

· 研究论文 ·

硅烷改性液体聚丁二烯微观结构对丁苯橡胶性能的影响

王茜¹ 邢梦茜¹ 张敬一¹ 商育菲¹ 于明祥¹ 谭莹² 张春雨¹ 张学全^{1*} 孙宇^{1*}

(¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266000)

(²山东德博新材料科技有限公司 德州 253300)

摘要 为明确硅烷改性液体聚丁二烯(SiLPB)中1,2-乙烯基含量对橡胶性能的影响,本研究制备了5种不同1,2-乙烯基含量的SiLPB.核磁共振氢谱(¹H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)与凝胶渗透色谱(GPC)证实各SiLPB硅烷接枝率及分子量基本一致.DSC显示随SiLPB中1,2-乙烯基含量从5%增加到80%,其玻璃化转变温度由-87℃升高到-26℃.采用SiLPB替代10 phr传统芳烃油(TDAE),可有效降低混炼胶门尼黏度,延长焦烧时间及改善白炭黑分散,同时保持与仅含TDAE油参照样(C-Ref)相近的正硫化时间和物理力学性能.含高乙烯基含量(60%与80%)SiLPB的硫化胶具备更好的耐热氧化性能,但耐磨性能较C-Ref下降约5%.中低1,2-乙烯基含量(<45%)SiLPB对橡胶耐磨性能无影响.动态力学性能和回弹测试表明,所有SiLPB均可显著降低60℃下tanδ值并提高70℃回弹,具有降低滚动阻力的潜力;同时,随SiLPB中1,2-乙烯基含量增加,硫化胶0℃下tanδ值逐步提高,表明其具有改善抗湿滑性能潜力.通过调控SiLPB中1,2-乙烯基含量可为胎面材料性能平衡提供新思路.

关键词 硅烷改性液体聚丁二烯; 1,2-乙烯基含量; 加工助剂; 白炭黑分散; 动态力学性能

引用: 王茜,邢梦茜,张敬一,商育菲,于明祥,谭莹,张春雨,张学全,孙宇.硅烷改性液体聚丁二烯微观结构对丁苯橡胶性能的影响.高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26151.

Citation: Wang, Q.; Xing, M. H.; Zhang, J. Y.; Shang, Y. F.; Yu, M. X.; Tan, Y.; Zhang, C. Y.; Zhang, X. Q.; Sun, Y. Effect of the microstructures of silane-modified liquid polybutadiene on the properties of styrene-butadiene rubber. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26151.

近年来,新能源汽车产业发展迅速^[1-4],与传统燃油车辆相比,电动汽车具有更大整车质量和更高瞬时输出扭矩,使轮胎在行驶过程中需承受更高载荷和剪切作用^[5,6],因此,对轮胎胎面胶材料性能提出更高要求^[7].白炭黑填料应用于轮胎补强填料,有利于降低轮胎滚动阻力并改善湿地抓着性^[8,9],但因其表面含有大量硅羟基,极易通过氢键作用形成团聚体,导致其在非极性橡胶基体中分散困难.加工助剂可有效改善材料加工性能,但传统加工油(如石蜡油、环烷油和芳香油)仅以物理作用方式存在于橡胶基体中,

存在迁移风险,长期使用会导致材料性能下降^[10,11].芳香油中多环芳烃(PAHs)含量较高,其环境与健康安全风险也受到关注^[12-14].其次,传统加工助剂与白炭黑间几乎无作用,需添加硅烷偶联剂改善白炭黑分散.因此,开发一种兼具增塑、改善填料分散的多功能反应型加工助剂具有重要意义.

液体橡胶(LR)具有分子量低及与二烯类橡胶相容性好的特点,可用于替代传统加工油^[15-17].相较于传统加工油,LR分子链中含有大量不饱和和双键,可在硫化过程中与橡胶基体发生共交

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑;2026-04-30收稿,2026-06-23录用,
基金项目:山东省自然科学基金项目(项目号ZR2022ME154)资助.

*通信联系人, E-mail: xqzhang@qust.edu.cn; yusun@qust.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26151; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7673

网络出版.

联,降低小分子助剂迁移风险.其次,通过调控液体橡胶微观结构,可进一步优化材料性能^[18,19].采用高1,4-结构的液体聚丁二烯(LPB)赋予材料优异的耐磨、耐寒性能.进一步通过化学改性在LPB上引入硅烷基团,改善填料分散^[20-22].然而,目前研究主要集中于硅烷封端液体聚丁二烯^[23-25].相比之下,液体聚丁二烯链中接枝硅烷(SiLPB)及其微观结构对橡胶性能影响仍缺乏了解,尤其是不同1,2-乙烯基含量对SSBR/BR材料性能的影响^[26-31].

基于此,本研究在保持硅烷接枝量一致的前提下,制备了一系列不同1,2-乙烯基含量的硅烷改性液体聚丁二烯,以替代部分传统加工油TDAE,将其用于白炭黑填充SSBR/BR胎面胶体系中,系统考察SiLPB微观结构对胶料性能的影响规律,为开发高性能绿色轮胎材料提供理论基础.

1 实验部分

1.1 原料

丁苯橡胶SSBR 5251H和聚丁二烯橡胶BR9000由陕西延长石油集团橡胶有限公司提供.

环保芳烃油V700由H&R集团供应.液体聚丁二烯由山东德博新材料科技有限公司提供.白炭黑1165MP由索尔维集团供应.硬脂酸(SA)、氧化锌(ZnO)、硫磺(S)、微晶蜡、1,3-二苯基胍(DPG)、*N*-叔丁基苯并噻唑-2-磺酰胺(TBBS)、*N*-1,3-二甲基丁基-*N'*-苯基-对苯二胺(防老剂6PPD)及聚(1,2-二氢-2,2,4-三甲基咪啉)(防老剂RD)由山东锐巴新材料科技有限公司提供.偶联剂双(γ -三乙氧基硅烷基丙基)四硫化物(Si-69)和3-巯基丙基三乙氧基硅烷(KH580)由山东阳谷华泰化工有限公司提供.

1.2 样品制备

1.2.1 硅烷改性液体聚丁二烯制备

γ -巯丙基三乙氧基硅烷(KH580)与液体聚丁二烯在160 °C条件下反应,制得硅烷改性液体聚丁二烯橡胶(SiLPB)^[20].反应结束后,产物经乙醇洗涤3次,以除去游离KH580,随后50 °C真空干燥得到产物.所得到的5种硅烷含量相近而1,2-乙烯基含量不同的SiLPB分别标记为SiLPB5、SiLPB25、SiLPB45、SiLPB60和SiLPB80,其中数字表示1,2-乙烯基结构单元在SiLPB中占比.

Table 1 Formulations of rubber compounds.

Entry ^a	TDAE	SiLPB5	SiLPB25	SiLPB45	SiLPB60	SiLPB80
C-Ref	36.5	—	—	—	—	—
C-SiLPB5	26.5	10	—	—	—	—
C-SiLPB25	26.5	—	10	—	—	—
C-SiLPB45	26.5	—	—	10	—	—
C-SiLPB60	26.5	—	—	—	10	—
C-SiLPB80	26.5	—	—	—	—	10

^a All samples contained 70 phr SSBR 5251H, 30 phr BR 9000, 80 phr silica, 6.4 phr Si-69, 3.5 phr ZnO, 2 phr stearic acid, 3 phr microcrystalline wax, 1 phr 6PPD, 1 phr RD, 1.7 phr sulfur, 2 phr TBBS, and 2 phr DPG, where phr stands for parts per hundred parts of rubber.

1.2.2 混炼胶制备

混炼胶采用三段混炼工艺制备.首先,将密炼机预热至80 °C,转子速度设定为70 r/min.将称量好的橡胶放入密炼机内塑炼1 min,并加入白炭黑、硬脂酸、氧化锌、微晶蜡、防老剂RD、防老剂6PPD、硅烷偶联剂Si-69和TDAE油,继续混炼9 min,并取出混炼胶,此时胶料温度约为150 °C.将一段混炼胶剪碎后重新投入密炼机,在150 °C下继续混炼3 min,随后取出得到二段混炼胶.待密炼机冷却至60 °C后,将二段混炼胶重新投入密炼机,并加入硫磺、促进剂DPG及

TBBS,混炼3 min后排胶,此时胶料温度约为80 °C.最后,混炼胶在开炼机上薄通8次,并记为C-Ref.

在保持配方中总增塑剂用量不变的条件下,采用SiLPB5、SiLPB25、SiLPB45、SiLPB60和SiLPB80分别替代10 phr TDAE油,重复上述工艺,制备相应混炼胶并分别标记为C-SiLPB5、C-SiLPB25、C-SiLPB45、C-SiLPB60及C-SiLPB80.

1.3 测试与表征

1.3.1 硅烷改性液体聚丁二烯微观结构表征

核磁共振氢谱(¹H-NMR)采用Varian Mercury

400 MHz 型核磁共振波谱仪进行测试, 以氘代氯仿为溶剂, 并以其残余质子峰作为化学位移参考. 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱采用 BRUKER Vertex-70 型红外光谱仪测试, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次; 测试时, 样品溶解于二氯甲烷中, 滴涂于溴化钾片表面, 待样品烘干后进行测试. 聚合物的数均分子量 (M_n) 及分子量分布指数 (PDI) 采用凝胶渗透色谱法 (GPC) 在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定, 以四氢呋喃 (THF) 为流动相, 流速为 1.0 mL/min , 采用聚苯乙烯标准样品进行校准. GPC 系统配备 Waters 515 HPLC 泵、4 根色谱柱 (HMW 7 THF、HMW 6E THF $\times 2$ 、HMW 2 THF) 及 Waters 2414 示差折光检测器.

原材料液体橡胶 (LPB) 及改性后 SiLPB 微观结构与硅烷接枝率通过 $^1\text{H-NMR}$ 与 FTIR 进行分析. LPB 中 1,4-结构的烯烃质子信号主要位于 $\delta=5.4\sim 5.6$ 区域, 1,2-乙烯基结构中端基乙烯基质子信号主要位于 $\delta=4.9\sim 5.2$ 区域, 可通过氢谱峰面积积分计算 LPB 中 1,2-乙烯基结构和 1,4-结构的相对含量, 见公式 (1):

$$f_{1,2}(\%) = \frac{2I_{1,2}}{(2I_{1,4}) - I_{1,2}} \times 100\% \quad (1)$$

其中, $f_{1,2}$ 是 LPB 中 1,2-乙烯基结构占比, $I_{1,4}$ 为 1,4-结构特征质子峰积分面积, $I_{1,2}$ 为 1,2-乙烯基结构特征质子峰积分面积.

SiLPB 中硅烷接枝率通过 $^1\text{H-NMR}$ 积分计算得到, 其中三乙氧基硅烷结构中 $-\text{SiOCH}_2-$ 的质子信号出现在 $\delta=3.75\sim 3.85$ 区域. 通过比较该峰与 LPB 主链特征峰的积分面积, 可近似计算硅烷在 LPB 分子链上的接枝含量.

$$\omega_{\text{KH580}}(\text{wt}\%) = \frac{I_{\text{KH580}}/6 \times M_{\text{KH580}}}{I_{\text{LPB}}/(2 \times M_{\text{LPB}}) + I_{\text{KH580}}/(6 \times M_{\text{KH580}})} \quad (2)$$

其中, I_{KH580} 是 KH580 特征峰的积分面积值, I_{LPB} 是 LPB 中 1,4-结构和 1,2-结构双键质子信号积分面积值, M_{KH580} 是 KH580 的分子量, 取值 282, M_{LPB} 是 LPB 中重复单元分子量, 取值 54.

LPB 及 SiLPB 微观结构通过 FT-IR 进行定量分析. 聚丁二烯分子链中 *cis*-1,4 结构、1,2-乙烯基结构和 *trans*-1,4 结构分别在 738 、 911 和 967 cm^{-1} 附近出现特征吸收峰, 根据各特征峰的吸光度并结合相应吸收系数, 计算不同结构单元相对含量.

1.3.2 示差扫描量热

采用德国耐驰 DSC 3500 Sirius 型示差扫描量热仪进行表征. 称取 $5\sim 10\text{ mg}$ 样品置于坩埚中, 在氮气气氛下按照降温—升温—降温—升温程序进行测试, 温度范围为 $-100\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$, 升/降温速率均为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. 根据曲线分析样品的玻璃化转变温度 (T_g), 其中 T_g 取第二次升温曲线中的中点温度.

1.3.3 加工性能测试

门尼黏度测试采用美国阿克伦阿尔法科技公司 Mooney MV2000, 测试按 GB/T 1232.1—2016 《未硫化橡胶 用圆盘剪切黏度计进行测定 第 1 部分: 门尼黏度的测定》标准进行, 测试温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 预热时间 1 min , 转子转动时间 4 min , 结果记为 ML1+4 ($100\text{ }^\circ\text{C}$).

1.3.4 橡胶加工分析仪测试

采用美国 Alpha 公司 RPA-2000 型橡胶加工分析仪 (RPA) 测试. (1) 未硫化混炼胶测试条件: 温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 频率 1 Hz , 应变范围 $0.28\%\sim 42\%$. (2) 硫化胶测试条件: 混炼胶置于 RPA 测试腔内并在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 下硫化 ($t_{90}+3$) min, 随后在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 Hz 条件下进行应变扫描, 应变范围为 $0.28\%\sim 42\%$.

1.3.5 硫化特性

硫化特性测试采用 Prescott 公司 Mini MDR Lite 型无转子硫化仪, 按 GB/T 16584—1996 《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》标准测试硫化胶的硫化参数, 硫化温度为 $160\text{ }^\circ\text{C}$.

胶料在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、 20 MPa 条件下硫化, 硫化时间为 ($t_{90}+3$) min.

1.3.6 拉伸测试

硫化胶片经停放 12 h 后, 经标准裁刀裁切成哑铃型试样. 样品拉伸性能按照 GB/T 528—2020 《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》进行测试. 测试仪器采用德国 Zwick/Roell Z005 型电子万能试验机, 在室温下进行, 拉伸速率为 500 mm/min . 测试过程中记录试样的应力-应变曲线. 每组样品至少测试 5 个平行试样.

1.3.7 热氧老化性能测试

按照标准 GB/T 3512—2014 《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》, 使用高铁科技股份有限公司 GT-7017-EL 老化试验箱对样条进行热氧老化试验. 将裁切好的试样置于老化箱中, 在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下老化 48 h . 老化结束后, 将试样取出并在室温下停放 24 h , 随后按照标准

测试条件测定.

1.3.8 DIN 磨耗测试

DIN 磨耗根据标准 GB/T 9867—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶耐磨性能的测定(旋转辊筒式磨耗机法)》测试, 测试仪器为中国台湾高铁科技有限公司 GT-7012-D 型 DIN 磨耗测试机, 试样为直径 16 mm、高度 12 mm 的圆柱形样品在规定载荷下使样品沿圆柱型研磨机表面运动 40 m. 测试结束后称量试样磨耗前后的质量变化, 并结合试样密度计算磨耗体积损失.

1.3.9 动态热机械分析

使用美国 TA 公司生产的型号为 Q800 动态力学分析仪(DMA)测试硫化胶动态力学性能. 测试温度范围为-80~90 °C, 升温速率为 3 °C/min, 频率为 10 Hz, 拉伸应变为 0.5%. 记录硫化胶损耗因子(tanδ)随温度变化的曲线. 橡胶压缩生热性能采用德国耐驰公司 GABOMETER4000 型动态压缩生热试验机, 预热时间 30 min, 初始环境温度 55 °C, 预应力 1.0 MPa, 冲程 5.71 mm, 频率 30 Hz, 测试时间 25 min.

1.3.10 透射电子显微镜

采用 JEM 2100 透射电子显微镜(TEM)观察硫化胶中白炭黑的分散形貌. 将硫化胶样品在液氮条件下进行超薄切片, 并将切片置于铜网上, 在 200 kV 加速电压下进行观察和成像.

1.3.11 热失重分析

采用热重分析仪(TGA)测试样品的热稳定性. 称取约 10 mg 样品置于坩埚中, 在氮气气氛下进行测试, 氮气流量为 50 mL/min. 样品由室温以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C, 记录样品质量随温度变化的曲线.

1.3.12 溶胀测试

采用平衡溶胀法测试硫化胶的溶胶含量及交联密度. 称取一定质量 W_{V0} 的硫化胶样品, 将样品完全浸没于盛有 15 mL 甲苯的玻璃瓶中, 在室温下静置溶胀. 浸泡 3 天后倒出原溶剂, 并重新加入 15 mL 新鲜甲苯, 继续浸泡 3 天后取出样品, 用擦镜纸除去样品表面多余溶剂, 称量溶胀后样品质量, 记为 W_{Vs} , 随后将样品置于 100 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 记录干燥后样品质量为 W_{Vd} . 硫化胶溶胶含量(F_{VSOL} , %)通过以下公式进行计算:

$$F_{VSOL}(\%) = \left(1 - \frac{W_{Vd}}{W_{V0}}\right) \times 100\% \quad (3)$$

硫化胶溶胀率(SR)通过以下公式进行计算:

$$SR(\%) = \frac{W_{Vs} - W_{Vd}}{W_{Vd}} \times 100\% \quad (4)$$

交联密度根据 Flory-Rehner 公式(5)计算而得:

$$\ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi \phi_r^2 = -2\rho_{cx} V_s \left(\phi_r^{1/3} - \frac{2\phi_r}{f} \right) \quad (5)$$

其中, ρ_{cx} (mol/m³) 为交联密度, ϕ_r 是橡胶体积分数, χ 是聚合物-溶剂相互作用参数, 取值 0.446, 甲苯摩尔体积 V_s = 106.3 cm³/mol, f = 4.

2 结果与讨论

2.1 硅烷改性液体聚丁二烯表征

采用巯基-烯点击反应制备硅烷改性液体聚丁二烯(SiLPB). 相较于未改性 LPB, SiLPB 在核磁氢谱中 δ = 3.75~3.85 出现新的特征信号峰, 对应三乙氧基硅烷基团中—SiOCH₂—的亚甲基质子^[22], 表明硅烷基团成功引入 LPB 分子链上(图 1), 通过核磁积分计算, 各 SiLPB 样品中硅烷接枝量均为 12 wt% 左右, 说明不同样品具有相近的硅烷含量. 本研究通过控制液体橡胶中硅烷接枝率, 考察液体橡胶的 1,2-结构对材料性能的影响. 与此同时, 通过积分计算得到 SiLPB 样品中 1,2-乙烯基含量分别为 5%、25%、45%、60% 和 80%^[21]. 如表 2 所示, FTIR 结果显示液体橡胶 1,2-乙烯基含量与核磁氢谱所得接近, 且 SiLPB 较未改性 LPB 样品在 1167、1105 和 1082 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 这些峰归属于三乙氧基硅烷基团的特征振动^[32]. 凝胶渗透色谱(GPC)测试结果表明, 各 SiLPB 样品中分子量接近, 以此减少分子量对后续混炼胶性能的影响.

DSC 结果显示, 随着 SiLPB 中 1,2-乙烯基含量增加, 其玻璃化转变温度(T_g)由 -87 °C 逐渐升至 -26 °C (图 2(a)), 表明 SiLPB 分子链柔顺性逐步降低, 且变化幅度较大, 为后续 SiLPB 调控橡胶性能提供基础.

此外, 采用热重分析(TGA)对 TDAE 油和 SiLPB 的热稳定性进行评估. 如图 2(b) 所示, TDAE 油在较低温度区间发生明显质量损失, 说明其在受热过程中易挥发或热裂解. 相比之下, SiLPB 失去 5% 质量分数的温度($T_{d,5\%}$)和最大失重速率温度(T_{max} , 图 2(c))均明显升高, 表明 SiLPB 具有更好的热稳定性能. 值得注意的是, 当 1,2-乙烯基含量不高于 60% 时, 各 SiLPB 样品的 TGA 和

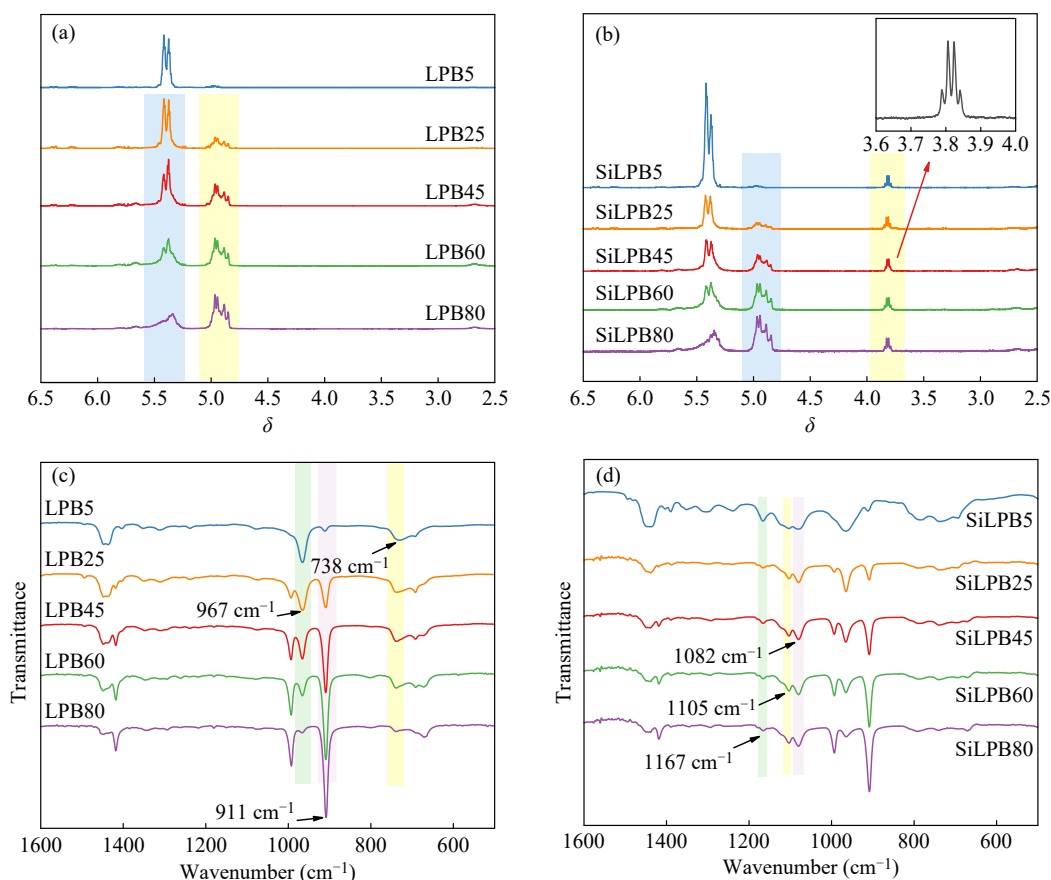


Fig. 1 (a) $^1\text{H-NMR}$ spectra of LPBs; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of SiLPBs; (c) FTIR spectra of LPBs; (d) FTIR spectra of SiLPBs.

Table 2 Microstructures and molecular weight of SiLPB.

Sample	Microstructure (%)				M_n (g/mol)	PDI
	1,4-Unit ^a	1,2-Unit ^a	1,4-Unit ^b	1,2-Unit ^b		
SiLPB5	97	3	89	11	6200	2.56
SiLPB25	79	21	76	24	5400	2.82
SiLPB45	59	41	54	46	4500	2.62
SiLPB60	43	57	37	63	5300	2.71
SiLPB80	24	76	22	78	6800	3.36

^a Calculation by $^1\text{H-NMR}$; ^b Calculation by FTIR.

DTG 曲线差异较小, $T_{d,5\%}$ 和 $T_{\max}$ 变化不明显; 而 SiLPB80 的 $T_{d,5\%}$ 明显升高, 如 SiLPB80 的 $T_{d,5\%}$ 为 306 $^{\circ}\text{C}$, 而 SiLPB60 的 $T_{5\%}$ 为 260 $^{\circ}\text{C}$, 说明高 1,2-乙烯基含量有利于进一步提高 SiLPB 的热稳定性.

2.2 混炼胶加工性能及填料分散

胶料的加工性能常通过门尼黏度进行评价. 如图 3(a) 所示, 采用 10 份 SiLPB 液体胶等量替代 TDAE 油后, 各 SiLPB 胶料的门尼黏度均低于参照样 C-Ref, 表明 SiLPB 在白炭黑填充体系中具有良好的增塑作用, 这主要归功于 SiLPB 具有较低的分子量, 从而降低胶料门尼黏度. 与此同

时, SiLPB 中不同 1,2-乙烯基含量对胶料门尼黏度影响相对有限, 说明在本研究体系中, SiLPB 的增塑作用主要受其低分子量特性影响.

白炭黑在胶料中的分散状态对橡胶性能具有重要影响. 相较于 TDAE 油, SiLPB 分子链含有硅烷基团, 可与白炭黑表面的硅羟基作用, 削弱填料-填料间作用, 进而改善白炭黑在橡胶基体中分散. 本研究采用橡胶加工分析仪(RPA)和透射电子显微镜(TEM)对白炭黑的分散状态进行表征. 图 3(b) 和 3(c) 展示了储能模量(G')随应变的变化曲线. G' 在小应变下保持较高数值, 随应变增

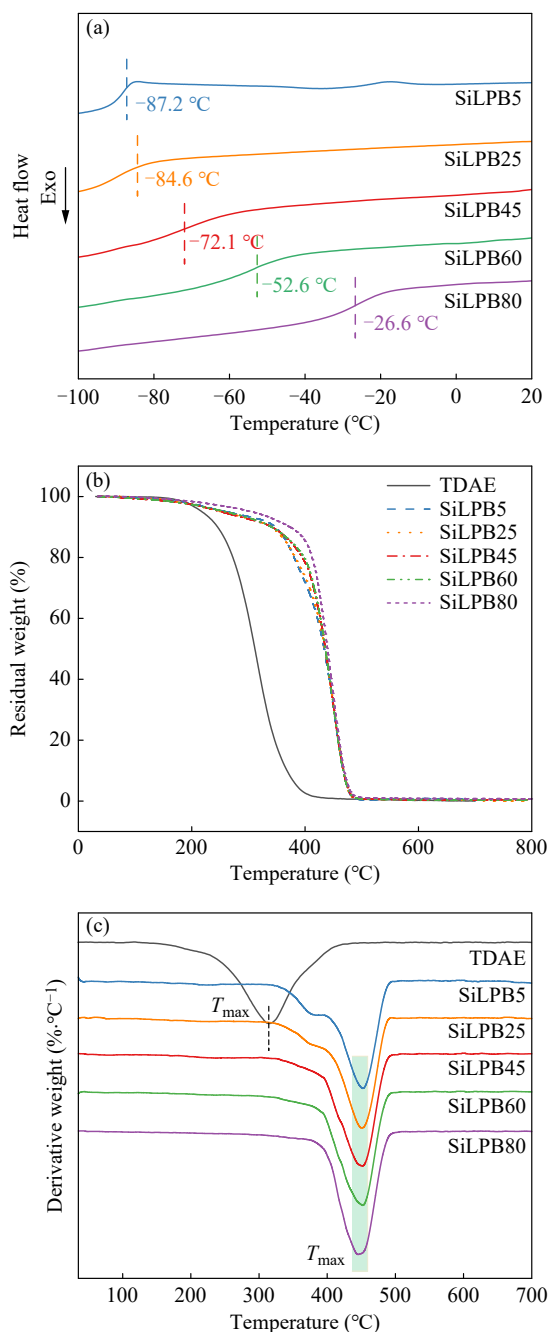


Fig. 2 (a) DSC traces of SiLPB with glass transition temperature identified; (b) TGA curves of TDAE oil and SiLPB; (c) DTG curves of TDAE oil and SiLPB.

大而显著下降, 这一现象被称为Payne效应, 常用于评估填料分散程度. 与对照样 C-Ref 相比, 所有含 SiLPB 的混炼胶和硫化胶均表现出更弱的 Payne 效应, 即从 0.3% 应变至 43% 应变范围内 G' 的下降幅度 ($\Delta G'$) 明显减小, 说明 SiLPB 能够削弱白炭黑填料网络结构, 提高白炭黑分散性. 不过含 SiLPB 的胶料之间 $\Delta G'$ 差异较小, 1,2-乙烯基含量对填料分散的影响相对次要, 填料分散

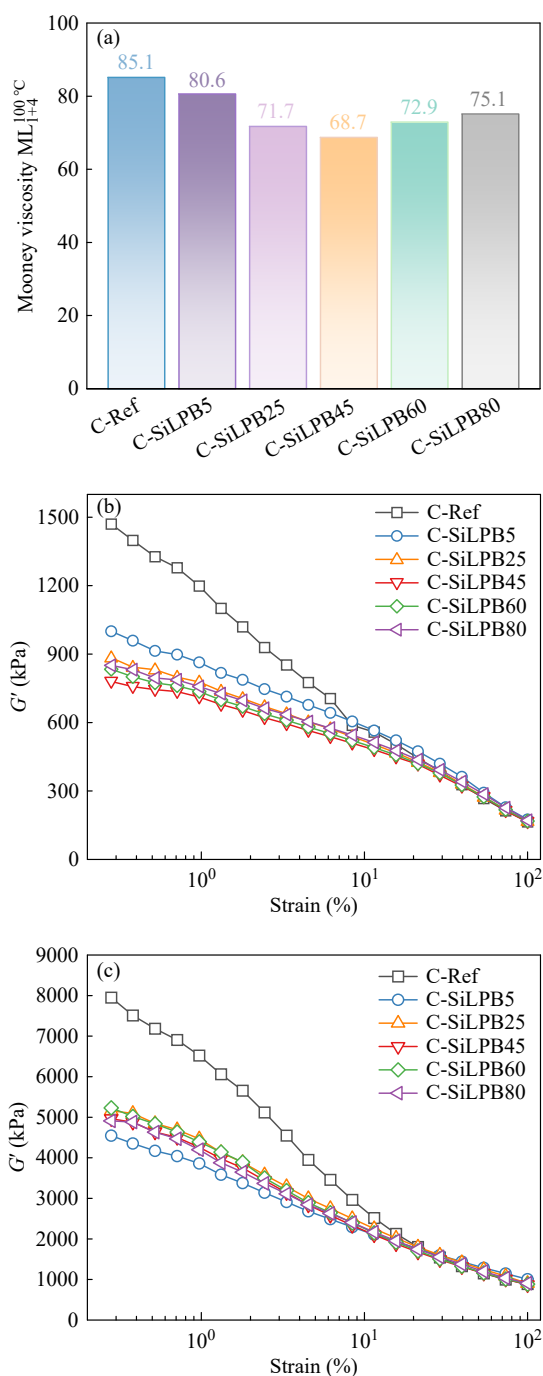


Fig. 3 (a) Mooney viscosities of compounds; (b) Storage modulus (G')-strain curves of uncured composites; (c) G' -strain curves of vulcanizates.

改善主要来源于硅烷基团与白炭黑间的作用.

TEM 图像进一步显示了填料分散状态(图4). 硫化胶 C-Ref 中存在明显的白炭黑团聚体(红圈标识). 相比之下, 含 SiLPB 的硫化胶中团聚体数量明显减少. 结合上述 RPA 结果, 说明 SiLPB 作为反应型加工助剂可有效削弱填料网络结构, 提升白炭黑在基体中分散性.

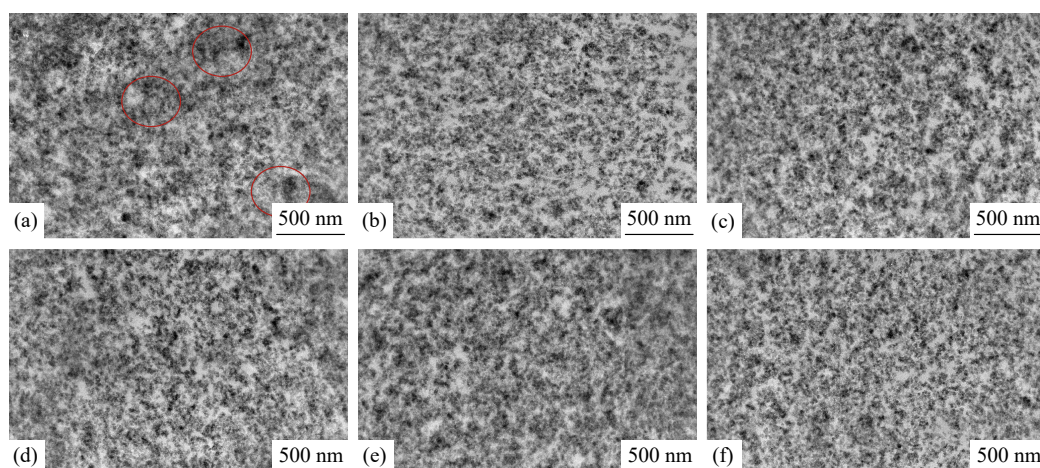


Fig. 4 TEM images of filler dispersion in vulcanizates (a) C-Ref, (b) C-SiLPB5, (c) C-SiLPB25, (d) C-SiLPB45, (e) C-SiLPB60, (f) C-SiLPB80.

2.3 硫化胶硫化特性

混炼胶硫化特性参数如表3所示, 用于评估SiLPB对混炼胶加工安全性和硫化胶交联密度的影响. 与对照样C-Ref相比, 含SiLPB胶料的硫化曲线基本一致, 各样品转矩差值(ΔM)和正硫化时间(t_{90})变化较小, 说明SiLPB中1,2-乙烯基

含量对橡胶硫化行为的影响相对有限. 但含SiLPB的胶料焦烧时间(t_{10})较C-Ref明显延长约1 min, 有助于提升胶料加工安全性. 这可能是因为SiLPB一方面改善白炭黑在橡胶基体中分散性, 同时SiLPB本身液体胶特性也有助于提高胶料流动性, 延缓早期硫化反应^[33-35].

Table 3 Curing characteristics, swelling ratio, sol fraction, and crosslink densities of samples ^a.

Sample	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	ΔM (dN·m)	t_{10} (min)	t_{90} (min)	S_R (%)	F_{VSOL} (%)	ρ_{cx} (mol/m ³)
C-Ref	3.75	27.09	23.34	0.92	19.59	190.4	39.1	43.6
C-SiLPB5	3.35	24.28	20.93	2.58	16.36	176.2	36.9	52.2
C-SiLPB25	2.93	25.13	22.2	2.25	17.83	185.3	38.8	49.5
C-SiLPB45	2.64	25.03	22.39	2.14	19.48	183.6	38.9	50.8
C-SiLPB60	2.79	24.72	21.93	2.17	18.18	182.3	38.3	50.2
C-SiLPB80	2.93	25.4	22.47	2.15	19.15	184.1	37.9	50.2

^a M_L is the minimum torque, M_H is the maximum torque, ΔM is the difference between M_L and M_H , t_{10} is the time for torque to increase from the minimal value to 10% of ΔM , t_{90} is the time for torque to rise from the minimal value to 90% of ΔM .

此外, 溶胀测试用于评估硫化胶的溶胶含量(F_{VSOL})及交联密度(ρ_{cx}), 结果见表3. 一般来说, 采用非官能化液体聚丁二烯橡胶替代环保芳烃油, 通常会降低硫化胶的交联密度, 这主要与低分子量液体橡胶参与硫化过程中消耗部分硫化助剂有关^[36]. 而含SiLPB的硫化胶 F_{VSOL} 均略有降低, 溶胀程度减小, 交联密度有所提高. 这可能是因为SiLPB分子链中含有硅烷基团, 可与白炭黑表面的硅羟基反应, 形成连接点. 这些连接点在硫化胶交联网络中发挥类似交联点的作用, 进而提高硫化胶交联密度. 但含SiLPB的硫化胶之间交联密度接近, 说明在本研究条件下, 1,2-乙烯基含量对硫化胶交联密度的影响相对有限. 这可能

是由于SiLPB添加量只占整体的4.2 wt%, 且各样品硅烷含量相近, 使得硅烷基团作用占主导, 而1,2-乙烯基含量变化对整体交联网络影响不明显.

2.4 硫化胶物理力学性能

硫化胶应力-应变曲线如图5(a)所示, 拉伸性能参数汇总于表4. 在未老化状态下, 含SiLPB的胶料拉伸强度(σ_0)与断裂伸长率(ϵ_0)与C-Ref相当, 说明SiLPB替代部分TDAE油后未削弱硫化胶的力学性能. 所有硫化胶经过热氧老化后的断裂伸长率(ϵ_1)均有所下降, 100%定伸应力则较未老化样品有所提高, 这些变化归因于老化过程中额外交联点的形成^[37,38]. 老化后的C-SiLPB60与

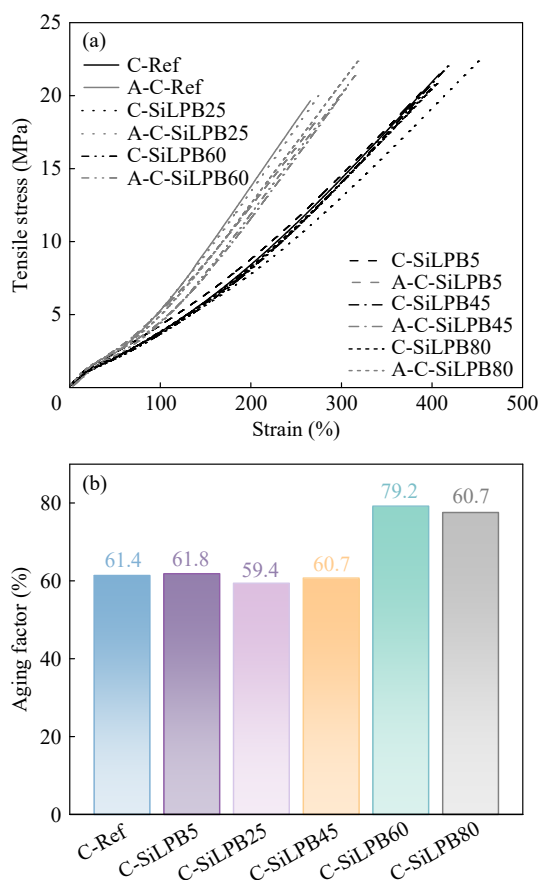


Fig. 5 (a) Stress-strain curves of unaged (solid lines) and aged (dashed lines) compounds containing TDAE oil and SiLPB; (b) Aging factor (F_a) of vulcanizates C-Ref, C-SiLPB5, C-SiLPB25, C-SiLPB45, C-SiLPB60, and C-SiLPB80, where $F_a(\%) = \frac{\sigma_1 \times \varepsilon_1}{\sigma_0 \times \varepsilon_0} \times 100\%$ ^[40].

C-SiLPB80的拉伸强度较老化前有所提高, 且这2个样品抗张积老化系数(F_a , 图5(b))明显优于其余橡胶, 表明高1,2-乙烯基含量SiLPB有助于改善硫化胶的耐热氧老化性能. 结合TGA结果(图2(b)和2(c))可知, SiLPB80表现出更优异的热稳定性, 这与其老化后性能保持率的提高具有一定关联. 一方面, 高1,2-乙烯基含量SiLPB中主链双键数量相对减少, 可降低热氧老化过程中主链氧化断裂的可能性; 另一方面, 侧链乙烯基双键在老化过程中可能与自由基反应, 从而在一定程度上稳定交联网络结构, 减缓材料性能衰减^[39]. 因此, SiLPB, 尤其是高1,2-乙烯基含量SiLPB, 有助于提高胶料的热稳定性和耐热氧老化性能.

耐磨性是决定橡胶制品使用寿命的关键参数. 本研究采用DIN磨耗试验评价硫化胶的耐磨性能(图6). 一般来说, 顺丁橡胶中较高含量的顺式1,4-结构单元有利于赋予材料优异的耐磨性能^[41]. 与C-Ref相比, 含SiLPB5、SiLPB25及SiLPB45的试样老化前磨耗体积变化不明显, 表明在本实验范围内, 低至中等1,2-乙烯基含量SiLPB的引入对材料耐磨性能影响较小; 而含SiLPB60与SiLPB80的试样磨耗体积增加约5%, 表明较高1,2-乙烯基含量SiLPB会使DIN耐磨性能略有下降. 橡胶的磨损过程通常受硬度、交联密度、内聚能以及填料-橡胶界面作用等多种因素共同影响. 进一步结合材料硬度、交联密度、韧性及撕

Table 4 Mechanical properties of vulcanizates.

Sample	σ_0 (MPa)	ε_0 (%)	$M_{100\%}$ (MPa)	$M_{300\%}$ (MPa)	Toughness (10^6 J/m ³)	Heat build-up (°C)	Tear strength (kN/m)	Shore A hardness
C-Ref	21.3 (0.35)	407 (2)	3.9 (0.09)	14.2 (0.27)	38.28	30	43.9	64
C-SiLPB5	20.2 (0.65)	392 (8)	4.2 (0.05)	14.4 (0.23)	38.28	30.8	42.4	64
C-SiLPB25	22.3 (0.44)	447 (10)	3.8 (0.03)	13.2 (0.17)	44.42	30.3	42.5	64
C-SiLPB45	21.6 (0.62)	418 (6)	3.8 (0.01)	13.8 (0.22)	39.43	28.9	40.8	65
C-SiLPB60	20.7 (0.23)	405 (6)	3.7 (0.06)	13.9 (0.51)	36.62	28.7	39.2	66
C-SiLPB80	20.5 (0.61)	404 (9)	3.8 (0.07)	13.9 (0.12)	36.82	29.2	39.7	66
Aging 48 h @ 100 °C								
	σ_1 (MPa)	ε_1 (%)	$M_{100\%}$ (MPa)	Toughness (10^6 J/m ³)				
C-Ref	19.5 (0.79)	273 (11)	5.0 (0.16)	23.45				
C-SiLPB5	18.2 (0.83)	269 (9)	5.2 (0.16)	22.03				
C-SiLPB25	19.8 (0.66)	299 (10)	5.0 (0.28)	23.95				
C-SiLPB45	20.3 (0.63)	270 (10)	4.5 (0.18)	25.87				
C-SiLPB60	21.7 (0.34)	306 (14)	4.7 (0.23)	29				

σ : stress at break; ε : strain at break; $M_{100\%}$: stress at 100% strain; $M_{300\%}$: stress at 300% strain.

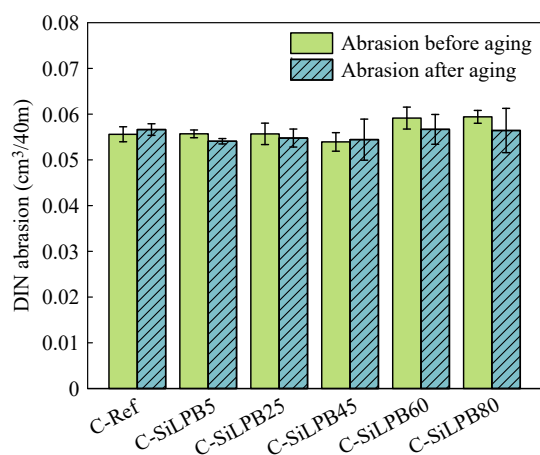


Fig. 6 DIN abrasion (volume loss) of compounds containing TDAE oil and SiLPB.

裂性能结果可知, SiLPB60与SiLPB80的试样虽然表现出略高硬度和交联密度, 但较高1,2-乙烯基含量会增强SiLPB链段刚性并限制橡胶网络的链段运动, 不利于摩擦过程中的应力松弛和能量耗散, 胶料韧性与撕裂强度降低. 因此, 在多种因素共同作用下, SiLPB60和SiLPB80试样的DIN磨耗体积有所增加. 进一步比较老化后的磨耗结果可以发现, 与老化后C-Ref相比, 含SiLPB5, SiLPB25及SiLPB45的试样DIN磨耗体积损失下降约4%, 含SiLPB60与SiLPB80的试样DIN磨耗体积与C-Ref接近, 这表明SiLPB可能有助于维持老化后橡胶网络结构的稳定性, 其对材料耐磨性能优势可能需在材料长期使用过程中突显.

采用DMA考察硫化胶在-80~90 °C范围内的动态力学性能. 损耗因子($\tan\delta$)随温度变化的曲线如图7所示. $\tan\delta$ 表征材料在动态变形过程中的能量损耗, 通常以0和60 °C下的 $\tan\delta$ 值分别作为评价轮胎抗湿滑性能和滚动阻力的参考指标. 与C-Ref相比, 所有含SiLPB硫化胶在60 °C下的 $\tan\delta$ 值均明显降低, 其中C-SiLPB5在60 °C下的 $\tan\delta$ 值较C-Ref降低22%, C-SiLPB25、C-SiLPB45和C-SiLPB60均降低约15%, 而C-SiLPB80降低11%. 这表明SiLPB有助于降低硫化胶在高温动态变形下的滞后损耗, 这主要归因于SiLPB促进白炭黑分散并增强橡胶-填料界面作用, 从而改善滚动阻力^[42]. 此外, 采用中低1,2-乙烯基含量SiLPB替代部分TDAE油会一定程度削弱橡胶抗湿滑性能, 如C-SiLPB5、C-SiLPB25及C-SiLPB45在0 °C下的 $\tan\delta$ 值较C-Ref分别降低8%、10%及

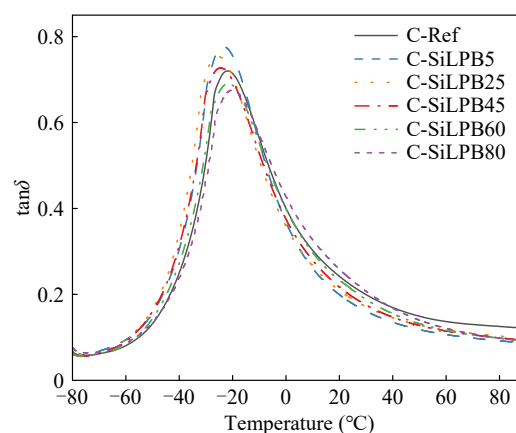


Fig. 7 $\tan\delta$ -temperature curves of composites at 0.5% tensile strain.

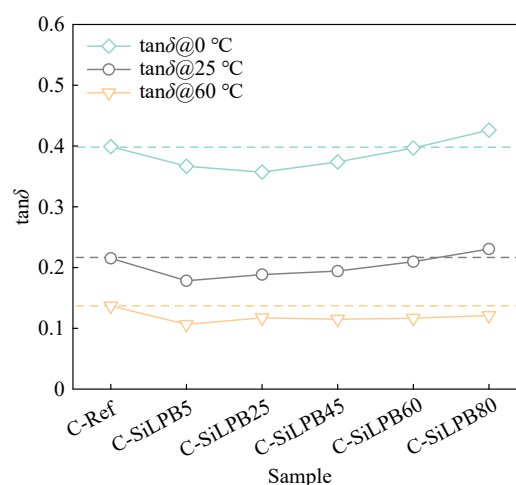


Fig. 8 Values of $\tan\delta$ at 0, 20, and 60 °C.

6%. 但采用高1,2-乙烯基含量SiLPB则改善抗湿滑性能, 如C-SiLPB80在0 °C下 $\tan\delta$ 值较C-Ref提高6.8%. 这主要是因为SiLPB80玻璃化转变温度较高, 有助于改善材料抗湿滑性能^[43]. 一般来说, 含SiLPB的硫化胶在0 °C下的 $\tan\delta$ 值随SiLPB中1,2-乙烯基含量增加而逐步升高. 此外, 动态压缩生热结果(表4)表明, 不同1,2-乙烯基含量SiLPB对胶料压缩生热性能无明显影响.

回弹性能测试结果进一步印证上述动态力学分析结果. 如图9所示, 含SiLPB的硫化胶在室温(20 °C)下的回弹率随着1,2-乙烯基结构含量的增加由49.4%下降至40.5%, 表明材料室温回弹率降低, 滞后损失增加, 这可能有助于材料抗湿滑性能^[44]. 另一方面, 含SiLPB的硫化胶样品在70 °C下的回弹率均高于对照样C-Ref, 说明SiLPB的硫化胶可表现出更优的低滚阻特性.

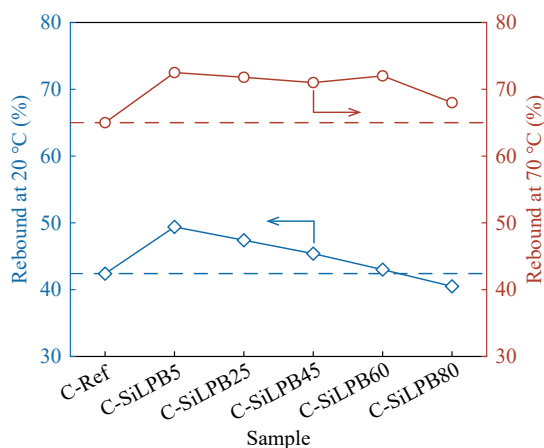


Fig. 9 Rebound results of vulcanizates C-Ref, C-SiLPB5, C-SiLPB25, C-SiLPB45, C-SiLPB60, and C-SiLPB80 at 20 °C and 70 °C.

3 结论

通过巯基-烯点击反应制备了不同1,2-乙烯基含量的硅烷改性液体聚丁二烯(SiLPB). $^1\text{H-NMR}$ 和FTIR结果表明硅烷基团成功引入LPB分子链上,且各SiLPB样品均具有约12 wt%的硅烷含量.GPC结果显示各SiLPB分子量接近,以此排除液体橡胶分子量对后续复合材料性能的影响.DSC结果表明,随SiLPB中1,2-乙烯基含量由5%增加到80%,其 T_g 由 $-87\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $-26\text{ }^\circ\text{C}$,浮动范围大.TGA结果表明,SiLPB较TDAE油具有更高的热稳定性,其中SiLPB80热稳定性较其

余SiLPB更优异.

采用SiLPB替代部分TDAE油并应用于白炭黑填充SSBR/BR体系,胶料门尼黏度降低,Payne效应减弱,白炭黑分散改善,说明SiLPB具有改善材料加工性能及填料分散的作用.这主要归功于SiLPB本身低分子量及含有硅烷基团的作用.在硅烷含量相近的条件下,SiLPB中1,2-乙烯基含量对填料分散及胶料硫化行为无明显影响.含SiLPB的硫化胶物理力学性能与含TDAE油参照样相当,其中含SiLPB60和SiLPB80硫化胶表现出更好耐热氧化性能.动态力学性能和回弹测试结果表明,SiLPB可显著降低硫化胶 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 $\tan\delta$ 值,并提高 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 回弹率,显示出降低材料滚动阻力的潜力.随着SiLPB中1,2-乙烯基含量增加,硫化胶 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\tan\delta$ 值逐步提高,有利于改善材料抗湿滑性能.然而,中高1,2-乙烯基含量(60%与80%)可能导致材料DIN磨耗体积损失增加约5%,而中低1,2-乙烯基含量对材料耐磨性能无明显影响.综上所述,通过调控SiLPB中1,2-乙烯基含量,可为高性能绿色轮胎设计提供新思路.后续研究将进一步考察SiLPB添加量对天然橡胶、乙丙橡胶等不同橡胶基体性能的影响,尤其是其在长期动态疲劳及更严苛环境老化条件下的耐久性与服役可靠性,并拓展SiLPB在不同填料体系中的应用,以更加全面地评估该材料实际应用潜力.

REFERENCES

- Zhang, M. Strategic research on the development of china's new energy automobile industry. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2019**, 677 (3), 032104.
- Liu, Z. C. Rational design of high-performance nanomaterials for electric vehicle tires. *Highlights Sci. Eng. Technol.*, **2023**, 62, 110–118.
- Li, H. W.; Zhao, B.; Yu, W. B.; Xu, N.; Guo, K. H. Design and application of a tire slip energy control scheme based on optimal guaranteed cost theory for four-in-wheel drive electric vehicles. *Asian J. Control*, **2022**, 24(3), 1333–1350.
- Huang, H. B.; Wang, Y. W.; Wu, J. H.; Ding, W. P.; Pang, J. Prediction and optimization of pure electric vehicle tire/road structure-borne noise based on knowledge graph and multi-task ResNet. *Expert Syst. Appl.*, **2024**, 255, 124536.
- Foroutan, H.; Aryal, A.; Craine, M.; Rakha, H. Projecting airborne tire wear particle emissions in the United States in the era of electric vehicles. *Sci. Total Environ.*, **2025**, 967, 178848.
- Polukarova, M.; Hjort, M.; Gustafsson, M. Comprehensive approach to national tire wear emissions: challenges and implications. *Sci. Total Environ.*, **2024**, 924, 171391.
- Bernal-Ortega, P.; Gaillard, E.; van Elburg, F.; Blume, A. Use of hydrocarbon resins as an alternative to TDAE oil in tire tread compounds. *Polym. Test.*, **2023**, 126, 108168.
- Dhanorkar, R. J.; Mohanty, S.; Gupta, V. K. Synthesis of functionalized styrene butadiene rubber and its applications in SBR-silica composites for high performance tire applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 60(12), 4517–4535.

- 9 Nakazono, T.; Matsumoto, A. Mechanical properties and thermal aging behavior of styrene-butadiene rubbers vulcanized using liquid diene polymers as the plasticizer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 118(4), 2314–2320.
- 10 Hayichelaeh, C.; Mingsamoh, A.; Boonkerd, K. Influence of silane-modified palm oil as a green processing oil in silica-reinforced SBR/BR compounds for tire tread applications. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2024**, 139, 347–357.
- 11 Um, G. Y.; Kwon, T.; Lee, S. H.; Kim, W.; Kim, J.; Yu, S.; Kim, K.; Lee, J. H. Effect of functionality and loading procedure of liquid butadiene rubber on properties of silica-filled tire tread compounds. *Polym. Test.*, **2023**, 129, 108283.
- 12 Dickmann, A.; Giese, U.; Schaumann, I. Polycyclic aromatic hydrocarbons in consumer goods made from recycled rubber material: a review. *Chemosphere*, **2019**, 220, 1163–1178.
- 13 Chen, P.; Liang, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in green space soils in Shanghai: source, distribution, and risk assessment. *J. Soils Sediments*, **2021**, 21(2), 967–977.
- 14 Armada, D.; Martinez-Fernandez, A.; Celeiro, M.; Dagnac, T.; Llompert, M. Assessment of the bioaccessibility of PAHs and other hazardous compounds present in recycled tire rubber employed in synthetic football fields. *Sci. Total Environ.*, **2023**, 857(Pt 2), 159485.
- 15 Wang, Q.; Sun, T.; Wei, C. Y.; Sun, N.; Zhao, W. P.; Liu, L. J.; Wei, L. P.; Liu, H.; Zhang, C. Y.; Zhang, X. Q.; Sun, Y. Liquid 3,4-polyisoprene: a novel processing aid to achieve tire tread SBR composites with high wet grip and low energy consumption. *Polym. Test.*, **2022**, 115, 107713.
- 16 Li, M.; Liu, X. L.; Cui, D. M. Influence of high cis-1,4-liquid polydienes on properties of carbon-black filled composites. *Polymer*, **2024**, 313, 127710.
- 17 Dong, W.; He, J. Y.; Xia, Z.; Fan, W. F.; Sun, W.; Bai, C. X. Synthesis and performance study of hydrogenated and isocyanated polybutadiene liquid rubber for energy efficient tires. *Polymer*, **2025**, 334, 128554.
- 18 Ren, Y. Q.; Zhao, S. H.; Li, Q. Q.; Zhang, X. Y.; Zhang, L. Q. Influence of liquid isoprene on rheological behavior and mechanical properties of polyisoprene rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(8), app.41485.
- 19 Ryu, G.; Kim, D.; Song, S.; Hwang, K.; Kim, W. Effect of the epoxide contents of liquid isoprene rubber as a processing aid on the properties of silica-filled natural rubber compounds. *Polymers*, **2021**, 13(18), 3026.
- 20 Colucci, G.; Di Gianni, A.; Bongiovanni, R.; Priola, A.; Torello, F.; Bracco, S.; Sozzani, P. Modification of silica by liquid polybutadienes containing alkoxysilane groups. *Macromol. Symp.*, **2010**, 296(1), 550–556.
- 21 Kim, D.; Ahn, B.; Kim, K.; Lee, J.; Kim, I. J.; Kim, W. Effects of molecular weight of functionalized liquid butadiene rubber as a processing aid on the properties of SBR/silica compounds. *Polymers*, **2021**, 13(6), 850.
- 22 Kim, D.; Yeom, G.; Joo, H.; Ahn, B.; Paik, H. J.; Jeon, H.; Kim, W. Effect of the functional group position in functionalized liquid butadiene rubbers used as processing aids on the properties of silica-filled rubber compounds. *Polymers*, **2021**, 13(16), 2698.
- 23 Choi, H.; Song, S.; Yeom, G.; Kim, D.; Kim, S.; Jeong, J.; Hwang, K.; Joo, S. W.; Chung, S.; Kim, W.; Paik, H. J. Triethoxysilyl-terminated telechelic liquid butadiene rubber with disulfide linkages for tire tread of electric vehicles. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(4), 2076–2084.
- 24 李敏, 刘新立, 崔冬梅. 硅烷封端液体聚丁二烯对二氧化硅填充丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料性能的影响. *高分子学报*, **2026**, 57(1), 119–128.
- 25 Liu, J. H.; Li, D.; Fu, Z.; Geng, J. T.; Hua, J. Preparation and properties of 1,2-polybutadiene grafting with poly(1,3-butadiene)-block-(dimethylsiloxane). *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(7), 1663–1672.
- 26 Yu, Y.; Xu, S. L.; Pang, L. R.; Jiang, B. T.; Liu, H.; Zhang, C. Y.; Zhang, X. Q. Enhancing dynamic properties of natural rubber nanocomposites: a novel syndiotactic 1,2-polybutadiene via iron-catalyzed butadiene-ethylene copolymerization. *Chem. Eng. J.*, **2025**, 525, 170255.
- 27 Zhu, H.; Tang, M.; Hao, Y. Q.; Zhou, Z. F.; Sun, D.; Yu, P. F.; Wu, Y. X. Novel polybutadiene rubber with long cis-1,4 and syndiotactic vinyl segments (CVBR) for high performance sidewall of all-steel giant off-the-road tire. *Compos. Part B Eng.*, **2024**, 275, 111349.
- 28 Yu, Y.; Xu, S. L.; Zhao, Y. N.; Sun, Y. F.; Liu, H.; Zhang, C. Y.; Zhang, X. Q. Syndiotactic 1,2-polybutadiene with regulable viscoelasticity and crystallinity via a steric hindrance strategy for promoting the dynamic mechanical properties of nanocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2025**, 191, 108723.
- 29 Pang, S.; Yu, Y.; Zhang, L. Q.; Wu, Y. P. Adjusting silica/rubber interfacial interactions and properties via the click reactions between liquid polybutadiene and silane. *Compos. Sci. Technol.*, **2021**, 213, 108903.
- 30 Lim, K.; Hong, S. J.; Lee, H.; Jung, J.; Kim, K.; Park, J. H.; Bang, J. Open-structured silica network based on silane-terminated telechelic polybutadiene for electric vehicle tires. *Sustain. Mater. Technol.*, **2024**, 42, e01156.

- 31 Song, S.; Choi, H.; Jeong, J.; Kim, S.; Kwon, M.; Kim, M.; Kim, D.; Jeon, H.; Paik, H. J.; Chung, S.; Kim, W. Optimized end functionality of silane-terminated liquid butadiene rubber for silica-filled rubber compounds. *Polymers*, **2023**, 15(12), 2583.
- 32 Sengloyluan, K.; Sahakaro, K.; Dierkes, W. K.; Noordermeer, J. W. M. Silane grafted natural rubber and its compatibilization effect on silica-reinforced rubber tire compounds. *Express Polym. Lett.*, **2017**, 11(12), 1003–1022.
- 33 Yan, X. S.; Hamed, G. R.; Jia, L. Urushiol-derived non-silane coupling agent. *Polymer*, **2017**, 125, 172–181.
- 34 孙庆刚, 马德龙, 李云峰, 王茜, 王洪奎, 杨振林, 张保宁, 孙宇. 液体聚丁二烯微观结构对丁苯橡胶性能的影响. *高分子通报*, **2026**, 39(2), 280–286.
- 35 王茜, 张俊驰, 吕贵杰, 徐新圆, 孙涛, 刘恒, 张春雨, 孙宇, 张学全. 液体 1,4-聚丁二烯在丁苯橡胶胶料中的应用. *橡胶工业*, **2024**, 71(4), 266–270.
- 36 Liu, Z. Y.; Han, L.; Wang, R. J.; Feng, Q.; Liu, G. Y.; Yong, Z. F. Influence of liquid polybutadiene on crosslinking network and mechanical properties of SSBR/BR. *Polym. Eng. Sci.*, **2022**, 62(5), 1416–1426.
- 37 Choi, S. S.; Park, B. H.; Nah, C. Effect of low molecular weight polybutadiene as processing aid on properties of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 90(11), 3135–3140.
- 38 Wang, X. L.; Yang, K.; Zhang, P. Evaluation of the aging coefficient and the aging lifetime of carbon black-filled styrene-isoprene-butadiene rubber after thermal-oxidative aging. *Compos. Sci. Technol.*, **2022**, 220, 109258.
- 39 Sanglar, C.; Nguyen Quoc, H.; Grenier-Loustalot, M. F. Studies on thermal degradation of 1-4 and 1-2 polybutadienes in inert atmosphere. *Polym. Degrad. Stab.*, **2010**, 95(9), 1870–1876.
- 40 Bakar, M.; Sola-Wdowska, M.; Przybyłek, M.; Białkowska, A.; Zarzyka, I.; Hanulíková, B.; Masař, M. Investigation of combined aging and mullins stress softening of rubber nanocomposites. *Polymers*, **2024**, 16(22), 3141.
- 41 朱寒, 程竹杰, 刘天保, 刘胜利, 王国田, 吴一弦. 微观结构含量对稀土高顺式聚丁二烯性能的影响. *高分子学报*, **2023**, 54(8), 1176–1185.
- 42 Hashim, A. S.; Azahari, B.; Ikeda, Y.; Kohjiya, S. The effect of bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulfide on silica reinforcement of styrene-butadiene rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **1998**, 71(2), 289–299.
- 43 Yoshioka, A.; Komuro, K.; Ueda, A.; Watanabe, H.; Akita, S.; Masuda, T.; Nakajima, A. Structure and physical properties of high-vinyl polybutadiene rubbers and their blends. *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58(12), 1697–1706.
- 44 葛建宁, 李柏林, 董为民, 张新惠, 于琦周, 任慧娟, 姜连升, 张学全. 铁系 3,4-聚异戊二烯橡胶的性能. *弹性体*, **2007**, 17(1), 45–47.

Research Article

Effect of the Microstructures of Silane-modified Liquid Polybutadiene on the Properties of Styrene-Butadiene Rubber

Qian Wang¹, Meng-han Xing¹, Jing-yi Zhang¹, Yu-fei Shang¹, Ming-xiang Yu¹, Ying Tan²,
Chun-yu Zhang¹, Xue-quan Zhang^{1*}, Yu Sun^{1*}

(¹College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000)

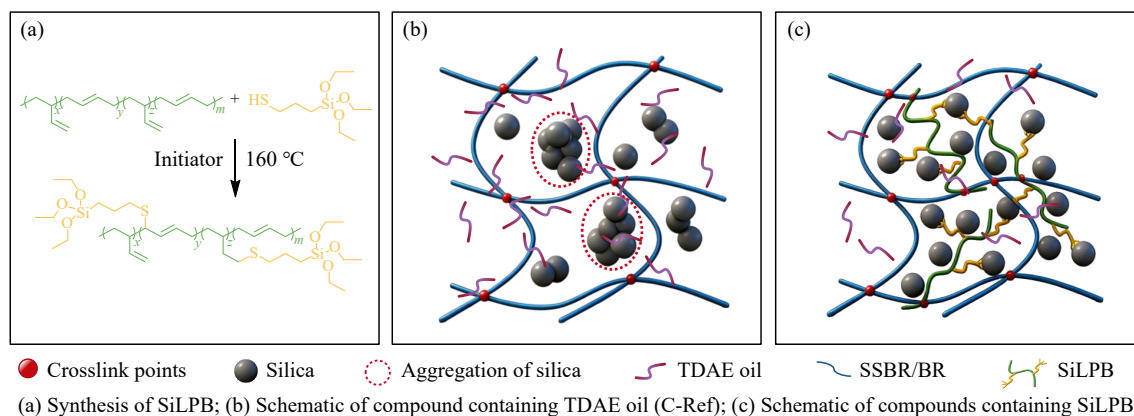
(²Shandong Debo New Material Technology Co., Ltd., Dezhou 253300)

Abstract Silane-modified liquid polybutadiene (SiLPB) with different 1,2-vinyl contents were prepared to study the effect of 1,2-vinyl content on rubber properties. ¹H-NMR, FTIR and GPC results confirmed that the samples SiLPB had similar silane contents and molecular weights. DSC results showed that, as the 1,2-vinyl content in SiLPB was increased from 5% to 80%, its glass transition temperature was increased from −87 °C to −26 °C. Replacing 10 phr conventional aromatic oil (TDAE) with SiLPB effectively reduced the Mooney viscosity of the compounds, prolonged the scorch time and improved silica dispersion, while maintaining the similar curing time (*t*₉₀) and physical-mechanical properties to that containing TDAE oil (C-Ref). Vulcanizates containing SiLPB

* Corresponding authors: Xue-quan Zhang, E-mail: xqzhang@qust.edu.cn

Yu Sun, E-mail: yusun@qust.edu.cn

with high 1,2-vinyl content (C-SiLPB60 and C-SiLPB80) exhibited better thermal-oxidative aging resistance, although their abrasion resistance was decreased by approximately 5% compared with C-Ref. In contrast, SiLPB with 1,2-vinyl contents below 45% showed no obvious effect on abrasion resistance. Dynamic mechanical analysis and rebound tests demonstrated that all SiLPB samples significantly reduced the $\tan\delta$ value at 60 °C and increased the rebound resilience at 70 °C, indicating their potential to reduce rolling resistance. Meanwhile, the $\tan\delta$ value at 0 °C was gradually increased with increasing 1,2-vinyl content in SiLPB, suggesting the potential to improve wet-skid resistance. These results indicate that regulating the 1,2-vinyl content in SiLPB provides a new strategy for balancing the performance of tire tread materials.



Keywords Silane-modified liquid polybutadiene; 1,2-Vinyl content; Processing aid; Silica dispersion; Dynamic mechanical properties