绿色轮胎与橡胶新材料

李花婷*, 赵天琪, 陈名行

北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143

* 联系人, E-mail: florylht@126.com

自20世纪90年代初米其林公司提出“绿色轮胎”这一概念以来,绿色轮胎的发展备受关注.绿色轮胎早期只是轮胎市场销售用语,这种轮胎与普通轮胎相比,具有非常低的滚动阻力.低滚动阻力轮胎会减少车辆燃料消耗,从而降低汽车排出尾气对大气的污染,因此绿色轮胎以“最佳环境保护”为产品目标^[1-3].随着节能环保、减少碳排放世界性话题讨论越来越热烈,绿色轮胎概念的阈值得到进一步扩展.绿色轮胎不仅仅指低滚动阻力节省燃油的轮胎,从对原材料的环保要求到生产工艺过程的环保节能,再到产品使用及循环利用的整个生命周期全过程,只有符合使用绿色环保型原材料、采用绿色生产工艺和绿色制造并生产出长寿命、安全、节油及低排放产品的轮胎才是现在的绿色轮胎.我国相关行业协会和政府机构也从原材料、工艺装备、产品标准、节能减排等多方面制定了相应的政策法规,积极地推进绿色轮胎产业化及发展的进程.本文从绿色轮胎技术发展、新型原材料的开发和应用以及国内外政策法规等方面进行分析探讨,为绿色轮胎新材料领域的研究提供技术参考.

1 绿色轮胎技术

绿色轮胎技术是各种创新技术的综合.据研究分析,轮胎在使用过程中的能耗约占汽车总能耗的20%,绿色轮胎降低滚动阻力22%~24%,可为轿车轮胎用户节省燃油3%~5%,为载重轮胎用户节省燃油6%~8%^[3].因此,节能降耗的低滚动阻力轮胎生产技术的开发仍是最受关注的研究领域之一.初期的绿色轮胎技术主要是指采用白炭黑替代炭黑作为补强填充剂进行配方设计,能够大幅度降低轮胎滚动阻力的方法.随着轮胎技术的不断发展,低滚动阻力轮胎性能不断提高,创新方式出现多元化渠道.

1.1 绿色轮胎设计

绿色轮胎设计,现阶段主要集中在两个方面.

(1) 减少轮胎各部件材料内耗(即滞后损失)的配方设计.采用新型橡胶原材料,对轮胎各部件的配方进行优化和改进,减少胶料的滞后损失,降低生热,以达到降低

轮胎滚动阻力的目的.米其林公司首次将二氧化硅(白炭黑)和硅烷偶联剂用到轮胎胎面胶配方中,轮胎的滚动阻力明显降低,汽车能耗大幅度下降^[4],采用该技术进行的配方设计已经得到国内外轮胎企业的一致认同.

随着白炭黑生产技术的发展及硅烷偶联剂新品种的开发,使用易分散或高分散白炭黑及不同种类的硅烷偶联剂,及配方优化,使该技术得到进一步发展.不同牌号的白炭黑/炭黑并用,配合不同用量操作油,对胶料的滚动阻力和抗湿滑性具有较大影响.白炭黑比例增加,滚动阻力降低,抗湿滑性得到改善,同时胶料的耐磨性会下降.综合平衡后,在轮胎胎面胶配方中使用大量白炭黑,用以降低轮胎的滚动阻力,这已经得到轮胎企业的广泛实施.采用防滑性好、滚动阻力低的溶聚丁苯橡胶(SSBR)为主胶种,配合以白炭黑为主的填料体系,与同规格的通用子午线轮胎相比,可降低滚动阻力20%以上,节油约3%~8%,同时保持较好的耐磨耗、干湿路面抓着力等性能^[5].采用不同牌号SSBR或乳聚丁苯橡胶(ESBR)与顺丁橡胶(BR)的不同并用比,得到的胶料滚动阻力和抗湿滑性有较大差别,随着BR比例的增加,滚动阻力降低的同时抗湿滑性也会下降,因此聚合物及其并用比的选择非常重要.除橡胶和补强填料等主要原材料对胶料的动态黏弹性影响较大外,硫化体系、树脂和偶联剂等的配比对降低滚动阻力也会产生一定的影响^[6].

(2) 优化轮胎各部件尺寸的结构设计.以整个轮胎的轻量化设计为主,优化轮胎的外型轮廓和胎面花纹.在确保轮胎各项使用性能的前提下,使用轻质骨架材料,控制轮胎各部件的质量和厚度,降低各部件胶料的密度.如,用100%芳纶取代聚酯,帘布减重可达到50%;用尼龙/芳纶复合帘线,可实现减重25%^[7-9];用高强度或超高强度钢帘线等减轻轮胎质量.减轻轮胎质量,可以达到明显降低轮胎滚动阻力的目的^[10].即使保持轮胎原有轮廓、花纹及骨架材料不变,利用小轮廓设计、减少花纹深度和行驶面宽度等措施减少轮胎质量的轻量化设计,也可降低轮胎滚动阻力10%以上^[11].胎体轮廓线和胎面花纹经计算机的优化设计,又能进一步降低滚动阻力.表S1列出了部分世界知名轮胎公司在绿色轮胎方面比较成熟的技术及近期发展.

1.2 绿色轮胎工艺

绿色轮胎技术的发展不仅是原材料配方和结构设计的发展,低能耗、低排放、低投入和高效益的新工艺也是绿色轮胎的发展方向.新配方和新结构设计需要通过工艺的改进才能实现.配方中大量白炭黑的使用,给传统密炼设备和工艺带来了巨大挑战,新型高门尼橡胶材料(如:SSBR等)也对传统加工工艺提出了新的考验.

轮胎工业的碳排放量主要发生于生产制造过程,为了实现生产过程的绿色环保,轮胎企业逐步采取的新工艺有:

(1) 低温连续一次法混炼工艺. 低温连续一次法混炼工艺为新材料(如白炭黑)的应用和配方设计提供了可操作性,不仅能够提高混炼胶的质量,保证胶料性能,而且产能比传统工艺提高20%,提高了生产效率,同时降低了能源消耗,比传统炼胶工艺节能15%以上.

(2) 预硫化交联技术. 预硫化交联技术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,在改善胶料的性能特点方面有相同之处也有所差别.预硫化技术可以增加胶料的尺寸稳定性,提高半成品的挺性,改善加工工艺,为优化轮胎结构设计、减轻胶料重量、完成施工质量提供了有效保障.同时,预硫化交联技术对胶料的物理机械性能产生一定影响,胶料的耐磨性、滚动阻力和抗湿滑性得到相应改进.

(3) 全自动成型工艺. 全自动成型工艺在国际一流企业已广泛应用,可使操作人员减少30%~50%,生产效率提高80%,成本降低20%,节能40%.

(4) 充氮硫化工艺. 在硫化过程加入氮气,不仅可以提高产品质量和生产效率,还能够降低蒸汽消耗和增加经济效益,使能耗降低30%以上,生产成本降低15%~20%.

(5) 橡胶湿法混炼新技术. 采用橡胶湿法混炼技术,不仅能开发出质量均匀的橡胶/填料湿法混炼胶产品,而且较传统干法混炼工艺节能20%以上.除此之外,与传统干法炭黑混炼工艺相比,制造的轮胎滚动阻力可降低20%以上,节油5%以上.

通过单方面的技术改进来提升绿色轮胎的综合性能是远远不够的.近几年来,轮胎结构设计工程师和配方设计工程师共同配合,综合考虑轮胎外轮廓形状和各部件橡胶材料性能要求的配置,特别是考虑由复合材料构成的带束层、胎体帘布层等的影响,通过有限元法模拟技术,在大变形领域引入非线性结构方程式,为绿色轮胎技术提供新的设计方法.同时,与工艺和设备工程师紧密合作,共同探讨生产过程中容易出现的问题,不断改进工装设备,发掘提高生产效率的新技术、新工艺与新方法,形成了新的集成节能、智能制造及连续自动化生产等技术.

2 橡胶原材料

高分子材料的分子结构设计和高性能化,为绿色轮胎

性能提供了优化空间,新型补强填料及绿色橡胶助剂的使用,加快了橡胶配方优化的进程,原材料和配方方面的研究热点凸显了新型原材料在绿色轮胎中的应用方向.

2.1 天然橡胶(NR)

NR 具有优异的物理机械性能,滚动阻力较低,综合性能好,符合绿色轮胎对原材料的要求.目前与绿色轮胎相关的研究主要集中于 NR 复合物,特别是湿法混炼 NR 母炼胶,如白炭黑与天然胶乳的共沉胶,炭黑、黏土、蒙脱土及其他有机材料与天然橡胶的复合材料等^[12].其中,白炭黑与天然胶乳共沉胶的开发研究与绿色轮胎生产应用更贴近,并且有部分产品已用于轮胎生产^[13].

干法混炼过程中 NR 大分子链因严重受损而引起磨耗性能下降,同时传统方法中粒径小、比表面积大的硬质炭黑胶料,因高生热而造成了轮胎早期冠空和肩空现象^[14,15].采用白炭黑湿法混炼制备 NR 母炼胶,有效地弥补了上述这些不足,提高了白炭黑在天然橡胶中的分散性和均匀性,具有生热低、滚动阻力小及抗湿滑性能佳的特点,同时胶料的抗张强度和抗撕强度高,可按任意比例与天然胶、合成橡胶及炭黑母炼胶并用,使用方便,特别适用于载重轮胎的生产.

2.2 丁苯橡胶(SBR)

SBR 研究仍以 SSBR 为主.近几年,SSBR 的研究仍然集中在改性技术方面,无论是合成工艺,还是加工应用技术,从基础分子设计到实际工业应用,覆盖面较广.SSBR 的牌号众多,不同苯乙烯含量及乙烯基含量对 SSBR 性能的影响较为明显;不同牌号的 SSBR,在不同规格轮胎中的配方也有所区别,其用途也不尽相同.随着对 SSBR 的深入研究,通过不同方法提高 SSBR 的动态力学和加工工艺性能,在轮胎生产企业逐步得到实施.高门尼超高分子量的 SSBR,物理机械和动态力学性能均得到提升,但不利于加工,偶联和官能化改性可以进一步解决其与白炭黑结合的加工工艺性能.

SSBR 的官能团化学改性技术是 SSBR 研究的重要方面^[16,17].无论是链中改性还是链端改性,都使 SSBR 与白炭黑配合后,胶料具有更低的滚动阻力和更好的抗湿滑性,同时加工工艺性能得到进一步改善.多数企业采用极性化合物进行改性,但不同企业采用的改性剂不尽相同,因此改性后的 SSBR 加工性能和动态力学性能有所差别,轮胎胎面胶的配方需要进一步调整.

传统方式的 ESBR 研究已趋于成熟,无论在合成领域还是应用领域,都不如 SSBR 研究活跃.原创性的轮胎应用技术创新虽然较少,但对 ESBR 进行新的分子结构改性设计的研究仍有不少报道^[18~21].纳米或超细粉末橡胶是近年来出现的众多纳米新材料之一,为绿色轮胎生产提供了

新途径。经过辐射交联的各种结构超细粉末橡胶,具有硫化橡胶和无机补强填料的双重性能;用纳米粉末聚合物改性的 SBR,容易与橡胶配合,可改善混炼胶挤出加工性能,降低出口膨胀和热变形,使硫化胶具有较高的强度、模量及耐温性,同时能够降低硫化胶的滚动阻力,提高抗湿滑性及改善耐磨性等。用辐射交联后的超细粉末丁腈橡胶改性 ESBR,能同时提高白炭黑胶料的抗湿滑性和干路面牵引性,并能保持较低的滚动阻力。纳米无机补强材料及白炭黑与 ESBR 共沉胶技术开发等也受到关注。随着绿色轮胎白炭黑用量的增加,用白炭黑原位补强 SBR 的开发和应用也有报道。然而,生产过程中的凝聚干燥等后处理工艺过程,以及改善复合胶料在加工应用过程中的工艺性能、降低能耗、提升动态力学性能,同时提高 ESBR 白炭黑复合胶的性价比,仍是该领域有待解决的一些关键问题。

2.3 聚丁二烯橡胶(BR)

国内镍系顺丁橡胶 BR9000 的开发和应用早已趋于完善,除充油牌号产品的开发外,其他改进技术未见报道。目前 BR 研究集中在高顺式稀土顺丁橡胶及高乙烯基 BR (HVBR)。

稀土顺丁橡胶分子结构组成、分子量和分子量分布的调整、结构和性能研究以及在绿色轮胎中的应用仍是主要研究领域;同时,基础研究的内容更加深入,如拉伸结晶现象、结晶成核和结晶速率的影响因素分析。高顺式含量、窄分子量分布、超高分子量的稀土顺丁橡胶有利于加快拉伸结晶,从而在物理机械性能、弹性及高应变下的生热等方面具有明显优势。另外,还要考虑物理机械性能和动态力学性能的平衡,以及与其他胶种并用时的协同作用。提高稀土顺丁橡胶的性价比、降低生产成本,为其在绿色轮胎中的应用进行适当定位,也是稀土顺丁橡胶走向绿色轮胎市场的重要步骤之一。

HVBR 具有较高的玻璃化转变温度,抗湿滑性优异,生热低,耐屈挠性高,同时也具有抗撕裂性能差的缺点,即优缺点都比较明显^[22,23]。要充分利用 HVBR 的优势,需要进行创新性的配方设计,使之具有较高的性价比,满足绿色轮胎的需求。

2.4 热塑性弹性体

目前汽车轮胎用热塑性弹性体仍然较少,特殊用途的轮胎采用热塑性弹性体,主要为聚氨酯材料。聚氨酯橡胶用于胎面胶的研究较早,由于其具有优异的耐磨性、耐油性、耐撕裂,在较宽的硬度范围内具有较高的弹性、强度等,可用于承载能力大、耐磨、耐切割性能要求高的载重轮胎胎面;但由于聚氨酯弹性体的软段相松弛时间大,滞后现象严重,从而动态内生热严重,内生热和耐高温性能差是聚氨酯不能用于高速轮胎的主要制约因素。

实心轮胎运动速度不高,使用条件特殊,其要求的耐磨性、耐切割性及相对长的使用寿命,可以用聚氨酯材料逐渐替代通用橡胶。近年来,从低生热、高导热等途径出发进行胎面胶的配方设计,为聚氨酯的应用提供了一定的研究基础。目前已经有全聚氨酯轮胎和半聚氨酯轮胎的生产,但仍然主要局限于特种用途轮胎和翻新载重轮胎的胎面胶,聚氨酯材料在原配汽车轮胎中的大规模应用还有待时日。

卤化丁基橡胶(XIIR)改性热塑性弹性体,具有耐热、耐臭氧、耐腐蚀、耐屈挠、高阻隔、容易与其他橡胶并用形成共交联结构等特性,同时拥有大多数橡胶没有的特点,即在一定条件下能与多种合成树脂发生接枝反应,较易分散在树脂中,达到橡塑接枝共混的目的。动态硫化 XIIR/尼龙(PA)热塑性弹性体(TPV),采用高阻隔性 XIIR 和 PA 树脂分别作为分散相和基体相,配合适当的交联剂、软化剂、防老剂等助剂制成^[24]。TPV 具有高阻隔性、良好的疲劳和低温屈挠性能,特别适用于无内胎轮胎气密层及要求高气体阻隔性的橡胶制品。TPV 阻隔性是丁基橡胶类阻隔性的 8 倍以上,因此 TPV 气密层只需要丁基类橡胶气密层厚度的 20%就可以拥有更好的气压保持率。TPV 代替丁基类橡胶用作轮胎气密层时,具有减轻轮胎重量、提高轮胎气压保持率、降低汽车燃油消耗和减少二氧化碳排放、提高轮胎使用寿命、降低轮胎生产成本等优点,是绿色轮胎轻量化设计的重要原料之一。

用溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚弹性体(BIMS)与 PA 制成的动态硫化合金(DVA)热塑性弹性体也可用于高级轮胎气密层^[25]。DVA 具有与 TPV 相似的性能特点。目前世界上开展此项研究的主要有埃克森、固特异、普利司通、横滨等多家大公司和阿科隆大学。其中,埃克森在 Exxpro 特种弹性体产品开发方面的研究较多,横滨则在轮胎的应用研究方面处于领先地位。

2.5 其他材料

为满足绿色轮胎应用的其他橡胶原材料也很多,从生物基的基础橡胶、新型补强材料及绿色橡胶化学品到多功能的橡胶复合材料等;从具有长远规划的基础研究到工业化研究,如杜仲橡胶、蒲公英橡胶、短切纤维/橡胶复合材料、无机和高分子纳米/橡胶复合材料、石墨烯/天然橡胶复合材料等,都是轮胎绿色化、智能化发展的必要支持。

3 国内外政策法规

为实施绿色轮胎战略,减少碳排放和环境污染,一些国家相继出台了各种政策法规来促进绿色轮胎的发展,其中以轮胎标签法规和《关于化学品注册、评估、许可与限制制度》(REACH 法规)为主要代表。我国在绿色轮胎方面也相继出台了各种国家标准和规范,如 GB/T 29042 汽车

轮胎滚动阻力限值, GB/T 29449 轮胎单位产品能源消耗限额, 轮胎行业准入条件及绿色轮胎自律规范等。相应政策法规的出台为橡胶原材料在新产品开发和新工艺技术开发等方面提供了参考。

3.1 轮胎标签法规

欧盟是最早制定和实施轮胎标签法的国家和地区, 起到了领头羊的作用。2009 年欧盟新颁布了 2 项涉及轮胎的法规: EC661/2009《欧盟汽车一般安全的型式认证要求》和 EC1222/2009《有关燃油效率及其他基本参数的轮胎标签》, 主要对轮胎的滚动阻力、湿路面抓着力及道路通过噪声提出了要求。自此拉开了全球制定轮胎标签法规的序幕, 表 S2 列出了主要国家和地区的相关要求和进展情况。

欧盟各国轮胎标签主要包含了滚动阻力、湿路面抓着力和噪音 3 方面, 便于用户一目了然地了解轮胎性能。滚动阻力分为 A, B, C, E, F, G 级。对于 C1 类轮胎, 欧盟标签法执行到第 1 阶段(2012.11~2014.11)时, G 级(滚动阻力系数 >12.0)轮胎已被淘汰; 欧盟标签法执行到第 2 阶段(2016.11~2018.11)时, E 级($0.0091<$ 滚动阻力系数 <0.0105)以下轮胎将逐步淘汰。

目前, 我国轮胎标签法规尚未实施, 但已提上日程。相关国家标准已有部分出台, 或正在加紧制定中, 2016 年将推行非强制性的轮胎标签制度, 2018 年以后也将参照欧盟标准分阶段实施。我国轮胎标签制度实施步骤预测如表 1 所示。

我国轮胎每年产量的 40%以上用于出口, 欧盟是继美国后我国轮胎企业第二大海外出口市场, 国内轮胎企业对欧盟法规非常关注, 紧跟国际市场, 不断提升产品质量以满足欧洲市场需要, 从过去的多数滚动阻力为 G, F 级的轮胎, 逐步提升到 E, C 级, 目前国内已有极少部分企业的轮胎滚动阻力和湿滑性可以达到双 B 级水平。

3.2 环保法规

2006 年 12 月 18 日, 欧盟正式通过 REACH 法规。该法规对所有的化学品建立统一管理模式, 对化学品进行分类和危险性分析, 其中包括化学品的理化性质、对人类健

康和环境的危害、风险评估和控制措施等。虽然轮胎不属于 REACH 法规规定的产品, 但其中所含有的各类化学物质大部分需要注册, 对绿色轮胎所用原材料和配方设计有较大影响。国内已逐步淘汰了能产生亚硝胺类的橡胶原材料, 使用环保型橡胶添加剂和化学品。油品方面, 虽然国内大部分企业仍使用含有多环芳烃的填充油和操作油, 但对于出口欧盟的轮胎已经拒绝使用, 国内知名企业也逐步采用环保油品, 以保证绿色轮胎的生产。

欧盟 REACH 法规涉及的橡胶轮胎内容也在不断更新, 执行也不断强化。2015 年, 欧盟有 4 个 REACH 法规修订案生效, 涉及 10 多种消费产品。以多环芳烃(PAHs)为例, 欧盟原先仅对橡胶轮胎中的 PAHs 有限制要求, 但 2015 年 12 月生效的法规修订案(EUNo 1272/2013)对包含橡胶或塑料部件的多种消费品中的 PAHs 含量进行限制。欧盟非食用消费品快速通报系统(RAPEX)的公开数据显示, 2014 年中国出口欧盟的消费品因不符合 REACH 法规被通报高达 301 起, 比上年增长 91.7%, 因此必须引起高度重视。

3.3 轮胎行业准入条件

为了调整产业结构, 推动产品升级换代, 促进绿色可持续发展, 降低能耗, 减少污染排放, 国内对轮胎行业的准入条件进行了限制。除了对新建和扩建轮胎项目的一次形成生产能力有最低限制要求外, 轮胎生产企业的能耗应满足《轮胎单位产品能源消耗限额》(GB/T 29449-2012), 新建企业应达到准入值要求, 现有企业应达到能耗限定值要求、并通过节能技术改造等途径力争在 2017 年底前达到准入值。轮胎企业的污染物排放应执行《橡胶制品工业污染物排放标准》(GB/T27632-2011), 以及国家和地方的其他相关标准。

3.4 绿色轮胎技术规范

结合我国节能减排的要求, 中国橡胶工业协会轮胎分会和各大轮胎企业达成共识, 启动了绿色轮胎产业化战略, 制定符合我国国情的绿色轮胎产业化法规。《绿色轮胎技术规范》(以下简称《规范》)已于 2014 年 3 月 1 日开始试行。《规范》对绿色轮胎进行了统一定义: 绿色轮胎

表 1 我国轮胎标签法规预计进度表^{a)}

Table 1 Forecast table of China tire labeling regulations

	2016 年	2017 年	2018 年	2019 年	2020 年
C1 轮胎	自愿标签	强制标签	限值要求	限值要求	限值要求
C2 轮胎	自愿标签	强制标签	强制标签	限值要求	限值要求
C3 轮胎	自愿标签	强制标签	强制标签	限值要求	限值要求

a) C1, 轿车; C2, 轻型载重(轻卡); C3, 载重。限值要求: 当年生产的轮胎在滚动阻力、抗湿滑性和噪音方面需要达到强制性的最低限值要求

是指节能、环保、安全的子午线轮胎产品,具有低滚动阻力、低燃油消耗、出色的操控稳定性、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。《规范》还规定了绿色轮胎的滚动阻力准入限值、湿路面抓着性准入限值和滚动噪声准入限值等产品性能。《规范》的制定为即将进行的中国轮胎分级及标签法制定奠定了技术基础。

3.5 绿色轮胎原材料推荐指南

2015年,中国橡胶工业协会发布了《绿色轮胎原材料推荐指南》(以下简称《指南》),可用于指导绿色轮胎生产用原材料的选用。《指南》给出了4大类33个品种环保原材料的技术指标及应用说明,为促进绿色轮胎产业化及原材料的环保化和生产绿色化提供了参考,可进一步加快从原材料到轮胎产品的升级换代。

4 展望

围绕“绿色轮胎”为主题开展的持续性创新仍在不断涌现,用高新技术改造传统橡胶工业,提质增效,重点放在提高质量、自动化水平、信息化水平、生产效率、环境保护和经济效益方面是我国橡胶行业“十三五”的发展目标。以传统充气轮胎为主流产品的橡胶原材料技术研究逐渐趋于成熟,但仍有较大发展空间,如新结构高分子材料以及热塑性弹性体的开发和应用,新的纳米材料的开发和应用等。具有突破性创新的非充气结构未来概念轮胎为新材料的开发提供了更大的发展空间,3D打印技术也为未来的非充气轮胎成型提供了更多的选择。具有高强度和缓冲性的高分子材料的研究将是未来非充气轮胎材料研发方面的热点之一。新型材料的发展也为轮胎结构创新设计提供了落地实施的可行性,也是未来绿色轮胎关注的热点。

推荐阅读文献

- McNeish A A, Byers J T. Low rolling resistance tread compounds-some compounding solutions. Rubber Division 151th Meeting. Anaheim: ACS, 1997
- Wolff S. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers. Rubber Chem Technol, 1996, 69: 325-346
- Padula, Steve M. Tire fuel economy labeling—An update. The Tire Industry Conference. Hilton Head Island: Clemson University. 1995
- Yao L. Application of silica in tire and prospects (in Chinese). Adv Rubber Technol, 2003, 30: 7-10 [姚琳. 白炭黑在轮胎中的应用及前景. 现代橡胶技术, 2003, 30: 7-10]
- Wang Z, Zhao S H, Zhang J M. Advances in researches of soluble poly styrene butadiene rubber (in Chinese). Chin Rubber Ind, 1999, 46: 425-430 [王真, 赵素合, 张建明. 溶聚丁苯橡胶研究进展. 橡胶工业, 1999, 46: 425-430]
- Sujith S N, Arup K C, Mohamed P K. Improve the tread design and use new materials to reduce rolling resistance. Tire Technol Int, 2008, 16-24
- Ma J L, Pan X Y, Li Z D, et al. The application of aramid cord in radial tire (in Chinese). Chin Rubber Plastics Technol Equipment, 2002, 28: 23-25 [马金林, 潘咸阳, 李忠东, 等. 芳纶帘线在子午线轮胎中的应用. 橡塑技术与装备, 2002, 28: 23-25]
- Wu S Z, Zhuang J, Wang R. The application of high strength steel cord in the belt of semisteel meridian tire (in Chinese). Tire Ind, 2007, 27: 555-557 [武淑珍, 庄健, 王冉. 高强度钢丝帘线在半钢子午线轮胎带束层中的应用. 轮胎工业, 2007, 27: 555-557]
- Keith R. Let the tire lose weight. Tire Technol Int, 2008, 84-85
- Wei J X, Li N. Application of complex aramid cord and aramid pulp in radial tire (in Chinese). Tire Ind, 2009, 29: 97-100 [魏静勋, 黎宁. 芳纶复合帘线及芳纶浆粕在子午线轮胎中的应用. 轮胎工业, 2009, 29: 97-100]
- Cai X Z. Influence of lightweight design on the tire rolling resistance (in Chinese). Tire Ind, 2013, 33: 82-85 [蔡习周. 轮胎轻量化设计对轮胎滚动阻力的影响. 轮胎工业, 2013, 33: 82-85]
- Peng Z. Recent developments of natural rubber materials (in Chinese). Haikou: Hainan Press, 2006. 3-25 [彭政. 天然橡胶材料研究进展. 海口: 海南出版社, 2006. 3-25]
- Xu C H. Technology development progress on integral rubber by wet mixing method (in Chinese). In: Transactions of Technical Forum on Rubber New technology & New Materials by Wet Mixing Method. Yunnan, 2014. 1-7 [许春华. 湿法混炼共沉橡胶新材料技术开发进展. 见: 橡胶湿法混炼新工艺新材料技术论坛论文集. 云南, 2014. 1-7]
- Lou Q M. Using liquid-mixed silicadevelop the low rolling resistance tire (in Chinese). Transactions of Technical Forum on Rubber New technology & New Materials by Wet Mixing Method. Yunnan, 2014. 51 [楼齐森. 液相法混炼白炭黑开发低滚阻全钢胎. 橡胶湿法混炼新工艺新材料技术论坛论文集. 云南, 2014. 51]
- Lu M, Ding A W, Wang Y W, et al. Study on application properties of wet silica/NR mastserbatch in belt of tire (in Chinese). International Rubber Conference 2014, Beijing [陆铭, 丁爱武, 王永伟, 等. 湿法白炭黑/NR 母胶在轮胎带束层中应用性能研究. 2014 国际橡胶会议, 北京]
- Cai S M, Chen M X. The study on application of end-functionalized solution polymerized styrene-butadiene rubber in tread compound of high performance passenger car tire (in Chinese). International Rubber Conference 2014, Beijing [蔡尚脉, 陈名行. 端基改性 SSBR 用

- 于高性能轿车胎面胶的研究. 2014 国际橡胶会议, 北京]
- 17 Norbert S. Functionalized solution polymerized styrene-butadiene rubber: Achieve comprehensive performance. *Tire Technol Int*, 2008, 70–71
 - 18 Li H T, Wang Q C, Zhou Z F, et al. Study on application performances of styrene-butadiene rubber modified with ultrafine powdered nitrile-butadiene rubber (in Chinese). *International Rubber Conference 2014, Beijing* [李花婷, 王清才, 周志峰, 等. 超细粉末丁腈橡胶改性丁苯橡胶应用性能研究. 2014 国际橡胶会议, 北京]
 - 19 Wang Q C, Zhou Z F, Li H T, et al. Effects of different types of ultrafine powdered rubber on properties of styrene-butadiene rubber (in Chinese). *International Rubber Conference 2014, Beijing* [王清才, 周志峰, 李花婷, 等. 不同种类超细粉末橡胶对丁苯橡胶性能的影响. 2014 国际橡胶会议, 北京]
 - 20 Wang Q G, Xiao X. Effects of the nanoscale vulcanized rubber particles on some properties of SBR/NR compounds for green tyre tread (in Chinese). *International Rubber Conference 2014, Beijing* [王庆国, 肖晓. 纳米硫化橡胶粒子改性轮胎胎面胶 SBR/NR 复合材料研究. 2014 国际橡胶会议, 北京]
 - 21 Zhou Z F, Wang Q C, Li H T, et al. The effects of ultrafine powdered rubber on properties of different kinds of rubber (in Chinese). *International Rubber Conference 2014, Beijing* [周志峰, 王清才, 李花婷, 等. 超细粉末橡胶对不同橡胶性能的影响. 2014 国际橡胶会议, 北京]
 - 22 Deng Z F, Guo L Y, Xu L, et al. Dynamic mechanical properties of Mo-1, 2-PBR compound (in Chinese). *China Rubber Ind*, 2011, 58: 334–337 [邓志峰, 郭丽云, 徐玲, 等. 钼系高 1, 2-聚丁二烯橡胶动态力学性能的研究. 橡胶工业, 2011, 58: 227–230]
 - 23 Deng Z F, Guo L Y, Xu L, et al. Dynamic properties of Mo-1, 2-PBR compound (in Chinese). *China Rubber Ind*, 2011, 58: 334–337 [邓志峰, 郭丽云, 徐玲, 等. 钼系 1,2-聚丁二烯橡胶混炼胶动态性能研究. 橡胶工业, 2011, 58: 334–337]
 - 24 Deng X, Lu B. Preparation, property and application of PA6/BIIR dynamic vulcanizing alloy. *Eng Plastics Appl*, 2010, 38: 13–16 [邓旭, 陆波. PA6/BIIR 动态硫化合金的制备、性能与应用. 工程塑料应用, 2010, 38: 13–16]
 - 25 Ma S W. Dynamical vulcanization of rubber-plastic alloy innerliners. *World Rubber Ind*, 2010, 37: 34–38 [马舒文. 橡塑合金气密层的动态硫化. 世界橡胶工业, 2010, 37: 34–38]

补充材料

表 S1 世界绿色轮胎技术

表 S2 主要国家和地区轮胎标签法规相关要求和实施情况

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Green tire and new type rubber materials

LI HuaTing, ZHAO TianQi & CHEN MingXing

Beijing Research & Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China

Green tire is defined as one behaved durability, safety, fuel efficiency, which is manufactured from green raw materials via advanced process. The novel rubber materials and technology for manufacturing green tire, policies, laws and regulations on green tire are summarized in this paper. Green tire technology is a combination of various innovative technologies including the design of materials formulation, optimization of tire structure and processing technology. The new formulation and structure design need to be realized through the improvement of processing technology such as continuous one-step mixing process at low temperature, pre-vulcanization technology, automatic molding process and nitrogen-filled curing technology.

The development of novel rubber materials is one of the key factors for the innovation of green tire. The application of novel rubber materials in manufacturing green tire is beneficial to the effect of energy saving and emission reduction. nature rubber (NR), solution polymerized styrene butadiene rubber (SSBR), emulsion polymerized styrene butadiene rubber (ESBR), high *cis*-polybutadiene rubber and thermoplastic elastomer (TPE) are the main raw materials for manufacturing green tire. The mixing effect with silica improved, the rolling resistance can be decreased and the wet-skid resistance can be increased by using the functionalized SSBR. Neodymium-based high *cis*-polybutadiene rubber (Nd-BR) possesses excellent mechanical properties, dynamic mechanical properties, such as low heat build-up, rolling power loss, compression deformation, compression ratio and abrasion loss. Thermoplastic elastomer modified by halogenated butyl rubber, possesses excellent properties of high barrier, good fatigue and flexible performance, especially suitable for the inner-liner of green tire. The green tire technology in the various large tyre companies, including Michelin, Bridgestone, Goodyear, and etc., is summarized and the character of green tire technology in each company is described in detail. The related requirements and implementation of tire labeling regulations in major countries and regions are also summarized, which is favorable for the development of green tire.

The domestic and foreign policies and regulations such as tire label regulation, environmental protection law, access conditions of tire industry, technical specification of green tire, recommended guideline of green tire raw materials are also discussed in this paper. The technical references of novel materials for green tire have been also reviewed, which is helpful for the understanding of the updated development requirements.

green tire technology, new type rubber materials, green tire, regulation on green tire

doi: 10.1360/N972016-01118