

· 研究论文 ·

## 硅氧烷-丁二烯嵌段共聚物改性二氧化硅填充 丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料

徐妍<sup>1,2</sup> 李敏<sup>1,2</sup> 崔冬梅<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院长春应用化学研究所 高分子科学与技术全国重点实验室 长春 130022)

(<sup>2</sup>中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

**摘要** 为改善白炭黑在非极性丁苯橡胶/顺丁橡胶(SBR/BR)基体中的分散性并提升复合材料性能,本研究设计合成了三乙氧基硅烷封端的硅氧烷-丁二烯共聚物(TESIPB),并将其作为界面改性剂用于白炭黑填充SBR/BR复合材料.通过调控硅氧烷封端、聚硅氧烷主链苯环含量及液体聚丁二烯分子量,系统考察了共聚物改性剂对复合材料的硫化特性、填料分散性、力学性能及动态力学性能的影响.结果表明, TESIPB能有效抑制白炭黑团聚,促进填料均匀分散,显著提高复合材料的撕裂强度和断裂伸长率.当 TESIPB添加量为2.5 phr时,复合材料拉伸强度达22.7 MPa,断裂伸长率提升至1444%,撕裂强度达75.5 N/mm.动态力学分析显示,适量 TESIPB可降低复合材料在60 °C的损耗因子( $\tan\delta$ ),同时提高0 °C附近的 $\tan\delta$ 值,有助于实现低滚动阻力和良好抗湿滑性能的平衡.本研究为开发高性能绿色轮胎用橡胶复合材料提供了新思路.

**关键词** 硅氧烷封端聚丁二烯橡胶; 二氧化硅; 丁苯橡胶; 液体橡胶; 聚硅氧烷

**引用:** 徐妍, 李敏, 崔冬梅. 硅氧烷-丁二烯嵌段共聚物改性二氧化硅填充丁苯橡胶/顺丁橡胶复合材料. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26147.

**Citation:** Xu, Y.; Li, M.; Cui, D. M. Silicone-butadiene block copolymer modified silica-filled styrene butadiene rubber/butadiene rubber composite material. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26147.

绿色轮胎在不牺牲安全性能的前提下,实现了更低的滚动阻力,从而减少燃油消耗,降低二氧化碳排放,对于节能、环保具有重要意义<sup>[1~4]</sup>.绿色轮胎的性能优化,核心在于平衡滚动阻力、耐磨性和抗湿滑性.滚动阻力与抗湿滑性因对滞后损耗的相反需求而相互制约;耐磨性的提升则需强化补强体系,这会导致滚动阻力升高、抗湿滑性下降<sup>[5~9]</sup>.3种性能相互制约,形成橡胶魔三角,严重限制了绿色轮胎的发展,因此需要设计一种新型轮胎材料打破魔三角、实现三者的协同优化.

绿色轮胎通常采用白炭黑(二氧化硅)增强的溶聚丁苯橡胶(SSBR)与顺丁橡胶(BR)复合材料.然而,白炭黑表面富含极性硅醇基( $\text{Si}-\text{OH}$ ),易通过氢键形成强烈的填料间相互作用,导致其在非极性或非弱极性橡胶基体中发生严重团聚.团聚的白炭黑会形成三维填料网络,增大滞后损耗、降低复合材料加工性能,填料与橡胶基体之间的界面相互作用较弱,无法有效传递应力,导致力学性能较差<sup>[10,11]</sup>.为解决此问题,硅烷偶联剂例如双-( $\gamma$ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物(TESPT)被广泛使用<sup>[12]</sup>.作为双功能偶联剂, TESPT一端通

黄葆同/冯之榴先生诞辰105周年纪念专辑; 2026-04-29收稿, 2026-07-31录用,  
基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22331010).

\* 通信联系人, E-mail: dmcul@ciac.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26147; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7705

网络出版.

过与白炭黑表面硅羟基反应, 形成 Si—O—Si 键, 降低了填料间的内聚力, 使其更容易被橡胶润湿和分散; 另一端通过四硫基团与橡胶分子链上的双键发生硫化交联反应. 应力能够通过共价键从橡胶基体有效传递到高强度的白炭黑粒子, 大幅提高硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和耐磨性. 但该反应在高温(150 °C)下会释放甲醇、乙醇等挥发性有机化合物(VOCs), 劣化橡胶性能并危害环境<sup>[13,14]</sup>.

为突破上述瓶颈, 研究人员致力于开发无 VOCs 或低 VOCs 的界面改性剂, 以提高填料分散性. 例如向橡胶分子链引入极性或反应性基团<sup>[15,16]</sup>、预改性填料表面<sup>[17]</sup>、采用偶联剂桥接填料与橡胶基体以及修饰物理界面等<sup>[18-22]</sup>. Cui 等<sup>[23]</sup>采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)对丁苯橡胶进行主链或侧链改性, 通过铂催化热引发氢化硅烷化反应, 使聚硅氧烷中的 Si—H 键与丁苯橡胶(SBR)分子链上的乙烯基双键发生加成反应, 形成稳定的 Si—C 共价键. 改性后的 SBR 具有与白炭黑结构相似的 PDMS 链段, 容易与白炭黑表面发生分子间相互作用. 具有低表面能的 PDMS 链段会优先迁移到橡胶与白炭黑的界面, 起到界面增容剂的作用, 使橡胶相能够更好地润湿和包裹白炭黑颗粒.

Redaelli 等<sup>[24]</sup>通过化学键合将多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)纳米笼固定于 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子表面, 构筑了 SiO<sub>2</sub>@POSS 杂化填料. POSS 具有约 1.5 nm 的刚性笼状结构, 其表面可引入反应性基团. 该杂化填料形成的高度互连网络与填料-橡胶间的多点锚定作用, 能有效限制橡胶分子链运动, 降低链段内摩擦(即减少动态变形下的粘性耗散). 动态力学性能测试表明, SiO<sub>2</sub>@POSS 体系在 60 °C 的  $\tan\delta$  较传统 TESPT 体系降低 15%~20%, 同时保持了良好的抗湿滑性.

Razzaghi-Kashani 等<sup>[25]</sup>以甲苯二异氰酸酯(TDI)为桥接剂, 将端羟基聚丁二烯(HTPB)化学接枝于白炭黑表面, 对丁苯橡胶/白炭黑复合材料进行改性. HTPB 长链结构提供了显著的空间位阻效应, 有效屏蔽表面硅羟基, 抑制氢键诱导的团聚, 同时提高了白炭黑的有机亲和性, 显著改善了白炭黑颗粒的分散性并加速了硫化进程.

Zhang 等<sup>[26]</sup>利用三乙氧基硅烷封端的液体聚丁二烯(TTPB)与含巯基的硅烷偶联剂 Si747 发生

点击反应, 生成不同接枝比例的共聚物, 用于白炭黑填充的天然橡胶(NR)复合材料. TTPB 链上接枝的 Si747 越多, 改性分子链刚性越强, 能更有效地增大白炭黑颗粒的间距, 而长链的物理屏蔽作用能防止白炭黑团聚, 同时, TTPB 的双键与橡胶基体共硫化, 形成稳定的化学桥联结构, 获得兼具低滚动阻力、低生热、高耐磨和高强度的橡胶复合材料.

基于上述研究进展, 通过硅氢加成反应设计并合成了一系列硅氧烷丁二烯共聚物, 将其作为白炭黑填充 SSBR/BR 共混体系的界面改性剂, 探讨了硅氧烷基封端、聚硅氧烷主链苯环含量、液体聚丁二烯分子量对硅氧烷-丁二烯共聚物改性橡胶复合材料的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

1,3-丁二烯: 大连大特气体有限公司, 经正丁基锂纯化后气化冷凝; 正己烷: 上海泰坦科技股份有限公司, 4A 分子筛干燥后常压回流蒸馏; 四氢呋喃: 上海泰坦科技股份有限公司, 4A 分子筛干燥后常压回流蒸馏; 硅酸四乙酯(TEOS), 安徽泽升科技股份有限公司; 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(HMM), 北京伊诺凯科技有限公司; 1,4-双(二甲基硅基)苯(BDSB), 北京伊诺凯科技有限公司; 三甲基乙氧基硅烷, 北京伊诺凯科技有限公司; 二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS), 北京伊诺凯科技有限公司; 三(2,4,6-三氟苯基)硼烷(B(2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 安徽泽升科技股份有限公司; 三五氟苯硼(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 安徽泽升科技股份有限公司; 顺丁橡胶 BR9000, 燕山石化; 丁苯橡胶 SBR1502E, 燕山石化; 白炭黑, VN3, 德国德固赛公司; 双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(TESPT, Si69), 安徽泽升科技股份有限公司; 其它助剂均是市售常用原料.

### 1.2 表征与测试

相对分子质量及其分布采用凝胶渗透色谱法(GPC)(日本 TOSOH 公司 HLC-58420 型凝胶渗透色谱仪), 在 40 °C 测试, 流动相为 THF; 核磁共振波谱(NMR)采用德国 Bruker AV500 型核磁共振波谱仪(500 MHz for <sup>1</sup>H; 125 MHz for <sup>13</sup>C)在 25 °C 下测试, 溶剂为 CDCl<sub>3</sub>.

使用高铁检测仪器有限公司 GT-TCS-2000 型

电子万能拉力机按 GB/T528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》测试橡胶复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速率均为 500 mm/min; 使用高铁检测仪器有限公司 GT-TCS-2000 型电子万能拉力机按 GB/T529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定》测试撕裂强度, 拉伸速率为 500 mm/min; 硬度采用上海千实精密机电科技有限公司 Digitest II 型橡胶硬度计根据国标 GB/T531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶的压入硬度测试方法》, 在室温下测试; 采用瑞士 METTLER 动态黏弹谱仪进行动态力学性能测试, 温度-100~100 °C, 应变为 0.1%, 频率 10 Hz, 升温速度 3 °C/min.

橡胶复合材料的微观形貌表征通过德国 Zeiss-Merlin 型高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM) 进行测试. 对拉伸后试样断面进行喷金处理, 然后用 SEM 对断面进行观察采集图片.

### 1.3 端醛基液体聚丁二烯橡胶(ATPB)的合成

根据文献报道的方法<sup>[27~29]</sup>制备, 其具体操作如下: 将 4 g 顺 1,4-聚丁二烯橡胶加入 100 mL 的 1,2-二氯乙烷中溶解, 随后逐滴加入含 0.2 g  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_3\text{O}_3]_3[\text{PO}(\text{WO}_3)_4]$  (CPC-PW<sub>4</sub>O<sub>16</sub>) 催化剂、1.26 g 过氧化氢水溶液 (30 wt%) 和 20 mL 1,2-二氯乙烷的混合液, 50 °C 下反应 2 h. 反应结束后加入乙醇沉降得环氧化聚丁二烯橡胶溶液. 在上述溶液中加入与过氧化氢等当量的 H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> 的四氢呋喃/环己烷 (1:1) 溶液, 30 °C 下反应 6 h. 反应结束后过滤, 旋蒸除去溶剂, 正己烷洗涤后离心并取上层清液, 在 40 °C 下真空烘箱中干燥, 得到 ATPB.

### 1.4 硅氧烷-丁二烯共聚物(SIPB)的合成

在氮气气氛下, 194.00 mg BDSB 和 4.04 mg B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> 溶于 2 mL 甲苯中, 将混合溶液加入至溶于 104.00 mg DMDMS 的 2 mL 甲苯溶液中, 在常温下反应 3 h. 反应结束后向反应液中滴加溶有 63.80 mg ATPB 的甲苯溶液中, 4 h 后抽干溶剂, 在 40 °C 下真空烘箱中干燥, 得到硅氧烷-丁二烯共聚物 (SIPB).

### 1.5 三乙氧基硅烷封端硅氧烷-丁二烯共聚物 (TESIPB) 的合成

在氮气气氛下, 将 67 mg HMM、97 mg BDSB 和 4.04 mg B(2,4,6-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶于 2 mL 甲苯中, 将混合溶液加入至溶于 104.00 mg DMDMS 的 2 mL 甲苯溶液中, 在常温下反应 3 h. 反应结

束后向反应液中滴加溶有 63.80 mg ATPB 100 mL 甲苯溶液中, 4 h 后得到 SIPB, 向其中滴加过量的 TEOS. 反应结束后抽干溶剂, 在 40 °C 下真空烘箱中干燥, 得到三乙氧基硅烷封端的硅氧烷-丁二烯共聚物 (TESIPB).

### 1.6 试样制备

采用混炼法制备试样. 首先, 在密炼机中将初始温度设定为 60 °C, 转速设定为 60 r/min. 待温度稳定后, 加入 SBR 和 BR 进行塑炼. 塑炼完成后, 依次加入氧化锌、硬脂酸、2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉聚合体 (防老剂 RD) 和 *N*-(1,3-二甲基丁基)-*N'*-苯基对苯二胺 (防老剂 4020). 待上述物料混炼均匀后, 分 3 批次加入液体硅氧烷-丁二烯共聚橡胶 (SLPB) 与白炭黑的预混物. 随后加入 *N*-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (促进剂 CZ) 和硫黄. 密炼工序结束后, 将胶料转移至开炼机薄通 3 次, 下片, 停放冷却备用 (各组分比例见表 1).

**Table 1** Formulations of SBR/BR vulcanized composites \*.

| Sample | TESIPB1 | TESIPB2 | TESIPB3 | SIPB4 |
|--------|---------|---------|---------|-------|
| SR-1   | —       | —       | —       | —     |
| SR-2   | 5.0     | —       | —       | —     |
| SR-3   | 2.5     | —       | —       | —     |
| SR-4   | —       | 5.0     | —       | —     |
| SR-5   | —       | 2.5     | —       | —     |
| SR-6   | —       | —       | 5.0     | —     |
| SR-7   | —       | —       | 2.5     | —     |
| SR-8   | —       | —       | —       | 5.0   |
| SR-9   | —       | —       | —       | 2.5   |

\* Formulations (parts by weight): SBR, 70; BR, 30; other rubber additives: stearic acid, 2; antioxidant RD, 2; antioxidant 4020, 2; sulfur, 1.5; accelerator CZ, 2; silica VN3, 60; zinc oxide, 3.

硫化特性采用无转子硫化仪进行测试, 测得正硫化时间 ( $t_{90}$ ). 随后, 使用平板硫化机制备硫化试样, 硫化条件设定为: 温度 160 °C, 压强 15 MPa, 时间取 ( $t_{90} + 2$ ) min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ATPB 的制备

按照文献报道的反应控制相转移催化法以高分子量的顺 1,4-聚丁二烯橡胶 (PBD) 为原料, 通过一锅法合成了不同链长的 ATPB (表 2). <sup>1</sup>H-NMR 谱图显示 (图 1), 在  $\delta=9.77$  处出现醛基

**Table 2** Synthesis of ATPB<sup>a</sup>.

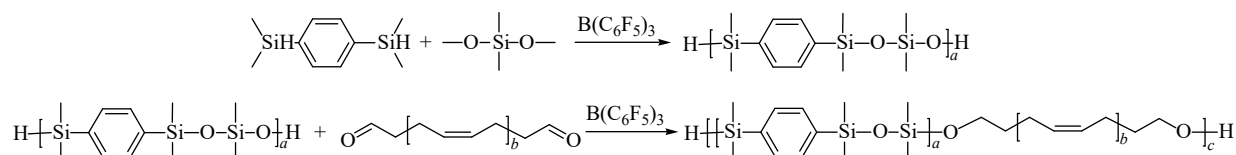
| Sample | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /C=C<br>(mol%) | Epoxy <sup>b</sup><br>(%) | Nepoxy <sup>c</sup> | <i>M</i> <sub>n,NMR</sub> <sup>d</sup><br>(10 <sup>3</sup> ) |
|--------|----------------------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------|
| ATPB1  | 10                                           | 5                         | 3                   | 3.70                                                         |
| ATPB2  | 15                                           | 9                         | 4                   | 0.60                                                         |
| ATPB3  | 20                                           | 17                        | 4                   | 0.55                                                         |

<sup>a</sup> Reaction conditions: *M*<sub>n</sub>(PBD)=3×10<sup>4</sup> kg/mol, 4 g, solution, DCE, 100 mL, 0.20 g of CPCPW<sub>4</sub>O<sub>16</sub>, 2 h, 50 °C, THF/*n*-Hex (1:1), 100 mL, 2 h, 30 °C; <sup>b</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C, Epoxy =  $\frac{I(2.93)}{I(2.93) + I(5.38)} \times 100\%$ ; <sup>c</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C, Nepoxy =  $\frac{I(3.40)}{I(9.77)}$ ; <sup>d</sup> Determined by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy in CDCl<sub>3</sub> at 25 °C, *M*<sub>n,NMR</sub> =  $\frac{I(5.38)}{I(2.47 - 2.51)} \times 2 \times 54 + \frac{I(3.40)}{I(2.47 - 2.51)} \times 2 \times 70 + 86$ .

(-CHO)的信号峰;同时,位于 $\delta=2.38$ 和 $2.49$ 的吸收峰归属于与醛基直接相连的亚甲基(-CH<sub>2</sub>-).这些结果充分表明ATPB已被成功制备.

## 2.2 SIPB改性剂的合成及结构分析

B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>作为一类高效的非金属路易斯酸催化剂,在Piers-Rubinsztajn (P-R)反应中能够有效活化硅氢键(Si-H),促进其与烷氧基硅烷或硅烷醇发生缩合反应,生成硅氧键(Si-O-Si)

**Fig. 2** Synthetic route to SIPB.**Table 3** Synthesis of SIPB<sup>a</sup>.

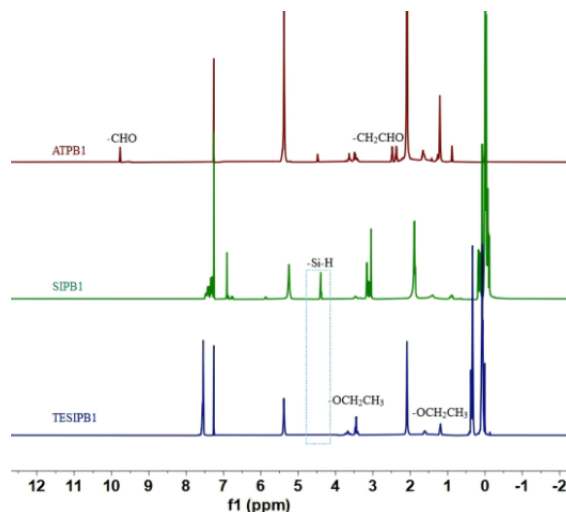
| Sample | BDSB | HMM | Carbonyl source |
|--------|------|-----|-----------------|
| SIPB1  | 5    | 5   | ATPB2           |
| SIPB2  | 5    | 5   | ATPB1           |
| SIPB3  | 10   | 0   | ATPB1           |
| SIPB4  | 10   | 0   | ATPB2           |

<sup>a</sup> Reaction conditions: (*n*(BDSB) + *n*(HMM)): *n*(DMDMS): *n*(ATPB) = 10:9:1, *n*(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>) = 10 μmol, *V*<sub>tol</sub> = 100 mL, 25 °C.

## 2.3 TESIPB改性剂的合成及结构分析

基于B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>的特性,可将其应用于硅氧烷封端硅氧烷-丁二烯共聚物中.然而,B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>易催化含Si-H基团的硅烷发生自缩合反应,因此选用Lewis酸性更低、空间位阻更大的B(2,4,6-

[30,31].此外,硼烷可通过极化硅氢键,进一步催化硅氢加成反应<sup>[32]</sup>.因此将其应用于ATPB的硅氢化反应,期望获得SIPB(图2).分别以不同比例的BDSB和HMM作为底物提供Si-H,在B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>的催化下与DMDMS反应得到不同的聚硅氧烷(SI),进一步分别与链长不同的ATPB1和ATPB2反应得到一系列SIPB(表3).在产物的<sup>1</sup>H-NMR谱图中, $\delta=9.79$ 处未检测到醛基(-CHO)的信号峰,证实醛基已发生硅氢加成反应,表明成功合成了SIPB.

**Fig. 1** <sup>1</sup>H-NMR spectra of ATPB, SIPB and TESIPB.

C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[33]</sup>催化硅酸四乙酯与SIPB发生P-R反应得到TESIPB(图3).在产物的<sup>1</sup>H-NMR谱图中, $\delta=4.41$ 处Si-H特征峰的积分强度显著降低,而 $\delta=0.95$ 和 $3.64$ 处出现烷氧基特征峰,证明聚合物链末端成功发生了P-R反应,实现了三乙氧基硅烷封端.

## 2.4 SLPB对白炭黑填充SSBR/BR复合材料硫化特性的影响

在橡胶混炼的硫化测试中,最大转矩(*M*<sub>H</sub>)反映了胶料在硫化完成后,因高分子链交联而形成的网络结构的交联密度<sup>[34,35]</sup>,*M*<sub>H</sub>值越高,代表橡胶复合材料的交联程度越高,硬度和强度通常也越大.改性剂中丁二烯链段可以与橡胶基体发

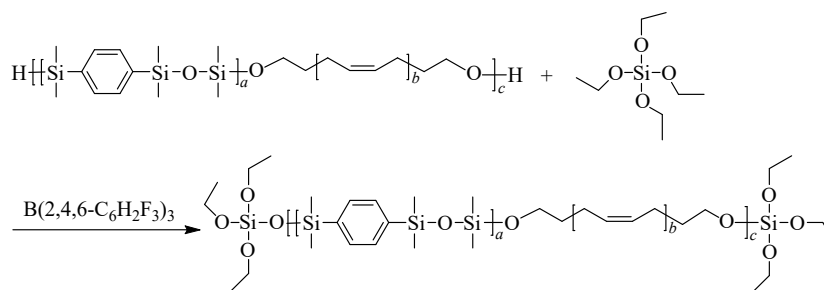


Fig. 3 Synthetic route to TESIPB.

生交联反应,随着丁二烯链段含量的升高,橡胶复合材料的交联密度升高,因此SR-4、SR-5的 $M_H$ 高于SR-2、SR-3.然而,当SLPB的投入量由2.5 phr增加至5 phr时,交联密度反而降低(表4).这可能是因为SLPB用量过多会消耗过多的硫磺,导致橡胶基体有效交联部分减少,因此整体交联密度降低.而随着改性剂上苯环含量的增加,双键含量减少,降低了其交联反应的参与程度,从而使更多的硫磺参与橡胶基体的硫化,最终提升了复合材料的交联密度,因此SR-7、SR-9具有较高的 $M_H$ .

**Table 4** Curing characteristics of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

| Sample | $M_H$ (dN·m) | $M_L$ (dN·m) | $t_{10}$ (min) | $t_{90}$ (min) |
|--------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| SR-1   | 2.862        | 0.952        | 0.57           | 14.40          |
| SR-2   | 2.556        | 0.740        | 4.33           | 12.95          |
| SR-3   | 3.031        | 1.239        | 4.92           | 15.00          |
| SR-4   | 3.128        | 0.939        | 0.55           | 20.75          |
| SR-5   | 3.447        | 0.579        | 0.35           | 19.00          |
| SR-6   | 2.970        | 1.044        | 2.83           | 17.57          |
| SR-7   | 3.525        | 1.495        | 0.30           | 19.00          |
| SR-8   | 2.900        | 1.320        | 0.47           | 12.72          |
| SR-9   | 3.669        | 1.354        | 0.32           | 15.23          |

最小转矩( $M_L$ )代表胶料在硫化前处于热塑状态时的初始流动性或黏度. $M_L$ 值越低,胶料越柔软,越易流动,加工性能越好.加入SLPB可以提供足够多的乙氧基与白炭黑表面硅羟基反应,有效破坏填料氢键网络, $M_L$ 降低.当投入减少时,封端基团数量不足,未能充分抑制填料团聚,导致 $M_L$ 升高,因此SR-3、SR-7、SR-9的 $M_L$ 高于SR-2、SR-6、SR-8.SR-5因具有长柔性链段,增塑效应能抵消填料团聚带来的影响,因此具有最低的 $M_L$ .

正硫化时间( $t_{90}$ )是橡胶达到90%交联度所用

的时间,焦烧时间( $t_{10}$ )是橡胶开始发生交联反应的临界点. $t_{10}$ 过短可能导致交联网络形成过早,阻碍气体排出,形成应力集中点,降低动态疲劳性能.TESIPB末端的乙氧基,可以与白炭黑表面的硅羟基进行硅烷化反应,减少了白炭黑对促进剂的物理吸附作用,促进剂能更好的催化硫化反应.同时硅烷化反应也会降低白炭黑的酸性,进一步促进硫化反应.因此SR-2拥有较高的 $t_{10}$ 和较低的 $t_{90}$ ,在保障加工安全性的同时提升了橡胶硫化效率.随着SLPB中聚丁二烯链段增长,可有效进行硅烷化反应的部分减少,因此SR-4、SR-5、SR-6、SR-7焦烧时间减短,正硫化时间延长.

## 2.5 SLPB对白炭黑填充SBR/BR复合材料填料分散性的影响

利用扫描电子显微镜(SEM)观察了橡胶复合材料拉伸后的断面,结果如图4所示.未添加改性剂的SR-1复合橡胶断面无明显韧丝,较平坦,说明材料韧性差、抗撕裂能力差.SR-2和SR-3都出现明显韧丝,说明橡胶与填料形成的交联网络赋予了分子链足够的伸展和取向能力,拉伸成韧丝的过程能有效钝化裂纹尖端,耗散大量能量<sup>[36]</sup>,材料具有较高的抵抗裂纹扩展能力.SR-4~SR-7拉伸断面虽未观察到明显的韧丝,但断面凹凸不平,说明裂纹扩展路径曲折,消耗了更多能量,断面上可见垂直于拉伸方向、呈阶梯状或山脉状的撕裂脊,代表材料对裂纹扩展有很强的抵抗能力.添加了改性剂的复合橡胶材料表现为韧性撕裂,拉伸强度和抗撕裂能力都显著提升.

通过能谱仪(EDS)与SEM联用分析了截面不同区域的元素分布,如图5和表5所示,元素分布如表所示.SR-1样品区域2中Si含量高于区域1、区域3,说明白炭黑在SR-1中分散不均,存在白炭黑等填料团聚被包裹在橡胶基体之中.

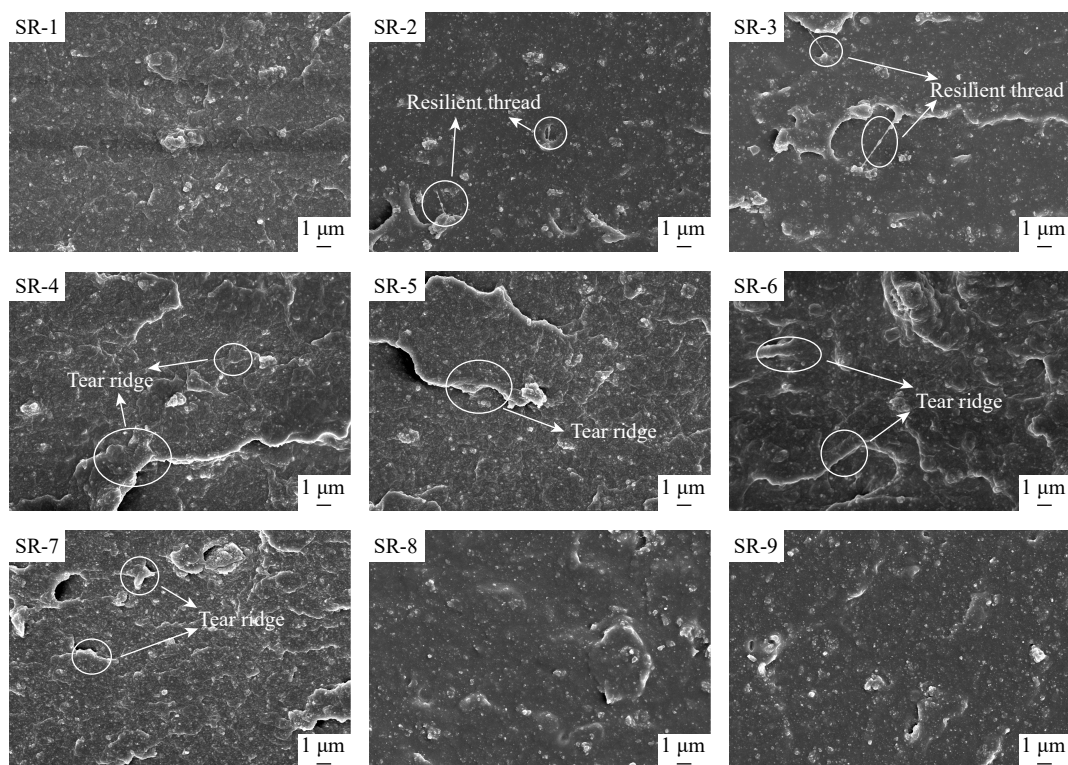


Fig. 4 SEM images of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

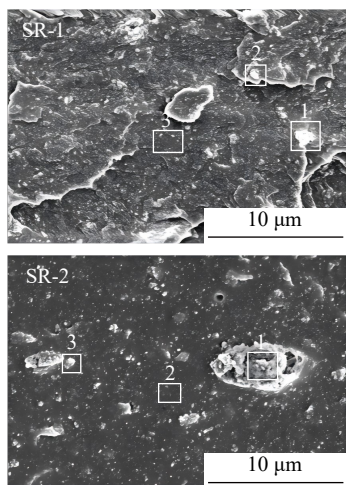


Fig. 5 SEM images of silica-filled SBR/BR vulcanized composites (SR-1 and SR-2).

SR-2 样品 3 个区域各元素含量基本相同, 说明 SLPB 对白炭黑的团聚有抑制作用, 改善了填料

Table 5 distribution of element contents of silica-filled SBR/BR vulcanized composites (SR-1 and SR-2).

| Sample | Atom (%) |       |       |      |      |
|--------|----------|-------|-------|------|------|
|        | C        | O     | Si    | S    | Zn   |
| SR1-1  | 71.25    | 16.41 | 10.44 | 1.41 | 0.49 |
| SR1-2  | 67.88    | 13.48 | 15.56 | 2.56 | 0.52 |
| SR1-3  | 70.85    | 17.20 | 10.40 | 1.11 | 0.44 |
| SR2-1  | 63.99    | 21.60 | 11.97 | 1.97 | 0.47 |
| SR2-2  | 71.43    | 15.42 | 10.70 | 2.17 | 0.28 |
| SR2-3  | 66.87    | 19.20 | 11.37 | 2.20 | 0.29 |

中的分散效果。

当加入改性剂量不足时, 填料没有得到充分反应, 反而被空间位阻大的橡胶链段包裹, 丁二烯链段缠结使得填料无法均匀地分散在橡胶基体之中(图6和表6). SR-3 样品区域3中锌含量较高, 说明复合橡胶中存在氧化锌团聚体, SR-5和SR-7

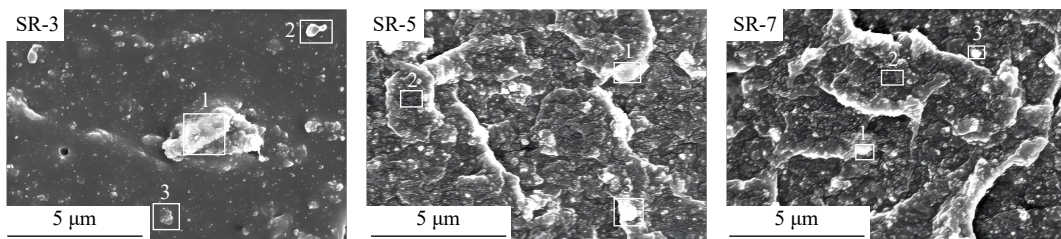


Fig. 6 SEM images of silica-filled SBR/BR vulcanized composites (SR-3, SR-5 and SR-7).

**Table 6** distribution of element contents of silica-filled SBR/BR vulcanized composites (SR-3, SR-5 and SR-7).

| Sample | Atom (%) |       |       |       |      |
|--------|----------|-------|-------|-------|------|
|        | C        | O     | Si    | S     | Zn   |
| SR3-1  | 63.99    | 21.60 | 11.97 | 1.97  | 0.47 |
| SR3-2  | 71.04    | 16.03 | 9.67  | 2.96  | 0.30 |
| SR3-3  | 61.06    | 19.80 | 7.96  | 2.57  | 8.61 |
| SR5-1  | 19.85    | 49.54 | 6.44  | 15.79 | 8.37 |
| SR5-2  | 74.98    | 14.37 | 8.71  | 1.61  | 0.33 |
| SR5-3  | 67.26    | 18.80 | 11.80 | 1.69  | 0.45 |
| SR7-1  | 21.67    | 47.51 | 4.59  | 18.52 | 7.71 |
| SR7-2  | 71.38    | 15.45 | 10.77 | 2.09  | 0.32 |
| SR7-3  | 68.21    | 18.68 | 11.13 | 1.65  | 0.33 |

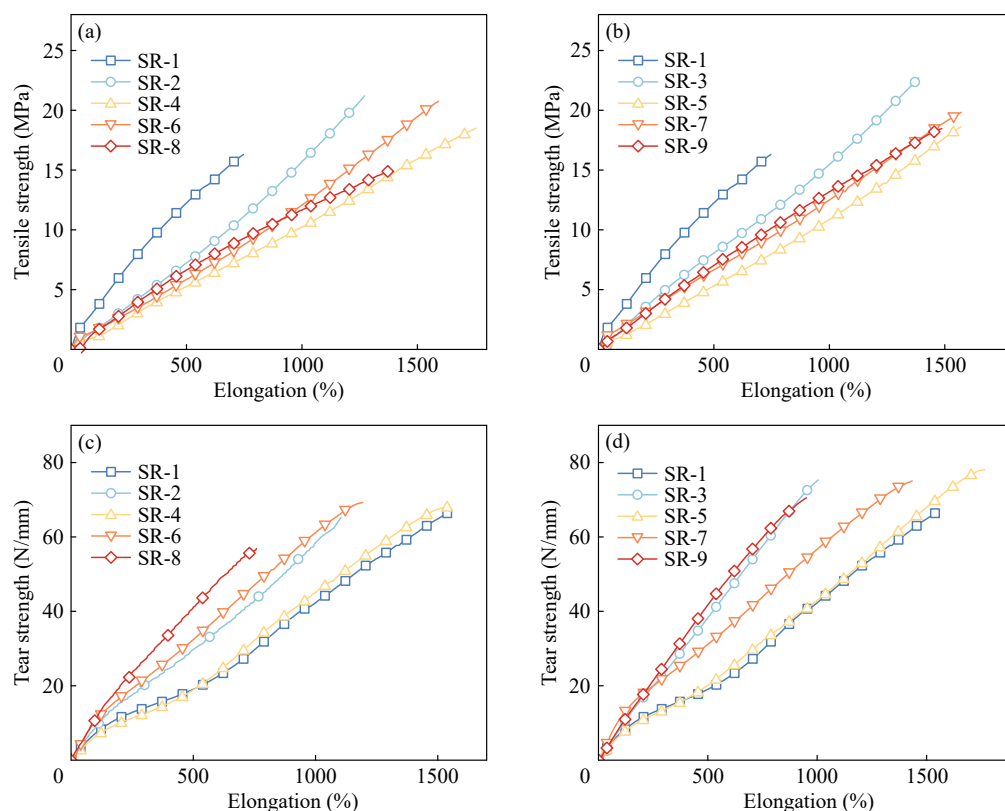
样品区域1中Zn含量和S含量也都高于其他区域,亮区存在硫磺和氧化锌等填料团聚,复合橡胶硫化反应不完全.

## 2.6 SLPB对白炭黑填充SBR/BR复合材料机械性能的影响

力学性能是衡量橡胶复合材料性能的重要指标.表7和图7汇总了橡胶复合材料的力学性能.结果显示,相较于样品SR-1,添加TESIPB的样品SR-2~SR-7的拉伸强度略微提高,断裂伸长率和撕裂强度显著提升.这主要源于2个因素:(1)TESIPB分子中有大量的Si—O—Si网络,与

**Table 7** Mechanical properties of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

| Sample | Tensile strength | Elongation at break | Tear strength | 300% Tensile strength | Hardness |
|--------|------------------|---------------------|---------------|-----------------------|----------|
|        | (MPa)            | (%)                 | (N/mm)        | (MPa)                 | (HA)     |
| SR-1   | 17.3±1.0         | 758                 | 66.9          | 8.5±0.2               | 58       |
| SR-2   | 21.2±1.6         | 1333                | 67.0          | 4.1±0.3               | 66       |
| SR-3   | 22.7±0.1         | 1444                | 75.5          | 5.6±0.1               | 64       |
| SR-4   | 18.5±0.7         | 1829                | 72.4          | 2.8±0.3               | 57       |
| SR-5   | 18.6±1.3         | 1674                | 78.1          | 3.0±0.2               | 57       |
| SR-6   | 20.7±0.8         | 1662                | 72.9          | 3.7±0.3               | 62       |
| SR-7   | 19.8±1.2         | 1600                | 75.0          | 4.2±0.2               | 60       |
| SR-8   | 15.0±0.2         | 1425                | 58.2          | 4.1±0.1               | 67       |
| SR-9   | 18.1±1.1         | 1487                | 66.3          | 4.3±0.4               | 62       |

**Fig. 7** Tensile strength (a, b) and tear strength (c, d) of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

白炭黑结构相似,促进白炭黑反应,改善了分散性;(2) TESIPB中液体橡胶组分所含的双键参与硫化反应,增加了复合橡胶交联密度.聚丁二烯与聚硅氧烷链段均具有柔性,通过解缠结及沿分子链的“滑移”调整取向,避免了应力过度集中于一点,延迟或阻止了裂纹的快速发展,显著提升抗撕裂强度.然而,分子链的运动使材料在相对较低的应力下会发生不可逆的形变,无法抵抗更大的破坏力,使复合材料拉伸强度降低.具有长链段聚丁二烯的复合材料(SR-4~SR-7)的抗撕裂强度更高,但拉伸强度不如添加含短链段聚丁二烯改性剂的橡胶(SR-2和SR-3).苯环含量的增多可促进复合橡胶形成刚性网络,提升材料的拉伸强度,但会抑制分子链的运动,降低材料断裂伸长率和抗撕裂强度.因此SR-6和SR-7虽比SR-4和SR-5具有更高的拉伸强度,但断裂伸长率和抗撕裂强度也随之降低.低分子量改性剂更易进行硫化反应,过量添加会过度消耗体系中的硫磺,增强效应反而减弱,力学性能降低.尽管如此,所有添加TESIPB的样品(SR-2~SR-7)的机械性能仍优于未添加改性剂的样品SR-1.

## 2.7 SLPB对白炭黑填充SBR/BR复合材料动态机械性能的影响

损耗因子( $\tan\delta$ )是表征橡胶在动态变形过程中能量耗散与能量储存之比的重要参数.在60℃下, $\tan\delta$ 越低,滚动阻力越小;在0℃下, $\tan\delta$ 越高,抗湿滑性能越优异<sup>[37,38]</sup>.根据橡胶材料的基本理论,理想的胎面胶应在0℃时具有较高的 $\tan\delta$ 值,在60℃时具有较低的 $\tan\delta$ 值.如表8所示,在-20~0℃的温度范围内,样品SR-4的 $\tan\delta$ 值最高,样品SR-2、6、8均低于SR-4,但仍高于SR-1,说明SLPB可明显提高复合橡胶的抗湿滑性.SR-4具有长丁二烯链段,分子链柔顺性好,在高速动态表面摩擦下,分子链的运动可帮助耗散能量,实现更高的抗湿滑性.在50~80℃范围内,样品SR-2的 $\tan\delta$ 值最低,白炭黑均匀分散,形成能有效传递应力的填料-橡胶界面,实现更低的滚动阻力.在0℃下,SR-4的 $\tan\delta$ 值最高,抗湿滑性最优,但其在60℃下的 $\tan\delta$ 同样最高,滚动阻力较大.相比之下,SR-2在60℃下的 $\tan\delta$ 最低,滚动阻力最小,同时其在0℃下的 $\tan\delta$ 仍高于SR-1,抗湿滑性也有所改善,整体性能更为均衡.因此,应综合权衡0与

60℃下的 $\tan\delta$ 指标,不宜以单一温度下的优劣作为最终评判依据.

在动态力学分析(DMA)中, $\tan\delta$ 峰值位置对应的温度被认为是材料的玻璃化转变温度( $T_g$ ).如图8所示,添加TESIPB改性剂的复合橡胶 $T_g$ 向高温方向移动.TESIPB的加入提高了橡胶硫化交联反应的程度,使复合材料形成更加牢固的交联网络,有效降低了可独立运动的链段长度,链段滑移时需要克服更强的内聚力, $T_g$ 升高.此外,TESIPB与白炭黑形成界面化学键,增强填料对分子链的物理约束,同样有助于 $T_g$ 升高.因此, $T_g$ 上升是化学交联密度增加与界面相互作用增强的综合结果.SR-6更长的丁二烯链段虽然使橡胶可运动链长度增长,苯环部分的增多也增强了分子链的刚性,二者相互制约,因此SR-2与SR-6具有相似的 $T_g$ .SR-8由于缺少改性剂与白炭黑填料之间的化学键,填料未能很好的吸附橡胶分子链,不会橡胶层的分子链段运动, $T_g$ 较低.

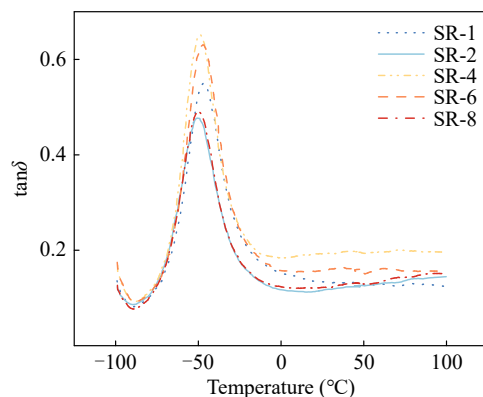


Fig. 8  $\tan\delta$ - $T$  curves of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

Table 8 Dynamic mechanical properties of silica-filled SBR/BR vulcanized composites.

| Sample | $T_g$ (°C) | $\tan\delta$ (0 °C) | $\tan\delta$ (60 °C) |
|--------|------------|---------------------|----------------------|
| SR-1   | -50.8      | 0.117               | 0.131                |
| SR-2   | -46.9      | 0.153               | 0.130                |
| SR-4   | -48.5      | 0.184               | 0.196                |
| SR-6   | -46.6      | 0.157               | 0.161                |
| SR-8   | -49.7      | 0.124               | 0.134                |

## 3 结论

通过Piers-Rubinsztajn反应及硅氢加成成功合成了三乙氧基硅烷封端硅氧烷-丁二烯共聚物,其末端乙氧基与白炭黑表面硅羟基化学键合从而

抑制填料团聚，同时液体聚丁二烯链段通过双键参与硫化交联以提高橡胶基体交联密度，有效提高复合橡胶材料的拉伸强度、断裂伸长率和抗撕裂强度，实现了高抗湿滑性与低滚动阻力的平衡。

## REFERENCES

- Li, M. Y.; Wang, K. Y.; Xiong, Y. Z. Multiple intermolecular interaction to improve the abrasion resistance and wet skid resistance of eucommia ulmoides gum/styrene butadiene rubber composite. *Materials*, **2021**, 14(18), 5246.
- Takino, H.; Nakayama, R.; Yamada, Y.; Kohjiya, S.; Matsuo, T. Viscoelastic properties of elastomers and tire wet skid resistance. *Rubber Chem. Technol.*, **1997**, 70(4), 584–594.
- Wu, J.; Zhang, C.; Wang, Y.; Su, B.; Gond, B. Investigation on wet skid resistance of tread rubber. *Exp. Technol.*, **2019**, 43(1), 81–89.
- Wolff, S. Chemical aspects of rubber reinforcement by fillers. *Rubber Chem. Technol.*, **1996**, 69(3), 325–346.
- Barrera, C. S.; Cornish, K. High performance waste-derived filler/carbon black reinforced guayule natural rubber composites. *Ind. Crops Prod.*, **2016**, 86, 132–142.
- Bijina, V.; Jandas, P. J.; Joseph, S.; Gopu, J.; Abhitha, K.; John, H. Recent trends in industrial and academic developments of green tyre technology. *Polym. Bull.*, **2023**, 80(8), 8215–8244.
- Deng, S.; Chen, R. X.; Duan, S. Y.; Jia, Q. X.; Hao, X. M.; Zhang, L. Q. Research progress on sustainability of key tire materials. *SusMat*, **2023**, 3(5), 581–608.
- Hu, S. K.; He, S. Y.; Wang, Y. M.; Wu, Y. W.; Shou, T.; Yin, D. X.; Mu, G. Y.; Zhao, X. Y.; Gao, Y. Y.; Liu, J.; Li, F. Z.; Guo, M. M.; Zhang, L. Q. Self-repairable, recyclable and heat-resistant polyurethane for high-performance automobile tires. *Nano Energy*, **2022**, 95, 107012.
- Li, F. Z.; Liu, F.; Liu, J.; Gao, Y. Y.; Lu, Y. L.; Chen, J. F.; Yang, H. B.; Zhang, L. Q. Thermo-mechanical coupling analysis of transient temperature and rolling resistance for solid rubber tire: numerical simulation and experimental verification. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 167, 404–410.
- Luginsland, H. D.; Fröhlich, J.; Wehmeier, A. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds. *Rubber Chem. Technol.*, **2002**, 75(4), 563–579.
- Xu, T. W.; Jia, Z. X.; Li, J. L.; Luo, Y. F.; Jia, D. M.; Peng, Z. Study on the dispersion of carbon black/silica in SBR/BR composites and its properties by adding epoxidized natural rubber as a compatilizer. *Polym. Compos.*, **2018**, 39(2), 377–385.
- 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.
- Koureas, M.; Kirgou, P.; Amoutzias, G.; Hadjichristodoulou, C.; Gourgoulis, K.; Tsakalof, A. Target analysis of volatile organic compounds in exhaled breath for lung cancer discrimination from other pulmonary diseases and healthy persons. *Metabolites*, **2020**, 10(8), 317.
- Li, S. Q.; Zhai, X. B.; Chen, Z.; Han, D. L.; Ye, X.; Zhang, L. Q. Balancing the “magic triangle” performance of tire rubber nanocomposites with novel low VOC silane coupling agents. *Compos. Commun.*, **2024**, 46, 101836.
- Kong, S. X.; Wu, S. W.; Tang, Z. H.; Guo, B. C. Hydrogen bond-containing oligomer as a facile interfacial mediator in rubber/silica composites. *Compos. Commun.*, **2023**, 37, 101413.
- Xu, Y. H.; Liu, Y. D.; Qin, X.; Liu, J.; Zhang, L. Q. A novel strategy to functionalize styrene butadiene rubber toward enhanced interfacial interaction with silica. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2023**, 140(39), e54476.
- Zhang, C. F.; Tang, Z. H.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Concurrently improved dispersion and interfacial interaction in rubber/nanosilica composites via efficient hydrosilane functionalization. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 169, 217–223.
- Ryu, C. S.; Kim, K. J. Interfacial adhesion in silica-silane filled NR composites: a short review. *Polymers*, **2022**, 14(13), 2705.
- Surya, I.; Ismail, H.; Azura, A. R. Alkanolamide as an accelerator, filler-dispersant and a plasticizer in silica-filled natural rubber compounds. *Polym. Test.*, **2013**, 32(8), 1313–1321.
- Yan, H. X.; Sun, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds. *Polym. Test.*, **2005**, 24(1), 32–38.
- Yan, H. X.; Sun, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X.; Fan, Y. Z. Effects of silane coupling agents on the vulcanization characteristics of natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 94(4), 1511–1518.

- 22 Yan, H. X.; Tian, G. H.; Sun, K.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. Effect of silane coupling agent on the polymer-filler interaction and mechanical properties of silica-filled NR. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2005**, 43(5), 573–584.
- 23 Cui, M. Z.; Liu, L.; Kim, J. Infrared spectroscopy evidence for the hydrosilylation of rubbers and hydrogen-containing polysiloxane *via* heat processing. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, 125(4), 3000–3005.
- 24 Redaelli, M.; D'Arienzo, M.; Brus, J.; Di Credico, B.; Geppi, M.; Giannini, L.; Matejka, L.; Martini, F.; Panattoni, F.; Spirkova, M.; Šlouf, M.; Scotti, R.; Morazzoni, F. On the key role of SiO<sub>2</sub>@POSS hybrid filler in tailoring networking and interfaces in rubber nanocomposites. *Polym. Test.*, **2018**, 65, 429–439.
- 25 Hosseini, S. M.; Torbati-Fard, N.; Kiyani, H.; Razzaghi-Kashani, M. Comparative role of Interface in reinforcing mechanisms of nano silica modified by silanes and liquid rubber in SBR composites. *J. Polym. Res.*, **2016**, 23(9), 203.
- 26 Wang, D.; Chen, J. L.; Tang, Z. H.; Huang, R. Y.; Xiao, Y. L.; Chen, J. D.; Yin, P. C.; Guo, B. C.; Zhang, L. Q. Exploring epoxy-functionalized polysulfide as a VOC-free and highly effective interfacial modifier for silica-filled rubber composites. *Macromolecules*, **2024**, 57(2), 470–480.
- 27 Xu, L.; Li, B. G.; Jie, S. Y.; Li, Z. S.; Bu, Z. Y. 110<sup>th</sup> Anniversary: the epoxidation of polybutadiene *via* reaction-controlled phase-transfer catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(29), 13085–13092.
- 28 Zhou, Q. Z.; Jie, S. Y.; Li, B. G. Facile synthesis of novel HTPBs and EHTPBs with high *cis*-1,4 content and extremely low glass transition temperature. *Polymer*, **2015**, 67, 208–215.
- 29 Zhou, Q. Z.; Wang, A. Q.; Dai, L.; Jie, S. Y.; Li, B. G. Cleavable polybutadiene rubber: a versatile precursor to hydroxyl-terminated or multi-hydroxyl polybutadiene and polyethylene. *Polymer*, **2016**, 107, 306–315.
- 30 Ai, L. Q.; Chen, Y.; He, L. J.; Luo, Y. M.; Li, S. H.; Xu, C. H. Synthesis of structured polysiloxazanes *via* a Piers-Rubinsztajn reaction. *Chem. Commun.*, **2019**, 55(93), 14019–14022.
- 31 Grande, J. B.; Thompson, D. B.; Gonzaga, F.; Brook, M. A. Testing the functional tolerance of the Piers-Rubinsztajn reaction: a new strategy for functional silicones. *Chem. Commun.*, **2010**, 46(27), 4988.
- 32 Parks, D. J.; Blackwell, J. M.; Piers, W. E. Studies on the mechanism of B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-catalyzed hydrosilation of carbonyl functions. *J. Org. Chem.*, 2000, 65(10), 3090–3098.
- 33 Seo, Y.; Gudz, A.; Lowe, J. M.; Gagné, M. R. Selective deoxygenation of gibberellic acid with fluoroarylborane catalysts. *Tetrahedron*, **2019**, 75(49), 130712.
- 34 Kruželák, J.; Mikolajová, M.; Kvasničáková, A.; Džuganová, M.; Chodák, I.; Hronkovič, J.; Pret'o, J.; Hudec, I. Combined sulfur and peroxide vulcanization of filled and unfilled EPDM-based rubber compounds. *Materials*, **2023**, 16(16), 5596.
- 35 Zhang, P.; Zhao, F.; Yuan, Y.; Shi, X. Y.; Zhao, S. G. Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I). *Polymer*, **2010**, 51(1), 257–263.
- 36 Zhang, S.; Cheng, Y. H.; Galuska, L.; Roy, A.; Lorenz, M.; Chen, B. B.; Luo, S. C.; Li, Y. T.; Hung, C. C.; Qian, Z. Y.; St Onge, P. B. J.; Mason, G. T.; Cowen, L.; Zhou, D. S.; Nazarenko, S. I.; Storey, R. F.; Schroeder, B. C.; Rondeau-Gagné, S.; Chiu, Y. C.; Gu, X. D. Tacky elastomers to enable tear-resistant and autonomous self-healing semiconductor composites. *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(27), 2000663.
- 37 Martin, P. J.; Brown, P.; Chapman, A. V.; Cook, S. Silica-reinforced epoxidized natural rubber tire treads: performance and durability. *Rubber Chem. Technol.*, **2015**, 88(3), 390–411.
- 38 Wan, S. H.; Lu, X. B.; Zhao, H. G.; Chen, S. B.; Cai, S. W.; He, X. R.; Zhang, R. Effect of graphene oxide modified with organic amine on the aging resistance, rolling loss and wet-skid resistance of solution polymerized styrene-butadiene rubber. *Materials*, **2020**, 13(5), 1025.

## Research Article

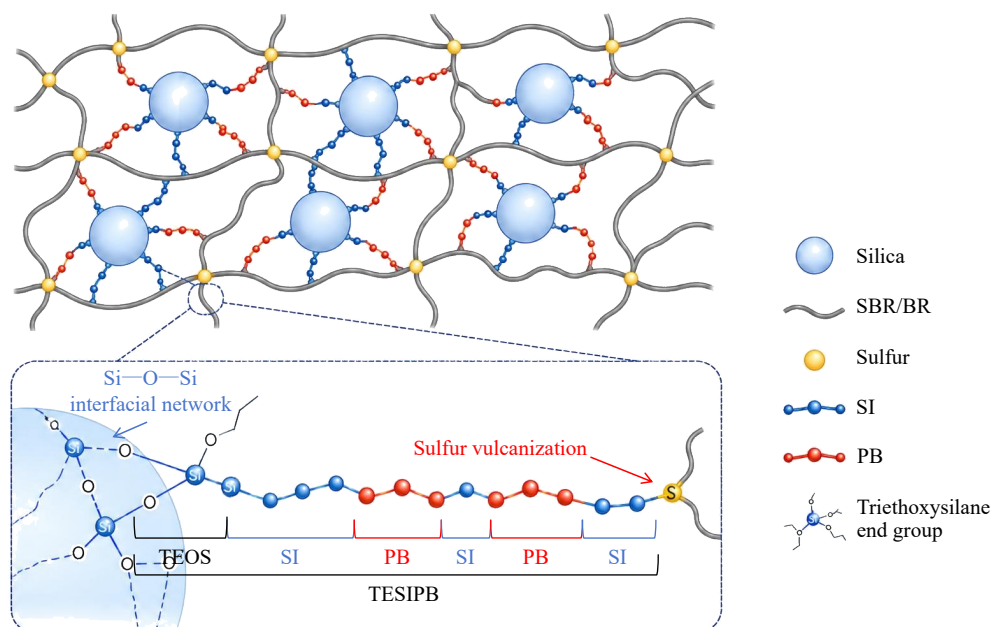
# Silicone-Butadiene Block Copolymer Modified Silica-filled Styrene Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Composite Material

Yan Xu<sup>1,2</sup>, Min Li<sup>1,2</sup>, Dong-mei Cui<sup>1,2\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(<sup>2</sup>School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** To improve silica dispersion in a non-polar styrene butadiene rubber/butadiene rubber (SBR/BR) matrix and enhance composite performance, a polysiloxane-polybutadiene copolymer (TESIPB) with triethoxysilane end groups was designed and synthesized as an interface modifier for silica-filled SBR/BR composites. The effects of the copolymer on vulcanization, filler dispersion, mechanical and dynamic properties were systematically investigated by adjusting its siloxane end groups, benzene ring content, and liquid butadiene molecular weight. Results showed that TESIPB effectively inhibited silica agglomeration, promoted uniform filler dispersion, and significantly improved tear strength and elongation at break. With 2.5 parts of TESIPB, the composite achieved a tensile strength of 22.73 MPa, elongation at break of 1444%, and tear strength of 75.5 N/mm. Dynamic mechanical analysis indicated that an appropriate amount of TESIPB reduced  $\tan\delta$  at 60 °C while increasing  $\tan\delta$  near 0 °C, enabling a balance between low rolling resistance and good wet-skid resistance. This work offers a new strategy for high-performance green tire rubber composites.



**Keywords** Silicone-terminated polybutadiene rubber; Silica; Styrene butadiene rubber; Liquid rubber; Polysiloxane

\* Corresponding author: Dong-mei Cui, E-mail: dmcui@ciac.ac.cn