

# 硅藻土的处理及其在橡胶中的应用

马 晓, 肖大玲, 储 氏, 许炳才, 张新军  
(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

**摘要:** 综述硅藻土的提纯、改性及其在橡胶中的应用。硅藻土的提纯包括水洗、酸洗、焙烧等, 采用隔绝空气焙烧的高烧失量硅藻土可以用作橡胶填料。硅藻土属酸性矿物, 可选用硬脂酸和硅烷等作为改性剂, 以提高其与橡胶基体的相容性, 改善其在橡胶中的分散。硅藻土可部分替代炭黑和/或白炭黑作为橡胶的补强剂, 并可用于生产白炭黑, 是一种生产彩色橡胶制品的新原料。硅藻土在橡胶中还可作为氢氧化镁等的阻燃协效剂等使用。

**关键词:** 硅藻土; 提纯; 改性; 橡胶; 填料

硅藻土是海洋或湖泊中生长的硅藻类微生物残骸在水底沉积、经自然环境作用而逐渐形成的生物成因硅质沉积岩, 其矿物成分为非晶态蛋白石, 化学成分主要是二氧化硅, 还含有少量的三氧化二铝、三氧化二磷、氧化钙、氧化镁、三氧化二铁和有机质等<sup>[1]</sup>, 颜色为白色、灰白色、灰色和浅灰褐色等。硅藻土壳的表面及其微孔被大量硅羟基覆盖, 氢键使得硅藻土具有表面活性、吸附性和弱酸性, 故也被称为固体酸<sup>[2]</sup>。

硅藻土形体尺寸一般为几微米到几十微米, 最小只有1  $\mu\text{m}$ , 而其线纹小孔和壳缝均在纳米范畴, 是天然的纳米材料<sup>[3]</sup>。硅藻土吸附性强、密度小、熔点高、阻燃隔热、吸音、化学性能稳定、不含有害化学物质, 被广泛应用于轻工、化工、建材、石油、医药卫生、核废料和污水处理等众多领域<sup>[4]</sup>, 是一种具有发展潜力的绿色环保材料<sup>[5]</sup>。

## 1 硅藻土的提纯

硅藻土的选矿和提纯是提高硅藻土性能的重要

手段。研究表明<sup>[6]</sup>, 在适当温度下焙烧和在适当浓度酸中浸泡后的精制硅藻土的吸附能力显著强于原硅藻土。硅藻土的提纯包括水洗、酸洗和焙烧等。水洗和酸洗主要除去硅藻土中的铁和粘土类杂质矿物, 并疏通孔道。硅藻土中的有机物一般通过焙烧去除, 因此焙烧对于富含有机质的高烧失量型硅藻土而言是最经济、有效的提纯方法, 焙烧效果对产品性能起着决定性的作用。焙烧后, 微孔和空隙中的物质挥发, 硅藻土比表面积增大, 性能提高。

硅藻土产地不同, 所含矿物杂质种类差异较大, 因此没有适用于所有产地硅藻土的提纯工艺。硅藻土水洗提纯与碳化工工艺示例见图1<sup>[2]</sup>。

曲柳等<sup>[7]</sup>研究了碱浸对硅藻土性能的影响。研究表明, 氢氧化钠质量分数为0~0.1时, 随着碱浓度的增大, 硅藻土的比表面积显著增大, 这主要是由于硅藻土耐酸, 而碱对其有一定的腐蚀性, 碱可以将硅藻土内的杂质去除, 使硅藻土暴露出大量的微孔。但随着碱浓度继续增大, 硅藻土的比表面积反而减小, 这是因为随着碱浓度增大, 硅藻

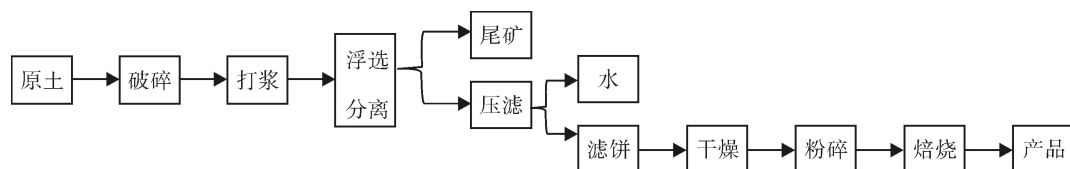


图1 硅藻土水洗与碳化工工艺示例

土壳体结构表面的杂质去除后,碱便开始溶蚀硅藻土壳体结构,从而破坏其大量的孔隙结构,造成硅藻土比表面积下降。质量分数为0.05的氢氧化钠处理后的硅藻土比表面积可达  $30.96 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;质量分数为0.1的氢氧化钠处理的硅藻土比表面积增大到  $32.47 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。氢氧化钠浓度继续增大,硅藻体结构的破坏程度增强,比表面积随之下降。综合考虑硅藻土的比表面积和成本,采用质量分数为0.5的氢氧化钠对硅藻土进行碱浸处理较为合理。

## 2 硅藻土的表面改性

复合和表面改性是提高无机非金属矿物填料补强性能的重要手段。硅藻土具有高的表面能且其表面呈亲水疏油性,与聚合物基体间相容性差,在橡胶中易于团聚,如果不进行表面处理,则不能很好地发挥硅藻土的补强作用<sup>[7]</sup>。硅藻土属酸性矿物,可选用硬脂酸和硅烷作为改性剂。

左然芳等<sup>[8]</sup>采用偶联剂Si69对超细硅藻土粉体进行改性。结果表明,随着偶联剂Si69用量增大,硅藻土颗粒的吸油率明显降低,表明改性剂对粉体表面性质的影响较大,改性后粉体表面由亲水性变为亲油性。采用偶联剂Si69改性硅藻土时,偶联剂分子与硅藻土表面形成Si—O—Si化学键,有利于提高硅藻土-有机复合材料的综合性能。质量分数为0.012的偶联剂Si69对超细硅藻土的表面改性效果较好。

郑水林等<sup>[9]</sup>选用硬脂酸和硅烷对煅烧高岭土/硅藻土复合填料进行表面改性研究。结果表明,单独使用硅烷偶联剂时,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的活化指数约为80%,随着硬脂酸/硅烷改性剂中硬脂酸质量分数的增大,煅烧高岭土/硅藻土复合填料的活化指数逐渐增大,当硬脂酸/硅烷偶联剂用量比约为1/1时,复合填料的活化指数高达95%以上并基本趋于稳定。

廖经慧等<sup>[10]</sup>采用硬脂酸作为硅藻土的表面改性剂,研究其作用机理。结果表明,硬脂酸在硅藻土表面的作用方式主要是物理吸附。分析两者作用机理,硅藻土是生物成因的无定形二氧化硅,表面羟基是其重要官能团,主要可以分为孤立羟基、氢键缔合羟基和双生羟基。硅藻土表面呈现酸性,主要

是由于表面羟基产生的布仑斯惕酸和硅氧四面体中硅原子被铝原子取代产生的路易斯酸所致。硬脂酸因羧基的存在也呈现酸性。把硬脂酸加入硅藻土中,硬脂酸因为硅藻土的强吸附性向硅藻土表面迁移,但并未发生化学反应,只是简单地吸附在硅藻土表面。硬脂酸本身具有润滑效果,因此,包覆着硬脂酸的硅藻土颗粒相互间的摩擦力减小,流动性改善,表面也呈现有机化,由亲水性变为疏水性,交联团聚的基团也相应减少,所以在有机体系中容易分散。试验表明硬脂酸最佳用量为硅藻土用量的2%,此时硅藻土活化指数达到83%。

柳冈<sup>[11]</sup>采用湿法工艺,以原硅藻土为基本原料,分别以偶联剂KH550、硬脂酸、醇类表面活性剂聚乙二醇、阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠、阴离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和非离子表面活性剂山梨醇甘油酸酯为改性剂,在悬浮体系中采用超声表面包覆法制备有机改性硅藻土,并进行应用研究。结果表明,以上改性剂对于改性硅藻土均有改性效果,其中非离子表面活性剂山梨醇甘油酸酯改性效果最明显,其改性的硅藻土沉降时间为500 min,表观粘度为43 mPa·s,活化指数为80%,吸油值为0.45。

彭政等<sup>[12]</sup>认为环氧化天然胶乳由于环氧基的存在而具有极性,易与极性物质粘合,可作为表面羟基丰富的硅藻土的表面改性剂,并采用胶乳共混法制备了硅藻土/天然橡胶(NR)复合材料。结果表明,采用胶乳共混法,硅藻土较均匀地分散在NR中,且橡胶分子能够进入硅藻土的孔隙。

## 3 硅藻土在橡胶中的应用

### 3.1 补强剂

硅藻土对橡胶具有一定的补强作用。采用隔绝空气焙烧方法制备的高烧失量硅藻土获得由无定形碳包覆的硅藻土壳,其与橡胶的相容性好,可以替代炭黑作为橡胶填料<sup>[13]</sup>。

将水洗提纯后的硅藻土在600℃下隔绝空气焙烧,使有机物部分分解脱水而将碳保留,可获得黑色的碳化硅藻土。将碳化改性硅藻土部分替代半补强炭黑(采用传统混炼方式与橡胶混合),由于高烧失量硅藻土中的有机质在封闭条件下形成的未燃

无定形碳包覆在硅藻壳上,起到对硅藻土的表面碳化改性作用,而碳与有机物的相容性好,起到偶联剂作用,因此提高了硅藻土与橡胶的相容性。研究表明<sup>[2]</sup>,碳化硅藻土填充橡胶的拉断伸长率和拉伸强度均随碳化硅藻土替代半补强炭黑用量的增大而显著提高,硅藻土替代60%炭黑时,胶料仍具有理想的物理性能<sup>[2]</sup>。

薛兵等<sup>[14]</sup>研究表明,在600℃下对硅藻土缺氧煅烧处理2 h,可将其中的有机质转化为无定形碳紧密吸附于硅藻土壳表面和内部的微孔中,无定形碳提高了硅藻土与NR的相容性,有利于提高NR的物理性能。当碳化硅藻土替代25%的炭黑补强NR时,胶料的拉伸强度和撕裂强度均显著提升。

于滢<sup>[15]</sup>将60份精制硅藻土用作填料,用高补强配方制备力车轮胎。结果表明,力车轮胎胶料的各项物理性能均较好,只有拉伸强度稍低。经过调整配方后,胶料拉伸强度提高,达到使用要求。硅藻土为生产彩色橡胶制品提供了新原料。

彭政等<sup>[12]</sup>制备了环氧化天然胶乳改性硅藻土/NR复合材料,研究了硅藻土用量对该复合材料硫化特性、物理性能和生热的影响。结果表明:随着硅藻土用量的增大,硅藻土/NR复合材料的焦烧时间与正硫化时间先延长后缩短,最大扭矩与最小转矩均增大,拉伸强度和撕裂强度先提高后降低,当硅藻土用量为4份时,胶料拉伸强度最大,为28.5 MPa,当硅藻土用量为2份时,胶料撕裂强度最大,为37.9 N·mm<sup>-1</sup>;由于硅藻土的加入,胶料内生热显著降低。

白炭黑是橡胶工业中重要的补强剂,但因为其生产过程中存在废水、废渣等污染问题,所以人们一直在寻求白炭黑的替代产品。硅藻土与白炭黑相似,其主要化学成分均为无定形二氧化硅,且都具有多孔结构及表面呈酸性;同时硅藻土属于资源丰富、价格低廉的天然矿物,因此可以考虑用硅藻土代替白炭黑用作橡胶补强剂<sup>[9]</sup>。

柳冈<sup>[11]</sup>对比了未改性硅藻土、山梨醇甘油酸酯改性硅藻土和白炭黑填充NR的性能。结果表明:改性硅藻土/NR复合材料的物理性能与白炭黑/NR复合材料相当;此外,与未改性硅藻土相比,改性硅藻土有效地提高了胶料在较低和较高温度下的储

能模量。

廖经慧等<sup>[16]</sup>进行了硅藻土作为NR/丁苯橡胶(SBR)并用胶补强填料的应用研究。结果表明,用未改性硅藻土替代白炭黑后,胶料物理性能下降,这主要是由于硅藻土粒径大且不均匀,与白炭黑相比在橡胶基体中的分散性和相容性差,使得胶料未达到所能承受的拉力极限便从大颗粒的不规则边缘断裂开。用改性硅藻土作为橡胶补强剂可以有效提高胶料的拉伸强度、定伸应力和撕裂强度。经质量分数为0.006的硅烷和质量分数为0.01的硬脂酸复合改性处理的硅藻土在胶料中具有较好的分散性,对胶料具有较好的补强效果,使胶料撕裂强度提高到42 kN·m<sup>-1</sup>。

廖经慧等<sup>[10]</sup>还研究了硬脂酸改性硅藻土替代白炭黑对NR/SBR并用胶补强性能的影响。结果表明,与未改性硅藻土胶料相比,硬脂酸改性硅藻土胶料的300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度均提高,但拉断伸长率降低。与白炭黑胶料相比,改性硅藻土胶料的综合物理性能稍差。

杜高翔等<sup>[17]</sup>采用不同的硅烷偶联剂对硅藻土进行表面改性,并将改性前后的硅藻土替代白炭黑添加到NR/SBR并用胶中,研究了改性工艺、改性机理及其对胶料补强性能的影响。结果表明,硅烷偶联剂与硅藻土颗粒表面的吸附方式为化学吸附,硅烷偶联剂KH570或Si69的质量分数为0.012时,改性后硅藻土颗粒表面呈现一定的疏水性。采用2种硅烷偶联剂对硅藻土进行改性均能提高胶料的撕裂强度、拉伸强度和300%定伸应力,但不利于提高胶料的拉断伸长率。与未改性硅藻土胶料相比,质量分数为0.012的硅烷偶联剂KH570改性硅藻土胶料的撕裂强度提高7.4%,300%定伸应力提高62%,拉伸强度提高18.1%,但拉断伸长率降低17.4%。质量分数为0.012的偶联剂Si69改性硅藻土胶料的撕裂强度提高21.8%,300%定伸应力提高68%,拉伸强度提高9.2%,拉断伸长率降低24.5%。

黄田富等<sup>[17]</sup>以偶联剂Si69为改性剂,以硅藻土为补强剂,制备改性硅藻土/NR复合材料,研究硅藻土对复合材料物理性能的影响,以期用硅藻土部分替代炭黑和白炭黑。结果表明,与未改性硅藻土/NR复合材料相比,改性硅藻土/NR复合材料

的物理性能和热稳定性较好, 玻璃化温度升高, 储能模量和损耗模量相近。

付万森等<sup>[18]</sup>将硅藻土用作NR和合成橡胶的补强填充剂, 结果表明: 硅藻土对橡胶具有良好的补强填充作用, 尤其是在无污染的浅色橡胶制品中, 其补强性能与白炭黑基本相同, 硅藻土与白炭黑并用, 对胶料补强性能更好; 硅藻土替代或部分替代白炭黑, 有利于降低胶料成本, 缩短硫化时间, 提高生产效率和经济效益。

氟橡胶属于自补强型橡胶, 本身强度高, 补强填充剂虽对其有一定补强作用, 但主要是用来改进工艺性能, 降低成本, 提高制品的硬度、弹性、耐热性能, 减小压缩永久变形等。汪必宽<sup>[19]</sup>等研究了硅藻土在氟橡胶中的应用。结果表明, 硅藻土填充氟橡胶的综合物理性能较好, 不逊于炭黑N990填充氟橡胶的物理性能, 且在彩色胶料中应用不受限制。此外, 硅藻土本身密度小, 在实际使用中具有较好的性价比。

连晓磊<sup>[20]</sup>等研究了2种硅藻土MW-25和FP-22在彩色氟橡胶中的补强效果, 并对高硬度氟橡胶的硫化特性、物理性能、耐热老化性能和压缩永久变形进行了测试。结果表明, 2种硅藻土在氟橡胶中均有很好的补强作用, 其用量为40份时, 胶料的邵尔A型硬度即可达到87~89度, 拉伸强度达15 MPa, 同时具有较好的耐热老化性能和压缩永久变形。

刘强<sup>[21]</sup>对比研究了硅藻土和气相法白炭黑对硅橡胶的补强作用。结果表明: 硅藻土混炼的加工成本远低于气相法白炭黑, 气相法白炭黑使胶料变硬, 加工处理困难; 将硅藻土用于高压绝缘电缆可降低气相法白炭黑用量, 在节约成本的同时大幅提高胶料加工性能; 将硅藻土用于旋转密封材料中可提高胶料的密封性能; 硅藻土胶料具有高耐磨性能, 可较好地贴在旋转轴上并增大密封面积, 有助于O形圈脱模。

由中国热带农业科学院农产品加工研究所申请的专利“一种硅藻土/天然橡胶复合材料的制备方法”(CN 101914229A), 提供了一种硅藻土/NR复合材料的制备方法。该方法为先将以硅烷偶联剂进行改性的硅藻土用去离子水分散, 加入天然胶乳

中, 然后加入作为表面改性剂的环氧化天然胶乳, 继续搅拌, 加凝固剂凝固, 干燥制得硅藻土/NR复合材料。该发明工艺简单, 易于规模化生产, 产品可以用于制备医用天然胶乳制品<sup>[22]</sup>。

### 3.2 其他用途

硅藻土具有较好的阻燃性能。贺春江等<sup>[23]</sup>将硅藻土用作氢氧化镁的阻燃协效剂, 考察了硅藻土对氢氧化镁/红磷协同阻燃的三元乙丙橡胶性能的影响。结果表明, 随着硅藻土用量的增大, 胶料的氧指数先增大后减小, 硅藻土最佳用量为1.5份; 硅藻土可以提高胶料的热稳定性和残质量率, 降低热释放速率。

硅藻土的主要成分是非晶质水和二氧化硅和少量杂质矿物, 其中活性二氧化硅能溶于NaOH溶液, 并生成水玻璃, 继而生产白炭黑。用硅藻土生产白炭黑可省去制取水玻璃的高温熔融过程, 反应温度低于100℃, 时间短, 能耗小, 工艺简单, 生产成本较低。与传统白炭黑生产相比, 用硅藻土作原料生产白炭黑具有成本低、工艺流程简单、产品质量稳定、投资少、成本低、无三废污染等优点<sup>[24]</sup>, 可作为今后白炭黑生产原料的发展方向。

## 4 结语

硅藻土与白炭黑主要成分相同, 表面呈酸性且含有大量的硅羟基, 采用硬脂酸或硅烷偶联剂等改性后与橡胶基体相容性提高, 且其质轻、无毒、化学稳定性优异、加工性能和阻燃性能良好, 在橡胶中可部分替代白炭黑和炭黑, 并可用作阻燃协效剂。硅藻土资源丰富、价格低廉, 是一种生产彩色橡胶制品的优质新材料, 也可以作为今后白炭黑生产原料的开发方向。

### 参考文献:

- [1] 赵其仁, 李林蓓. 硅藻土开发应用及其进展[J]. 化工矿产地质, 2005, 27(2): 96-102.
- [2] 赵以辛, 杨殿范, 李芳菲. 内蒙产高烧失低品位硅藻土的提纯及碳化性能[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2011, 41(5): 1573-1579.
- [3] 王宗霞, 曾路, 王小波. 硅藻土在扫描电镜下的微观形貌[J]. 电子显微学报, 2006, 25: 345-346.

- [4] 孙德文, 宋宝祥. 硅藻土的理化特性及其在造纸领域的应用[J]. 中国造纸, 2010, 29 (8): 65-71.
- [5] 郑雨寿, 刘淑云. 显微镜分析法评价硅藻土[J]. 煤炭分析及利用, 1987 (2): 47-52.
- [6] 郑水林, 王利剑, 舒锋, 等. 酸浸和焙烧对硅藻土性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34 (11): 1382-1386.
- [7] 曲柳, 张健. 碱浸对硅藻土性能的影响[J]. 水处理技术, 2013, 39 (6): 34-36.
- [8] 左然芳, 杜高翔. 超细硅藻土粉体的硅烷改性[J]. 中国粉体技术, 2011, 17 (2): 20-22.
- [9] 郑水林, 钱柏太, 卢寿慈. 煅烧高岭土/硅藻土复合填料表面改性研究[J]. 中国粉体技术, 2000, 6 (1): 6-9.
- [10] 廖经慧, 杜高翔. 硬脂酸改性硅藻土及其对天然橡胶/丁苯橡胶增强性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39 (4): 641-645.
- [11] 柳冈. 硅藻土有机改性及应用的研究[D]. 北京: 北京地质大学, 2011.
- [12] 彭政, 罗勇悦. 硅藻土/天然橡胶复合材料的性能研究[J]. 广州化工, 2010, 38 (11): 73-76.
- [13] 王娜, 郑水林. 不同煅烧工艺对硅藻土性能的影响研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2012, 96 (3): 16-20.
- [14] 薛兵, 蒋引珊. 炭化处理高烧失量硅藻土及对天然橡胶的性能补强[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32 (7): 1617-1621.
- [15] 于滢. 用硅藻土作填料的试验研究[J]. 矿产综合利用, 1990 (2): 22-24.
- [16] 廖经慧, 杜高翔, 郭伟娟, 等. 硅藻土作为橡胶补强填料的应用研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2011, 88 (2): 19-21.
- [17] 黄田富, 彭政. 硅藻土补强NR复合材料的性能研究[J]. 橡胶工业, 2011, 58 (5): 275-279.
- [18] 付万森, 刘占龙. 硅藻土在橡胶制品中的应用[J]. 橡塑技术与装备, 2002, 28 (2): 29-30.
- [19] 汪必宽, 张煜. 硅藻土在氟橡胶中的应用[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31 (5): 26-28.
- [20] 连晓磊, 肖凤亮, 刘新梅. 硅藻土在高硬度彩色氟橡胶中的应用[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41 (3): 15-19.
- [21] 刘强. 硅藻土在薄膜和硅橡胶中的应用[J]. 化工新型材料, 2010, 38 (12): 111-112.
- [22] 中国热带农业科学院农产品加工研究所. 一种硅藻土/天然橡胶复合材料的制备方法[P]. 中国: CN 101914229A, 2010-12-15.
- [23] 贺春江, 党佳. 硅藻土对氢氧化镁/红磷协同阻燃三元乙丙橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35 (6): 463-465.
- [24] 赵其仁, 李林蓓. 硅藻土开发应用及其进展[J]. 化工矿产地质, 2005, 27 (2): 96-102.

## Modification of Diatomite and Its Application in Rubber

Ma Xiao, Xiao Daling, Chu Min, Xu Bingcai, Zhang Xinjun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry, Beijing 100143, China)

**Abstract:** The purification and modification of diatomite, and its application in rubber are reviewed in this paper. The purification process includes water washing, acid treatment and calcinations. The diatomite having high weight loss after being treated with calcinations in the absence of air can be used as filler for rubber materials. Due to the acidic nature of diatomite, stearic acid and silane coupling agent are suitable modifiers to improve the compatibility between diatomite and rubber and improve the dispersion of diatomite in rubber. Diatomite can be used to partially replace carbon black or silica in the reinforcement system for rubber compound. Diatomite can also be used to produce silica. It is a new filler to formulate colored rubber products. In addition, diatomite shows the synergistic flame retardant effect with magnesium hydroxide in rubber materials.

**Keywords:** diatomite; purification; modification; rubber; filler