

应用理论

改性高岭土/炭黑补强胶料的性能研究

杨梦洁^{1,2}, 余本伟², 陈仁舜¹, 李镇昌², 史博^{1*}

(1. 广东石油化工学院 材料科学与工程学院, 广东 茂名 525000; 2. 茂名环星新材料股份有限公司, 广东 茂名 525000)

摘要:采用改性高岭土/炭黑补强胶料,从偶联剂种类、用量和改性方法3个方面探讨高岭土的改性效果及改性高岭土对胶料性能的影响。结果表明:硅烷偶联剂KH550改性高岭土适用于胶料补强,高岭土表面的羟基与偶联剂反应形成烷基化合物,使改性高岭土能够对胶料起到良好的补强作用;与干法改性相比,球磨湿法改性可明显细化高岭土粉体;改性高岭土的引入降低了炭黑对胶料生热的影响,提高了胶料的拉伸强度和拉伸伸长率,降低了滚动阻力。

关键词:高岭土;偶联剂;改性;炭黑;补强;滚动阻力

中图分类号:TQ330.38⁺³

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2023)06-0410-06

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2023.06.0410



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来,随着人们环境保护意识的不断提升,相关政策相继出台,对橡塑产品绿色环保、轻量化、高性能化提出了更高要求。作为橡胶最大应用领域的汽车轮胎行业也将绿色轮胎研发作为行业可持续发展的长远策略。绿色轮胎产业的升级势必需要符合“双碳”背景及新能源电动汽车行业发展理念,大力发展低滚动阻力、高抓地性能、低碳排放轮胎成为轮胎行业的共识^[1]。炭黑是传统的橡胶补强剂,被广泛用于轮胎行业,但炭黑补强胶料的生热高,且炭黑生产过程中会带来排放问题,因此业界不断寻求橡胶绿色补强剂,从而进一步推进绿色轮胎行业的发展。我国高岭土储量大、价格低,除了可以作为橡胶填充剂以降低胶料的成本外,作为补强剂在降低轮胎滚动阻力方面也崭露头角^[2-5]。

高岭土是一种由 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体层结构与 SiO_4 四面体层结构交替组成的层状硅酸盐矿物^[6-7]。与炭黑相比,硅系补强材料与橡胶基质的

界面结合作用较弱,在外力作用下橡胶分子链容易滑落脱落,导致胶料的定伸应力和拉伸强度较低,因此大多数高岭土用作橡胶补强剂需要进行表面改性。

本工作研究炭黑/高岭土复合补强填充剂对胶料的低滚动阻力效应及其他基础性能的协同作用,并通过偶联剂提高炭黑/高岭土与橡胶的相容性,以期在平衡胶料的各项性能的前提下,充分发挥高岭土低成本及降低胶料的滚动阻力的优势,助力绿色轮胎行业发展。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),1[#]烟胶片,中昊黑元化工研究院有限公司产品;顺丁橡胶(BR),中国石化北京燕山分公司产品;炭黑N234,茂名环星新材料股份有限公司产品;高岭土BK02,北海高岭科技有限公司产品;沉淀法白炭黑,罗地亚白炭黑(青岛)

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(2022A1515010382);广东省普通高校特色创新类项目(2019KTSCX106)

作者简介:杨梦洁(2000—),女,广东揭阳人,广东石油化工学院本科生,主要进行微纳复合材料的学习和研究。

***通信联系人**(shibosut@163.com)

引用本文:杨梦洁,余本伟,陈仁舜,等.改性高岭土/炭黑补强胶料的性能研究[J].橡胶工业,2023,70(6):410-415.

Citation: YANG Mengjie, YU Benyi, CHEN Renshun, et al. Properties of modified kaolin/carbon black reinforced compound[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(6): 410-415.

有限公司产品;硅烷偶联剂KH550和KH570,山东省曲阜易顺化工有限公司产品;硼酸酯偶联剂SBWI,SBWIII和SB181,青岛四维化工有限公司产品。

1.2 试样制备

1.2.1 改性高岭土的制备

高岭土的改性主要通过添加偶联剂并在不同机械力作用下进行粉碎和与偶联剂化学键合。具体实施方法包括干法改性与球磨湿法改性。

干法改性具体步骤如下。(1) 预处理:称量的高岭土置于搭建好的搅拌-加热装置中,以油浴加热,控制温度为60~80℃,搅拌器转速为1 774 r·min⁻¹,搅拌5 min后逐滴加入偶联剂,继续搅拌20 min,完成预处理。(2) 高速粉碎:将预处理高岭土置于高速混合机中,恒定混合机转速为34 000 r·min⁻¹,粉碎2 min后取出改性高岭土。

球磨湿法改性具体步骤如下。(1) 预处理:称量高岭土、偶联剂、95%无水乙醇(用量为高岭土的4倍),将所有物料混合均匀后置于球磨罐(内含氧化铝磨球,且物料没过磨球)中,球磨机振动频率为37 Hz,球磨5 h后完成预处理,进行抽滤洗涤,80℃恒温干燥8 h至恒质量后取出。(2) 高速粉碎:将预处理高岭土置于高速混合机中,恒定混合机转速为34 000 r·min⁻¹,粉碎2 min后取出改性高岭土。

1.2.2 胶料的制备

本研究通过改变偶联剂种类和用量制定一系列改性方案,旨在探讨偶联剂改性高岭土的效果,以及改性高岭土部分替代炭黑时胶料的性能变化。胶料配方如表1所示。

胶料制备过程为:将NR和BR置于开炼机上塑炼,待包辊后加入炭黑,混炼均匀后下片;一段混炼胶在开炼机上返炼,先加入氧化锌和硬脂酸活性剂,再加入改性高岭土以及剩余助剂如防护蜡、增塑剂、硫黄(最后加入)等;割刀以45°角度放置,以刀尖沿辊筒割胶;以较小辊距对胶料进行薄通赶气泡,随后打4次三角包及进行4次翻卷压实,使填料均匀分布;增大辊距使胶片厚度适宜后取

表1 胶料配方				份
Tab. 1 Compound formulas				phr
组 分	配方编号			
	KCRO	KCRM	KCR	CR
NR	75	75	75	75
BR	25	25	25	25
炭黑	42	42	42	42
改性高岭土	8	8	0	0
未改性高岭土	0	0	8	0
其余助剂	17	17	17	17

注:配方编号中字母K为高岭土,C为炭黑,R为橡胶,O为干法改性,M为球磨湿法改性。

出,胶片于室温放置8~24 h以熟化。

1.3 测试分析

(1) 硫化特性。采用中国台湾优肯科技股份有限公司生产的UR-2010SD型无转子硫化仪进行测试,测试条件为151℃×40 min。

(2) 拉伸性能。采用中国台湾优肯科技股份有限公司生产的UT-2080型万能电子试验机进行测试。

(3) 微观形貌。采用日本日立公司生产的TM3030型扫描电子显微镜(SEM)进行表征,样品经过喷金处理。

(4) 红外光谱(IR)。采用美国热电公司生产的IR光谱仪进行测试,采用溴化钾压片法,粉体测试前经乙醇洗涤纯化处理。

(5) 热重(TG)分析。采用德国耐驰公司生产的TG209F3型TG分析仪进行测试,氮气气氛,升温速率为20℃·min⁻¹,粉体测试前经过纯化干燥处理。

(6) 动态力学性能。采用美国TA公司生产的DMA-Q800型动态热机械分析仪进行测试,样条长度为8 mm,测试温度范围为-100~80℃,升温速率为3℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂种类对胶料性能的影响

硫化使橡胶线性大分子链高度交联,形成三维网络结构,硫化胶的交联结构对其物理性能及化学性能有着重要影响。本工作选择5种偶联剂对高岭土进行改性,研究改性高岭土/炭黑补强体

系对胶料性能的影响,结果如表2所示。

表2 偶联剂种类对改性高岭土/炭黑补强胶料性能的影响

Tab. 2 Effect of coupling agent types on properties of modified kaolin/carbon black reinforced compounds					
项 目	配方编号				
	KCRO-KH550 (10%)	KCRO-KH570 (10%)	KCRO-SBW1 (10%)	KCRO-SBWIII (10%)	KCRO-SB181 (10%)
CRI ¹⁾ /min ⁻¹	11.56	9.68	9.84	9.36	10.68
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	10.68	9.81	10.58	10.57	10.71
300%定伸应力/MPa	8.21	7.55	7.95	7.83	7.98
拉伸强度/MPa	20.57	20.26	21.13	20.91	22.27
拉断伸长率/%	565	574	569	575	599

注:配方编号中KH550等为偶联剂种类,10%为偶联剂用量占高岭土用量的10%,后续配方亦采用此方式编号。1)CRI(硫化速率指数)=100/($t_{90}-t_{10}$)。

采用高岭土/炭黑并用补强胶料的主要目的是在降低胶料的成本的同时保证胶料的力学性能不明显下降。从表2可以看出,KCRO-KH550(10%)胶料的硫化速率和交联密度(以 $F_{\max}-F_L$ 表征)较高,KCRO-SB181(10%)胶料的拉伸强度和拉断伸长率较高,这可能是由于这两种偶联剂更倾向于增强胶料的弹性,即增强橡胶分子链的运动能力,但KCRO-KH570(10%)胶料的橡胶分子链容易产生滑移现象导致其强度降低。这两种偶联剂均含有碱性的氨基型基团,且硅烷偶联剂KH550具有电负性更强的氮原子,与填料粒子之间吸附力稍高一些^[8-9]。其余3种偶联剂改性效果不明显且延迟硫化,如KCRO-KH570(10%)胶料的交联密度低,整体力学性能也呈规律性降低,因此后续试验均采用硅烷偶联剂KH550作为高岭土的表面改性剂。

2.2 偶联剂用量和改性方法对胶料性能的影响

偶联剂使用时存在有效接枝范围,过多使用偶联剂不仅增加改性成本,且极有可能在无机填料之间多层吸附导致絮凝,使稳定性变差^[10]。硅烷偶联剂KH550用量对干法改性高岭土/炭黑补强胶料和球磨湿法改性高岭土/炭黑补强胶料性能的影响分别如表3和4所示。

从表3可以看出:首先,与未改性高岭土/炭黑补强胶料相比,干法改性高岭土/炭黑补强胶料的整体性能得到提升;其次,干法改性高岭土/

表3 偶联剂用量对干法改性高岭土/炭黑补强胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	KCRO-KH550 (8%)	KCRO-KH550 (6%)	KCRO-KH550 (4%)	KCRO-KH550 (2%)	KCR
CRI/min ⁻¹	13.54	10.43	9.85	9.57	8.58
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	10.32	10.62	10.76	10.75	9.50
300%定伸应力/MPa	8.36	8.36	8.81	8.35	7.15
拉伸强度/MPa	20.04	20.62	22.48	21.01	20.78
拉断伸长率/%	581	582	602	576	593

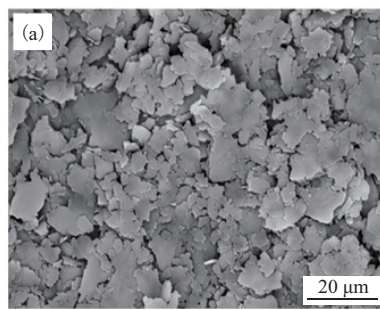
表4 偶联剂用量对球磨湿法改性高岭土/炭黑补强胶料性能的影响

项 目	配方编号				
	KCRM-KH550 (6%)	KCRM-KH550 (4%)	KCRM-KH550 (2.7%)	KCRM-KH550 (1%)	CR
CRI/min ⁻¹	11.45	14.00	14.03	10.80	9.48
$F_{\max}-F_L$ /(dN·m)	11.00	9.83	10.33	9.65	12.37
300%定伸应力/MPa	9.03	9.35	8.96	7.62	9.71
拉伸强度/MPa	19.05	19.96	22.74	20.57	20.34
拉断伸长率/%	521	527	598	585	512

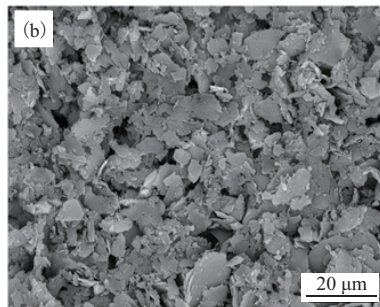
炭黑补强胶料的硫化速率随着硅烷偶联剂KH550用量的增大而提高,而交联密度变化不大,即交联过程中填料-偶联剂-橡胶的有效结合达到饱和,KCRO-KH550(4%)胶料以一定的硫化速率实现了交联密度及力学性能的整体提高。

从表4可以看出,改性高岭土/炭黑补强胶料的硫化速率和定伸应力更接近炭黑补强胶料,KCRM-KH550(2.7%)胶料可在弹性与强度之间保持一定的平衡。这是由于球磨湿法改性使高岭土呈现较均匀状态[如图1(b)所示],粉体细化过程明显改变了改性高岭土补强胶料的相关性能。

结合表3和4可以看出:无论干法改性还是球磨湿法改性,当硅烷偶联剂KH550用量超过高岭土用量4%时,胶料的拉伸强度和拉断伸长率较低,这可能是由于多余偶联剂在填料絮凝时起到小分子塑化剂作用,使得胶料的弹性降低;当填料-填料间距超过临界粒子间距,则填料过于紧密堆积造成运动阻碍,胶料的性能反而下降^[11]。



(a) 未改性高岭土



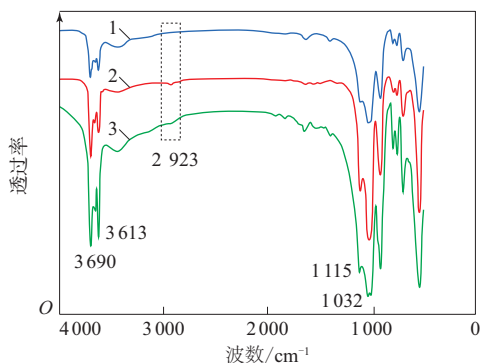
(b) 球磨湿法改性高岭土

图1 高岭土粉体微观形貌

Fig. 1 Micromorphologies of kaolin powders

2.3 高岭土改性效果分析

结合胶料的性能,选取部分改性高岭土/炭黑补强胶料进行IR谱表征,结果如图2所示。



1—KCR; 2—KCRM-KH550 (2.7%); 3—KCRO-KH550 (4%)。

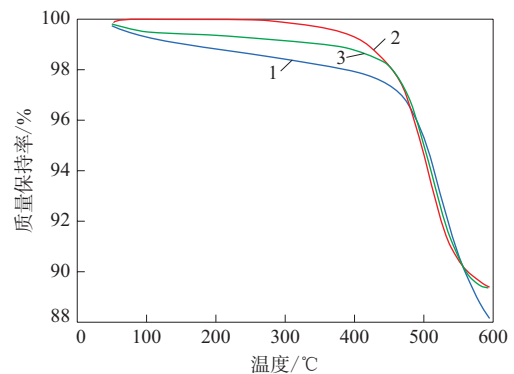
图2 改性高岭土/炭黑补强胶料的IR谱

Fig. 2 IR spectra of modified kaolin/carbon black reinforced compounds

高岭土主要成分为高岭石,其分子结构式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其中 3690 和 3613 cm^{-1} 两处吸收峰为高岭土层间及内表面羟基的伸缩振动, 1115 和 1032 cm^{-1} 为 Si-O 伸缩振动吸收峰^[12-13],而KCRO-KH550(4%)胶料新增了 1002 cm^{-1} 微弱

特征峰,该峰可表征 -Si-O-C 基团,由含硅化合物的特性分析得出,改性高岭土 $\text{-Si-O-C}_2\text{H}_5$ 分裂成双峰。与未改性高岭土/炭黑补强胶料相比,改性高岭土/炭黑补强胶料在 2923 cm^{-1} 处存在 $\text{-CH}_2\text{-}$ 伸缩振动峰,表明偶联剂部分接枝于高岭土表面,部分为物理包覆。

以TG分析方法进一步探究偶联剂的接枝总量,改性高岭土/炭黑补强胶料的TG曲线如图3所示。



注同图2。

图3 改性高岭土/炭黑补强胶料的TG曲线

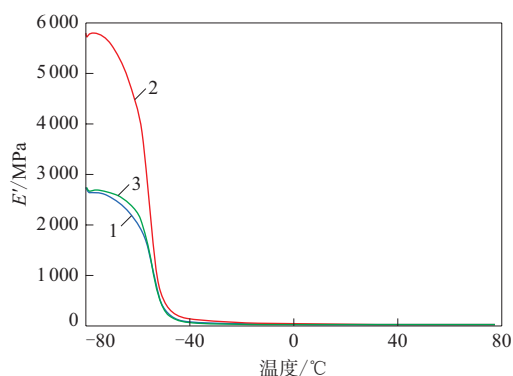
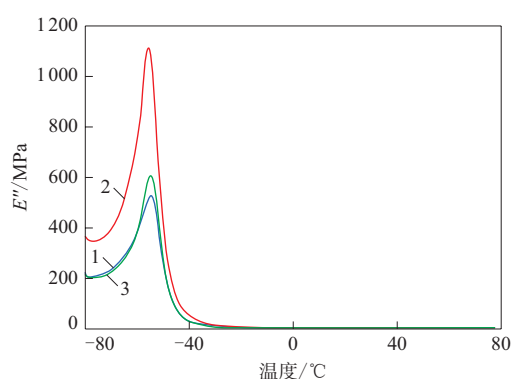
Fig. 3 TG curves of modified kaolin/carbon black reinforced compounds

从图3可以看出,改性高岭土/炭黑补强胶料的TG曲线在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下比较平缓,胶料的热稳定性改善,高温下残余质量略微增大,结合IR光谱中改性高岭土/炭黑补强胶料出现了烷基特征吸收峰,可解释为偶联剂与高岭土表面的羟基形成了化学键合,在氮气氛围下形成高温碳化物,导致残余质量增大。

2.4 胶料的动态力学性能

胶料具有独特的粘弹性能,当施加动态载荷时,橡胶-填料网络不断被破坏与重组,橡胶分子链热运动的同时也会产生摩擦,胶料的应变往往跟不上应力的变化而产生粘滞损耗。通常采用动态力学分析法衡量温度变化下橡胶分子链发生相态变化时的滞后现象,进而评价胶料的摩擦生热情况^[14]。以干法改性高岭土为例,改性高岭土/炭黑补强胶料的动态力学性能如图4所示, E' 为储能模量, E'' 为损耗模量。

从图4(a)可以看出,KCRO-KH550(4%)胶

(a) E' -温度曲线(b) E'' -温度曲线

1—CR; 2—KCRO-KH550 (4%); 3—KCRO-KH550 (6%)。

图4 改性高岭土/炭黑补强胶料的动态力学性能

Fig. 4 Dynamic mechanical properties of modified kaolin/carbon black reinforced compounds

料的 E' 最高,具有较强的填料网络结构,表明改性高岭土参与了橡胶-填料网络^[15],使得橡胶分子链运动受限,胶料的 E' 升高。从图4(b)可以看出, KCRO-KH550 (4%) 胶料的 E'' 也最高,即二元补强体系不仅构建了橡胶-填料网络,损耗能量的行为也较为明显,这是由于低温下橡胶高分子链的运动较缓慢,且胶料的粘度高,导致橡胶分子链摩擦剧烈,损耗增大,且高岭土与橡胶的结合力本身就弱于炭黑,橡胶-填料网络更容易破坏与重组,因此改性高岭土/炭黑补强胶料的 E'' 较高。

60 °C 时的损耗因子 ($\tan\delta$) 通常用于表征胶料的生热损耗。KCRO-KH550 (6%), KCRO-KH550 (4%) 和 CR 胶料 60 °C 时的 $\tan\delta$ 分别为 0.184 7, 0.145 7 和 0.187 7, 可以看出与 CR 胶料相比, KCRO-KH550 (4%) 胶料的滚动阻力降低了 22%, KCRO-KH550 (6%) 胶料的 $\tan\delta$ 变化不明显,

表明采用适宜用量偶联剂改性的高岭土才能起到补强和减摩作用。

纯炭黑胶料生热高是由于其界面结合以强物理作用为主,对降低生热的作用有限;而改性高岭土/炭黑补强胶料的物理结合点变弱,低生热主要是由于改性高岭土的引入增大了胶料的硬度,橡胶分子链的摩擦减弱,因此添加无机粉体可有效降低胶料的生热。

3 结论

(1) 硅烷偶联剂 KH550 改性高岭土适用于胶料补强,高岭土表面的羟基与偶联剂反应形成烷基化合物,使改性高岭土能够对胶料起到良好的补强作用。

(2) 与干法改性相比,球磨湿法改性可明显细化高岭土粉体,使其能够在较小偶联剂用量下对胶料进行补强,在一定范围内提高了胶料的定伸应力。

(3) 改性高岭土参与了填料-橡胶网络构建,使得自由橡胶分子链运动受限;改性高岭土的引入降低了炭黑对胶料生热的影响,并提高了胶料的拉伸强度和拉伸伸长率,降低了滚动阻力,但在定伸应力的提升方面仍需进一步研究。

参考文献:

- [1] 王梦蛟. 绿色轮胎的发展及其推广应用[J]. 橡胶工业, 2018, 65 (1): 105-112.
WANG M J. Development and application of green tire[J]. China Rubber Industry, 2018, 65 (1): 105-112.
- [2] 吴明生, 燕飞, 李晓晓. 高岭土湿法改性及其在胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (12): 730-734.
WU M S, YAN F, LI X X. Wet surface modification of kaolin and its application in tread compound[J]. China Rubber Industry, 2016, 36 (12): 730-734.
- [3] 张印民, 刘钦甫, 孙俊民, 等. 丁苯橡胶/高岭土复合材料的性能及补强机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30 (9): 74-79.
ZHANG Y M, LIU Q F, SUN J M, et al. Properties and reinforcement mechanism of styrene butadiene rubber composites filled with modified kaolin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30 (9): 74-79.
- [4] 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.

- ZHANG Q B, WANG Y X, LIN L, et al. Dry modification of coal series kaolin and property of modified kaolin filled SBR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (1) : 38–43.
- [5] 范军富, 王秀兰, 潘之珩, 等. 改性煤系高岭土对丁苯橡胶性能补强研究[J]. 非金属矿, 2021, 44 (2) : 95–98.
- FAN J F, WANG X L, PAN Z H, et al. Properties of styrene butadiene rubber composites filled with modified coal series kaolin[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44 (2) : 95–98.
- [6] 许文婷, 张丽华, 廖玫宣, 等. 纤维素/高岭土/PVA复合树脂凝胶膜的制备与表征[J]. 塑料科技, 2023, 51 (1) : 36–41.
- XU W T, ZHANG L H, LIAO W X, et al. Preparation and characterization of cellulose/kaolin/PVA composite resin gel film[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51 (1) : 36–41.
- [7] FASHINA B, DENG Y J. Stacking disorder and reactivity of kaolinnites[J]. Clays and Clay Minerals, 2021, 69 (3) : 354–365.
- [8] 王成江, 范正阳, 赵宁, 等. 硅烷偶联剂修饰下SiO₂-甲基乙烯基硅橡胶分子界面的粘结性[J]. 复合材料学报, 2020, 37 (12) : 3079–3090.
- WANG C J, FAN Z Y, ZHAO N, et al. Adhesion of SiO₂-methyl vinyl silicone rubber molecular interface modified by silane coupling agents[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37 (12) : 3079–3090.
- [9] 吴璧耀, 张超灿, 章文贡. 有机-无机杂化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35–38.
- [10] 姚辉梅, 商太友, 孟祥, 等. 硅烷偶联剂对龙岩高岭土表面改性的研究[J]. 广州化工, 2011, 39 (22) : 61–67.
- YAO H M, SHANG T Y, MENG X, et al. Surface modification of kaolin by silane coupling agent[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39 (22) : 61–67.
- [11] 张立群, 刘军, 王振华, 等. 高分子材料纳米增强中的逾渗行为及机理的研究[C]. 第十六届全国复合材料学术年会(NCCM-16)论文集. 长沙: 中国复合材料学会, 中国宇航学会, 中国航空学会, 等. 2010: 63–70.
- [12] LI X Y, OUYANG J, ZHOU Y H, et al. Assembling strategy to synthesize palladium modified kaolin nanocomposites with different morphologies[J]. Scientific Reports, 2015, 5 (1) : 13763.
- [13] SREELEKSHMI R V, SUDHA J D, RAVINDRANATHA MENON A R. Novel organomodified kaolin/silica hybrid fillers in natural rubber and its blend with polybutadiene rubber[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74 (3) : 783–801.
- [14] 刘志强. 高岭土的插层与表面有机改性及对PVC塑料的改性作用[D]. 上海: 华东师范大学, 2003.
- LIU Z Q. Intercalation and surface organic modification of kaolin and its effect on PVC plastics[D]. Shanghai: East China Normal University, 2003.
- [15] 姚翔. 纳米高岭土与炭黑和白炭黑的协同作用在轮胎中的应用[D]. 北京: 中国矿业大学, 2016.
- YAO X. Application of synergism of nano kaolin with carbon black and silica in tire[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2016.

收稿日期: 2023-01-10

Properties of Modified Kaolin/Carbon Black Reinforced Compound

YANG Mengjie^{1,2}, YU Benyi², CHEN Renshun¹, LI Zhenchang², SHI Bo¹

(1. Guangdong University of Petroleum Technology, Maoming 525000, China; 2. Maoming Huanxing New Materials Co., Ltd, Maoming 525000, China)

Abstract: In this work, the modification of kaolin by couple agents and the influence of the modified kaolin on the properties of carbon black filled compound were investigated from three aspects: type of coupling agent, amount of coupling agent, and modification method. The results showed that the modified kaolin with silane coupling agent KH550 was suitable for compound reinforcement. The coupling agent reacted with the surface hydroxyl group of the kaolin to form alkyl compounds, and the modified kaolin could provide good reinforcing effect for the compound. Compared with dry modification method, wet ball milling modification could refine the kaolin powders effectively. The addition of the modified kaolin reduced the effect of carbon black on the heat build-up of the compound. Moreover, the tensile strength and elongation at break of the compound were enhanced, and the rolling resistance was reduced.

Key words: kaolin; coupling agent; modification; carbon black; reinforcement; rolling resistance