

http://pmse.scu.edu.cn

1, 2-双硫环戊烷封端的硅烷偶联剂改性白炭黑及其橡胶复合材料的制备与性能

邓硕^{1,2}, 徐林竹^{1,2}, 赵青云^{1,2}, 曾碧榕^{1,2}, 何凯斌^{1,2}, 戴李宗^{1,2}

(1. 厦门大学材料学院, 厦门 福建 361005; 2. 福建省防火阻燃材料重点实验室, 福建省高分子阻燃与防火材料产业技术创新研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: 为了提升硅烷偶联剂对白炭黑的改性效果, 文中提出新型含双硫环戊烷硅烷偶联剂的设计与应用研究。首先通过酰胺化反应使硫辛酸和氨丙基三乙氧基硅烷反应, 合成了一种以1, 2-二硫环戊烷封端的新型硅烷偶联剂5-(1, 2-二硫代烷基-3-基)-N-(3-(三乙氧基硅烷基丙基)丙基)戊酰胺(LATES); 进而通过水解缩合反应对白炭黑A200的表面进行改性。最后使用不同添加量的LATES-A200为填料制备了LATES-A200/NR橡胶复合材料并表征其性能。结果表明, LATES有效提升了白炭黑A200在橡胶中的分散性, 添加量45 phr的10%LATES-A20045/NR橡胶复合材料的综合性能最好。与未改性的A200/NR相比, 10%LATES-A20045/NR橡胶拉伸强度从19.51 MPa提高到25.74 MPa, 60 °C时的 $\tan \delta$ 从0.111降低到0.071, 表明橡胶的滚动阻力降低, 结合胶的含量和交联密度增加。在应用相同处理方法及添加量情况下, LATES改性的二氧化硅对NR性能的影响效果优于Si69改性的二氧化硅, 可为“绿色轮胎”橡胶复合材料的发展提供新的助剂选择。

关键词: 硅烷偶联剂; 双硫环戊烷; 改性白炭黑; 橡胶复合材料; 分散性

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2025)01-0030-13

纯天然橡胶(NR)因为力学性能不足限制了其在一些特定领域的应用。为了提高橡胶性能或降低成本, 通常在橡胶基体中添加一定量的补强填料如炭黑(CB)和白炭黑(Silica)^[1]。相比于炭黑, 以白炭黑为填料的橡胶能够有效降低橡胶轮胎的滚动阻力, 从而减少油耗和二氧化碳排放量, 这种轮胎又称为“绿色轮胎”^[2, 3]。同时, 采用白炭黑作为橡胶填料也能提升橡胶的抗湿滑性能、耐磨性及其他力学性能^[4, 5]。但是由于白炭黑颗粒表面存在大量的硅羟基, 很容易形成团聚体, 在橡胶中存在着分散性差、相容性差、界面相互作用弱等问题。为了改善白炭黑在橡胶中的分散性和界面相互作用, 通常引入硅烷偶联剂对白炭黑进行改性^[6]。硅烷偶联剂一端具

有易于水解的烷氧基, 可以与白炭黑表面的羟基反应, 形成稳定的硅氧烷键, 降低白炭黑表面羟基密度; 而另一端的长烷基链可以与橡胶基体更好地相容, 起到桥接的作用^[7]。经硅烷偶联剂修饰改性的白炭黑大大提升了橡胶综合性能^[8, 9]。其中, 含硫的硅烷偶联剂中硫元素通常以硫醇基(—SH)、硫醚键(—S—)或磺酸基(—SO₃H)等形式存在, 这些含硫基团不仅赋予硅烷偶联剂独特的化学性质, 还在一定程度上影响了其与其他材料的相互作用能力, 比如硫醇基团可以与橡胶分子中的双键发生反应, 参与橡胶的硫化, 不仅可以改善填料分散性和相容性, 还能提升橡胶的交联密度, 因此是“绿色轮胎”橡胶复合材料的一类重要助剂。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0001

收稿日期: 2024-12-04

基金项目: 福建省中央引导地方科技发展资金项目“多功能绿色轮胎橡胶复合材料研发与产业化应用”(2022L3002)

通讯联系人: 曾碧榕, 主要从事聚合物基复合材料研究, E-mail: brzeng@xmu.edu.cn;

戴李宗, 主要从事高分子材料研究, E-mail: lzdai@xmu.edu.cn

目前市面上常用的含硫硅烷偶联剂类型包括巯基烷氧类硅烷、多硫烷氧类硅烷、辛酰基烷氧类硅烷、巯基长链烷基烷氧类硅烷、多硫长链烷基烷氧类硅烷等,例如, γ -巯丙基三乙氧基硅烷(3-Mercaptopropyltriethoxysilane, KH580)、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, KH590)、双-(γ -三乙氧基硅丙基)-四硫化物(Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide, TESPT, Si69)和双(γ -三乙氧基硅丙基)-二硫化物(Bis(triethoxysilylpropyl)disulfide, TESP, Si75)等。可以看出,大部分含硫硅烷偶联剂中二硫或多硫的缔合方式以线型缔合为主,缔合方式较为单一^[10]。与常用线型多硫化物相比,环状二硫化物具有独特的动态特性,可通过减小二面角来提高二硫键的反应活性和交联效率^[11],因此,含环状硫化物分子结构设计与应用研究成为功能助剂领域的重要研究方向之一。Guo等^[12]报道了采用硫辛酸小分子作为二氧化硅填充的丁苯橡胶复合材料的界面改性剂,发现硫辛酸的羧基可以通过氢键与二氧化硅相互作用,同时硫辛酸的二硫键在丁苯橡胶的复合与固化过程中可裂解产生硫自由基,然后与丁苯橡胶大分子自由基偶联,使硫辛酸成为二氧化硅与丁苯橡胶基体之间的桥梁。由于二氧化硅经硫辛酸表面改性后,分散性得到了极大的改善,并构建了氢键介导的界面,从而使硫辛酸改性的丁苯橡胶/二氧化硅复合材料表现出优异的强度、模量、韧性和撕裂强度。鉴于环状双硫化合物在硅氧偶联剂方面的优势与潜力,本文开展了含双硫环戊烷的硅烷偶联剂分子合成与应用研究,设计在硅烷偶联剂的长烷基链一端引入环二硫键,即采用 α -硫辛酸与氨丙基三乙氧基硅烷的酰胺化反应合成一种新型双硫环戊烷封端的硅烷偶联剂分子5-(1,2-二硫烷-3-基)-N-(3-(三乙氧基硅烷基)丙基)戊酰胺(LATES),进一步利用LATES的水解缩合反应对气相法白炭黑(A200)进行表面化学修饰,以制备不同比例LATES改性的A200(LATES-

A200)。最后制备添加不同份数、不同改性比例LATES-A200/NR橡胶复合材料,探究LATES对橡胶复合材料的硫化性能、力学性能、动态力学性能影响以及填料在橡胶中分散性的变化,测定结合胶含量和交联密度,从而为“绿色轮胎”研究制备提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

天然橡胶:广东翁江化学试剂有限公司;气相法白炭黑(A200):德国德固赛公司,比表面积 $175\text{ m}^2/\text{g}$; α -硫辛酸(LA):厦门森柯思科技有限公司;N,N-二环己基碳二亚胺(DCC):厦门辉耀兴业科技有限公司;硬脂酸(SA):厦门槿研兴生物科技有限公司;N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺(4020NA):北京华威锐科化工有限公司;促进剂N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺(N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide, CBS):广州云山生化科技有限公司;硫:西陇科学股份有限公司;双-(γ -三乙氧基硅丙基)-四硫化物(Si69)、二氯甲烷(DCM)、纳米氧化锌(ZnO)、氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、石蜡:厦门市绿茵试剂玻仪有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 新型含硫硅烷偶联剂LATES的合成:LATES的合成路径如图1所示。在 N_2 保护下,将APTES(4.80 g, 21.7 mmol)溶解在干燥的30 mL DCM中,然后将LA(5.12 g, 24.8 mmol)和DCC(4.92 g, 23.8 mmol)相继加入混合液中,搅拌2.5 h。反应结束后,过滤,除去溶剂,获得粗产物,加入干燥的甲苯旋蒸去除溶剂,重复3次获得目标产物LATES。

1.2.2 改性白炭黑LATES-A200的制备:以5% LATES-A200为例:往500 mL圆底烧瓶中加入25 mL乙醇和2.5 mL去离子水,再加入0.4 g LATES,随后加入1 mol/L HCl调节pH为7~8,在常温水解1 h。随后添加200 mL乙醇,采用1 mol/L浓度的HCl调节pH值为7~8,然后加入8 g白炭黑A200,在

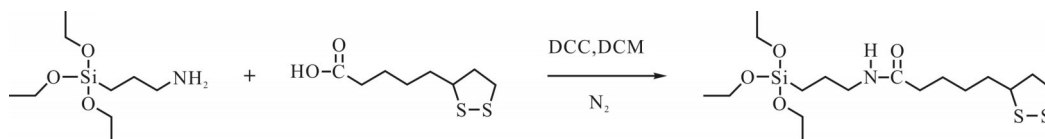


Fig. 1 Synthesis route of LATES

Tab. 1 Formulations of LATES-A200/NR composites phr

Sample	NR	A200	LATES	Si69	5%LATES -A200	10%LATES -A200	10%Si69 -A200	15%LATES -A200
A200 ₃₀ /NR	100	30						
5%LATES-A200 ₃₀ /NR	100				30			
10%LATES-A200 ₃₀ /NR	100					30		
A200 ₄₅ /NR	100	45						
5%LATES-A200 ₄₅ /NR	100				45			
10%LATES-A200 ₄₅ /NR	100					45		
10%LATES/A200 ₄₅ /NR	100	45	4.5					
10%Si69-A200 ₄₅ /NR	100						45	
10%Si69/A200 ₄₅ /NR	100	45		4.5				
15%LATES-A200 ₄₅ /NR	100							45
A200 ₆₀ /NR	100	60						
5%LATES-A200 ₆₀ /NR	100				60			
10%LATES-A200 ₆₀ /NR	100					60		

note: all additions were calculated as mass fraction and the mass of natural rubber was set as baseline 100. Other fillers# consists of 3 phr ZnO, 2 phr SA, 2 phr antioxidant 4020 NA, 1 phr paraffin, 2.5 phr S and 1.4 phr accelerator CBS

70 °C反应9 h。将得到的产物用乙醇洗涤、离心至少3次,于60 °C烘干16 h,最终得到LATES 5%质量投料比改性的白炭黑5%LATES-A200。改变LATES的用量,同样方法制备10%质量投料比改性的白炭黑10%LATES-A200和15%质量投料比改性的白炭黑15%LATES-A200。

1.2.3 LATES-A200/NR 复合材料的制备:橡胶复合材料的配方如Tab.1所示。在密炼机中进行混炼,混炼温度均为室温,转子转速设置为60 r/min。首先将NR和50%质量分数的LATES-A200加入密炼机中混炼2 min,然后加入剩余50%质量分数的LATES-A200和除硫、促进剂CBS之外的所有小料,混炼4 min,最后加入硫、促进剂CBS,混炼2 min,将胶料排出并通过双辊筒塑炼机在5 mm的辊距下出片。利用标准模具在平板热压机中将橡胶混合物热压硫化,硫化温度设置为150 °C,压力设置为15 MPa,硫化时间(T_{90})由无转子硫化仪测定。制备的橡胶复合材料命名为m%LATES-A200_n/NR,其中,m表示LATES偶联剂相对于白炭黑的质量投料比;下标n表示LATES-A200的添加份数。作为对照,以同样的方法制备了添加不同份数未改性A200的橡胶复合材料,命名为A200_n/NR。此外,还以相同的方式制

备了10%质量投料比的Si69改性的白炭黑10%Si69-A200,制备了添加45 phr 10%Si69-A200的橡胶复合材料10%Si69-A200₄₅/NR。还以直接添加硅烷偶联剂的方式制备了同时添加45 phr A200和4.5 phr LATES(A200质量的10%)的橡胶复合材料,命名为10%LATES/A200₄₅/NR;同时添加45 phr A200和4.5 phr Si69(A200质量的10%)的橡胶复合材料,命名为10%Si69/A200₄₅/NR。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构分析:采用Nicolet is10 FT-IR光谱仪(赛默飞世尔科技中国有限公司)衰减全反射模式表征LA, APTES, LATES及不同质量投料比修饰的白炭黑,测试波数范围为400~4000 cm⁻¹;采用AVANCE III HD 500MHZ核磁共振仪(德国Bruker公司)对合成的LATES进行氢核磁共振(¹H-NMR)分析,样品用氘代DMSO溶解后进行分析,共振频率为500 MHz。

1.3.2 热稳定性能分析:采用TGA 8000-Spectrum 3(珀金埃尔默股份有限公司)进行热失重分析。测试温度范围为30~800 °C,升温速率10 °C/min。所有的样品都经过60 °C烘箱过夜除水。

1.3.3 相对分子质量测定:采用Q-Exactive型高分

辨液质联用仪(美国 Thermo 公司)对 LATES 的相对分子质量进行检测。质谱条件离子源为 HESI-II, 正离子模式, 气化温度为 300 °C, 鞘气压(N₂)为 35 × 10⁵ Pa, 辅助气压(N₂)为 10 × 10⁵ Pa, 离子传输管温度为 320 °C, 质量范围(*m/z*)为 50~900。

1.3.4 硫化特性测试:采用 BL-6190 型无转子硫化仪(佰胜机械设备厂)对 A200/NR 复合材料进行硫化特性测试。根据国标 GB/T 9869-2014, 温度设置 150 °C, 时长设置 30 min, 测得混炼胶的硫化曲线。

1.3.5 力学性能测试:采用 AGS-X 5KN 电子万能试验机(苏州岛津仪器有限公司), 根据国标 GB/T 528-2009, 在 200 mm/min 的速度下测试了裁成哑铃形状的硫化橡胶的力学性能; 采用邵尔 A 型硬度计(日本三量公司), 根据 GB/T 6031-2017 标准, 测试硫化橡胶硬度。

1.3.6 流变性能分析:采用 DHR 2 型旋转流变仪(美国 TA 仪器沃特斯公司), 对未硫化的橡胶复合材料进行应变扫描测量, 温度为 60 °C, 频率为 1 Hz, 应变范围从 0.56% 变化到 100%。通过 0.56% 和 100% 应变下的储能剪切模量的差异观察填料网络的分解(Payne 效应)。

1.3.7 动态力学热分析:采用 242E 型动态热机械分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)以拉伸模式测量硫化橡胶的动态性能。温度以 3 °C/min 的升温速率从 -90 °C 变化至 90 °C。测试频率为 1 Hz, 应变幅度为 0.1%。

1.3.8 形貌表征:采用 SU-70 热场发射扫描电子显微镜(日本株式会社), 对用液氮低温脆断并且喷金处理后的硫化橡胶进行形貌表征。

1.3.9 结合橡胶含量测定:为了评估橡胶-填料相互作用, 计算结合橡胶含量(BRC)。将 0.5 g 未硫化的橡胶放入 30 mL 甲苯中, 室温浸泡 72 h, 每 24 h 更换 1 次甲苯, 将混合物以 8000 r/min 的速度离心 10 min 以提取不溶部分。过滤橡胶填料凝胶(残留不溶部分)并在 70 °C 的烤箱中彻底干燥至恒量, 然后称量, 通过式(1)计算 BRC^[13]

$$BRC = \frac{W_{fg} - W_t[m_f/(m_f + m_r)]}{W_t[m_r/(m_f + m_r)]} \quad (1)$$

式中: W_{fg} ——填料和凝胶的质量; W_t ——样品的质量; m_f ——填料在化合物中的质量分数; m_r ——化合

物中橡胶的质量分数。

1.3.10 交联密度测定:采用平衡膨胀法测定硫化橡胶的交联密度。将 1 g 硫化橡胶浸入 30 mL 甲苯中 3 d, 每 24 h 更换 1 次甲苯, 浸泡完成后, 用滤纸快速吸干溶剂, 称量样品质量记为 m_1 ; 然后将样品烘干至恒量记为 m_2 。样品的交联密度(V_c)根据 Flory-Rehner 方程(式(2))进行计算

$$V_c = \frac{1}{2M_c} \quad (2)$$

式中: M_c ——交联点间的相对分子质量, 计算公式如式(3)

$$M_c = \frac{-\rho_p V_s V_r^{1/3}}{\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2} \quad (3)$$

式中: ρ_p ——NR 的密度(0.912 g/cm³); V_s ——甲苯的摩尔体积(106.3 cm³/mol); χ ——NR 和甲苯的相互作用参数; V_r ——溶胀后样品的体积分数, 由式(4)计算

$$V_r = \frac{(m_2 - m_t)/\rho_p}{(m_2 - m_t)/\rho_p + (m_1 - m_2)/\rho_s} \quad (4)$$

式中: m_t ——样品中填料的质量; ρ_s ——甲苯的密度, 0.866 g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 LATES 的表征

Fig.2(a)为 LATES 及其原料 LA 和 APTES 的 FT-IR 谱图, 其中 2940 cm⁻¹, 2860 cm⁻¹ 吸收峰对应 -CH₂ 和 -CH₃ 的伸缩振动; 1100 cm⁻¹ 峰对应 APTES 的 Si-O-Si 不对称伸缩振动峰。1682 cm⁻¹ 归属于 LA 的 C=O 伸缩振动峰, 而 1200 cm⁻¹ 和 671 cm⁻¹ 分别是 LA 的 C-S 伸缩振动峰和弯曲振动峰。此外, LA 谱图中 2500~3300 cm⁻¹ 范围内宽而散的吸收峰对应的是羧酸基团 O-H 的伸缩振动峰, 1405 cm⁻¹ 对应的是 O-H 的弯曲振动峰, 它们在 LATES 谱图中消失, 说明 LA 羧酸基团完全反应, 与 APTES 的酰胺化反应成功完成。

Fig.2(b)为 LATES 的 ¹H-NMR 谱图(500 MHz, DMSO-d₆), 具体分析如下: δ 7.74(t, 1H, CONH) 归属于 j, 3.74(dd, J=7.0, 14.0 Hz, 6H, CH₂) 归属于 b, 3.59(td, J=12.4, 6.3 Hz, 1H, CH) 归属于 g, 3.17(2H, CH₂) 归属于 c, 2.99(dd, J=6.8, 13.1 Hz, 2H, CH₂) 归属于 i, 1.87~2.4(m, 4H, CH₂) 归属于 h 和 f, 1.34~1.51(m, 8H, CH₂) 归属于 d, 1.14(t, J=7.0 Hz, 9H, CH₃) 归属于

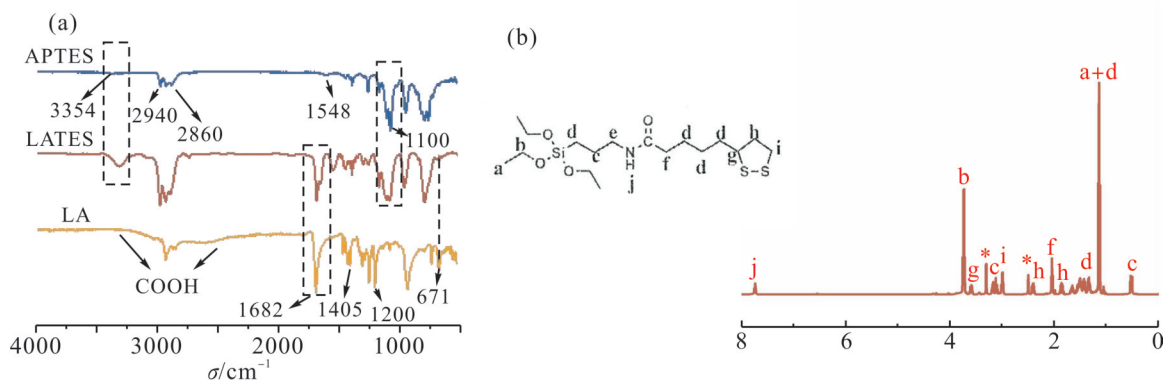


Fig. 2 (a) FT-IR spectra of APTES, LATES and LA; (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of LATES

a, 0.52 (t, $J=8.6$ Hz, 2H, CH_2) 归属于 c。其中 $\delta 7.74$ 处 $-\text{CO}(\text{NH})$ 信号峰出现, 也说明 LA 与 APTES 成功完成酰胺化反应。

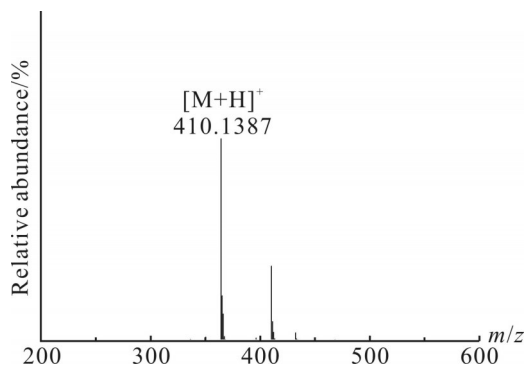


Fig. 3 Mass spectrum of LATES

LATES 的质谱结果 (Fig.3) 显示产物相对分子质量为 410.1387, 与理论值 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{NO}_4\text{S}_2\text{SiH}[\text{M}+\text{H}]^+$ 410.1777 基本吻合。综合 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 表征数据, 充分证明成功合成出 LATES 目标产物。

2.2 LATES-A200 的表征

Fig.4(a) 是 A200 和 LATES-A200 的 FT-IR 谱图。

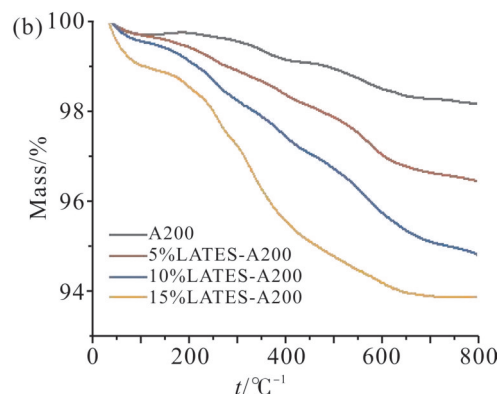
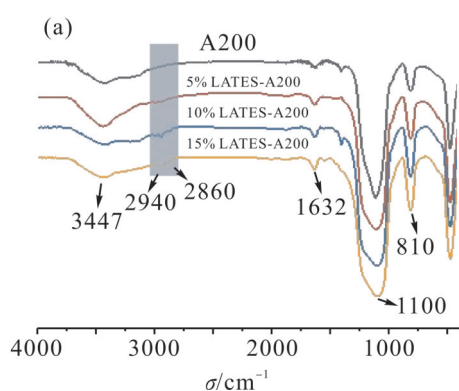


Fig. 4 (a) FT-IR spectra and (b) TGA curves of A200 and LATES-A200

3447 cm^{-1} 和 1632 cm^{-1} 对应的是 A200 表面 O—H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰。 1100 cm^{-1} 对应的是 A200 原有的 Si—O—Si 不对称伸缩振动峰。与未改性的 A200 相比, LATES-A200 明显出现 2940 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 吸收峰, 这归因于 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 键的伸缩振动, 表明 LATES 成功接枝在 A200 表面。 810 cm^{-1} 处的峰归因于缩合反应后形成的 Si—O—Si 骨架伸缩振动。以 1100 cm^{-1} 处的吸收峰作为内标峰, 来对比其他吸收峰强度变化^[14]。可以发现, 随着接枝反应中 LATES/A200 比值的增加, 2940 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处的峰强度逐渐增大, 表明更多的 LATES 接枝到 A200 表面。

Fig.4(b) 是 A200 和 LATES-A200 的 TGA 图, 在 $30\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, A200 的质量损失很小, 仅有 1.84%, 而 5% LATES-A200, 10% LATES-A200 和 15% LATES-A200 的质量损失分别为 3.56%, 5.18% 和 6.14%。LATES-A200 的热重损失主要来自于接枝的 LATES, 由此换算出 A200 表面接枝的 LATES 含量分

别为1.72%, 3.34%和4.30%。这与红外表征结果趋势互相吻合。

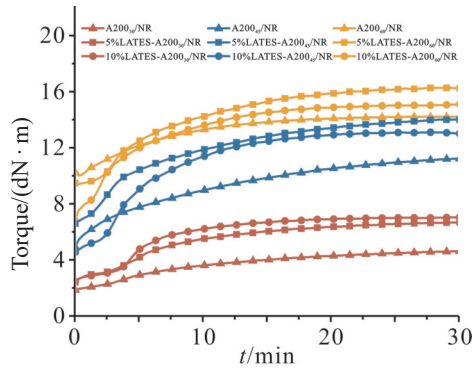


Fig. 5 Vulcanization curves of LATES-A200/NR composites

2.3 LATES-A200/NR 复合材料的硫化特性

Fig.5 为 LATES-A200/NR 的硫化曲线, 相关硫化特性数据列在 Tab.2 中。结果显示, 添加 30 phr A200 时, A200₃₀/NR, 5%LATES-A200₃₀/NR 和 10%LATES-A200₃₀/NR 的 T_{90} 分别为 20.82 min, 17.85 min 和 13.24 min。可见, 引入硅烷偶联剂 LATES 加速了橡胶的硫化速度, 缩短了硫化时间, 这可能是由于经 LATES 改性后的 A200 表面硅羟基减少, 不会过多吸附硫磺、促进剂, 使得硫磺、促进剂充分与橡胶混合, 由此橡胶的硫化速率加快^[15]。另外, 从 Fig.5 和 Tab.2 可知, 样品 A200₃₀/NR, 5% LATES-A200₃₀/NR 和 10% LATES-A200₃₀/NR 的扭矩差 ($M_H - M_L$) 分别为 2.76

dN·m, 4.26 dN·m 和 4.58 dN·m, 当 A200 添加 45 phr 和 60 phr 时, 随着 A200 修饰程度提升, 橡胶混合物的扭矩差也呈现逐渐增大的趋势。由于橡胶复合材料的扭矩差反映了交联程度的高低, 该值越高, 表明橡胶混合物的交联程度越高。因此, 可以推断 LATES 不仅修饰了 A200 表面, 而且能够提升橡胶的交联密度, 分析原因是 LATES 中双硫环戊烷的双硫键打开, 参与了橡胶的硫化^[16]。相同添加量的情况下, 随着 A200 改性比例的提升, 橡胶复合材料的焦烧时间 (T_{92}) 也有所延长, 这是因为 LATES 对 A200 的改性可以有效抑制 A200 的团聚^[17]。但样品 10% LATES-A200₆₀/NR 的 T_{92} 缩短, 这是样品硫化速度过快导致。样品 15%LATES-A200₄₅/NR 的 T_{90} 比样品 10%LATES-A200₄₅/NR 的更长, T_{92} 更短, 扭矩差也要更小, 这是因为在橡胶中硅烷偶联剂的用量通常有一个最佳比例, 超过这个比例, 硅烷偶联剂带来的增塑效应对橡胶的硫化过程产生负面影响^[18]。

Si69 四硫化物是一种常用的橡胶硅烷偶联剂, 进一步对比 LATES 和 Si69 改性 A200 对橡胶复合材料硫化行为的影响, 发现样品 10%Si69-A200₄₅/NR 的 T_{90} 为 28.6 min, 相较于 10%LATES-A200₄₅/NR ($T_{90} = 13.38$ min) 的硫化时间大幅度延长, 过长的硫化时间可能会导致橡胶分子链的热老化现象以及工业制造成本的增加。此外, 10% Si69₄₅-A200/NR 相较于

Tab. 2 Vulcanization characteristics of LATES-A200/NR composites

Sample	M_L /(dN·m)	M_H /(dN·m)	$M_H - M_L$ /(dN·m)	T_{92} /min	T_{90} /min
A200 ₃₀ /NR	1.84	4.6	2.76	3.02	20.82
5%LATES-A200 ₃₀ /NR	2.41	6.66	4.26	3.02	17.85
10%LATES-A200 ₃₀ /NR	2.45	7.03	4.58	3.52	13.24
A200 ₄₅ /NR	4.92	11.21	6.29	1.25	20.57
5%LATES-A200 ₄₅ /NR	6.57	13.98	7.41	2.02	18.08
10%LATES-A200 ₄₅ /NR	4.54	13.08	8.54	2.76	13.38
10%LATES/A200 ₄₅ /NR	5.48	13.34	7.86	2.09	11.87
10%Si69-A200 ₄₅ /NR	7.55	16.34	8.76	2.15	28.65
10%Si69/A200 ₄₅ /NR	5.00	14.13	9.13	5.54	19.90
15%LATES-A200 ₄₅ /NR	4.59	11.82	7.23	1.39	15.25
A200 ₆₀ /NR	10.01	14.14	4.13	1.76	18.17
5%LATES-A200 ₆₀ /NR	9.45	16.23	6.78	3.01	16.60
10%LATES-A200 ₆₀ /NR	6.78	15.08	8.30	1.51	12.88

A200₄₅/NR的力学性能也未得到改善(详细讨论见2.4节)。为了进一步比较LATES和Si69对橡胶复合材料的影响,本文还采用了直接添加硅烷偶联剂的方式来制备样品,结果发现,样品10%LATES/A200₄₅/NR的 T_{90} (11.87 min)比10%Si69-A200₄₅/NR的 T_{90} (19.90 min)短,这是由于LATES中环状二硫键比Si69中硫—硫键的反应活性要高^[12],因此缩短了硫化时间。同时,样品10%LATES/A200₄₅/NR的($M_H - M_L$)比10%Si69-A200₄₅/NR的更低,这归因于Si69分子的含硫量较高导致其交联程度更大。

2.4 LATES-A200/NR 橡胶复合材料的力学性能

LATES-A200/NR的应力-应变曲线、拉伸强度和100%,300%定伸应力如图6和Tab.3所示。结果显示,样品A200₃₀/NR和A200₆₀/NR的拉伸强度分别为25.36 MPa和13.68 MPa,显然A200的添加份数由30 phr增加到60 phr,拉伸强度下降了49.58%,并且

断裂伸长率从617%下降到491%,下降了20.42%,这是由于A200在NR中分散性不好,相容性差,导致橡胶的拉伸性能变差。此外,由于刚性的无机纳米粒子A200添加量的增加,硫化橡胶的硬度从59.4提升到82.2。Fig.6(c)中可以看出,样品A200₄₅/NR,5%LATES-A200₄₅/NR和10%LATES-A200₄₅/NR的拉伸强度分别为19.51 MPa,20.51 MPa和25.74 MPa,300%定伸应力分别为5.01 MPa,5.52 MPa和5.82 MPa,表明偶联剂对A200表面修饰的程度影响了硫化橡胶的拉伸强度和300%定伸应力,即一方面A200经LATES改性后在橡胶中的分散性和相容性有所改善;另一方面随着A200修饰的LATES的量增多,对橡胶复合材料的交联作用也会越强,从而起到增强效果^[19]。实验发现,改性白炭黑的添加量为45 phr时,LATES的质量投料比在10%对橡胶拉伸强度的提升最高。将LATES与商用硅烷偶联剂Si69对

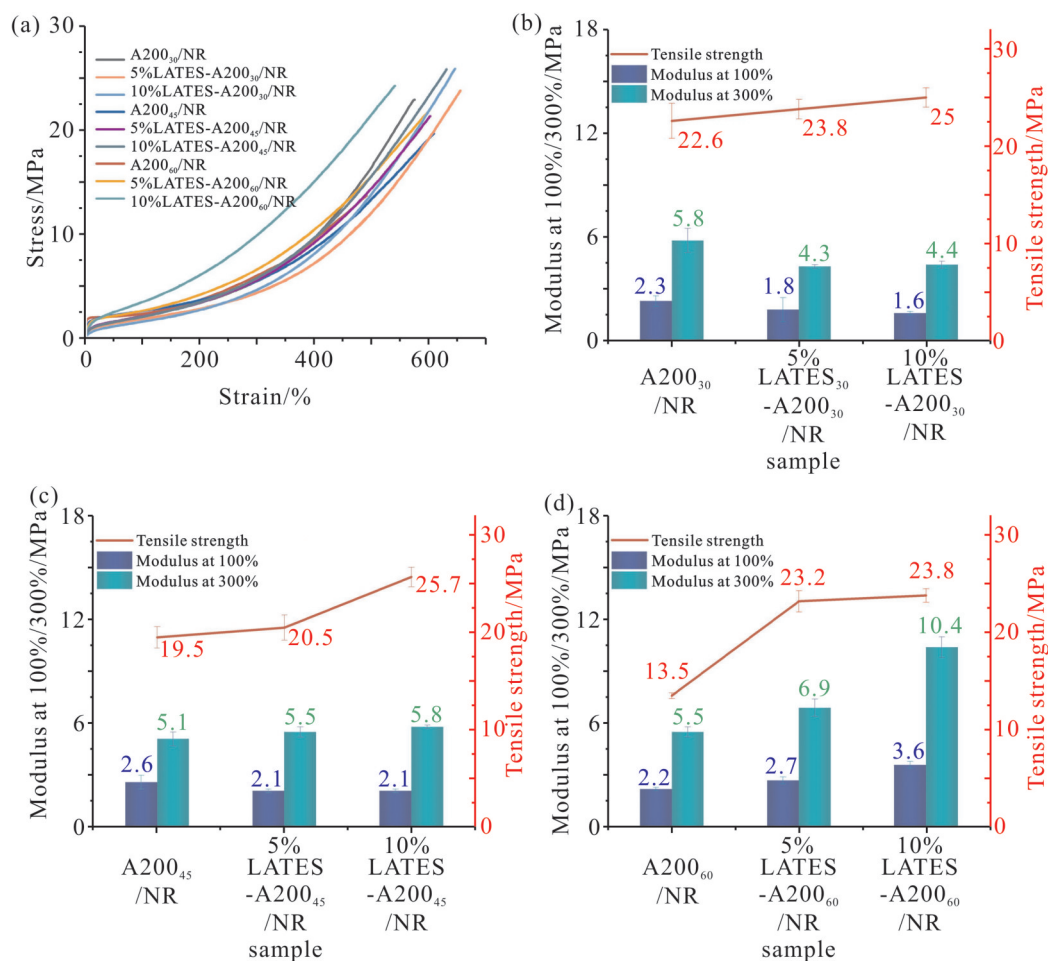
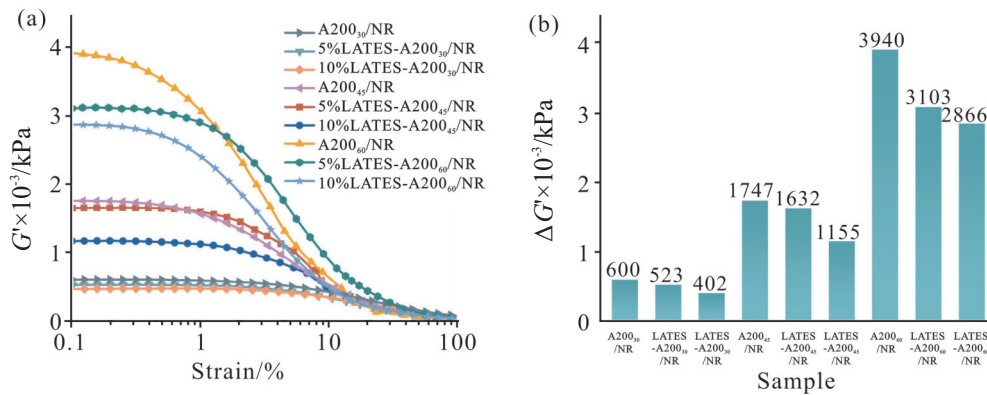


Fig. 6 (a) Stress-strain curves of LATES-A200/NR, and mechanical properties of (b) LATES-A200₃₀/NR, (c) LATES-A200₄₅/NR and (d) LATES-A200₆₀/NR

Tab. 3 Mechanical properties of LATES-A200/NR composites

Sample	Shore A hardness	Tensile strength/MPa	Elongation at break /%
A200 ₃₀ /NR	59.4 ± 0.6	22.6 ± 1.8	564 ± 11
5%LATES-A200 ₃₀ /NR	58.2 ± 0.5	23.8 ± 1.0	661 ± 16
10%LATES-A200 ₃₀ /NR	58.6 ± 0.9	25.0 ± 1.0	655 ± 20
A200 ₄₅ /NR	69.4 ± 0.6	19.5 ± 1.1	610 ± 7
5%LATES-A200 ₄₅ /NR	69.2 ± 0.5	20.5 ± 1.3	597 ± 5
10%LATES-A200 ₄₅ /NR	68.8 ± 0.4	25.7 ± 1.0	629 ± 14
10%LATES/A200 ₄₅ /NR	68.6 ± 0.9	24.5 ± 0.6	621 ± 8
10%Si69-A200 ₄₅ /NR	71.2 ± 0.4	18.0 ± 0.2	608 ± 12
10%Si69/A200 ₄₅ /NR	69.6 ± 0.6	22.8 ± 1.3	484 ± 14
15%LATES-A200 ₄₅ /NR	69.0 ± 0.7	21.7 ± 1.4	516 ± 21
A200 ₆₀ /NR	82.2 ± 0.8	13.5 ± 0.3	514 ± 25
5%LATES-A200 ₆₀ /NR	80.4 ± 0.9	23.2 ± 1.1	607 ± 18
10%LATES-A200 ₆₀ /NR	78.6 ± 0.9	23.8 ± 0.7	520 ± 30

Fig. 7 (a) Variation of G' with strain amplitude and (b) $\Delta G'$ for LATES-A200/NR composites

比发现,先用硅烷偶联剂修饰白炭黑再添加至橡胶基体中的样品 10%LATES-A200₄₅/NR 的拉伸强度和断裂伸长率均高于 10%Si69-A200₄₅/NR。此外直接添加硅烷偶联剂的样品 10%LATES/A200₄₅/NR 的力学性能也优于 10%Si69/A200₄₅/NR,这表明在相同配方和相同制备方法的情况下,LATES 为橡胶带来力学性能的提升效果要优于 Si69。

2.5 白炭黑/天然橡胶复合材料的佩恩效应

Fig.7(a)给出了 LATES-A200/NR 复合材料的储能模量(G')随应变幅度变化的关系,它反映了橡胶内填料网络及其团聚情况。 G' 随着应变幅度的增加逐渐下降,并在高应变时趋于平稳的现象,称为佩恩

效应,这与试样变形速率增加时橡胶基质中填料网络结构的破坏密切相关。曲线中 G' 的最大值与最小值之差 $\Delta G'$,通常与填料的分散性呈负相关。 $\Delta G'$ 值越低,表明填料的分散性越好。在 Fig.7(b)中,样品 A200₃₀/NR, A200₄₅/NR 和 A200₆₀/NR 的 $\Delta G'$ 分别为 600 kPa, 1747 kPa 和 3940 kPa,随着 A200 添加份数的增大, $\Delta G'$ 出现大幅地提升,说明 A200 越多,在橡胶内的分散性和相容性越差,佩恩效应越明显。样品 A200₃₀/NR, 5%LATES-A200₃₀/NR 和 10%LATES-A200₃₀/NR 的 $\Delta G'$ 分别为 600 kPa, 523 kPa 和 402 kPa,随着 A200 改性比例的提升,橡胶复合材料的 $\Delta G'$ 逐渐降低,佩恩效应有所改善,在添加份数为 45

Tab. 4 $\tan \delta$ of LATES-A200/NR composites at 0 °C, 60 °C and peak

Sample	$\tan \delta @ 0\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\tan \delta @ 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\tan \delta @ \text{peak}$
A200 ₃₀ /NR	0.094	0.094	0.935
5%LATES-A200 ₃₀ /NR	0.096	0.093	1.053
10%LATES-A200 ₃₀ /NR	0.07	0.065	0.998
A200 ₄₅ /NR	0.091	0.111	0.656
5%LATES-A200 ₄₅ /NR	0.091	0.087	0.795
10%LATES-A200 ₄₅ /NR	0.082	0.07	1.124
A200 ₆₀ /NR	0.071	0.059	0.497
5%LATES-A200 ₆₀ /NR	0.075	0.067	0.566
10%LATES-A200 ₆₀ /NR	0.088	0.075	0.585

phr 和 60 phr 时也是如此,证明 LATES 对 A200 的表面修饰改善了 A200 在橡胶中的分散性。

2.6 LATES-A200/NR 复合材料的动态力学性能

Fig.8 展示了 LATES-A200/NR 硫化橡胶的 $\tan \delta$ 随温度的变化情况,0 °C,60 °C 处及峰值的 $\tan \delta$ 总结在 Tab.4 中。0 °C 的 $\tan \delta$ 值代表了轮胎的抗湿滑性能,值越高,代表轮胎的安全制动性能越好;60 °C 的 $\tan \delta$ 代表了轮胎的滚动阻力,值越低,代表轮胎的滚动阻力越小,汽车的油耗越低。从 Tab.4 中可以看出,样品 A200₄₅/NR,5% LATES-A200₄₅/NR 和 10% LATES-A200₄₅/NR 在 60 °C 的 $\tan \delta$ 分别为 0.111,0.087 和 0.070,添加份数为 45 phr 时,随着 A200 改性比例的提升,60 °C 的 $\tan \delta$ 逐渐降低,说明 LATES 对 A200 的改性能有效降低硫化橡胶的滚动阻力,在改性质量投料比为 10% 时可以减少 36.9% 的滚动阻力。添加 30 phr 时,也呈现同样的规律。这是因为 LATES 的修饰作用改善了 A200 的分散性,并增强了 A200 与橡胶基体的界面相互作用,从而限制填料的网络化结构,使在填料网络的破坏与重建过程中能量损耗下降,由此降低了橡胶复合材料的滚动阻力。但是在添加 60 phr 时,60 °C 的 $\tan \delta$ 提高,呈现截然相反的趋势,这是由于在高负载时,由 LATES 带来的交联作用太强,使橡胶的弹性变差^[20]。从图中还可以看出,在添加量为 30 phr 和 45 phr 时,随着 A200 表面修饰比例的提升,硫化橡胶在 0 °C 的 $\tan \delta$ 有所下降,添加 60 phr 时,0 °C 的 $\tan \delta$ 升高,这个变化与 60 °C 的 $\tan \delta$ 变化趋势相一致,说明在高添加量时,界面作用的改善以及交联作用的提升可以改善

抗湿滑性能。

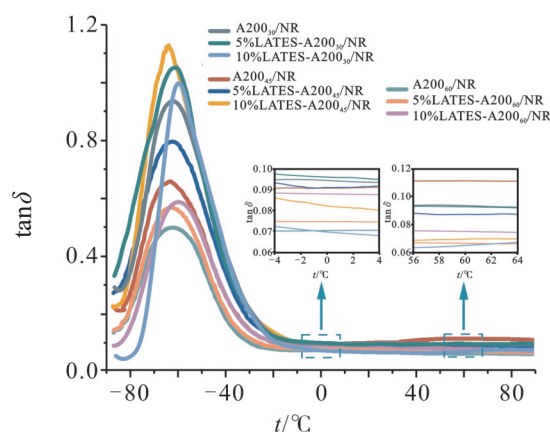


Fig. 8 DMA curves of LATES-A200/NR composites

$\tan \delta$ 同时反映了橡胶材料的内摩擦系数,在一定程度上可以体现橡胶复合材料的填料网络状况^[21]。大分子链段弛豫是玻璃化过渡区内摩擦损失的主要来源,填料网络的破坏会增加参加弛豫的橡胶的有效体积,导致在 T_g 附近的高 $\tan \delta$ 峰值。Fig.8 中 A200₄₅/NR,5%LATES-A200₄₅/NR 和 10%LATES-A200₄₅/NR 的 $\tan \delta$ 峰值分别为 0.656,0.795 和 1.124,这表明由橡胶链间摩擦引起的能量耗散逐渐增加,说明经改性的 A200 在 NR 中的分散更加均匀,与 NR 的界面相互作用更强。在添加 30 phr 和 60 phr 时,也呈现同样的规律。同时,对比添加不同份数填料硫化橡胶的 $\tan \delta$,可以发现,随着填料添加份数的增加,硫化橡胶的 $\tan \delta$ 逐渐下降,这主要是 A200 堆积引起的强填料-填料相互作用造成的。

2.7 LATES-A200/NR 复合材料的溶胀特性

Fig.9(a)展示了不同硫化橡胶的交联密度。从图

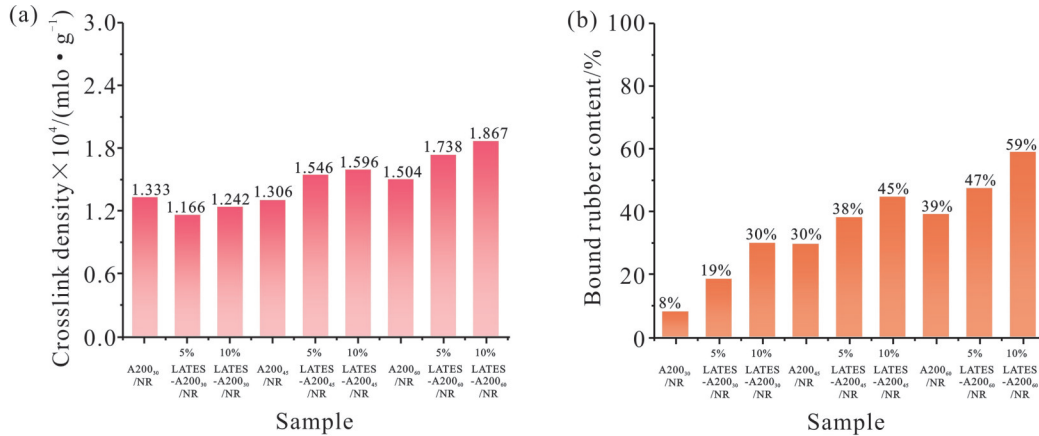


Fig. 9 (a) Crosslink density and (b) bound rubber content of LATES-A200/NR composites

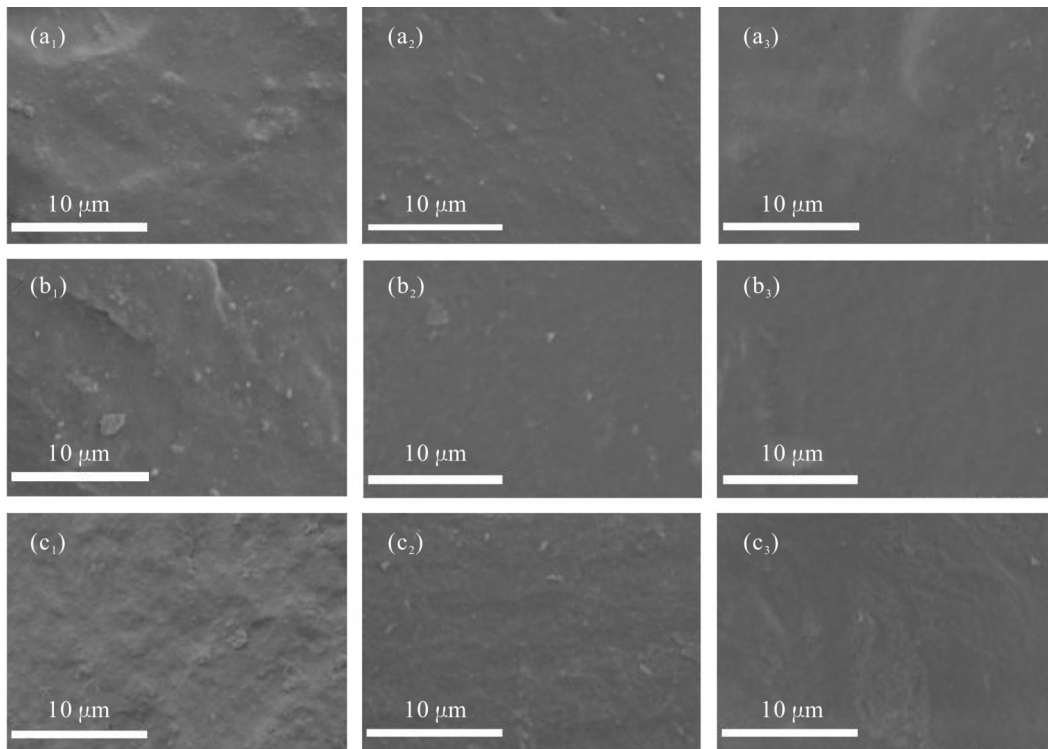


Fig. 10 SEM of silica modified NR composites: (a₁) A200₃₀/NR, (a₂) 5%LATES-A200₃₀/NR, (a₃) 10%LATES-A200₃₀/NR; (b₁) A200₄₅/NR, (b₂) 5%LATES-A200₄₅/NR, (b₃) 10%LATES-A200₄₅/NR; (c₁) A200₆₀/NR, (c₂) 5%LATES-A200₆₀/NR, (c₃) 10%LATES-A200₆₀/NR

中可以看出,在添加相同份数时,A200表面修饰的比例越高,硫化橡胶的交联密度呈上升的趋势,这是由于LATES上的双硫环戊烷通过开环与橡胶的双键结合,从而参与了橡胶的硫化,提升了交联密度,这与前面推测的一致。对于表面修饰比例一样的LATES-A200白炭黑,随着添加份数的增加,硫化橡胶的交联密度也呈上升的趋势,这是其中引入的LATES增多的缘故,为LATES与NR的反应提供了更多的反应位点。结合橡胶是吸附在填料表面的

橡胶,受填料与橡胶之间界面相互作用的影响。Fig.9(b)展示了不同复合材料的结合胶含量。从中可以看出,随着填料份数的增加,橡胶中填料的负载率增大,结合胶的含量逐渐提高。对比相同添加份数填料的橡胶复合材料可以发现,添加的A200修饰程度更高,橡胶复合材料的结合胶含量也会更高,这是由于用LATES改性后的A200分布均匀附着在橡胶表面,橡胶与填料相互作用增加,和填料分散性变得更好。

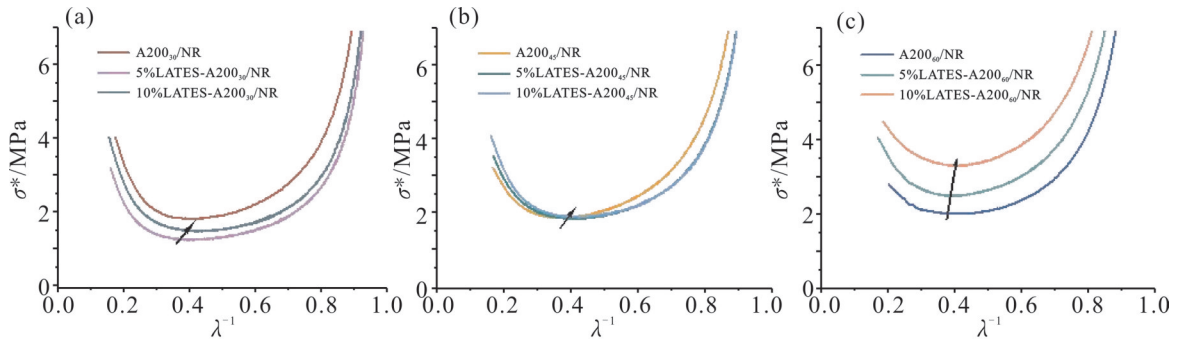


Fig. 11 Mooney-Rivlin curves of NR composites at different addition amounts of A200 (with/without LATES modification): (a) 30 phr; (b) 45 phr; (c) 60 phr

2.8 LATES-A200/NR 复合材料的形貌分析

Fig.10 为 LATES-A200/NR 复合材料的 SEM 图, 同一行样品的填料添加份数相同, 从上往下依次是添加 30 phr, 45 phr 和 60 phr, 从左往右是添加不同比例硅烷偶联剂改性 A200, 依次是 A200, 5%LATES-A200 和 10%LATES-A200。从中可以看出, 添加未改性 A200 的硫化橡胶表面有很多比较大的块状, 而且大小分布很不均匀, 表明未改性 A200 在橡胶中分散性和相容性特别差, 容易团聚在一起。而添加 5% LATES-A200 的硫化橡胶, 其表面明显更为平整, 团聚的颗粒较少且粒径较小, 说明 A200 表面经过 LATES 处理, 在橡胶中的分散性和相容性变得更好。添加 10% LATES-A200 硫化橡胶, 对比添加相同份数的 5%LATES 改性 A200 的橡胶, 其表面更加平整光滑, 基本看不到大的团聚颗粒, 说明 A200 表面修饰程度更高, 其在橡胶中的分散性更好, 进一步表明 LATES 能够很好地改善 A200 与 NR 的界面相容性。

2.9 LATES-A200/NR 复合材料的 Mooney-Rivlin 曲线

基于 Mooney-Rivlin 方程 (式(5)), 本文评估了 NR 和 LATES-A200 的弹性体网络和界面相互作用, 以了解其增强机制^[7]

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-1}} = C_1 + C_2 \lambda^{-1} \quad (5)$$

式中: σ^* ——减小应力; σ ——应力; λ^{-1} ——应变倒数; C_1 和 C_2 ——与 λ 无关的常数。Fig.11 展示了未改性白炭黑、5%LATES 改性白炭黑及 10%LATES 改性白炭黑均以 30 phr, 45 phr 和 60 phr 添加量添加情况

下制备得到的 LATES-A200/NR 硫化橡胶的 Mooney-Rivlin 图。在 $\lambda^{-1} > 0.5$ 范围内, A200/NR 硫化橡胶的 σ^* 急剧下降与“Payne 效应”有关, 即填料-填料网络的解离。在高变形量 $\lambda^{-1} < 0.4$ 时, 硫化橡胶的 σ^* 均急剧增加, 这是由于相邻填料颗粒之间短链桥接的链延伸有限所致。

Fig.11(a) 显示在添加量 30 phr 时, 添加未改性 A200 的橡胶复合材料的 σ^* 上升点的绝对值比添加改性白炭黑的更大, 说明在低添加量的情况下, LATES 对 A200 与天然橡胶的界面相互作用的改善效果不明显。从 Fig.11(b) 和 Fig.11(c) 可以看出, 在添加量为 45 phr 和 60 phr 的情况下, 随着 A200 表面修饰 LATES 比例的上升, 硫化橡胶的 σ^* 上升点均向低变形量方向移动, 说明 LATES 改善了 A200 与 NR 的界面粘附性和相互作用, 使得 σ^* 的增加发生在较低变形量阶段。

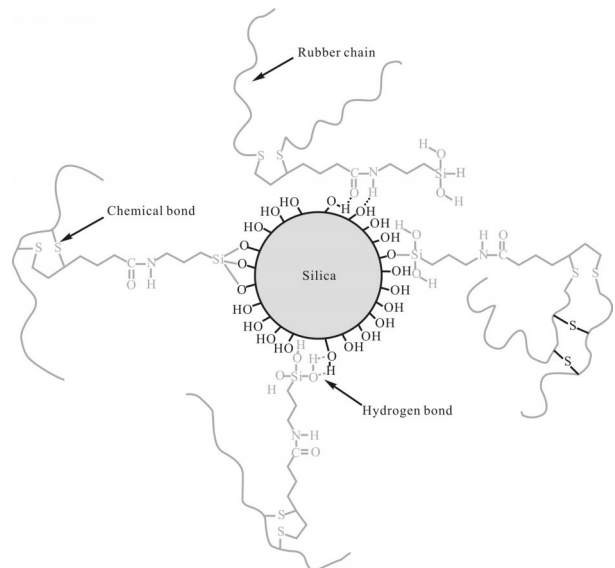


Fig. 12 Schematic diagram of LATES-A200 in rubber

2.10 LATES作用机制

LATES-A200在橡胶中的相互作用机制示意图如图Fig.12所示。一方面,LATES一端的乙氧基经过水解变成羟基,再与A200表面的羟基缩合;另一方面,LATES还可以以氢键的方式与A200产生相互作用。此外,LATES的另一端,二硫环戊烷的环内S—S键打开,能够参与到橡胶的硫化当中,使白炭黑与NR界面作用更强,结合得更为紧密,从而提升橡胶复合材料的综合性能。

3 结论

(1)以氨丙基三乙氧基硅烷APTES和硫辛酸LA为原料,合成出新型1,2-双硫环戊烷封端的硅烷偶联剂分子LATES,通过缩合反应实现对白炭黑A200的表面化学修饰,获得改性白炭黑LATES-A200。

(2)对比了不同LATES-A200/NR复合材料的性能,发现LATES的引入能够缩短橡胶的正硫化时间,提高交联密度,改善了A200在橡胶中的分散性和相容性,Mooney-Rivlin曲线和佩恩效应曲线及结合胶含量的提升证明了这一点,SEM的形貌分析也提供了直观证明。

(3)添加45 phr10%LATES-A200的硫化橡胶的性能最好,拉伸强度可以达到25.74 MPa, T_{90} 大幅缩短,60 °C的 $\tan \delta$ 有较大幅度降低。在应用相同处理方法和相同添加量的情况下,LATES对橡胶力学性能的提升效果优于Si69,可为制备“绿色轮胎”橡胶复合材料提供新的助剂选择。

参考文献:

- [1] 姚彬彬,夏立建,阚泽.天然虾青素辅助Si-69改性白炭黑/天然橡胶复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(3): 66-72.
- [2] Yao B B, Xia L J, Kan Z, *et al.* Properties of natural astaxanthin-assisted Si-69 modified silica/natural rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(3): 66-72.
- [3] Li S Q, Zhai X B, Chen Z, *et al.* Balancing the "magic triangle" performance of tire rubber nanocomposites with novel low VOC silane coupling agents[J]. Composites Communications, 2024, 46: 2452-2139.
- [4] Zhai X B, Zheng F Y, Han D L, *et al.* Designing a coupling agent with aliphatic polyether chain and exploring its effect on silica/natural rubber nanocomposites under the action of non-rubber contents[J]. Polymers, 2023, 15: 674.
- [4] 邵红琪,贺昊皓,尉行,等.橡胶-填料相互作用对溶聚丁苯橡胶/白炭黑复合材料力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(10): 90-95.
- [5] Shao H Q, He J H, Wei H, *et al.* Effect of rubber-filler interaction on the mechanical properties of SBR/silica composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(10): 90-95.
- [5] Wang D, Chen J L, Tang Z H, *et al.* Exploring epoxy-functionalized polysulfide as a VOC-free and highly effective interfacial modifier for silica-filled rubber composites[J]. Macromolecules, 2024, 57: 470-480.
- [6] Bansod N D, Kapgate B P, Das C, *et al.* Compatibilization of natural rubber/nitrile rubber blends by sol-gel nano-silica generated by in situ method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 80: 548-559.
- [7] Chen L J, Jia Z X, Tang Y H, *et al.* Novel functional silica nanoparticles for rubber vulcanization and reinforcement[J]. Composites Science and Technology, 2017, 144: 11-17.
- [8] Chen L J, Guo X H, Luo Y F. Effect of novel supported vulcanizing agent on the interfacial interaction and strain-induced crystallization properties of natural rubber nanocomposites[J]. Polymer, 2018, 148: 390-399.
- [9] 王花平,王知瀚,崔金云,等.黄原酸酯基硅烷偶联剂的合成及在丁苯橡胶复合材料中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 1-9.
- [10] Wang H P, Wang Z H, Cui J Y, *et al.* Synthesis of xanthate-based silane coupling agent and its application in styrene-butadiene rubber/silica composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 1-9.
- [10] Wang D, Tang Z H, Huang R Y, *et al.* Inverse vulcanization of vinyltriethoxysilane: a novel interfacial coupling agent for silica-filled rubber composites[J]. Macromolecules, 2022, 55: 8485-8494.
- [11] Wang B S, Zhang Q, Wang Z Q, *et al.* Acid-catalyzed disulfide-mediated reversible polymerization for recyclable dynamic covalent materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202215329.
- [12] Yu S M, Tang Z H, Wu S W, *et al.* Use of naturally small molecule as an intelligent interfacial modifier for strengthening and toughening silica-filled rubber composite[J]. Composites Science and Technology, 2022, 227: 109624.
- [13] Ahn B, Kim D, Kim K, *et al.* Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber/silica composites [J]. Composite Interfaces, 2018, 26: 585-596.

- [14] Weng P J, Tang Z H, Guo B C. Effects of alkalinity of ionic liquid on catalyzed silanization in rubber/silica composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 18654-18662.
- [15] Borapak W, Chueangchayaphan N, Pichaiyut S, *et al.* Cure characteristics and physico-mechanical properties of natural rubber/silica composites: effect of natural rubber-graft-poly (2-hydroxyethyl acrylate) content[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 78: 2009-2023.
- [16] Qiao H, Chao M Y, Liu J, *et al.* Preparation and properties of dynamic crosslinked styrene butadiene rubber[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2023, 43: 801-809.
- [17] Wang D L, Chen S, Chen L, *et al.* Investigation and improvement of the scorch behavior of silica-filled solution styrene-butadiene rubber compound[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 35: 47918.
- [18] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U, *et al.* Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 479-486.
- [19] Luo H J, Kluppel M, Schneider H. Study of filled SBR elastomers using NMR and mechanical measurements[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 8000-8009.
- [20] Choi S S, Kwon H M, Kim Y, *et al.* Hybrid factors influencing wet grip and rolling resistance properties of solution styrene-butadiene rubber composites[J]. *Polymer International*, 2017, 67: 340-346.
- [21] Enzo M, João P C. F, Mariapaola S, *et al.* Dual- silane premodified silica nanoparticles-synthesis and interplay between chemical, mechanical, and curing properties of silica- rubber nanocomposites: application to tire tread compounds[J]. *ACS Omega*, 2022, 7: 17692-17702.

Preparation and Properties of 1, 2-Dithiocyclopentane End-Capping Silane Coupling Agent Modified Silica and Its Rubber Composite Materials

Shuo Deng^{1,2}, Linzhu Xu^{1,2}, Qingyun Zhao^{1,2}, Birong Zeng^{1,2}, Kaibin He^{1,2}, Lizong Dai^{1,2}

(1. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Fujian Provincial Key Laboratory of Fire Retardant Materials, Fujian Provincial Industry Technology Innovation Research Institute of Flame Retardant and Fireproof Materials, Xiamen 361005, China)

ABSTRACT: In order to enhance the modification effect of silane coupling agent on silica, this paper proposed the design and application study of a novel silane coupling agent containing dithiocyclopentane. Firstly, a new silane coupling agent 5-(1, 2-dithiolan-3-yl)-N-(3-(triethoxysilylpropyl)propyl)valeramide (abbreviated as LATES) was synthesized by reacting lipoic acid and aminopropyltriethoxysilane through amidation reaction; then the surface of silica A200 was modified by hydrolysis condensation reaction. Finally, LATES-A200/NR rubber composites were prepared and characterized using different amounts of LATES-A200 as fillers. The results show that LATES can effectively enhance the dispersion of silica A200 in rubber, and the 10% LATES-A200₄₅/NR rubber composite with 45 parts per million of additive shows the best overall performance. Compared with the unmodified A200/NR, the tensile strength of 10% LATES-A200₄₅/NR rubber increases from 19.51 MPa to 25.74 MPa, and the $\tan \delta$ at 60 °C decreases from 0.111 to 0.071, indicating a decrease in the rolling resistance of the rubber and an increase in the content of the binding rubber and crosslinking density. Under the same treatment method and addition amount, the effect of LATES-modified silica on performance of NR is better than that of Si69-modified silica, which can provide a new choice of additives for the development of rubber composites for green tires.

Keywords: silane coupling agent; dithiocyclopentane; modified silica; rubber composites; dispersibility