

高岭土湿法改性及其在胎面胶中的应用

吴明生¹, 燕飞², 李晓晓¹

(1. 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042; 2. 北海高岭科技有限公司, 广西 北海 536000)

摘要:采用氨基硼酸酯改性剂水乳液对高岭土进行湿法改性, 研究改性时间及不同改性剂的影响。结果表明: 湿法改性高岭土取代白炭黑后, 胶料的优点是加工性能改善, 压缩生热降低, 弹性变好, 拉断伸长率增大, 混炼排胶温度和能耗明显降低, 焦烧时间延长; 缺点是定伸应力和撕裂强度下降, 耐磨性能明显变差, 密度和拉断永久变形稍有增大。高岭土湿法改性时间为10~15 min时效果较好。

关键词:高岭土; 湿法改性; 胎面胶

中图分类号:U463.341; TQ330.38⁺3 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)12-0730-05

我国高岭土资源丰富, 已在陶瓷、造纸、涂料等领域得到广泛使用。高岭土也是橡胶或塑料制品常用的填充剂。与其他无机填料相似, 高岭土与橡胶的相容性较差, 相对于炭黑、白炭黑和无机纳米材料等补强填料粒子尺寸较大, 片层状结构使其添加到胶料中容易取向而使胶料呈现明显的各向异性现象。因此, 对高岭土进行改性研究是其在橡塑制品中扩大应用的关键。

国内外研究者对高岭土改性进行了大量的研究, 目前主要采用煅烧法、偶联剂或表面活性剂包覆、表面反应或接枝、碱处理和乳液凝聚共沉等方法进行改性^[1-19], 取得了不错的效果。但这些方法大都是对成品高岭土粉体添加改性剂, 在高搅设备中改性, 增加了生产工序和设备投资, 使制造成本上升。本工作采用湿法对高岭土进行改性, 旨在探索高岭土生产线在线改性的可能性。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), SCR5, 海南天然橡胶产业集团有限公司产品; 高岭土BHK95, 北海高岭科技有限公司产品; 炭黑N234, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 白炭黑1165MP, 罗地亚白炭黑有限公司

产品; 氨基硼酸酯偶联剂SB-181, 青岛四维化工有限公司产品; 改性剂Zr-201, 青岛润诺工贸有限公司产品。

1.2 胎面胶配方

NR 100, 炭黑N234 38, 改性高岭土/白炭黑 15, 氧化锌 3.5, Si69(质量分数0.5, 炭黑造粒) 6, 硫黄 1.1, 促进剂NS 1.25, 其他 6.8。

1.3 主要设备和仪器

T25型数显高速分散机, 德国IKA仪器公司产品; XSM-500型橡塑实验室密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; GT-M2000-A型无转子硫化仪、GT-7012-D型DIN磨耗试验机、压缩生热试验机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; HS-100T-FIMO-907型硫化机, 佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品; Zwick/Reoll 005型电子拉力机, 德国Zwick/Reoll公司产品。

1.4 试样制备

(1) 改性高岭土制备。将去离子水在恒温水浴锅中加热到80℃, 加入氨基硼酸酯偶联剂及界面调节剂, 然后打开高速分散机, 转速为12 000 r·min⁻¹, 搅拌10 min, 使偶联剂乳化成均匀的乳液; 缓慢加入高岭土, 提高转速至20 000 r·min⁻¹, 继续搅拌一段时间, 再减速搅拌10 min后停机; 取料经过滤, 将浆料放在105℃电热恒温鼓风干燥箱中干燥至质量恒定, 经粉碎即得改性高岭土。

(2) 混炼胶制备。采用两段混炼法制备混炼胶。一段混炼工艺: 起始温度为90℃, 转子转速

基金项目:绿色轮胎与橡胶协同创新中心开放课题资助项目(2014GTR0002)

作者简介:吴明生(1970—), 男, 安徽潜山县人, 青岛科技大学副教授, 博士, 主要从事橡胶配方及加工工艺研究。

为 $77\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。将NR在开炼机上塑炼5遍,制成塑炼胶。将塑炼胶加入0.5 L实验室密炼机中并炼胶40 s,加入小料并混炼90 s,再加入炭黑N234、高岭土和偶联剂Si69混炼180 s,排胶,制得一段母炼胶。二段混炼工艺:起始温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,转速为 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。将一段母炼胶在开炼机上过辊两遍,投入密炼机,混炼60 s,加入硫黄、促进剂和防焦剂,混炼120 s,排胶,在开炼机(辊温 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$)上薄通(0.5 mm)5遍并打三角包,将辊距调到2 mm,加胶包辊,至胶片上没有气泡时快速切割下片,停放待用。

(3) 硫化试样的制备。使用无转子硫化仪测试混炼胶 $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的硫化时间,使用平板硫化机硫化试样:拉伸、撕裂及老化试样硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times(t_{90}+2\text{ min})$;回弹、压缩生热及磨耗试样硫化条件为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times(t_{90}+5\text{ min})$ 。

1.5 性能测试

硫化特性按GB/T 16584—1996测试;门尼粘度按GB/T 1232.1—2000测试,测试温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;硬度按GB/T 531—2008测试;拉伸强度按GB/T 528—2009测试,撕裂强度按GB/T 529—2008测试,拉伸速率均为 $500\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;冲击弹性按GB/T 1681—2009测试;DIN磨耗按GB 9867—2008测试;压缩疲劳温升按GB/T 1687—1993测试,频率 30 Hz ,压力 1 MPa ,冲程 4.45 mm ;热空气老化性能按GB/T 3512—2001测试,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 72\text{ h}$ 。

2 结果与讨论

2.1 理化性质

高岭土BHK95主要物理特性:白度 49.4 ,粒度小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的质量分数 ≥ 0.95 ,挥发分质量分数($105\text{ }^{\circ}\text{C}$) ≤ 0.010 ,pH值 $7.0\sim 8.0$,筛余物(小于 $43\text{ }\mu\text{m}$)质量分数 ≤ 0.0004 ,密度 $2.50\sim 2.60\text{ Mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。主要化学成分质量分数: $\text{SiO}_2\ 0.46$, $\text{Al}_2\text{O}_3\ 0.35$, $\text{Na}_2\text{O}\leq 0.006$, $\text{K}_2\text{O}\leq 0.020$, $\text{CaO}\leq 0.002$, $\text{MgO}\leq 0.006$, $\text{TiO}_2\leq 0.002$ 。

2.2 湿法改性时间对高岭土改性效果的影响

选用高岭土BHK95为研究对象,采用氨基硼酸酯SB-181作为改性剂,用高速分散机湿法改性,改性时间分别为10,15,20和30 min,制得改性高

岭土,用高岭土等量替代全钢载重子午线轮胎胎面胶配方中全部白炭黑,研究湿法改性时间对高岭土改性效果的影响。其中1[#]为原配方(白炭黑15份)胶料,2[#]为未改性高岭土胶料,3[#]—6[#]为改性时间依次为10,15,20和30 min的改性高岭土胶料。

2.2.1 混炼能耗及排胶温度

采用时间控制法控制排胶,各胶料一段混炼排胶温度及混炼能耗见表1。由表1可以看出:以高岭土替代白炭黑后,胶料的排胶温度和混炼能耗均明显降低,改性高岭土胶料降低更多;改性时间对排胶温度和混炼能耗的影响不明显。

表1 改性时间对胶料混炼能耗及排胶温度的影响

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
排胶温度/ $^{\circ}\text{C}$	160.9	149.2	147.5	147.1	146.6	146.9
混炼能耗/ kJ	90.17	76.78	74.39	72.26	73.85	73.27

2.2.2 混炼胶的门尼粘度

不同混炼胶的初始和最大门尼粘度见表2。由表2可以看出:以高岭土替代白炭黑后,混炼胶的门尼粘度明显降低,改性高岭土混炼胶下降更多;改性时间对胶料的加工性能影响不明显。

表2 混炼胶门尼粘度[ML(1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
最大门尼粘度	133	78	73	73	70	72
初始门尼粘度	66	48	45	46	44	44

2.2.3 硫化特性

不同胶料的硫化特性见表3。由表3可以看出:未改性高岭土替代白炭黑后,胶料的焦烧时间和正硫化时间均延长,最低、最高转矩及转矩差减小;与白炭黑胶料相比,改性高岭土胶料的焦烧时间延长,正硫化时间变化不大,最低、最高转矩及

表3 改性时间对胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
t_{10}/min	4.73	5.83	5.37	5.43	5.38	5.40
t_{90}/min	20.37	23.03	20.97	20.82	19.65	20.33
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	2.40	1.60	1.45	1.55	1.58	1.44
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	19.68	17.99	18.10	18.10	17.76	17.73
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	17.28	16.39	16.65	16.55	16.18	16.29

注:温度为 $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

转矩差减小;改性时间对胶料的硫化特性影响不明显。

2.2.4 硫化胶物理性能

不同硫化胶的物理性能见表4。由表4可以看出:高岭土替代白炭黑后,胶料的拉伸强度变化不大,拉断伸长率明显增大,压缩疲劳温升降低,弹性提高,表现出低生热、低滚动阻力的性能特点,但定伸应力和撕裂强度下降,耐磨性能变差,密度稍有增大,拉断永久变形增大;改性高岭土胶料中,改性时间为10 min的改性高岭土填充胶料的拉伸强度和撕裂强度最大,压缩疲劳温升最低,300%定伸应力最大,DIN相对磨损体积最小。综合各种基本物理性能可以得出,高岭土的最佳改性时间为10 min。

表4 改性时间对硫化胶物理性能的影响

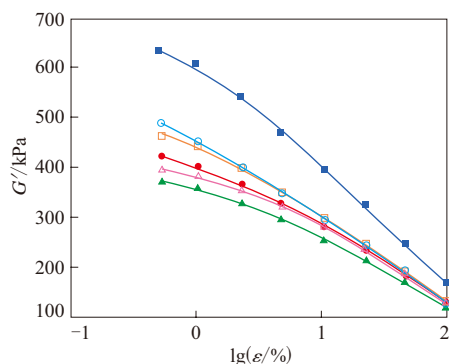
项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.136	1.147	1.149	1.151	1.148	1.150
邵尔A型硬度/度	72	67	70	70	69	69
100%定伸应力/MPa	3.39	3.08	3.48	3.40	3.39	3.43
300%定伸应力/MPa	14.56	11.72	12.61	12.00	11.96	12.15
拉伸强度/MPa	23.6	23.8	24.6	23.8	22.8	23.4
拉断伸长率/%	485	561	533	560	536	547
拉断永久变形/%	15	25	28	30	25	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	67	61	70	51	56	61
压缩疲劳温升/℃	29.15	27.05	26.45	28.85	28.5	29.5
压缩永久变形/%	6.66	7.06	6.24	8.04	7.35	8.69
回弹值/%						
常温	44	45	45	45	46	46
60℃	56	56	55	55	56	57
DIN磨损量/mm ³	88.0	128.4	122.5	133.5	128.0	125.9

2.2.5 动态粘弹性能

用RPA2000橡胶加工分析仪测试的各胶料储能模量(G')和损耗因子($\tan\delta$)随应变(ε)的变化曲线如图1—4所示。

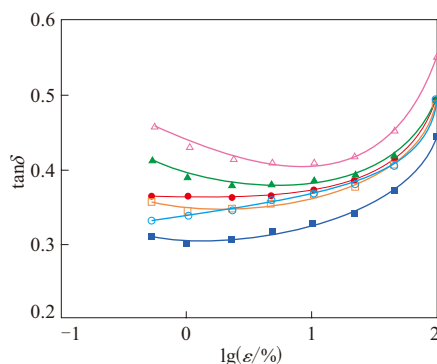
由图1可以看出:各混炼胶的 G' 均随着 ε 的增大而逐渐降低,最后基本相同;改性时间为10 min的改性高岭土填充混炼胶的 G' 最低,说明胶料的弹性相对最小,加工性能相对最好。

在小形变时,填料网络未被破坏,填料网络越发达则对应的 $\tan\delta$ 越小;当 ε 增大到一定值之后,填料网络会被破坏,随着 ε 的逐渐增大,填料网络破坏的程度增大, $\tan\delta$ 逐渐上升;在大形变下,填料分散程度越差,与橡胶的作用越弱,填料



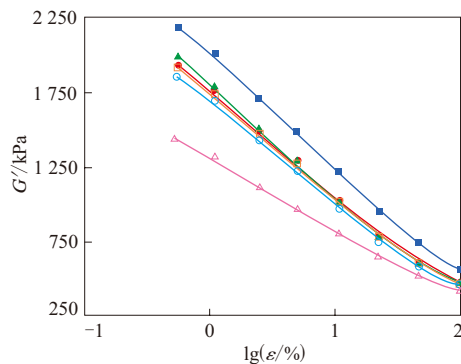
配方编号: 1[#]; 2[#]; 3[#]; 4[#]; 5[#]; 6[#]。

图1 混炼胶的 G' -lg ε 曲线



注同图1。

图2 混炼胶的 $\tan\delta$ -lg ε 曲线

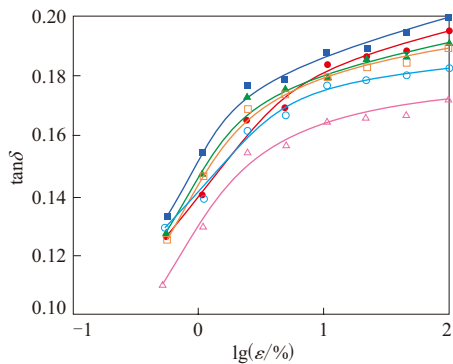


注同图1。

图3 硫化胶的 G' -lg ε 曲线

的内摩擦越大,则 $\tan\delta$ 越大。因此由图2可见,高岭土胶料的内耗明显比白炭黑胶料大,改性时间对改性高岭土填充胶料的内耗影响无明显规律。

从图3可以看出,硫化胶的 G' 随着 ε 的增大而逐渐降低,最后趋于平稳。在小应变时,复合材料内部主要发生填料网络的变形和回复, ε 增大到一定值之后,材料内部网络结构的形成速度



注同图1。

图4 硫化胶的tanδ-1gε曲线

远小于破坏速度,从而使 G' 大幅下降,直到网络结构破坏完全,最后趋于平稳。同时可以看出,在同一 ε 下,随着改性时间的延长,硫化胶的 G' 逐渐减小,表明随着改性时间的延长填料网络之间的相互作用逐渐减小,填料在橡胶中的分散性改善。但改性时间分别为10,15和20 min时硫化胶的 G' 变化不大,说明高岭土在此时间段内的改性效果变化不大。

从图4可以看出,改性高岭土取代白炭黑后,胶料的tanδ降低,且随着改性时间的延长,有逐渐降低的趋势。分析原因认为,改性剂改善了高岭

土与橡胶基体之间的相容性,改善了高岭土在橡胶中的分散性,降低了填料之间以及填料与橡胶之间的内耗。

2.3 不同厂家的氨基硼酸酯改性剂对湿法改性效果的影响

选用高岭土BHK95为研究对象,采用两种改性剂,在改性时间为10 min的条件下研究改性剂品种对高岭土湿法改性效果的影响。其中7[#]使用白炭黑,8[#]为未改性高岭土,9[#]—11[#]使用氨基硼酸酯改性剂SB-181,12[#]—14[#]使用氨基硼酸酯改性剂Zr-201。

2.3.1 混炼排胶温度及能耗

不同品种改性剂胶料的混炼能耗和排胶温度见表5。由表5可以看出,两种改性剂改性高岭土取代白炭黑后,胶料的混炼能耗及排胶温度均降低,不同改性剂对胶料的排胶温度和混炼能耗影响差别不大。

2.3.2 硫化胶物理性能

不同品种改性剂胶料的物理性能见表6。由表6可以看出,与SB-181改性剂胶料相比,Zr-201改性剂胶料的拉伸强度、拉断伸长率和60℃回弹值增大,DIN磨耗量减小,只是撕裂强度稍降低,其

表5 改性剂品种对胶料混炼能耗及排胶温度的影响

项 目	配方编号							
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
排胶温度/℃	159.9	150.1	146.6	147.1	146.1	146.8	146.8	146.2
混炼能耗/kJ	86.95	77.61	75.72	76.58	76.08	77.21	75.06	75.20

表6 改性剂品种对硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号							
	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.129	1.139	1.138	1.139	1.137	1.139	1.138	1.136
邵尔A型硬度/度	70	69	69	70	71	69	70	70
100%定伸应力/MPa	3.23	3.43	3.33	3.26	3.68	3.22	3.41	3.55
300%定伸应力/MPa	15.41	12.91	12.10	12.06	13.68	11.88	12.38	12.86
拉伸强度/MPa	28.2	27.0	26.0	25.4	27.6	28.5	28.5	27.21
拉断伸长率/%	529	567	597	551	556	632	610	598
拉断永久变形/%	24	25	25	26	26	25	20	25
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	80	66	66	65	62	61	60	59
压缩疲劳温升/℃	22.7	21.1	21.7	20.5	21.7	20.2	22.7	21.8
压缩永久变形/%	3.27	3.37	3.14	2.93	3.40	3.30	3.39	3.15
回弹值/%								
常温	45	48	48	49	48	49	48	48
60℃	53	55	56	55	56	57	57	57
DIN磨耗量/mm ³	76.5	131.0	120.6	119.6	112.9	113.8	109.2	118.3

他性能差别不大,说明Zr-201改性剂对高岭土的改性效果较好。

3 结论

(1)湿法改性高岭土取代白炭黑后,胶料最突出的优点在于加工性能改善和压缩生热降低,弹性变好,拉断伸长率增大。胶料混炼时排胶温度和混炼能耗明显降低,焦烧时间延长。胶料不足之处也很明显,定伸应力和撕裂强度下降,耐磨性能明显变差,密度和拉断永久变形稍有增大。高岭土湿法改性时间为10~15 min时效果较好。

(2)改性剂Zr-201改性高岭土的效果优于改性剂SB-181,胎面胶拉伸强度高,耐磨性好。

(3)改性高岭土的销售价格较高分散白炭黑每吨低2 000~2 500元,改性高岭土取代白炭黑在成本上有一定的优势。

参考文献:

- [1] 王绪海,卢旭晨.高岭土表面改性研究进展[J].化工矿物与加工,2004(3):1-3.
- [2] 丁生祥,冯有利.高岭土表面改性方法与应用[J].江苏建材,2008(12):30-31.
- [3] Davidovits.Early High Strength Mineral Polymer[P].USA:USP 4 509 985,1985-04-09.
- [4] Davidovits. Synthetic Mineral Polymer Compound of the Silicoalumiantes Family and Preparation Proeess[P]. USA:USP 4 472 199,1984-09-18.
- [5] 李宝智,刘晓生.煤系煅烧高岭土的表面改性和应用效果及应注意的问题[J].中国非金属矿工业导刊,2003(3):15-18.
- [6] 杨清芝.现代橡胶工艺学[M].北京:中国石化出版社,1997:222-223.
- [7] 章祥林,陈建,章翊东,等.淮北煤系高岭土的改性与应用研究[J].矿产保护与利用,2008(3):18-24.
- [8] Davidovits. Synthetic Mineral Polymer Compound of the Silicoalumiantes Family and Preparation Process[P].USA:USP 4 472 199,1984-09-18.
- [9] 陈占勋.废旧高分子材料资源及综合利用[M].北京:化学工业出版社,1997:74-75.
- [10] 黄玉东.聚合物表面与界面技术[M].北京:化学工业出版社,2003:62.
- [11] 肖卫东,何本桥,何培新,等.聚合物材料用化学助剂[M].北京:化学工业出版社,2003:197-202.
- [12] 赵园,周莉,李玉玲,等.硼酸酯偶联剂的发展现状及应用前景[J].化学与黏合,2011,33(6):64-66.
- [13] 黄继泰.粘土矿物的结构表征与应用研究[J].结构化学,1996,15(6):438-443.
- [14] 戴劲草,黄继泰,萧子敬.粘土的结构、活化改性、交联和应用[J].矿产综合利用,1995(4):42-46.
- [15] 刘从华,马燕青,张忠东,等.酸碱改性高岭土性能的研究Ⅱ.比表面积和孔结构[J].石油炼制与化工,1999,30(5):30-33.
- [16] 马建强,谢跃生,樊秀梅.酸改性高岭土催化合成乳酸正丁酯的研究[J].广西师范学院学报(自然科学版),2002,19(4):30-33.
- [17] 刘立新.磷酸化处理高岭土作为催化裂化脱硫添加剂基质的研究[J].非金属矿,2002,25(4):19-21.
- [18] 刘从华,邓友全,庞新梅,等.含碱改性高岭土裂化催化剂的表征和反应性能[J].工业催化,2003,11(7):41-44.
- [19] 曹秀华.高岭石的改性与应用研究[D].广州:华南理工大学,2003.

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

Wet Surface Modification of Kaolin and Its Application in Tread Compound

WU Mingsheng¹, YAN Fei², LI Xiaoxiao¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Beihai Kaolin Science and Technology Co., Ltd, Beihai 536000, China)

Abstract: Kaolin was modified by using water emulsion of amino boric acid ester, and the influence of modification time and modifier type was investigated. The results showed that, by using modified kaolin instead of silica in tire tread compound, the processing property of the compound was improved, the compression heat build-up was reduced, the resilience and elongation at break increased, the discharging temperature and energy consumption of mixing were obviously decreased, and the scorch time was extended. However, the modulus and tear strength of the vulcanizates decreased, the wear resistance decreased, and the density and permanent tensile set increased slightly. It was found that the optimized modification time was 10~15 minutes.

Key words: kaolin; wet modification; tread compound