

用碳化大豆壳替代胎侧炭黑

章羽 编译

(全国橡塑机械信息中心, 北京 100143)

炭黑是橡胶加工的主要填料,因为它具有优异的补强性,比重低于大多数矿物填料,并且由于表面活性高而具有优异的分散性。炭黑顾名思义是一种从碳氢化合物石油燃烧中提取的工业产品,由于原料来自石油,炭黑的价格与石油成本挂钩,这导致了近年来的市场波动。炭黑被认为是一种致癌物质,因为它的表面含有多芳烃(PAH)。炭黑的生产会造成氮氧化物和硫氧化物形式的空气污染,其允许排放量受到美国环保署的管制。鉴于炭黑行业面临的诸多挑战,许多制造商都在寻找具有类似加固性和易用性的可持续填料替代品。

大豆皮是大豆收获后剩下的植物下脚料,通常被丢弃到垃圾填埋场或用作低成本动物饲料的填充物。因此,在工业应用中使用大豆皮不会像其他可持续选择那样影响人类的食物供应。它还能阻止大豆壳被填埋,因为大豆壳在分解过程中会产生甲烷;它还能为大豆种植者提供额外收入。2023年6月,炭黑的成本为每吨1,960美元,而豆壳的成本为每吨165美元。

对追求可持续原材料最感兴趣的公司是那些面向普通消费者销售的公司,如汽车和轮胎公司、制鞋公司、体育用品制造商以及屋顶和地板公司。面向普通消费者销售的公司希望增加可持续或可回收成分,从而在竞争中占据优势,因为许多人都在寻找减少化石燃料对环境的影响的方法。这些公司正在寻找替代合成原材料的可持续或可回收材料,以提高市场竞争力。

研究人员对碳化大豆壳(CSH)的概念进行了探讨,发现在不添加任何油的开炼机混炼的普通NR配方中,CSH可成功替代25%的N550。本文评估了CSH作为700系列炭黑的部分替代品在示范胎侧配方中的应用。

1 实验

将大豆壳用高速磨碎机磨碎,然后在真空条件下,使用金属夹具在350 °C的氮气环境中热解3h。

冷却后,再次研磨CSH,并在甲苯中漂洗一小时以去除残留油脂,然后过滤并干燥72 h。对CSH进行了炭黑特性、DBP吸收(ASTM D2414)、pH值(ASTM D1512)、炭黑分型(ASTM D3849)、密度(ASTM D297)、改良筛残留物和氮吸附(ASTM D6556)测试。将试品混入示范胎侧配方中,并与N774进行对比,评估其MDR流变性能(ASTM D5289)、未老化物理性能(ASTM D412)、硬度性能(ASTM D2240)、比重(ASTM D792)、粒度仪(ASTM D7723)和撕裂模C(ASTM D624)。

1.1 实验1: 讨论与结果

大豆壳颗粒、磨碎的大豆壳和碳化后的CSH的图片见图1-6。在碳化和漂洗过程中,大豆壳的质量减少了60%。对CSH进行了ASTM D2414 DBP吸收测试,数据见表1。

表1 DBP吸收情况

	N774	CSH
DBP 吸收量 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$	73.0	23.2

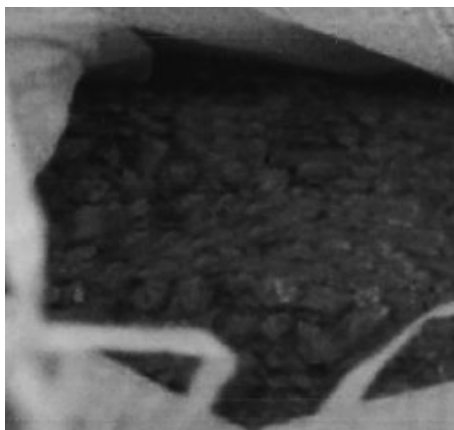


图1 大豆壳

“DBP吸收是一种用于表征炭黑结构的测试。团聚体的几何形状越复杂,其结构就越高。结构与加工性能有关,结构较高的炭黑往往具有更好的分散性。N774炭黑的结构远高于CSH炭黑。事实上,CSH炭黑



图2 磨碎的大豆壳



图3 碳化的大豆壳 (CSH)

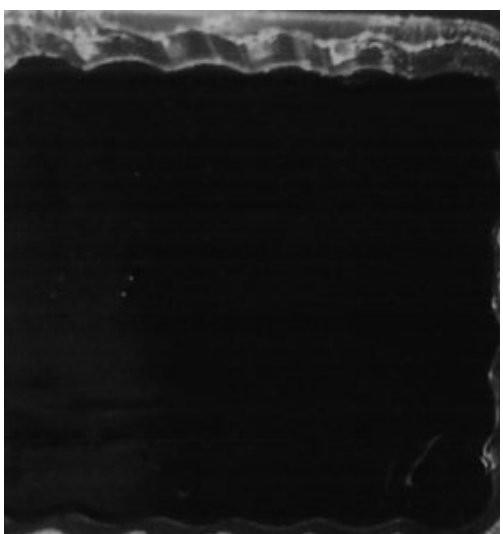


图4 甲苯浴中的 CSH

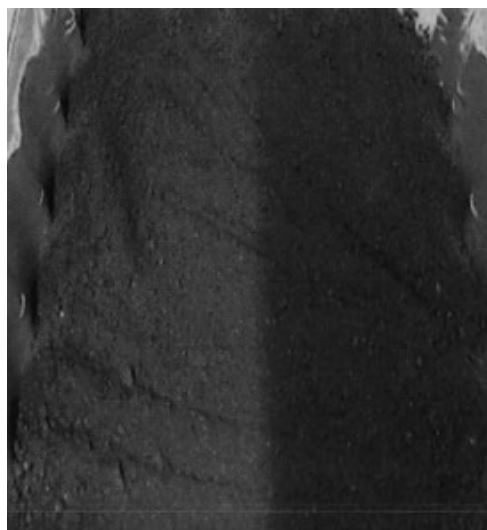


图5 干燥的CSH

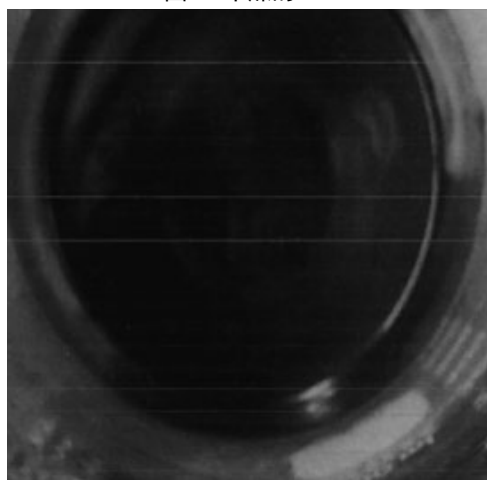


图6 提取的材料

的结构比N990炭黑更低。”

对CSH进行了ASTMD3849炭黑分型测试，测试结果表明CSH并不具有标准炭黑形态中类似葡萄串的聚集/团聚结构。CSH呈块状和扁平状，其长宽比更像黏土或滑石矿物填料。由于CSH的结构差异很大，因此无法确定粒度。正常炭黑形态和CSH形态的示例见图7和图8。

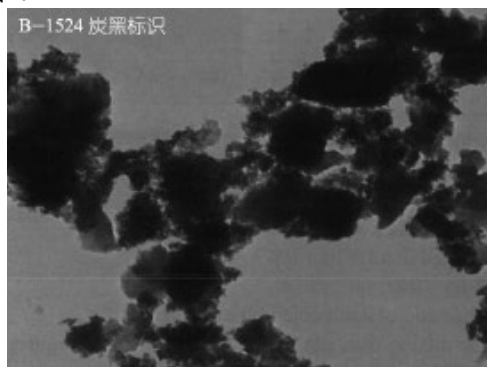


图7 炭黑形态

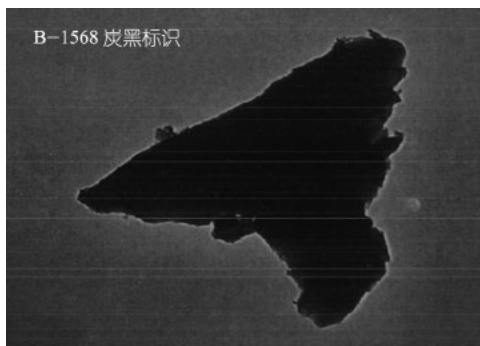


图8 CSH形态

对CSH进行了氮吸附测试 (ASTMD6556), 以确定其表面积, 该测试无法确定表面积数值。对CSH进行了pH值测试 (ASTMD1512), 其数据见表2。填料的pH值可显示其对硫化性能的影响。填料的酸性越强, 硫化速度越慢, 焦化速度越快。CSH的pH值与炭黑相似。

表2 炭黑的pH值

	CSH	炭黑
pH	9.04	8.012.0

表3 密度

	CSH	炭黑
密度	1.21	1.80

对CSH进行了密度测试, 数据见表3。CSH的密度远低于炭黑。事实上, 它甚至比煤粉的密度还低, 而煤粉因其比重低, 可用于减轻重量和降低体积成本。这意味着, 如果成功, CSH可以作为一种低比重填料, 用于减轻侧壁应用中橡胶制品的重量, 从而提高燃油经济性。

对CSH进行了改良筛分试验, 以了解有多少材料可通过80 M、100 M和325 M筛, 数据见表4。标准的

橡胶填料应该有95%或更多通过325M筛。这表明CSH的研磨工艺需要进一步改进。

表4 改良筛分残留物

	% 突破 8 000 万	% 突破 10 000 万	% 突破 32 500 万
280 s	91%	83%	44%

表5 轮胎胎侧配方

	对照组, 份	25CSH, 份
天然橡胶	50.00	50.00
聚丁二烯橡胶	50.00	50.00
炭黑, N774	55.00	41.25
CSH		13.75
活化系统	5.00	5.00
抗氧化剂系统	6.00	6.00
硫化体系	3.00	3.00
	169.00	169.00

CSH用作N774的25%替代品, 并混入模型轮胎胎侧配方中, 配方见表5。两个批次都在1.6L BR本伯里密炼机中进行了两次混炼, 然后在双辊开炼机上开炼和冷却。

混炼数据见表6和图9~图12。N774和部分替换了CSH的N774混炼效果非常相似。每个批次都进行了MDR流变测试 (ASTMD5289), 数据见表7和图13。尽管CSH的pH值与炭黑相似, 但它仍然缩短了焦化时间和T90硫化时间。不过, 它的最小扭矩与N774相似, 这意味着它将具有与N774相似的黏度特性。它还具有类似的最大扭矩特性, 这表明它具有类似的硬度和/或交联密度。

表6 混炼数据

	时间 /min	温度 /°C	综合能耗 /HP×min
一次混炼			
N774 对照组	8.48	148.22	118.03
N774/CSH(75:25)	7.00	148.66	93.93
终炼			
N774 对照组	2.35	103.74	31.35
N774/CSH(75:25)	2.35	104.47	34.36

表7 MDR 流变数据

	最小扭矩, M_L /Nm	硫化时间, T_{50} /min	硫化时间, T_{90} /min	焦化时间, T_{s1} /min	最大扭矩, M_H /Nm
N774 对照组	0.17	5.35	8.03	3.51	1.66
N774/CSH(75:25)	0.19	2.65	5.43	1.46	1.52

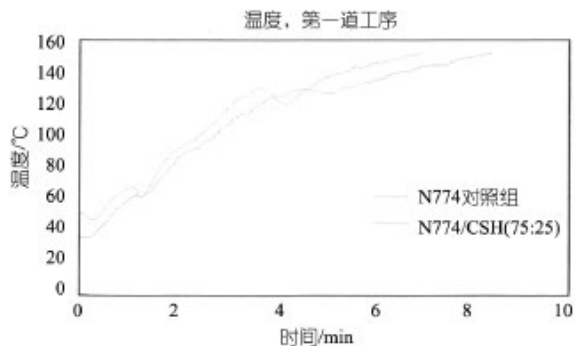


图9 第一道工序温度

对每种胶料在150 °C下进行 $T_{90}+2$ min的模塑, 并测试其未老化物理性能 (ASTMD412), 数据见图14~17。用25%CSH替代N774后, 拉伸性能显著提高。

添加CSH增加了较高伸长率下的模量特性, 而较低伸长率下的模量特性与N774相似。CSH的加入降低了伸长特性, 这并不奇怪, 因为它增加了模量。

两种胶料的硬度/硬度计特性相似, 这一点很有意思, 因为CSH的模量更高。每个批次都进行了分散特性测试, 数据见表8和图18、图19。分散性测试结果

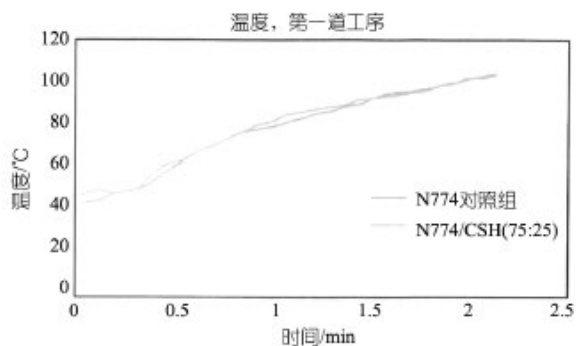


图 10 第二道工序温度

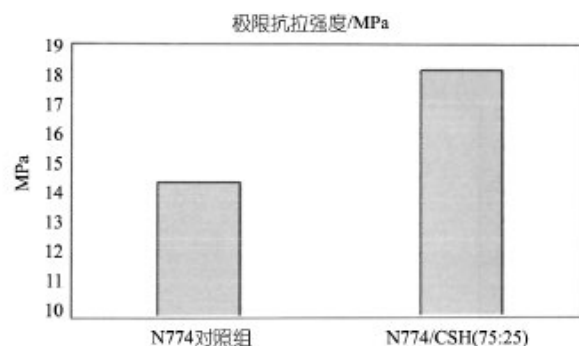


图 14 拉伸性能

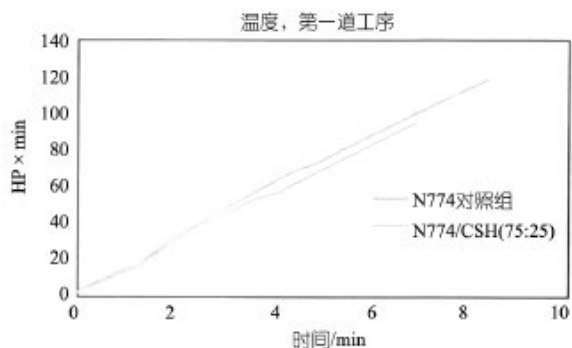


图 11 一次混炼综合能耗

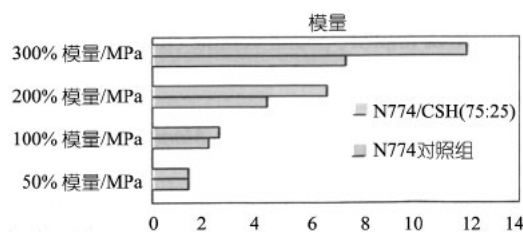


图 15 模量特性

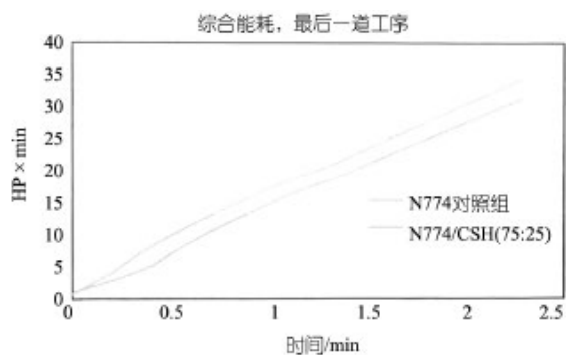


图 12 二次混炼综合能耗

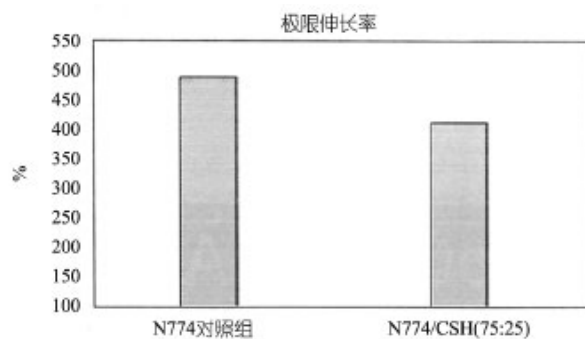


图 16 伸长率特性

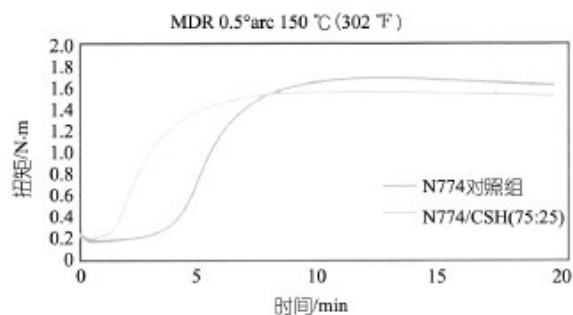


图 13 MDR 流变曲线

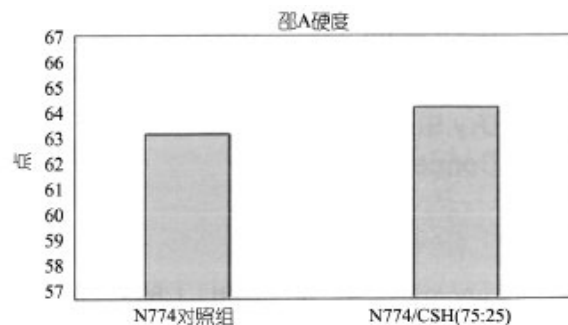


图 17 硬度特性

表 8 炭黑分散度测试结果

	X	Y	Z	白区, %	分散率	平均团聚体粒径 /um	平均尺寸标准偏差 /um
N774 对照组	7.68	9.81	90.69	3.26	83.70	8.44	5.40
CSH	3.88	8.66	78.89	7.39	63.06	13.63	8.31

表明，CSH的分散性比N774差25%，而且结块尺寸更大，这并不奇怪，因为CSH并没有造粒。分散结果使CSH的拉伸结果更为显著。



图18 N774色散

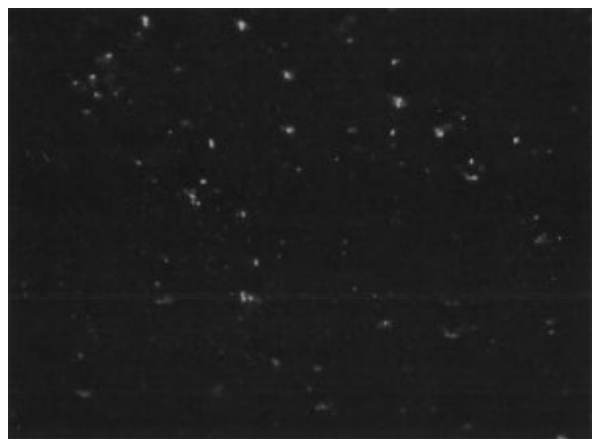


图19 CSH色散

对这两种批次的轮胎进行了比重特性测试，数据见图20。

用CSH替代25%的N774后，比重降低了2%，从而有效减轻了轮胎重量，提高了燃油经济性。每批轮胎都进行了抗撕裂测试，数据见图21。添加CSH后，抗撕裂性能略有降低。

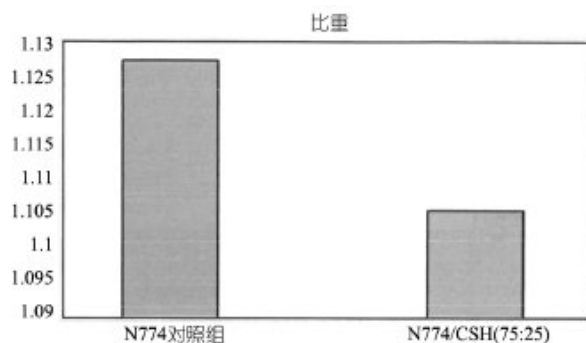


图20 比重

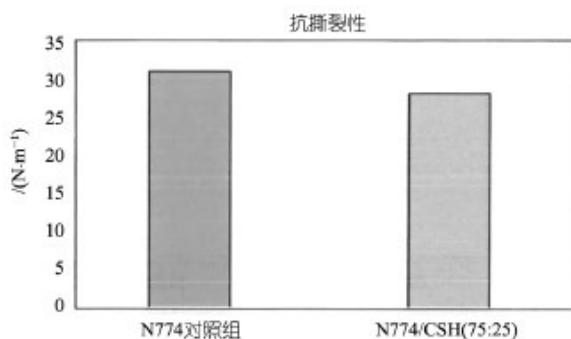


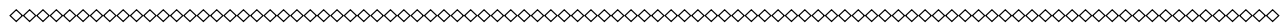
图21 抗撕裂模具C

2 结论

CSH有望成为炭黑的可持续替代品，它能提高拉伸和模量性能，同时降低胶料比重，有效减轻轮胎重量，提高汽车燃油经济性。研磨工艺需要改进，碳化温度可能需要提高，以改善分散性能和抗撕裂性。造粒也能改善分散性和加工性能。焦烧安全问题可以通过改变胶料硫化系统或在造粒过程中添加表面活性剂来解决。只需稍加改变，CSH就能成为任何橡胶应用中炭黑的可行替代品，以提高可持续性、减轻产品重量或改善磅体积成本。

译者：章羽

原文：RUBBER WORLD No.4/2024, by Nicole Hershberger, Akron Rubber Development Laboratory.



(上接第2页)

技术人员培养力度。鼓励行业协会、标准化组织服务于企业海外市场拓展开展专业培训。

(12) 优化市场环境。完善产品质量等相关法律法规，强化环保装备质量监督管理。制修订环保装备制造行业规范条件，引导行业规范发展。发挥绿色金融作用，支持符合条件的环保装备企业发放绿色债券，拓展融资渠道。利用有关专项资金、政府投资基金等

加大对环保装备技术创新、智能制造、服务型支持力度，营造支持产业发展良好金融生态。

工业和信息化部
生态环境部
市场监管总局
2025年3月4日

摘编自“中国塑料加工工业协会”