

绿色轮胎用溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系的研究技术进展

梁爱民

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 橡塑新型材料合成国家工程研究中心, 北京 100013)

摘要:针对溶聚丁苯橡胶(SSBR)/白炭黑复合体系在绿色轮胎领域的应用,从SSBR链末端改性、链中接枝改性以及白炭黑表面改性等方面,总结了近期国内外SSBR/白炭黑复合体系应用的研究现状及技术进展。通过改性技术,实现SSBR与白炭黑配合使用,制备低滚动阻力与高抗湿滑性能兼备的轮胎,是未来的发展方向。采用利于环保,对人体伤害小,而且可以实现工业化连续生产的熔融法来实现SSBR或白炭黑的改性目的,进而提高填料与橡胶间的相互作用,也备受关注。未来白炭黑研究应集中在白炭黑的界面属性及改性方面,以进一步发挥白炭黑作为补强填料的优点。

关键词:绿色轮胎;溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系;改性技术

中图分类号:TQ336.1⁺1;TQ333.1;TQ330.38⁺3 **文献标志码:**B **文章编号:**1006-8171(2016)05-0267-06

随着欧盟REACH法规和轮胎标签法规的相继实施,对轮胎制品提出了更加严苛的要求,即在提高轮胎性能的同时,必须要着力解决安全、环保和节能三个重要问题,满足此三个条件的轮胎被称为“绿色轮胎”,即对环境、人体无污染,而且滚动阻力低、油耗少,具有减少汽车废气排放效应的轮胎。

溶聚丁苯橡胶(SSBR)由于具有较窄的相对分子质量分布、较大的相对分子质量和优异的分子链特性,因此具有滞后损失比较低^[1],耐磨性和耐沟纹龟裂性优良,湿路面抓着性能、耐热性能及在高温下长时间暴露后的耐屈挠性能良好等特点,成为公认的开发绿色轮胎的重要原材料。

随着“绿色轮胎”的发展,相对于炭黑,由于白炭黑的易制备性以及环保性,使得白炭黑填充橡胶复合材料在轮胎领域得到了迅速发展^[2-4]。但由于白炭黑表面具有较大的羟基密度,导致了白炭黑颗粒之间较为严重的团聚,限制了其在绿色轮胎中的应用。

近年来,科研工作者们就SSBR/白炭黑复合体系的改性进行了大量的探索性研究工作。通过

改变SSBR/白炭黑并用体系中某一方的极性,来提高白炭黑在SSBR中的分散性,克服白炭黑聚集体在混炼时难打破、补强性能差的问题,从而使得白炭黑与SSBR之间的界面作用得到增强,填料/填料之间的滞后降低,SSBR/白炭黑复合体系更能满足绿色轮胎的性能指标要求。

1 SSBR改性技术进展

SSBR改性是指在特定条件下将极性基团引入SSBR分子链中,实现分子极性由疏水性向亲水性转变,从而增大SSBR与白炭黑的界面相容性,改善SSBR/白炭黑胶料的综合使用性能。近年关于SSBR的改性研究较为活跃,主要包括分子链末端官能化改性、分子链链中接枝改性技术。

1.1 分子链末端官能化改性

SSBR端基官能化改性可以通过一定手段将端基转换为可与白炭黑表面羟基发生缩合反应的基团,分子链末端通过与白炭黑的作用失去活性而使运动能力降低,从而导致滞后生热降低。此外,端基改性还能提高白炭黑与橡胶分子链的相互作用,更好地提高白炭黑填充硫化胶的综合性能^[5-7]。

1.1.1 官能化引发剂改性

由官能化引发剂引发SSBR聚合可直接在分

作者简介:梁爱民(1962—),男,北京人,中国石油化工股份有限公司北京化工研究院教授级高级工程师,硕士,主要从事合成橡胶技术开发工作。

子链一端引入含有杂原子(如氮、硫、硅、锡、氧等原子或原子团)的引发剂残基,从而提高SSBR与无机填料的相容性,使SSBR在减小滞后损失、降低滚动阻力、提高耐磨性能和抗湿滑性能、改善加工性能方面有所改善^[8]。

住友公司向1,3-二乙烯基苯的己烷溶液中逐滴加入正丁基锂己烷溶液,得到多官能聚合引发剂,采用此引发剂溶液使丁二烯和苯乙烯共聚合,然后,加入改性剂四缩水甘油基-1,3-二氨基苯己烷进行改性,所得聚合物与白炭黑配合,具有优异的低生热性能、湿抓着力性能和耐磨性能^[9]。米其林公司采用有机锂化合物和四价锡胺基化合物作为引发体系,合成胺基官能化SSBR,然后再采用卤化锡偶联剂进行改性,合成的SSBR滞后损失低,动态性能和物理性能较好^[10]。LG化学公司采用新型双官能化胺锂引发剂、烷氧基硅烷改性剂合成SSBR,所制备的产品与无机补强材料有高相容性,抗湿滑性能、滚动阻力和耐磨性能综合效果较好^[11]。普利司通公司以二胺化合物与甲硅烷基化合物反应生成甲硅烷基化二胺化合物,然后向该化合物中加入有机碱金属化合物或有机碱土金属化合物,生成胺基引发剂,以该引发剂引发苯乙烯和丁二烯聚合,并以4-二甲氨基二苯酮、N,N-二甲基甲酰胺、4-乙烯基吡啶、异氰酸苯酯、异硫氰酸苯酯及二苯基甲烷二异氰酸酯对活性链进行封端改性,制得的苯乙烯-丁二烯共聚橡胶与无机填料的相互作用良好、生热低^[12]。

1.1.2 分子链官能化末端改性

通常采用在未终止的活性SSBR分子链溶液中加入极性化合物对橡胶分子链末端进行化学改性,常用的改性剂有含氮类、含硫类以及硅烷类物质。

1.1.2.1 含氮改性剂改性

含氮改性剂改性通常是将氨基、异氰酸基、氨基硅氧烷基、异氰酸基硅氧烷基等引入到SSBR分子链末端。

米其林公司将负载了叔胺或仲胺官能化基的烷氧基硅烷基通过硅原子进行偶联,偶联剂与引发剂的摩尔比为0.4~0.6,反应温度为130~200℃,改善了SSBR的滞后损失、物理性能和加工性能^[13]。旭化成公司开发的改性剂化合物包括由氮

原子和烷基构成的杂环式结构,并结合烷氧基的甲硅烷基,采用连续聚合工艺,合成的改性SSBR抗湿滑性能与低滞后损失之间达到了良好的平衡,加工性能好,耐磨性能优良,可充分满足实际应用^[14]。旭化成公司还以缩水甘油氨基化合物为改性剂合成改性SSBR,产品用于高性能轮胎^[15]。日本合成橡胶公司以活性聚合物末端与带有官能基团的烷氧基硅烷改性剂反应,得到改性SSBR。使共聚物末端引入环氧基、羟基、伯氨基、仲氨基、叔氨基、杂环和烷氧基硅烷中的至少一种官能团物质,所得SSBR与改性共轭二烯系橡胶、填充剂等配合,可以制备适合于制造耐磨性能、抗破坏强度、滚动阻力、抗湿滑性能等方面优异的充气轮胎等的硫化橡胶^[16]。日本合成橡胶公司将活性聚合物链末端与多异氰酸酯化合物反应,然后使活性聚合物末端结合的多异氰酸酯化合物的剩余异氰酸酯基与含有具有活性氢官能团的烷氧基硅烷化合物反应,制得改性SSBR,所得聚合物在炭黑或白炭黑配方中均具有良好的加工性能,且在破坏耐磨性能的同时改善滞后损失性能和抗湿滑性能,可用作高性能轮胎胎面用原材料^[17]。

1.1.2.2 含硫改性剂改性

采用含硫改性剂的目的通常是在SSBR分子链末端引入巯基(—SH)。美国陶氏化学公司采用 $(\text{RO})_x(\text{R})_y\text{Si}-\text{R}'-\text{R}-\text{SiR}_3$ 结构的硅烷-硫化物链端改性剂制备硫化弹性聚合物,表现出较低的60℃下损耗因子($\tan\delta$),同时保持了良好的加工性能和物理性能,包括耐磨性能、拉伸强度、模量和拉伸伸长率的平衡^[18]。朗盛公司将单体在溶剂中反应后,引入羟基硫醇 $\text{HS}-\text{R}-\text{OH}$,反应温度为50~180℃,合成的末端改性SSBR填充剂用量高,滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能好^[19]。Zeon公司以硫氰酸酯为改性剂合成末端改性SSBR,使聚合物的设计具有很大的自由度,从而更容易控制聚合物结构,使SSBR与炭黑、白炭黑和其他填料相互作用力更强^[20]。

1.1.2.3 烷氧基硅烷类改性剂改性

日本合成橡胶公司将烷氧基硅烷化合物引入聚合,合成烷氧基硅烷改性SSBR,其节油性得到提高^[21]。该公司采用可与共轭二烯的碳-碳双键反应的硅烷偶联剂及可与活性氨基反应的另

一种硅烷偶联剂进行聚合,产品的节油性及操纵稳定性得到改善。Zeon公司以含环氧和/或烃甲基硅烷氧基的化合物作为改性剂,合成的SSBR至少有质量分数为0.05的结构是聚合物链与改性剂反应形成的,聚合物链至少有一个末端部分是丁二烯嵌段,使改性SSBR强度高、生热低,抗湿滑性能和操作稳定性好^[22]。米其林公司开发的官能化SSBR,经硅烷醇官能化,或具有含硅烷醇末端的聚硅氧烷嵌段,在链末端部分或两端锡偶联。产品降低了冷流性,同时不削弱橡胶其他性能^[23]。佟园园等^[24]以 γ -氯丙基三甲氧基硅烷对SSBR进行封端,得到端基带有三甲氧基丙基硅烷基团的改性SSBR,其炭黑-白炭黑填料粒子分散更均匀,且300%定伸应力和拉伸强度提高,拉断永久变形明显降低,具有0℃的 $\tan\delta$ 高和60℃的 $\tan\delta$ 低的特点。

1.2 分子链中接枝改性

由于SSBR的分子结构中存在双键,可对其进行接枝改性。研究发现,向SSBR高分子链段引入极性基团,如马来酸酐(MAH)、丙烯酸酯、丙烯酰胺等,有利于改善SSBR与其他极性聚合物的相容性。通过接枝反应,把与白炭黑具有良好结合性能的极性化合物或链段接枝到SSBR分子链上,提高填料的分散性及其与橡胶基体的相互作用是改善SSBR性能的重要方法。改性SSBR可提高聚合物共混物的拉伸强度和冲击强度,明显改善与极性聚合物的相容性,显著提高极性聚合物的粘合能力和亲水性,从而扩大了SSBR的应用领域^[25]。

报道SSBR链中接枝改性的文献数量远不如链端改性多,国内更是少见,其内容也不详尽。但是随着绿色轮胎概念的提出,链中改性技术也得到了更多关注。

1.2.1 溶液接枝改性

北京北化院燕山分院通过溶液法已经研制成功链中官能化的产品,在未来1~2年,将完成链中官能化SSBR的中试研究,形成具有自主知识产权的高性能官能化SSBR的制备技术,从而使我国的SSBR产品达到国际先进水平。

朗盛公司开发了分子链中改性技术,将羧基官能团链接于分子链上,使羟基沿分子链在整个分子链上分布,增强了聚合物分子链与填料的作

用。杨金娟等^[26]采用溶液法,以过氧化二苯甲酰为引发剂、MAH为极性单体对SSBR进行了接枝改性。改性后的SSBR接触角降低,极性增大;抗湿滑性能提高,滚动阻力降低;300%定伸应力和拉伸强度增大,综合物理性能提高。Qu Liangliang等^[27]将3-巯基丙酸接枝到SSBR上,制备了一系列极性基团含量不同的SSBR,采用线性粘弹性、临界能、气相色谱、活化能等参数对界面强度进行研究。结果表明,接枝率高的SSBR在低温下能量耗散较高,而在高温区能量耗散较低。

1.2.2 熔融接枝改性

熔融接枝法操作简便,无需回收溶剂,成本低,产物无需后处理,适合连续工业化生产,已成为目前采用的主要方法^[28-29]。但是,熔融接枝的机理相对复杂,而且接枝效率和接枝率都很低,并且有严重的副反应发生。因此,有效限制副反应、提高接枝率是熔融接枝技术急需解决的问题^[30]。

向坤等^[31]采用熔融法研究了活性单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)对SSBR接枝的影响;添加一定量的共单体苯乙烯,在转矩流变仪中制备成SSBR-g-GMA接枝物,探讨了GMA、过氧化二苯二甲酰(BPO)的含量以及温度变化对接枝率的影响。结果表明,在温度为130℃、GMA的质量分数为0.05、BPO的质量分数为0.006时,其接枝率最高达到2.2%。凝胶含量随BPO加入量的增多而增大。龚湛林等^[32]采用熔融接枝法制备了SSBR接枝马来酸酐(SSBR-g-MAH),讨论了MAH和第三组分的用量、转子转速、反应时间以及引发剂的种类及用量对丁苯橡胶(SBR)-g-MAH接枝率和接枝效率的影响。邹梦娇^[33]研究了引发剂和第三单体的品种和用量、MAH用量、转子转速、反应温度和时间对SBR-g-MAH的接枝率和接枝效率的影响,研究了SBR-g-MAH的用量对白炭黑在SBR中的分散效果以及胶料物理性能的影响,并与硅烷偶联剂进行了对比试验。

2 白炭黑改性技术进展

白炭黑表面改性^[34-39]是指在特定条件下某种物质能够与白炭黑表面的羟基缩合或发生物理包覆,降低羟基密度,使得该种化学物质被接枝或包覆在白炭黑的表面,从而达到由亲水性向疏水性

改变的目的。关于这方面的研究最成功的方法就是硅烷偶联剂的引入。

硅烷偶联剂是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物,一部分通过水解后可与白炭黑表面的羟基反应,形成强有力的化学键合,另一部分基团可与有机高分子发生化学反应或物理缠绕,从而使白炭黑与有机基质两种性质不一的材料牢固地结合,以改善因白炭黑加入而对复合材料某些性能产生的不利影响。

刘全章等^[40]用偶联剂Si69对白炭黑进行表面改性,考察改性白炭黑对SSBR性能的影响。结果表明,与未改性白炭黑相比,改性白炭黑的补强作用明显,混炼胶的加工安全性提高,硫化速度加快^[41]。

J. G. Meier等^[42]采用不同用量偶联剂Si69对白炭黑进行表面改性,并与SSBR共混制备胶料,研究白炭黑表面的物理吸附水对改性白炭黑填充胶料中的聚合物-填料相互作用的影响机理。

J. L. Valentin等^[43]研究了偶联剂Si69改性白炭黑填充SSBR复合材料的性能,提出纳米粒子对复合材料的性能有很大的影响,同时使用固体核磁研究了复合材料的橡胶-填料相互作用、填料分散以及填料网络。

H. Ren等^[44]研究了偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、3-巯丙基三甲氧基硅烷(KH590)和N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷(KH792)对白炭黑表面改性的影响,并将改性后的白炭黑填充到SBR中,通过测定其键长、交联密度和交联键类型以及硫化胶的物理性能,研究了不同硅烷偶联剂对白炭黑表面改性的效果,发现改性效果因偶联剂本身的化学结构不同而有差异。

N. Tsubokawa等^[45]选取偶联剂KH550作为改性剂,在一定条件下使白炭黑表面引入反应性基团,再加入同样具有反应性的有机单体丙烯酸甲酯,经过多次有机化处理,在其表面进行接枝反应。通过测试发现,白炭黑经烷基化后大大提高了分散性。

韩晓洁等^[46]以甲苯为溶剂在回流状态下在白炭黑表面接枝偶联剂KH570,制得官能化程度高、疏水性能好的改性白炭黑。将改性白炭黑应用

到SBR中,所得的SBR复合材料Payne效应明显减小,并提高了填料在基体的分散性和缩短了硫化时间。

张帆等^[47]研究了经不同改性剂单独及复配改性白炭黑对天然橡胶/顺丁橡胶/SBR并用胶物理性能的影响。结果表明,经偶联剂WD-50,WD-81以及油酸改性的白炭黑填充胶料的物理性能明显增强,并用胶拉伸断面扫描电子显微镜照片显示,改性白炭黑可以较好地与橡胶基质融合。

刘全章等^[48]研究了补强剂种类、普通白炭黑及偶联剂Si69改性白炭黑对SSBR性能的影响,并对白炭黑表面改性的2种方法进行了对比。结果表明,与直接加入法改性白炭黑相比,预处理法改性白炭黑填充SSBR的物理性能更好,且胶料具有更好的硫化特性和耐磨性能以及更低的滚动阻力。

曲亮靓等^[49]研究了硅烷偶联剂原位改性白炭黑对SSBR性能的影响,结果表明,通过哈克转矩流变仪对含有偶联剂的SSBR/白炭黑混炼胶进行原位热处理后可明显减弱混炼胶的Payne效应,改善白炭黑在橡胶基体中的分散。原位热处理方法能够明显提高硫化胶的300%定伸应力,降低动态压缩温升,同时可使硫化胶的 $\tan\delta$ 值在0℃附近较高,而在60℃附近较低。

3 结语

产业结构调整、环境保护意识增强及能源结构变化,加快了绿色轮胎的开发进程。通过改性技术,实现SSBR与白炭黑配合使用,制备低滚动阻力与高抗湿滑性能兼备的轮胎,是未来的发展方向。

采用利于环保、对人体伤害小且可以实现工业化连续生产的熔融法来达到SSBR或白炭黑的改性目的,进而提高填料与橡胶间的相互作用,也备受关注,或将成为针对SSBR研究的一个热点。

未来白炭黑研究应集中在白炭黑的界面属性及改性方面,以进一步发挥白炭黑作为补强填料的优势。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 文涛. 白炭黑补强轮胎胎面胶[J]. 现代橡胶技术,2009,35(4):6-15.
- [3] Gerspacher M, O'Farrell C P, Nikiel L, et al. High Frequency Viscoelasticity of Carbon Black Filled Compounds[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996,69(5):786-800.
- [4] Wang M J. New Developments in Carbon Black Dispersion[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2005,58(12):626-637.
- [5] 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.
- [6] Ueda J, Kamigaito M, Sawamoto M. Calixarene-core Multifunctional Initiators for the Ruthenium-mediated Living Radical Polymerization of Methacrylates[J]. Macromolecules, 1998,31(20):6762-6768.
- [7] 胡育林,梁滔,张华强,等. 溶聚丁苯橡胶改性技术及国内发展趋势[J]. 橡胶工业,2011,58(8):505-511.
- [8] 齐玉霞. 溶聚丁苯橡胶改性技术研究进展[J]. 轮胎工业,2015,35(6):323-327.
- [9] 上坂宪市,国泽铁也. 轮胎用橡胶组合物和充气轮胎[P]. 中国:CN 102212218,2011-10-12.
- [10] Marechal Jean-Marc. Novel Initiation System for the Anionic Polymerization of Conjugated Dienes and Method for Preparing Diene Elastomers[P]. USA:USP 0 251 354A1,2011-10-13.
- [11] Yoon Du Weon, Lee Tae Chul. Bifunctional Organic Lithium Initiator and Conjugate Diene System Copolymer Produced Using Same[P]. EP 2336137A2,2011-06-22.
- [12] 铃木英寿,小泽洋一. 改性共轭二烯类聚合物、聚合引发剂及其制备方法和橡胶组合物[P]. 中国:CN 1961011A,2007-05-09.
- [13] Chaboche Philippe, Favrot Jean-Michel. Elastomer Mixture Mainly Comprising a Diene Elastomer Coupled by an Amino Alkoxysilane Group, Rubber Composition Including the Same and Methods for Obtaining Same[P]. USA:USP 178 233A1,2011-07-21.
- [14] Junichi Yoshida, Shinichi Sekikawa. Production Method for Modified Conjugated Diene Polymer, Modified Conjugated Diene Polymer and Modified Conjugated Diene Polymer Composition[P]. WO 2011040312A1,2011-04-07.
- [15] Yamada, Haruo. Conjugated Diene Polymer and Process for Production Thereof[P]. USA:USP 7 915 349B2,2011-02-22.
- [16] 曾根卓男,田中丁司. 橡胶组合物和充气轮胎[P]. 中国:CN 102348748B,2013-09-04.
- [17] Takuo Sone, Takaomi Matsumoto. Process for Producing Conjugated Diolefin (Co) Polymer Rubber, Conjugated Diolefin (Co) Polymer Rubber, Rubber Composition, and Tire[P]. USA:USP 7 893 164B2, 2011-02-22.
- [18] Takeshi Karato, Takeshi Sugimura. Conjugated Diene Rubber, Rubber Composition, Crosslinked Rubber, Tire and Process for Production of Conjugated Diene Rubber[P]. WO 2011105362A1,2011-09-01.
- [19] Steinhauser Norbert, Gross Thomas. Functionalized Diene Rubber[P]. USA:USP 282 001A1,2011-11-17.
- [20] Hayano Shigetaka, Sugimura Takeshi. Method of Production of Radical Conjugated Diene Rubber[P]. JP 2015071777A,2015-04-16.
- [21] Ryouji Tanaka, Masahiro Shibata. Method for Producing Modified Conjugated Diene Rubber, Modified Conjugated Diene Rubber, and Rubber Composition[P]. WO 2011049180A1,2011-04-28.
- [22] Marechal Jean-Marc, De Landtsheer Stephanie. Functionalized Diene Elastomer and Rubber Composition Containing Same[P]. WO 2011042507A1,2011-04-14.
- [23] 王彬,马建华,吴友平. 复合材料耐磨性方面的应用[J]. 合成橡胶工业,2013,36(2):123-126.
- [24] 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[J]. 合成橡胶工业,2011,34(2):111-116.
- [25] 张师军,李庆. 几类重要的反应性高分子应用研究进展[J]. 化工新型材料,1998,26(9):20-25.
- [26] 杨金娟,栗晓杰,林青峰,等. 溶聚丁苯橡胶接枝MAH的性能研究[J]. 石油化工高等学校学报,2014,27(2):10-14.
- [27] Liangliang Qu, Lijing Wang, Ximing Xie. Contribution of Silica-Rubber Interactions on the Viscoelastic Behaviors of Modified Solution Polymerized Styrene Butadiene Rubbers (M-S-SBRs) Filled with Silica[J]. The Royal Society of Chemistry, 2014, 4: 64354-64363.
- [28] 谢续明,李颖,张景存,等. 马来酸酐-苯乙烯熔接枝聚丙烯的影响及其性能研究[J]. 高分子学报,2002(1):7-12.
- [29] Lei Caihong, Li Shanliang, Chen Dahua, et al. Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene with 1-decene as a Second Monomer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1): 102-110.
- [30] 王卫卫,刘媛,周琦,等. POE-g-MAH及其在增韧尼龙6中的应用[J]. 现代塑料加工应用,2007,19(6):24-26.
- [31] 向坤,罗筑,夏忠林,等. GMA熔接枝丁苯橡胶的研究[J]. 弹性体,2014,24(5):24-27.
- [32] 龚湛林,陈福林,肖建平,等. 工艺和配方对熔融法制备丁苯橡胶接枝马来酸酐的影响[J]. 弹性体,2013,23(6):28-31.
- [33] 邹梦娇. 熔融法制备SBR-g-MAH及其对白炭黑填充SBR胶料性能的影响[D]. 广州:广东工业大学,2013.
- [34] Saeoui P, Rakdee C, Thanmathom P. Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: in Comparison with Other Commercial Fillers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(1):2485-2493.
- [35] Peng C C, Gopfert A. "Smart" Silica-Rubber Nanocomposites in Virtue of Hydrogen Bonding Interaction[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16(11-12):770-782.
- [36] Borum L, Wilson Jr O C. Surface Modification of Hydroxyapatite. Part II. Silica[J]. Biomaterials, 2003, 24(21):3681-3688.
- [37] 刘朋程,张旭东,何文,等. 白炭黑制备、改性及应用研究[J]. 山东陶瓷,2009,32(6):19-21.
- [38] 王佼. 白炭黑制备方法及其表面改性研究进展[J]. 北京工业职业技术学院学报,2005,4(4):48-54.
- [39] 王君,李芬,吉小利,等. 白炭黑制备及其表面改性研究[J]. 非金属矿,2004,27(2):38-40.

- [40] 刘全章,赵洪国,胡海华,等.表面改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2014,37(2):144-148.
- [41] 燕鹏华,梁滔.白炭黑改性及其在橡胶中的应用研究进展[J].橡胶科技,2015,13(10):9-13.
- [42] Meier J G, Fritzsche J, Guy L, et al. Relaxation Dynamics of Hydration Water at Activated Silica Interfaces in High-performance Elastomer Composites[J]. Macromolecules, 2009, 42(6):2127-2134.
- [43] Valentin J L, Mora-Barrantes I, Carretero-Gonzalez J, et al. Novel Experimental Approach to Evaluate Filler-Elastomer Interactions[J]. Macromolecules, 2010, 43(1):334-346.
- [44] Ren H, Qu Y X, Zhao S H. Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study[J]. Chinese Journal, Chemical Engineering, 2006, 14(1):93-98.
- [45] Tsubokawa N, Ichioka H, Satoh T, et al. Grafting of "Dendrimer-like" Highly Branched Polymer onto Ultrafine Silica Surface[J]. Reactive and Functional Polymers, 1998, 37(1-3):75-82.
- [46] 韩晓洁,张东岳,刘亚康,等.白炭黑高官能化改性及其填充SBR性能的研究[J].橡胶工业,2010,57(2):76-81.
- [47] 张帆,管俊芳,邱鑫强.改性白炭黑对NR/BR/SBR并用橡胶力学性能的影响[J].硅酸盐通报,2015,34(2):585-590.
- [48] 刘全章,赵洪国,胡海华.表面改性白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能[J].合成橡胶工业,2014,37(2):144-148.
- [49] 曲亮靓,解希铭,于国柱,等.橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料性能的影响[J].中国科学,2014,4(11):1723-1732.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

米其林推出新重型农业轮胎

中图分类号:TQ336.1 文献标志码:D

美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com)2016年3月15日报道:

米其林北美公司推出了一款专为大型联合收割机和谷物拖车设计的高屈挠性能轮胎VF520/85R42 CFO 177A8 CerexBib,如图1所示。



图1 VF520/85R42 CFO 177A8 CerexBib轮胎

米其林称,该CerexBib轮胎的屈挠性能比标准子午线轮胎高,目前其美国和加拿大的农业轮胎零售商已开始销售。

米其林认为该轮胎具有高驾乘舒适性能的原因如下。

- (1)在较低气压下的使用功能;
- (2)由于胎面接地印痕增大,可提高所有条件下的牵引性能;
- (3)由于胎侧增强,具有优异的使用寿命(即

使在低气压下);

(4)由于轮胎较窄,公路行驶性能更好。

米其林农业轮胎营销经理James Crouch称,该新CerexBib轮胎的负荷能力高达9 961 kg (21 960 lb),巨大的接地印痕约达3 135 cm² (486平方英寸)。采用米其林Ultraflex技术,轮胎的作业充气压力比标准子午线轮胎降低40%,可大幅减小车辙,减轻土壤压实,提高作物产量。

(吴秀兰摘译 赵敏校)

一种工业用子午线轮胎

中图分类号:U463.341⁺.59/.6 文献标志码:D

由青岛双星轮胎工业有限公司申请的专利(公开号 CN 105346334A,公开日期 2016-02-24)“一种工业用子午线轮胎”,涉及的工业用子午线轮胎包括设置于胎冠的两道纵向花纹沟和设置于胎肩部位的横向沟槽,胎肩顶端边缘线的两侧端点与胎侧帘布层相连的切线接近于垂直地面,胎肩顶端边缘线与胎侧边缘线形成接近于90°的夹角,纵向花纹沟的底部向胎面延伸的曲面中设有台阶状的凸台。本发明在提高了胎冠刚性、胎圈部位结构强度和胎面耐磨性能的基础上延长了轮胎使用寿命,避免轮胎出现胎圈裂问题;同时提高了轮胎负荷能力和耐久性能,降低了轮胎故障率。

(本刊编辑部 马晓)