

硅烷偶联剂在橡胶中的应用研究进展

方传杰^{1,2}, 樊云峰^{1,2*}, 赵燕超^{1,2}

[1. 彤程化学(中国)有限公司, 上海 201507; 2. 彤程新材料集团股份有限公司, 上海 200120]

摘要:介绍硅烷偶联剂在橡胶工业中的应用研究进展, 展望橡胶用硅烷偶联剂的发展趋势和应用前景。硅烷偶联剂的使用大大提高了橡胶制品的综合性能, 促进了无机填料在橡胶工业中的应用。目前橡胶用硅烷偶联剂主要种类为含硫烷基类、乙烯基类、甲基丙烯酰氧烷基类、氨基类和环氧烷基类。随着新型轮胎和橡胶制品的快速发展, 市场对橡胶用硅烷偶联剂的性能和使用技术也提出更高的要求, 尤其是轮胎绿色化进程的加快, 对硅烷偶联剂的需求快速增长, 以NXT为代表的新型硅烷偶联剂是未来橡胶用硅烷偶联剂的发展方向之一。

关键词:硅烷偶联剂; 橡胶; 白炭黑; 改性

中图分类号: TQ330.38⁺⁷

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2019)03-0125-07

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2019.03.0125

橡胶工业是国民经济的重要基础产业之一。作为橡胶工业的基本原料, 橡胶在受外力作用发生形变时可迅速复原, 具有良好的物理性能和化学稳定性, 广泛应用于轮胎及胶管、胶带、电缆等橡胶制品的生产^[1]。橡胶分为天然橡胶和合成橡胶。天然橡胶是由三叶橡胶树分泌的胶乳经凝聚、成型和干燥而制得, 主要成分为顺式-1,4-聚异戊二烯。合成橡胶是合成的高弹性聚合物, 是三大合成材料之一, 另外两种合成材料为合成树脂和合成纤维。目前合成橡胶产量已经大大超过天然橡胶产量, 其中产量最大的为丁苯橡胶^[2]。

橡胶虽是一种伸缩性优异的弹性体, 但其综合性能并不令人满意, 比如强度、耐磨性能和耐老化性能等仍有待提高, 因此在橡胶工业中常用炭黑、白炭黑、淀粉、纤维素等补强填料来提高基材的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能等^[3-5]。

白炭黑是一种极具发展前景、仅次于炭黑的橡胶补强填料, 其应用于轮胎胎面胶时可以提高抗湿滑能力, 降低滚动阻力。与以往的炭黑填充胎面胶轮胎相比, 白炭黑填充胎面胶轮胎不仅降低了燃料消耗, 而且具有优异的牵引性能和相当的磨损寿命^[6-7]。但沉淀法白炭黑表面含有大量

羟基, 这导致它具有较高的酸性、吸湿性以及亲水性, 与橡胶之间的相容性较差, 大量填充白炭黑的胶料粘度较大, 加工性能随贮存时间的延长而变差, 贮存后胶料存在硬化、挤出困难以及成型粘性差等问题, 且胶料还易产生静电积累。因此将未经处理的白炭黑添加于橡胶中时, 就会出现硫化时间延长、交联程度降低等问题^[8-9]。

用白炭黑填充的新一代低滚动阻力、低油耗绿色轮胎是近年来轮胎工业发展的主流, 为了克服白炭黑的缺点, 需要对白炭黑表面改性, 改性方法包括表面活性剂改性、机械力学性能改性和硅烷偶联剂改性等^[10]。目前采用较多的就是用硅烷偶联剂对白炭黑表面进行改性, 从而达到降低白炭黑表面极性, 提高与橡胶相容性的目的。

1 硅烷偶联剂概述

硅烷偶联剂是有机硅中的一类化合物, 它的研究与开发已有60多年的历史, 其化学通式可表示为 $Q-R-SiX_3$, 其中Q为可与有机官能团反应的基团, 如乙烯基、甲基丙烯酰氧基、环氧基、氨基、巯基等; R为烷基; X为可发生水解、缩合的硅官能团, 如氯、甲氧基、乙氧基、乙酰氧基等^[11-12]。

1.1 作用

硅烷偶联剂是目前应用最广、用量最大的偶联剂, 广泛应用于无机物表面改性、热固性树脂基

作者简介: 方传杰(1991—), 男, 安徽六安人, 彤程化学(中国)有限公司工程师, 硕士, 主要从事轮胎用功能助剂的开发。

*通信联系人(yunfeng.fan@rachem.com)

E-mail: jerry.fang@rachem.com

复合材料改性、热塑性树脂基复合材料改性,以及橡胶、涂料、胶粘剂和密封胶等中^[13-14]。硅烷偶联剂是一种有机聚合物复合材料增强、增稠、增容、耐潮湿或改善加工性能的助剂,也是一种用于有机硅聚合物接枝、嵌段、扩链、交联或功能化的合成特种单体。其理论基础与树脂基复合材料完全一致,取决于表面性质、分子间作用力和化学键等。通过硅烷偶联剂对白炭黑、陶土、滑石粉等无机物的表面进行改性,使其能在橡胶中作为补强剂、半补强剂或发挥增容作用^[15]。

1.2 种类

在橡胶工业中,依据硫化方式、预制橡胶制品用途、制备工艺过程以及环保等因素的考量,可选择合适的硅烷偶联剂^[16]。目前常用的硅烷偶联剂主要有含硫烷基类、乙烯基类、甲基丙烯酰氧烷基类、氨基烷基类、环氧烷基类、季铵烷基类、氯烷基类、拟卤素类等^[17]。

1.3 作用机理

硅烷偶联剂提高填料与橡胶复合材料性能的机理比较复杂,研究者通过剖析材料界面状态,对填料吸附和反应状态、与聚合物基体的粘接,复合材料的补强和老化等过程进一步了解,提出了化学键理论、表面浸润理论和形态理论^[18]。

化学键理论认为硅烷偶联剂含有反应性基团,既能与无机材料表面氧化物生成共价键或氢键,又能与有机材料形成共价键,从而将无机材料与有机材料的界面有机地连接起来。表面润湿理论认为硅烷偶联剂的表面能效低,润湿能力较高,能均匀地分布在被处理材料表面,从而提高异种材料的相容性和分散性,有利于化学反应的进行,从而完成异种材料间的偶联过程;形态理论认为硅烷偶联剂会以某种方式改变邻近有机聚合物的形态,从而改进粘接效果,产生一个挠性树脂层以缓和界面应力^[19]。

1.4 化学通性

硅烷偶联剂都含有硅官能团和碳官能团,这两类官能团都是可进行化学反应的活性基团。由于硅官能团的存在,各种不同类型的硅烷偶联剂都可以发生水解、醇解和缩合反应,反应的难易则受碳官能团的电子效应、空间因素和酸碱性影响;而碳官能团的化学性质则类似于有机化合物或高

分子聚合物中的有机官能团的化学性质,可能发生所有有机化学或高分子化学中有关官能团能进行的化学反应^[19-20]。

2 研究现状

橡胶常用硫化体系是硫黄硫化体系和过氧化物硫化体系。硫黄硫化体系主要用于二烯烃类橡胶,产物为含硫交联键硫化橡胶;过氧化物硫化体系是近年来发展迅速、应用广泛的一种硫化体系,不仅可以硫化二烯烃类橡胶,还可以硫化非二烯烃类橡胶,其产物交联键为碳-碳键。过氧化物硫化橡胶耐热性能优异,压缩永久变形小,配合简单,不易喷霜,不会像硫黄硫化橡胶产生硫化返原现象,这是由于硫黄硫化体系生成的单硫键、双硫键和多硫键的键能比过氧化物硫化体系生成的碳-碳键小,但其耐磨、应变和耐疲劳等性能较差。因此,在过氧化物硫化体系中添加某些具有自由基聚合性能的多官能团单体,在一定程度上能够克服这些缺点,同时提高过氧化物的交联效率,加快硫化速度,降低过氧化物分解温度,保持硫化橡胶的优良性能,某些助剂还能减小硫化橡胶的臭味^[21-22]。

2.1 含硫烷基硅烷偶联剂

含硫硅烷偶联剂因分子中所含有的硫原子在硫化时可参与胶料的硫化反应,所以应用得较多。常在橡胶中添加的双官能团含硫硅烷偶联剂有双-(3-乙氧基硅基丙基)四硫化物(TESPT)、双-(3-乙氧基硅基丙基)二硫化物(TESPD)、 γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH-580)、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(KH-590)、硫氰基丙基三乙氧基硅烷(Si264)等。

2.1.1 巯基硅烷偶联剂

江学良等^[23]利用乙醇和水的混合液对端巯基硅烷偶联剂KH-580进行水解,再把水解液与白炭黑混合搅拌缩合,静置数天得到改性白炭黑,研究了该改性白炭黑对丁基橡胶物理性能和阻尼性能的影响。结果显示:在 $-40\sim+80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,改性白炭黑填充丁基橡胶损耗因子($\tan\delta$)减小,有效阻尼温域略微变窄;在频率 $0\sim 20\text{ Hz}$ 条件下,随着频率的增大,改性白炭黑填充丁基橡胶的 $\tan\delta$ 和储能模量增大,添加KH-580有利于提高白炭黑和丁基橡胶

之间的相容性。

Ren Hui等^[24]用硅烷偶联剂KH-570, KH-590和KH792改性白炭黑补强丁苯橡胶。研究表明, 硅烷偶联剂KH-590改性白炭黑补强橡胶具有最大的定伸应力和撕裂强度, 这是因为硅烷偶联剂KH-590改性白炭黑所产生的S—C键比普通的S—C键要长, 在硫化过程中更易产生硫自由基, 增大了橡胶分子和硫自由基之间的交联程度。

王灿等^[25]将硅烷偶联剂VP-Si363(结构见图1)与Si69进行对比, 研究表明: 白炭黑表面的硅羟基被非挥发性的长链取代基屏蔽, 使白炭黑具有极好的疏水性, 相对于Si69, 只需要一半用量的VP-Si363就可以达到相同的效果; VP-Si363分子中的聚合取代基不具有挥发性, 与Si69相比挥发性有机物排放量减少了60%, 同时也降低了胶料的气孔率, 提高了胶料性能。

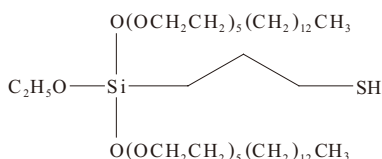


图1 硅烷偶联剂VP-Si363结构

Zheng Junchi等^[26]利用3-巯基丙基三甲氧基硅烷(K-MEPTS, 结构见图2)和聚氧乙烯醇醚(AEO)改性白炭黑补强天然橡胶。研究表明: 二者都可以接枝到白炭黑表面, AEO在白炭黑和橡胶之间形成物理界面, 促进了白炭黑在基材中的

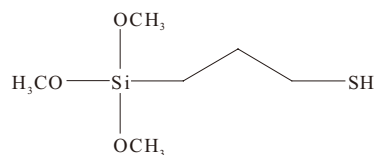


图2 硅烷偶联剂K-MEPTS结构

分散; 而硅烷偶联剂K-MEPTS在白炭黑和橡胶之间形成化学界面, 增强了白炭黑的补强作用, 同时减弱了白炭黑颗粒之间的摩擦。

虽然巯基硅烷偶联剂可提高白炭黑填充量、改善橡胶加工性能并降低胶料的滞后损失, 但由于其巯基非常活泼, 容易引起胶料早期焦烧, 使其无法应用于普通轮胎的制造^[10]。

2.1.2 多硫烷基硅烷偶联剂

多硫烷基硅烷偶联剂在橡胶中的作用除了有类似巯丙基硅烷偶联剂的作用之外, 还具有制备工艺过程简单、生产成本低、没有巯烷基硅烷偶联剂的臭味等特点^[6]。多硫烷基硅烷偶联剂在橡胶中所发生的化学反应如图3所示^[12, 27]。

王妮妮等^[28]研究了硅烷偶联剂Si69/白炭黑/炭黑体系对苯乙烯/丁二烯/异戊二烯三元橡胶(SIBR)的硫化特性、物理性能和动态力学性能的影响。结果表明, 随着白炭黑用量的增大, 胶料硫化时间延长, 弹性改善, 滚动阻力明显降低, 胶料的综合性能得到提高, 白炭黑用量在20份左右时胶料的综合性能达到最佳。

崔凌峰等^[29]将硅烷偶联剂Si69与硫黄复配, 保

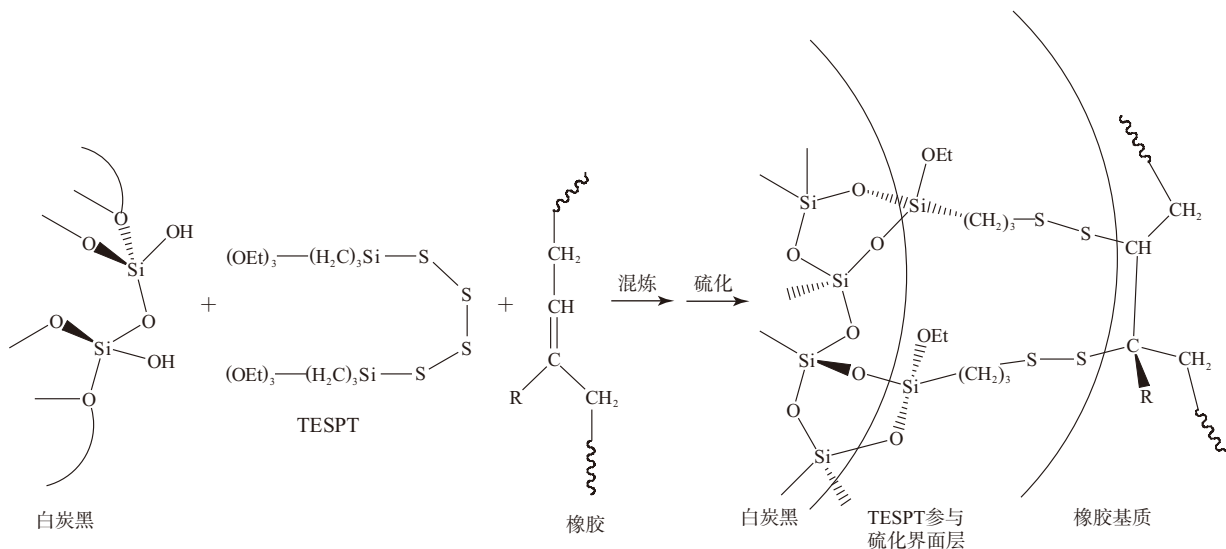


图3 硅烷偶联剂TESPT和白炭黑的反应示意

持胶料内部硫含量不变,考察二者对比对橡胶复合材料的硫化特性及物理性能的影响。随着硅烷偶联剂Si69替代硫黄量的增大,复合材料的硫化特性得到改善,白炭黑在基体中的团聚程度减弱,分散性逐渐提高;硫化稳定性越高,反应速率常数越大;随着硅烷偶联剂Si69用量逐渐减小,硫黄用量逐渐增大,胶料的拉断伸长率与撕裂强度总体呈增大趋势;当硅烷偶联剂Si69质量为4.2 g、硫黄质量为1 g时,硫化胶的拉伸强度达到最大值,为33.8 MPa。

Fukuda Tomoyoshi等^[30]采用预处理法和整体混合法,将硅烷偶联剂Si75和Si69添加至白炭黑/丁苯橡胶复合材料中,测试复合材料的拉伸性能。研究表明:为了提高复合材料的200%定伸应力,采用硅烷偶联剂Si69改性白炭黑补强复合材料更好;采用硅烷偶联剂Si69与白炭黑共混改性的方法对于改善复合材料的拉断伸长率更有效,与未改性白炭黑填充橡胶相比,其有更高的拉断伸长率;在整体共混法中,未反应的硅烷偶联剂分子在整个过程中还起到增塑作用,硅烷偶联剂Si69的效果优于硅烷偶联剂Si75。

孙燕等^[31]研究了硅烷偶联剂Si69和Si264(结构如图4所示)在有效硫化体系胶料中的补强效果。结果表明,在胶料中添加硅烷偶联剂Si264的补强效果优于硅烷偶联剂Si69,当硅烷偶联剂Si264和Si69的用量分别为3和1.5份时,其效果最好。

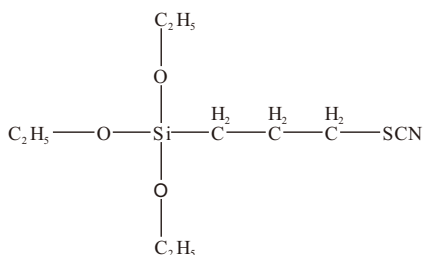


图4 硅烷偶联剂Si264结构

Qu Liangliang等^[32]研究了硅烷偶联剂TESPT含量对白炭黑填充溶聚丁苯橡胶胶料性能的影响,当硅烷偶联剂TESPT的用量为白炭黑用量的2.5%时,胶料的 $\tan\delta$ 和结合胶含量都达到最大值,意味着当前体系中参与玻璃化转变的链较多,这体现在有效填料体积与硅烷偶联剂TESPT含量的变化上。通过透射电子显微镜(TEM)和橡胶加工

分析仪验证,硅烷偶联剂Si69用量为白炭黑用量的2.5%时,白炭黑分散最好,Payne效应最佳。当硅烷偶联剂过量时,胶料的交联密度增加,撕裂强度不断增大,但应变减小。

然而,多硫化物结构也可导致胶料产生焦烧问题,并存在混炼时间长、混炼段数多、胶料气孔率大等缺点^[13]。目前研究主要集中在降低硅烷偶联剂中的含硫量,以延长胶料的焦烧时间与储存期,减小成品中挥发物含量,提高胶料的耐老化性能等方面。

2.1.3 新型含硫烷基硅烷偶联剂

美国康普顿公司开发的新型硅烷偶联剂3-辛酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(NXT,结构如图5所示)是一种硫代羧基硅烷,它是由辛酰基团(B)与巯基硅烷分子(A)结合成的封闭型巯基硅烷,专门为高填充白炭黑胶料而设计。在加工过程中,巯基基团封闭会导致与橡胶的反应性下降,有助于高温混炼时不增加胶料粘性,或避免早期硫化,可以有效减少有机硅烷混炼胶的混炼步骤,改善胎面胶的加工性能^[33-35]。

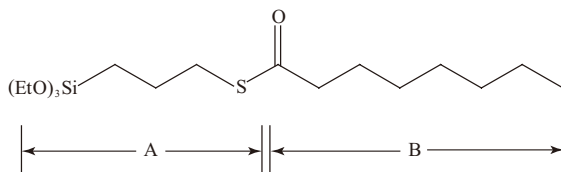


图5 硅烷偶联剂NXT结构

孙晋等^[36]以 γ -硫丙基三乙氧基硅烷与己酰氯为原料,在氮气保护和低温下合成了3-己酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷(HXT),合成路线如图6所示。将硅烷偶联剂HXT与TESPD分别添加于溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合体系中。采用流变学方法表征复合体系的动态粘弹行为,发现硅烷偶联剂HXT可改善填料和基体的相互作用,有效阻止白炭黑粒子在加工过程中的团聚。与添加硅烷偶联剂TESPD的复合体系相比较,添加含HXT的复合体系具有较高Payne效应临界应变值。与硅烷偶联剂TESPD分子中的多硫键相比,硅烷偶联剂HXT分子中的硫酯键或碳-硫键较稳定,混炼胶焦烧程度低。

葛国杰^[37]采用硅烷偶联剂Si69, Si75和NXT对白炭黑进行改性补强溶聚丁苯橡胶。研究表明,

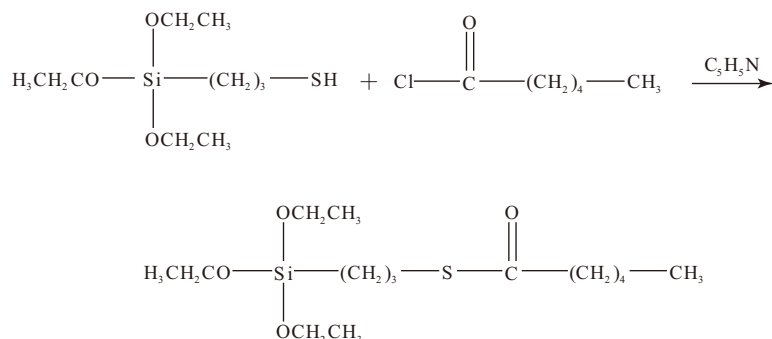


图6 硅烷偶联剂HXT合成路线

硅烷偶联剂的加入使得硫化胶的物理性能、应力松弛系数、交联密度都相应提高,硅烷偶联剂NXT改善胶料的物理性能最好。

花曙太等^[38]研究了硅烷偶联剂Si75和NXT对白炭黑胶料性能的影响。结果表明,与硅烷偶联剂Si75胶料相比,硅烷偶联剂NXT胶料的门尼粘度较低,硫化时间较长,定伸应力和拉伸强度较小,拉断伸长率较大。

Yan Hexiang等^[39]研究了混合温度和时间对硅烷偶联剂NXT改性二氧化硅补强天然橡胶的影响。研究表明,硅烷偶联剂NXT与二氧化硅之间的反应可以在130℃以上进行,而硅烷偶联剂NXT中的巯基被封端,导致其与天然橡胶之间的反应活性降低,反应仅在固化期间发生。因此,在150℃混合过程中,混合时间必须大于10 min,以获得所需的硅烷偶联效率。随着温度的升高,偶联效率不断提高,但胶料的拉伸强度、100%定伸应力、300%定伸应力和硬度降低。

彭华龙等^[40]分别研究了硅烷偶联剂Si69、Si75、3-丙酰基硫代-1-丙基-三甲氧基硅烷(PXT)改性白炭黑填充天然橡胶混炼胶的填料网络结构。结果表明,3种硅烷偶联剂均能减小填料的网络化程度和胶料的弹性模量、损耗模量、Payne效应,增大胶料的流动性,改善加工性能,但硅烷偶联剂PXT和Si69比硅烷偶联剂Si75能更有效地减小填料的网络化程度。

彭华龙等^[41]考察了3-苯并噻唑硫代-1-丙基-三乙氧基硅烷(Silane-M,结构如图7所示)对丁苯橡胶/白炭黑复合材料硫化性能的影响。结果表明:硅烷偶联剂Silane-M可明显缩短丁苯橡胶/白炭黑复合材料的正硫化时间,且不影响其焦烧时

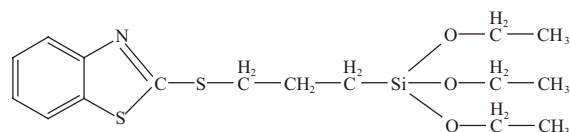


图7 硅烷偶联剂Silane-M结构

间;其具有一定的促进作用,可加快硫化速率。未添加和添加6份硅烷偶联剂Silane-M的丁苯橡胶/白炭黑复合材料在135~160℃的硫化温度系数和硫化反应表观活化能均比较接近,两种复合材料的硫化性能对温度的依赖性基本一致。

鉴于硅烷偶联剂NXT优异的综合性能,其同系物以及衍生化合物或低聚物也是研究开发的热点。例如,利用长链的醇类和乙二醇类来取代硅烷偶联剂中的部分乙氧基,不仅可以减少混炼过程中排出的乙醇的量,而且还可以调整胶料的硫化速度、提高耐磨性能和降低滚动阻力;利用巯丙基硅烷上的环状二烷氧基的两个乙氧基团来抑制乙醇的排出;此外,还开发了带有多硫烷基团能和齐聚物反应的羟基硅烷^[12](如图8所示)。

参考文献:

- [1] 余和平,李思东. 环氧化天然橡胶研究进展[J]. 橡胶工业,1998,45(4):246-252.
- [2] 吕婧,赵菲. 天然橡胶种类对白炭黑填充胶性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2015,42(4):1-4.
- [3] 张玥珺,徐敏,赵西坡,等. 含硫硅烷偶联剂对增强填料的改性及其在橡胶中的应用研究进展[J]. 合成橡胶工业,2017,40(4):327-331.
- [4] Nik Z, Noriman, Hanafi Ismail. Properties of Styrene Butadiene Rubber (SBR) /Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBRr) Blends: The Effects of Carbon Black/Silica (CB/Sil) Hybrid Filler and Silane Coupling Agent Si69[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,124(1):19-27.
- [5] Xie Yanjun, Callum A S, Xiao Zefong, et al. Silane Coupling

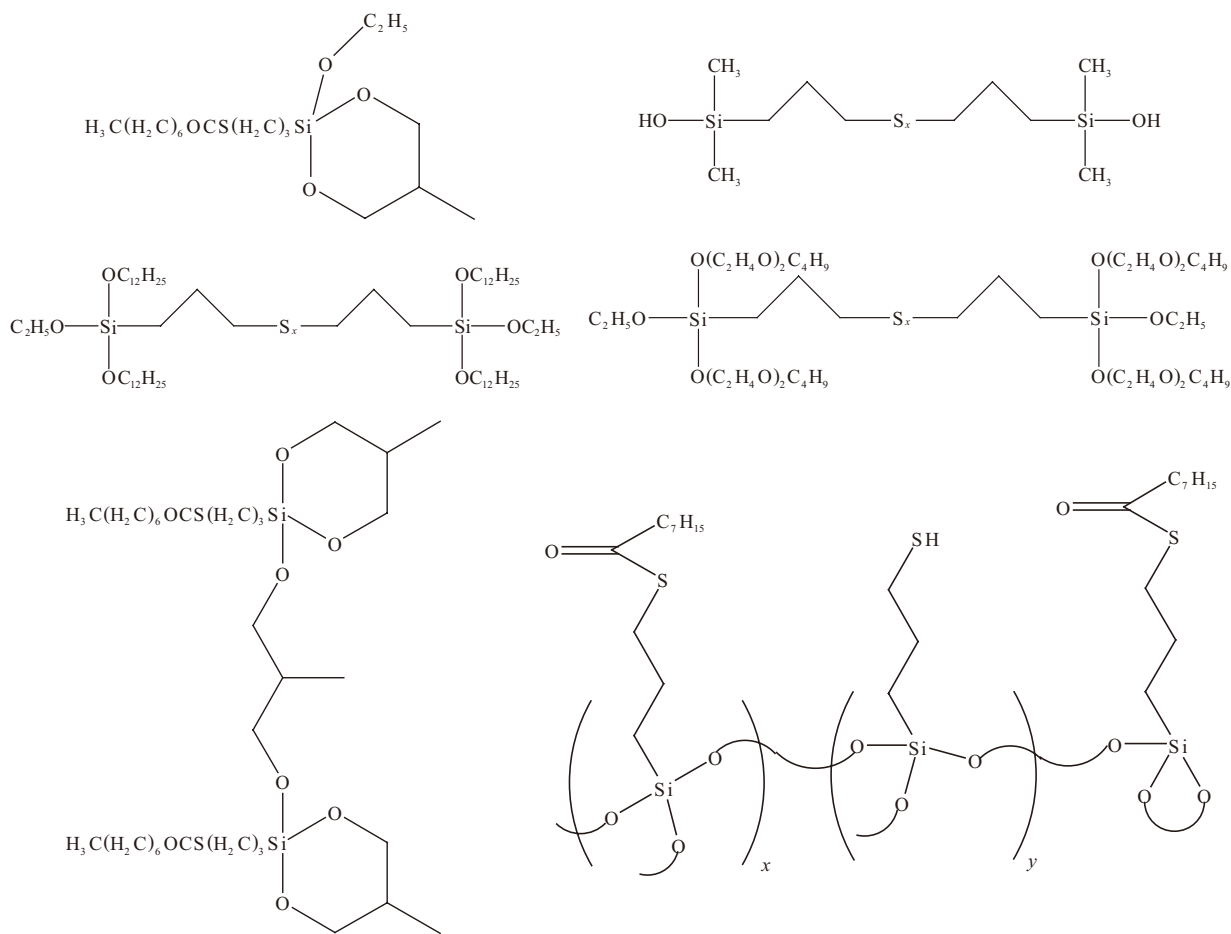


图8 硅烷偶联剂NXT同系物以及衍生化合物或低聚物结构

- Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites: A review[J]. Composites (Part A): Applied Science & Manufacturing, 2010, 41 (7): 806-819.
- [6] 鲁学峰,郝智,盛翔,等. 不同改性白炭黑增强天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45 (8): 232-234.
- [7] Murakami K, Lio S, Ikeda Y, et al. Effect of Silane-coupling Agent on Natural Rubber Filled with Silica Generated in Situ[J]. Journal of Materials Science, 2003, 38 (7): 1447-1455.
- [8] 彭华龙,房建明,谢翥然,等. 橡胶助剂Silane-M在SBR/无机填料复合材料中的应用[J]. 广东化工, 2016, 43 (2): 50-52.
- [9] Pongdhorn Sae-oui, Chakrit Sirisinha, Uthai Thepsuwan, et al. Roles of Silane Coupling Agents on Properties of Silica-filled Polychloroprene[J]. European Polymer Journal, 2006, 42 (3): 479-486.
- [10] 颜和祥,张勇,张隐西,等. 硅烷偶联剂及其对白炭黑的改性研究进展[J]. 橡胶工业, 2004, 51 (6): 376-378.
- [11] 郭继荣,陈利民,许文东. 新型硅烷偶联剂研究进展[J]. 化工生产与技术, 2009, 16 (4): 48-50.
- [12] 张先亮,唐红顶,廖俊. 硅烷偶联剂——原理、合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [13] 崔凌峰,熊玉竹,戴敏,等. 改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33 (5): 158-163.
- [14] 张帆,管俊芳,邱鑫强,等. 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.
- [15] Liu Jiesheng, Wu Shaopeng, Dong E. Effect of Coupling Agent as Integral Blend Additive on Silicone Rubber Sealant[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (4): 2337-2343.
- [16] 白世义,张震,杜丽萍,等. 乙烯基硅烷偶联剂[J]. 有机硅材料, 2000, 14 (2): 23-25.
- [17] Cevdet Kaynak, Cengiz Celikbilek, Guner Akovali, et al. Use of Silane Coupling Agents to Improve Epoxy-rubber Interface[J]. European Polymer Journal, 2003, 39 (3): 1125-1132.
- [18] 彭占杰,崔杰,韩丙凯,等. 硅烷偶联剂在橡胶复合材料中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2014, 35 (6): 65-69.
- [19] 崔小明. 硅烷偶联剂在橡胶工业中的应用研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2012, 21 (3): 15-18.
- [20] Cichomski E M, Tolpekina T V, Schultz S M, et al. Structural Influences of Silane Coupling Agents on the Dynamic Properties of a SBR/Silica Compound[J]. Polymer Processing Society, 2013, 7 (18): 8-10.
- [21] 杨雪梅,陈福林,刘晓喧,等. 有机过氧化物硫化体系在橡胶应用中的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30 (3): 79-84.

- [22] He Shaojia, Xue Yang, Lin Jun, et al. Effect of Silane Coupling Agent on the Structure and Mechanical Properties of Nano-dispersed Clay Filled Styrene Butadiene Rubber[J]. Polymer Composites, 2014, 37(3): 890-896.
- [23] 江学良, 徐雄, 张娇, 等. 端巯基硅烷改性白炭黑填充丁基橡胶[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(9): 33-37.
- [24] Ren Hui, Qu Yixin, Zhao Suhe. Reinforcement of Styrene-Butadiene Rubber with Silica Modified by Silane Coupling Agents: Experimental and Theoretical Chemistry Study[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006, 14(1): 93-98.
- [25] 王灿, 阮少阳, 尹超. 我国含硫硅烷偶联剂的生产与应用[J]. 橡胶科技市场, 2011, 10(10): 8-12.
- [26] Zheng Junchi, Ye Xin, Han Dongli, et al. Silica Modified by Alcohol Polyoxy-ethylene Ether and Silane Coupling Agent Together to Achieve High Performance Rubber Composites Using the Latex Compounding Method[J]. Polymers, 2018, 10(1): 1-17.
- [27] Sung-Seen Choi. Influence of Storage Time and Temperature and Silane Coupling Agent on Bound Rubber Formation in Filled Styrene-Butadiene Rubber Compounds[J]. Polymer Testing, 2002, 21(2): 201-208.
- [28] 王妮妮, 王启飞, 廖明义, 等. Si69/白炭黑/炭黑补强体系对SIBR胎面胶性能的影响[J]. 弹性体, 2006, 16(4): 17-20.
- [29] 崔凌峰, 熊玉竹, 戴骏, 等. 含硫偶联剂对白炭黑-天然橡胶的硫化特性及力学性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2017, 23(1): 48-52.
- [30] Tomoyoshi Fukuda, Syuji Fujii, Yoshinobu Nakamura, et al. Mechanical Properties of Silica Particle-filled Styrene-Butadiene Rubber Composites Containing Polysulfide-type Silane Coupling Agents: Influence of Loading Method of Silane[J]. Applied Polymer, 2013, 130(1): 322-329.
- [31] 孙燕, 朱臣昌, 潘成松. Si69和Si-264在有效硫化体系中补强效果之比较[J]. 世界橡胶工业, 2009, 36(3): 8-13.
- [32] Qu Liangliang, Yu Guozhu, Xie Ximing, et al. Effect of Silane Coupling Agent on Filler and Rubber Interaction of Silica Reinforced Solution Styrene Butadiene Rubber[J]. Polymer Composites, 2013, 34(10): 1575-1582.
- [33] Joshi P G, Cruse R J, Pickwell R J, et al. 白炭黑胎面胶的新一代硅烷偶联剂[J]. 涂学忠, 译. 轮胎工业, 2005, 25(2): 96-102.
- [34] 车伟, 林世军. 硅烷偶联剂NXT在全钢载重子午线轮胎钢丝带束层粘合剂中的应用[J]. 轮胎工业, 2008, 28(9): 543-547.
- [35] Wirunya Keawwattana, Thiranan Thuechart, Jumras Limtrakul. The Effect of Coupling Agents on Natural Zeolite-Filled Natural Rubber[J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2011(5): 413-422.
- [36] 孙晋, 宋义虎, 周明, 等. 3-己酰基硫代-1-丙基三乙氧基硅烷的合成及其在SSBR/SiO₂复合体系中偶联效果研究[J]. 高分子学报, 2007(5): 446-450.
- [37] 葛国杰. 硅烷偶联剂在SSBR/SiO₂体系中的作用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2013.
- [38] 花曙太, 刘连波, 罗洪翌, 等. 硅烷偶联剂对白炭黑胶料性能的影响[J]. 橡胶科技, 2013, 11(8): 28-30.
- [39] Yan Hexiang, Sun Kang, Zhang Yong, et al. Effects of Mixing Conditions on the Reaction of 3-Octanoylthio-1-Propyltriethoxysilane during Mixing with Silica Filler and Natural Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6): 2295-2301.
- [40] 彭华龙, 刘岚, 罗远芳, 等. 含硫硅烷偶联剂对白炭黑填充天然橡胶填料网络结构及流变行为的影响[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(3): 227-231.
- [41] 彭华龙, 刘岚, 罗远芳, 等. 橡胶助剂Silane-M对丁苯橡胶/白炭黑复合材料硫化性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2009, 32(4): 306-308.

(未完待续)

2018年我国天然橡胶的进出口概况

据中国海关统计, 2018年我国天然橡胶的进口量为200.53万t, 同比降低12.78%, 进口金额为296 195.82万美元, 同比降低30.44%。其中, 技术分类天然橡胶的进口量为160.92万t, 占天然橡胶总进口量的80.25%, 同比降低4.25%, 进口金额为231 023万美元, 同比降低23.91%; 烟胶片的进口量为23.80万t, 占总进口量的11.87%, 同比降低28.16%, 进口金额为39 751.93万美元, 同比降低41.97%; 其他初级形状天然橡胶的进口量为15.81万t, 占总进口量的7.88%, 同比降低44.95%, 进口金额为25 420.89万美元, 同比降低52.65%。

2018年我国天然橡胶的出口量为12 661.43 t, 同比降低19.71%, 出口金额为1 928.08万美元, 同比降低35.34%。其中, 技术分类天然橡胶的出口量为4 840.14 t, 占天然橡胶总出口量的38.23%, 同比降低47.09%, 出口金额为626.83万美元, 同比降低61.21%; 烟胶片的出口量为6 132.48 t, 占总出口量的48.43%, 同比增长33.00%, 出口金额为985.25万美元, 同比增长8.77%; 其他初级形状天然橡胶的出口量为1 688.81 t, 占总出口量的13.34%, 同比降低16.01%, 出口金额为316万美元, 同比降低31.32%。

(崔小明)