

橡塑助剂

## 改性天然沸石对橡胶复合材料性能的影响

程欣宇<sup>1</sup>, 刘艳吉<sup>1</sup>, 李政<sup>1</sup>, 付琬璐<sup>2</sup>, 姜岩<sup>1,2\*</sup>, 王娜<sup>1,2\*</sup>

(1. 沈阳化工大学 辽宁省特种功能材料合成与制备重点实验室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳先进涂层材料产业技术研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**为了提高沸石在橡胶中的分散效果,增强沸石与橡胶的界面相互作用,采用硝酸和双-( $\gamma$ -三乙氧基硅基丙基)四硫化物对天然沸石(NZ)进行复合改性,制得复合改性沸石(S-HNZ)。然后,将改性沸石与天然橡胶(NR)混炼制备沸石/天然橡胶复合材料,研究不同改性沸石对天然橡胶性能的影响。采用XRD、BET、接触角测量仪及SEM对改性前后的NZ进行了表征,研究了橡胶复合材料的硫化性能、动态热机械性能及力学性能。结果表明,经硝酸处理后天然沸石(HNZ)骨架脱铝,且硅烷成功接枝到天然沸石表面。添加S-HNZ的橡胶复合材料(NR/S-HNZ)焦烧时间和正硫化时间均缩短,硫化反应速率加快;另外,与NR相比,NR/S-HNZ的300%定伸应力和抗拉强度分别提高了46.7%和10.8%;NR/S-HNZ储能模量( $E'$ )和玻璃化转变温度均高于NR,表明经复合改性后,复合材料的交联密度增加,形成较强的交联网络,极大提高了沸石与橡胶大分子链间的界面结合力。

**关键词:**天然沸石;酸处理;硅烷化;复合改性;橡胶助剂

中图分类号: TQ332.5 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)07-1473-08

## Effect of modified natural zeolite on properties of rubber composites

CHENG Xinyu<sup>1</sup>, LIU Yanji<sup>1</sup>, LI Zheng<sup>1</sup>, FU Wanlu<sup>2</sup>, JIANG Yan<sup>1,2\*</sup>, WANG Na<sup>1,2\*</sup>

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Preparation of Special Functional Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Shenyang Research Institute of Industrial Technology for Advanced Coating Materials, Shenyang 110142, Liaoning, China)

**Abstract:** In order to improve the dispersion of zeolite in rubber and enhance the interfacial interaction between zeolite and rubber. Natural zeolite (NZ) was modified by nitric acid and bis-( $\gamma$ -triethoxysilyl propyl)tetrasulfide, and the composite modified zeolite (S-HNZ) was obtained. Then, the modified zeolite and natural rubber (NR) were mixed to prepare NR/S-HNZ composites. The effects of different modified zeolite on the properties of natural rubber were studied. The zeolite before and after modification were characterized by XRD, BET, contact angle measurement and SEM. The vulcanization properties, dynamic thermal mechanical properties and mechanical properties of composites were investigated. The results showed that the framework of natural zeolite treated by nitri acid (HNZ) was dealuminated, and silane was successfully grafted onto the surface of HNZ. The scorch time and curing time of the composites NR/S-HNZ were shortened, and the curing reaction rate was accelerated. In addition, compared with those of NR, the stress at 300% strain and the tensile strength of NR/S-HNZ were increased by 46.7% and 10.8%, respectively. And the storage modulus ( $E'$ ) and glass transition temperature ( $T_g$ ) of NR/S-HNZ were higher than NR, indicating that after composite modification, the cross-linking density of the composites increased and a stronger cross-linking network was formed, which greatly improved the interfacial bonding strength between zeolite and rubber macromolecular chain.

收稿日期: 2021-10-29; 定用日期: 2022-02-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211109

基金项目: 辽宁省“兴辽英才计划”项目资助(XLYC2005002); 2021年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目(2021JH1/10400091); 2020年辽宁省教育厅科学研究经费项目(LZ2020002); 2020年度辽宁省重点研发计划(2020JH2/10600003); 沈阳市科学技术计划重大项目关键技术攻关专项(20-202-1-15)

作者简介: 程欣宇(1997—),女,硕士生,E-mail:xinyuchenghh@163.com。联系人:姜岩(1989—),男,讲师,E-mail:na\_jiangyan@sina.com;王娜(1977—),女,教授,E-mail:iamwangna@sina.com。

**Key words:** natural zeolite; acid treatment; silanization; composite modification; rubber auxiliaries

天然橡胶因具有良好的弹性、绝缘性等性能且易于加工，被广泛应用于汽车、航天、密封等工业领域，特别是在轮胎工业中，其是一种不可替代的材料<sup>[1-3]</sup>。为了满足不同的应用要求，通常会添加补强填料来增加橡胶的机械性能。炭黑是橡胶工业中重要的补强剂，但其存在生产成本高、能耗高、污染大、过度依赖石油资源等问题<sup>[4-5]</sup>。近年来，人们尝试将蒙脱土、沸石、海泡石等天然无机矿物作为橡胶的补强填料，以期满足对橡胶制品使用性能的要求，减轻传统补强填料对环境造成的污染<sup>[6-9]</sup>。其中，天然沸石（NZ）具有来源广泛、价格低廉的特点，而且天然沸石具有大量的孔道和空穴结构，使其有很大的比表面积，将天然沸石作为橡胶补强填料具有良好的价值和社会效益。

天然沸石是一类含水的结晶硅铝酸盐矿物，其骨架是  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体构成的三维结构<sup>[10-11]</sup>。天然沸石具有比表面积大、稳定性好以及离子交换能力强等优点，被广泛应用于环境保护和农业等领域<sup>[12-15]</sup>。然而，天然沸石具有较高的表面能和亲水疏油性，在聚合物基体中易团聚、相容性差，因此为提高沸石在橡胶基体中的性能，在制备复合材料时往往需要对沸石表面进行改性。研究人员通常利用酸碱处理、有机修饰、载体改性<sup>[16-18]</sup>等方法对天然沸石进行处理或功能化改性，以提升天然沸石在应用领域中的性能。EL-SABBAGH 等<sup>[19]</sup>将 Mg、Zn 和 Sr 的单阳离子交换沸石和 Zn-Mg 双阳离子作为橡胶复合材料的增强填料，发现复合材料物理机械性能得到了很大改善。程庆魁等<sup>[20]</sup>使用硅烷偶联剂和铝酸酯偶联剂改性 4A 沸石，结果表明，硅烷偶联剂与 4A 沸石表面的羟基基团结合能力更好。KEAWWATTANA 等<sup>[21]</sup>使用双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物（硅烷偶联剂 Si-89）和 3-辛酰基硫代丙基三乙氧基硅烷（NXT）对沸石进行改性并填充到天然橡胶中制备复合材料，结果表明，使用适量的硅烷偶联剂能够提高复合材料的硫化性能和力学性能。但是天然沸石仍然存在骨架中亲水基团含量高、极性较大的问题，即使将偶联剂作为沸石和聚合物基体的“分子桥”，对两者之间界面相互作用的改善也是有限的。有文献报道<sup>[18,22]</sup>，将沸石进行酸处理后可提高硅铝比并增强其表面疏水性。基于此，本文提出对天然沸石先进行酸处理再接枝硅烷的复合改性方法，将制得产物作为橡胶补强填料，以期提升沸石与偶联剂的接枝量，从而改善沸石与橡胶间的界面相互作用，提升天然橡胶的性能。

本文使用硝酸和双-（ $\gamma$ -三乙氧基硅基丙基）四硫化物对天然沸石进行复合改性，并对改性沸石（S-HNZ）和改性沸石/天然橡胶复合材料的形貌、力学性能、加工性能等进行了研究。本研究可为实现天然沸石替代传统橡胶补强填料奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

天然橡胶，国营孟定农场标胶厂；天然沸石，辽宁朝阳鑫河沸石科技有限公司，通过 X 射线荧光分析（XRF）天然沸石的主要化学组成（氧化物质质量分数）为  $\text{SiO}_2$ （75.204%）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ （13.825%）、 $\text{K}_2\text{O}$ （2.326%）、 $\text{CaO}$ （4.017%）、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （1.55%）、 $\text{MgO}$ （1.676%）、 $\text{Na}_2\text{O}$ （0.914%）；无水乙醇，AR，天津市永大化学试剂有限公司；硅烷偶联剂双-（ $\gamma$ -三乙氧基硅基丙基）四硫化物（Si-69，AR），广东绿伟新材料有限公司；防老剂 4010，AR，山东圣奥化工股份有限公司；炭黑，AR，萍乡市飞虎炭黑有限公司；硫磺，AR，山东佳化化工有限公司；液体石蜡，AR，南京裕德恒精细化工有限公司；促进剂 CZ、促进剂 TMTD，AR，天津市有机化工一厂； $\text{ZnO}$ ，AR，大连氧化锌厂；硬脂酸，AR，大连大平油脂化学有限公司。

ZETIUM 型 X 射线荧光分析仪，荷兰 Panalytical 公司；Magna-IR560 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 Nicolet 公司；麦克 ASAP2460 型全自动比表面及孔隙度分析仪，麦克默瑞提克（上海）仪器有限公司；JC2000D7 接触角测量仪，上海中晨数字技术设备有限公司；JSM-6360LV 型扫描电子显微镜，日本 Hitachi 公司；D8 Advance 型 X 射线衍射仪，德国布鲁克公司；Diamond DMA 型动态热机械分析仪，美国 PE 公司；3365 型万能试验机，美国 Instron 公司；GT-M2000-A 型橡胶硫化测定仪，高铁科技股份有限公司；XK-160 型炼胶机（Φ160），青岛环球机械股份有限公司；XLB 型平板硫化机，中国青岛亚东橡机有限公司；RPA-8000 橡胶加工分析仪，高铁检测仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 酸处理天然沸石（HNZ）的制备

将天然沸石在 60 °C 下真空干燥 24 h 备用。取 10 g 干燥后的天然沸石与 100 mL 硝酸溶液（浓度为 2 mol/L）充分混合，置于三口瓶中密封，于恒温水浴锅 60 °C 下机械搅拌 24 h，反应后将酸处理沸石用去离子水洗至中性，60 °C 干燥 24 h 待用，记

为 HNZ, 未经酸处理沸石样品记为 NZ。

### 1.2.2 硅烷化沸石 (S-HNZ) 的制备

取 5 g 酸处理沸石和 100 mL 甲苯加入锥形瓶中, 逐滴加入 1 g Si-69, 将锥形瓶置于恒温水浴锅中机械搅拌, 在 60 °C 下反应 12 h 后静置 10~20 min, 倒掉上清液, 将锥形瓶置于通风橱, 使甲苯挥发, 抽滤, 用乙醇洗涤 3~5 次后, 60 °C 下干燥 24 h, 研磨得到硅烷化天然沸石 (S-HNZ)。将酸处理沸石替换成天然沸石按相同步骤可制得硅烷化天然沸石 (S-NZ)。

### 1.2.3 橡胶复合材料的制备

将 100 份天然橡胶在开炼机上塑炼 10~15 min, 塑炼均匀, 再将天然橡胶混炼, 胶料混炼加料顺序及添加量: 硬脂酸 4 份, ZnO 5 份, 促进剂 CZ 0.8 份, 促进剂 TMTD 0.35 份, 防老剂 4010 1 份, 液体石蜡 1 份, 硫磺 2 份。补强填料总数为 50 份: 炭黑 50 份或炭黑 40 份+沸石或改性沸石 10 份。制得复合橡胶分别命名为 NR、NR/NZ、NR/S-NZ、NR/S-HNZ (前期已探究不同添加量的沸石对橡胶性能的影响, 最终确定 10 份为最佳沸石添加量)。将所有混炼橡胶室温下放置 24 h 后, 然后在平板硫化机进行硫化, 混炼橡胶的硫化温度为 150 °C。

## 1.3 结构表征与性能测试

使用 X 射线衍射仪对沸石样品进行测试, 光源为 Cu K<sub>α</sub>, 扫描速率为 2(°)/min, 2θ 扫描范围为 5°~50°。使用接触角测量仪对沸石亲疏水性以及水接触角进行测定。25 °C 下每个水接触角测量 3 次, 取其平均值。采用双悬臂梁模式, 在动态热机械分析仪上进行动态力学性能测试, 试样尺寸为 1 mm×40 mm×2 mm, 升温速率 5 °C/min, 频率 1 Hz, 温度–80~80 °C。按照 GB/T 528—1998 测试试样的力学性能, 拉伸速率为 500 mm/min, 每组试样至少测试 5 个样条。采用橡胶加工分析仪测定试样的加工性能, 应变扫描范围 0.4%~20%, 温度 60 °C, 频率 1 Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 天然沸石酸处理及硅烷化产物的结构表征

#### 2.1.1 XRD 分析

图 1 为天然沸石和酸处理天然沸石的 XRD 图谱。根据 PDF#39-1383 和 PDF#46-1045 卡片可知, 天然沸石由斜发沸石和石英组成, 与天然沸石 (图 1a) 相比, 酸处理沸石 (图 1b) 的 XRD 图谱中斜发沸石在 2θ=9.875°、11.148°、22.462° [ 分别对应斜发沸石的 (020)、(200)、(400) 晶面] 等处特征峰分别有不同程度的降低。这可归因于酸处理后斜发沸石发生了骨架脱铝现象<sup>[23]</sup>。硅烷化后样品 S-NZ 和 S-HNZ (图 1c、d) 与其对应未经过硅烷化样品

NZ 及 HNZ (图 1a、b) 相比, 各个位置特征峰没有发生明显变化, 说明硅烷改性并未改变沸石的晶体结构。此外, 2θ=20.859°、26.639° [ 分别对应石英的 (100)、(101) 晶面] 处特征峰无明显变化, 表明酸处理和硅烷化对石英结构影响不大<sup>[24]</sup>。

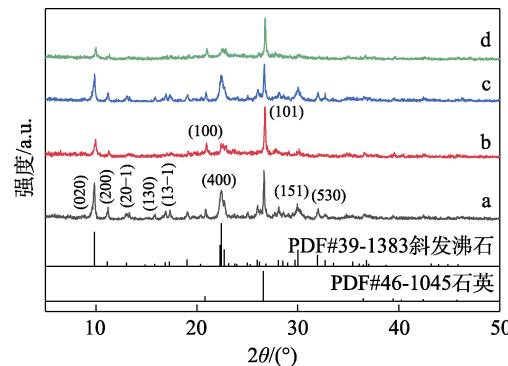


图 1 NZ (a)、HNZ (b)、S-NZ (c) 和 S-HNZ (d) 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of NZ (a), HNZ (b), S-NZ (c) and S-HNZ (d)

#### 2.1.2 比表面积和孔结构分析

表 1 为天然沸石和改性沸石的比表面积及微孔体积的变化。通过 BET 方程计算样品的比表面积, 用 t-plot 方法<sup>[25]</sup>得到天然沸石的平均孔径和孔体积分别为 8.28 nm 和 0.01 cm<sup>3</sup>/g, 硅烷改性沸石比表面积为 19.73 m<sup>2</sup>/g, S-HNZ 的比表面积较硅烷改性沸石样品比表面积增加 108.98 m<sup>2</sup>/g。这是由于酸处理使天然沸石骨架脱铝, 或者是沸石表面和内部孔道无定形组分 (例如钙化合物等) 的去除<sup>[26]</sup>, 使其比表面积、孔体积和孔径都增大。

表 1 沸石的 BET 数据

Table 1 BET date of zeolites

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> /g)	孔体积/(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径/nm
NZ	4.12	0.01	8.28
S-NZ	19.73	0.08	15.35
S-HNZ	128.71	0.13	10.98

#### 2.1.3 水接触角分析

图 2 为天然沸石及改性沸石的水接触角。NZ 与水的接触角为 0° (图 2a), 水滴平铺, 表示 NZ 本身为亲水性。HNZ 与水的接触角增大到 17.91° (图 2b)。这是因为沸石经酸处理后骨架脱铝, 骨架中 AlO<sub>4</sub> 和 Si—O—Al 键含量较低, Si—O—Al 键比 Si—O—Si 键极性大, 水分子与极性表面或基团发生强烈的相互作用, Si—O—Al 键发生水解, 部分 Al 从沸石中脱除, 在原来 Al 的位置上形成 4 个羟基空穴 (羟基窝)<sup>[27]</sup>, 进而影响其疏水性。S-NZ 与水的接触角为 96.82° (图 2c), 这是由于有机硅烷中可水解基团水解成硅烷醇基团, 与沸石表面的羟基反应,

有效降低了沸石的羟基含量并增加了疏水性基团含量<sup>[28]</sup>,使得硅烷处理后沸石呈疏水性。S-HNZ 与水的接触角增加到 137.57°(图 2d),这是由于酸处理后增加沸石表面羟基含量,沸石充分与有机硅烷反应,大大增加了其表面疏水性有机基团的数量,从而提高了其疏水性。

#### 2.1.4 SEM 分析

图 3 显示了天然沸石和改性沸石的 SEM 图和 EDS 谱图。观察到沸石颗粒的形貌呈不规则状,天然沸石与改性沸石的形貌相比无明显差异,这表明酸处理和硅烷化对沸石样品的形貌无明显影响,不会破坏其结构。

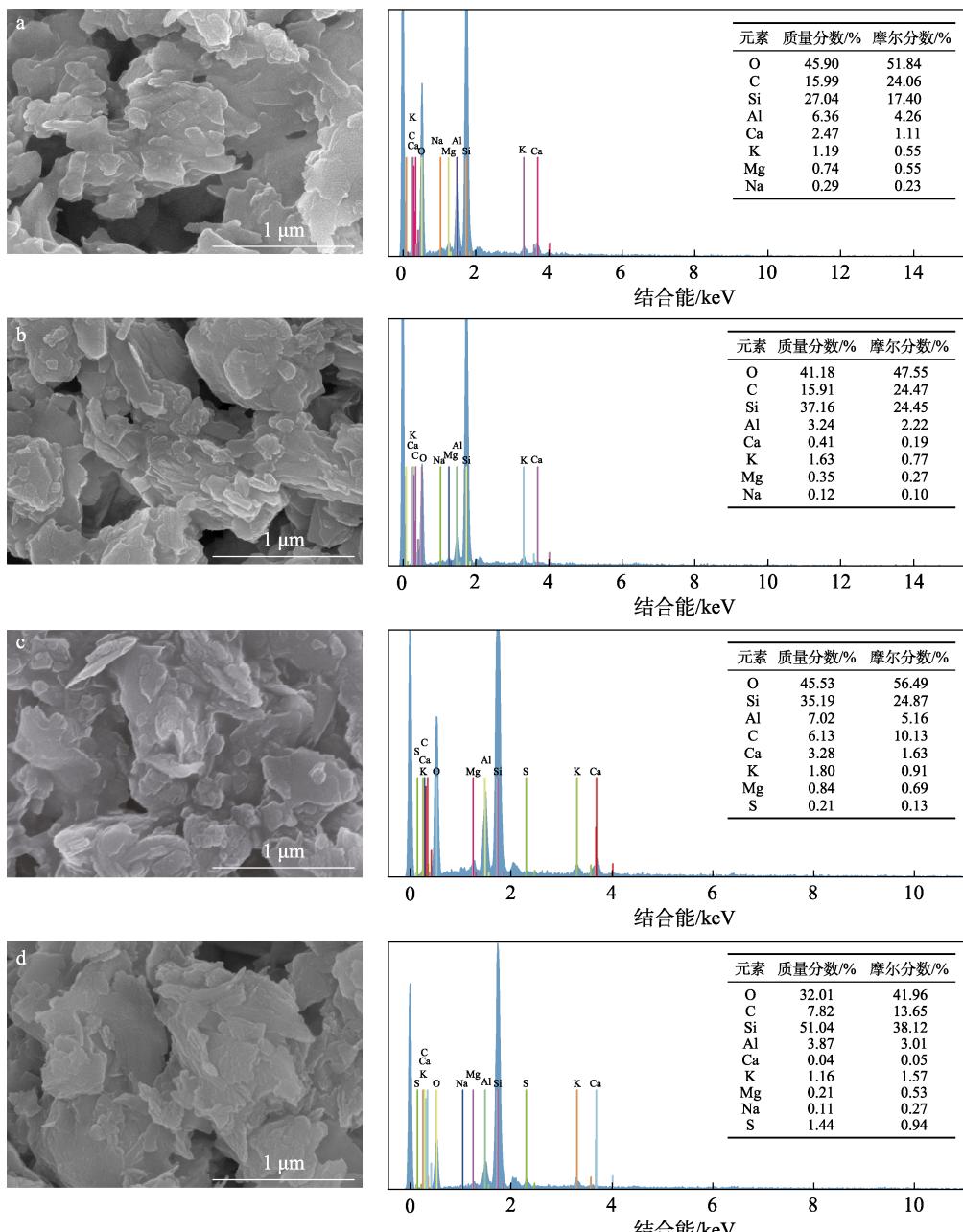


图 3 沸石的 SEM 图和 EDS 谱图  
Fig. 3 SEM images and EDS spectra of zeolites

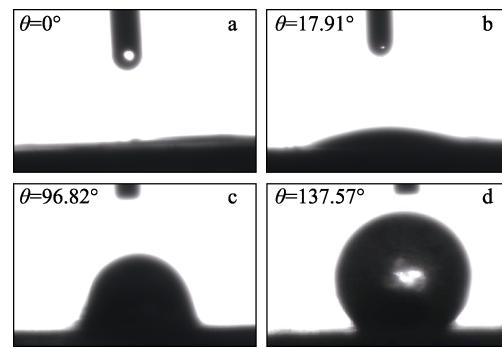


图 2 NZ (a)、HNZ (b)、S-NZ (c) 和 S-HNZ (d) 的水接触角

Fig. 2 Water contact angle of NZ (a), HNZ (b), S-NZ (c) and S-HNZ (d)

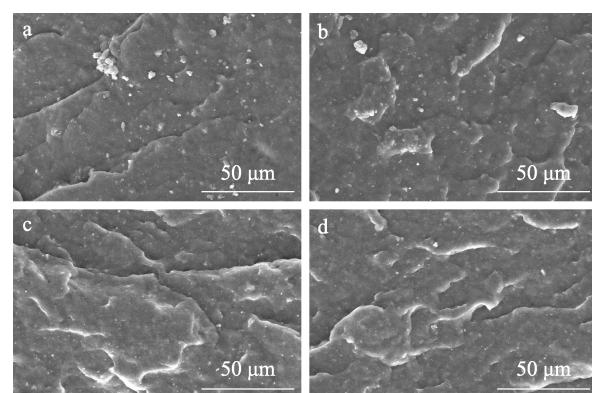
EDS 结果表明, 在天然沸石表面检测到含量相对较低量的 Ca、Mg、K 元素, 这与 XRF 结果一致。由 EDS 元素含量分析可知, 天然沸石的硅铝物质的量比为 4.08, 酸处理后沸石的硅铝物质的量比增加到 11.01。与天然沸石相比, 改性沸石表面化学组成发生了明显变化。此外, 在 S-NZ 和 S-HNZ 表面检测到 S 元素, 说明天然沸石表面存在 Si-69。

## 2.2 复合材料性能分析

### 2.2.1 SEM 分析

图 4 为天然橡胶和复合材料经液氮淬断后微观形貌图。从图 4b 可以看出, 在 NR/NZ 复合材料中存在一些大的颗粒和聚集体, 这是因为天然沸石团聚且与橡胶基体之间的相互作用较弱, 不能很好地分散于橡胶中<sup>[29]</sup>。硅烷化后的沸石(图 4c、d)在橡胶基体中分布较均匀。这是因为硅烷化使沸石与橡胶大分子的相容性更好, 有利于沸石的进一步分散。图 5 为硅烷化沸石与橡胶共价界面的构建过程示意图。沸石经酸处理后骨架脱铝, 表面含有更多 Si—OH, 与 Si-69 中能够水解的烷氧基结合形成更

多化学键。复合材料经硫化后, 由于 NR/S-HNZ 中存在较多的多硫键( $-\text{S}_4-$ ), 与 NR/S-NZ 复合材料相比, NR/S-HNZ 可以与橡胶双键断裂所产生的自由基发生更强的化学交联, 以该种方式连接沸石与橡胶基体, 增强了沸石与橡胶的相互作用。



a—NR; b—NR/NZ; c—NR/S-NZ; d—NR/S-HNZ

图 4 复合材料断面的 SEM 图  
Fig. 4 SEM images of the cross-section of composites

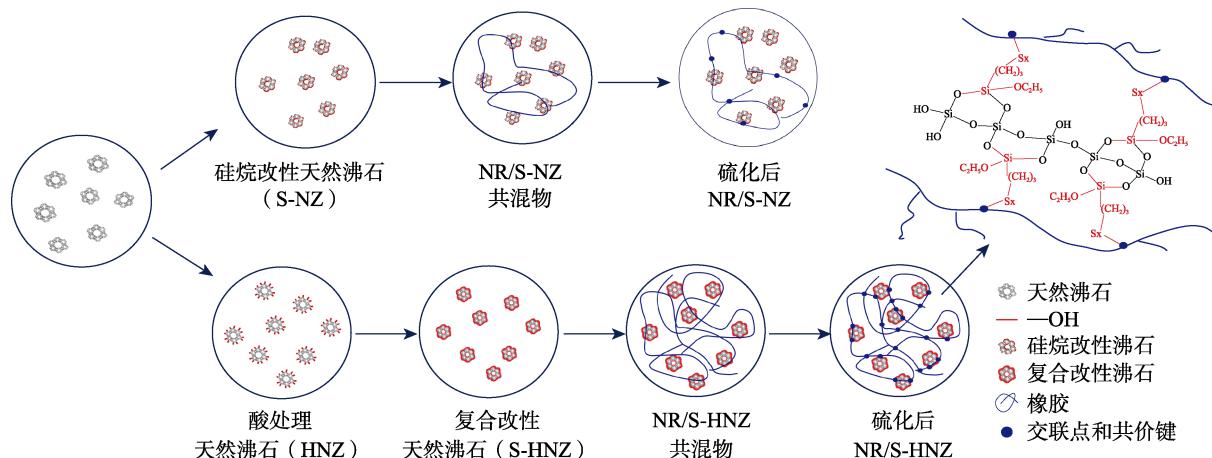


图 5 复合改性沸石与橡胶共价界面的构建示意图

Fig. 5 Schematic diagram of construction of covalent interface between composite modified zeolites and rubber

### 2.2.2 硫化特性分析

在硫化特性中, 最小转矩( $M_L$ )反映胶料在一定温度下的可塑性, 最大转矩( $M_H$ )反映硫化胶的模量, 最小转矩和最大转矩之差( $M_H-M_L$ )表示橡胶的最大交联密度<sup>[29]</sup>。表 2 为改性前后沸石/橡胶复合材料的硫化特性数据。从表 2 可以看出, 相比于 NR 复合材料, 硅烷化沸石的  $M_L$  均出现下降趋势,  $M_H$  出现升高趋势,  $M_H-M_L$  呈增大趋势, 表明 NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 的可塑性增加, 且硫化后交联密度提高。此外, 与 NR 相比, NR/S-HNZ 的焦烧时间( $T_{\text{c}10}$ )和正硫化时间( $T_{\text{c}90}$ )进一步缩短。这是因为 Si-69 在硫化过程中, 分子链中的多硫键( $-\text{S}_4-$ )与橡胶中的双键发生化学交联, 使得沸

石均匀分散在橡胶基体中并紧密结合在一起。综上可知, 沸石经复合改性后, 复合材料硫化反应速率加快, 硫化程度更高。

表 2 复合材料硫化特性

Table 2 Vulcanization characteristics of the composites

样品	最小转矩 ( $M_L$ ) / (dN·m)	最大转矩 ( $M_H$ ) / (dN·m)	焦烧时间 ( $T_{\text{c}10}$ ) / s	正硫化 时间 ( $T_{\text{c}90}$ ) / s	$M_H-M_L$ / (dN·m)
NR	0.10	10.91	139	254	10.81
NR/NZ	0.08	11.09	138	242	11.01
NR/S-NZ	0.08	11.59	124	231	11.51
NR/S-HNZ	0.08	12.71	124	227	12.63

### 2.2.3 加工性能分析

图 6 为沸石改性前后橡胶复合材料的剪切模量 ( $G'$ ) 和损耗因子 ( $\tan\delta$ ) 与应变的关系曲线。如图 6a 所示, NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 复合材料初始剪切模量远大于 NR, 随着应变的增大,  $G'$  呈下降趋势。这是由于填料网络被破坏, 当应变逐渐增大时, 填料网络被完全破坏,  $G'$  趋于稳定。NR/S-HNZ 复合材料在应变振幅下表现出最高的剪切模量, 这表明 NR/S-HNZ 复合材料内部形成了最强的填料网络<sup>[30]</sup>。

由图 6b 可知, 在低应变下, NR 的  $\tan\delta$  最高, NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 的损耗因子降低。这是由于 Si-69 使沸石与橡胶分子相互缠绕产生交联, 限制了橡胶分子链的运动, 使橡胶链的流动性降低。在 NR/S-HNZ 复合材料中, 酸处理后使得沸石表面接枝更多硅烷, 在一定程度上改善了沸石的分散性, 增强对橡胶分子链的束缚, 从而其损耗因子最低。

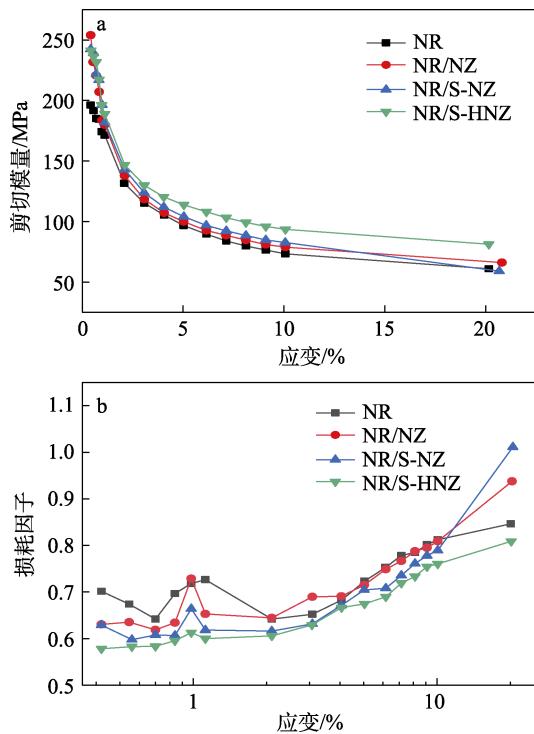


图 6 应变对复合材料剪切模量 (a) 和损耗因子 (b) 的影响

Fig. 6 Effect of strain on storage modulus (a) and loss fraction (b) of composites

### 2.2.4 力学性能分析

图 7 为沸石/天然橡胶复合材料应力-应变曲线; 图 8 为橡胶复合材料 100% 和 300% 定伸应力、抗拉强度和断裂伸长率的参数。从图 7、8a、8b 可以看出, NR 复合材料的 300% 定伸应力、抗拉强度分别为 12.57 MPa、20.45 MPa。与 NR 复合材料相比, NR/NZ 复合材料的 300% 定伸应力、抗拉强度分别提高到 14.70 MPa 和 20.58 MPa。沸石表面硅烷化后,

所有复合材料的力学性能都得到进一步提高。对于 NR/S-HNZ 复合材料, 300% 定伸应力和抗拉强度分别为 18.44 MPa 和 22.66 MPa, 相较于 NR 复合材料分别提高了 46.7% 和 10.8%。这是由于 Si-69 中的多硫键参与橡胶硫化, 形成交联网络, 增强了沸石与橡胶大分子链之间的界面结合力, 因此, NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 橡胶复合材料的力学性能优于 NR/NZ 橡胶复合材料。但天然沸石极性较大, 偶联剂对沸石和聚合物基体之间界面相互作用改善有限。酸处理增加了天然沸石表面硅醇基含量, 进一步提高了其表面硅烷的接枝量, 界面相互作用显著增强<sup>[31]</sup>。因此, NR/S-HNZ 橡胶复合材料具有最佳的力学性能。

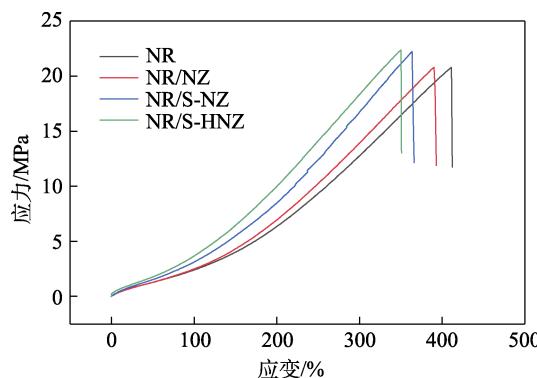


图 7 复合材料的应力-应变曲线  
Fig. 7 Stress-strain curves for composites

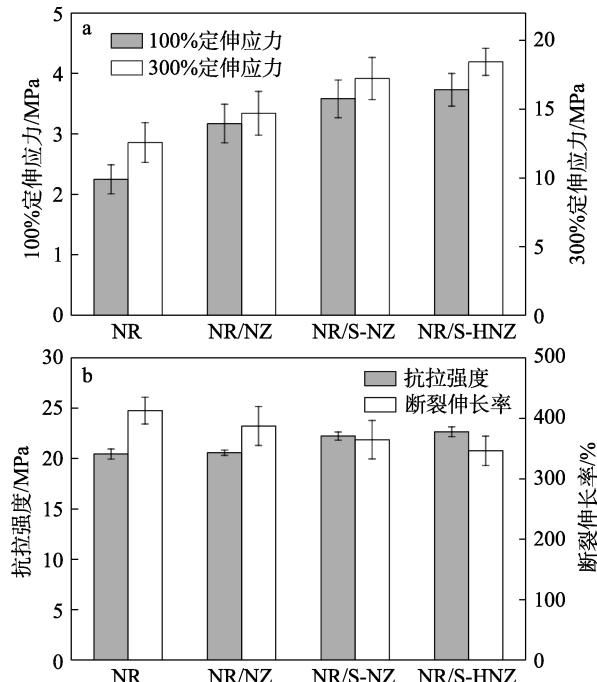


图 8 复合材料 100% 和 300% 定伸应力 (a)、抗拉强度和断裂伸长率 (b)  
Fig. 8 Modules at 100% and 300% elongation (a), tensile strength and elongation at break (b) of composites

### 2.2.5 动态热机械性能分析

图 9 为橡胶复合材料储能模量 ( $E'$ )、损耗因子

( $\tan\delta$ ) 随温度变化的动态热机械测试曲线。如图 9a 所示, NR/NZ、NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 复合材料的  $E'$  都明显高于 NR。这是因为硅烷化沸石加入橡胶后, 与橡胶基体发生物理缠绕或者化学交联, 从而提高了复合材料的储能模量。此外,  $\tan\delta$  峰值所对应的温度通常与材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 有关<sup>[32-33]</sup>, 从图 9b 可以看出, NR 复合材料的  $T_g$  为  $-55.59^{\circ}\text{C}$ , NR/S-NZ 和 NR/S-HNZ 的  $\tan\delta$  峰值变小, 且与 NR 复合材料相比,  $T_g$  分别增加了 1.8 和  $2.2^{\circ}\text{C}$ 。这是因为 Si-69 参与了橡胶体系的交联反应, 使体系的交联密度上升, 交联网络会对分子链运动产生一定的阻力, 导致橡胶分子链的运动能力下降。

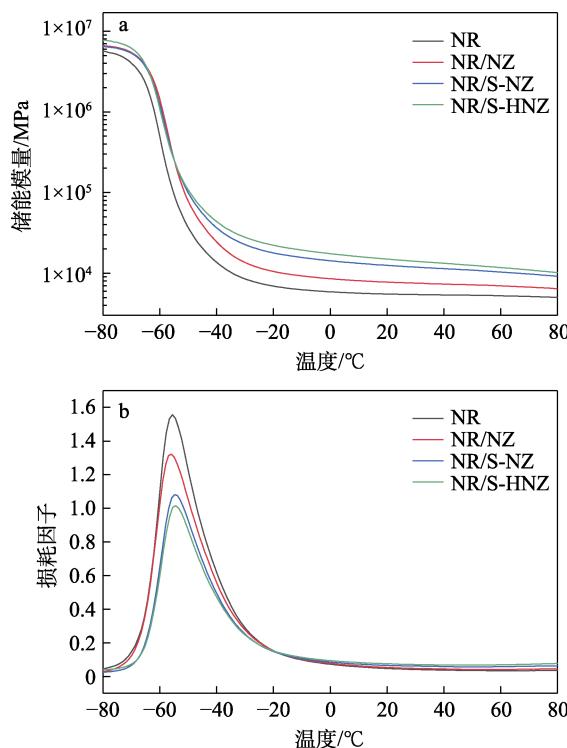


图 9 温度对复合材料储能模量 (a) 和损耗因子 (b) 的影响

Fig. 9 Effect of temperature on storage modulus (a) and loss fraction (b) of composites

### 3 结论

(1) 采用 XRD、BET 和 SEM 对酸处理及硅烷化天然沸石的结构进行表征, 结果证明酸处理后沸石骨架脱铝, 且 Si-69 成功接枝到沸石表面, S-HNZ 呈疏水性。

(2) 经复合改性后, 复合材料的力学性能显著提高, NR/S-HNZ 的 300% 定伸应力和抗拉强度分别为 18.44 和 22.66 MPa, 与 NR 相比, 分别提高了 46.7% 和 10.8%。

(3) NR/S-HNZ 和 NR/S-NZ 复合材料与 NR 复

合材料相比, 均出现  $M_L$  下降、 $M_H$  升高的趋势, 表明硅烷化沸石有利于提升硫化反应速率, 提高硫化程度; 随着应变的增大,  $G'$  呈下降趋势, NR/S-HNZ 复合材料表现出最高的  $G'$  和最低的  $\tan\delta$ , 表明 NR/S-HNZ 复合材料具有更强的橡胶交联网。

以上结果证明, 沸石及改性沸石可替代部分炭黑作为橡胶补强填料, 复合改性天然沸石可改善与橡胶间的界面相互作用, 提升天然橡胶的综合性能。本课题组将进一步设计天然沸石与橡胶之间的有机-无机化学键合, 以期更大程度地替代传统补强填料, 提高橡胶复合材料的性能。

### 参考文献:

- [1] NINYONG K, WIMOLMALA E, SOMBATSOMPOP N, et al. Potential use of NR and wood/NR composites as thermal neutron shielding materials[J]. Polymer Testing, 2017, 59: 336-343.
- [2] WANG N (王娜), XIN Y H (辛远航), ZHANG X Y (张鑫雨), et al. Carrageenan/metal oxide synergistic ammonium polyphosphate to prepare flame-retardant nature rubber[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(1): 176-182.
- [3] SONG Y H, XU Z J, WANG W J, et al. Payne effect of carbon black filled natural rubber nanocomposites: Influences of extraction, crosslinking, and swelling[J]. Journal of Rheology, 2021, 65(5): 807-820.
- [4] ARROYO M, LOPEZ M, HERRERO B, et al. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds[J]. Polymer, 2003, 44: 2447-2453.
- [5] ONDRUDOVA D, BOZEKOVA S, BUNOVA L, et al. Modification of alternative additives and their effect on the rubber properties[J]. MATEC Web of Conferences, 2018, 157: 1-13.
- [6] WANG Z W (王志伟), YANG F (杨凤), KANG H L (康海澜), et al. Preparation and properties of zeolite/nature rubber composites[J]. China Elastomerics(弹性体), 2018, 28(4): 6-11.
- [7] PETER R, VIJAY V R, RAMAKRISHNAN S, et al. Phosphorylated cashew nut shell liquid prepolymer modified kaolin as a reinforcing filler for natural rubber[J]. Applied Clay Science, 2015, 105/106: 186-191.
- [8] SOOKYUNG U, THAIJAROEN W, NAKASON C. Influence of modifying organoclay on the properties of natural rubber/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Composite Materials, 2014, 48: 1959-1970.
- [9] WANG C (王程), GUO H D (郭慧东), YU J L (于佳乐), et al. The effect of alkali treatment on structure and property of natural zeolite from Weichang area, Hebei Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica (岩石矿物学杂志), 2021, 40(3): 565-570.
- [10] VANESSA C, JHONNY V, MARIA J, et al. Basic treatment in natural clinoptilolite for improvement of physicochemical properties [J]. Minerals, 2018, 8: 1-14.
- [11] JOHAN E, YAMADA T, MUNTHALI M, et al. Natural zeolites as potential materials for decontamination of radioactive cesium[J]. Procedia Environmental Sciences, 2015, 28: 52-56.
- [12] LI G G (李国光), TIAN R H (田瑞华), HAN W B (韩文彪), et al. Study on adsorption of ammonia nitrogen in anaerobic fermentation biogas slurry of urban organic waste by zeolite[J]. Technology of Water Treatment(水处理技术), 2019, 45(12): 42-45, 52.
- [13] LI X Y (李鑫媛). Study on the adsorption of natural zeolite and modified zeolite to selenium (IV) and its reuse in soil and plants[D]. Beijing: Beijing Forestry University (北京林业大学), 2020.
- [14] ALI M, RAJABI S, SHIMA B, et al. Effects of natural-zeolite

- additive on mechanical and physicochemical properties of clayey soils[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2020, 32(10): 04020306.
- [15] ZHANG X, LI X Y, JIN Z, et al. Selenium in wastewater can be adsorbed by modified natural zeolite and reused in vegetable growth[J]. Science Progress, 2021, 104(2): 1-20.
- [16] SUN Q H, HUI X L, ZHENG S L, et al. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles supported on natural zeolite[J]. Powder Technology, 2015, 274: 88-97.
- [17] SHI T H (石太宏), LYU C (吕灿), ZUO L N (左莉娜). Adsorption of heavy metal ions by silylation modified zeolite[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2013, 7(3): 1045-1052.
- [18] ADINEHVAND J, SHOKUHI R, TEHRANI A. Acid-treated zeolite (clinoptilolite) and its potential to zinc removal from water sample [J]. International Journal of Environmental Science & Technology, 2016, 13(11): 1-8.
- [19] EL-SABBAGH S, MANHMOUD D, AHMED N, et al. Study on the cations-exchanged zeolite and its influence on mechanical, thermal, and morphological properties of rubber composites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2018, 32(12): 1650-1676.
- [20] CHENG Q K (程庆魁), YAN C (闫闯), BAI P X (白鹏翔). Study on the properties of coupling agent modified 4A zeolite/nature rubber composite[J]. Special Purpose Rubber Products (特种橡胶制品), 2019, 40(4): 18-22, 26.
- [21] KEAWWATTANA W, THUECHART T, LIMTRAKU J. The effect of coupling agents on natural zeolite-filled natural rubber[J]. Journal of Chemical and Engineering, 2011, 5: 413-422.
- [22] WANG C, LENG S Z, GUO H D, et al. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment[J]. Applied Surface Science, 2019, 498: 143874.
- [23] ABATAL M, QUIROZ A, MT O, et al. Sorption of Pb(II) from aqueous solutions by acid-modified clinoptilolite-rich tuffs with different Si/Al ratios[J]. Applied Sciences, 2019, 9(12): 2415.
- [24] WANG C, LENG S Z, GUO H D, et al. Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite[J]. Applied Surface Science, 2019, 478: 319-326.
- [25] HUDEC P, SMIESKOVA A, IDEK Z, et al. Determination of microporous structure of zeolites by *t*-plot method—State-of-the-art [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2002, 142: 1587-1594.
- [26] FANG Q H, LIU X C, WANG N, et al. The effect of zeolite particle modified by PEG on rubber composite properties[J]. Science & Engineering of Composite Materials, 2015, 22: 607-612.
- [27] XIE Z K, CHEN Q L, ZHANG C F, et al. Influence of citric acid treatment on the surface acid properties of zeolite beta[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(13): 2853-2859.
- [28] BONACCORSI L, BRUZZANITI P, CALABRESE L, et al. Organosilanes functionalization of alumino-silica zeolites for water adsorption applications[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2016, 234: 113-119.
- [29] MOHAPATRA S, ALEX R, NANDO G. Cardanol grafted natural rubber: A green substitute to natural rubber for enhancing silica filler dispersion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(8): 43057.
- [30] HAYEEMASAE N, WEASATEH K, SAIWARI S, et al. Detailed investigation of the reinforcing effect of halloysite nanotubes-filled epoxidized natural rubber[J]. Polymer Bulletin, 2021, 78: 7147-7166.
- [31] QIAN Z H, PENG Z L. Reinforcing styrene-butadiene rubber composites by constructing multiple interaction between rubber and silica[J]. Polymer Composites, 2019, 40: 1740-1747.
- [32] WANG L (王丽), FU W (付文), LIN L Z (林乐智), et al. Effect of modifier content on properties of silica reinforced nature rubber[J]. China Elastomers (弹性体), 2020, 30(1): 12-17.
- [33] HAO Z (郝智). Study of natural rubber *in-situ* reinforced and vulcanized by double bond functionalized nylon 66 short fiber[D]. Guiyang: Guizhou University (贵州大学), 2019.

(上接第 1463 页)

- [8] JIANG D L, MA W X, XIAO P, et al. Enhanced photocatalytic activity of graphitic carbon nitride/carbon nanotube/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> ternary Z-scheme heterojunction with carbon nanotube as efficient electron mediator[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512: 693-700.
- [9] LI D M (李冬梅), LIANG Y C (梁奕聪), ZHUO Y Q (卓涌淇), et al. Synthesis of Bi-decorated BiOBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst and its visible light-driven photocatalytic performance[J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 2021, 41(3): 960-968.
- [10] HOU J H, JIANG T, WANG X Z, et al. Variable dimensional structure and interface design of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI composites with oxygen vacancy for improving visible-light photocatalytic properties[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 287: 125072.
- [11] LIANG J C (梁家驰), LI X Q (李昕奇), ZUO J L (左建良), et al. Effect of supramolecular precursors on the structure and catalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOI photocatalyst[J]. Industrial Catalysis (工业催化), 2021, 29(8): 26-30.
- [12] SUN H J (孙海杰), LIU X G (刘欣改), CHEN Z H (陈志浩), et al. Study on photocatalytic degradation of methyl orange by BiOI/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Inorganic Chemicals Industry (无机盐工业), 2021, 53(4): 90-94.
- [13] WANG Y, JI Q J, XU J X, et al. Activation of peroxydisulfate using N-doped carbon-encapsulated Ni species for efficient degradation of tetracycline[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119369.
- [14] ZHU Y C, WANG F, ZHOU B H, et al. Photo-assisted Fe<sup>2+</sup> modified molybdenum disulfide activated potassium persulfate to degrade sulfadiazine: Insights into the degradation pathway and mechanism from density functional theory[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134904.
- [15] WANG G L, CHEN S, QUAN X, et al. Enhanced activation of peroxymonosulfate by nitrogen doped porous carbon for effective removal of organic pollutants[J]. Carbon, 2017, 115: 730-739.
- [16] LIU G (刘国), LI C X (李春雪), LU T (卢涛), et al. Preparation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and its synergistic PDC visible photocatalytic degradation of ibuprofen[J]. Journal of Safety and Environment (安全与环境学报), 2020, 20(1): 224-230.
- [17] ZHAO Z W, SUN Y J, DONG F. Graphitic carbon nitride based nanocomposites: A review[J]. Nanoscale, 2015, 7(1): 15-37.
- [18] QU J N, DU Y, FENG Y B, et al. Visible-light-responsive K-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr hybrid photocatalyst with highly efficient degradation of rhodamine B and tetracycline[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2020, 112: 105023.
- [19] YE L Q, LIU J Y, JIANG Z, et al. Facets coupling of BiOBr-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 142: 1-7.
- [20] WANG Z (王郑), WANG J H (王佳豪), TIAN T (田添), et al. Research progress on the application and mechanism of modified biochar activated persulfate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(7): 1305-1313.