改性硅藻土/橡胶复合材料的结构与性能

武卫莉*，丛松岩

（齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院，齐齐哈尔 161006）

摘要：通过力学性能、扫描电镜（SEM）、红外光谱（IR）、X 射线电子能谱（XPS）和热重（TG）分析，探讨改性硅藻土适合橡胶种类及对橡胶结构及热稳定性的影响，并与炭黑及白炭黑进行了对比研究。结果显示：改性硅藻土对氟橡胶（FKM）、丙烯酸酯橡胶（ACM）、三元乙丙橡胶（EPDM）、天然橡胶（NR）以及氯丁橡胶（CR）有增强作用，相容性较好，其中对 FKM 改性效果最明显，与白炭黑相比，其拉伸强度、扯断伸长率和耐磨性分别提高了 28%、17%和 30%；EPDM 的拉伸强度、扯断伸长率和耐磨性分别提高了 11%、12%和 14%。并且改性硅藻土能够改善 FKM 和 EPDM 的耐热性能。

关键词：硅藻土；橡胶；复合材料；机械性能；结构

填料与橡胶工业的发展密切相关，影响着橡胶制品的性能[1]。因纯的橡胶价格昂贵，自身强度低[2]，综合性能较差，达不到工业应用的要求[3]。在实际生产中通常要对其加入填料，在改善其力学性能的同时，大大降低胶料的生产成本[4]。目前在橡胶的生产加工中用的最多的填料是炭黑和白炭黑[5]。然而在橡胶加工过程中使用炭黑会造成严重的空气污染[6]，严重威胁生产工人的健康[7]，白炭黑在其生产过程中也存在着三废污染问题。硅藻土是一种绿色环保的新型填料[8]，化学稳定性强，耐磨耐腐蚀，结构成分与白炭黑类似[9]，在我国储量丰富，价格低廉。目前市场上已经有人用硅藻土作为硅源来提炼 SiO_2，用以生产白炭黑[10]。因此，针对这个问题，本文直接采用成分构造与白炭黑相似硅藻土填充橡胶，将大大缩短生产白炭黑所用工序，不仅节省了成本。由于硅藻土属于无机材料[11]，与橡胶相容性很差。本文利用自制的改性硅藻土作为增强材料[12]，通过复合材料的形貌结构和性能探讨硅藻土改性橡胶的原理，并确定硅藻土适合改性的橡胶种类。

1　实验部分

1.1　主要原材料

EPDM、SBR、BR、NBR、CR 吉林石化公司；ACM 遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品；FKM 上海三爱富新材料股份有限公司；NR 海南天然橡胶集团公司；MVQ 东爵有机硅集团有限公司产品。改性的硅藻土自制（用 Si69 偶联剂改性硅藻土配比为 1∶10）、白炭黑、其它配合剂，均为市售工业级。

1.2　试样制备

分别用 20%（wt）改性硅藻土、白炭黑和/或炭黑改性各种橡胶。橡胶经塑炼、混炼，其配合剂的加入量是：硫黄 5%（wt）（用于 NR 及通用橡胶如 SBR、BR）、过氧化二异丙苯（DCP）5%（wt）（用于饱和橡胶）、3#硫化剂 2.5%（wt）（用于 KFM 硫化）、氧化锌 5%（wt）（除 FKM）、促进剂 M 2.5%（wt）（除 FKM）、硬脂酸 2%（wt）（除 FKM、ACR 和 NBR）、防老剂 D 1.5%（wt）FKM）、黄油 5%（wt）（用于通用橡胶）、偶联剂（KH55O、KH590 或 Si69）2%（wt），然后硫化制样，其中硫化温度为 150～180℃，硫化时间为 30min，硫化压力 10MPa，另外特种橡胶（氟橡胶、硅橡胶）需在 200℃二段硫化 2h。

1.3　测试与表征

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006

收稿：2019-01-06；**修回**：2019-05-17；

* **通讯联系人**：武卫莉（1961－），女，安徽六安人，博士，教授，硕士生导师，主要从事橡胶材料加工改性及其复合材料的研究，已发表论文 100 余篇。E-mail：wuweili2001@163.com.

按照 GB/T 528-1998，采用 CSS-2200 电子万能试验机（长春市智能仪器设备有限公司）测定拉伸性能，拉伸速率为 100mm/min；按照 GB/T 531-1999，采用 LX-A 邵尔橡胶硬度计（上海六菱仪器厂）测定邵尔 A 型硬度；按照 GB/T 9867-1988，采用 GT-7012-D 橡胶磨耗试验机（高铁检测仪器有限公司）进行磨耗测试，砝码荷重 2.5N；按照 GB/T 7764-01，采用 SPECTRUM 2000 红外光谱仪（美国 Perkin Elmer 公司）进行红外光谱测试；按照 GB/T 19500-2004，采用 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪（美国 Thermo 公司）进行 X 射线光电子能谱测试；按照 GB/T 14837-1993，采用 STA499 F3 热重分析仪（德国耐驰仪器公司）测试，氮气环境下由 20℃至 600℃，升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 硅藻土、炭黑和白炭黑对橡胶力学性能影响

硅藻土、炭黑和白炭黑对橡胶力学性能的影响如表 1 所示。表 1 的数据对比发现硅藻土对 FKM、EPDM、ACM、NR 以及 CR 有较好的增强效果，其增强效果几乎与炭黑的相当，其中对 FKM 的增强效果最为显著，说明硅藻土最适合增强橡胶为 FKM。与白炭黑相比，用改性硅藻土增强的 FKM 其拉伸强度提升 28%，扯断伸长率提高 17%，耐磨性提高 30%；EPDM 拉伸强度提升 11%，扯断伸长率提高 12%，耐磨性提高 14%；ACM 拉伸强度提高 23%，扯断伸长率提高 3%，耐磨性与白炭黑填充的相当；CR 的力学性能与白炭黑的相当；NR 的则稍有降低，不及白炭黑。因此，我们确定了改性硅藻土可以代替白炭黑和炭黑来增强 FKM、EPDM、ACM 和 CR，在保证各种橡胶力学性能的同时，还能使其耐磨性能有一定程度的提高。

表 1 改性硅藻土、炭黑和白炭黑对不同橡胶力学性能的影响

Table 1 Effect of modified diatomite, carbon black and silica on mechanical properties of different rubbers

橡胶	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	邵氏硬度	磨耗/(cm^3/km)
硅藻土改性剂				
顺丁橡胶	1.8/—	200/—	45/58	0.40/0.50
氟橡胶	12.6/9.8	290/263	79/82	0.02/0.04
三元乙丙橡胶	5.8/4.6	611/353	60/61	0.06/0.07
丙烯酸酯橡胶	4.8/3.6	714/688	61/67	0.06/0.07
氯丁橡胶	9.9/8.1	504/99	56/59	0.04/0.06
丁腈橡胶	5.5/2.3	424/110	60/70	0.1/0.2
硅橡胶	1.2/0.6	122/68	54/59	0.7/0.7
天然橡胶	5.6/4.6	20/590	65/66	0.1/0.1
炭黑改性剂				
顺丁橡胶	9.4/7.5	570/480	47/60	0.60/0.79
丁苯橡胶	6.3/5.0	510/460	52/60	0.41/0.68
丁苯橡胶	13/10.4	210/200	82/85	0.03/0.04
三元乙丙橡胶	6.8/5.3	514/452	62/63	0.07/0.08
丙烯酸酯橡胶	5.1/4.5	622/448	63/68	0.06/0.06
氯丁橡胶	10.1/8.3	495/399	60/63	0.05/0.06
丁腈橡胶	11.0/8.3	405/324	65/69	0.11/0.13
硅橡胶	1.4/0.8	120/89	55/60	0.81/0.92
天然橡胶	10.6/8.8	620/510	66/68	0.09/0.10
白炭黑改性剂				
顺丁橡胶	1.9/—	221/—	45/60	0.7/0.9
丁苯橡胶	2.0/—	410/—	53/60	0.6/0.8
丁苯橡胶	9.9/6.3	247/231	78/80	0.03/0.05
三元乙丙橡胶	.2/4.5	541/213	63/64	0.07/0.1
丙烯酸酯橡胶	2.9/2.6	691/594	61/64	0.06/0.09
氯丁橡胶	10.1/8.3	542/122	58/87	0.05/0.07
丁腈橡胶	5.9/2.4	401/129	62/70	0.13/0.2
硅橡胶	1.8/0.9	115/85	57/61	0.5/0.6
天然橡胶	9.4/6.6	932/763	55/56	0.1/0.1

注：20%(wt) 的硅藻土，炭黑和白炭黑用 2%(wt)的 Si69 处理，"—" 表示没有结果，"/"表示老化前和老化后。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006

2.2　改性硅藻土/橡胶复合材料的形貌结构及组成

图 1 为 20%(wt)硅藻土/橡胶复合材料 SEM 照片，BR、SBR、NR、MVQ 或 NBR 混合时存在明显的分散不均，在橡胶基体中出现大量空隙裂纹，结团比较严重，并且试样脆断面的粗糙程度也较严重。而在 FKM、ACM、EPDM 和 CR 的断面扫描图中，结团现象和孔隙裂纹均有所减少，且脆断面较平整，其中在 FKM、EPDM 以及 ACM 中的改性硅藻土则分散得更均匀，几乎没有出现硅藻土的结团现象，这就说明改性硅藻土与 FKM、EPDM、ACM、CR 的相容性良好，所以硅藻土改性后可以用其代替白炭黑、炭黑来增强 FKM、EPDM、ACM 和 CR，在成本降低的同时，还具有优异的机械性能，这与前面力学性能的分析结果一致。改性硅藻土对一些特种橡胶的增强效果较好，尤其是对 FKM 增强显著，而对于 BR、SBR、NR、NBR 等的增强效果则不如白炭黑和炭黑，之所以硅藻土对 FKM 的增强效果好，可以从图 2(a)中的红外数据得到解释。

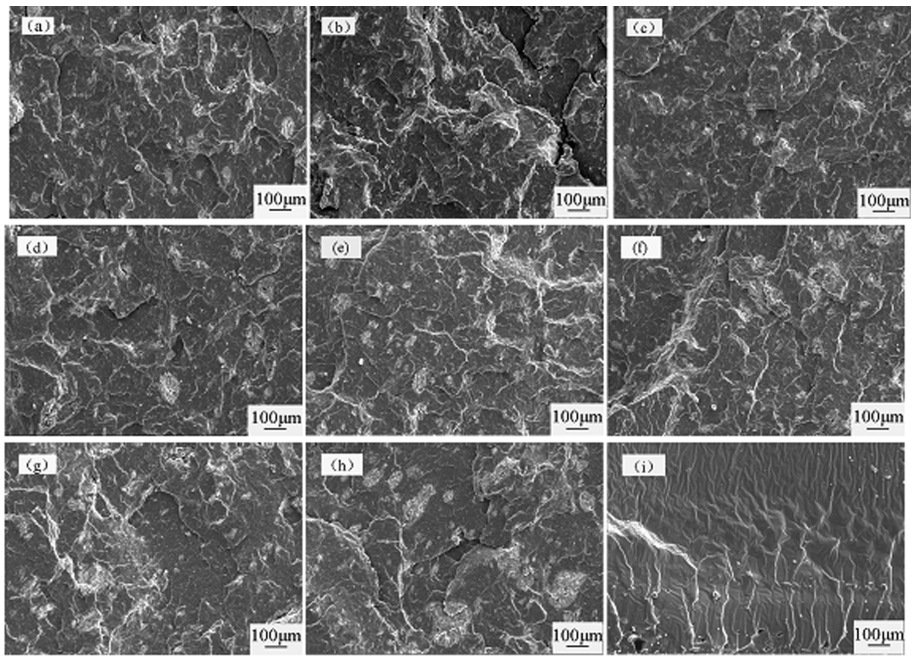

图 1　改性硅藻土增强橡胶复合材料 SEM 照片

(a)天然橡胶，(b)顺丁橡胶，(c)丙烯酸酯橡胶，(d)三元乙丙橡胶，(e)丁腈橡胶，(f)氯丁橡胶，(g)硅橡胶，(h)丁苯橡胶，(i)氟橡胶分别添加 20%的硅藻土

Figure 1　SEM micrographs of modified diatomite reinforced rubber composites

(a)NBR, (b)BR, (c)ACM, (d)EPDM, (e)NBR, (f)CR, (g) MVQ, (h)SBR, (i)FKM respectively added 20% diatomite.

图 2 中两条 IR 曲线均在波数为 3433cm^{-1} 处出现了羟基(—OH)的伸缩振动峰，在 2919cm^{-1}、2849cm^{-1} 处出现了亚甲基—CH_2 和次甲基—CH 的非对称伸缩振动和对称伸缩振动峰。—OH 吸收峰没有任何改变，可能来自于硅藻土表面的硅羟基或改性剂水解产生的羟基，而对于—CH_2 或—CH 是氟橡胶本身所带的基团。在波数为 1095cm^{-1}～1200cm^{-1} 处为 C—O—Si 或 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰，加入改性剂后，该峰型发生较明显的变化，并向高波数方向移动，这可能是由于 Si69 与硅藻土表面的—OH 发生化学反应所形成 Si—O—Si 键，或是由于氟橡胶分子反应脱去 HF，形成了 C—O—Si 键。1404cm^{-1} 处为 C—N 键的伸缩振动峰，1620cm^{-1} 处则是 C═N 键的面内弯曲振动峰，这可能是由于氟橡胶在混炼和硫化时与三号硫化剂的氨基作用形成的。

图 2(b)中未加偶联剂的硅藻土/氟橡胶曲线分别在电子结合能为 284.7eV、285.6eV 和 288.7eV 处出现了 C—C、C—F 和—N═C 键所对应的三个峰；而加入 Si69 的 C1s 分峰图 2(c)中，在 284.97eV 处

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006

出现了 C—O—Si 键的 C1s 峰，在 285.45eV 处出现了 C—S 键的峰，这是 Si69 所产生的。

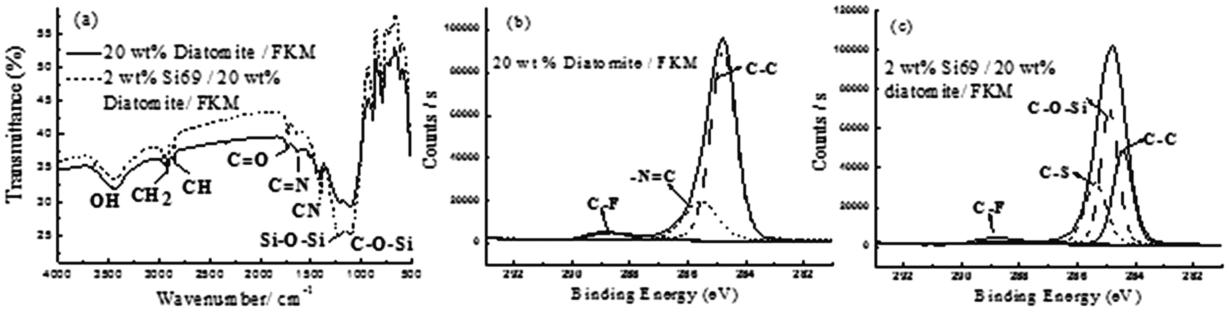

图 2 硅藻土/氟橡胶的 IR 图及 C1s 的分峰图

Figure 2 IR spectra and C1s peak of diatomite/fluorine rubber composites

2.3 改性硅藻土填充橡胶的热稳定性研究

由力学性能研究发现改性硅藻土对 FKM、ACM、EPDM 和 CR 有较好的增强效果，图 3 和图 4 为炭黑、白炭黑和硅藻土填加这四种橡胶的热稳定性研究。

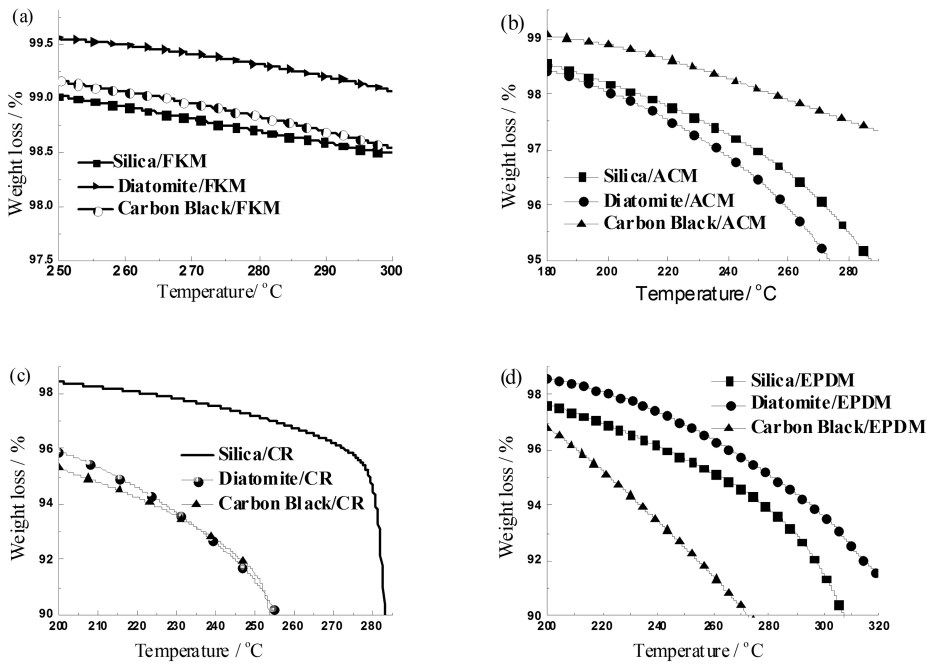

图 3 20%(wt) 改性硅藻土、炭黑和白炭黑增强

(a)FKM、(b)ACM、(c)CR 和(d)EPDM 复合材料 TG 图

Figure 3 TG curves of 20%(wt) modified diatomite, carbon black and silica reinforced

(a) FKM, (b) ACM, (c) CR and (d) EPDM composites

通常橡胶使用温度低于 200℃，对于耐高温的 FKM 使用温度也在 300℃以下，因此主要分析 300℃以下橡胶受热试样的质量损失以及热解过程。对比各胶样的 TG 曲线，在 300℃之前，图 3(a)中硅藻土填充的 FKM 重量损失最小。其次是炭黑/FKM、白炭黑/FKM，其中以白炭黑/FKM 的质量损失最为严重。这说明改性的硅藻土/氟橡胶复合材料较加入传统填料(炭黑、白炭黑)的热稳定性最高。图 3(b)可以看出，用炭黑填充 ACM 的热稳定性最好，白炭黑次之，改性硅藻土则较差。在图 3(c)中，白炭黑填充的 CR 热稳定性最好，硅藻土和炭黑填充的 CR 则不如白炭黑。且用改性硅藻土填充的热稳定性最高，炭

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006

黑填充的则最差。

而从图 4 可以看到，改性硅藻土、白炭黑和炭黑填充 FKM、ACM 和 NR 均只有一个降解阶段（一个峰），说明三种填料与这三种橡胶的相容性良好；而用炭黑和硅藻土填充的 CR 在 255℃和 350℃出现了两个降解峰，这可能是由于 CR 的使用温度范围一般在－45℃～100℃，不耐高温所致，且三个试样的降解温度较低，在 300℃之前就开始大幅度降解。此外，多孔硅藻土与 FKM 有很好的相容性，增大了 FKM 与硅藻土分散相间的接触面积和界面作用力，更加强烈地限制了氟橡胶分子链的运动，并且硅藻土的孔洞结构具有储热效应，有效地提高 FKM 的耐热性。由此可以看出，改性硅藻土能够改善对氟橡胶和天然胶的耐热性能，硅藻土是一种很好的填料，可以部分代替代替白炭黑和炭黑填料。

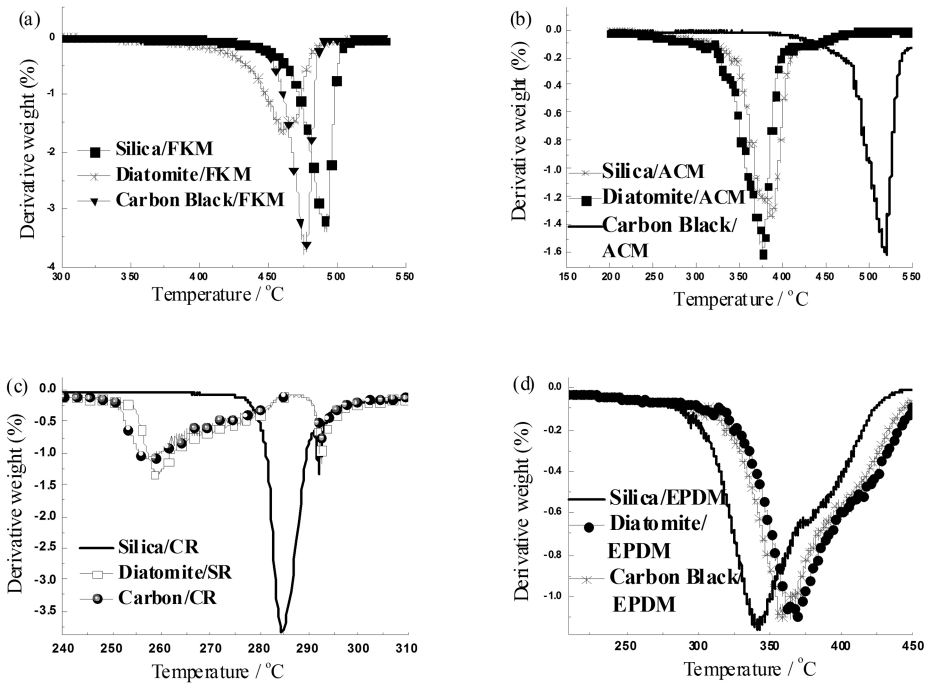

图 4　20%(wt) 改性硅藻土、炭黑和白炭黑增强

(a)FKM、(b)ACM、(c)CR 和(d)EPDM 复合材料 DTG 图

Figure 4　DTG curves of 20%(wt) modified diatomite, carbon black and silica reinforced

(a) FKM, (b) ACM, (c) CR and (d) EPDM composites

3　结论

(1)硅藻土对氟橡胶(FKM)、丙烯酸酯橡胶(ACM)、三元乙丙橡胶(EPDM)、天然橡胶(NR)以及氯丁橡胶(CR)均有增强作用，几乎与炭黑的增强效果相当，尤其对 FKM 增强效果最明显；

(2)与白炭黑相比，改性硅藻土填充的 FKM 其拉伸强度提升 28%，扯断伸长率提升 17%，耐磨性提高 30%；EPDM 拉伸强度提升 11%，扯断伸长率提高 12%，耐磨性提高 14%；ACM 拉伸强度提高 23%，扯断伸长率提高 3%；

(3)改性硅藻土与 FKM、EPDM、ACM 相容性较好；改性剂 Si69 改善了硅藻土与 FKM 间的相容性及 FKM 和 EPDM 的耐热性能。

参考文献：

[1]　武卫莉，丛松岩.高分子通报，2018，7：82～87.

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006

[2] Liu H, Kang K.Appl Surface Sci, 2018, 51(27): 223～231.
[3] Wang Z F, Kang Y, Wang Z, Cheng Y. J Polym Eng, 2018, 38(1): 51～62.
[4] Silva L M A, Andrade F D, Filho E G A, Monterio M R, Azevedo E R, Venancio T. Fuel, 2016, 186(24): 50～57.
[5] Cindy S B, Katrina C. Ind Crops Prod, 2017, 107 (13): 217～231.
[6] Yantaboot K, Amomsakchal T. Polym Testing, 2017, 61(5): 223～228.
[7] Villarias J A, Yorro M L H, Galvan M I K N, Diaz L J L. Mater Sci Forum, 2017, 4449(894): 104～108.
[8] Barton I, Matejec V, Mrazek J, Predoana L, Zaharescu M. Optical Mater, 2018, 77(3): 187～197.
[9] Wang B R, Lin M, Yang J M, Peng X X, Zhu B, Zhang Y, Xia C J, Liao W L, Shu X T. Microporous Mesoporous Mater, 2018, 266(12): 3～46.
[10] Zheng R J, Ren Z J, Gao H M, Zhang A L, Bian Z. J Alloys Comp, 2018, 757(28): 364～371.
[11] Roggero A, Dantras E, Paulmier T, Tonon C. Polym Degrad Stab, 2016, (6)128: 26～133.
[12] Wei H B, He Q, Jiao Y, Chen J F, Hu M X. Constrution Building Mater, 2016, 107(7): 109～116.

Structure and Properties of Modified Diatomite/Rubber Composites

WU Wei-li*, CONG Song-yan

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

Abstract: The influence on the structure and thermal stability of the rubbers were studied by the mechanical properties, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectra (IR), X-ray photoelectron (XPS) and thermogravimetric analysis (TG), and compared with carbon black and silica. The results showed that the modified diatomite had good reinforcing effect on fluorine rubber (FKM), acrylic rubber (ACM), ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM), natural rubber (NR) and chloroprene rubber (CR), the compatibility between the modified diatomite and the rubbers was good, and the modified effect for the FKM was the best in all rubber. Compared with the silica, the tensile strength, elongation at break and wear resistance of the FKM were increased by 28%, 17% and 30%, respectively, and the EPDM was increased 11%, 12%, and 14%, respectively. And the modified diatomite could improved the thermal properties of FKM and EPDM.

Key words: Diatomite; Rubber; Composites; Mechanical properties; Structure

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.006