

文章编号: 1008-9357(2026)01-0045-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20251014001

低分子量聚异戊二烯的烷氧基硅封端改性

马恩旺¹, 马骥¹, 高文熙¹, 李伟², 丁乃秀², 何丽霞²

(青岛科技大学 1. 高分子科学与工程学院, 2. 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042)

摘要: 采用3-氯丙基烷氧基硅对阴离子聚合反应后的低分子量聚异戊二烯(LPI)进行封端改性, 研究了封端反应条件对产物结构的影响。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H-NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、差示扫描量热(DSC)、热重分析(TGA)等对烷氧基硅封端的LPI进行结构表征, 通过¹H-NMR计算得到封端产物的封端率。结果表明: 封端反应发生在分子末端, 对产物的微观结构、玻璃化转变温度、耐热性能影响不大, 但封端后LPI的数均分子量略微降低, 分子量分布指数增大; 随着封端反应温度的升高, 封端率增大; 随着封端剂用量的增加, 封端率显著降低; 当封端反应温度为50℃、封端剂与聚合引发剂的物质的量相等时, 封端率达到91.35%。

关键词: 聚异戊二烯; 阴离子聚合; 烷氧基硅; 封端改性; 功能材料

中图分类号: TQ333.3

文献标志码: A

End-Capping Modification of Low Molecular Weight Polyisoprene with Alkoxy Silicon

MA Enwang¹, MA Ji¹, GAO Wenxi¹, LI Wei², DING Naixiu², HE Lixia²

(1. College of Polymer Science and Engineering; 2. Engineering Research Center for High Performance Polymers and Molding Technology (Ministry of Education), Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: The low molecular weight polyisoprene (LPI) obtained by anionic polymerization was end-capped with 3-chloropropyl alkoxy silane. The conditions for this end-capping modification were investigated. The structure of LPI terminated with alkoxy silane was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). Additionally, the end-capping ratios of the modified products were determined from ¹H-NMR hydrogen spectra. Results indicated that the reaction occurred at the end of the molecule, and had little effect on the microstructure, glass transition temperature, or heat resistance of the product. However, it led to a slight decrease in the number average molecular weight and an increase in the molecular weight distribution index. The end-capping ratio increased

收稿日期: 2025-10-14

基金项目: 日照市重点研发计划(2025ZDYF0107)资助项目

作者简介: 马恩旺(2000—), 男, 山东人, 硕士生, 主要研究方向为高分子材料的合成与应用。E-mail: 15092649827@163.com

通信联系人: 何丽霞, E-mail: lixiahe2006@126.com

引用格式: 马恩旺, 马骥, 高文熙, 李伟, 丁乃秀, 何丽霞. 低分子量聚异戊二烯的烷氧基硅封端改性[J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 45-52.

Citation: MA Enwang, MA Ji, GAO Wenxi, LI Wei, DING Naixiu, HE Lixia. End-Capping Modification of Low Molecular Weight Polyisoprene with Alkoxy Silicon [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 45-52.

with the increase of termination temperature, and decreased significantly with the increase of the amount of 3-chloropropyl alkoxysilane. When the termination was conducted at 50 °C with an equivalent amount of terminator to initiator, the end-capping ratio reached 91.35%.

Key words: polyisoprene; anionic polymerization; alkoxy silicon; end-capping modification; functional material

随着轮胎标签法规在欧美各国的强制实施,对轮胎用原材料的环保性、轮胎复合材料的滚动阻力和抗湿滑性能都提出了更高的等级要求,功能型环保高分子材料的设计开发与应用研究备受关注^[1,2]。液体橡胶是一种低分子量共轭二烯烃聚合物材料,不含多环芳烃等致癌物。液体橡胶作为一种环保反应型增塑剂,现已替代传统增塑剂应用到“绿色轮胎”的配方体系^[3]。赵素合团队^[4,5]开展了顺-1,4-结构液体聚异戊二烯橡胶(LIR)在不同橡胶基体中的应用研究:较传统的油性增塑剂,LIR可应用于天然橡胶(NR)、异戊橡胶(IR)和丁苯橡胶(SBR)等复合材料中,在改善复合材料加工性能的同时,也改善了混炼胶的尺寸稳定性和表面光滑度。在SBR硫化胶中,LIR存在于橡胶网络中且不会迁出,从而增大了硫化胶的拉伸强度,显著降低了胶料的Payne效应,提高了硫化胶的抗湿滑性,并降低了滚动阻力^[6]。

白炭黑作为补强剂,因生产过程不依赖石油能源,且成本低廉,已被广泛应用于节能、安全和环保的“绿色轮胎”的制造中^[7-9]。白炭黑表面存在大量的羟基基团,颗粒间易形成大量的团聚体,在混炼中会出现分散不均的现象,制约了白炭黑对橡胶复合材料性能的提升作用。Li等^[10]研究了羧基化低分子量聚异戊二烯在乳聚丁苯橡胶胎面胶配方中的应用及性能,添加低分子量聚异戊二烯或羧基化改性物均能有效促进白炭黑和炭黑在胶料中的分散,提高胶料的抗湿滑性,同时降低滚动阻力,而添加羧基化改性低分子量聚异戊二烯的丁苯橡胶胶料的综合性能更优。另外,在溶聚丁苯橡胶(SSBR)的改性研究中,研究者在分子链中引入能与白炭黑上的硅羟基反应的基团,促进白炭黑的分散,提高硫化胶的综合物理性能以及动态力学性能,如对SSBR进行环氧化改性^[11],单、双末端基改性^[12],3-巯基丙酸固态原位接枝改性^[13]等。

液体橡胶中含有大量不饱和双键,易于改性,如:在低分子量聚丁二烯的分子末端进行端羟基化改性,可作为高性能黏合剂应用于固体火箭推进剂,提高推进剂的能量密度^[14];硅烷改性液体丁二烯通过链两端的硅氧烷接枝到白炭黑的表面,改善了白炭黑在NR中的分散性,增强了填料与橡胶间的相互作用,硫化胶的拉伸强度和撕裂强度均有所提高,60 °C时的损耗因子降低,耐磨性能提高^[15]。目前低分子量聚异戊二烯(LPI)在烷氧基硅改性方面的研究报道较少。本文结合LPI在加工性能和应用性能方面的优势^[16-18],采用阴离子聚合制备了烷氧基硅封端改性LPI,建立了产物封端率的测试方法,研究了改性反应条件对产物结构的影响以及产物的性能。通过在LPI分子上引入能与白炭黑表面羟基反应的烷氧基,改善了白炭黑在胎面胶中的分散性,为下阶段烷氧基硅封端改性LPI的应用性能研究奠定基础,同时有望为LPI的改性研究及功能型高分子材料的设计开发提供实验借鉴。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

正己烷(*n*-Hexane)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;异戊二烯(Ip):聚合级,上海麦克林生化科技有限公司;正丁基锂(*n*-BuLi)、二苯甲酮、二乙烯基吡啶、3-氯丙基三甲氧基硅烷(CTMS)、3-氯丙基甲基二甲氧基硅烷(CMDS)、3-氯丙基三乙氧基硅烷(CTES):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;氯化钙(CaH₂):化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高纯氮气(N₂):纯度99.999%,青岛合利气体有限公司;5A分子筛:3~5 mm,青岛海洋分子筛有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):采用德国BRUKER公司TENSOR 27型红外光谱仪,扫描范围400~4000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描32次,采用液体涂膜方式制样,用透射法进行测试。

核磁共振氢谱(¹H-NMR):采用德国BRUKER公司AVANCE-500型核磁共振波谱仪,以含有四甲基硅烷(TMS)为内标物的氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂,在室温、500 MHz的频率下进行测试。

凝胶渗透色谱(GPC): 采用美国 Waters 公司 1515 型高效液相色谱 HPLC 泵、2414 型示差折光检测器, 流动相为四氢呋喃, 流速为 1.0 mL/min, 测试样品质量浓度为 1 mg/mL, 溶剂为色谱纯四氢呋喃。

差示扫描量热(DSC)分析: 采用瑞士 Mettler Toledo 公司 DSC1/700 型差示扫描量热仪, 样品用量 5 mg, 在氮气气氛保护下, 升温速率 10 °C/min, 温度设置范围为-100 °C 至室温。

热重分析(TGA): 采用瑞士 Mettler Toledo 公司 1100 SF 型热重分析仪, 样品取样量约 7 mg, 在氮气气氛保护下, 升温速率为 10 °C/min, 测试温度为室温至 600 °C。

微观结构含量的测定: 由聚异戊二烯的 ¹H-NMR 谱中各氢的特征峰积分面积分别计算得到 3,4-聚异戊二烯、1,4-聚异戊二烯、1,2-聚异戊二烯的质量分数($w(\text{LPI}_{3,4})$ 、 $w(\text{LPI}_{1,4})$ 、 $w(\text{LPI}_{1,2})$)^[19], 计算方法如下:

$$w(\text{LPI}_{3,4}) = \frac{(A_1 - 2A_3)/2}{A_2 + A_1/2} \times 100\% \quad (1)$$

$$w(\text{LPI}_{1,4}) = \frac{A_2}{A_2 + A_1/2} \times 100\% \quad (2)$$

$$w(\text{LPI}_{1,2}) = \frac{A_3}{A_2 + A_1/2} \times 100\% \quad (3)$$

式中: A_1 表示 LPI 中 3,4-聚异戊二烯双键碳上氢原子在 4.95 和 4.65 处的吸收峰面积以及 1,2-聚异戊二烯双键碳上氢原子在 4.87 处的吸收峰面积; A_2 表示 LPI 中 1,4-聚异戊二烯双键碳上氢原子在 5.02 处的吸收峰面积; A_3 表示 LPI 中 1,2-聚异戊二烯双键碳上氢原子在 5.70 处的吸收峰面积。

封端率(E)的测定: 封端率是指发生封端反应的分子链数占反应前总的分子链数的比例。本研究用 ¹H-NMR 数据, 即用封端产物中烷氧基硅基团中氢的特征峰峰面积来计算封端率, 计算方法如式(4)所示。

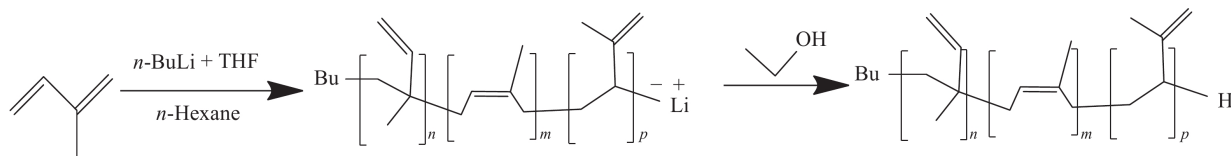
$$E = \frac{A_4 \times M_n \times 100\%}{N \times (A_2 - A_3 + A_1/2) \times 68} \quad (4)$$

式中: M_n 表示 LPI 的数均分子量(g/mol); A_4 表示烷氧基硅中与氧原子相邻碳上质子氢在 3.50~3.80 处的吸收峰面积; N 表示烷氧基硅中与氧原子相邻碳上氢的数量(如: 二甲氧基硅基团封端的 N 为 6, 三甲氧基硅基团封端的 N 为 9, 三乙氧基硅基团封端的 N 为 6)。

1.3 实验步骤

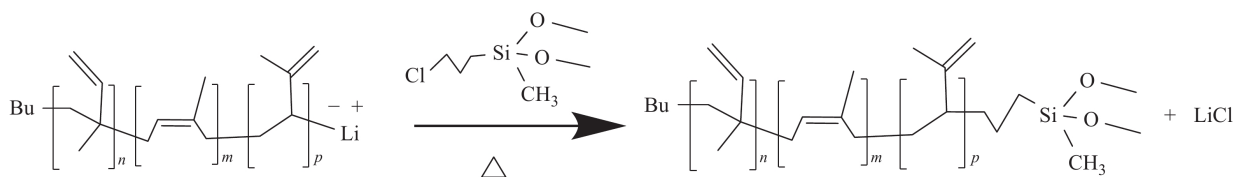
1.3.1 聚合原料的精制 异戊二烯用干燥剂氢化钙浸泡回流 2 h 后, 蒸馏脱除原料中的水与阻聚剂, 然后用活化再生处理过的 5A 分子筛浸泡, 低温保存, 以去除异戊二烯中的微量氧气和二氧化碳等。己烷和 THF 用金属钠丝进行回流, 从而去水、去氧, 以二苯甲酮为显色剂, 当回流液体变为蓝色, 则表示溶剂中的水等杂质已反应耗尽。最后, 在微正压的高纯氮气保护下进行蒸馏, 精制后的溶剂用高纯氮气封存, 室温下保存备用。

1.3.2 异戊二烯的聚合反应 聚合采用无水、无氧操作方法。在氮气保护下, 依次将 190 g 正己烷、70 g 异戊二烯和 20 g 四氢呋喃倒入洁净的聚合釜中。搅拌均匀后, 在氮气的保护下, 取出少量聚合液, 以二乙烯基吡啶为显色单体, 用 0.793 mol/L 的正丁基锂去除杂质, 通过消耗的正丁基锂的量可得到每克聚合液中含有的杂质约为 0.0176 mol。按照活性聚合反应特征, 根据设计分子量 8000 g/mol 计算得到聚合引发剂用量 11.0 mL, 根据杂质含量计算得到去除杂质要消耗的引发剂用量为 6.2 mL。在搅拌条件下, 向聚合液中缓慢加入 17.2 mL 引发剂, 恒温搅拌反应 2 h, 即获得末端带有活性基团的 LPI 聚合液。反应结束后加入无水乙醇终止反应。产物用无水乙醇凝聚洗涤, 50 °C 干燥后即得到了未改性的 LPI 样品。上述反应过程如下:



1.3.3 LPI 的封端改性 当异戊二烯的聚合反应结束后, 向末端带有活性基团的 LPI 聚合液中, 加入与引发剂相同物质的量的封端剂 CMDS, 在一定温度下搅拌反应 1 h; 反应结束后加入大量无水乙醇凝聚洗涤产物, 洗涤后加入适量己烷溶解胶液; 待胶液溶解后, 重新加入未使用过的无水乙醇, 再次进行胶液凝聚洗涤, 如此重复

2~3 遍,以除去聚合液中未反应的封端剂;最后,将洗涤干净的聚合物置于 50 °C 真空干燥箱中烘干至恒重,即可获得封端改性的 LPI-丙基甲基二甲氧基硅烷样品(LPI-CMDS)。LPI 封端改性的反应过程如下:



参照上述方法,将不同种类的封端剂加入末端带有活性端的 LPI 聚合液中,可制备得到三甲氧基硅烷封端改性的低分子量聚异戊二烯(LPI-CTMS)和三乙氧基硅烷封端改性的低分子量聚异戊二烯(LPI-CTES)。

2 结果与讨论

2.1 封端剂种类对封端产物的影响

当封端温度为 40 °C、封端剂的物质的量为聚合引发剂的 1.5 倍时,LPI 与封端改性 LPI 样品的 FT-IR 光谱如图 1(a)所示。3070 cm^{-1} 处为碳碳双键上 C-H 的伸缩振动峰,2960 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 处为甲基 C-H

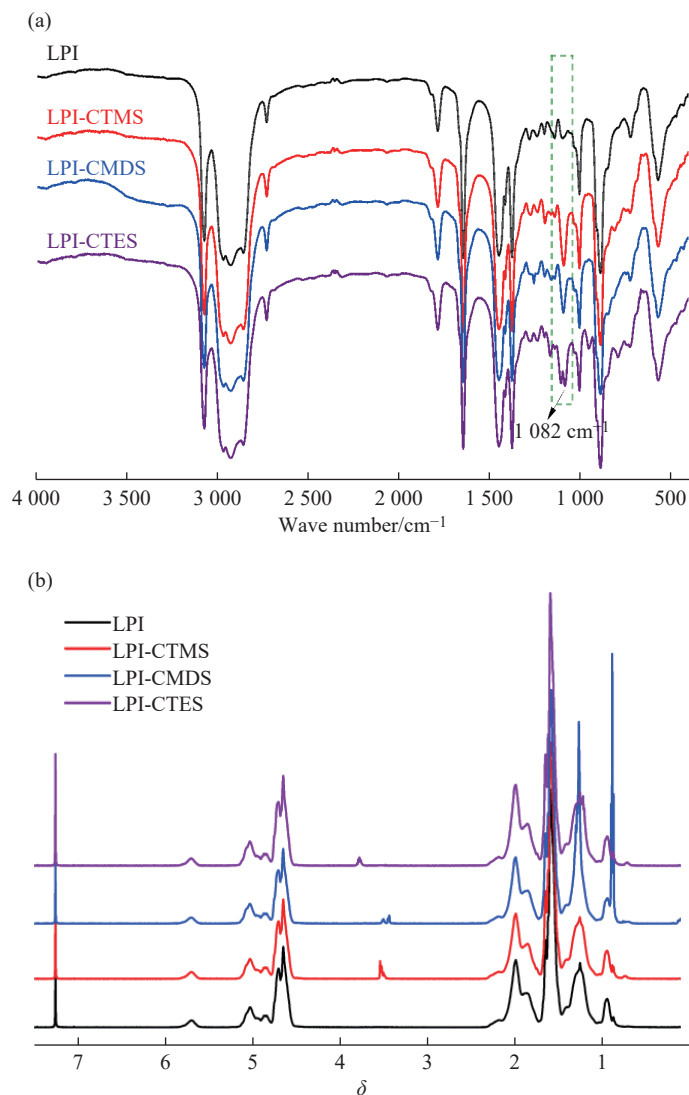


图 1 LPI 与封端改性 LPI 样品的(a)FT-IR 谱图和(b) $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 1 (a) FT-IR spectra and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of LPI and end-capped LPI samples

的伸缩振动吸收峰, 2924 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处为亚甲基 C—H 伸缩振动峰, 1646 cm^{-1} 处为碳碳双键的伸缩振动峰, 1460 cm^{-1} 处为亚甲基中 C—H 弯曲振动峰, 1380 cm^{-1} 处为甲基 C—H 的弯曲振动峰, 890 cm^{-1} 处为 3,4-结构中双键碳上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰(这是聚异戊二烯中 3,4-结构的特征峰), 835 cm^{-1} 处为顺 1,4-结构中双键碳上 C—H 的面外弯曲振动吸收峰。由图 1(a)还可看出封端前后产物的微观结构没有变化, 封端剂的种类对产物的主链结构没有影响。对比 LPI, 改性后的产物在 $1082\sim 1093\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较强的吸收峰, 这是改性产物中烷氧基中碳氧键的特征吸收峰。对比不同封端产物在 $1082\sim 1093\text{ cm}^{-1}$ 的峰形可知, CTMS 和 CMDS 均含有硅甲氧基, 单峰的峰形非常相近, 最高峰位约在 1093 cm^{-1} 处; 另外 LPI-CTMS 在该处的吸收峰强于 LPI-CMDS 的吸收峰, 说明 CTMS 封端的产物中甲氧基硅基团含量较高。CTES 封端的产物最高峰位在 1082 cm^{-1} 处, 而且出现了较近的双峰, 这可能是由于封端剂 CTES 中的乙氧基导致醚键的吸收峰位向低波区偏移。

LPI 与封端改性 LPI 样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱如图 1(b)所示, 化学位移 4.70 处的吸收峰归属于 3,4-结构双键碳上氢原子和 1,2-结构双键伯碳上氢原子, 5.02 处为 1,4-结构中双键碳上氢原子的吸收峰, 5.70 处为 1,2-结构中双键仲碳上氢原子的吸收峰。LPI-CMDS 和 LPI-CTMS 的谱图在 3.5 处的吸收峰归属于甲氧基— OCH_3 中的氢, LPI-CTES 的谱图中化学位移 3.80 处为乙氧基— OCH_2 —中氢的吸收峰, 对比未封端和封端后产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可知, 吸收峰的出峰差异不大, 特别是高强度吸收峰位基本一致, 这说明封端改性对分子链重复单元的微观结构无显著影响。通过不同微观结构中氢的出峰面积, 按照式(1~4)可计算得出样品的微观结构含量和封端率, 结果如表 1 所示。

表 1 LPI 和封端改性 LPI 样品的微观结构与封端率

Table 1 Microstructure and end-capping ratio of LPI and end-capped LPI samples

Sample	w(LPI _{1,4})/%	w(LPI _{1,2})/%	w(LPI _{3,4})/%	E/%
LPI	27.35	9.09	63.56	0
LPI-CTMS	28.12	9.10	62.78	48.32
LPI-CMDS	29.51	7.67	62.82	38.52
LPI-CTES	30.82	8.47	60.71	51.88

由表 1 可知, 封端改性后, 产物微观结构的质量分数无明显变化, 说明封端反应对 LPI 分子链微观结构无影响。根据封端剂的不同, 封端率依次为 $\text{CTES} > \text{CTMS} > \text{CMDS}$, 即三乙氧基 > 三甲氧基 > 二甲氧基, 可能的原因是: 随着硅氧烷基团中烷基碳数的增加, 封端剂氯丙基硅氧烷分子硅氧烷端的极性下降, 非极性增加; 封端剂氯丙基硅氧烷分子的氯端具有更强的极性, 易与 LPI 分子末端的阴离子活性中心结合, 有利于封端反应的发生。

LPI 与封端改性 LPI 样品的 GPC 曲线如图 2 所示。不同封端剂封端改性后样品的 GPC 曲线非常相近, 表明封端改性反应对产物的分子量及分布影响不大。各样品仅在保留时间 $7\sim 8.5\text{ min}$ 时出现了微小的浓度差异, 其他流出时间区域内峰形重合度较高, 说明样品在封端前后各分子链中的低分子量区间的分子量及其分布比较一致, 而在高分子量区域内改性后的 LPI-CTMS 和 LPI-CMDS 的分子含量较为接近, 低于 LPI-CTES 样品, 更低于 LPI 样品。

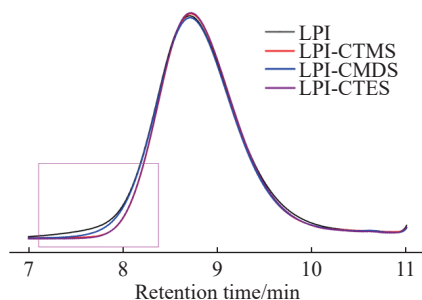


图 2 LPI 和与封端改性 LPI 样品的 GPC 曲线

Fig. 2 GPC curves of LPI and end-capped LPI samples

表 2 LPI 与封端改性 LPI 样品的分子量及其分布

Table 2 Molecular weight and distribution of LPI and end-capped LPI samples

Sample	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_p/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	M_w/M_n
LPI	8 520	11 040	11 630	1.30
LPI-CTMS	6 850	11 430	11 480	1.67
LPI-CMDS	6 950	12 090	11 750	1.74
LPI-CTES	7 610	11 610	11 400	1.53

由 GPC 曲线计算得到的各样品的分子量及其分布如表 2 所示,与 LPI 相比,封端后产物的数均分子量(M_n)减小,重均分子量(M_w)略有增加,分子量分布指数(M_w/M_n)增大。峰值分子量(M_p)较为相近,这说明封端反应未影响到占比最多的分子链。封端改性后 LPI 样品在分子量部分分子链的较小差异和数均分子量的微量降低,可能是由于改性样品在封端反应过程中部分高分子量分子链在加热和搅拌的作用下发生了降解老化^[20]。

LPI 与封端改性 LPI 样品的 TGA 曲线如图 3 所示。不同产物的曲线形状非常相近,这说明封端基团对封端产物的热稳定性能无显著影响。表 3 列出了由 TGA 曲线获得的封端前后样品的特征温度。各个样品的分解起始温度(T_{onset})、最大质量变化温度(峰值温度, T_{peak})、失重峰宽温度($T_{peak\ width}$)均非常相近,这说明封端改性对产物分子链的热分解过程几乎没有影响。

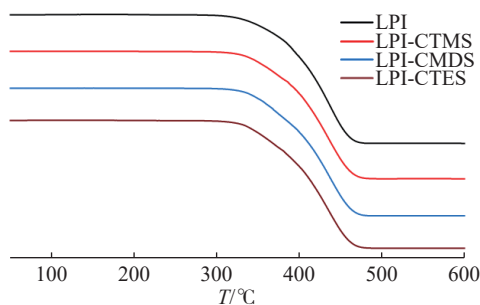


图 3 LPI 与封端改性 LPI 样品的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of LPI and end-capped LPI samples

表 3 LPI 与封端改性 LPI 样品的 TGA 特征温度

Table 3 TGA characteristic temperatures of LPI and end-capped LPI samples

Sample	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak}/^{\circ}\text{C}$	$T_{peak\ width}/^{\circ}\text{C}$
LPI	368	452	73
LPI-CTMS	370	452	74
LPI-CMDS	377	455	72
LPI-CTES	367	453	76

对封端改性前后的样品进行 DSC 分析,结果如图 4 所示。各样品的玻璃化转变温度(T_g)比较接近,LPI-CMDS 和 LPI-CTES 的 T_g 略低于 LPI-CTMS 和 LPI 的 T_g 。这可能是由于硅氧烷改性增加了分子末端的柔顺性,其中三乙氧基的烷基末端体积大于三甲氧基,其分子链较柔顺,因此玻璃化转变温度较低;二甲氧基封端的 LPI-CMDS 分子链末端甲氧基受到的空间位阻较小,因此其玻璃化转变温度低于三甲氧基封端的 LPI-CTMS。以上 TGA 和 DSC 结果均表明封端反应主要发生在分子链末端,封端剂种类对产物的热稳定性和分子链的柔顺性影响不大。

2.2 封端剂用量对产物封端率的影响

改变 CTES 的加入量进行 LPI 封端反应,封端剂用量对 3,4-LPI-CTES 封端率的影响如图 5 所示。随着封端剂用量的增加,产物 3,4-LPI-CTES 的封端率不断降低;当封端剂与聚合引发剂的物质的量相等($n_{CTES}/n_{Li}=1$)时,封端率最高。当 $n_{CTES}/n_{Li}>1$ 时,产物封端率显著降低,这说明过量的封端剂不利于封端反应的进行。这可能是由于封端剂中含有微量水分,当过量的封端剂加入后,水含量增加,一方面水会与活性聚合末端发生终止反应,另一方面在碱性和加热条件下,会促进封端剂上 -Cl 的水解反应,从而导致接枝率降低。

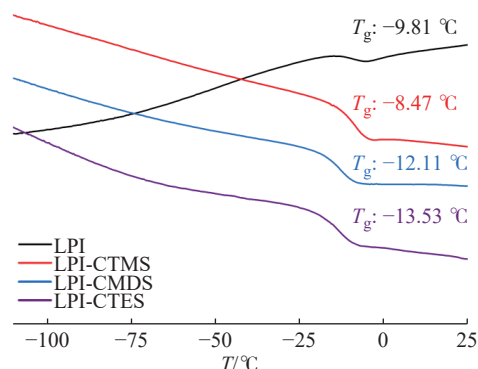


图 4 LPI 与封端改性 LPI 样品的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of LPI and end-capped LPI samples

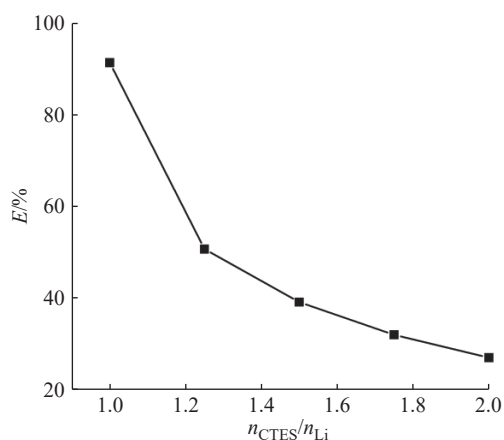


图 5 封端剂用量对 3,4-LPI-CTES 封端率的影响(反应条件: 50 °C, 1 h)

Fig. 5 Effect of the amount of end-capping agent on the end-capping ratio of 3,4-LPI-CTES(reaction condition: 50 °C, 1 h)

2.3 封端温度对产物结构的影响

在封端剂 CTES 与引发剂的物质的量相等的条件下进行封端反应, 当封端反应温度不同时, LPI-CTES 的微观结构和封端率如表 4 所示。不同封端温度下产物的微观结构非常相近, 这说明封端反应不会影响产物分子链上结构单元的微观结构。在 30~50 °C 范围内, 随着封端温度升高, 封端率增加; 封端反应在 50 °C, 封端率高达 91.35%, 说明封端反应在较高温度下更容易进行, 这是由于在较高温度下封端反应活化能较低。

表 4 不同封端温度下 LPI-CTES 的微观结构及封端率

Table 4 Microstructure and end-capping ratio of LPI-CTES at different terminate temperatures

Terminate temperature/°C	w(LPI _{1,4})/%	w(LPI _{1,2})/%	w(LPI _{3,4})/%	E/%
30	17.09	14.99	67.92	13.03
40	17.68	15.25	67.07	33.56
50	17.29	13.90	68.81	91.35

3 结 论

(1) 用 3-氯丙基烷氧基硅对阴离子聚合反应后的低分子量聚异戊二烯进行封端, 制备了不同烷基末端的烷氧基硅封端改性低分子量聚异戊二烯, 产物的封端率随着封端剂氯丙基烷氧基硅中烷氧基碳数的增加而增大; 封端改性前后分子链的微观结构、玻璃化转变温度、耐热性能变化不大, 而改性后产物的数均分子量略微降低, 分子量分布指数增大。

(2) 在 30~50 °C 的封端反应温度范围内, 随着温度的升高, 产物封端率增大; 当封端反应温度为 50 °C、封端剂与聚合引发剂的物质的量相等时, 封端率达到 91.35%。

(3) 随着封端剂添加量的增加, 产物封端率减小; 当封端剂与聚合引发剂的物质的量相等时, 封端产物的封端率最大。

参考文献:

- [1] QIN X, WANG J D, ZHANG Y L, WANG Z, LI S, ZHAO S Q, TAN T W, LIU J, ZHANG L Q, MATYJASZEWSKI K. Double network elastomers: Self-assembly strategy for double network elastomer nanocomposites with ultralow energy consumption and ultrahigh wear resistance [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(34): 2070227.
- [2] WU J, ZHANG C S, WANG Y S, SU B L. Investigation on wet skid resistance of tread rubber [J]. *Experimental Techniques*, 2019, 43(1): 81-89.
- [3] HIRALA K, MORIGUCHI N, SASAKI H. Bio-based liquid rubber for tire application [J]. *Rubber World*, 2017, 256(6): 50-55.
- [4] REN Y Q, ZHAO S H, YAO Q, LI Q Q, ZHANG X Y, ZHANG L Q. Effects of plasticizers on the strain-induced crystallization and mechanical properties of natural rubber and synthetic polyisoprene [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(15): 11317-11324.
- [5] REN Y Q, ZHAO S H, YAO Q, LI Q Q, ZHANG X Y, ZHANG L Q. Influence of liquid isoprene on rheological behavior and mechanical properties of polyisoprene rubber [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(8): 41485.
- [6] 李倩倩, 赵素合, 张兴英, 任月庆. 反应性液体异戊二烯橡胶增塑丁苯橡胶的性能 [J]. *橡胶工业*, 2014, 61(1): 5-11.
LI Q Q, ZHAO S H, ZHANG X Y, REN Y Q. Study on properties of SBR compound plasticized by reactive liquid isoprene rubber [J]. *China Rubber Industry*, 2014, 61(1): 5-11.
- [7] LEE, D, SONG S H. A study of silica reinforced rubber composites with eco friendly processing aids for pneumatic tires [J]. *Macromolecular Research*, 2019, 27(9): 850-856.
- [8] YANG J S, XIAN B, LI H X, ZHANG L Q, HAN D L. Preparation of silica/natural rubber masterbatch using solution compounding [J]. *Polymer: The International Journal for The Science and Technology of Polymers*, 2022, 244: 124661.
- [9] 卢文新, 王锦玉, 王志刚, 胡四斌, 郭国清. 白炭黑的制备方法及研究进展综述 [J]. *化肥设计*, 2023, 61(3): 5-9.
LU W X, WANG J Y, WANG Z G, HU S B, GUO G Q. Overview on the preparation methods and research progress of white carbon black [J]. *Chemical Fertilizer Design*, 2023, 61(3): 5-9.

- [10] LI Z G, REN W T, CHEN H. Effect of liquid isoprene rubber on dynamic mechanical properties of emulsion-polymerized styrene/butadiene rubber vulcanizates [J]. *Polymer International*, 2012, 61(4): 531-538.
- [11] LIU C H, GUO M M, ZHAI X B, YE X, ZHANG L Q. Using epoxidized solution polymerized styrene-butadiene rubbers (ESSBRs) as coupling agents to modify silica without volatile organic compounds [J]. *Polymers*, 2020, 12(6): 1257.
- [12] 刘华侨, 潘弋人, 汪传生, 李红卫. 白炭黑和白炭黑/炭黑并用补强末端基改性溶聚丁苯橡胶/顺丁橡胶并用胶的性能研究 [J]. *橡胶工业*, 2020, 67(2): 104-108.
LIU H Q, PAN Y R, WANG C S, LI H W. Properties of silica and silica/carbon black reinforced end-modified SSBR/BR blend [J]. *Rubber Industry*, 2020, 67(2): 104-108.
- [13] WANG L L, LU Y L, XIE X M, ZHENG F Y. *In situ* grafting onto solution polymerized styrene butadiene rubbers (SSBR) filled with silica via solid state method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(33): 46653.
- [14] 赵界强, 胡以弗, 贾睿, 白罗义, 王鹏搏. 端羟基聚丁二烯改性研究进展 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2025, 23(4): 1-10.
ZHAO J Q, HU Y F, JIA R, BAI L Y, WANG P B. Research progress in modification of hydroxyl-terminated polybutadiene [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2025, 23(4): 1-10.
- [15] 于洋, 庞松, 吴友平. 硅烷改性液体聚丁二烯对天然橡胶复合材料性能的影响 [J]. *合成橡胶工业*, 2020, 43(4): 269-273.
YU Y, PANG S, WU Y P. Effect of silane modified liquid polybutadiene on properties of natural rubber composites [J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2020, 43(4): 269-273.
- [16] 严志轩, 张孝娟, 瞿金磊, 高用亮, 刘吉文, 孙立水, 何丽霞. 不同微观构型低分子量聚异戊二烯的合成及性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(9): 16-22.
YAN Z X, ZHANG X J, QU J L, GAO Y L, LIU J W, SUN L S, HE L X. Synthesis and performance of low molecular weight polyisoprene with different microstructure [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(9): 16-22.
- [17] 马骥, 张孝娟, 田山, 唐效浩, 张卫健, 孟祥泽, 刘光焯, 孙立水, 何丽霞. 天然橡胶/低相对分子质量 3, 4-聚异戊二烯复合材料的制备与性能研究 [J]. *弹性体*, 2022, 32(6): 6-11.
MA J, ZHANG X J, TIAN S, TANG X H, ZHANG W J, MENG X Z, LIU G Y, SUN L S, HE L X. Preparation and properties of natural rubber/low molecular weight 3, 4-polyisoprene composites [J]. *China Elastomerics*, 2022, 32(6): 6-11.
- [18] 何丽霞, 刘莉, 孙立水, 刘光焯, 马骥, 张孝娟. 一种抗湿滑和高定伸橡胶复合材料及其制备方法: 中国, 113072751B [P]. 2021-03-31.
HE L X, LIU L, SUN L S, LIU G Y, MA J, ZHANG X J. A kind of rubber composite material with wet sliding resistance and high set elongation and its preparation method: China, 113072751B [P]. 2021-03-31.
- [19] 王足远, 卜少华, 关敏, 吴春红. ¹H-NMR 谱表征聚异戊二烯和聚间戊二烯及异戊二烯间戊二烯共聚物的微观结构 [J]. *化学分析计量*, 2013, 22(3): 40-43.
WANG Z Y, BU S H, GUAN M, WU C H. Characterization of the microstructure of polyisoprene and polypentadiene and isoprene and pentadiene copolymer using ¹H-NMR spectrum [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(3): 40-43.
- [20] CERESA R J, WATSON W F. Mastication of rubber: VII. Mechanical degradation of polymers during mastication [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1959, 1(1): 101-106.

(责任编辑: 刘亚萍)