

硅藻土增强橡胶复合材料的研究进展

武卫莉*, 陈丰雨, 陈 喆

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘要:硅藻土是单细胞硅藻的遗骸经自然条件形成的硅质沉积岩,因其具有质轻、大的比表面积、超强的吸附性、隔音、耐磨、耐热以及耐腐蚀等特点而被广泛应用于化工、石油、建材、生物医药卫生以及环保等众多领域。然而由于硅藻土与白炭黑的结构成分相似,白炭黑通常用作橡胶的补强填料,目前硅藻土用于橡胶补强填料的研究鲜少报道。本文综述了硅藻土的性能、硅藻土的国内外研究现状、硅藻土的改性以及硅藻土增强橡胶复合材料的制备过程,并对硅藻土增强橡胶复合材料的发展趋势做了展望。

关键词:硅藻土; 橡胶; 复合材料; 研究现状; 进展

引言

橡胶行业是国民经济的重要基础产业之一,其作为弹性体材料^[1]具有极好的高弹性、绝缘性、隔水性、耐腐蚀以及耐曲绕等特点^[2~5],因此成为人们日常生活不可或缺的日用品,为交通、建筑、机械、电子等重工业和新兴产业提供各种橡胶部件,而且被广泛应用于轮胎、电缆、胶管以及密封材料等领域。但普通橡胶自身强度较低、易老化、耐腐蚀及耐热性较差,很难达到工业产品的应用要求^[6]。因此,通常需要对橡胶加入补强剂,在降低胶料成本的同时,增强其综合性能,以提高其使用寿命和扩大其应用领域^[7]。目前传统的补强填料主要有炭黑和白炭黑,其次是一些硅酸盐类和碳酸盐类无机补强填料和一些纤维和纤维素类补强填料等。然而炭黑在橡胶加工过程中会造成严重的空气污染^[8],白炭黑在其生产过程中也存在废水、废渣等污染问题,且生产成本低^[9]。因此,人们一直寻求一种新的填料来代替炭黑。

目前,人们发现了来自于大自然的一种粉体材料——硅藻土^[10],它的主要成分与白炭黑相同,均为无定形的水合二氧化硅,属于多孔结构,且表面多羟基呈弱酸性^[11]。其结构如图 1 所示。硅藻土的化学成分主要是二氧化硅,以及少量的氧化铝、三氧化二磷、氧化镁、氧化钙、氧化铁和有机质等^[12]。硅藻土的形体尺寸一般为几微米到几十微米,最小只有 $1\mu\text{m}$,而其表面的多孔结构均处在纳米范畴,是天然的纳米材料^[13]。我国的硅藻土资源非常丰富,且极为廉价,它是由生长在湖泊或海中的单细胞硅藻的骨架经自然条件而形成的硅质沉积岩,具有由生物骨架构成的大孔和二氧化硅间隙形成的纳米级微孔所构成的独特多孔壳体结构,因而具有质轻、大的比表面积、超强的吸附性、隔音、耐磨、耐热以及耐腐蚀等特点^[14,15]。硅藻土主要作为助滤剂、污水处理剂、催化剂载体以及建筑材料而被应用于各种领域。尤其是在其吸附性能上,业内专家们进行了大量的研究,硅藻土表面含有大量种类不同的硅羟基,研究表明,硅羟基越多,硅藻土的吸附性能越好^[16]。这些羟基经过热处理可以发生转化,并且可以与其它物质发生交联或成键,从而改变硅藻土的吸附性能。另外,硅藻土可通过焙烧或酸洗等预处理来增加比表面积,增大孔体积,从而提高其吸附量^[17]。另外,硅藻土可作为功能性填料用于橡胶^[18]、塑料^[19]、造纸^[20]、涂料^[21]以及医疗^[22]等领域,且具有良好的应用前景。但在国内,其作为功能性填料的使用比例极小,特别是在涂料、橡胶、颜料^[23]、农药^[24]等工业中还处于起始阶段。此外,硅藻土在保温^[25]、阻燃^[26]、隔音、吸波^[27]等其它领域也展示了良好的应用和开发价值。因硅藻土无毒安全以及化学稳定性好等优点而被广泛应

10.14028/j.cnki.1003-3726.2020.02.002

收稿:2016-08-29;修回:2019-11-12;

* 通讯联系人:武卫莉(1961-),女,安徽陆安人,教授,研究方向为材料加工改性和复合材料。E-mail:wuweili2001@163.com.

用于化工、石油、建材、生物医药卫生以及环保等众多领域。鉴于此,专家们用硅藻土代替白炭黑来增强橡胶复合材料,并对其性能进行研究。

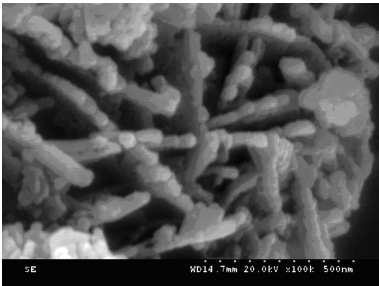


图 1 硅藻土的扫描电镜照片
Figure 1 SEM image of diatomite

1 硅藻土增强橡胶复合材料研究

从国内外研究现状可以看到,硅藻土主要利用了它超强的吸附性能和独特的多孔结构,被广泛应用于污水处理和催化剂载体等方面。而将硅藻土作为橡胶、树脂等高分子材料的增强相的应用较少,还处于初步探索研究阶段。如国内学者史振苇等^[28]对不同粒径硅藻土改性聚甲醛(POM)进行了研究,用硅烷偶联剂处理的硅藻土来改性 POM,结果表明,不同粒径的硅藻土在 POM 基体中分散较好,硅藻土的加入显著地提高了复合材料的弯曲性能和耐热性。另外,尚涛等^[29]研究了硅橡胶基硅藻土复合材料的压缩性能,采用钛酸酯偶联剂活化硅藻土颗粒表面,其平均活化度可达 98%,当加入 30%的硅藻土时,复合材料的压缩回弹性能达到最优。此外,赵庆权^[30]将硅藻土与橡胶粉复合来改性沥青路面材料,结果表明,硅藻土的加入改善了沥青混合料的高温稳定性、水稳定性、低温抗裂性以及抗疲劳性能。国外主要用硅藻土作助滤剂、催化剂载体以及建材等方面,而将硅藻土用作补强剂来增强橡胶复合材料方面的研究较少,鲜有报道。硅藻土不仅资源丰富,廉价,而且无毒安全、化学性质非常稳定,是一种天然的环保无机纳米填料。因此,我们使用硅藻土作为增强相,分别以各种橡胶作为基相,研究了硅藻土对不同橡胶复合材料性能的影响。

2 硅藻土/橡胶复合材料的制备

2.1 硅藻土的改性

所采用的黑河硅藻土是无机增强相,其表面有丰富的硅羟基,很难与有机的橡胶基体相容。相关研究表明,界面相容性是决定复合材料力学性能的关键因素^[31]。因此,需要对硅藻土进行改性,硅烷偶联剂的亲油基可与橡胶分子有效交联,因此用它对硅藻土进行表面处理^[32],其机理如图 2 所示。

2.2 复合材料的制备

硅藻土/橡胶复合材料的制备过程如图 3 所示。橡胶先经过塑炼、混炼之后与用硅烷偶联剂处理过的硅藻土共混,最后成型硫化并制样。

2.3 硅藻土/橡胶复合材料 SEM 分析

研究发现,用 Si69 改性后的硅藻土与氟橡胶的相容效果最好(如图 4 所示)。其中,由图 4(a)分析可知,未改性的硅藻土与氟橡胶混合时,分布明显不均匀,硅藻土没有完全地与氟橡胶混合,出现结团和空隙的现象,且试样表面粗糙程度严重。在图 4(b)、(c)、(d)中,经过硅烷偶联剂 Si69、KH550、KH590 改性后的硅藻土/氟橡胶复合材料团聚的程度较小,空隙减少,说明偶联剂的加入提高了硅藻土与氟橡胶之间的界面相容性。与图 4(a)相比较,用硅烷偶联剂 Si69 处理的试样中,硅藻土与氟橡胶混合得更加均

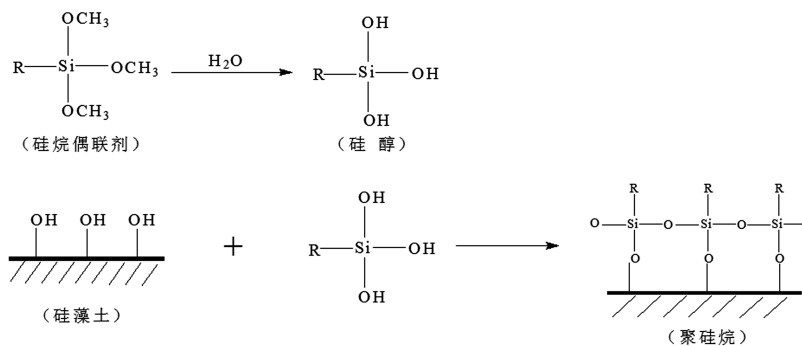


图 2 硅烷偶联剂处理硅藻土的机理

Figure 2 Mechanism of silane coupling agent processing diatomite

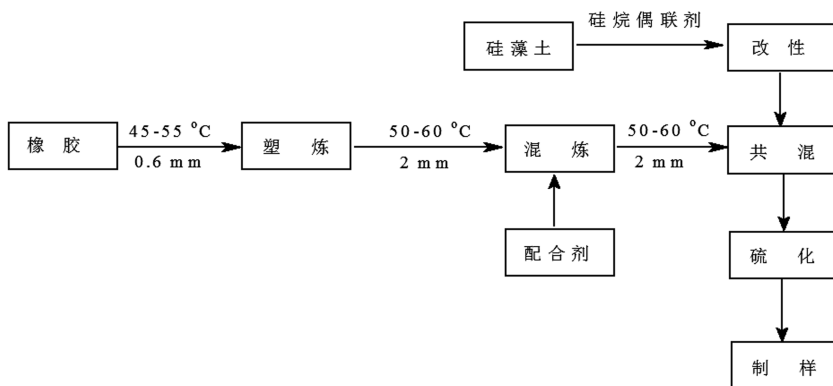


图3 硅藻土/橡胶复合材料制备过程

Figure 3 Preparation process of diatomite/rubber composites

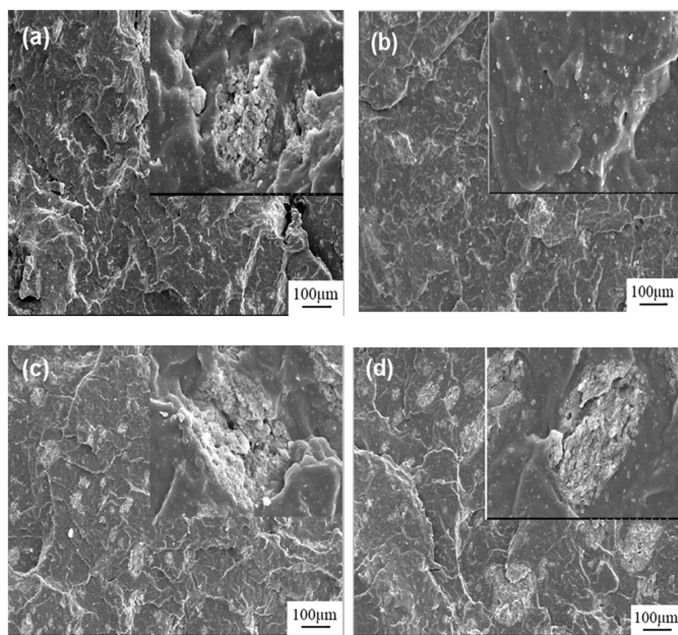


图 4 不同偶联剂处理硅藻土/氟橡胶复合材料 SEM 照片

(a) 硅藻土/氟橡胶; (b) Si69/硅藻土/氟橡胶; (c) KH550/硅藻土/氟橡胶和 (d) KH590/硅藻土/氟橡胶

Figure 4 SEM images of diatomite/fluorine rubber composites treated with different coupling agent

(a) without coupling agent, (b) with Si69, (c) with KH550 and (d) with KH590

匀,出现结团和空隙的地方较小,试样的凹凸程度较小,说明加入偶联剂 Si69 改性的硅藻土与氟橡胶具有更好的相容。

3 展望

硅藻土应用于橡胶填料尚属于研究尝试阶段,技术并不完善成熟,尤其是在硅藻土作为功能性填料来增强橡胶复合材料方面还处于起始阶段。鉴于硅藻土的优异性能,在不远的将来,硅藻土增强橡胶复合材料以及聚合物基复合材料方面将会有更加深入的研究,尤其在氟橡胶用于军品研究中的填料方面会有更大的作用。

参考文献:

[1] Jung H S, Kwon S H, Choi H J, Jungb J H, Kimb Y G. Compos Struct, 2016, 136: 106~112.

[2] Salleh S Z, Ahmad M Z, Ismail H. Proced Chem, 2016, 19: 346~350.

[3] Wang Z G, Zhang X H, Wang F Q, Lan X S, Zhou Y Q, SpringerPlus, 2016, 5 (1): 1~6.

[4] Liu L, Shou L W, Yu H Y, Yao J M. J Macromol Sci, 2015, 54 (8): 962~974.

[5] 田佰刚, 华欣倩, 宗成中. 合成橡胶工业, 2016, 39 (4): 280~283.

[6] Lorenz B, Oh Y, Nam S. J Chem Phys, 2015, 142 (19): 6778.

[7] Maiti M, Basak G C, Srivastava V K, Jasra R V. Int J Ind Chem, 2016, 7 (2): 131~141.

[8] Han J J, Zhang Y D, Wu C F, Xie L S, Ma Y L. J Macromol Sci, 2015, 54 (4): 401~410.

[9] Yu P, He H, Jia Y C, Tian S H, Chen J, Jia D M, Luo Y F. Polym Testing, 2016, 54: 176~185.

[10] 徐雄, 刘松, 李晨健. 橡胶工业, 2016, 63 (3): 150~154.

[11] 彭政, 罗勇悦. 广州化工, 2010, 38 (11): 73~76.

[12] Garciaa G, Cardenas E, Cabrera S, Hedlunda J, Mouzونا J. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 219: 29~37.

[13] Melayib B, Şevket T. Biotechnol Biotechnol Equip, 2015, 29 (4): 696~704.

[14] Chen W, Miyamoto Y. J Eur Ceram Soc, 2014, 34 (3): 837~840.

[15] Kritikaki A, Tsetsekou A. J Eur Ceram Soc, 2009, 29 (9): 1603~1611.

[16] Beheshti H. Desalination Water Treat, 2016, 57 (40): 18799~18805.

[17] Immacolata R, Monica T, Nicola M M, Luca D S, Nunzia M, Rosarita T, Ivo R, Paolo A, Annalisa L, Ilaria R. Nanoscale Res Lett, 2014, 9 (1): 1~7.

[18] 连晓磊, 肖风亮, 刘新梅. 世界橡胶工业, 2014, 41 (3): 15~19.

[19] Hua W G, Zhu M F, Li Y G, Zhang Q H, Wang H Z. Mater Sci Eng: C, 2011, 31 (3): 600~605.

[20] 尚尉, 孟晓敏, 谭雨清, 陈子成. 东北电力大学学报, 2015, 35 (3): 55~58.

[21] 谷亚新, 田莹, 王晴, 刘运学, 范兆荣. 涂料工业, 2015, 45 (2): 23~27.

[22] Ilaria R, Nicola M M, Luca D S, Immacolata R, Monica T, Principia D, Nunzia M, Paolo A, Rosarita T, Ivo R, Annalisa L. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2014, 1840 (12): 3393~3403.

[23] 陈侃, 乔辉, 张雯, 丁筠. 工程塑料应用, 2015, 43 (7): 36~39.

[24] Jelena J, Danina K, Bojan C, Vladimir D, Aleksandra D, Jugoslav K, Marija M, Jela M. Mater Sci Eng: C, 2014, 42 (1): 412~420.

[25] Fu X W, Liu Z M, Xiao Y, Wang J L, Lei J X. Energy and Buildings, 2015, 104 (1): 244~249.

[26] Cavodeau F, Otazaghine B, Sonnier R, Lopez-Cuest J M, Delaite C. Polym Degrad Stab, 2016, 129 (7): 246~259.

[27] 李泽, 许宝才, 王建江, 蔡旭东, 高海涛. 功能材料, 2016, 47(1): 49~54.

[28] 史振苇, 乔辉, 丁筠, 赖金琼, 陈侃, 王树建. 工程塑料应用, 2016, 44(6): 46~49.

[29] 尚涛, 刘一博, 刘宇, 赵铁薇, 刘先黎, 王昕. 功能材料, 2014, 45(8): 08024~08027.

[30] 赵庆权. 公路工程, 2014, 39(6): 76~81.

[31] 张涛, 成振宇. 化工技术与开发, 2016, 45(6): 23~26.

[32] 杜高翔, 左然芳, 梅乐夫, 廖经慧, 郭伟娟. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(1): 412~417.

Research and Progress of Diatomite Reinforced Rubber Composites

WU Wei-li^{*}, CHEN Feng-yu, CHEN Zhe

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: Diatomite is a kind of siliceous sedimentary rocks formed by remains of single-celled algae under natural conditions, which is widely used in chemical, petroleum, building materials, biological medicine and health care and environmental protection, and many other fields because of its light weight, large specific surface area, strong adsorption, sound insulation, wear resistance, heat resistance, and corrosion resistance characteristics etc. However, due to the similar structure and composition of diatomite and silica, the silica is usually used as rubber reinforcing filler, at present, the research on the application of diatomite in rubber reinforcing filler is seldom reported. In the present paper, the properties of diatomite, research status at home and abroad, the modification of diatomite and the preparation process of diatomite reinforced rubber composites was summarized. And the development trend of diatomite reinforced rubber composites was previewed.

Key words: Diatomite; Rubber; Composite materials; Research status; Progress