

· 研究论文 ·

交联密度对高填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶/ 白炭黑橡胶复合材料性能及作用机制

刘忠光^{1,2} 王 硕¹ 鲁明诚² 侯雯静² 周丽君² 贺爱华^{1*}

¹青岛科技大学高分子科学与工程学院 高性能有机光学聚合物与先进制造技术全国重点实验室
橡塑材料与工程教育部重点实验室 山东省高性能聚烯烃材料与循环利用重点实验室 青岛 266042)
²济宁神州轮胎有限公司 济宁 272100)

摘要: 高白炭黑(SiO_2)填充的溶聚丁苯橡胶(SSBR)/顺丁橡胶(BR)复合材料是发展高耐磨、高抗湿滑绿色轿车轮胎胎面胶的重要方向之一,然而交联密度对高 SiO_2 填充复合材料结构与性能的调控规律及作用机制尚不清晰。本工作系统研究了硫磺用量(0.8~2.4 phr)对高填充的SSBR/BR(SiO_2 100 phr)复合材料的加工行为、交联网络及力学性能的影响,并与低填充体系(SiO_2 60 phr)进行了对比。结果表明,随着硫磺用量的增加,高填充SSBR/BR/ SiO_2 复合材料的交联密度线性增长,多硫交联键比例增加,单硫与双硫交联键比例降低。适量硫磺的加入提高了硫化胶的拉伸强度、耐磨性及撕裂强度,显著降低60 °C损耗因子,意味着硫化胶滚动阻力显著降低,与此同时抗湿滑性能基本不变。在相同硫磺用量(1.6 phr)下,高填充体系相较于低填充体系具有更高的交联密度和更优的综合力学性能,在强韧性、耐磨性与动态性能之间达到最佳平衡,有效改善了轮胎“魔三角”性能矛盾。本研究可为绿色轮胎胎面胶配方设计提供实验依据和理论参考。

关键词: 溶聚丁苯橡胶; 交联密度; 白炭黑; 动态性能; “魔三角”性能

Properties and Mechanism of High-silica Filled Solution Polymerized Styrene-butadiene Rubber/Butadiene Rubber/ SiO_2 Rubber Composites with Varied Crosslinking Density

LIU Zhong-guang^{1,2}, WANG Shuo¹, LU Ming-cheng², HOU Wen-jing², ZHOU Li-jun², HE Ai-hua^{1*}

¹Shandong Key Laboratory of High Performance Polyolefin Materials and Recycling, Key Laboratory of Rubber & Plastics (Ministry of Education), State Key Laboratory of Advanced Optical Polymer and Manufacturing Technology, School of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)
²Jining Shenzhou Tire Co. Ltd., Jining 272100)

Abstract: High silica (SiO_2) filled solution polymerized styrene-butadiene rubber (SSBR)/butadiene rubber (BR) composites are an important development direction for green car tire stocks with high resistance to wear and wet-skid. However, the influence and mechanism of varied crosslinking densities on the structure and performance of high silica filled rubber stocks remain unclear. This study systematically investigated the effects of sulfur dosages (0.8–2.4 phr) on the processing behavior, crosslinking network, and mechanical

青岛科技大学高分子研究专辑; 2026-03-17 收稿, 2026-04-02 录用

基金项目: 泰山学者工程、国家重点研发计划项目(项目号 2022YFB3704700, 2022YFB3704702)及山东省重大科技创新工程项目(项目号 2021CXGC010901)资助

* 通信联系人: 贺爱华, E-mail: aihuahe@iccas.ac.cn, ahhe@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.100

properties of high silica filled SSBR/BR (SiO_2 100 phr) composites, which were compared with the low silica filled (SiO_2 60 phr) rubber composites. The results showed that the crosslinking density and ratio of polysulfide bonds of high silica filled SSBR/BR/ SiO_2 rubber composites increased linearly, where as the ratios of mono-sulfide and di-sulfide bonds decreased with increasing sulfur loading. The addition of an appropriate amount of sulfur improved the tensile strength, wear resistance, and tear strength of the vulcanizates and significantly reduced the loss factor at 60 °C, which means that the rolling resistance of the vulcanizates was significantly reduced, whereas the wet-skid resistance remained basically unchanged. Compared with the low silica filled rubber vulcanizate, the highsilica filled vulcanizate exhibited a higher crosslinking density and better comprehensive mechanical properties with the same sulfur dosage (1.6 phr), achieving the best balance among strength and toughness, wear resistance, and dynamic performance, effectively improving the “magic triangle” performance contradiction of the tire. This study provides an experimental basis and theoretical reference for the formulation design of green tire tread rubber.

Keywords: Solution polymerized styrene-butadiene rubber; Crosslinking density; Silica; Dynamic performance; “Magic triangle” properties

引用: 刘忠光, 王硕, 鲁明诚, 侯雯静, 周丽君, 贺爱华. 交联密度对高填充溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶/白炭黑橡胶复合材料性能及作用机制. 高分子通报, doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.100

Citation: Liu, Z. G.; Wang, S.; Lu, M. C.; Hou, W. J.; Zhou, L. J.; He, A. H. Properties and mechanism of high-silica filled solution polymerized styrene-butadiene rubber/butadiene rubber/ SiO_2 rubber composites with varied crosslinking density. *Polym. Bull.* (in Chinese), doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.100

随着全球能源短缺与环境问题的日益严峻, 绿色化、低碳化已成为汽车工业发展的必然趋势。开发低滚动阻力、高耐磨轮胎是降低汽车燃油消耗与碳排放、减少轮胎磨屑微颗粒污染的关键途径之一^[1,2]。而高性能轮胎的优化长期受困于“魔三角”的平衡难题, 即滚动阻力、耐磨性、抗湿滑性三者之间相互制约, 难以同时提升^[3-5]。通常, 滚动阻力的降低往往以牺牲抗湿滑性为代价, 因此开发能够突破或优化“魔三角”的新型胎面材料已成为轮胎工业面临的核心挑战。

溶聚丁苯橡胶(SSBR)与顺丁橡胶(BR)的并用体系因兼具良好的抗湿滑性与耐磨性, 已成为高性能轮胎胎面胶的主流选择^[6,7]。与此同时, 以白炭黑(SiO_2)替代传统炭黑作为增强填料, 被证明是平衡“魔三角”的有效策略^[8,9]。一方面, 白炭黑表面丰富的硅羟基可通过硅烷偶联剂与橡胶分子链形成强化学结合, 构筑强韧的橡胶与填料相互作用, 从而显著降低复合材料的滞后损失, 提升抗湿滑性^[10,11]。另一方面, 这种均匀、牢固的网络结构能够更有效地分散和传递应力, 减少局部磨损, 从而显著改善材料的耐磨性能^[12,13]。

在SSBR/BR并用体系中, 硫磺作为最常用的硫化剂, 其用量及与促进剂的比例直接影响交联密度与交联键类型^[14,15]。硫磺用量的增加可提高

复合材料的交联密度, 从而提升材料的模量、硬度及弹性, 并通过限制橡胶分子链的运动来降低滞后损失, 从而降低轮胎的滚动阻力(常以60 °C的损耗因子($\tan\delta$)表征)^[16,17]。但过高的交联密度会束缚橡胶分子链的伸展与重排能力, 使硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率及撕裂强度等性能下降^[18]。因此, 在SSBR/BR/ SiO_2 这一体系中, 硫磺用量的精准调控, 是平衡材料“强-韧-弹”关系的核心科学问题与工艺关键。

围绕硫磺及硫化体系对橡胶性能的影响, 文献报道主要集中在低填充体系(SiO_2 40~60 phr)的结构与性能的研究^[19-21]。

然而针对 SiO_2 用量高达100 phr的高填充SSBR/BR/ SiO_2 这一特殊而复杂的体系, 其影响机制仍然存在研究空白与挑战。高填充白炭黑自身会形成强的填料网络, 其与硫磺交联形成的化学网络之间可能产生复杂的协同或拮抗效应。如何精准调控高填充复合材料的填料网络与交联网络协同效应, 其机制尚不清晰。此外, 高填充体系下, 硫磺用量如何系统影响从混炼加工、硫化反应动力学到最终硫化胶力学性能的全流程规律, 尚缺乏系统性的认识。

本研究聚焦于高填充的SSBR/BR/ SiO_2 并用体系(SSBR/BR/ SiO_2 = 80/20/100 phr), 系统探讨

不同硫磺用量(0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 phr)对SSBR/BR/SiO₂体系综合性能的调控规律。通过表征混炼胶的加工性能、硫化特性,硫化胶的物理机械性能、交联密度,并与常规填充量SSBR/BR/SiO₂体系进行对比,为揭示硫磺用量在高填充SSBR/BR/SiO₂复合材料中的作用机制,明确实现“魔三角”最佳平衡的硫磺用量区间,从而为高性能绿色轮胎胎面胶的精细化配方设计与工艺调控提供指导与理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

溶聚丁苯橡胶(SSBR, 牌号2550, 苯乙烯单元质量分数为25%, 填充TDAE芳烃油质量分数27.3%, 门尼黏度 $ML_{1+4}^{100\text{ }^\circ\text{C}} = 50$ MU), LG化学有限公司; 顺丁橡胶(BR, 牌号SKD ND II, $ML_{1+4}^{100\text{ }^\circ\text{C}} = 45$ MU), 俄罗斯Sibur化工公司; 高分散性白炭黑(SiO₂, 牌号ULTRASIL7000GR), 赢创工业集团; 炭黑(CB, 牌号N234), 卡博特公司; 硅烷偶联剂Si69、环保芳烃油、氧化锌、硬脂酸、防老剂TMQ、防老剂6PPD、微晶蜡、促进剂DPG、促进剂NS和硫磺均为市售品。

密炼机, 型号XSM-1500, 意大利G3混合技术公司; 开炼机, 型号GX-2003-GLT, 美国Farrel公司; 无转子流变仪, 型号MDR2000, 美国Alpha公司; 平板硫化机, 型号300×300 100 t, 磐石油压工业(安徽)有限公司; 门尼黏度仪, 型号MV2000, 美国Alpha公司; 毛细管流变仪, 型号RCR75, 德国高特福公司; 实验室磨损摩擦试验机, 型号LAT100, 荷兰VMI公司; 电子拉力试验机, 型号Z020, 德国Zwick公司; 橡胶硬度计, 型号BS IRHD M, 德国Bareiss公司; 动态力学分析仪: 型号DMA-Q800, 美国TA公司。

1.2 实验过程

1.2.1 实验配方

高SiO₂填充基本配方(质量份, phr): SSBR2550 110.0, BR 20.0, SiO₂ 100.0, 硅烷偶联剂8.0, 环保芳烃油45.0, 炭黑N234 3.0, 氧化锌3.0, 硬脂酸1.0, 防老剂TMQ 1.0, 防老剂6PPD 3.0, 微晶蜡1.5, 促进剂DPG 2.0, 促进剂NS 3.0; 硫磺用量为变量 X , 分别为0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 phr, 对应样品分别命名为SH-0.8、SH-1.2、SH-1.6、SH-2.0、SH-2.4。

低SiO₂填充量基本配方(质量份, phr): SSBR2550

110.0, BR 20.0, SiO₂ 60.0, 硅烷偶联剂4.8, 环保芳烃油5.0, 炭黑N234 3.0, 氧化锌3.0, 硬脂酸1.0, 防老剂TMQ 1.0, 防老剂6PPD 3.0, 微晶蜡1.5, 促进剂DPG 2.0, 促进剂NS 3.0, 硫磺1.6。低SiO₂填充量配方样品命名为SL-1.6。

1.2.2 混炼胶的制备

密炼过程分3段进行。第1段: 密炼温度为50 °C, 转速为85 r/min, 在前3 min内加入生胶(SSBR、BR)密炼, 4 min时加入白炭黑和硅烷偶联剂, 6 min时加入炭黑N234、环保芳烃油及促进剂DPG, 7 min时清扫, 8 min时转速降为70 r/min使温度保持在135 °C, 9 min排胶。第2段: 密炼温度50 °C, 转速65 r/min, 2 min内加入第1段所得混炼胶密炼, 再加入氧化锌、防老剂TMQ、微晶蜡及防老剂6PPD等小料, 混炼4 min后清扫, 6 min排胶。第3段: 密炼温度为40 °C, 转速为50 r/min, 2 min内加入第2段所得混炼胶密炼, 再加入硫磺及促进剂NS等小料, 4 min时清扫, 6 min时排胶。

开炼: 开炼机初始温度60 °C, 前辊/后辊的转速比为20/18, 混炼胶在2 mm辊距条件下过辊5次, 1 mm辊距下薄通打10次三角包, 4 mm辊距下片。室温(23±0.5) °C停放24 h后进行硫化。

1.2.3 硫化胶的制备

将制备的混炼胶使用平板硫化机在170 °C, 10 MPa下硫化, 硫化时间为($t_{90}+3$) min, t_{90} 为无转子流变仪测试出的工艺正硫化时间。硫化特性按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试。

1.2.4 表征与测试

按照ASTM D1646-19a《橡胶的标准试验方法——粘度、应力松弛及预硫化特性(门尼粘度计)》, 采用门尼黏度仪测定混炼胶的应力松弛特性, 记录门尼黏度 $ML_{1+4}^{100\text{ }^\circ\text{C}}$ 和应力松弛速率。采用毛细管流变仪对混炼胶的流动性进行表征, 测试条件: 温度110 °C, 压强13 MPa, 测试时间30 s, 记录体积流动速率(Q)和表观剪切黏度(η_a)。按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》, 采用电子拉力试验机测定硫化胶的拉伸强度、断裂伸长率和定伸应力。测试温度为(23±2) °C, 拉伸速率为500 mm/min。按照GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》, 测定硫化胶的撕裂强度, 测试采用裤形试样, 拉伸速率

为 100 mm/min。按照 GB/T 531.1—2023《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法》，采用橡胶硬度计测定硫化胶的国际硬度。按照 ISO 23233:2016《硫化或热塑性橡胶—垂直磨盘驱动用抗磨损的测定》，使用 LAT100 实验室磨损摩擦试验机对硫化胶的磨损性能进行测试。采用平衡溶胀法测试硫化胶的表观交联密度，将试样置于甲苯中，在 35 °C 下溶胀直至平衡，通过公式计算硫化胶的交联密度^[22-25]。采用化学探针法^[26]对硫化胶交联键种类及含量进行测试。按照 GB/T 9870.1—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定》，采用动态热机械分析仪(DMA)测试硫化胶的动态力学性能，得到储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta$)，测试条件：拉伸模式，恒定频率 10 Hz，预拉伸应变 10%，动态应变 1.5%，测试温度为 0、60 °C。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑填充量对混炼胶加工性能的影响

不同填充量的白炭黑对 SSBR/BR 共混体系胶料流动性及加工性的影响如图 1 所示。由图 1(a)可知，与低白炭黑填充(SL-1.6)体系相比，高填充白炭黑(SH-1.6)体系混炼胶的门尼黏度升高 12%，应力松弛速率降低 29%。如图 1(b)所示，毛细管流变测试结果表明，相比于低白炭黑填充(SL-1.6)体系，高填充白炭黑(SH-1.6)体系的体积流动速率降低 35%，表观剪切黏度提高 49%。

分析认为，高填充体系中填料颗粒间距减少，填料颗粒通过表面硅烷基的强氢键相互作用形成稳定的填料网络，高填充白炭黑在 SSBR/BR 橡胶

基体中形成了更为密集的填料网络，对橡胶分子链的运动形成强烈的物理阻碍，提高了混炼胶的基体强度与模量^[27]。硅烷偶联剂的加入增强了橡胶与填料的相互作用^[28]，延缓了复合材料应力松弛过程中分子链的构象重排，使材料整体的松弛速率降低，制约了复合材料的加工流动性。因此高填充体系因其较高的黏度和较低的体积流动速率，在实际生产中需适当调整加工工艺(如提高温度或调整螺杆转速和口型板尺寸)，以改善其挤出成型性能。

2.2 硫磺用量对混炼胶硫化特性的影响

不同硫磺用量下高填充 SSBR/BR/SiO₂ 混炼胶的硫化特性参数如表 1 所示。随着硫磺用量的增加，混炼胶的最大转矩(M_H)及最大和最小转矩(M_L)的差值(M_H-M_L)呈上升趋势，同时，硫化诱导时间(t_{s2})和工艺正硫化时间(t_{90})也随着硫磺用量的增加而缩短。这是由于硫磺含量的增加，直接增加了橡胶基体中硫自由基的浓度，不但提高了交联密度，而且加速了硫化反应的进行^[29]。

当硫磺用量超过 1.6 phr 后，硫化速率的变化趋于平缓。这可能是因为在促进剂用量固定的情况下，促进剂/硫磺比例逐渐降低，硫磺相对过量，导致硫化速率的增加受到促进剂用量的制约，使得反应速率不再与硫磺浓度呈简单的线性关系有关^[30]。

在相同硫磺用量下，与低填充体系(SL-1.6)相比，高填充体系(SH-1.6)的最大转矩提高了 7%，正硫化时间缩短 24%。其原因是白炭黑用量的提高以及其对硫磺硫化体系具有显著的催化促进作用。其表面酸性位点能够活化硫化促进剂及硫磺，

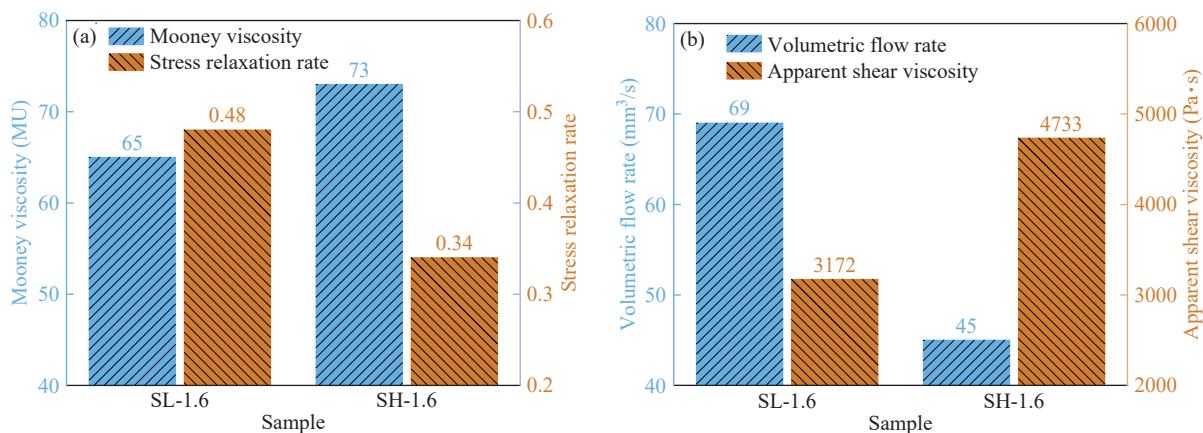


图 1 不同白炭黑填充量 SSBR/BR 混炼胶的(a)门尼黏度与应力松弛速率和(b)体积流率与表观剪切黏度

Figure 1 (a) The Mooney viscosity and stress relaxation rate and (b) volumetric flow rate and apparent shear viscosity of SSBR/BR compounds with different contents of SiO₂

表1 不同硫磺用量的SSBR/BR/SiO₂混炼胶的硫化特性参数

Table 1 Curing characteristics of the SSBR/BR/SiO₂ compounds with different sulfur contents

| Sample number | M_L (dN·m) | M_H (dN·m) | $M_H - M_L$ (dN·m) | t_{s2} (min) | t_{90} (min) |
|---------------|--------------|--------------|--------------------|----------------|----------------|
| SH-0.8 | 3.4 | 16.5 | 13.1 | 1.6 | 4.5 |
| SH-1.2 | 3.5 | 18.1 | 14.6 | 1.5 | 4.0 |
| SH-1.6 | 3.4 | 19.1 | 15.7 | 1.5 | 3.9 |
| SH-2.0 | 3.4 | 20.2 | 16.6 | 1.4 | 3.8 |
| SH-2.4 | 3.3 | 21.1 | 17.8 | 1.4 | 3.7 |
| SL-1.6 | 2.5 | 17.8 | 15.3 | 1.6 | 5.1 |

促进活性硫化中间体的生成,降低硫化反应的活化能^[31,32]。

2.3 硫化胶交联密度

为了进一步研究SSBR/BR/SiO₂复合材料的交联网络结构,对不同硫磺用量下的硫化胶进行交联密度和交联键类型表征,结果如图2所示。随着硫磺用量的增加,交联密度呈线性增长趋势(图2a)。硫磺用量的增加直接提高了橡胶的交联密度。交联密度计算结果与硫化曲线表征的交联密度($M_H - M_L$)具有良好的相关性。

由图2(b)可知,随着硫磺用量的增加,交联键类型的分布比例也相应改变。多硫交联键比例逐渐增加,而单硫与双硫交联键比例降低。多硫交联键键能较低,在受力过程中可通过断裂和重排缓和应力集中,有利于提高弹性和耐疲劳性能;单硫与双硫交联键键能较高,热稳定性好,有助于提高耐热老化性能^[33]。因此,硫磺用量的增加使交联网络向多硫交联键主导的方向演变,有利

于改善动态力学性能,但可能对耐热老化性能产生一定影响^[34]。

在相同硫磺用量下,与低填充体系(SL-1.6)硫化胶相比,高填充体系(SH-1.6)的交联密度提高了7%,单硫和双硫交联键比例增加了4%,白炭黑表面富含硅羟基,这些极性基团能与橡胶分子链形成强烈的物理相互作用,包括氢键、偶极-偶极作用及界面吸附,这种强相互作用显著限制了橡胶链段的运动自由度,在宏观上表现为表观交联密度的提升^[35]。表明白炭黑的高填充不仅提供物理增强作用,还提升交联效率^[19]。同时其更高的总交联密度意味着单位体积内各类交联键的数量均有所增加,从而赋予硫化胶更优异的力学性能。交联密度和交联键类型的协同作用共同决定了硫化胶的宏观物理机械性能^[36]。

2.4 硫化胶力学性能

SSBR/BR/SiO₂硫化胶的力学性能测试结果如图3(a)和3(b)所示。随着硫磺用量的增加,硫化胶的拉伸强度先增加后降低,在硫磺用量为1.6 phr时达到最大值;断裂伸长率则随着硫磺用量的增加而持续降低。分析认为,硫磺用量对硫化胶拉伸性能的影响呈现出复杂的非线性关系,是交联密度对分子链运动能力和交联网络结构双重影响的综合体现。适度的交联网络能够有效传递拉伸应力,避免局部应力集中导致材料断裂;同时交联网络限制分子链的滑移,使得材料在断裂前能够承受更大的拉伸应力,提升拉伸性能。而过高的交联密度会严重限制橡胶分子链的运动能力,分子链无法通过构象重排来缓解应力集中,

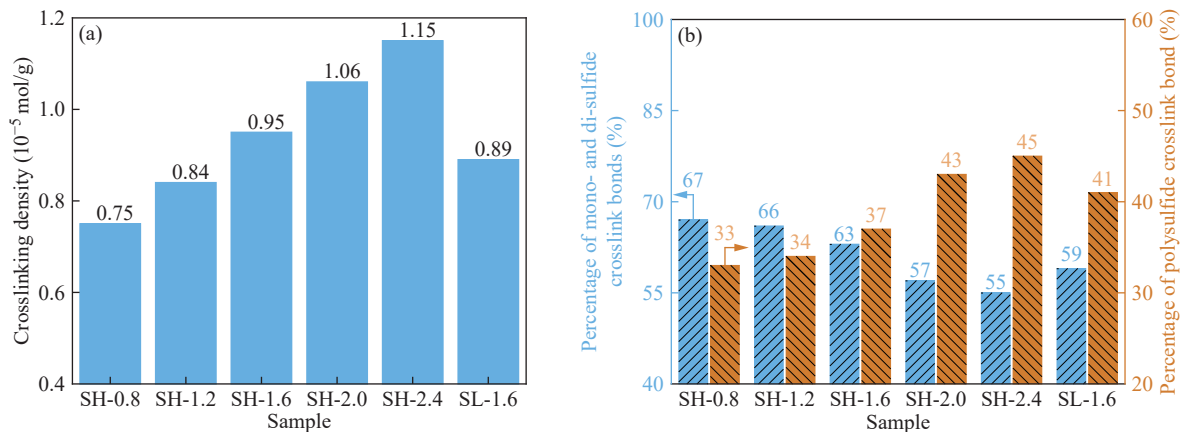


图2 不同硫磺用量的SSBR/BR/SiO₂硫化胶的(a)交联密度;(b)交联键类型分布比例

Figure 2 (a) The crosslinking density; (b) the distribution ratio of crosslinking bond types of SSBR/BR/SiO₂ vulcanizates with different sulfur contents

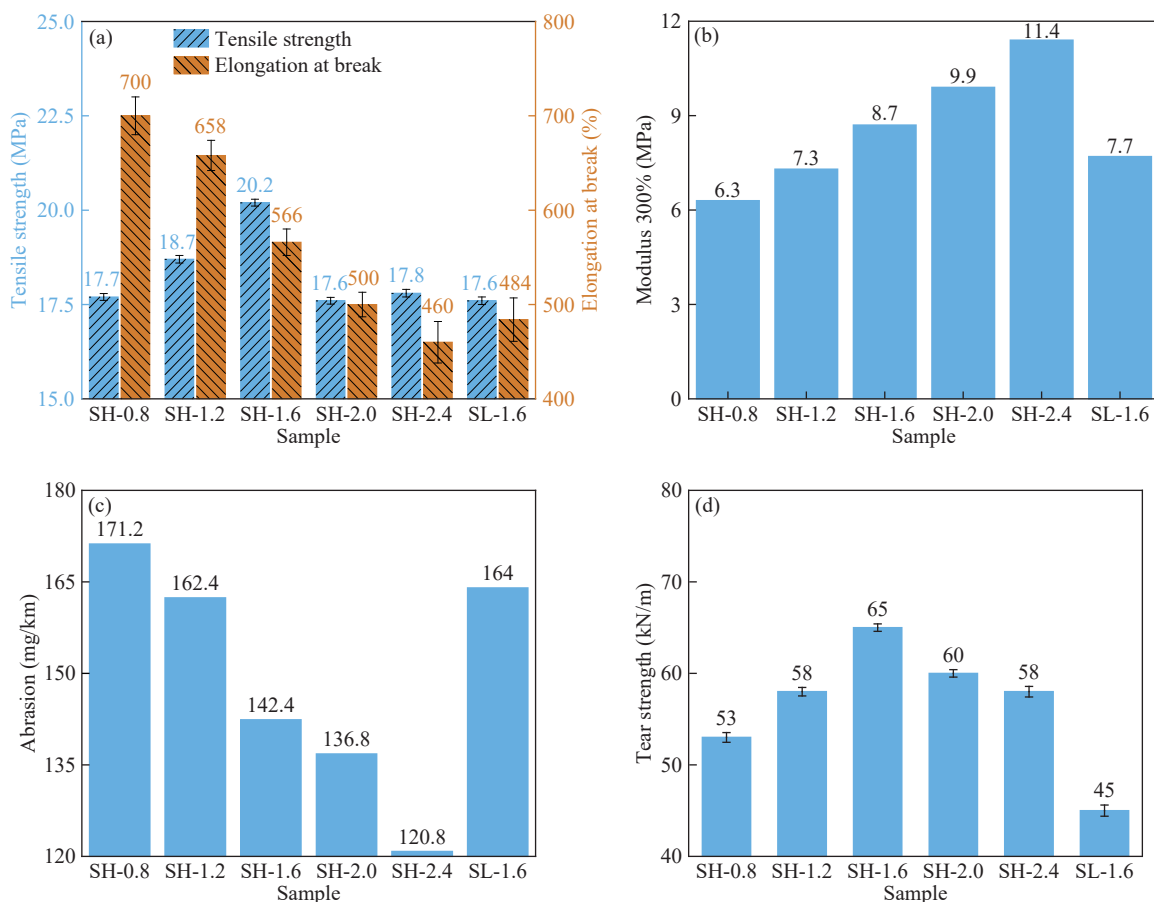


图3 不同硫磺用量SSBR/BR/SiO₂硫化胶力学性能:(a)拉伸强度和断裂伸长率;(b)300%定伸模量;(c)磨耗;(d)撕裂强度
Figure 3 Mechanical properties of SSBR/BR/SiO₂ vulcanizates with different sulfur contents: (a) tensile strength and elongation at break; (b) modulus 300%; (c) abrasion; (d) tear strength

应力在交联网络的薄弱区域快速聚集而引发断裂,拉伸强度因此下降,而断裂伸长率的持续下降主要是由于致密的交联网络限制了分子链的滑移和重排能力,使材料在拉伸过程中难以实现较大的形变^[37]。随着硫磺用量的增加,300%定伸模量线性增加,其原因为硫磺增加使交联密度显著增加,进而分子链在形变阶段抵抗伸展的熵弹性阻力增加^[38]。

SSBR/BR/SiO₂硫化胶的磨耗测试结果如图3(c)所示。硫磺用量的增加造成硫化胶耐磨性呈增长趋势。其原因是化学交联密度提高,橡胶分子链运动空间受限,缠结密度也随之增加,上述因素共同导致了硫化胶模量的升高(图3b),使材料抵抗形变的能力增强,在摩擦过程中不易被撕裂,从而表现出更好的耐磨性^[39]。

如图3(d)所示,SSBR/BR/SiO₂硫化胶的撕裂强度随硫磺用量的增加先提高后降低,在硫磺用量为1.6 phr时达到最佳值。原因可能是均匀且具

有一定柔性的交联网络,能够有效分散撕裂应力,阻止裂纹扩展^[33]。当硫磺用量超过1.6 phr后,交联点过于密集导致应力集中,裂纹易于在缺陷处快速扩展,撕裂强度随之下降。

在相同硫磺用量下,与低填充体系(SL-1.6)相比,SH-1.6硫化胶的拉伸强度和断裂伸长率分别提高15%和17%,磨耗量降低13%,撕裂强度增加44%。其原因是较高的SiO₂填充量可与SSBR/BR橡胶分子链形成更致密、更均匀的网络结构。一方面,偶联剂一端的硅烷基与白炭黑表面的硅羟基发生缩合反应,另一端的硫化物基团则在硫化过程中参与橡胶网络的构建,形成牢固的共价键桥,从而改善了高填充白炭黑在橡胶基体中的分散性,将原本孤立的填料粒子有效地整合到橡胶的交联网络中^[40]。这使得外加载荷能够通过共价键高效地从橡胶基体传递至刚性的SiO₂粒子,能够有效分散拉伸、撕裂过程中的局部应力,减少应力集中现象,同时增强橡胶分子链间的相互

作用,提升应力传递效率,从而显著提高拉伸强度和撕裂强度^[28];另一方面,高填充量的SiO₂粒子可在橡胶基体中形成物理支撑,进一步限制橡胶分子链的滑移,减少材料在摩擦过程中的损耗,进而降低磨耗量^[27]。此外,高填充体系中SiO₂粒子与橡胶分子链及交联网络之间的协同作用,既保证了交联网络的适度柔性,避免因填充量过高导致的脆性增加,又提升了网络的整体强度和稳定性,使得断裂伸长率也得到同步提升,最终实现各项力学性能的协同优化^[28]。

不同硫磺用量对SSBR/BR/SiO₂硫化胶动态性能的影响如图4所示。 $E'@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 随硫磺用量的增加而提高,这是由于交联密度的增加在一定程度上限制了分子链的低温运动能力,使材料的低温模量略有增强^[41]。 $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 则随硫磺用量增加变化幅度较小,在较低温度下,橡胶分子链段的运动能力受限,交联密度的变化对分子链间内摩擦的影响相对有限,因此 $\tan\delta$ 对硫磺用量不敏感,表明交联密度的改变对SSBR/BR/SiO₂硫化胶的抗湿滑性能影响较小。

SSBR/BR/SiO₂硫化胶的 $E'@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 随着硫磺用量的增加而显著提高。交联密度的提高限制了橡胶分子链的运动,从而提高储能模量,与拉伸性能测试结果一致。同时 $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 随着硫磺用量的增加而显著降低,分析认为:(1)硫磺用量的增加导致交联密度的增加,有效限制分子链段的运动,减少分子链间的内摩擦,降低能量损耗,从而降低硫化胶的滚动阻力^[42];(2)60 $^{\circ}\text{C}$ 下,多硫交联键会发生一定程度的热诱导均裂,生成高活

性的硫自由基^[43],这些自由基可以迅速与其他硫键或聚合物链发生交换反应,促进整个交联网络的局部重排和弛豫,降低了材料在动态形变下的滞后损失^[44]。

在相同硫磺用量下,与低填充体系(SL-1.6)相比,SH-1.6硫化胶的 $E'@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加25%。SH-1.6硫化胶的 $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加16%。SH-1.6硫化胶的 $E'@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加22%。SH-1.6硫化胶的 $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 增加11%。其原因是高填充SiO₂体系中,填料粒子浓度更高,形成了更加致密和坚固的填料网络及增强了橡胶与填料相互作用,显著提高了体系的物理交联点与有效交联密度,使分子链运动受到更强约束,从而使 $E'@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $E'@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 明显提高。更强的填料网络及橡胶与填料相互作用使橡胶分子链段的运动阻力增加,在外场作用下产生更多的界面摩擦与链段内耗,使得 $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 均有所上升^[25]。

2.5 讨论

不同硫磺用量的高白炭黑填充SSBR/BR复合材料综合性能见图5(a)。硫磺作为SSBR/BR共混体系的硫化剂,其用量直接决定交联网络的类型、密度与均匀性,并通过与白炭黑填料网络的耦合,最终影响宏观性能。低硫磺用量阶段($\leq 1.2\text{ phr}$, SH-0.8、SH-1.2):交联密度不足,形成的单硫和双硫交联键占比高,降低分子链的取向,交联网络无法有效传递应力,导致拉伸强度、撕裂强度偏低;分子链段运动自由度高, $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 偏高,仅断裂伸长率因链段易滑移而保持较高水平。硫磺用量适宜阶段(1.6 phr, SH-1.6):形成的多硫交联

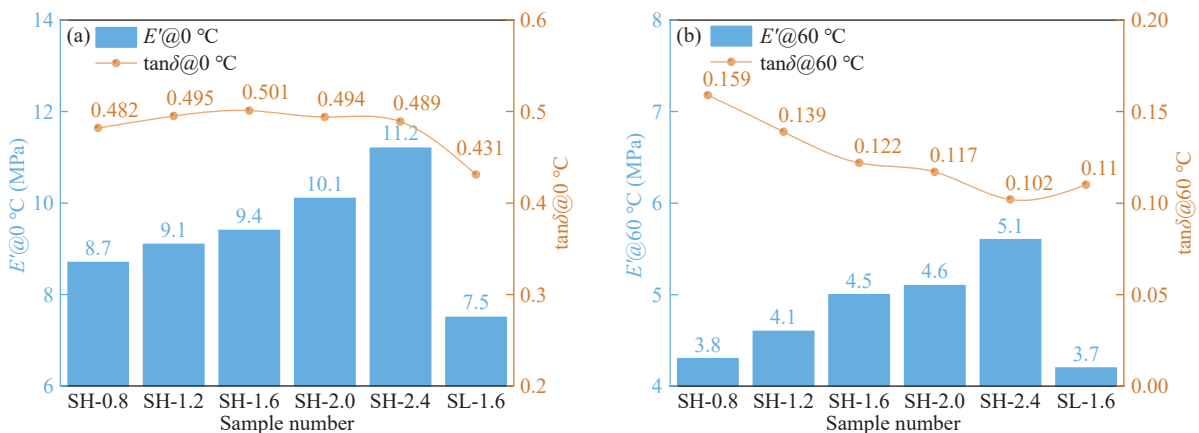


图4 不同硫磺用量SSBR/BR/SiO₂硫化胶的动态力学特性参数:(a) $E'@0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $E'@60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Figure 4 Dynamic characteristics of the filled compounds with different sulfur contents: (a) $E'@0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $E'@60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tan\delta@60\text{ }^{\circ}\text{C}$

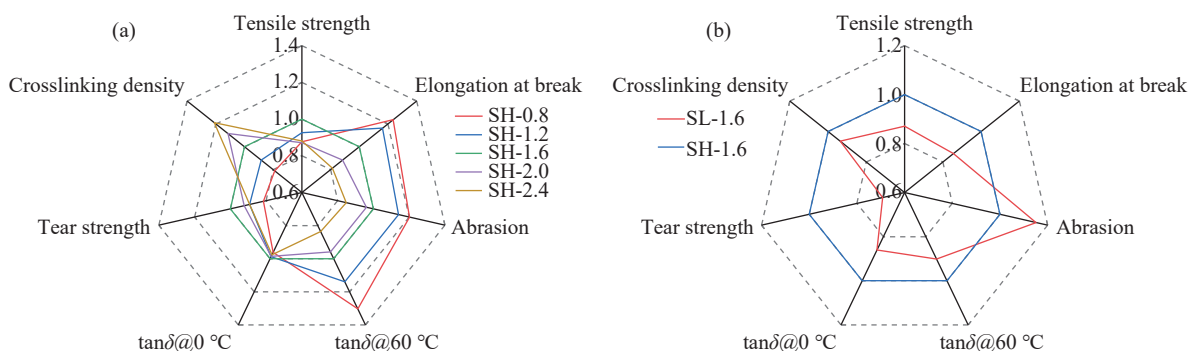


图5 不同硫磺用量(a)和不同白炭黑用量(b)对SSBR/BR/SiO₂复合材料综合性能的影响

Figure 5 Effects of different sulfur contents (a) and different silica contents (b) on the comprehensive properties of SSBR/BR/SiO₂ composites

键占比高,交联网络均匀且连续,能高效传递外部应力,与白炭黑的填料网络形成协同作用,使拉伸强度、撕裂强度、耐磨性达到最优; $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要受填料网络影响,随硫磺用量增加变化幅度较小,而在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下,该体系交联网络有效限制分子链段的运动,减少分子链间的内摩擦,降低能量损耗,从而改善硫化胶的滚动阻力,显著平衡轮胎“魔三角”性能。高硫磺用量阶段($\geq 2.0\text{ phr}$, SH-2.0、SH-2.4):交联密度过高,交联网络趋于致密且脆性增加,致密的交联网络限制了橡胶分子链的滑移与取向,导致拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度大幅下降。

相同硫磺用量的高/低白炭黑填充SSBR/BR复合材料综合性能见图5(b)。白炭黑(SiO₂)作为胎面材料的核心补强填料,其填充量决定填料网络的致密性及橡胶与填料相互作用强度,在 1.6 phr 最优硫磺用量下,高填充(SH-1.6)体系相比低填充(SL-1.6)体系显著提升抗湿滑性、力学强度与耐磨性。高白炭黑填充使填料粒子的接触概率提升,形成更致密的填料网络^[27,28],使链段微运动的能量损耗增加, $\tan\delta@0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 显著升高,抗湿滑性大幅提升。白炭黑表面的羟基降低硫化反应活化能^[31,32],加快硫化速率,并使整体交联密度小幅提升,强化了复合材料的力学性能。

综合来看,硫磺用量为 1.6 phr 时,高填充SSBR/BR/SiO₂复合材料在拉伸强度、耐磨性、撕裂强度与动态力学性能之间达到了最佳平衡。SH-1.6硫化胶在保持良好抗湿滑性能的同时,获得较低滚动阻力,显著改善了轮胎“魔三角”性能(滚动阻力、抗湿滑性、耐磨性)之间的制约关系。这表明,在高填充白炭黑体系中,通过调控硫磺

用量实现交联密度的适度设计,是优化填料网络与交联网络协同作用、获得综合性能优异的胎面材料的有效途径。

3 结论

系统研究了硫磺用量对高填充SSBR/BR/SiO₂复合材料结构与性能的影响。

随着硫磺用量的增加,复合材料的交联密度线性提高,交联键类型向多硫交联键主导方向演变,多硫交联键含量逐渐增加,单硫与双硫交联键含量降低。适量硫磺的加入提高了硫化胶的拉伸强度、耐磨性及撕裂强度,其中拉伸强度随硫磺用量增加先提高后降低,在 1.6 phr 时达到最大值;撕裂强度也在 1.6 phr 时达到最佳,断裂伸长率则持续降低。

动态力学分析表明,硫磺用量对 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的损耗因子性能影响较小,但显著降低 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的损耗因子,有效改善了复合材料的滚动阻力。

在相同硫磺用量下,与低填充体系相比,高填充体系具有更高的交联密度和更优的综合力学性能。硫磺用量为 1.6 phr 时,复合材料在强韧性、耐磨性与动态性能之间达到最佳平衡,较好地平衡了轮胎“魔三角”性能。

适量硫磺的加入是实现填料网络与交联网络协同优化、获得高性能胎面材料的有效途径。本研究为高填充白炭黑胎面胶的配方设计提供了理论依据,对开发兼具低滚动阻力、高抗湿滑性和长寿命的绿色轮胎材料具有重要的指导意义。

参考文献

- 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.
- 2 赵菲, 黄琪伟, 高红娜, 赵树高. 绿色轮胎原材料的研究发展. *科学通报*, **2016**, 61(31), 3348–3358.
- 3 Zhao, Y. H.; Ren, M. W.; Zhu, X. D.; Ren, Z. Y.; Hu, Y. F.; Zhao, H. H.; Wang, W. H.; Chen, Y. B.; Gao, K. W.; Zhou, Y. J. Expanding the “magic triangle” of reinforced rubber using a supramolecular filler strategy. *Materials*, **2023**, 16(9), 3429.
- 4 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.
- 5 Xu, Y. H.; Liu, Y. D.; Gao, Y. Y.; Liu, L.; Zhang, L. Q. Designing high-performance green tire treads by reinforcing the styrene-butadiene rubber/silica interface with chain difunctionalization. *Compos. Part B Eng.*, **2025**, 290, 111887.
- 6 Hou, G. Y.; Tao, W.; Liu, J.; Zhang, X. Y.; Dong, M. J.; Zhang, L. Q. Effect of the structural characteristics of solution styrene-butadiene rubber on the properties of rubber composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2018**, 135(24), 45749.
- 7 Bisschop, R.; Grunert, F.; Ilisch, S.; Stratton, T.; Blume, A. Influence of molecular properties of SBR and BR types on composite performance. *Polym. Test.*, **2021**, 99, 107219.
- 8 Neethirajan, J.; Natarajan, T. S.; Velusamy, R.; Patel, B.; Krishnan, R. S.; Naskar, K. Optimization of mixing parameters on the degree of silanization using Taguchi and response surface method for fuel-efficient tire tread compound. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(47), e53200.
- 9 Joseph, E.; Swaminathan, N. Investigation of mechanical properties and dispersion in silica/styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites: a ReaxFF molecular dynamics study. *Comput. Mater. Sci.*, **2021**, 200, 110751.
- 10 Ge, L.; Liu, Q. Preparation and characterization of diene rubbers/silica composites via reactions of hydroxyl groups and blocked polyisocyanates. *Polymers*, **2022**, 14(3), 461.
- 11 Zhong, B. C.; Jia, Z. X.; Hu, D. C.; Luo, Y. F.; Jia, D. M.; Liu, F. Enhancing interfacial interaction and mechanical properties of styrene-butadiene rubber composites via silica-supported vulcanization accelerator. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2017**, 96, 129–136.
- 12 Dwivedi, C.; Mohanty, T. R.; Manjare, S.; Ramakrishnan, S.; Amarnath, S. K. P.; Lorenzetti, D. Advanced carbon-silica hybrid fillers for enhanced rubber compounds in tires. *Emergent Mater.*, **2025**, 8(3), 2241–2253.
- 13 蔡晓艺, 张志, 陈禹竹. 绿色轮胎技术创新对经济效益的推动. *中国轮胎资源综合利用*, **2024**, (12), 70–72.
- 14 Jia, W. J.; Lin, F. F.; Li, Z. B.; Zhang, H.; Liu, F.; Yang, Y. Novel experimental approach to evaluate silica-elastomer interactions of vulcanizates. *Polym. Eng. Sci.*, **2024**, 64(11), 5551–5565.
- 15 Hayeemasae, N.; Waesateh, K.; Soontaranon, S.; Masa, A. Effect of vulcanization systems and crosslink density on tensile properties and network structures of natural rubber. *J. Teknologi*, **2022**, 84(6), 181–187.
- 16 Cui, J. Z.; Zeng, F. L.; Wei, D. H.; Wang, Y. S. Analysis of static and dynamic mechanical properties of carbon black/carbon nanotubes hybrid filled natural rubber nanocomposites using coarse-grained molecular dynamics. *Polym. Compos.*, **2024**, 45(6), 5148–5163.
- 17 Ejsmont, J.; Owczarzak, W. Engineering method of tire rolling resistance evaluation. *Measurement*, **2019**, 145, 144–149.
- 18 Kratina, O.; Pöschl, M.; Stoček, R. The effect of apparent density of sulfidic crosslink and their chemical nature on self-heat build-up in carbon black filled natural rubber under cyclic mechanical loading. *Polym. Degrad. Stab.*, **2024**, 227, 110871.
- 19 Aggarwal, A.; Hackel, N.; Grunert, F.; Ilisch, S.; Beiner, M.; Blume, A. Investigation of rheological, mechanical, and viscoelastic properties of silica-filled SBR and BR model compounds. *Polymers*, **2024**, 16(22), 3212.
- 20 Zhang, H.; Zheng, S. L.; Zheng, L. N.; Liu, F.; Song, Y. D.; Wang, M. J. Study on volume change and scanning electron microscopy observation of silica-filled solution polymerized styrene-butadiene rubber/*cis*-1, 4-polybutadiene rubber blends upon stretching. *Microsc. Res. Tech.*, **2021**, 84(11), 2636–2651.
- 21 Liu, W.; Li, L.; Han, B. K.; Zong, C. Z. Studies on mechanical properties and dynamic performance of SBR/CB/silica composites. *Key Eng. Mater.*, **2016**, 717, 52–56.
- 22 Wu, T. Y.; Lai, X. J.; Li, H. Q.; Chen, Y. S.; Wang, Y. L.; Liu, T.; Zeng, X. R. Synergistic enhancement of vinyltriethoxysilane and layered Mg–Al double hydroxide on the tracking and erosion resistance of silicone rubber. *Polym. Test.*, **2020**, 84, 106373.
- 23 Yuan, X. H.; Peng, Z. L.; Zhang, Y.; Zhang, Y. X. *In situ* preparation of zinc salts of unsaturated carboxylic acids to reinforce NBR. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 77(12), 2740–2748.
- 24 Dileep, P.; Narayanankutty, S. K. Styrenated phenol modified nanosilica for improved thermo-oxidative and

- mechanical properties of natural rubber. *Polym. Test.*, **2020**, 82, 106302.
- 25 Ahmed, N. M.; ElNashar, D. E. The effect of zinc oxide-phosphate core-shell pigments on the properties of blend rubber composites. *Mater. Des.*, **2013**, 44, 1–11.
- 26 钱浙濠, 王硕, 宗鑫, 蔡磊, 贺爱华. TBIR对天然橡胶纳米复合材料结构和性能的调控. *高等学校化学学报*, **2023**, 44(8), 28–35.
- 27 Zhang, X. P.; Cai, L.; Wang, C. W.; He, A. H. Effect of room-temperature annealing on structures and properties of SBR/BR blends and SBR/BR/SiO₂ composites. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 184, 107835.
- 28 Zhang, X. P.; Cui, H. H.; Song, L. Y.; Ren, H. C.; Wang, R. G.; He, A. H. Elastomer nanocomposites with superior dynamic mechanical properties via *trans*-1, 4-poly (butadiene-*co*-isoprene) incorporation. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 158, 156–163.
- 29 Sun, H. M.; Liang, K.; Li, J.; Guo, S. Y. Real-time monitoring the vulcanization of EPDM rubber with ultrasound: a study on the reaction kinetics. *J. Macromol. Sci. Part B*, **2013**, 52(10), 1341–1354.
- 30 Marzocca, A. J.; Goyanes, S. An analysis of the influence of the accelerator/sulfur ratio in the cure reaction and the uniaxial stress-strain behavior of SBR. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(4), 2601–2609.
- 31 Blume, A.; van Elburg, F.; Grunert, F.; Talma, A. “Re-think” sulfur curing. *Molecules*, **2024**, 29(21), 5198.
- 32 Kawahara, S.; Fukushige, K.; Nghiem Thi, T.; Phan Trung, N.; Yamamoto, Y. Accelerated sulfur vulcanization of silica-filled natural rubber analyzed by rubber-state NMR spectroscopy. *Polym. Test.*, **2025**, 153, 109037.
- 33 Li, K.; Li, Z. W.; Liu, J.; Wen, S. P.; Liu, L.; Zhang, L. Q. Designing the cross-linked network to tailor the mechanical fracture of elastomeric polymer materials. *Polymer*, **2022**, 252, 124931.
- 34 Sakaki, Y.; Usami, R.; Tohsan, A.; Junkong, P.; Ikeda, Y. Dominant formation of disulfidic linkages in the sulfur cross-linking reaction of isoprene rubber by using zinc stearate as an activator. *RSC Adv.*, **2018**, 8(20), 10727–10734.
- 35 Wang, M. H.; Yong, Z. F. Control of basic aggregate structure: application and mechanism analysis in nitrile rubber composite materials. *Polym. Compos.*, **2025**, 46(1), 156–168.
- 36 Hill, C. M.; Koenig, J. L. Solid state carbon-13 NMR studies of silica-filled TBBS-accelerated, sulfur vulcanized, *cis*-1, 4 polyisoprene. *Polym. Bull.*, **1998**, 40(2), 275–282.
- 37 Gögelein, C.; Van Duin, M. Sulfur vulcanization of low- versus high-unsaturated rubbers (IIR and EPDM versus NR and BR): Part II: network structure and tensile properties. *Rubber Chem. Technol.*, **2023**, 96(3), 400–421.
- 38 Hayichelaeh, C.; Boonkerd, K. Enhancing the tire performances of truck tire tread based on rubber compounds containing biobased processing oil by adjusting sulfur contents. *Ind. Crops Prod.*, **2024**, 213, 118451.
- 39 Femina, G.; de Ballesteros, O. R.; Urciuoli, G.; van Duin, M.; Gögelein, C.; Tammara, D.; Sotta, P.; Auriemma, F. X-ray diffraction study of strain-induced crystallization of hydrogenated nitrile-butadiene rubbers: effect of crosslink density. *Polymer*, **2023**, 271, 125782.
- 40 Sęk, M.; Kaewsakul, W.; Anyszka, R.; Schultz, S.; Bandzierz, K.; Blume, A. Interfacial coupling efficiency of functionalised rubbers on silica surfaces. *Surf. Interfaces*, **2024**, 44, 103719.
- 41 Bandzierz, K.; Reuvekamp, L.; Dryzek, J.; Dierkes, W.; Blume, A.; Bielinski, D. Influence of network structure on glass transition temperature of elastomers. *Materials*, **2016**, 9(7), 607.
- 42 Jobando, V. O.; Quarles, C. A. Effect of cross-linking on the free volume properties of natural rubber. *Phys. Status Solidi C*, **2007**, 4(10), 3759–3762.
- 43 Kong, Y. R.; Chen, X. F.; Li, Z. X.; Li, G. X.; Huang, Y. J. Evolution of crosslinking structure in vulcanized natural rubber during thermal aging in the presence of a constant compressive stress. *Polym. Degrad. Stab.*, **2023**, 217, 110513.
- 44 Fan, R. L.; Zhang, Y.; Li, F.; Zhang, Y. X.; Sun, K.; Fan, Y. Z. Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates. *Polym. Test.*, **2001**, 20(8), 925–936.