http://pmse.scu.edu.cn

海泡石的活化对湿法制备天然橡胶复合材料性能的影响

侯占峰，周大炜，辛振祥
(青岛科技大学 高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室，山东 青岛 266042)

摘要：为提升海泡石补强橡胶的应用效果，首先采用有机酸活化制备高活性海泡石(MSep)；比表面积、X射线衍射和光电子能谱测试结果表明，MSep的晶体结构完整，比表面积和表面活性明显增强；借助橡胶加工分析仪、扫描电镜和动态力学热分析等方法研究了经湿法乳液混合制备的不同活性及用量的海泡石/天然橡胶复合材料的结构与性能。结果表明，复合材料中的MSep分散性较好，界面相互作用增强；在MSep用量小于30 phr时，随用量增多，拉伸强度和300%定伸应力等逐渐提升，硫化效率则逐渐降低；MSep用量过多时，受填料聚集的影响，综合补强性能下降；此外，随海泡石用量的增多，复合材料储能模量逐渐增大，损耗因子最大值逐渐减小。

关键词：海泡石；有机酸活化；天然橡胶复合材料；分散性；补强性能
中图分类号：TQ332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)11-0054-10

在橡胶工业中，天然橡胶是一种可持续、可再生且应用最为广泛的橡胶材料，由橡胶树中的天然胶乳经过一系列加工工艺而获得[1]。天然橡胶的主要成分为顺1，4-聚异戊二烯和少量的蛋白质、类脂物、丙酮溶物等[2]，其中顺1,4-聚异戊二烯具有非常高的结构规整性，提供优异的性能；蛋白质和磷脂等也对橡胶结构及其复合材料的性能有较为明显的影响[3,4]。为了满足使用性能需求和降低成本，天然橡胶中需要添加一些补强填料，其中应用最广泛的补强填料为炭黑和白炭黑。然而，炭黑的生产依赖于不可再生的石油基能源[5]，白炭黑的生产会消耗大量能源并造成环境污染[6]。为了应对这些挑战并促进可持续性发展，研究人员一直在寻找替代材料，如生物基材料及天然黏土矿物材料等。

海泡石是一种天然丰富、无毒的一维纤维状硅酸盐材料，其理想结构式为 $Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(H_2O)_4 \cdot 8H_2O$[7]，纤维长度范围为0.2~5 μm。其独特的结构包括2个连续的四面体片和1个不连续的八面体片，形成许多隧道和通道，从而产生较大的比表面积。此外，海泡石表面有四面体硅片的非共享氧原子与氢原子结合形成了丰富的硅醇基团。海泡石特殊的纤维状晶体形态、较大的比表面积和丰富的硅醇基团使其具有优异的吸附、增强及水相稳定性[8]。因此，海泡石非常适用于乳液法混合(湿法)增强制备天然橡胶复合材料[9]。与传统的熔融混合法(干法)相比，湿法混合具有加工温度低、能耗低、无粉尘污染的优点，而且还能提升填料在橡胶基体中的分散性，从而提高复合材料的性能[10]。

然而，天然海泡石受纤维间范德华力等影响，更多的以聚集体或纤维束的形式存在，同时，复杂的矿物形成环境条件通常导致一些微量伴生矿物嵌入其中[11, 12]。这些因素都会降低海泡石的比表面积和表面活性，影响其增强聚合物的特性，限制其作为纳米材料的应用。因此，为获得性能优异的天然橡胶复合材料，本文首先采用有机酸活化处理天然海泡石，通过X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)及扫描电子显微镜(SEM)等来表征活化前后海泡石结构及表面特性的变化；随后采用

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0257
收稿日期：2023-03-03
基金项目：国家重点研发计划(2022YFD2301202)
通讯联系人：辛振祥，主要从事橡胶加工及优化和橡胶资源化循环利用研究，E-mail: xzx@qust.edu.cn

湿法复合的方式,将海泡石和活化海泡石与天然橡胶胶乳混合制备橡胶复合材料。研究了活化前后海泡石在天然橡胶基体中的分散性和对物理力学性能的影响,同时探究了不同用量活性海泡石对天然橡胶复合材料的硫化特性及动静态性能的影响,以期为海泡石可在橡胶材料中高效应用提供理论参考。

1　实验部分

1.1　试剂与设备

低氨天然胶乳(36%固含量):中国热带农业科学院试验场;海泡石:XRF化学分析表明含65.19% SiO_2,20.25% MgO,7.89% Al_2O_3,3.11% Fe_2O_3和1.05% CaO,青岛众祥高分子材料有限公司;草酸、氧化锌、硬脂酸(SA):国药集团化学试剂有限公司;促进剂CZ、促进剂DM、硫磺(S)等:均为市售工业级产品。

超声波粉碎机:JY99-IIDN,宁波新芝生物科技有限公司;恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;RPA2000橡胶加工分析仪和MDR-2000无转子硫化仪:美国Alpha科技有限公司;万能试验机:Z 020型,德国Zwick公司;磨耗机:DIN,中国台湾高铁科技股份有限公司;动态力学热分析仪(DMA):Q800,美国TA公司。

1.2　海泡石的活化

首先,取50 g海泡石粉末以1/20(质量比)的固液比分散于水溶液中,并用超声粉碎机(22 mm变幅杆)超声处理20 min;然后加入15 g草酸,所得悬浮液在80 ℃搅拌6 h;最后采用去离子水洗涤,直至悬浮液pH呈中性,得到活化海泡石悬浮液,记为MSep,未活化的海泡石悬浮液记为Sep。以同样的工艺方式制备活化海泡石悬浮液(5%固含量)共4 kg,以备后续使用。

用于XRD,FT-IR,BET和XPS分析的活化海泡石粉末为上述活化洗涤后海泡石悬浮液经离心、60 ℃真空干燥24 h后研磨至200 mesh以上的样品。

1.3　天然橡胶/海泡石复合材料的制备

将天然橡胶胶乳稀释至20%的固定浓度,在确保天然橡胶干重为100 g的前提下,按照需求加入不定量的海泡石悬浮液和活化海泡石悬浮液,以500 r/min搅拌30 min,然后加入100 mL,2% $CaCl_2$溶液絮凝,清洗数次直至无$CaCl_2$残留,再于60 ℃干燥至恒量,得到天然橡胶/海泡石复合母胶。

天然橡胶/海泡石母胶在双辊开炼机上薄通8次,然后按照Tab.1的实验配方依次加入ZnO、SA、促进剂(CZ,DM)和硫磺等混练均匀,随后打三角包下片得混炼胶,整个混炼过程为10 min。混炼胶置放24 h后,使用平板硫化机对胶料进行硫化,硫化温度为150 ℃,硫化压力为10 MPa,硫化时间为正硫化时间(t_{90})。

1.4　测试与表征

1.4.1　*海泡石和活化海泡石的结构表征*:海泡石活化前后分别通过XRD、FT-IR、XPS、全自动气体吸附仪(BET)、SEM和透射电子显微镜(TEM)进行对比表征。XRD通过Rigaku D-MAX 2500-PC X射线衍射仪(日本Rigaku公司)使用λ= 0.154 nm的镍过滤Cu Kα辐射获得,扫描速度为5(°)/min,测试角度为5°~70°;使用德国Bruker公司的VERTEX 70傅里叶变换红外光谱仪,在衰减全反射模式(ATR)模式下对粉状海泡石

Tab. 1　Formula of natural rubber/sepiolite compositesa　phr

Samples	Masterbatches[a]	ZnO	SA	CZ	DM	S
Neat NR	100	5	2	2	1	2
NR/MSep5	105	5	2	2	1	2
NR/MSep10	110	5	2	2	1	2
NR/Sep20	120	5	2	2	1	2
NR/MSep20	120	5	2	2	1	2
NR/Sep30	130	5	2	2	1	2
NR/MSep30	130	5	2	2	1	2
NR/MSep40	140	5	2	2	1	2
NR/MSep50	150	5	2	2	1	2

[a] masterbatches is 100 phr natural rubber and differential sepiolite

样品进行分析，测试范围是 600 ~4000 cm^{-1}，每个光谱在 4 cm^{-1} 的分辨率下扫描 32 次；使用英国 Kratos 公司的 Axis Supra X 射线光电子能谱仪进行 XPS 分析，首先从 0~1350 eV 间进行全扫描，然后对 O1s 等进行高分辨扫描；采用美国 Quantachrome 公司 iQ2 全自动气体吸附仪测定样品的比表面积和微孔分析，比表面积采用多点 BET 模型、微孔分析采用 HK 模型分析计算；采用日本电子生产的 JSM-7500F 型场发射扫描电镜观察海泡石和复合材料拉伸断面的微观形貌变化，加速电压为 5.0 kV；采用日本电子生产的 JEM 2100 型透射电子显微镜观察海泡石的微观形貌变化，加速电压为 200 kV。

1.4.2 天然橡胶/海泡石复合材料的性能测试

（1）Payne 效应测试：对混炼胶进行应变扫描，应变范围为 0.28%~100%、温度 60 ℃、频率 1 Hz。

（2）硫化特性测试：按照国标 GB/T 16584-1996 进行测试，测试温度为 150 ℃、测试时间 25 min。

（3）交联密度测试：采用平衡溶胀法测试交联密度。从硫化胶片上裁取质量约 0.1 g 的试样，称量记为 m_1；然后将试样放在 100 mL 装有甲苯的广口瓶中，甲苯淹没试样并密封好，在 25 ℃溶胀 72 h，取出后用滤纸吸去表面的溶剂，立即称量得质量为 m_2；然后在 80 ℃真空干燥箱中干燥至恒量，称得质量为 m_3。每组样品测试 3 个试样。根据 Flory-Rehner 方程[13]计算交联密度，公式如式(1~4)

$$V_e = \frac{\ln(1-V_r) + V_r + \chi V_r^2}{v(V_r/2 - V_r^{1/3})} \quad (1)$$

$$V_r = V/(V + V_S) \quad (2)$$

$$V_S = (m_2 - m_3)/\rho_s \quad (3)$$

$$v_e = (m_3 - fm_1)\rho \quad (4)$$

式中：V_e——橡胶的交联密度；V_r——橡胶在溶剂中溶胀平衡时所占的体积分数；χ——橡胶与溶剂的相互作用参数，甲苯与天然橡胶的相互作用参数是 0.393；v——甲苯的摩尔体积，106.4 cm^3/mol；V——橡胶相的体积，cm^3；V_s——橡胶在溶剂中溶胀平衡时溶剂的体积，cm^3；ρ_s——甲苯的密度，0.866 g/cm^3；f——硫化胶中不溶于溶剂的组分的质量分数；ρ——天然橡胶的密度，0.94 g/cm^3。

（4）静态力学性能测试：按照国标 GB/T 528-2009 使用万能试验机测试样品的拉伸强度、定伸应力、断裂伸长率等；按照国标 GB/T 531-2008 使用硬度计测试样品硬度。

（5）动态力学性能测试：采用 DMA 对样品进行温度扫描，温度范围为 − 80~80 ℃，升温速率为 3 ℃/min，动态应变为 0.1%，静态应变为 0.5%，频率为 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 活化前后海泡石的结构与形貌

XRD 通常用来表征海泡石晶体结构的变化。由 Fig.1 中海泡石 JCPDS 标准卡可以看出海泡石的主要特征峰为 2θ=7.3°，20.6° 和 35.0° 等。而未活化的海泡石在 2θ=9.3° 和 26.7° 出现了滑石和石英石的特征峰[11]，说明其存在少量的矿物杂质。活化海泡石 MSep 的特征峰与标准卡匹配度进一步提高，说明矿物杂质被部分除去、纯度提升，且晶体结构未发生变化。

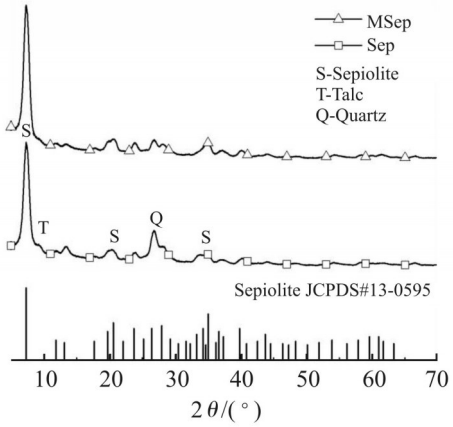


Fig. 1 XRD patterns of Sep and MSep

采用稀释的海泡石悬浮液添加到样品台后直接烘干制备的扫描电镜和透射电镜拍摄样品。从 Fig.2 可以看出，未活化处理的海泡石纤维成束状堆积，形成复杂且致密的聚集体结构。而经活化处理后，海泡石纤维晶束减少，单棒纤维增加，分散性明显改善。此外，从长度看，选用的海泡石纤维长度在 1 μm 左右。

由 Fig.3(a)可以看出，海泡石的吸脱附曲线符合国际纯碎和应用化学联合会（IUPAC）划分的 Π 型等温线。在相对压力较小时，活化海泡石的 N_2 吸附量比未活化的多，说明活化后海泡石产生了更多的微孔或中孔，从 Fig.3(b)可以看出活化海泡石的微孔数量明显增多。在 Tab.2 中列出了具体的海泡石比表面积和孔径数据，可知活化后海泡石比表面积从 133.6 m^2/g 提升至 246.4 m^2/g，其中，微孔表面积从 3.78 m^2/g 提升至 87.78 m^2/g；外表面积从 129.8 m^2/g 提升至 158.6 m^2/g。

通过 FT-IR 和 XPS 表征了海泡石活化前后表面活性基团的变化。从 Fig.4(a)中可以看出海泡石活化前

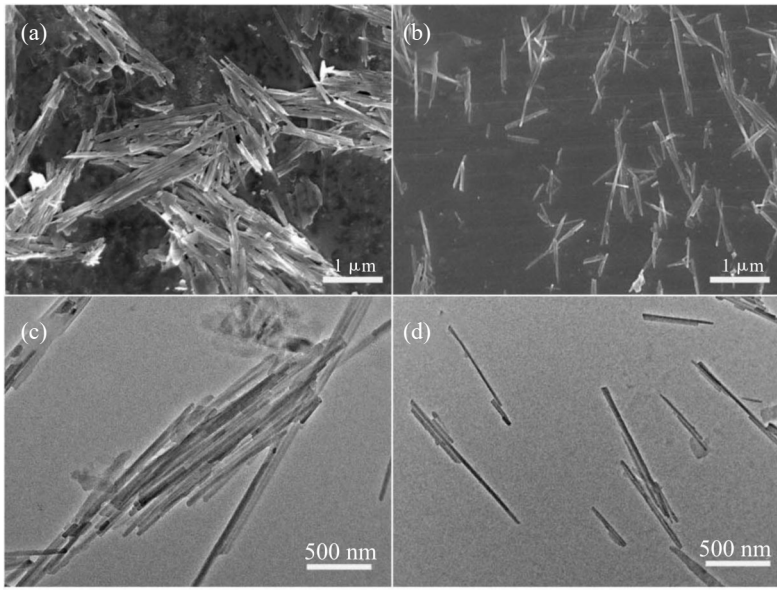


Fig. 2 SEM and TEM images of (a,c) Sep and (b,d) MSep

Tab. 2 Specific surface area and pore structure parameters of Sep and MSep

Samples	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{mico}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	S_{ext}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}/($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Sep	133.6	3.78	129.8	0.5508	0.001
MSep	246.4	87.78	158.6	0.8350	0.037

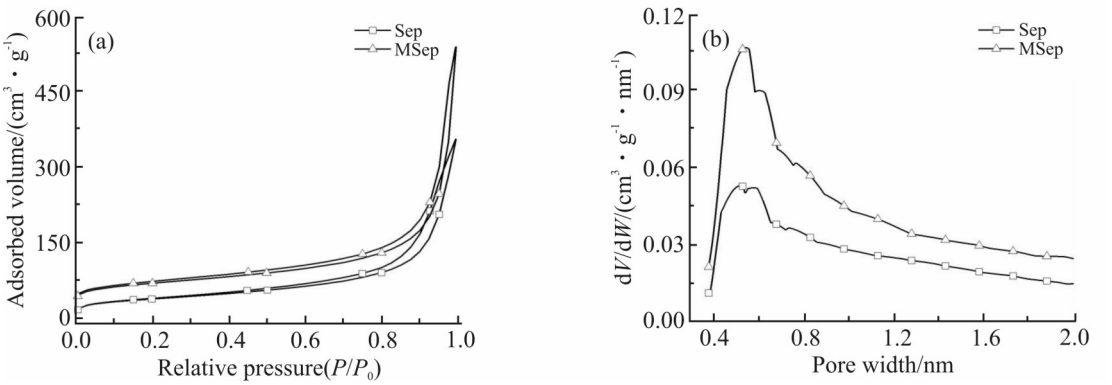


Fig. 3 (a) N_2 adsorption-desorption isotherms and (b) microporous pore size distribution curves of Sep and MSep

后的主要特征峰位置并没有发生变化,即在3626 cm^{-1}和3526 cm^{-1}处的典型吸收带为分别分配给(Mg/Al/Fe)—OH基团的伸缩振动和Si—OH的伸缩振动;以3420 cm^{-1}为中心的宽带归因于O—H的伸缩振动,主要来自表面吸附水和沸石水;以1660 cm^{-1}为中心的带是由于沸石水和结合水的H—O—H弯曲振动;1204 cm^{-1}和1026 cm^{-1}处的谱带是由四面体片的Si—O—Si基团的反对称伸缩振动和伸缩振动引起的[14]。Sep和MSep的FT-IR谱图时经过归一化处理的,对比可以看出MSep的峰强度要高于Sep,说明活化后海泡石的表面活性基团更为丰富。从XPS全谱分析图(Fig.4(b))可以看出,Sep和MSep均出现了Mg,O,Si等元素的信号,活化后这些元素的信号明显增强了,这一结果也可从Sep(Fig.4(c))和MSep(Fig.4(d))的O1s高分辨谱图看出,分别代表海泡石结合水H_2O和四面体Si—OH与八面体Mg—OH的533.2 eV和531.7 eV在MSep中

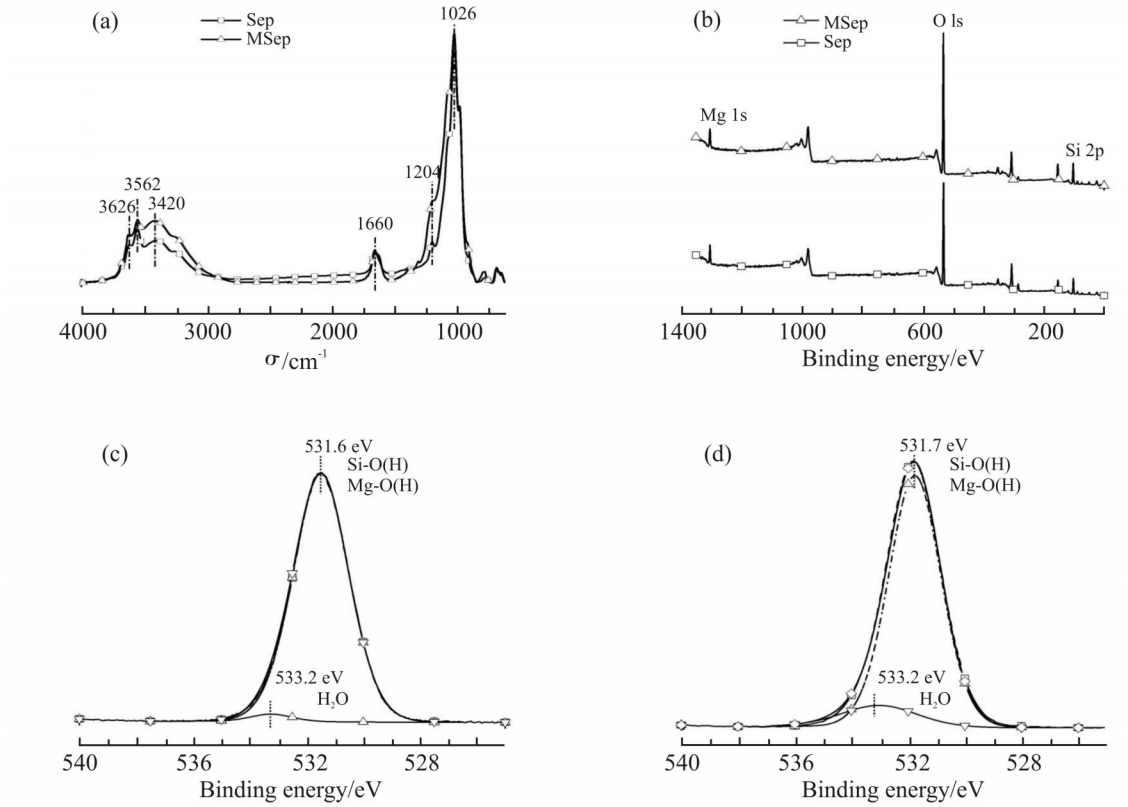


Fig. 4 (a) FT-IR spectra and (b) XPS survey scans of Sep and MSep, O1s high-resolution XPS scans and corresponding fittings of (c) Sep and (d)MSep

的信号强度明显增强[15]，这说明海泡石的纯度得到提升，且表面活性得到明显增强。综上可以得出，活化后海泡石的晶体结构未发生改变，水相分散性、比表面积和表面活性都得到明显改善。

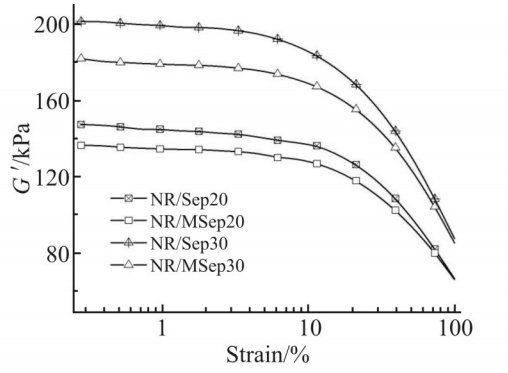


Fig. 5 Strain-dependent storage modulus (*G*') of uncured NR/Sep and NR/MSep compounds with the filler loading of 20 phr and 30 phr

2.2 海泡石在天然橡胶基体中的分散性

填料在橡胶基体中的分散性可以通过填料网络结构的变化即Payne效应测试来验证[16]。从Fig.5中可以看出，无论时NR/Sep混炼胶还是NR/MSep混炼胶，在小应变下的储能模量（G'）都随着填料用量的增多而增大，说明用量加多时更易造成填料的聚集。通常采用$\Delta G'$，即最大储能模量与最小储能模量的差值，来表征填料网络的强度。通过对比计算可知，添加20 phr和30 phr Sep时，$\Delta G'$值分别为79.99 kPa和112.66 kPa；当加入同等用量MSep时，$\Delta G'$值分别为69.55 kPa和95.64 kPa。$\Delta G'$值的下降说明活化海泡石更有利于在天然橡胶基体中的分散。

为了更加直观地表征海泡石在天然橡胶基体中的分散性和界面结合情况，通过扫描电镜观察了硫化橡胶拉伸断面的形貌。从Fig.6可以看出，添加Sep的样品低倍数下出现不规则突起，高倍数下则可以看到明显的聚集的海泡石裸入在基体表面，表面海泡石分散性较差。而添加MSep的硫化胶，无论20 phr还是30 phr添加量下均无明显颗粒聚集出现，低倍数下海泡石与橡胶基体界面模糊均一，高倍数下可以看出海泡石分散性明显提升，且多数海泡石嵌入到橡胶基体中，说明在湿法复合工艺中，活化海泡石优异的水分

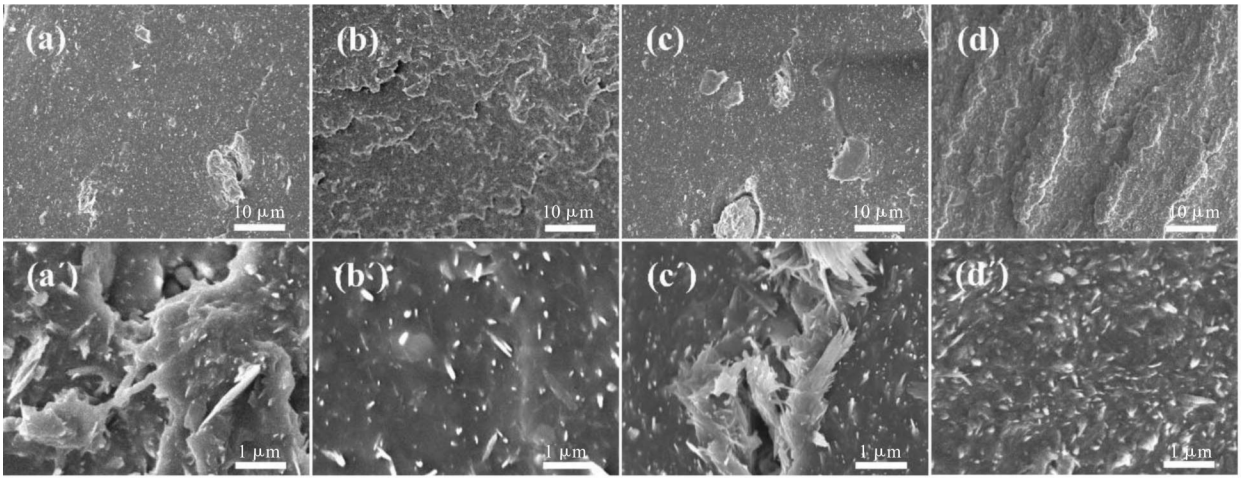


Fig. 6 Scanning electron micrographs of the tensile fractured surface of (a, a′) NR/Sep20, (b, b′) NR/MSep20, (c, c′) NR/Sep30 and (d, d′) NR/MSep30

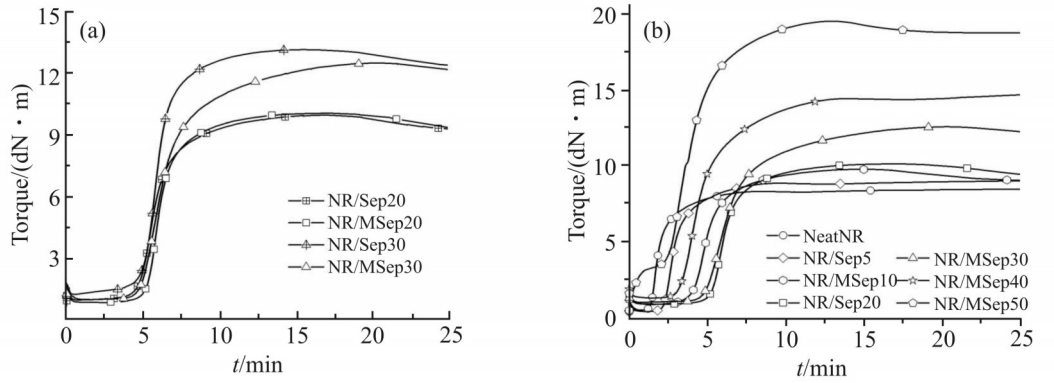


Fig. 7 Vulcanization curves of NR/Sep and NR/MSep composites with different filler loads

散性有利于其在橡胶基体的分散,同时还促进了与橡胶基体的界面结合作用。

2.3 对硫化特性的影响

Fig.7为不同用量下NR/Sep和NR/MSep复合材料的硫化曲线。由Fig.7(a)结合Tab.3数据可以看出,NR/MSep的焦烧时间和工艺正硫化时间相比于NR/Sep有所延迟,分析认为是活化海泡石比表面积增大,活性增强,提升了对一些硫化助剂的吸附作用,从而延缓了硫化。此外,NR/MSep的M_L值相比于NR/Sep有所降低,说明复合材料的流动性增强,这与海泡石分散更均匀相关。Fig.7(b)为不同MSep用量下橡胶复合材料的硫化曲线,结合Tab.3数据可以看出,随着MSep用量的增加,复合材料的焦烧时间和工艺正硫化时间呈现先延长后缩短的现象。分析认为,在海泡石用量不超过30 phr时,随用量增加,吸附硫化助剂的量不断增多,造成硫化延迟;但当海泡石用量偏高时,随用量继续增加,海泡石产生聚集,填料自身网络作用增强,对硫化助剂的吸附相对减弱,更多硫化助剂参与到橡胶分子链间的交联,产生快速硫化的现象。另外,随着MSep用量的不断增加,复合材料的M_L,M_H,M_H-M_L及交联密度都呈明显的增加趋势,说明活化海泡石的加入限制了橡胶分子链或链段的运动能力,使得胶料的流动性变差,但同时海泡石的存在可能作为物理交联点,使得复合材料的交联网络结构不断增强,产生高模量高强度的天然橡胶复合材料。

2.4 静态力学性能

Fig.8为不同用量下NR/Sep和NR/MSep复合材料的应力应变曲线,其相应的力学性能数据列于Tab.4中。由图可以看出相同用量下,NR/MSep的拉伸强度、定伸应力及断裂伸长率均高于NR/Sep,说明活化海泡石具有更优异的补强效果。将复合材料的应力应变曲线通过Mooney-Rivlin方程拟合得到如Fig.8(B)中的曲线[17, 18],可以用来评估复合材料中网络结构和橡胶-填料间的界面相互作用。公式如式(5)

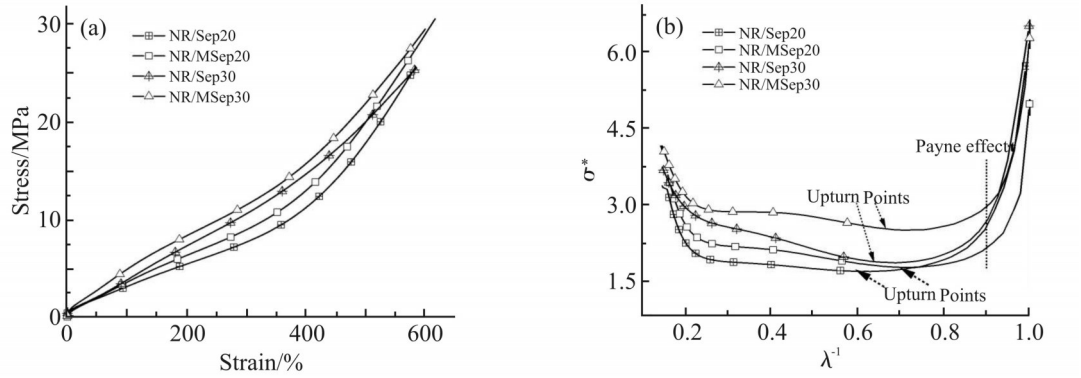


Fig. 8 (a) Stress- strain curves and (b) corresponding Mooney- Rivlin plots for NR/Sep and NR/MSep composites with different filler loads

Tab. 3 Vulcanization characteristics of NR/Sep and NR/MSep composites with different filler loadsand crosslinking density

Samples	t_{10}/min	t_{90}/min	M_L/(dN·m)	M_H/(dN·m)	(M_H−M_L) /(dN·m)	Crosslinking density×10⁴/(mol·mL⁻¹)
NeatNR	1.47	4.51	0.44	8.43	7.99	0.921±0.011
NR/MSep5	2.33	5.7	0.34	8.99	8.65	1.041±0.12
NR/MSep10	4.05	7.96	0.61	9.54	8.93	1.163±0.021
NR/Sep20	4.78	9.13	0.98	10.00	9.02	1.341±0.044
NR/MSep20	5.29	8.89	0.84	10.09	9.25	1.301±0.014
NR/Sep30	4.93	8.21	1.24	13.19	11.95	1.508±0.032
NR/MSep30	5.04	11.41	0.96	12.54	11.58	1.598±0.012
NR/MSep40	3.44	9.51	1.24	14.87	13.63	1.681±0.031
NR/MSep50	2.01	7.21	1.6	19.5	17.9	1.795±0.026

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2C_1 + 2C_2 \times \lambda^{-1} \quad (5)$$

式中：σ 和 λ——测试所得的拉伸应力和拉伸比；C_1 和 C_2——不依赖于 λ 的常数；σ^*——对比应力。由图可以看出，在较高 λ^{-1}（低应变）下，σ^*迅速下降是由于填料网络的破坏，与 Payne 效应结果趋势相同。随着 λ^{-1} 的升高，出现一个上升的拐点，一般认为这是由连接填料的聚合物分子链运动局限性引起的，若界面作用大，填料附近受限的分子链或链段越多，在拉伸过程中局限性越大，则在更大的 λ^{-1}（更低的应变下）出现上述拐点。对比相同用量下，NR/MSep 复合材料的拐点相较于 NR/Sep 的出现在更大 λ^{-1} 处，则说明 MSep 附近天然橡胶分子链或链段更多，运动局限性更大，其与橡胶基体间的界面结合作用则更强。

进一步，通过拉伸测试对不同活化海泡石用量对天然橡胶力学性能的影响进行了研究。Fig.9 为不同活化海泡石用量下，NR/MSep 复合材料的应力-应变曲线，其力学性能数据列于 Tab.4 中。可以看出，当 MSep 用量不超过 30 phr 时，复合材料的拉伸强度和 100% & 300%定伸应力等明显提升，如 NR/MSep20 复合材料的拉伸强度和 300%定伸应力分别从 NR 的 26.16 MPa 和 3.86 MPa 提升至 30.50 MPa 和 8.82 MPa，

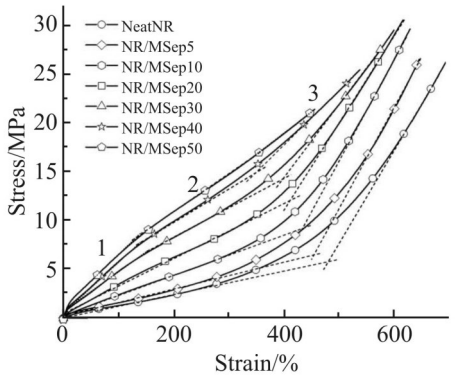


Fig. 9 Stress-strain curves of NR/MSep composites

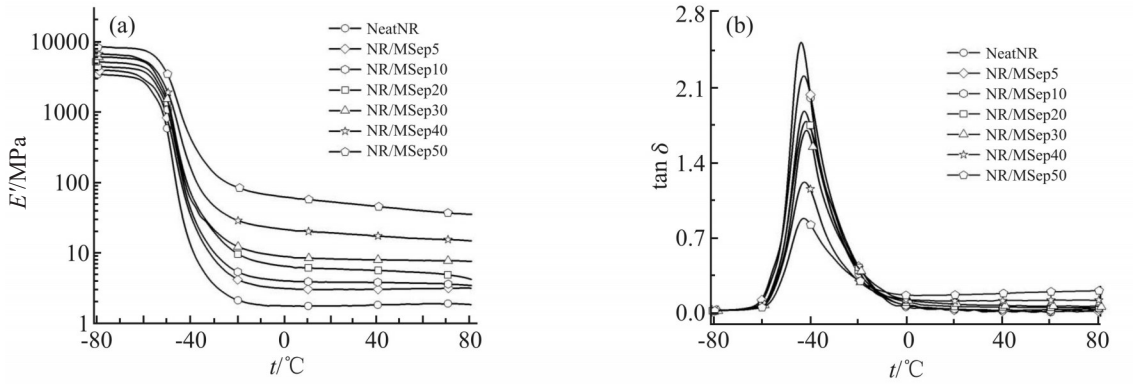


Fig. 10 Temperature dependence of (a)*E*′ and (b)tan *δ* of NR/MSep composites

Tab. 4 Mechanical properties of NR/Sep and NR/MSep composites with different filler loads

Samples	Modulus at 100% /MPa	Modulus at 300% /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation at break /%	Shore A hardness
NeatNR	1.28±0.13	3.86±0.38	26.16±0.76	695±48	44
NR/MSep5	1.56±0.12	4.65±0.39	26.50±0.82	647±52	47
NR/MSep10	2.37±0.15	6.48±0.53	29.58±1.1	630±55	53
NR/Sep20	3.01±0.39	7.56±0.98	25.31±2.6	585±86	58
NR/MSep20	3.45±0.33	8.82±0.88	30.50±1.7	618±58	60
NR/Sep30	3.67±0.37	10.45±1.21	25.20±2.8	587±92	63
NR/MSep30	4.77±0.25	11.36±0.63	29.47±1.5	602±56	65
NR/MSep40	5.75±0.29	13.52±0.92	25.40±1.9	539±86	69
NR/MSep50	6.47±0.33	14.65±1.08	21.36±2.2	457±78	74

提升16.6%和128.5%。虽然断裂伸长率有下降趋势，但材料的断裂能（应力应变曲线下面积）有所提高；当MSep用量继续增加时，复合材料的300%定伸应力继续升高，但拉伸强度和断裂生长率下降明显，如NR/Sep50复合材料的300%定伸应力为14.65 MPa，相较于NR提升2.8倍，但拉伸强度和断裂伸长率却降至21.36 MPa和457%。这些数据表明MSep对NR具有优异补强效果。

此外，NR和复合材料均表现出非线性的应力应变行为，即在低应变下应力增加较慢，当应变达到一定值时出现应变诱导结晶行为[19]，应力开始急剧增加。可以看出，随着MSep用量的逐渐增多，出现应变诱导结晶行为的临界应变逐渐降低，这是由于填料的增多与橡胶基体强的界面作用限制了橡胶分子链或链段的运动，使其在较小应变时就产生了取向。此外还可以看出，当MSep用量较高时（≥30 phr），复合材料的应力应变行为呈现出不同的特性。如NR/MSep30，其曲线可以分为3个阶段：第1阶段是低应变下的线性变形，该阶段主要为刚性填料网络破坏所引起的；第2阶段是填料网络被破坏，但受分子间作用力的影响，曲线斜率有所降低；第3阶段是应变进一步提升，橡胶分子链开始取向，出现应变诱导结晶现象，应力开始急剧增加。总之，在海泡石用量较大时，其在橡胶基体内部形成的填料网络、界面间的相互作用以及应变诱导结晶共同影响复合材料的力学性能。

Fig.10为不同用量下NR/MSep复合材料的储能模量（*E′*）和损耗因子（tan*δ*）随温度变化曲线。可以看出，随着MSep用量的增多，*E′*逐渐增大，最大tan*δ*值逐渐降低，这与其他填料增强橡胶的结果一致。很明显，随着MSep用量的增多，其与橡胶基体界面结合作用增强，补强性不断提升，*E′*不断增加；最大tan*δ*值对应温度可以认为是复合材料的玻璃化转变温度，当填料含量逐渐增多，橡胶体积分数逐渐降低，分子链运动局限性增大，在达到玻璃化转变温度时，产生的损

耗逐渐降低，则最大tanδ值不断下降。同时还可以看出，MSep用量的增加对复合材料的玻璃化转变温度（T_g）贡献较小。

3 结论

经有机酸活化后的海泡石，晶体结构完整，比表面积从133.6 m^2/g增至246.4 m^2/g，同时表面活性明显增强。在通过湿法乳液混合制备的海泡石/天然橡胶复合材料中，MSep的分散性较好，与橡胶基体间界面作用增强。当MSep添加量小于30 phr时，随着MSep用量的增多，复合材料的硫化效率虽有所降低，但拉伸强度和300%定伸应力均明显提升，其中拉伸强度最高增至30.5 MPa，较纯天然橡胶增加16.6%；用量过多时，300%定伸应力增加明显，但受填料聚集影响，拉伸强度和断裂伸长率等性能损失较大。此外，MSep用量的增加，复合材料的储能模量逐渐增加，而tanδ最大值逐渐减小。这为海泡石湿法补强橡胶材料提供了参考与借鉴。

参考文献：

[1] Dunuwila P, Rodrigo V H L, Goto N. Sustainability of natural rubber processing can be improved: a case study with crepe rubber manufacturing in Sri Lanka[J]. Resources, Conservation and Recycling. 2018, 133: 417-427.

[2] 韦燕婵. 天然橡胶分子结构分析与表征[D]. 海口: 海南大学, 2020.
Wei Y C. Analysis and characterization of molecular structure of natural rubber[D].Haikou: Hainan University, 2020.

[3] Xu T, Jia Z, Wu L, *et al*. Influence of acetone extract from natural rubber on the structure and interface interaction in NR/silica composites[J]. Applied Surface Science, 2017, 423: 43-52.

[4] Sarkawi S S, Dierkes W K, Noordermeer J W M. The influence of non- rubber constituents on performance of silica reinforced natural rubber compounds[J]. European Polymer Journal, 2013, 49: 3199-3209.

[5] Fan Y, Fowler G D, Zhao M. The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 247: 119115.

[6] 尚方毓, 苏雪桐, 尚苏滢. 中国沉淀白炭黑工业中废气、废液资源化利用现状与研究[J]. 无机盐工业, 2022,54(1):24-28.
Shang F Y, Su X T, Shang S Y. Current situation and research of resource utilization of waste gas and liquid from precipitated white carbon black industry in China[J]. Inorganic Chemical Industry, 2022, 54(1): 24-28.

[7] Nagy B, Bradley W F. The structural scheme of sepiolite[J]. Clay Minerals Bulletin, 1954, 2: 203.

[8] Tian G, Han G, Wang F, *et al*. 3 - Sepiolite nanomaterials: structure, properties and functional application[M]// Wang A, Wang W. Micro and nano technologies, nanomaterials from clay minerals. [S.l.]: Elsevier, 2019: 135-201.

[9] Di credico B, Tagliaro I, Cobani E, *et al*. A green approach for preparing high- loaded sepiolite/polymer biocomposites[J]. Nanomaterials, 2019, 9: 46.

[10] Gui Y, Zheng J, Ye X, *et al*. Preparation and performance of silica/SBR masterbatches with high silica loading by latex compounding method[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 85: 130-139.

[11] Zhou F, Yan C, Zhang Y, *et al*. Purification and defibering of a Chinese sepiolite[J]. Applied Clay Science, 2016, 124-125: 119-126.

[12] Zhuang G, Gao J, Chen H, *et al*. A new one- step method for physical purification and organic modification of sepiolite[J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 1-8.

[13] Flory P J. Statistical mechanics of swelling of network structures [J]. The Journal of Chemical Physics, 1950, 18: 108-111.

[14] De Lima J A, Camilo F F, Faez R, *et al*. A new approch to sepiolite dispersion by treatment with ionic liquids[J]. Applied Clay Science, 2017, 143: 234-240.

[15] Zhuang G, Zhang Z, Chen H. Influence of the interaction between surfactants and sepiolite on the rheological properties and thermal stability of organo- sepiolite in oil- based drilling fluids[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 272: 143-154.

[16] Payne A R, Whittaker R E. Low strain dynamic properties of filled rubbers[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1971, 44: 440-478.

[17] 张成峰. 勃姆石或白炭黑填充橡胶复合材料的界面调控和性能研究[D]. 广州：华南理工大学，2018.

Zhang C F. Interfacial manipulation and performance of rubber composites filled with Boehmite or silica[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.

[18] Chen L, Guo X, Luo Y, *et al*. 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.

[19] Spratte T, Plagge J, Wunde M, *et al.* Investigation of strain-induced crystallization of carbon black and silica filled natural rubber composites based on mechanical and temperature measurements[J]. Polymer, 2017, 115: 12-20.

Effect of Sepiolite Activation on the Properties of Natural Rubber Composites Prepared by Wet Mixing Process

Zhanfeng Hou, Dawei Zhou, Zhenxiang Xin

(*School of Polymer Science and Engineering/Key Laboratory of Rubber-Plastics of Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: To enhance the application effectiveness of sepiolite reinforcement in rubber, organic acid activation was employed to prepare high-activity sepiolite, denoted as MSep. Test results from specific surface area measurements, XRD and XPS confirm the structural integrity of MSep, with a significant increase in specific surface area and surface activity. Utilizing a range of analytical techniques, including RPA, SEM and DMA, etc, the structure and properties of sepiolite/natural rubber composite materials prepared through latex compounding method were investigated, with varying levels of MSep activity and dosage. The results indicate that within the composite materials, MSep exhibits favorable dispersion and strengthens interfacial interactions. When the MSep dosage is less than 30 phr (parts per hundred rubber), increasing the dosage leads to gradual enhancement in properties such as tensile strength and 300% elongation stress, while the vulcanization efficiency progressively diminishes. Excessive MSep dosage, influenced by filler aggregation, results in a decrease in comprehensive reinforcement performance. Furthermore, with an increase in sepiolite dosage, the storage modulus of the composite materials gradually increases, while the maximum of tan δ gradually decreases.

Keywords: sepiolite; organic acid activation; natural rubber composite; dispersion; reinforcement performance