

原材料·配方

煤系高岭土的干法改性及其填充丁苯橡胶的性能

张庆斌¹,王宇轩²,林 炼²,吴明生^{1*}

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 内蒙古超牌建材科技有限公司, 内蒙古 呼和浩特 011600)

摘要:采用高速剪切粉碎搅拌方法对煤系高岭土进行干法改性,对其改性条件和填充丁苯橡胶性能进行研究。结果表明:高岭土的最佳改性条件为改性剂(偶联剂KH-550)质量分数为0.04,改性时间为1 min;与未改性高岭土相比,改性高岭土与橡胶的相容性改善,与橡胶基体结合良好,改性高岭土胶料的物理性能包括耐磨性能明显提高。

关键词:煤系高岭土;偶联剂KH-550;干法改性;丁苯橡胶;Zeta电位;物理性能;耐磨性能

中图分类号:TQ330.38⁺³;TQ333.1

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)01-0038-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.01.0038



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着橡胶工业的迅速发展,传统的补强填料炭黑和白炭黑已经不能满足需求,寻找廉价的补强填料成为行业重要的研究课题^[1-2]。其中高岭土以丰富的储量和低廉的价格以及突出的补强效果成为应用前景广阔的橡胶补强填料^[3-4]。煤系高岭土是指在煤系地层中,以高岭石为主要矿物成分的高岭石黏土岩,成分相对单一,通常以高纯度的高岭石晶体存在于自然界中,其高岭石的质量分数可达0.97以上^[5-7]。

要使高岭土在橡胶基体中呈现良好的补强效果,对其进行表面改性处理十分关键^[8-9]。本工作通过高速剪切粉碎和搅拌的方法,对高岭土进行表面改性处理,以期达到表面有机化并能与橡胶基体良好结合,同时对高岭土的改性效果进行评价,考察高岭土对丁苯橡胶(SBR)物理性能及界面结合方面的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

煤系高岭土,内蒙古超牌建材科技有限公司

产品;偶联剂KH-550,南京曙光化工集团有限公司产品;SBR,中国石化齐鲁石化股份有限公司产品。

1.2 配方

SBR 100,高岭土 50,氧化锌 5,硬脂酸 1,聚乙二醇 1.5,硫黄 2,促进剂MBTS 1.2,促进剂MBT 0.7,促进剂D 0.5。

1.3 主要设备和仪器

QJ-10型500 g多功能粉碎机,上海兆申科技有限公司产品;X(S)M-500型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;X(S)K-160型两辊开炼机,上海双翼橡塑机械股份有限公司产品;HS100T-FTMO-100型硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Zetasier Nano ZS90型激光粒度电位分析仪,英国马尔文公司产品;MD-3000A型无转子硫化仪、AI-7000-M型电子拉力机和GT-7012-D型DIN磨耗试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;VERTEX70型傅里叶转换红外光谱仪,德国布鲁克公司产品;JSM-6700F型扫描(IR)电子显微镜(SEM),日本JEOL

作者简介:张庆斌(1995—),男,吉林延边人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高岭土改性与应用研究。

*通信联系人(342146365@qq.com)

引用本文:张庆斌,王宇轩,林炼,等.煤系高岭土的干法改性及其填充丁苯橡胶的性能[J].橡胶工业,2021,68(1):38-43.

Citation:ZHANG Qingbin,WANG Yuxuan,LIN Lian,et al.Dry Modification of Coal Series Kaolin and Property of Modified Kaolin Filled SBR[J].China Rubber Industry,2021,68(1):38-43.

电子仪器公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 高岭土的干法改性

将一定量高岭土放入多功能粉碎机内,并按比例滴加一定量的改性剂(偶联剂KH-550),利用超高速的剪切粉碎和搅拌作用完成高岭土改性,达到预定时间后停机,倒出改性高岭土备用。

1.4.2 胶料混炼和硫化

胶料混炼分两段进行。一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为60℃,转子转速为60 r·min⁻¹,加料顺序为:SBR→氧化锌、硬脂酸和促进剂→高岭土和聚乙二醇→硫黄→排胶→停放。二段混炼在开炼机上进行,工艺为:一段混炼胶→薄通→打三角包5次→下片→停放。

除磨耗试样硫化条件为160℃/10 MPa×(t₉₀+5 min)外,其余试样硫化条件为160℃/10 MPa×(t₉₀+2 min)。

1.5 分析测试

1.5.1 高岭土的沉降体积

称取0.3 g高岭土加入柱塞量筒内,并加入10 mL液体石蜡,震荡数次并搅拌均匀,静置24 h,读取固体物的体积,即为沉降体积^[10]。

1.5.2 高岭土的Zeta电位

将高岭土制备成水溶液,通过粒度电位分析仪测定电位。操作参数设置:高岭土折射率(RI)为1.470;分散介质为水,RI为1.330;测试温度为25℃;平衡时间为2 min。每组试样平行测试3次后取中值。

1.5.3 高岭土的红外(IR)谱

采用透射法测试,波长范围为400~4 000 cm⁻¹,粉末试样高岭土采用溴化钾压片法,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为32。

1.5.4 胶料的物理性能

胶料的物理性能按照相应国家标准进行测试。

1.5.5 胶料的拉伸断面SEM照片

用SEM观察胶料的拉伸断面形态,测试前对拉伸断面进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 高岭土改性分析

2.1.1 沉降体积

基于粉体疏水聚团沉降体积大于相同粉体

非聚团沉降体积的原理,可表征改性高岭土的性能^[11]。由于未改性高岭土表面具有亲水性,在有机相中倾向于团聚,大粒子沉降较快,小粒子被沉降较快的大粒子所夹带,所以高岭土在石蜡油中不断沉积;改性高岭土表面呈现亲有机性,在有机相中倾向于分散均匀,不易沉积。

改性剂(偶联剂KH-550)的质量分数和改性时间对高岭土沉降体积的影响分别见图1和2。

从图1和2可以看出:随着改性剂质量分数的增大和改性时间的延长,高岭土的沉积体积增大,说明改性高岭土在液体石蜡中的分散性和稳定性提高;改性剂质量分数过大会在粒子间搭桥而导致絮凝,使高岭土的稳定性变差,而且还会增加改性成本。改性剂质量分数为0.04和改性时间为1 min时,改性高岭土的沉降体积较大。

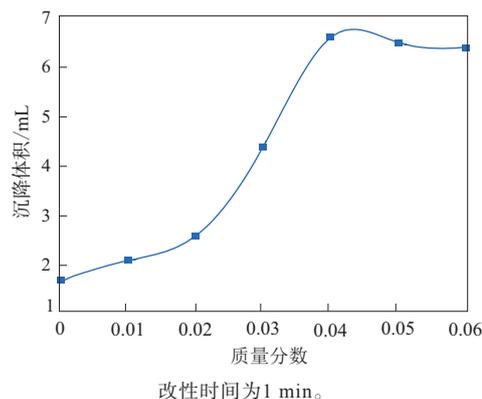


图1 改性剂质量分数对高岭土沉降体积的影响
Fig. 1 Effect of mass fraction of modifier on settling volume of Kaolin

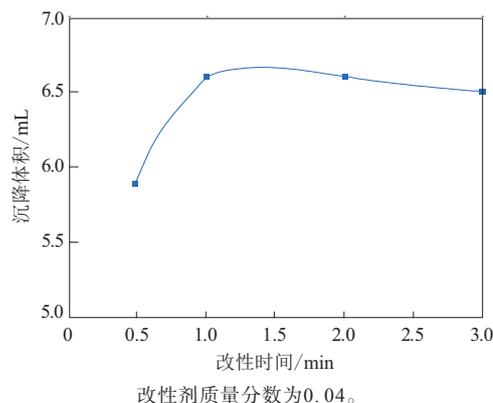


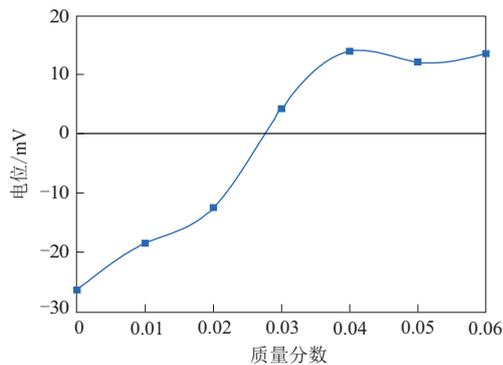
图2 改性时间对高岭土沉降体积的影响
Fig. 2 Effect of modification time on settling volume of Kaolin

2.1.2 Zeta电位

改性剂(偶联剂KH-550)的质量分数和改性时间对高岭土Zeta电位的影响分别见图3和4。

从图3可以看出:随着改性剂质量分数的增大,高岭土的Zeta电位由负值逐渐变为正值;当改性剂质量分数达到0.04时,高岭土的Zeta电位趋于平缓。根据矿物-溶液界面的Stern双电层模型,高岭土表面存在一些氢氧根离子,表面吸附一些正电荷,由于水化作用形成双电层,使其表面恒带负电。Zeta电位主要取决于物质表面所带电荷,因此在水溶液中,未改性高岭土的Zeta电位为负值;改性高岭土表面偶联的改性剂使其表面形成氨基电离层,表面带正电荷,Zeta电位逐渐变为正值。

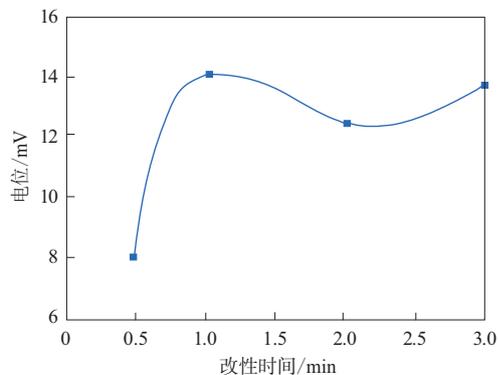
从图4可以看出,改性时间对Zeta电位的影响较小,当改性时间1 min时,Zeta电位基本达到极



注同图1。

图3 改性剂的质量分数对高岭土Zeta电位的影响

Fig. 3 Effect of mass fraction of modifier on Zeta potential of Kaolin



注同图2。

图4 改性时间对高岭土Zeta电位的影响

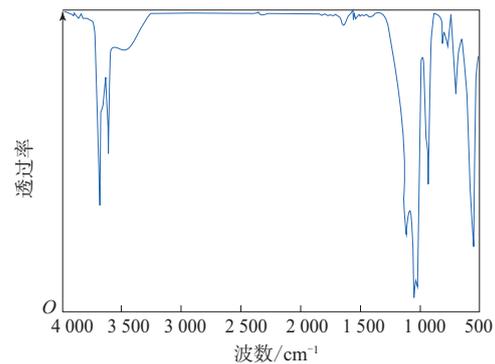
Fig. 4 Effect of modification time on Zeta potential of Kaolin

大值,改性时间的延长对Zeta电位未有明显的影响,因此对于Zeta电位,高岭土最佳改性时间为1 min。

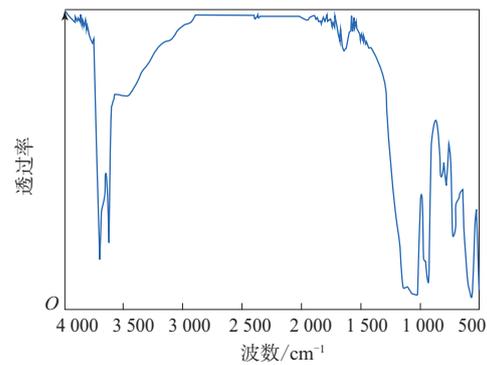
2.1.3 IR分析

未改性和改性高岭土及改性剂(偶联剂KH-550)的IR谱见图5。

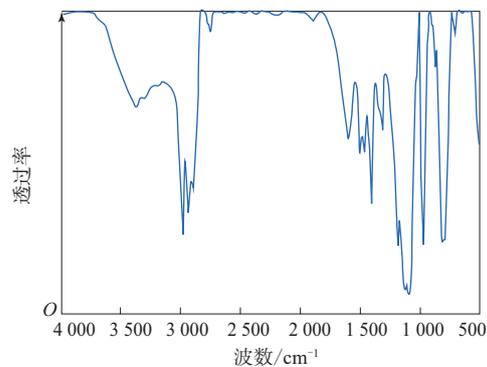
由图5可知:改性高岭土在波数 $2\ 934\ \text{cm}^{-1}$ 处出



(a) 未改性高岭土



(b) 改性高岭土



(c) 偶联剂KH-550

图5 未改性和改性高岭土及改性剂的IR谱

Fig. 5 IR spectra of unmodified and modified Kaolin and modifier

现 —CH_2 伸缩振动吸收峰,对应偶联剂KH-550的相应特征峰;而偶联剂KH-550在波数 $2\,976\text{ cm}^{-1}$ 处出现 —CH_3 伸缩振动峰,而此峰未在改性高岭土红外光谱中出现,说明改性过程中偶联剂KH-550与高岭土发生了偶联反应, —CH_3 随着反应过程中生成的副产物挥发而消失;偶联剂KH-550在波数 $3\,370$ 和 $1\,616\text{ cm}^{-1}$ 处出现 N—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,而改性高岭土在波数 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰变宽,可能是偶联剂KH-550中 N—H 的伸缩振动吸收峰和高岭土表面的 Si—OH 的伸缩振动吸收峰发生重叠所致;改性高岭土在波数 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 附近的 Si—O 和 Si—O—Si 振动吸收峰区变宽,这是由于偶联剂KH-550与高岭土表面形成的 R—Si—O—Si 与高岭土表面的 Si—O—Si 振动吸收峰区重合所致。以上变化均说明偶联剂KH-550与高岭土发生了化学键合作用。

2.2 高岭土改性对胶料物理性能的影响

2.2.1 改性剂质量分数

改性剂(偶联剂KH-550)质量分数对高岭土胶料物理性能的影响见表1。

表1 改性剂质量分数对高岭土胶料物理性能的影响
Tab. 1 Effect of mass fraction of modifier on physical properties of Kaolin compound

项 目	质量分数						
	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
邵尔A型硬度/度	56	57	58	58	58	57	57
100%定伸应力/MPa	1.4	1.9	2.1	2.1	2.1	2.2	1.8
300%定伸应力/MPa	2.9	4.4	5.9	6.3	6.6	6.8	5.4
拉伸强度/MPa	7.3	8.7	10.6	11.2	13.8	11.7	8.4
拉断伸长率/%	542	497	470	554	543	486	451
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	28	24	33	34	34	38	40
DIN磨耗量/ mm^3	213	202	182	176	174	159	149

注:同图1。

由表1可知:与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度、撕裂强度和耐磨性能总体提高;随着改性剂质量分数的增大,改性高岭土胶料的硬度、100%和300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率总体呈先提高后降低趋势,撕裂强度和耐磨性能总体提高;当改性高岭土质量分数为0.04时,胶料的100%和300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率均较高,综合物理性能较好。

2.2.2 改性时间

改性时间对高岭土胶料物理性能的影响见表2。

表2 改性时间对高岭土胶料物理性能的影响
Tab. 2 Effect of modification time on physical properties of Kaolin compound

项 目	改性时间/min				
	0	0.5	1	2	3
邵尔A型硬度/度	59	59	58	59	59
100%定伸应力/MPa	2.1	2.2	2.1	2.1	2.3
300%定伸应力/MPa	6.4	7.0	6.6	6.7	6.4
拉伸强度/MPa	11.4	12.1	13.8	12.7	11.9
拉断伸长率/%	491	521	543	549	504
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	25	30	34	34	31
DIN磨耗量/ mm^3	178	174	174	171	169

注:同图2。

由表2可知:随着改性时间的延长,改性高岭土胶料的拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度呈先提高后降低趋势,耐磨性能逐渐提高;当改性时间为1 min时,改性高岭土胶料的综合物理性能较好。

2.3 胶料的SEM分析

未改性和改性高岭土胶料的拉伸断面的SEM照片如图6和7所示。

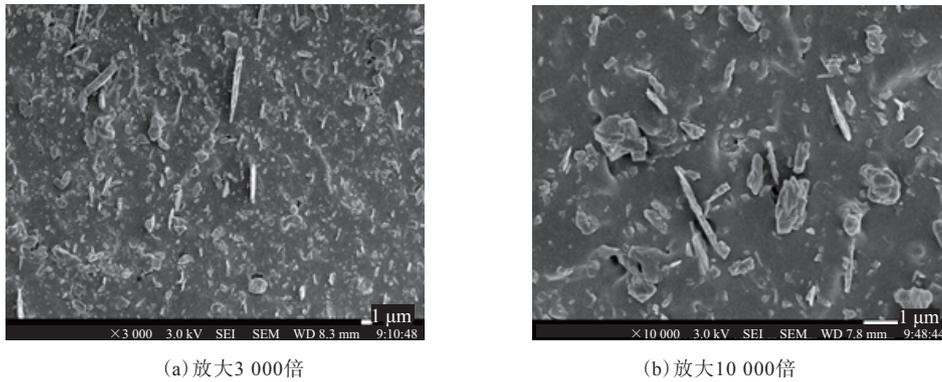
从图6和7可见:未改性和改性高岭土胶料的拉伸断面均较粗糙,有韧性断裂的痕迹;未改性高岭土的粒子与橡胶基体界面清晰,有较明显的空隙;改性高岭土在橡胶基体中分布较均匀,与橡胶基体结合较好。分析认为:未改性高岭土中粒径较大的高岭土粒子与橡胶基体结合不够紧密,形成的界面粘合不好,胶料的物理性能不佳;改性高岭土与橡胶的相容性改善,与橡胶基体结合良好,有利于传递应力。

3 结论

(1)在高速剪切粉碎机中,高岭土的最佳改性条件为:改性剂(偶联剂KH-550)质量分数为0.04,改性时间为1 min。

(2)在最佳改性条件下,与未改性高岭土胶料相比,改性高岭土胶料的物理性能明显提高,拉伸强度提高89%,撕裂强度提高21%,DIN磨耗量减小18%。

(3)与未改性高岭土相比,改性高岭土与橡胶的相容性改善,与橡胶基体结合良好,有利于传递

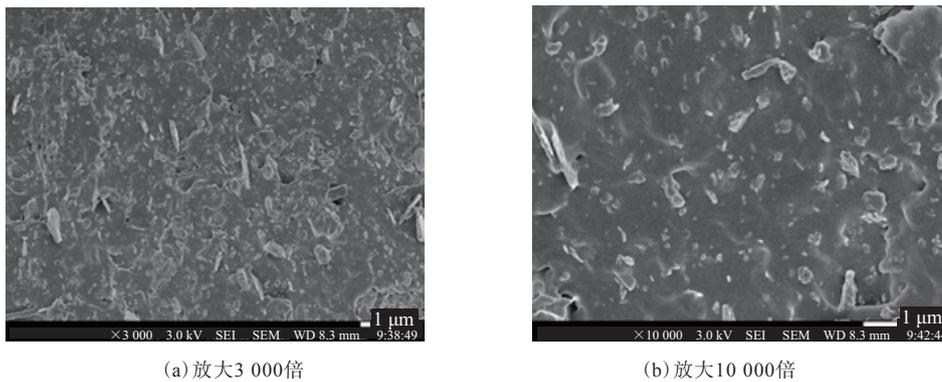


(a) 放大3 000倍

(b) 放大10 000倍

图6 未改性高岭土胶料的拉伸断面的SEM照片

Fig. 6 SEM photos of tensile section of unmodified Kaolin compound



(a) 放大3 000倍

(b) 放大10 000倍

图7 改性高岭土胶料的拉伸断面的SEM照片

Fig. 7 SEM photos of tensile section of modified Kaolin compound

应力,使胶料呈现优异的物理性能。

参考文献:

- [1] 许红亮,刘钦甫,张锐,等.煤系高岭土表面改性及在橡胶中的应用[J].中国非金属矿工业导刊,2002(5):18-20.
- [2] 陈林东.高岭土在橡胶中的应用性能研究[J].橡胶科技,2019,17(5):287-291.
- [3] 方纪,管俊芳,叶瀚,等.改性高岭土/顺丁橡胶复合材料制备工艺研究[J].橡胶工业,2018,65(6):659-664.
- [4] 杨云翠,兰勇晋,亢小丽,等.煤系高岭土表面改性及在高分子材料中的应用[J].山西化工,2012,32(6):29-33.
- [5] 管俊芳,李学伟,胡雪峰,等.高岭土/丁苯橡胶复合材料的界面特征研究[J].非金属矿,2014,37(3):8-11.
- [6] 赵鸣,李书同,何素芹,等.改性煤系高岭土矿粉填充橡胶的结构与性能[J].矿物学报,2006(1):113-117.
- [7] 程宏飞.高岭石插层、剥片及其在橡胶复合材料中应用研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2011.
- [8] 陆银平,张玉德,刘钦甫,等.纳米粘土的制备及应用研究进展[J].化工新型材料,2009,37(10):8-10,16.
- [9] 殷海荣,武丽华,陈福,等.纳米高岭土的研究与应用[J].材料导报,2006(S1):196-199.
- [10] 陆银平,刘钦甫,牛胜元,等.硅烷偶联剂改性纳米高岭土的研究[J].非金属矿,2008(5):9-11.
- [11] 丁浩,卢寿慈,张克仁,等.矿物表面改性研究的现状与前景展望(Ⅲ)——改性效果的预先评价[J].矿产保护与利用,1997(1):23-28,56.

收稿日期:2020-08-17

Dry Modification of Coal Series Kaolin and Property of Modified Kaolin Filled SBR

ZHANG Qingbin¹, WANG Yuxuan², LIN Lian², WU Mingsheng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Inner Mongolia Chaopai Building Materials Technology Co., Ltd, Huhehaote 011600, China)

Abstract: The coal-based kaolin was dry modified by high-speed shearing, grinding and mixing,

and the modification condition of Kaolin and properties of styrene butadiene rubber (SBR) filled with Kaolin were studied. The results showed that the best modification condition of Kaolin was that the mass fraction of modifier (coupling agent KH-550) was 0.04 and the modification time was 1 min. Compared with unmodified Kaolin, the compatibility of modified Kaolin with rubber was improved, and the interfacial bonding with rubber matrix was good. The physical properties of the compound filled with modified Kaolin, including wear resistance, were significantly improved.

Key words: coal series Kaolin; coupling agent KH550; dry modification; SBR; Zeta potential; physical property; wear resistance

四川石化钼系稀土顺丁橡胶投产 日前,中国石化四川石油化工有限公司(简称四川石化)钼系稀土顺丁橡胶装置一次试车成功,生产出NdBR40新品,并达到设计要求。

据了解,四川石化钼系稀土顺丁橡胶装置年规模为5万t,是在年产15万t镍系顺丁橡胶装置基础上通过局部改造而来的,可与原镍系顺丁橡胶生产正常切换。该项目主要以新癸酸钼、烷基铝和间戊二烯络合物为催化剂合成高端橡胶产品,是国内首次引用的俄罗斯钼系稀土顺丁橡胶技术。该项目自2015年可研报告编制到2018年5月破土动工,历时5年多。

目前该装置运行参数正在进一步优化中,以达到生产的最佳效果。在严峻的经济形势和诸多减利因素影响下,该项目成功投产既提升了产品的竞争力,也加快了企业提质增效行动的步伐。

(摘自《中国化工报》,2020-11-25)

齐翔腾达丁腈胶乳一期项目投产 日前,齐翔腾达化工股份有限公司(简称齐翔腾达)发布公告称,其投资建设的年产20万t丁腈胶乳项目一期生产线于2020年11月11日建设完成,11月17日投料试车。该装置流程已全线贯通并产出合格产品,实现一次开车成功。

据悉,该项目预计总投资6.8亿元,分两期建设,建设周期约10个月。其中,一期项目年产能为10万t,从8月底发布投资议案到11月中旬建成投产,用时不到3个月。

齐翔腾达表示,一期项目的建成投产,对于公司丁腈胶乳产能扩增、提高装置产能利用率、实现产业链延伸起到重要作用。目前丁腈胶乳项目二期已进入设备安装阶段,正在全力推进建设进度。

两期项目全部建成投产后将有效支撑丁腈胶乳产能的释放和客户需求,对公司未来业绩增长和后续发展将产生积极影响。

(摘自《中国化工报》,2020-12-01)

一种超低压永久变形率的泡棉用双组分液体硅橡胶 由新安天玉有机硅有限公司申请的专利(公布号 CN 110862693A,公布日期 2020-03-06)“一种超低压永久变形率的泡棉用双组分液体硅橡胶”,涉及的双组分液体硅橡胶组分及用量为:端乙烯基硅油 50~200,甲基封端含氢硅油 5~20,侧链含乙烯基的甲基封端硅油 10~60,气相法白炭黑 10~40,六甲基二硅氮烷 1~16,二乙烯基四甲基二硅氮烷 0.05~0.4,二乙烯基四甲基二硅氧烷 0.1~2,正丁醇 1~20,蒸馏水 0.5~4,铂金催化剂 $3 \times 10^{-6} \sim 25 \times 10^{-6}$ (质量分数)。该双组分液体硅橡胶可以用来制备超低压永久变形率和低粘度的泡棉。

(本刊编辑部 赵敏)

一种耐高低温防老化氯丁橡胶 由安徽立信橡胶科技有限公司申请的专利(公布号 CN 110862591A,公布日期 2020-03-06)“一种耐高低温防老化氯丁橡胶”,涉及的胶料配方为:氯丁橡胶 45~53,丁基橡胶 5~8,聚醚型聚氨酯橡胶 4~6,轻质氧化镁 4~5.4,白炭黑 5~6,炭黑 26~31,氧化锌 0.8~1.4,增塑剂 6~8.5,防老剂ODPA 3~4.6,防焦剂CTP 1~2.3,促进剂TMTD 0.5~0.8,促进剂ETU 0.6~1.1。该胶料的玻璃化温度较低,耐低温性能和耐老化性能好。

(本刊编辑部 赵敏)