二烯三元共聚橡胶,其具有多个 T_g 和较宽的损耗因子($\tan\delta$)峰,同时具有良好的低温性能、较低滚动阻力以及较高抗湿滑性能,是迄今性能最为全面的二烯烃类橡胶材料,美国固特异公司和德国Hüls公司已于20世纪80年代末进行工业化生产。

(2)含有渐变式序列结构分布的嵌段型SSBR,它较好地兼顾了抗湿滑性能和滚动阻力性能间的平衡,同时也兼顾了胶料的物理性能和加工性能。

(3)对SSBR分子链末端进行改性,这种改性使分子链末端与白炭黑间的相互作用提高,从而提高白炭黑的分散性。与未经化学改性的同类橡胶相比,化学改性橡胶的弹性和抗湿滑性能明显提高,而且提高了橡胶与白炭黑等白色补强剂之间的亲和性能,降低了滚动阻力,可满足不断提高的环保要求,受到轮胎制造业的青睐。后文主要

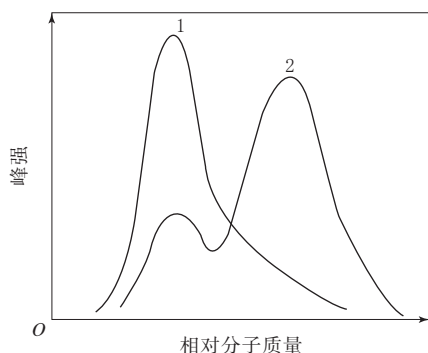
对该技术进行介绍。

1.3.1 偶联改性 SSBR

相对分子质量小于 1 万的分子链和大分子链的两个末端不易参与硫化反应,因此对硫化网络结构的完整性造成不利影响,存在大量可以自由运动的自由末端。这些自由末端相当于整个大分子网络的大侧基,其对胎面胶的滞后损失以及生热的影响远大于苯乙烯和乙烯基,因此应尽量降低胶料中自由末端的含量,以达到降低滞后损失、减少生热的目的。一般加入偶联剂(如 SnCl_4 和 SiCl_4 等)使线形 SSBR 偶联为星形橡胶,这样可使自由运动的自由端基减少一半,在有效减小滚动阻力的同时,使抗湿滑性能保持较好的水平。

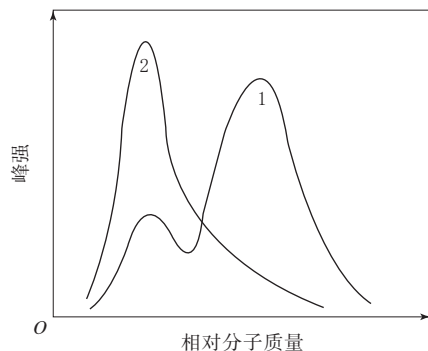
SSBR 的重均相对分子质量约为 20 万,其相对分子质量分布窄,分布指数一般约为 1.5。用 SnCl_4 偶联后相对分子质量呈双峰分布,塑炼后 $\text{Sn}-\text{C}$ 键断裂,相对分子质量又回到未偶联时的单峰分布^[13],如图 1 和 2 所示。

赵素合等^[14-16]研究了不同偶联度 SSBR 的物理



1—偶联前;2—偶联后。

图 1 偶联前后的 SSBR 相对分子质量峰的变化



1—偶联后塑炼前;2—偶联后塑炼后。

图 2 塑炼前后的 SSBR 相对分子质量峰的变化

性能和动态力学性能,随着偶联度的增大,SSBR 胶料的硫化时间延长,拉伸强度和拉断伸长率增大,撕裂强度和回弹值变化不大。结果表明,当结合苯乙烯质量分数为 0.20~0.23,乙烯基质量分数约为 0.45,偶联度为 2,偶联单臂相对分子质量为 8 万时,可获得滚动损失低、抗湿滑性能好的新型胎面材料。

赵素合等^[17-18]研究了炭黑填充锡偶联 SSBR 胎面胶的动态力学性能,并与 ESR1502 进行比较。由于锡偶联 SSBR 大分子末端与炭黑的强烈作用使炭黑粒子均匀分散在基体中,炭黑-炭黑网络难以形成或形成范围较小,胶料因炭黑聚集体之间键断裂与重新形成而产生的滞后明显减小,生热降低。ESBR 和 SSBR 的 $\tan\delta$ 与应变(ϵ)关系曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出,锡偶联 SSBR 的 $\tan\delta$ 明显小于 ESR,生热降低。

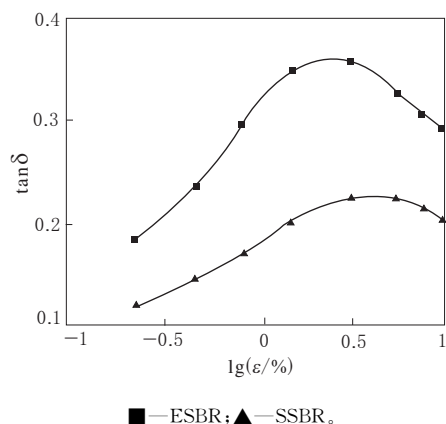


图 3 ESR 与 SSBR 的 $\tan\delta$ - $\lg\epsilon$ 曲线

张兴英等^[19-21]通过一步法生产的星形 SSBR 属全偶联改性 SSBR,其保持了 ESR 的高抓着力和抗湿滑特点;偶联结构改善了大分子的松弛现象,减少了大分子链端点间的摩擦损耗,使胶料的动态生热降低,且保持了良好的炭黑分散性、较高的拉伸强度和耐磨性能,是轮胎胎面胶的理想胶种之一。徐春燕等^[22]对比研究了部分偶联和全偶联 SSBR 胎面胶的性能。结果表明,与部分偶联 SSBR 相比,100%偶联 SSBR 纯胶的门尼粘度高、应力弛豫速率慢、弹性高,加工性能受到影响;SSBR 胎面胶的滚动阻力低、抗湿滑性和耐磨性较好。

王雷等^[23-25]对不同偶联度、不同乙烯基和苯

乙烯含量的 SSBR 性能进行对比研究。结果表明,随着偶联度的增大,SSBR 硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和0℃下的 $\tan\delta$ 增大,压缩疲劳温升下降。星形 SSBR 硫化胶的撕裂强度和0℃下的 $\tan\delta$ 最大,阿克隆磨耗量、压缩疲劳温升、压缩永久变形和60℃下的 $\tan\delta$ 最小,说明星形 SSBR 硫化胶的抗湿滑性能和耐磨性能最好,生热和滚动阻力最低。偶联型 SSBR 自由末端的减少将显著降低分子间及其分子链与炭黑间的内摩擦损耗,从而降低滚动阻力。

赵素合等^[26-27]采用40份拥有自主知识产权自制的星形 SSBR 部分取代 ESBR 用于胎面胶,并与德国拜耳公司产品充油 SSBR5025 和中国石化上海高桥分公司产品(日本旭化成技术)SSBR2530 进行对比,在山东玲珑轮胎股份有限公司试制规格为195/65R15 91H 轿车子午线轮胎,对其高速性能、动态力学性能、制动稳定性、滚动阻力和燃油经济性进行研究,结果如表1所示。

从表1可以看出:星形 SSBR 和 SSBR5025 胎面胶轮胎的高速试验均通过了220 km·h⁻¹ 的速度级别,比 SSBR2530 胎面胶轮胎提高了1个速度级别,比普通轮胎提高了2个速度级别;动力性能试验表明星形 SSBR 胎面胶轮胎起步连续换挡,速度由0增大至100 km·h⁻¹ 所需时间最短,表明全偶联星形 SSBR 胎面胶轮胎具有操作灵活的优点;3种轮胎在干湿路面的刹车距离相差不大。这些说明采用我国拥有自主知识产权的全偶联星形 SSBR 作胎面胶制造轮胎的综合性能优于进口产品或采用国外技术的产品。

1.3.2 分子链末端官能团化改性 SSBR

锡偶联 SSBR 在改善炭黑填充胶的生热性能上具有很大的优势。而在白炭黑填充的橡胶中,由于白炭黑的分散主要依靠偶联剂的作用,因此锡偶联 SSBR 胶料中白炭黑的分散不太理想。为了提高白炭黑在胎面胶中的分散,对 SSBR 分子链末端进行官能团化改性,在不影响胎面胶抗湿滑性能的基础上,降低胎面胶的滚动阻力。

国外著名的端基改性产品有德国朗盛公司推出的 SSBR PBR4003。韩慧等^[28]将羧基官能化改性 SSBR PBR4003 与硅偶联改性 SSBR Buna

表 1 SSBR5025,星形 SSBR 和 SSBR2530 替代 ESBR 试制 195/65R15 91H 规格轮胎的成品性能数据

项 目	SSBR			普通轮胎
	5025	星形	2530	
机床试验 ¹⁾				
试验结束时速度/ (km·h ⁻¹)	230	230	220	210
通过速度/(km·h ⁻¹)	220	220	210	200
累计试验时间/h	1.50	1.38	1.27	1.13
累计试验里程/km	287.6	262.1	234.8	208.0
轮胎损坏状况	胎圈脱层 胎圈脱层 胎圈脱层 胎圈脱层 花纹掉块 (3处)			
是否通过试验 ²⁾	是	是	否	否
动力性能试验 ^{3)/s}	18.9	18.0	18.1	
滚动阻力 ^{4)/N}				
50 km·h ⁻¹	-59.85	-59.12	-58.03	-61.22
90 km·h ⁻¹	-58.81	-58.61	-58.28	-61.61
120 km·h ⁻¹	-60.76	-59.11	-59.34	-62.98
140 km·h ⁻¹	-61.76	-61.31	-61.62	-66.30
160 km·h ⁻¹	-65.86	-64.24	-66.56	-70.24
燃油消耗量 ^{5)/(L·km⁻¹)}				
50 km·h ⁻¹	0.059	0.056	0.055	
60 km·h ⁻¹	0.060	0.058	0.055	
70 km·h ⁻¹	0.062	0.063	0.058	
80 km·h ⁻¹	0.067	0.069	0.066	
90 km·h ⁻¹	0.074	0.075	0.070	
100 km·h ⁻¹	0.075	0.078	0.073	
110 km·h ⁻¹	0.079	0.079	0.079	
120 km·h ⁻¹	0.090	0.088	0.087	
冷态制动稳定性				
高附着干路面 ⁶⁾				
制动距离/m	32.8	33.3	34.0	
制动稳定性	A ⁷⁾	A ⁷⁾	A ⁷⁾	
低附着湿路面 ⁸⁾				
制动距离/m	31.5	32.8	31.5	
制动稳定性	A ⁷⁾	A ⁷⁾	A ⁷⁾	

注:1)试验负荷 492.0 kg,试验气压 280 kPa,环境温度 35~38℃,试验10 min 加速至170 km·h⁻¹,然后速度每10 min 增大10 km·h⁻¹,直至轮胎损坏;2)以轮胎通过220 km·h⁻¹ 的速度行驶10 min 的试验为标准;3)从起步换挡加速至100 km·h⁻¹ 所需的时间;4)由化学工业特种轮胎质量监督检验中心(桂林)检验,试验温度为25℃;5)四轮同时安装于帕萨特轿车;6)速度为80 km·h⁻¹;7)未超出3.7 m 车道;8)速度为50 km·h⁻¹。试验配方为 SSBR(变品种)/其他橡胶 40/60,炭黑/白炭黑 40/40,油 适量,防老剂 3,硫黄 1.6,促进剂 3,偶联剂 Si69 适量。

VSL 5025-2HM 和 2438-2HM 进行对比研究,在相同的配方下,3种胶料的抗湿滑性能和滚动阻力性能数据如表2所示。

表 2 3 种胶料的抗湿滑性能和滚动阻力性能数据			
项 目	SSBR		
	2438-2HM	5025-2HM	PBR4003
邵尔 A 型硬度/度	60	61	61
100%定伸应力/MPa	1.97	2.25	2.62
300%定伸应力/MPa	10.7	11.7	12.9
拉伸强度/MPa	20.9	17.6	17.4
拉断伸长率/%	479	401	371
压缩疲劳性能 ¹⁾			
温升/℃	24.3	23.2	25.3
永久变形/%	2.5	2.3	2.9
动态力学性能			
tanδ			
0℃	0.455	0.525	0.600
60℃	0.149	0.145	0.141
T _g /℃	-13.23	-9.46	-8.52
滚动阻力性能			
变形/mm	1.85	1.87	1.89
功率损失/(J·r ⁻¹)	1.78	1.71	1.60
温升/℃	18.2	17.1	16.0

注:1)试验条件为负荷 1.0 MPa,冲程 4.45 mm,温度 55℃。试验配方为 SSBR 103.125,BR 25,白炭黑 80,液态偶联剂 Si69 6.4,增塑剂 Alktiaplast. pp 2,TDAE 10,硫黄 1.4,促进剂 D 1.6,促进剂 NS 1.6,其他 7.5。

从表 2 可以看出:PBR4003 硫化胶的硬度、定伸应力高于 2438-2 和 5025-2HM 硫化胶;PBR4003 硫化胶在 0℃下的 tanδ 值较大,说明其抗湿滑性能较好,60℃下的 tanδ 值较小,表明滚动阻力较小;PBR4003 硫化胶的功率损失和温升较低,表明其滚动阻力性能和生热性能较好。这说明通过分子链官能化改性,SSBR 硫化胶在平衡高抗湿滑性能和低滚动阻力方面优于锡偶联 SSBR。

王雷等^[29]对北京化工大学自制的线形 SSBR 采用大体积官能团叔丁基二苯基氯硅烷进行封端改性,制备封端改性 SSBR,并与锡偶联星形 SSBR 和线形 SSBR 性能进行对比,以期进一步减少分子内摩擦损耗,降低轮胎胎面胶的滚动阻力。结果表明:封端改性 SSBR 硫化胶的物理性能和 T_g 居中,弹性和抗湿滑性能最好,生热和滚动阻力最低。这说明端基官能化可以显著提高 SSBR 硫化胶的弹性和抗湿滑性能,降低硫化胶的滚动阻力。

慕春雨^[30]采用改性引发剂 1,1-二苯基己基锂引发合成了活性聚丁二烯和活性丁二烯-苯乙烯共聚物,并使用偶联剂 SnCl₄ 分别通过一步和两步偶联工艺合成两系列端基改性杂臂星形橡

胶。结果表明:一步偶联工艺所得星形橡胶 PB 链偶联效率基本在 25%~40%,两步偶联工艺所得星形橡胶 PB 的偶联效率能达到 70%~80%;相比于传统 PB/星形 SSBR 并用胶在磨耗、(-25,0 和 60℃)tanδ 方面同时获得明显改善,使得胎面胶的三大行驶性能:高耐磨、高抗湿滑、低滚阻三者间难以调和的矛盾关系得到了更好的平衡。

线形或偶联 SSBR 分子链末端进行封端改性形成多臂、杂臂等均可制备出抗湿滑性能较好、滚动阻力较低的胶料,但目前未见在轮胎中应用的成品性能报道。

2 BR

BR 是顺式 1,4-聚丁二烯橡胶的简称,在世界七大合成橡胶品种中,其产量仅次于 SBR,居第 2 位。在通用橡胶中,其消耗量仅次于 SBR 和 NR,居第 3 位。BR 分子结构规整,顺式 1,4-聚丁二烯质量分数高达 0.96~0.98,主链上无取代基,分子链十分柔顺。BR 具有较低的 T_g(通常低于-100℃),较好的弹性,优异的耐磨性能以及动态条件下极低的滞后损失。但 BR 也存在缺点,例如拉伸、撕裂强度低,抗湿滑性能和粘合性能差,因此在轮胎胎面中 BR 常与其他橡胶并用。

从结构方面来说,用于轮胎胎面胶的 BR 包括中乙烯基 BR 和高乙烯基 BR。乙烯基质量分数为 0.60~0.80 的高乙烯基 BR 能降低轮胎滚动阻力、节省燃料。当它与 NR 及 SBR 并用时,胎面胶的综合性能优越。乙烯基质量分数为 0.70 的高乙烯基 BR 具有低生热、低滚动阻力和高抗湿滑性能,适用于胎面胶。在与 BR 及高顺式 1,4-异戊二烯并用时,并用胶表现出较好的弹性、滚动阻力和湿抓着性三者的综合平衡。高乙烯基和中乙烯基含量的 BR 均为是提高胎面胶的湿抓着性能设计的,其湿抓着性能比顺式 BR 好。

一般轿车轮胎胎面胶主要采用 SSBR/BR/NR 并用体系,其中 BR 用量为 35~50 份;载重轮胎胎面胶采用 BR/NR 并用体系,BR 用量为 30 或 50 份,高者可达 70 份。采用高乙烯基 BR 能较好地平衡滚动阻力与抗湿滑性能的关系,但强度和耐磨性能较差,用作胎面胶时还需与其他橡

胶并用,目前工业化用量不大。

BR 按催化剂进行划分,可分为镍系、钴系、锂系、钛系和钹系等,但用于轮胎胎面的主要品种为镍系 BR 和钹系 BR^[4,31]。

2.1 镍系 BR

镍系 BR 的主要牌号为 BR9000。BR9000 硫化胶的耐寒性能、耐磨性能和弹性优异,动态生热少,耐老化性能好,但抗湿滑性能较差,宜与 NR 等并用。在载重子午线轮胎和全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中需要与 NR(SMR20)和 SBR1712 并用,以保证胎面胶的耐磨性能、抗撕裂性能、抗湿滑性能、耐老化性能、抗刺扎性能、抗干滑性能以及较低的滞后损失,减少崩花、掉块、花纹沟裂口等现象。

谢上盛等^[32]将 BR9000 与 NR(SMR20)并用,研究 BR/NR 并用比(15/85 或 20/80)对中长途载重轮胎胎面胶性能的影响,并与生产配方全 NR 胎面轮胎进行对比。通过小配合和大配合试验得出并用比为 15/85 的 BR/NR 胎面胶的综合性能较好,并试制 11.00R20 18PR RR202 规格全钢载重子午线轮胎,与正常生产成品轮胎进行耐久性能对比,具体结果如表 3 所示。

表 3 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	50	50
累计行驶时间/h	110.37	100.05
胎面温度/℃		
试验 47 h	93	90
试验 77 h	97	102
试验结束时轮胎状况	冠部爆破	冠部脱层

注:试验充气压力为 830 kPa,额定负荷为 3 350 kg,按 GB/T 4501—2008 要求行驶 47 h 后,每 10 h 负荷率增加 10%,负荷率达到 200%时不再增加,试验直至轮胎损坏为止。

从表 3 可以看出,与生产轮胎相比,试验轮胎的累计行驶时间延长,同时行驶 77 h 的胎面温度较低。这说明试验轮胎的耐久性能比生产轮胎好。

为了改进镍系 BR 的加工性能和物理性能,20 世纪 50 年代末 60 年代初充油镍系 BR 实现工业化生产,其兼有镍系 BR 的优点,又弥补了它的不足,且降低了生产成本^[33]。马维德等^[34-35]将中国石化齐鲁石化分公司橡胶厂生产的充油镍系

BR9073 与 NR 并用试制 9.00—20 规格载重斜交轮胎和 175/70R13 规格轿车子午线轮胎。175/70R13 轿车子午线轮胎试制结果表明,充油镍系 BR 胎面胶的弹性、动态生热性能良好,成品轮胎高速性能极优,但其耐老化性能较差,老化后硬度增高较快,强伸和撕裂性能下降明显,这对轮胎使用后期会带来不利影响。9.00—20 载重斜交轮胎试制结果表明,充油 BR9073 的性能能够满足轮胎胎面的要求,特别是抗湿滑性能有较大改善,提高了行驶安全性,成品的耐久性能试验结果符合国家标准,并超过正常生产轮胎,里程试验结果优于对比的正常生产轮胎。

2.2 钹系 BR

钹系 BR 是以稀土钹化合物为主催化剂制得的具有高顺式 1,4-结构含量的聚丁二烯。其具有高度的立构规整性,在拉伸作用下表现出类似 NR 的诱导结晶性能,因而具有较高的生胶强度。钹系 BR 自粘性好,加工性能优异,在耐磨耗、耐疲劳、耐老化以及生热和滚动阻力等方面优于传统的镍系、钛系和钴系 BR,符合高性能轮胎在高速、安全、节能、环保等方面的需要,是当今发展最快的 BR 品种^[36]。

李柏林等^[37]对比研究了钹系 BR 和镍系 BR 与 NR 并用后的性能。结果表明,钹系 BR/NR 并用胶的加工性能、物理性能、耐热氧老化性能及抗湿滑性能均较好。

广州珠江轮胎有限公司采用中国石油锦州石化分公司与中国科学院长春应用化学研究所合作开发的 47# 钹系 BR9100 等量替代镍系 BR,通过增大混炼容量、提高排胶温度和炭黑分散度等措施生产 9.00—20 16PR 规格载重斜交轮胎胎面胶,并与镍系 BR 进行对比。结果表明:两种胶料的混炼工艺性能相近;在实际生产中,钹系 BR 替代镍系 BR 后胎面胶的拉伸强度、拉断伸长率、耐热老化性能和耐磨性能均有所提高;成品轮胎实际行驶里程试验结果如表 4 所示^[38]。

从表 4 可以看出,钹系 BR 胎面胶轮胎的平均行驶里程比镍系 BR 胎面轮胎大,且平均单位磨损里程也更大。这说明钹系胎面轮胎的耐磨性能更好。

朝阳浪马轮胎有限责任公司也在整体配方中

表 4 广州珠江轮胎有限公司9.00—20 16PR 规格
成品轮胎实际行驶里程试验结果

项 目	试验点		
	A	B	C
平均行驶里程/km			
钕系 BR	56 748	51 882	44 550
镍系 BR	52 539	49 445	35 084
平均单位磨耗里程/ (km·mm ⁻¹)			
钕系 BR	8 300	7 691	6 321
镍系 BR	7 498	7 423	6 089

注:A,B 和 C 分别为广东省汽车站、广东揭阳汽车站和广东阳春汽车站。试验配方为 BR 50,NR 50,7[#]工业参比炭黑 60,氧化锌 3,硬脂酸 2,ASTM 103[#]油 15,硫黄 1.5,促进剂 NS 0.9。

用上述的 47[#] 钕系 BR 等量替代镍系 BR 生产 9.00—20 16PR 规格载重斜交轮胎胎面胶,并与镍系 BR 轮胎进行对比,轮胎的耐久性能与高速性能试验结果如表 5 所示^[38]。

表 5 朝阳浪马轮胎有限责任公司 9.00—20 16PR
规格成品轮胎耐久性和高速性能试验结果

项 目	钕系 BR	镍系 BR
耐久性试验		
总行驶时间/h	104	78
试验结束时轮胎损坏状况	胎肩脱层	爆破
高速试验		
总行驶时间/h	12.8	8.3
通过速度/(km·h ⁻¹)	100	80
最终速度/(km·h ⁻¹)	110	90
试验结束时轮胎损坏状况	胎肩脱层	胎肩脱层

从表 5 可以看出,含钕系 BR 胎面轮胎的耐久性能和高速性能均比含镍系 BR 胎面轮胎好。

钕系 BR 的综合性能较镍系 BR 好,但因价格偏高,目前国内轮胎厂应用不多。截至 2013 年年底,国产钕系 BR 生产厂家主要有中国石油锦州石化公司、中国石油独山子石化公司、华宇橡胶有限责任公司、中国石化北京燕山分公司和齐翔腾达化工股份有限公司,产能分别为 3 万、1.5 万、8 万、3 万和 5 万 t。全球钕系 BR 产能 2008—2012 年的产能分别为 36 万,39 万,41 万,51 万和 67 万 t,产能逐年增大说明其应用也逐年增加。以法国米其林公司为代表的轮胎生产商较大比例地使用了钕系 BR,我国独资和内资企业也在逐步少量应用钕系 BR^[36]。

3 结语

随着绿色轮胎普及率的提高,综合性能优异的 SSBR 和钕系 BR 在轮胎中的应用将越来越广泛。从我国轮胎行业的发展和市场需求量来看,未来几年,轮胎的产量将持续增加,说明这两种胎面用合成橡胶将会大有前途,建议研发单位与轮胎生产厂家紧密合作,使 SSBR 的改进更有针对性,并加快推广应用的速度。在子午线轮胎中 SBR/BR 的并用比变化较小,但在斜交轮胎中,其并用比变化较大,BR 的性价比是其应用推广的主要因素,降低钕系 BR 的生产成本将会使其得到进一步发展。

参考文献:

[1] 佚名.《绿色轮胎技术规范》即将出台[J]. 橡胶工业,2014,61(3):150.

[2] Cho J R,Lee H W,Jeong W B,et al. 三维周期花纹轮胎滚动阻力和温度分布的数值估算[J]. 肖大玲,译. 轮胎工业,2014,34(1):20-29.

[3] 李传清,李伟,闫冰. 国产 SSBR 的性能研究[J]. 轮胎工业,2007,27(12):740-742.

[4] 江晚兰. 顺丁橡胶系并用胶具有高耐磨性的原因[J]. 世界橡胶工业,2009,36(1):11-17.

[5] 代云水,张萍,赵树高. SSBR 在高性能轮胎胶料中的应用[J]. 弹性体,2007,17(4):23-26.

[6] Brantley H L. Improved Tire Performance with Solution SBR Type Polymers[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,1987,40(2):122-125.

[7] 董方清,周明权. 溶聚丁苯橡胶在载重轮胎胎面中的应用[J]. 轮胎工业,1997,17(1):28-32.

[8] 邹明清,蔡大扬,李永炽. 溶聚丁苯橡胶在轮胎胎面胶中的应用研究[J]. 轮胎工业,1999,19(9):523-526.

[9] Hao P T,Ismail H,Hashim A S. Study of Two Types of Styrene Butadiene Rubber in Tire Compounds[J]. Polymer Testing,2001,20:539-541.

[10] 肖大玲,王雷,张清,等. 胎面用溶聚丁苯橡胶改性技术的研究进展[J]. 轮胎工业,2011,31(5):262-267.

[11] 张建军,张君花,张新军. 高乙烯基溶聚丁苯橡胶在高性能胎面胶中的应用[J]. 弹性体,2013,23(3):53-58.

[12] 聂万江,耿新亭,李文东,等. 不同苯乙烯含量的充油溶聚丁苯橡胶在高性能轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2011,31(6):351-356.

[13] 李杨,张淑芬,刘青,等. 我国锂系聚合物发展前景展望[J]. 合成橡胶工业,1995,18(5):266-270.

[14] 赵素合,张兴英,严荣华,等. 胎面材料锡偶联型溶聚丁苯橡胶的研究[J]. 合成橡胶工业,1995,18(4):212-215.

- [15] 赵素合,张兴英,严荣华,等.锡偶联 SBR 流变性能的研究[J].合成橡胶工业,1995,18(6):347-350.
- [16] 赵素合,张兴英,金关泰,等.锡偶联型溶聚丁苯胶性能评价[J].弹性体,1995,5(3):25-29.
- [17] 赵素合,王真.锡偶联型 SBR 的动态行为[J].合成橡胶工业,2000,23(1):20-23.
- [18] 王珍,赵素合.炭黑在锡偶联型 SBR 中的分散性[J].合成橡胶工业,2001,24(4):228-230.
- [19] 张兴英,金关泰,赵素合.星形溶聚丁苯橡胶的合成方法[P].中国:CN 1148050,1997-04-23.
- [20] 张兴英,金关泰,赵素合.多官能团有机碱金属引发剂及合成方法[P].中国:CN 1148053,1997-04-23.
- [21] 张兴英,赵素合,金关泰.星形聚合物的发展近况[J].合成橡胶工业,1999,22(2):116-119.
- [22] 徐春燕,吴友平,赵素合,等.白炭黑增强偶联型溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2009,32(3):201-205.
- [23] 王雷,赵素合.几种新型胎面用 SBR 胶料的结构与性能[J].橡胶工业,2009,56(11):659-664.
- [24] Wang L, Zhao S H. Study on the Structure and Properties of SBR with Large-volume Functional Groups at the End of Chains[J]. Polymer, 2010, 51(9):2084-2090.
- [25] Wang L, Zhao S H. Study on the Structure-mechanical Properties and Antistatic Property of SBR Composites Filled with SiO₂/CB [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118(1), 338-345.
- [26] 赵素合,张兴英,王组健,等.中试合成绿色轮胎用星形 SS-BR 的结构、性能及应用研究[J].橡胶工业,2010,57(1):26-33.
- [27] 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[J].橡胶工业,2009,56(6):325-332.
- [28] 韩慧,聂万江,李文东.溶聚丁苯橡胶 PBR4003 在高性能轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2013,33(2):94-98.
- [29] 王雷,赵素合,张兴英.分子链末端改性溶聚丁苯橡胶的结构与性能研究[J].轮胎工业,2011,31(3):152-158.
- [30] 慕春雨.端基改性杂臂星形溶聚丁苯橡胶的合成研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [31] 李花婷. BR 在汽车轮胎中的应用情况[J].轮胎工业,2000,22(10):584-586.
- [32] 谢上盛,谢斌.中长途载重轮胎胎面胶的配方优化[J].轮胎工业,2013,33(6):345-348.
- [33] 孙淑坤,黄付玲,赵永兵,等.我国顺丁橡胶发展现状[J].化工科技市场,2008,31(11):5-7.
- [34] 马维德,杨俊平,赵振华.充油镍系 BR 在轮胎胎面胶中的应用[J].轮胎工业,2000,20(10):592-595.
- [35] 任福君,张建军,王国栋.国产充油 BR 在轿车子午线轮胎胎面中的应用[J].轮胎工业,1999,19(3):158-159.
- [36] 马建江,张林,杨欢.稀土顺丁二烯橡胶市场及产品牌号分析[J].广东化工,2013,40(15):89-90.
- [37] 李柏林,张新惠,张学全.钕系 BR/NR 并用胶性能研究.轮胎工业,2005,25(11):674-675.
- [38] 王中平,姜连升.改善轮胎性能的钕系高顺式 BR[J].轮胎工业,2004,24(11):694-696.

收稿日期:2014-02-16

米其林将关闭匈牙利载重轮胎厂

中图分类号:TQ336.1;U463.341 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntire-dealer.com)2014年5月7日报道:

米其林集团已经开始着手关闭其位于匈牙利布达佩斯市的载重轮胎厂。米其林称,关闭行为是针对欧洲载重轮胎市场的不利形势和恶性竞争的必要反应,该市场仍不稳定且与2007年的历史顶点相比下降了23%。

公司称,该决定表明工厂扩建不再行得通,这是由于该工厂位于市内,提高其竞争力需要额外改进新设备。

该工厂的载重轮胎产品将于2015年年中停产,该工厂生产的Taurus,Riken和Kormoran品牌轮胎将大体上由米其林位于波兰奥尔什丁、罗马尼亚扎勒乌及德国卡尔斯鲁厄和洪堡的工厂进行分配生产。

工厂关闭后米其林在匈牙利将还剩3个机构:位于Nyíregyháza的高性能轿车轮胎制造厂,位于Vác的为中欧和南欧服务的后勤中心和位于Tuzsér的战略原材料营销部门。

此外,米其林将继续经营其来自布达佩斯的入门级轿车轮胎业务,并维持其与匈牙利销售相关的所有业务。

作为信息和协商过程的一部分,米其林称其将为512个相关雇员中的每个人单独提供支持措施。

米其林还将与地方当局商讨按照城市发展规划对工厂重新选址的可能性,并计划开展有可能为该地区提供工作岗位的商业活动。

为了给该项行动提供资金支持,米其林将在其2014年上半年的帐户上预先安排3900万欧元(以2014年5月6日的汇率计为5280万美元)的非经常性开支。

(马晓摘译 许炳才校)