应用理论

微波辅助改性海泡石补强天然橡胶的研究

李 静1,雷乾杰1,孟子毅1,刘永明2,江 浩3,刘清亭1*

(1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院 绿色轻工材料湖北省重点实验室,湖北 武汉 430068;2. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院,北京 100191;3 武汉众宇动力系统科技有限公司,湖北 武汉 430079)

摘要:采用微波辅助酸活化工艺和硅烷偶联剂KH570(简称KH570)表面修饰得到改性海泡石,将其与炭黑N550并用补强天然橡胶(NR),研究海泡石改性前后的结构变化及其与炭黑N550并用对NR复合材料性能的影响。结果表明: KH570与酸活化海泡石表面—OH反应并包覆其表面,改性海泡石的亲油接触角减小,改性海泡石与NR的相容性提高;随着改性海泡石用量的增大,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的硫化时间延长,拉伸强度和拉断伸长率增大,压缩永久变形先减小后增大,耐老化性能提高,储能模量、损耗模量和损耗因子呈减小趋势;当改性海泡石/炭黑N550/用量比为30/10时,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大。

关键词:天然橡胶;海泡石;酸活化;补强;动态力学性能

中图分类号:TO332.6

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)07-0497-08

DOI: 10. 12136/j. issn. 1000-890X. 2023. 07. 0497



OSID升放科学标识的 (扫码与作者交流)

炭黑是橡胶工业中最主要的补强材料,主要由煤炭、石化品经不完全燃烧或分解而得,但现在除其原材料资源渐趋枯竭外,还因其颗粒极小、易扩散和吸附,在生产过程中极易造成环境污染,因而随着人们绿色可持续性发展理念的提高,研究人员逐渐将研究重点由传统炭黑填料转向绿色环保、可持续和可循环利用的绿色填料[1-3]。采用天然无机纤维填料补强橡胶时,复合材料兼具橡胶的弹性和纤维的强度、刚度,可使橡胶分子链沿纤维取向,赋予复合材料高强度、耐磨、低生热等优异性能,因此天然无机纤维填料可替代或部分替代炭黑填料[4-5]。

海泡石是一维纤维状含水富镁硅酸盐天然矿物[结构式为 $Mg_8Si_{12}O_{30}$ (OH) $_4$ (H_2O) $_4$ • 8 H_2O],因具有大比表面积、多孔性和优异吸附性等特点,可作为橡胶补强填料 $^{[6-10]}$ 。然而,天然海泡石的杂质

含量高,孔道狭窄,不利于橡胶分子链穿插,且亲油性差的无机矿物填料在亲油性橡胶中由于强界面作用易发生团聚,导致其补强效果欠佳[11]。因此必须对天然海泡石进行提纯和表面改性处理[12-13]。与常用的海泡石改性法(酸活化法、水热法、焙烧法、离子交换法等)[14]相比,微波水热海泡石改性法结合了传统水热法及微波的优点,其封闭的反应体系不仅升温快,且热损耗低,可极大缩短反应进程以节约能源^[15]。同时,微波加热既保留了海泡石原有的层状和链状结构,又有效改善了其孔道结构;微波还可使海泡石吸附的杂质分子、原子等产生极化,进而促进或改变微波场内各类化学反应进程,使反应速率极大提高^[16]。

本工作采用微波辅助酸活化工艺高效制备 大比表面积的纤维状海泡石,使用硅烷偶联剂 KH570(简称KH570)^[17]对海泡石进行表面修饰得

基金项目:绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金项目(201906A07,202107A05)

作者简介:李静(2001一),女,湖北恩施人,湖北工业大学在读本科生,主要进行橡胶材料的学习和研究。

*通信联系人(liuqt@hbut.edu.cn)

引用本文:李静,雷乾杰,孟子毅,等。微波辅助改性海泡石补强天然橡胶的研究[J].橡胶工业,2023,70(4):497-504.

Citation: LI Jing, LEI Qianjie, MENG Ziyi, et al. Study on NR reinforced by microwave-assisted modified sepiolite[J]. China Rubber Industry, 2023, 70 (4):497-504.

到改性海泡石,再将改性海泡石纤维状粒子与炭 黑并用补强天然橡胶(NR),以期达到协同增效的 目的。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SCRWF,马来西亚产品;海泡石(矿粉), 湘潭源远海泡石新材料股份有限公司产品;炭黑 N550、氧化锌、硬脂酸、防老剂4010NA和RD、硫 黄、促进剂MBTS和CBS,莱茵化学(青岛)有限公 司产品;KH570,浙江沸点化工有限公司产品;盐 酸和无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公 司产品;去离子水,实验室自制。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

表1 试验配方 份 Tab.1 Formulations phr

						*	
ДП /\ 		配方编号					
组 分	1#	2#	3#	4#	5#	6#	
炭黑N550	40	30	20	10	0	0	
改性海泡石	0	10	20	30	40	0	
原海泡石	0	0	0	0	0	40	

注:NR 100,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂4010NA 1,防 老剂RD 1,硫黄 2,促进剂MBTS 1.5,促进剂CBS 1.5。

1.3 主要设备和仪器

LN-1L型橡胶密炼机,东莞市利拿实业有限 公司产品;Φ160 mm×320 mm型开炼机,青岛亚 东机械集团有限公司产品;MOBILELAB型微波材 料学工作站, 唐山纳源微波热工仪器制造有限公 司产品; ASAP2020 plus型全自动比表面吸附分析 仪,英国Micromeritics仪器公司产品;JC2000D型 接触角测量仪,上海中晨数字技术设备有限公司 产品; Tensor 2型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 德国布鲁克光谱仪器公司产品;SDT-Q600型高温 热重分析(TG)仪和Q800型动态力学分析(DMA) 仪,美国TA公司产品;Zeta plus型Zeta电位仪,美国 布鲁克海文仪器公司产品;SU8010型扫描电子显 微镜(SEM),日本日立公司产品;MH-3000A型无 转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产 品; WBE-9000B型橡胶拉伸试验机, 中国维邦设 备仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 海泡石酸活化

取一定量的海泡石(记为Sep)放入250 mL三颈烧瓶中,按液固(mL/g)比10:1加入浓度为1 mol • L⁻¹的盐酸溶液,在80 ℃下置于微波材料学工作站中加热搅拌2 h;然后依次用无水乙醇和去离子水洗涤产物,直至洗涤液呈中性为止,再经过干燥研磨即得到酸活化海泡石,记为A-Sep。

1.4.2 海泡石改性

将5g KH570、5 mL无水乙醇和25 mL去离子水加入到500 mL三颈烧瓶中,并在微波材料学工作站中于80 ℃下水解15 min,随后加入100g A-Sep,在80 ℃下搅拌1h,静置冷却至室温抽滤,所得产物置于80 ℃下干燥4h后研磨粉碎,即得到改性海泡石,记为MA-Sep。

1.4.3 胶料混炼

将NR在密炼机中塑炼3 min,依次加入氧化锌、硬脂酸、防老剂、促进剂,混炼3 min;加入补强体系,混炼3 min;加入硫黄,混炼3 min;取出混炼胶。混炼胶在开炼机上混炼3 min,薄通5次,出片,停放24 h。

1.5 测试分析

- (1)BET比表面积。采用全自动比表面吸附分析仪测试海泡石酸活化前后的氮吸附/脱附曲线及孔径累积量。
- (2) 亲油性。采用接触角测量仪测试海泡石 改性前后的亲油接触角,溶剂为液体石蜡。
- (3) FTIR分析。采用FTIR仪对海泡石改性前后的结构变化进行表征,采用溴化钾压片法,分辨率为 4 cm^{-1} 。
- (4) TG分析。采用TG仪对海泡石的热稳定性进行表征,温度范围为40~800 ℃,升温速率为10 $\mathbb{C} \cdot \min^{-1}$ 。
- (5) Zeta电位。采用Zeta电位仪测试海泡石改性前后的Zeta电位。
- (6) SEM分析。采用SEM观察改性海泡石/NR 复合材料的断面,试样在液氮中脆断,断面喷金处理。
- (7) 硫化特性。采用无转子硫化仪测试海泡 石/炭黑N550/NR复合材料的硫化特性,测试温度

为160℃。

(8) 物理性能。采用橡胶拉伸试验机按照 GB/T 521—2009测试海泡石/炭黑N550/NR复合材料的拉伸性能,硫化胶片放入25 ℃烘箱中调节24 h,选用 I 型裁刀裁样,拉伸速率为500 mm·min⁻¹。

(9) 动态力学性能。采用DMA仪测试海泡石/炭黑N550/NR复合材料的动态力学性能,设置双悬臂模式,测试频率为1 Hz,应变为0.1%,温度范围为 $-30\sim120~$ °、升温速率为3 ° • min^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 海泡石表征

2.1.1 比表面积和孔径分布

酸活化前后海泡石的比表面积和孔径分布如 表2所示。

从表2可以看出:酸活化海泡石仍保持原有的 微观晶体结构,内部分布有大小不同的孔道结构; 原海泡石和酸活化海泡石的BET比表面积分别为

表2 酸活化前后海泡石的比表面积和孔径分布

Tab. 2 Specific surface areas and pore size distributions of sepiolites before and after acid activation

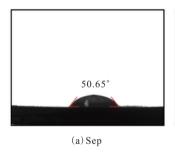
项 目	Sep	A-Sep
BET比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	81.23	151.95
孔体积/(cm³•g ⁻¹)		
孔径0~4.32 nm	0.0015	0.0184
孔径4.32~9.31 nm	0.015 5	0.0148
孔径>9.31 nm	0.207 6	0.1885
总计	0.224 6	0.2217

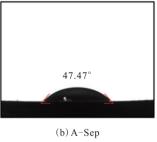
81.23和151.95 m²·g⁻¹,酸活化海泡石的总孔体积变化很小,但不同孔径的孔体积分布变化较大,孔径在4.32 nm以下的孔体积增大至0.018 4 cm³·g⁻¹,这是由于原海泡石结构中的Mg²+被H⁺取代,从而使得酸活化海泡石的微孔道结构被打通,进而使得酸活化海泡石的BET比表面积显著增大[18]。

2.1.2 亲油接触角分析

通过测试亲油接触角来验证KH570改性海泡 石亲油性的变化,结果如图1所示。

由于海泡石孔隙率较大,比表面积较大,因此





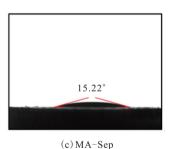


图1 改性前后海泡石的亲油接触角

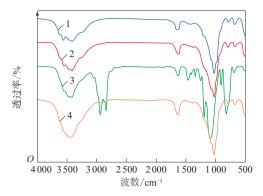
Fig. 1 Lipophilic contact angles of sepiolites before and after modification

其具有一定的亲油性^[19]。但具体而言,原海泡石的表面含有大量的Si—OH基团,易吸附空气中的水分,因而其表面亲油性相对较差,亲油接触角为50.65°;酸活化海泡石的亲油接触角略微减小至47.47°;采用KH570表面修饰的改性海泡石的亲油接触角显著减小至15.22°,表现出良好的亲油性,这是因为海泡石表面的Si—OH和Al—OH基团与KH570中的亲水性—OH基团发生了缩合反应,而KH570的另一端为亲油性的有机官能团,因此改性海泡石的亲油性增强,从而有利于提高改性海泡石与橡胶基体的相容性^[11]。

2.1.3 FTIR和TG分析

KH570及改性前后海泡石的FTIR谱如图2 所示。

从图2可以看出:原海泡石在3 635和3 565 cm⁻¹处的特征峰分别为铝镁八面体的Mg—OH基团和表面吸附水的伸缩振动特征峰,3 427和1 640 cm⁻¹处的特征峰则分别归属于其层间结构中结合水的—OH基团的伸缩振动特征峰和弯曲振动特征峰^[11];酸活化海泡石在3 635和3 565 cm⁻¹处的特征峰强度减小,而3 427和1 640 cm⁻¹处的特征峰强度增大,表明酸活化海泡石结构中的部分Mg²⁺被H⁺



 $1\text{---}Sep; 2\text{----}A\text{--}Sep; 3\text{----}KH570; 4\text{----}MA\text{---}Sep_{\circ}$

图2 KH570及改性前后海泡石的FTIR谱 Fig. 2 FTIR spectra of KH570 and sepiolites before and after modification

取代,骨架结构中的Si—OH基团增多,且镁铝八面体结构的配位水减少,海泡石内部孔道被打开; 1 422 cm⁻¹处为杂质的特征峰,而酸活化海泡石无此特征峰,表明其杂质已被去除^[20]。经KH570表面修饰后的改性海泡石在3 565 cm⁻¹处游离的O—H基团的伸缩振动峰消失,说明改性海泡石表面的O—H基团与KH570发生了偶合^[18],在2 950, 2 856和1 450 cm⁻¹处新出现的特征峰则分别归属于KH570中C—H键的伸缩振动吸收峰、—CH₃基团的反对称伸缩振动的吸收峰和—CH₂基团的变形振动吸收峰,说明KH570已成功接枝在海泡石表面^[21]。

改性前后海泡石的TG曲线如图3所示。

从图3可以看出,原海泡石的质量损失过程主要分为3个阶段:第1阶段由室温升至200 ℃,质量损失对应为表面吸附的游离水挥发;第2阶段为

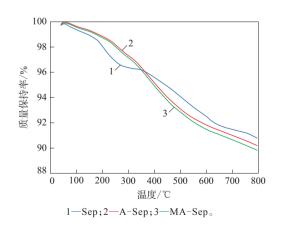


图3 改性前后海泡石的TG曲线 Fig. 3 TG curves of sepiolites before and after modification

200~300 ℃,质量损失主要为失去孔道结构中吸附的结晶水;第3阶段为400~600 ℃,质量损失归因于结构水脱除^[22]。酸活化海泡石会出现解纤维化的效果,因此在300 ℃时的稳定性提高^[23]。

2.1.4 Zeta电位分析

改性前后海泡石的Zeta电位如图4所示。

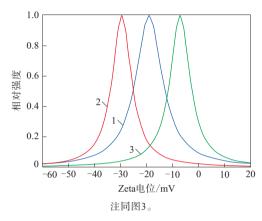


图4 改性前后海泡石的Zeta电位

Fig. 4 Zeta potential of sepiolites before and after modification

从图4可以看出:原海泡石由于破键、同晶替代以及表面腐殖质离解等原因,导致表面带负电^[24],其最大强度的Zeta电位为一19.07 mV;酸活化海泡石的最大强度的Zeta电位降低至一29.58 mV,改性后海泡石的最大强度的Zeta电位则提高至一7.18 mV。这是由于酸活化海泡石的表面生成大量带负电荷的硅氧负离子,使酸活化海泡石的Zeta电位降低^[25];KH570改性海泡石的表面形成一层包覆层,其疏水端的非极性烷基链带有正电荷,对海泡石所带负电荷起到中和或屏蔽作用,因此改性海泡石的Zeta电位提高^[26]。

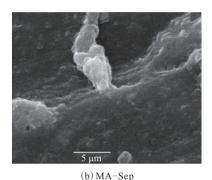
2.2 海泡石/炭黑N550/NR复合材料的性能

2.2.1 SEM分析

海泡石/炭黑N550/NR复合材料断面的SEM 照片如图5所示。

从图5可以看出:在海泡石/炭黑N550/NR复合材料断面,原海泡石边缘清晰,说明原海泡石与NR的相容性差;改性海泡石与NR交互结合,这是因为改性海泡石表面的KH570中的双键与NR基体交联,改性海泡石与NR表现出良好的相容性,由此改性海泡石能起到承担和分散外力的作用,进而提高复合材料的力学性能,达到补强效果。





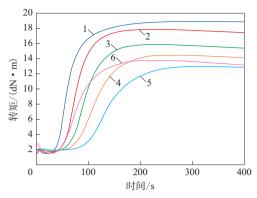
放大5 000倍。

图5 海泡石/炭黑N550/NR复合材料断面的SEM照片 Fig. 5 SEM photos of sepiolite/carbon black N550/ NR composite sections

2.2.2 硫化特性

海泡石/炭黑N550/NR复合材料的硫化曲线如图6所示。

从图6可以看出:随着改性海泡石用量的增大,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的硫化时间延长;酸活化海泡石/炭黑N550/NR复合材料和



配方编号:1-1";2-2";3-3";4-4";5-5";6-6"。

图6 海泡石/炭黑N550/NR复合材料的硫化曲线 Fig. 6 Vulcanization curves of sepiolite/carbon black N550/ NR composites

改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的硫化时间长于原海泡石/炭黑N550/NR复合材料,这是由于酸活化海泡石有部分酸残留在孔道内,延缓了胶料硫化,而改性海泡石的表面富含有机官能团,可吸附在橡胶分子链上,使橡胶分子链相互隔离,且改性海泡石的孔道结构更丰富,可吸附促进剂CBS,降低促进剂浓度^[27]。

2.2.3 物理性能

海泡石/炭黑N550/NR复合材料的物理性能见表3。

从表3可以看出:随着改性海泡石用量的增大,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率逐渐增大;当改性海泡石/炭黑N550用量比为30/10时,改性海泡石/炭黑N550/

表3 海泡石/炭黑N550/NR复合材料的物理性能

Tab. 3 Physical properties of sepiolite/carbon black N550/NR composites

7E		配方编号				
项 目	1#	2#	3#	4#	5#	6#
邵尔A型硬度/度	68	65	64	61	63	63
100%定伸应力/MPa	3.7	3.4	3.1	3.2	3.1	2.9
拉伸强度/MPa	20.7	25.1	27.0	28.8	26.2	18.8
拉断伸长率/%	365	448	520	562	560	337
压缩永久变形1)/%	24	21	18	20	38	32
70 ℃×72 h热空气老化后						
邵尔A型硬度/度	70	67	65	62	64	64
100%定伸应力/MPa	4.3	4.0	3.4	3.6	3.9	3.1
拉伸强度/MPa	17.7	23.1	25.2	27.6	26.6	18.0
拉伸强度变化率/%	-14.49	-7.97	-6.67	-4.17	+1.52	-4.26
拉断伸长率/%	304	410	486	522	525	301
拉断伸长率变化率/%	-16.71	-8.48	-6.54	-7.12	-6.25	-10.68

注:硫化条件为160 $\mathbb{C}/10$ MPa× t_{90} 。1)试验条件为70 \mathbb{C} ×20 h,压缩率为30%。

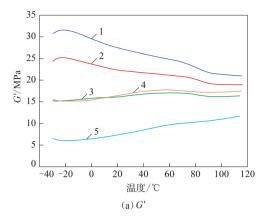
NR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大,其拉 伸强度达到28.8 MPa,是炭黑N550/NR复合材料 的1.4倍。这是因为在拉伸作用下,改性海泡石 会随橡胶分子链运动,逐渐高度取向,从而可承 担、传递更多应力,因此改性海泡石/炭黑N550/ NR复合材料的力学性能提高^[28]。改性海泡石/ 炭黑N550/NR复合材料的压缩永久变形先减小 后增大,表明改性海泡石与炭黑N550对NR的补 强性能具有协同效应。经过72 h热空气老化后, 改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的拉伸强度 和拉断伸长率有所减小,但其减小幅度小于炭黑 N550/NR复合材料; 当改性海泡石/炭黑N550用 量比为30/10时,改性海泡石/炭黑N550/NR复合 材料的拉伸强度仅减小4.17%,拉断伸长率仅减小 7.12%,说明改性海泡石有利于防止橡胶老化。这 归因于改性海泡石具有纤维状结构,其强吸附性 能有效抑制氧分子渗透和橡胶分子老化反应。另 外,由于改性海泡石与橡胶基体间存在化学交联, 增强了填料-橡胶交联网络,降低了复合材料老化 过程中橡胶分子间交联的几率,因此复合材料的 热氧稳定性提高[29]。

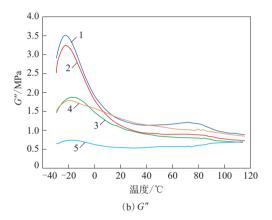
2.2.4 动态力学性能

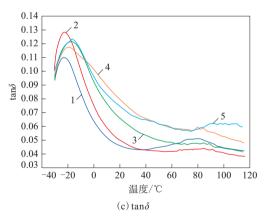
海泡石/炭黑N550/NR复合材料的动态力学性能如图7所示, G' 为储能模量, G'' 为损耗模量, $\tan \delta$ 为损耗因子。

从图7(a)和(b)可以看出,随着改性海泡石用量的增大,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的 G'和G"呈降低趋势。由于改性海泡石-橡胶界面粘合作用较弱,不能形成大量的结合胶,导致改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的模量比炭黑N550/NR复合材料低^[30]。

从图7(c)可以看出:与炭黑N550/NR复合材料相比,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的tanδ明显增大,表明复合材料的粘性增大;随着改性海泡石用量的增大,改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的橡胶分子间距离增大,相互作用力减小,从而使得复合材料的tanδ减小,同时玻璃化温度稍向右偏移,tanδ峰变宽,这是由于改性海泡石与橡胶基体的相互作用力较大,与橡胶结合得更加紧密,限制了橡胶分子链的运动,因此复合材料







配方编号:1-1#;2-2#;3-3#;4-4#;5-5#。

图7 海泡石/炭黑N550/NR复合材料的动态力学性能 Fig. 7 Dynamic mechanical properties of sepiolite/carbon black N550/NR composites

的阻尼性能提高[31]。

3 结论

本研究利用微波辅助酸活化法,可有效去除 海泡石的内部杂质,酸活化海泡石的骨架结构中 的Mg²⁺脱除,内部孔道打开,比表面积增大;采用 KH570对酸活化海泡石进行亲油性表面修饰,改性海泡石的亲油接触角减小至15.22°,改性海泡石与橡胶基体的相容性提高;改性海泡石与炭黑N550并用补强NR,当改性海泡石/炭黑N550/NR复合材料的拉伸强度和拉断伸长率最大,海泡石与炭黑N550表现出良好的协同补强效应。由此可见,改性海泡石有望代替部分炭黑使用。

参考文献:

- [1] CHANG B P, GUPTA A, MUTHURAJ R, et al. Bioresourced fillers for rubber composite sustainability: Current development and future opportunities[J]. Green Chemistry, 2021, 23 (15):5337–5378.
- [2] FIORE V, SCALICI T, BELLA G D, et al. A review on basalt fibre and its composites[J]. Composites: Part B, 2015, 74: 74-94.
- [3] 富有斌,吴晓辉,张立群,等. 炭黑在橡胶中分散技术的研究进展[J]. 橡胶工业,2022,69(3):228-233.
 FU Y B, WU X H, ZHANG L Q, et al. Research progress of carbon black dispersion technology in rubber[J]. China Rubber Industry, 2022,69(3):228-233.
- [4] CREDICO B D, COBANI E, CALLONE E, et al. Sizecontrolled self-assembly of anisotropic sepiolite fibers in rubber nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2018, 152:51-64.
- [5] JACOB M, THOMAS S, VARUGHESE K T. Mechanical properties of sisal/oil palm hybrid fiber reinforced natural rubber composites[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64 (7/8):955–965.
- [6] ZENG Z H, DONG Y, YUAN S H, et al. Natural mineral compounds in energy-storage systems: Development, challenges, prospects[J]. Energy Storage Materials, 2022, 45:442–464.
- [7] 韩园园,李华东,闫普选,等. 有机改性海泡石/氟橡胶复合材料的耐介质性能研究[J]. 化工新型材料,2018,46(1):158–161. HAN Y Y,LI H D,YAN P X,et al. Study on the influence of organic sepiolite on resistant medium property of fluorine rubber[J]. New Chemical Materials,2018,46(1):158–161.
- [8] 李计元,程怡晗. SiO₂/海泡石复合材料表征及其对天然橡胶的增强[J]. 非金属矿,2020,43(1):49-51.
 LI J Y, CHENG Y H. Characterization of SiO₂/sepiolite composites and its reinforcement to natural rubber[J]. Non-Metallic Mines, 2020,43(1):49-51.
- [9] 邓庚凤,罗来涛,陈昭平,等. 海泡石的性能及其应用[J]. 江西科学,1999(1):61-68.

 DENG G F, LUO L T, CHEN Z P, et al. Properties of sepiolite and its application[J]. Jiangxi Science, 1999(1):61-68.
- [10] ZAINI N A M, ISMAIL H, RUSLI A. Tensile, thermal, flammability and morphological properties of sepiolite-filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) rubber composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27 (5):287–296.

- [11] 李计元, 马玉书, 张婷婷, 等. 硅烷偶联剂改性海泡石的制备及表征[J]. 非金属矿, 2011, 34(5): 27–29.

 LI J Y, MA Y S, ZHANG T T, et al. Preparation and characterization of organically modified sepiolite by silane coupling agent[J]. Non-
- [12] ZHOU F, YAN C J, ZHANG Y, et al. Purification and defibering of a Chinese sepiolite[J]. Applied Clay Science, 2016, 124/125: 119-

Metallic Mines, 2011, 34(5):27-29.

- [13] MOREIRA M A, CIUFFI K J, RIVES V, et al. Effect of chemical modification of palygorskite and sepiolite by 3-aminopropyltriethoxisilane on adsorption of cationic and anionic dyes[J]. Applied Clay Science, 2017, 135:394-404.
- [14] 徐化方, 胡振琪, 龚碧凯, 等. 复合改性海泡石理化特性分析[J]. 非金属矿, 2011, 34(1):18–20, 36.

 XU H F, HU Z Q, GONG B K, et al. Analysis of physicochemical properties of composite modified sepiolite[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(1):18–20, 36.
- [15] 卢玉灵,李大玉,张超. 微波水热合成三元金属氧化物的研究进展[J]. 材料导报,2020,34(z2):168-172,176.

 LU Y L, LI D Y, ZHANG C. Research progress on synthesis of ternary metal oxides by microwave hydrothermal[J]. Materials Reports,2020,34(z2):168-172,176.
- [16] 李可心. 海泡石和蒙脱土对四环素的吸附及微波再生[D]. 沈阳: 辽宁大学,2021. LI K X. Adsorption of tetracycline by sepiolite and montmorillonite, and microwave regeneration[D]. Shenyang: Liaoning University,
- [17] 楚金伟, 万小东, 韦晓星, 等. 硅烷偶联剂KH570改性高岭土/丙烯酸酯复合压敏胶的制备和性能分析[J]. 橡胶工业, 2022, 69(9): 674-681.

 CHU J W, WAN X D, WEI X X, et al. Preparation and performance
 - analysis of silane couple agent KH570 modified kaolin/acrylate composite pressure sensitive adhesive[J]. China Rubber Industry, 2022,69(9):674–681.
- [18] 张肖肖,章圆方,杨守坤,等. 海泡石的酸活化及亲水性表面修饰[J]. 非金属矿,2018,41(1):49-52.

 ZHANG X X, ZHANG Y F, YANG S K, et al. Acid activation treatment of sepiolite and its hydrophilic surface modification[J].

 Non-Metallic Mines, 2018,41(1):49-52.
- [19] LI R F, WU G H, JIANG L T, et al. Characterization of multi-scale porous structure of fly ash/phosphate geopolymer hollow sphere structures: From submillimeter to nano-scale[J]. Micron, 2015, 68: 54–58
- [20] SUAREZ M, GARCIA-RIVAS J, GARCIA-ROMERO E, et al. Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey) [J]. Applied Clay Science, 2016, 131: 124-130.
- [21] WANG Z H, YUAN L, LIANG G Z, et al. Mechanically durable and self-healing super-hydrophobic coating with hierarchically

- structured KH570 modified SiO₂-decorated aligned carbon nanotube bundles[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 408(1):127263.
- [22] FITARONI L B, VENANCIO T, TANAKA F H, et al. Organically modified sepiolite: Thermal treatment and chemical and morphological properties[J]. Applied Clay Science, 2019, 179: 105149.
- [23] LESCANO L, CASTILLO L, MARFIL S, et al. Alternative methodologies for sepiolite defibering[J]. Applied Clay Science, 2014,95:378-382.
- [24] 李计元, 马玉书, 张磊, 等. 海泡石的表面改性及其分散稳定性研究[J]. 非金属矿, 2012, 35 (5):16–18.

 LI J Y, MA Y S, ZHANG L, et al. Surface modification of sepiolite and its dispersion stability[J]. Non-Metallic Mines, 2012, 35 (5): 16–18.
- [25] 胡红英, 胡慧萍, 陈启元. 非水环境中球磨作用对改性SiO₂晶体结构、粒度和Zeta电位的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4):827-831. HU HY, HU HP, CHEN QY. Effect of non-aqueous ball milling on the structure, particle size and zeta potential of modified silicon dioxide[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(4):827-831.
- [26] 赵计辉, 王栋民, 王学光, 等. 改性三乙醇胺助磨剂对粉煤灰水泥的助磨性能[J]. 非金属矿, 2015, 38(1):25-28.

 ZHAO J H, WANG D M, WANG X G. et al. Effect of modified triethanolamine grinding aids on grinding performance of fly ash cement[J]. Non-Metallic Mines, 2015, 38(1):25-28.
- [27] 丁德宝. 海泡石矿物与炭黑协调补强三元乙丙橡胶的制备与性能

- 研究[D]. 天津:河北工业大学,2017.
- DING D B. Preparation and properties of the EPDM reinforced by sepiolite mineral and carbon black[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017.
- [28] 丁德宝, 王菲, 谭建杰, 等. 硅烷偶联改性海泡石对三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 河北工业大学学报, 2017, 46(2):69-74.

 DING D B, WANG F, TAN J J, et al. Effect of soupling modificated sepiolite on the properties of ethylene propylene dien monomer[J].

 Journal of Hebei University of Technology, 2017, 46(2):69-74.
- [29] 赵志刚,汤庆国,曾召刚,等. 海泡石对补强三元乙丙橡胶热氧稳定性的影响[J]. 材料研究学报,2017,31(11):867-873.

 ZHAO Z G, TANG Q G, ZENG Z G, et al. Effect of sepiolite on thermo-oxidative stability performance of reinforced EPDM[J].

 Chinese Journal of Materials Research,2017,31(11):867-873.
- [30] COBANI E, TAGLIARO I, GEPPI M, et al. Hybrid interface in sepiolite rubber nanocomposites: Role of self-assembled nanostructure in controlling dissipative phenomena[J]. Nanomaterials, 2019, 9 (4):486.
- [31] 刘春利,罗筑,钟金成,等. 橡胶-填料相互作用对丁苯橡胶/白炭黑复合材料动态力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2018,34(12):64-70,77.

 LIU C L, LUO Z, ZHONG J C, et al. Effect of rubber-filler interactions on dynamic mechanical property of styrene-butadiene rubber/silica composite[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(12):64-70,77.

收稿日期:2023-03-09

Study on NR Reinforced by Microwave-assisted Modified Sepiolite

LI Jing¹, LEI Qianjie¹, MENG Ziyi¹, LIU Yongming², JIANG Hao³, LIU Qingting¹

(1. Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China,; 2. Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Wuhan Troowin Power System Technology Co., Ltd, Wuhan 430079, China)

Abstract: In this study, sepiolite was modified by microwave assisted acid activation and surface modification of silane coupling agent KH570 (referred to as KH570), and the structure change of sepiolite was studied. Then, modified sepiolite was applied to reinforce natural rubber (NR) compounds with carbon black N550, and the effects of modified sepiolite and carbon black N550 blending on the properties of NR composites were investigated. The results showed that KH570 reacted with the surface —OH groups on acid activated sepiolite and coated its surface, the lipophilic contact angle of modified sepiolite was reduced and the compatibility between modified sepiolite and NR was improved. With the increase of the dosage of modified sepiolite, the curing time of modified sepiolite/carbon black N550/NR composite was prolonged, the tensile strength and elongation at break increased, the compression set decreased at first and then increased, the aging resistance was improved, and the storage modulus, loss modulus and loss factor decreased. When the dosage ratio of modified sepiolite/carbon black N550 was 30/10, the tensile strength and elongation at break of modified sepiolite/carbon black N550/NR composites were the largest.

Key words: NR; sepiolite; acid activation; reinforcement; dynamic mechanical property