

高性能轮胎胎面胶“魔三角”性能平衡研究进展

唐源¹, 张春华¹, 田庆丰², 李小红^{1,2}, 王延鹏^{1,2}, 丁涛^{1*}

(1. 河南大学 化学化工学院, 河南 开封 475004; 2. 河南大学 纳米杂化材料应用技术国家地方联合工程研究中心, 河南 开封 475004)

摘要:胎面胶的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能分别影响轮胎的燃油效率、安全性和使用寿命, 一种性能的改善常会降低另外一种或两种性能, 三种性能相互关联、相互制约, 形成“魔三角”关系。国内外在平衡并同时提高胎面胶“魔三角”性能研究方面, 包括胎面胶胶种和填料的并用与改性、硫化体系和加工助剂的选择与配合、混炼工艺的改进等取得一定进展; 填料功能化, 并结合湿法混炼工艺是平衡“魔三角”性能、减小填料粉尘污染的可行途径。

关键词:轮胎; 滚动阻力; 抗湿滑性能; 耐磨性能

中图分类号: TQ336.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2019)05-0388-07

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.05.0388

随着世界轮胎产业迅速进入绿色化新时期, 为有效延长轮胎使用寿命, 提高燃油效率 and 安全性, 欧盟、美国和日本相继制定了汽车轮胎节能环保法规, 实行轮胎标签制。胎面胶的滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能分别影响轮胎的燃油效率、安全性和使用寿命, 三者之间相互关联、相互制约, 一种性能的改善往往会降低另外一种或两种性能, 业界将这种关系形象地称为“魔三角”。轮胎的使用条件、结构和胎面胶配方等都是影响“魔三角”性能的重要因素^[1-2], 其中胎面胶配方是关键因素。胎面胶磨损主要是由粘附和磨粒磨损并伴随着疲劳磨损和滚动而形成的, 湿摩擦条件下水膜的存在会减小轮胎与地面的有效接触面积, 降低摩擦损耗^[3]。迄今为止, 降低胎面胶滚动阻力的研究表明, 随着胎面胶的滚动阻力降低, 其抗湿滑性能降低。胎面胶的滚动阻力是由能量损耗和应力变形导致的^[4], 抗湿滑性能则取决于湿摩擦力^[5], 由于两者机理不同, 因此在降低滚动阻力的同时存在提高或不降低抗湿滑性能的可能性。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(“973”计划)项目(2015CB654703); 河南省高等学校重点科研项目(17A150004); 河南省高校科技创新团队支持计划项目(17IRTSTHN004)

作者简介: 唐源(1994—), 女, 辽宁鞍山人, 河南大学在读硕士研究生, 主要从事聚合物复合材料方面的研究。

*通信联系人(dingtao@henu.edu.cn)

基于胎面胶在频率为10~100 Hz范围内的动态粘弹性特征, 将-10~10 °C及50~80 °C对应的损耗因子($\tan\delta$)分别作为衡量其抗湿滑性能和滚动阻力的指标^[6-7]。本文从轮胎胎面胶胶种、填料、硫化体系、加工助剂和混炼工艺等方面概述国内外平衡胎面胶“魔三角”性能方面的研究进展。

1 胶种

天然橡胶(NR)、丁苯橡胶(SBR)和顺丁橡胶(BR)是常用于胎面胶的胶种。新型胎面胶胶种在逐步开发中, 橡胶的合成及官能化是当前材料领域的研究热点。

目前应用最广的通用橡胶是NR, 其主要成分为顺式1,4-聚异戊二烯, 还含有少量蛋白质、脂肪酸、糖分及灰分。NR中蛋白质含量不同可能会导致其胶料性能不同。随着混炼排胶温度的提高, NR胶料60 °C时的 $\tan\delta$ 大幅减小, 其中蛋白质含量低的NR胶料在高排胶温度条件下60 °C时的 $\tan\delta$ 小, 混炼温度和硅烷偶联剂偶联效率提高也可能会降低NR胶料的滚动阻力^[8], 但提高混炼温度会增加能耗, 同时降低NR胶料的加工安全性, 因此对于NR胶料应首选提高硅烷偶联剂或其他助剂的使用效率。

根据合成机理SBR可分为溶聚丁苯橡胶(SSBR)和乳聚丁苯橡胶(ESBR), 乙烯基对SBR

硫化胶耐磨性能和耐疲劳性能的贡献大于苯基,苯基对SBR胶料强度性能的贡献大于乙烯基^[9]。与ESBR相比,SSBR具有更好的抗湿滑性能、更低的滚动阻力和更优异的耐磨性能^[10],这缘于其链结构的可设计性和可控性。链端偶联的SSBR因小分子侧链自由基大幅减少,从而降低了胶料的内摩擦生热和滚动阻力;链端或链中官能化的SSBR由于具有可反应官能团,可与某些填料(如白炭黑)粒子以化学键结合,增强其与填料的相互作用,改善填料的分散性^[11-13];星形SSBR^[14]是集端基偶联与端基官能化一体的节能弹性体,能很好地平衡滚动阻力、抗湿滑性能和耐磨性能。结构决定性能,对橡胶分子结构的设计与优化是使胶料具备优良性能的前提。

目前已经探索出烯烃可控活性阳离子聚合和配位聚合新方法^[15-17],实现了旋转填充床反应器在高重力环境下合成高相对分子质量丁基橡胶(IIR),为合成绿色高效节能橡胶产品提供了新的技术支撑。

以钕系丁二烯为催化剂制备钕系顺丁橡胶(NdBR)时,随着顺式1,4-丁二烯含量的增大,NdBR动态力学性能得到显著改善;顺式1,4-丁二烯质量分数达0.98以上时,NdBR适合用于低滚动阻力、高抗湿滑性能和高耐磨性能的胎面胶^[18]。NdBR生产技术日臻完善,中国石油锦州石化公司已经实现NdBR的工业化生产。

苯乙烯-丁二烯-对(2,2,2-三苯基乙基)苯乙烯(TPES)橡胶(SBTR)^[19]和聚苯乙烯-丁二烯-对-(2,2'-二苯基乙基)苯乙烯(DPES)橡胶(SBDR)^[20]通过捕获侧基热分解产生的聚合物自由基,可接枝到填料表面。随着SBDR中DPES含量的增大,胶料中炭黑的分散性明显改善,同时胶料表现出优异的物理性能和良好的动态力学性能。

聚丁-三异戊酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(PDBIIG)是环氧官能化弹性体,共价键的引入使得在无偶联剂存在的情况下,其与填料形成强界面作用^[21]。杜仲橡胶(EUG)自身结晶性质限制了其在橡胶领域的应用,然而经过环氧化改性,使其部分由结晶性材料转变为弹性体。改性EUG晶体与非晶体之间独特的临界聚集状态使其具备良好

的抗湿滑性能和较低的滚动阻力^[22]。分子结构对橡胶性能起着至关重要的作用,因此根据实际需要优化分子结构制备功能性胶种成为一种发展趋势。

通常情况下,相对于单一胶种,2种甚至3种胶种并用可有效平衡“魔三角”性能^[23-24]。例如在SBR/BR并用胶中,随着BR用量的增大,并用胶的滚动阻力明显降低^[10],但抗湿滑性能有所下降,这是由于这两种性能测试的温度远高于BR的玻璃化温度时,BR在测试过程中处于橡胶态,因此并用胶0和60℃时的 $\tan\delta$ 减小。白炭黑对线性SSBR的润湿作用可以降低填料-橡胶间的能量损耗,降低滚动阻力,而ESBR可保证胶料的强度性能,SSBR/ESBR并用胶具有相对理想的综合性能^[25]。SSBR/BR并用比为82/18时,SSBR/BR并用胶的抗湿滑性能提高26%,滚动阻力降低21%^[26]。

与全NR胶料相比,环氧化天然橡胶(ENR)/丁腈橡胶(NBR)/NR并用胶0℃时的 $\tan\delta$ 较大,在60℃时的 $\tan\delta$ 较小,这是因为ENR作为NBR和NR相容剂,根据相似相容原理,ENR从NR中迁移出来,分散到NBR相中或聚集在NR与NBR的界面上,提高了并用胶的综合性能^[27]。从基体中迁移出的物质起到的相容剂作用比外加相容剂的效果明显,类比于原位生长,能发挥出最大利用率。橡胶并用的关键是根据各胶种结构特点,将不同胶种性能结合,优势互补,探索出各胶种的最佳并用比,平衡“魔三角”性能。

此外,利用电子束辐射技术对并用胶改性^[28],通过并用胶间的物理结合向化学结合转变,也可制得耐磨性能好、滚动阻力低、抗湿滑性能优良的胶料。

2 填料

炭黑是橡胶的重要补强剂,稀土、木粉纳米微晶纤维素(WNC)^[29]、凹凸棒土、氧化石墨烯、蒙脱土、碳纳米管、白炭黑等填料的加入会不同程度地提高胶料的拉伸强度、耐老化性能和耐磨性能,同时会显著影响“魔三角”性能。表面连续均匀的填料表现出更好的耐磨性能,减弱填料-填料相互作用或增强填料-橡胶间界面结合有利于降

低胶料的滚动阻力,提高抗湿滑性能和耐磨性能等^[30]。因此,很多提高胶料性能的研究都围绕填料改性开展。X. W. Li等^[31]研发的双键型白炭黑和胺基型白炭黑已进入工业化生产。研究^[32-36]表明,将白炭黑、埃洛石纳米管-二氧化硅混合物、氧化石墨烯与硫化促进剂接枝,或者用偶氮二异丁腈(AIBN)改性碳化硅(SiC),均会改善填料的分散性,在增强填料-橡胶相互作用的同时提高硫化速率,使胶料的综合性能大幅提高。但这些填料改性存在接枝率低的问题。

胶料的表面粗糙度对抗湿滑性能具有一定贡献^[37]。在表面粗糙度相同的条件下,白炭黑胶料的抗湿滑性能优于炭黑胶料,这种差异归因于白炭黑表面显微硬度较高,有助于刺破水膜;加入纳米金刚石颗粒会进一步提高胶料的显微硬度,从而获得抗湿滑性能好的胶料。填充白炭黑的SSBR胶料在干摩擦条件下摩擦因数较小,抗湿滑性能优良,在湿摩擦条件下摩擦因数和磨耗显著增大^[38]。

与填充炭黑的胎面胶相比,填充无定形白炭黑/硅烷偶联剂的胎面胶的滚动阻力降低20%^[7],这意味着轮胎可以节省3%~4%的燃料。稻壳灰中无定形白炭黑含量超过70%,炭黑与稻壳源白炭黑并用填充的NR胶料具有较好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力,稻壳源白炭黑的应用为开发高效节能绿色轮胎提供了新思路^[39]。

白炭黑和炭黑表面结构不同导致胶料硫化后两者与橡胶形成的结合界面不同,对微观弹性流体力学润滑产生的影响亦不同,从而致使两种胶料的抗湿滑性能不同^[40]。白炭黑表面的硅羟基赋予其可反应性,化学键的引入改善了其与橡胶的相容性,同时足以刺破水膜的硬度决定了其抗湿滑性能优势。但是白炭黑降低了胶料的耐磨性能。碳基化合物比硅化合物具有更好的耐磨性能,但炭黑会弱化胶料的抗湿滑性能,炭黑含量过大的胶料会出现相分离、断面粗糙现象,导致胶料的耐磨性能差、滚动阻力高等不良后果^[9,41]。

填充炭黑的SSBR胶料形成填充网络,Payne效应大;填充白炭黑的SSBR胶料的内部摩擦力较小,静态堆积明显;填充白炭黑和炭黑的SSBR胶料具有良好的填料分散性、高物理性能和低内耗,

较好地平衡了“魔三角”,且白炭黑/炭黑并用比为20/50的SSBR胶料综合性能较好^[42]。填充氧化石墨烯和白炭黑的SBR胶料兼具较低的滚动阻力和良好的耐磨性能^[43]。

两种补强填料之间良好的相互作用可能会产生协同效应,更好地平衡相关性能,因此双相填料理念应运而生。炭黑/白炭黑双相填料(型号分别为CSDPF4000和CSDPF2000)中,CSDPF4000与橡胶形成一种类壳状结构,在低负荷下其胎面胶的抗湿滑性能好,CSDPF4000适用于客车轮胎;CSDPF2000胎面胶在高负荷下抗湿滑性能好、滚动阻力低,CSDPF2000适用于载重轮胎胎面胶;相比于炭黑胎面胶,两者胎面胶的耐磨性能都有所下降^[44]。另外,双相填料的研究并未止步于炭黑/白炭黑体系,还开发了一系列满足市场需求的产品,如炭黑/层状硅酸盐纳米粘土双相填料能赋予SBR胶料良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力^[45]。

利用辐照胶乳技术制备的超细全硫化粉末羧基丁苯橡胶/白炭黑纳米复合粉末与生胶共混^[46],可以提高胶料的耐磨性能,降低生热,显著增大0~20℃时的 $\tan\delta$ 。填充辐射硫化弹性体-超细全硫化粉末丁腈橡胶颗粒能够增大SBR/NR并用胶在-10~20℃时的 $\tan\delta$,同时减小50~70℃时的 $\tan\delta$,即不仅可以提高SBR/NR并用胶的抗湿滑性能,还可以降低滚动阻力^[47]。这项研究旨在提高胎面胶性能的同时为废旧橡胶的环保利用提供一种新方法。

近年来,有学者提出胶料中填料的分散性不仅取决于橡胶对填料的亲和性,还取决于混炼工艺的观点^[48]。

3 硫化体系

硫化体系对胶料的耐磨性能和强度性能影响显著,对动态粘弹性能也有一定程度的影响。通常研究常规硫化体系、半有效硫化体系 and 高效硫化体系对胶料性能的影响^[49]。对于填充炭黑和硬沥青的NR胶料,与采用传统硫化体系(促进剂/硫磺用量比为0.3)的胶料相比,采用高效硫化体系(促进剂/硫磺用量比为5.8)的胶料耐磨性能较差^[50],原因在于前者的多硫化物交联程度高于后

者的单硫或二硫化物交联程度。

采用氧化镁/氧化锌/过氧化二异丙苯(并用比为4/5/1)并用硫化体系时氯丁橡胶胶料的耐磨性能最好^[51]。

填料-橡胶间良好的结合使三元乙丙橡胶(EPDM)/SBR并用胶的耐磨性能随着粘土用量的增大而提高^[52],不同硫化剂的EPDM/SBR并用胶的耐磨性能由大到小的顺序为:硫黄,硫黄/硫化剂DCP并用体系,硫化剂DCP。

F. Saeed等^[53]研究表明,采用不含硫促进剂的SBR/BR并用胶比采用硫黄硫化的SBR/BR并用胶具有较大的拉伸强度和拉断伸长率、较好的耐磨性能、较低的生热以及优异的低温抗湿滑性能。使用过氧化物硫化的NR/SBR并用胶,在不降低性能的同时可以降低加工成本和缩短加工时间^[54]。为了更好地平衡“魔三角”性能,根据胶种和混炼工艺选择合适的硫化体系,可使胶料的综合性能显著提高。轮胎胶料的混炼工艺成为近年来研究热点。

4 加工助剂

添加加工助剂的目的在于改善填料在橡胶中的分散性,减少填料-填料网络的形成,增大填料粒子与橡胶的相容性。双-[γ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(KH570)、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)是典型硅烷偶联剂,可用来提高胎面胶的耐磨性能,降低滚动阻力,改善加工性能。偶联剂和蛋白质在白炭黑补强NR胶料中表现出协同作用^[55],当NR中存在大量蛋白质时,蛋白质与白炭黑之间相互作用能够破坏填料-填料网络,使填料-橡胶网络增强。

目前,树脂类加工助剂的应用受到越来越多的关注。抗湿滑性树脂是一种具有较高玻璃化温度的树脂,主要用在以白炭黑为主要填料的胎面胶中,对胎面胶的动态粘弹性影响较大,可以显著提高胎面胶的抗湿滑性能,改善耐磨性能,且不会对滚动阻力产生不利影响^[56]。荷兰Arizona Chemical公司生产的聚萘烯树脂Sylvatraxx 4401^[57]可明显提高胎面胶的抗湿滑性能,并能降低滚动阻力和动态生热,提高耐磨性能,是一种前

景看好的高性能轮胎胎面胶用加工助剂。

乙二醇(PEG)被广泛用作分散剂,可用于防止白炭黑团聚。W. S. Kim等^[58]将PEG作为分散剂填充在SBR/层状硅酸盐(MMT)有机夹层之间,使用己二酸二癸酯(DDA)改性MMT制得的SBR/白炭黑/DDA-MMT/炭黑复合材料具有良好的抗湿滑性能和较低的滚动阻力。硬脂酸钙^[44]作为常规活性剂取代硬脂酸,可同时起到分散剂作用,提高SBR胶料的耐磨性能,改善滚动阻力和抗湿滑性能,平衡“魔三角”性能。

5 混炼工艺

干法混炼是传统混炼工艺,即按配方将胎面胶各组分在开炼机或密炼机中进行混炼,这种工艺操作简单,但很难保证填料均匀分散,填料团聚将导致胶料的强度性能和动力学性能较差。分段混炼是改善填料分散性的常用手段,但存在能耗高、产业链长、环保性差问题;将填料与胶乳充分混合并共沉淀后得到橡胶复合材料的湿法混炼工艺则能克服以上不足,具有填料分散均匀化、填料-橡胶界面作用增强、节能高效的特点,极好地符合了绿色轮胎的发展要求。

V. D. A. Veiga等^[59]研究发现,与填充普通炭黑的胶料相比,填充炭黑/白炭黑/双-[3-(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(TESPT)(并用比为35/15/3)并用体系的胶料,采用三步混炼得到的胶料滚动阻力比采用一步混炼得到的胶料降低10%,抗湿滑性能提高18.5%,在不牺牲强度性能的同时,耐磨性能有所改善。

将木粉进行酸水解制备的WNC与NR胶乳共凝聚制成NR/WNC混合物^[29],然后将混合物与SBR、BR和炭黑混合,得到WNC/炭黑/NR/SBR/BR复合材料,WNC的加入有助于提高复合材料的耐老化性能。SEM分析结果表明,添加的少量WNC具有良好的分散性,与橡胶的界面相互作用强,提高了复合材料的耐磨性能。

通过乳液混合和机械共混法制备的氧化石墨烯/白炭黑/SBR复合材料,两种填料均以纳米级分散在橡胶中,氧化石墨烯的加入改变了复合材料的交联密度,复合材料的耐磨性明显提高,与单一白炭黑填充复合材料相比,该复合材料60℃

时的 $\tan\delta$ 减小,滚动阻力降低,但0℃时的 $\tan\delta$ 也减小^[45]。

采用聚四苯乙烯磺酸钠(PSS)改性的炭黑通过湿法混炼填充在NR中,与传统干法混炼胶料相比,湿法混炼胶料的炭黑均匀分散于橡胶中,由于炭黑表面电荷作用,填料-填料间相互作用减弱,Payne效应降低。此外,通过湿法混炼制备得到的复合材料具有出色的抗湿滑性能^[60]。

传统混炼工艺经过不断优化,其混炼胶料的综合性能可以与湿法混炼胶料相当,但加工过程中粉尘飞扬以及分散不均匀、重现性差的问题仍亟待解决。

6 结语

随着汽车工业的发展,高速、安全、舒适、节能的高性能轮胎已经成为轮胎市场的主流产品。轮胎产业技术进步和发展直接影响合成橡胶发展,绿色环保、高性能、功能化将是未来合成橡胶总的发展方向。目前还没有能同时满足高耐磨性能、高抗湿滑性能以及低滚动阻力的胶料配合体系或技术,但平衡胎面胶“魔三角”性能的途径众多。通过控制好填料配比,可避免无机填料用量过大而导致胶料弹性降低。提高填料分散性和增强填料-橡胶界面结合是改善胶料耐磨性能的关键。树脂、助分散剂、低相对分子质量聚合物的加入,对提高胶料的抗湿滑性能、耐磨性能和降低滚动阻力有一定作用。建议关注以下技术发展。

(1) 橡胶改性/复配技术:橡胶合成新工艺和新方法及橡胶分子链功能化。

(2) 混炼工艺优化:由传统干法混炼逐步转向湿法混炼。

(3) 橡胶相容剂等助剂的研发。

(4) 填料改性:用硅烷偶联剂对极性填料表面进行改性,制得表面覆盖有机物的无机-有机杂化填料;对填料粒子结构进行优化设计。

参考文献:

- [1] Hein H R, Akutagawa K, Heguri H, et al. Tire Ecopia with Low Rolling Resistance for a Better Environmental Compatibility[J]. ATZ Worldwide, 2011, 113 (6): 36-41.
- [2] Yang J, Wang G L, Wan Z J, et al. Non-natural Equilibrium Contour Design for Radial Tire and Its Influence on Tire Performance[J].

International Journal of Automotive Technology, 2016, 17 (4): 639-649.

- [3] Wu Y P, Zhou Y, Li J L, et al. A Comparative Study on Wear Behavior and Mechanism of Styrene Butadiene Rubber under Dry and Wet Conditions[J]. Wear, 2016, 356-357: 1-8.
- [4] Arghir M, Leu A I V. Study of Rolling Resistance Mechanism[J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2013, 56 (3): 443-448.
- [5] 王晓,何立中.天然橡胶-1,2-聚丁二烯共混胶滚动损失与抗湿滑性的研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版),1987,8(1):5-18.
- [6] Li M, Liu X Y, Qin J Q, et al. Molecular Dynamics Simulation on Glass Transition Temperature of Isomeric Polyimide[J]. Express Polymer Letters, 2009, 3 (10): 665-675.
- [7] Fernandes M R S, Sousa A M F D, Fernandes M R S, et al. Rice Husk Ash as Filler in Tread Compounds to Improve Rolling Resistance[J]. Polimeros, 2017, 27 (1): 55-61.
- [8] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. Natural Rubber-Silica Combinations for Low Rolling Resistance Truck Tire Treads[J]. Rubber World, 2012, 247 (2): 26-31.
- [9] Hua J, Liu K, Wang Z B, et al. Effect of Vinyl and Phenyl Group Content on the Physical and Dynamic Mechanical Properties of HVBR and SSBR[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135 (12): 45975-45982.
- [10] Sae-oui Pongdhorn, Suchiva Krisda, Sirisinha Chakrit, et al. Effects of Blend Ratio and SBR Type on Properties of Carbon Black-filled and Silica-filled SBR/BR Tire Tread Compounds[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2017 (9): 1-8.
- [11] 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[J]. Polymer, 2010, 51 (9): 2084-2090.
- [12] 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-cis (4-dimethylaminophenyl) Ethylene: Synthesis and Its Application as a Rubber Matrix of Carbon Black-based Composite[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49 (14): 5171-5181.
- [13] Liu X, Zhao S L, Zhang X Y, et al. Preparation, Structure, and Properties of Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber with Functionalized End-groups and Its Silica-filled Composites[J]. Polymer, 2014, 55 (8): 1964-1976.
- [14] Bai Y, Zhao S L, Tong Y Y, et al. Study on the Structure, Morphology, and Properties of End-functionalized Star-shaped Solution-polymerized Styrene-Butadiene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (4): 2516-2524.
- [15] Wu Y X, Zhou Q, Du J, et al. Controlled/Living Cationic Polymerization of Olefins: System, Process and Application[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017 (7): 1047-1057.
- [16] Yang X J, Guo A R, Xu H C, et al. Direct Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylenes via Cationic Polymerization of Isobutylene Co-initiated with TiCl_4 in Nonpolar Hydrocarbon

- Media[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132 (29) : 42232–42244.
- [17] Zhang L B, Wu Y X, Zhou P, et al. Synthesis of Highly Reactive Polyisobutylenes with $\text{Bf}_3 \cdot \text{Cyclohexanol}$ Initiating System[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2011, 29 (3) : 360–367.
- [18] Zhu H, Chen P, Yang C F, et al. Neodymium-based Catalyst for the Coordination Polymerization of Butadiene: From Fundamental Research to Industrial Application[J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2015, 9 (5) : 453–461.
- [19] Huang M L, Lu J M, Han B Y, et al. Covalent Approach for in Situ Enhancement of Interaction between Pristine Graphene and Styrene-Butadiene-P-(2,2,2-triphenylethyl) Styrene Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134 (27) : 44923–44929.
- [20] Huang M L, Lu J M, Han B Y, et al. A Covalent Grafting Approach for Improving the Dispersion of Carbon Black in Styrene-Butadiene Rubber Composites by Copolymerizing P-(2,2'-diphenylethyl) Styrene with a Thermally Decomposed Triphenylethane Pendant [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 9459–9467.
- [21] Qiao H, Xu W J, Chao M Y, et al. Preparation and Performance of Silica/Epoxy Group-functionalized Bio-based Elastomer Nanocomposite[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 881–889.
- [22] Yang F, Liu Q, Li X Y, et al. Epoxidation of Eucommia Ulmoides Gum by Emulsion Process and the Performance of Its Vulcanizates[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74 (9) : 3657–3672.
- [23] Salgueiro W, Somoza A, Consolati G, et al. A PALS and DSC Study on SBR/NR Blends [J]. Physica Status Solidi, 2007, 4 (10) : 3771–3775.
- [24] 代云水, 张萍, 赵树高. SBR在高性能轮胎胶料中的应用[J]. 弹性体, 2007, 17 (4) : 23–26.
- [25] Hong Haile, Katrin Reincke, Amit Das, et al. Filler Wetting in Miscible ESBR/SSBR Blends and Its Effect on Mechanical Properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2016, 301 (4) : 414–422.
- [26] 王丽丽, 卢咏来, 解希铭. 密炼工艺及橡胶比对溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶/白炭黑复合材料性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40 (3) : 226–230.
- [27] Zhao X Y, Niu K J, Xu Y, et al. Morphology and Performance of NR/NBR/ENR Ternary Rubber Composites[J]. Composites, Part B: Engineering, 2016, 107: 106–112.
- [28] Shen J, Wen S P, Du Y S, et al. The Network and Properties of the NR/SBR Vulcanizate Modified by Electron Beam Irradiation[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 92 (2) : 99–104.
- [29] 古菊, 黄仕文, 宛朋, 等. 木粉纳米微晶纤维素补强NR/SBR/BR并用胶的研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45 (2) : 122–129.
- [30] Sengloyluan K, Sahakaro K, Dierkes W K, et al. Synergistic Effects in Silica-reinforced Natural Rubber Compounds Compatibilised by ENR in Combination with Different Silane Coupling Agent Types[J]. Journal of Rubber Research, 2016, 19: 170–189.
- [31] Li X W, Wang G C, Li X H. Surface Modification of Nano- SiO_2 Particles Using Polyaniline[J]. Surface and Coating Technology, 2005, 197 (1) : 56–60.
- [32] Zhong B C, Jia Z X, Hu D C, et al. Enhancing Interfacial Interaction and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Composites via Silica-supported Vulcanization Accelerator[J]. Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 96: 129–136.
- [33] Tian Q F, Mao Y M, Zhang C H, et al. Preparation of Nano-silica Loaded N-cyclohexyl-2-benzothiazole Sulphonamide and Its Application in Solution Styrene-Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Composites[J]. Nano-Micro Letters, 2018, 12 (12) : 949–954.
- [34] Zhong B C, Dong H H, Lin J, et al. Preparation of Halloysite Nanotubes-Silica Hybrid Supported Vulcanization Accelerator for Enhancing Interfacial and Mechanical Strength of Rubber Composites[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56: 9135–9142.
- [35] Zhong B C, Jia Z X, Dong H H, et al. One-step Approach to Reduce and Modify Graphene Oxide via Vulcanization Accelerator and Its Application for Elastomer Reinforcement[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 317: 51–59.
- [36] Utara S, Jantachum P, Sukkaneewat B. Effect of Surface Modification of Silicon Carbide Nanoparticles on the Properties of Nanocomposites Based on Epoxidized Natural Rubber/Natural Rubber Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134 (37) : 45289–45302.
- [37] Wang Y X, Wu Y P, Li W J, et al. Influence of Filler Type on Wet Skid Resistance of SSBR/BR Composites: Effects from Roughness and Micro-hardness of Rubber Surface[J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (6) : 2058–2065.
- [38] Wu Y P, Zhou Y, Li J L, et al. Influence of Fillers Dispersion on Friction and Wear Performance of Solution Styrene Butadiene Rubber Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (26) : 43589–43599.
- [39] 刘大晨, 梁雨, 汤琦. 炭黑/稻壳源白炭黑并用对天然橡胶增强作用的粒径效应[J]. 合成橡胶工业, 2017, 40 (5) : 372–376.
- [40] 王梦蛟, YakovKutsovsky, 王进文, 等. 填料对轮胎抗湿滑性能的影响(二): 填料-弹性体相互作用对水润滑性能的影响(上)[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40 (4) : 7–12.
- [41] Kwag G, Kim P, Han S, et al. High Performance Elastomer Composites Containing Ultra High Cis Polybutadiene with High Abrasion and Low Rolling Resistances[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105 (2) : 477–485.
- [42] Wang L, Zhao S. Study on the Structure-Mechanical Properties Relationship and Antistatic Characteristics of SSBR Composites Filled with SiO_2/CB [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118 (1) : 338–345.

- [43] 郑龙,温世鹏,王超,等. 氧化石墨烯与白炭黑并用填充丁苯橡胶纳米复合材料的性能[J]. 橡胶工业,2017,64(9):522-526.
- [44] Wang M J, Kutsovsky Y, Zhang P, et al. Using Carbon-Silica Dual Phase Filler—Improve Global Compromise between Rolling Resistance, Wear Resistance and Wet Skid Resistance for Tires[J]. Kgk-Kaut Gummi Kunst,2002,55(1):33-40.
- [45] Mohanty T R, Bhandari V, Chandra A K, et al. Role of Calcium Stearate as a Dispersion Promoter for New Generation Carbon Black-Organoclay Based Rubber Nanocomposites for Tyre Application[J]. Polymer Composites,2013,34(2):214-224.
- [46] Wang Q G, Xie J H, Qiao J L, et al. Good Dispersion of Hydrophilic Nanoscale Silica in Rubber Matrix and the Effects on Rubber Nanocomposites[J]. Science China Technological Sciences, 2012, 55(3):652-658.
- [47] Wang Q G, Liu J R, Cui Q D, et al. Effect of Elastomer Nanoparticles on Improving the Wet Skid Resistance of SBR/NR Composites[J]. Rubber Chemistry and Technology, 2015, 89(2):262-271.
- [48] Matthias Wunde, Manfred Klüppel. Impact of Mixing Procedure on Phase Morphology and Fracture Mechanical Properties of Carbon Black-filled NR/SBR Blends[J]. Continuum Mechanics and Thermodynamics,2017(29):1135-1148.
- [49] Sreelekshmi R V, Brahmakumar M, Sudha J D, et al. Studies on Natural Rubber Containing Kaolin Modified with Hexamethylenediamine Derivative of Phosphorylated Cashew Nut Shell Liquid Prepolymer[J]. Applied Clay Science,2017,141:171-179.
- [50] Herrera J S V, Restrepo S V, Vasquez D G. Mechanical and Rheometric Properties of Gilsonite/Carbon Black/Natural Rubber Compounds Cured Using Conventional and Efficient Vulcanization Systems[J]. Polymer Test,2016,56(1):1-9.
- [51] 宋帅帅,姚亮,吴友平. 纳米凹凸棒土/氯丁橡胶复合材料耐磨性的研究[J]. 特种橡胶制品,2013,34(1):9-12.
- [52] Vishvanathperumal S, Gopalakannan S. Swelling Properties, Compression Set Behavior and Abrasion Resistance of Ethylene-Propylene-Diene Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blend Nanocomposites[J]. Polymer(Korea),2017,41(3):433-442.
- [53] Saeed F, Ansarifar A, Ellis R J, et al. Two Advanced Styrene-Butadiene/Polybutadiene Rubber Blends Filled with a Silanized Silica Nanofiller for Potential Use in Passenger Car Tire Tread Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,123(3):1518-1529.
- [54] Vieira E R, Mantovani J D, Forte M M D C. Comparison Between Peroxide/Coagent Cross-linking Systems and Sulfur for Producing Tire Treads from Elastomeric Compounds[J]. Journal of Elastomers and Plastics,2013,47(4):293-305.
- [55] Dierkes W K, Sarkawi S S, Noordermeer J W M. The Challenges of Silica-Silane Reinforcement of Natural Rubber[A]. The Polymer Processing Society 28th Annual Meeting, Pattaya (Thailand):2012.
- [56] 范世玉,李益万,张屹,等. 抗湿滑性树脂用量对胎面橡胶性能的影响[J]. 广州化工,2016,44(5):119-120.
- [57] 赵菲,房师涛. Sylvatraxx 4401树脂对半钢子午线轮胎胎面胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2016,63(9):540-544.
- [58] Kim W S, Paik H J, Bae J W, et al. Effect of Polyethylene Glycol on the Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Organoclay Nanocomposites Filled with Silica and Carbon Black[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,122(3):1766-1777.
- [59] Veiga V D A, Rossignol T M, Crespo J D S, et al. Tire Tread Compounds with Reduced Rolling Resistance and Improved Wet Grip[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(39):45334-45342.
- [60] Jin S B, Mao Y P, Li Q Y, et al. Study on Properties of Natural Rubber Reinforced by Poly(Sodium-4-styrenesulfonate)-decorated Carbon Black with a Latex Compounding Technique[J]. Journal of Applied Polymer Science,2015,132(31):42346-42352.

收稿日期:2018-12-01

• 国内外动态 •

三国拟联合缩减橡胶出口量 印度尼西亚商业部表示,为缓解国际天然橡胶(NR)价格持续下滑的局面,印度尼西亚方面在曼谷举行的印马泰三国橡胶出口联盟会议上就国际橡胶供给侧过剩问题进行磋商,希望在现有基础上再合计缩减30万t的出口量。消息人士表示,印度尼西亚和马来西亚两国已经对缩减出口额方案有过交流,并基本同意执行减量计划,但泰国方面还未就是否加入该行动方案表态。

目前,供给侧过剩问题是NR出口价格低迷的关键原因。市场人士分析,如果缩减出口量能够为NR价格市场带来提振,泰国方面会积极考虑。但缩减出口量就意味着政府需要增大库存量,对于政府财政来说会是不小的压力。另外,因为NR价格低迷是长期市场行情,如果市场在出口进一步减量的情况下依旧低迷,缩减出口量的做法将难以持续。印马泰三国曾于2017年实施了一项总量35万t的NR出口缩减行动计划,当时的实施时间为3个月。

(摘自《中国化工报》,2019-03-07)