

绿色轮胎用橡胶材料的研究进展

李花婷, 蔡尚脉, 王清才, 周志峰, 陈名行
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要: 介绍绿色轮胎用橡胶材料的研究进展。天然橡胶改性、溶聚丁苯橡胶改性、乳聚丁苯橡胶改性、稀土顺丁橡胶结构调整、聚氨酯和改性卤丁基橡胶应用等对发展绿色轮胎意义重大。

关键词: 绿色轮胎; 天然橡胶; 溶聚丁苯橡胶; 乳聚丁苯橡胶; 稀土顺丁橡胶; 聚氨酯; 改性

近年来我国绿色轮胎的发展备受关注, 行业协会和政府机构从原材料、生产装备、产品标准、节能减排等多方面制定了相关政策法规, 积极推进绿色轮胎的产业化进程。围绕绿色轮胎开展的研究和创新不断涌现, 并呈现范围广、可利用程度高、转化速度快等特点。绿色轮胎的研究主要集中在新材料的研发与应用、轮胎结构设计优化和生产装备改进3个方面。本文介绍绿色轮胎中橡胶材料的研究进展, 为绿色轮胎用橡胶材料的开发提供技术参考。

1 天然橡胶 (NR)

NR的改性方法很多, 如环氧化改性、粉末改性、树脂纤维改性、氯化改性、氢(氯)化改性、环化改性、接枝改性和共混改性等, 其主要目的是提高NR的综合性能, 弥补NR的性能缺陷。对NR进行功能化改性可以拓展其在特殊领域的应用, 目前与绿色轮胎相关的研究主要集中在NR复合材料方面, 如白炭黑/NR共沉胶, 炭黑、粘土、有机粘土、蒙脱土等与NR的复合材料等。其中白炭黑/NR共沉胶更适用于目前轮胎生产, 并且已有部分产品用于轮胎生产中。

湿法混炼制备NR/白炭黑母炼胶, 提高了白炭黑在NR中分散性和均匀性, 降低了干法混炼过程中NR大分子因严重受损而引起的物理性能和耐磨性能下降, 同时解决了传统混炼方法中采用粒径小、比表面积大的硬质炭黑胶料因生热高而造成轮

胎早期冠空和肩空问题。湿法混炼制备的NR/白炭黑母炼胶具有生热低、滚动阻力小与抗湿滑性能好特点, 且胶料的拉伸强度和撕裂强度大, 可以任意比例与NR、合成橡胶(SR)及炭黑母炼胶并用, 特别适用于载重轮胎的生产, 可以满足绿色轮胎的生产需要。

2 丁苯橡胶 (SBR)

SBR研究比较活跃的品种仍然是溶聚丁苯橡胶(SSBR), 而乳聚丁苯橡胶(ESBR)的研究已相对成熟。

2.1 溶聚丁苯橡胶 (SSBR)

近几年, SSBR的研究主要集中在以下几个方面。

一是化学组成和结构调整。结合苯乙烯与乙烯基的质量分数对SSBR性能的影响较明显, 调整结合苯乙烯质量分数和乙烯基质量分数可以改变SSBR的性能。虽然结合苯乙烯质量分数大有利于改善胶料加工性能, 但也会带来生热高、滚动阻力大等不利影响, 因此目前多数SSBR的结构调整表现在乙烯基质量分数的调整方面。在相同的玻璃化温度下, 随着乙烯基质量分数增大, SSBR的抗湿滑性能明显增大, 生热、滚动阻力、耐磨性能变化不大, 因此高乙烯基SSBR更适合用于绿色轮胎胎面胶。

二是相对分子质量和相对分子质量分布的调整。

SSBR的相对分子量越大,物理性能越好,生热越低,但加工性能越差。SSBR的相对分子量分布与其加工性能密切相关,相对分子量分布宽的SSBR加工性能更好,如朗盛公司牌号为VSL5025-2和VSL5025-2HM的SSBR相对分子量分布较宽,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为47~62,而牌号为VSL2438-2HM的SSBR相对分子量分布较窄,门尼粘度[ML(1+4)100℃]为80。聚合工艺对SSBR的相对分子量分布也有很大影响。采用连续聚合工艺制备的SSBR,相对分子量分布较宽,有利于加工性能和物理性能的综合平衡;采用间歇聚合工艺制备的SSBR,相对分子量分布较窄,滞后损失较小,为了平衡加工性能,间歇聚合SSBR的平均相对分子量不宜太大。

三是偶联技术。偶联技术的主要目的是减小SSBR分子链末端数量从而降低胶料滚动阻力,同时偶联剂还能够增强SSBR与炭黑和白炭黑的结合,最终改善胶料加工性能。偶联技术主要分为锡偶联和硅偶联,锡偶联SSBR与炭黑的结合较好,硅偶联SSBR与白炭黑的结合较好,加工性能也较好。

四是官能团化学改性技术。目前偶联技术还不能明显提高SSBR的加工性能,偶联SSBR与炭黑的结合还达不到ESBR与炭黑结合的程度。为了满足绿色轮胎低滚动阻力的需要,进一步改善SSBR与白炭黑的相互作用,提高白炭黑在胶料中的分散性,还可以对SSBR进行官能团化学改性。不同企业采用的改性剂各不相同,因此改性后的SSBR加工性能与动态力学性能有差别。

部分SSBR产品牌号及技术指标见表1。

SSBR的另一种改性技术是引入第三单体的三元共聚改性,研究较多的是锂系聚合的苯乙烯-异戊二烯-丁二烯橡胶(SIBR),也称集成橡胶。国内外以线形和星形结构SIBR的开发和应用研究为主,同时也在进行无规共聚和嵌段聚合工艺的开发和产品应用研究。

2.2 乳聚丁苯橡胶(ESBR)

传统的ESBR改性研究(包括化学改性和物理改性)已经趋于成熟,化学改性包括大分子接枝、氢化、卤化、硝化、磺化、环化、臭氧化、三元共

聚改性等。化学改性可以提高ESBR的性能,但到目前为止还没有形成大规模的工业生产能力,这是由于ESBR改性产品的性价比较低。物理改性ESBR最成功的产品是充油ESBR,已经得到市场的认可和广泛应用。

随着轮胎技术的不断发展,为满足绿色轮胎对原材料越来越高的要求,应突破ESBR结构和性能的限制,进行创新改性,以适应不断发展的市场需求。近年来,针对轮胎领域的应用,科研机构对ESBR进行新的分子结构设计,开发了具有无机补强填料和硫化胶双重性能的各种结构粉末橡胶,ESBR/白炭黑共沉胶的技术开发也得到关注。纳米/超细粉末ESBR是近年来出现的众多纳米新材料之一,纳米粉末ESBR容易与橡胶结合,可以改善混炼胶挤出性能,减小口型膨胀率和热变形,提高硫化胶的强度、模量和耐温性能,并降低滚动阻力,提高抗湿滑性能,改善耐磨性能。这些性能对于轮胎的生产和应用尤其重要,因此世界各大公司纷纷开展这方面的研究。研究表明,不同结构的粉末ESBR可以明显改善胎面胶的性能。ESBR/无机填料共沉胶的研究相对较早,随着绿色轮胎中白炭黑用量增大,用白炭黑原位补强ESBR的研究又引起广泛关注。总之,改善ESBR加工性能,降低混炼能耗,提升动态力学性能,以及提高ESBR/白炭黑共沉胶的性价比,已成为目前ESBR改性研究的发展方向。

ESBR/白炭黑共沉胶的研究重点是对白炭黑进行改性,使之更容易与橡胶结合并提高其在橡胶中的分散性。目前研究较多的方法主要有2种。第1种方法是采用湿法复合技术,通过对水相中白炭黑进行表面有机化改性,解决白炭黑在湿法复合工艺中的沉降损失问题。该方法的优点是填料分散性好,能有效避免粉体填料的飞扬污染,节省能耗,降低成本,还可以增强白炭黑与ESBR之间的界面结合,制得压缩永久变形小的复合材料。第2种方法是采用溶胶-凝胶法原位生成纳米白炭黑,通过控制交联密度可以获得不同粒径白炭黑的共沉胶,此法制备的ESBR/白炭黑共沉胶的物理性能明显优于传统混炼方法制备的胶料。这可能是由于原位生

表1 部分SSBR产品牌号及技术指标

产品牌号	门尼粘度 [ML (1+4) 100 °C]	结合苯乙烯 质量分数/%	乙烯基 质量分数/%	填充油	化学改性
充油SSBR					
日本旭化成公司产品					
TUFDENE 3830	65	33	34	37.5份SRAE	
TUFDENE 3835	53	35.5		37.5份SRAE	
TUFDENE E680	84	34	58	37.5份SRAE	改性
TUFDENE E580	69	35.5		37.5份SRAE	改性
原陶氏化学公司产品					
STYRON SLR4630	55	25	63	37.5份TDAE	
STYRON SLR6430	67	40	24	37.5份TDAE	
朗盛化学公司产品					
VSL 5025-2HM	62	25	55	37.5份TDAE	
VSL 2438-2HM	80	38	24	37.5份TDAE	
VSL 5228-2	50	28	52	37.5份TDAE	
韩国锦湖石化公司产品					
SOL 6270SL	47	25	63	37.5份TDAE	
台橡股份有限公司产品					
SSBR2430	56	25.5	63	37.5份TDAE	
中国石化燕山分公司产品					
SSBR2535E	60	25	65	37.5份TDAE	
中国石油独山子分公司产品					
72612S	48	25	67	36.8份环保油	
2564S	50	25	64	37.5份环保油	
2557A	50	25	53~60	37.5份芳烃油	
2557S	50	25	53~60	37.5份环保油	
非充油SSBR					
日本旭化成公司产品					
Y031	65	24	55		
原陶氏化学公司产品					
STYRON SLR4602	65	21	63		
STYRON SLR4601	50	21	63		改性
日本瑞翁公司产品					
NS616	60	21	63		
韩国锦湖石化公司产品					
SOL 5270H	65	21	63		
台橡股份有限公司产品					
SSBR2466	75	21	68		改性
中国石化燕山分公司产品					
SSBR2506	65	26	56		

注：SRAE为残余芳烃油，TDAE为环保芳烃油。

成的白炭黑粒径较小、分散更均匀,而且白炭黑与橡胶之间界面作用力较强,因此胶料滞后损失小,生热也较低。第2种方法制备的ESBR/白炭黑共沉胶除定伸应力和导电性能无显著变化外,其他物理性能均有所提高,这为制造高性能绿色轮胎提供了可能。但湿法复合工艺制备ESBR/白炭黑共沉胶的生产成本更低,更有利于市场应用推广。

3 顺丁橡胶(BR)

BR的研究目前仍集中在稀土BR分子结构设计、相对分子质量和相对分子质量分布的调整、结构和性能研究,以及其在轮胎中的应用上。稀土BR的分子结构调整与合成工艺密切相关,而分子结构又直接影响其在轮胎中的应用性能。高顺式丁二烯质量分数、超高相对分子质量的稀土BR有利于加快拉伸结晶,在物理性能、弹性及高应变下的生热等方面具有明显优势。提高稀土BR的性价比,降低生产成本,对稀土BR在轮胎中的应用进行定位,是稀土BR走向市场的重要前提。

4 其它弹性体

聚氨酯(PU)在胎面胶中应用的研究较早,由于其具有优异的耐磨性能、耐油性能和抗撕裂性能,在较宽的硬度范围内具有较高的弹性和强度,可以用于制备承载能力大、耐磨性能和抗切割性能要求较高的载重轮胎胎面胶,还可以延长轮胎使用寿命,是制备绿色轮胎可选的原材料之一。但是由于PU的软段松弛时间长,滞后严重,动态生热大,内生热大,耐高温性能差,因此PU难以用于制备高速轮胎。降低PU生热、解决轮胎使用过程中生热大的问题,是近年来PU轮胎的研究热点。很多学者从分子结构、原材料配比等方向对PU内生热、物理性能和动态力学性能等进行研究,从低生热、高导热等途径出发设计PU胎面胶配方,虽然为PU的应用提供了一定的研究基础,但PU在轮胎中的实际应用还有待时日。

近年来改性卤化丁基橡胶(XIIR)的研究较为活跃。XIIR具有耐热、耐臭氧、耐腐蚀、耐屈挠、高气密性和易与其他橡胶并用形成共交联结构等特

性,还可以在特定条件下与多种合成树脂发生接枝反应(大多数橡胶不反应),使其易分散在树脂中,达到改性的目的。动态硫化XIIR/聚酰胺(PA)热塑性弹性体是采用高气密性XIIR和PA分别作分散相和基体,配合适当的交联剂、软化剂和防老剂等制得。目前世界上开展此项研究的主要有埃克森公司、固特异公司、普利司通公司、横滨橡胶公司等大型企业和美国阿克隆大学。其中,埃克森公司在这方面的研究较多且比较深入,横滨橡胶公司则在应用方面研究处于领先地位。从2008年起这2家企业联合向世界轮胎企业推广该应用技术。XIIR/PA热塑弹性体的突出特点是高气密性、良好的耐疲劳性能和耐低温屈挠性能,因此特别适合用于制备轮胎气密层。XIIR/PA热塑弹性体的气密性是XIIR气密性的8倍以上,因此其气密层厚度仅为XIIR气密层厚度的20%。XIIR/PA热塑弹性体替代XIIR用作气密层主体材料的轮胎具有质量小、气压保持率高、燃油消耗量低、二氧化碳排放量小、使用寿命长、生产成本低等优点。

用于高级轮胎气密层的Exxcore™动态硫化合金近年来也成为研究热点,该材料采用溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚弹性体(BIMSM)与PA在反应性挤出机上加工制备而成,用作轮胎气密层主体材料具有以下优点:高速度级别的轮胎高速耐久性能提高80%,气密层厚度最多可减小80%,轮胎总质量减小5%~6%。

我国是世界第一大汽车轮胎生产国,目前大部分气密层主体材料都采用XIIR,虽然XIIR的气密性远远超过其他通用橡胶,但与XIIR/PA热塑性弹性体相比却逊色得多。目前,横滨橡胶公司、固特异公司、固铂轮胎公司和中国正新轮胎公司(马吉斯轮胎)都已经用XIIR/PA热塑性弹性体替代XIIR作为轮胎气密层的主体材料。热塑性弹性体将成为未来轮胎气密层主体材料的发展方向。

预硫化交联橡胶也是近年来绿色轮胎用原材料的研究热点。预硫化交联技术的研究包括热硫化预交联技术和辐射硫化预交联技术,两者采用的预硫化方式不同,作用机理不同,在改善胶料的性能方面有相同之处,但也有所差别。预硫化技术可以增

加胶料的尺寸稳定性,提高半成品胶料的挺性,改善加工工艺,还可以提高胶料的耐磨性能和抗湿滑性能,降低滚动阻力,这些都是绿色轮胎非常重要的性能。此外,生物基弹性体、杜仲橡胶及其改性材料和与其他材料的并用等,也为绿色轮胎的发展提供了新材料,但这些新材料只有获得有突破性进展才能实现工业化应用。

5 结语

目前我国轮胎行业已就推动绿色轮胎产业化发

展达成共识,业界呼吁力争到2015年达到2个50%的目标:50%以上的子午线轮胎生产企业中,50%以上的轮胎达到绿色轮胎标准;2020年达到2个100%的目标:100%的子午线轮胎生产企业,100%的轮胎达到绿色轮胎标准。这意味着我国已将发展绿色轮胎提上了日程。绿色轮胎产业化不是单靠轮胎行业来完成的,上游行业提供符合要求的高性能原材料,特别是作为主体材料的橡胶新材料,对推动绿色轮胎发展意义重大,橡胶新材料的开发任重而道远。

Research Progress in Rubber Materials for Green Tire

Li Huating, Cai Shangmai, Wang Qingcai, Zhou Zhifeng, Chen Mingxing

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

Abstract: The research progress in the rubber materials for green tire is presented in this paper. Technologies such as modification of NR, modification of SSBR and ESBR, development of rare earth catalyzed BR, application of PU and XIIR, play a significant role in the development of green tire.

Keywords: green tire; NR; SSBR; ESBR; rare earth catalyzed BR; PU; modification



信息·资讯

墨西哥东海橡胶公司生产汽车橡胶减震件

日本东海橡胶工业公司与德国昂菲斯集团 (Anvis Group) 组建了生产汽车减震橡胶件的合资公司,该合资公司命名为墨西哥东海橡胶公司,位于墨西哥的克雷塔罗。

东海公司投资5亿日元(折合约440万欧元)在该合资公司的生产设施上。东海公司拥

有这家新公司51%的股份,德国昂菲斯集团拥有余下的49%股份。

这家合资企业将为当地以及其他北美和南国家服务,因为东海公司产品在这些国家的市场份额正在不断增长。

谢立