

金属有机骨架材料MOF-s在全钢载重子午线轮胎胎侧胶中的应用

李剑波

(国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究金属有机骨架材料MOF-s在全钢载重子午线轮胎中的应用。结果表明:以MOF-s等量替代间接法氧化锌用于全钢载重子午线轮胎胎侧胶中,胶料的门尼焦烧时间相当,硫化时间略有缩短;硫化胶的物理性能相当,压缩生热和耐热老化性能略差;成品轮胎耐久性能相当。使用MOF-s可使锌用量减小约52%,环保性提高。

关键词:金属有机骨架材料;硫化活性剂;全钢载重子午线轮胎;胎侧胶;环保

中图分类号:TQ336.1;TQ330.38⁺5

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)10-0624-03

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.10.0624



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在橡胶加工中氧化锌一般作为活性剂,属于常规橡胶助剂^[1-2]。由于近年来国家对环境保护的重视和人们环保意识的提高,轮胎中减锌呼声越来越高。因此,研究开发低锌助剂产品是当前橡胶助剂工作的重中之重^[3]。一些企业研究开发出了如核壳结构的氧化锌和有机锌,应用效果突出。

金属有机骨架材料是近10年来多孔材料领域研究的热门,是以过渡金属离子与多齿有机配体在一定条件下配位杂化形成的一类具有多维网状结构的晶体材料,与普通的多孔材料相比具有更大的比表面积和空隙率的功能化孔道等突出优点^[4-5]。对苯二甲酸-锌配合物(MOF-s)是多孔金属骨架材料中性能较为优异的,由二价锌离子与对苯二甲酸在N,N-二乙基甲酰胺溶液中反应得到,是以Zn²⁺为配位中心离子,对苯二甲酸为配体的多维空间络合物,具有高达3 000 cm²·g⁻¹的超大比表面积,是具有三维结构的六方晶体。目前主要作为储氢材料使用,在橡胶加工中尚没有相关应用报道^[6-8]。MOF-s比表面积大且疏松多孔,因此可以提高分散性,同时增大与橡胶的接触面积,提高其参与活化反应的效率,从而可有效减

小氧化锌的用量。

本工作简要介绍MOF-s的制备并研究其在轮胎中的应用,以期在轮胎中减量使用氧化锌提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),STR20,泰国进口产品;顺丁橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化分公司产品;炭黑N330,卡博特(中国)投资有限公司产品;氧化锌(有效质量分数为0.997),潍坊奥龙锌业有限公司产品;MOF-s,自制。

1.2 配方

生产配方:NR 40, BR 60, 炭黑N330 50, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 芳烃油 12, 硫黄 1.5, 促进剂CBS 0.8, 其他 20。

试验配方:采用MOF-s等量替代生产配方中的氧化锌,其余组分和用量不变。

1.3 主要设备和仪器

DZF-6030A型真空干燥箱,河北润联机械设备有限公司产品;XK-160型开炼机和XLB-800型平板硫化机,青岛先锐机电有限公司产品;X(S)M-1.5(0-100)型智能实验密炼机,青岛科高橡塑机械有限公司产品;GK400N和GK255N型密炼机,湖南益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;

作者简介:李剑波(1975—),男,广西桂林人,国家橡胶助剂工程技术研究中心高级工程师,学士,主要从事橡胶助剂新产品研究和应用工作。

E-mail:1020934523@qq.com

GT-TCS-2000型电子拉力试验机,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;Y401A型热老化试验机,江苏天源试验设备有限公司产品;MDR200型硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;GD-8000型橡胶压缩生热试验机,东莞市高达仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 MOF-s的制备

将硝酸锌和对苯二甲酸加入N,N-二乙基甲酰胺中搅拌溶解,边搅拌边加入三乙胺,出现白色浑浊后继续搅拌1 h,再滴加适量过氧化氢溶液,最后过滤、干燥得到MOF-s粉末,经测试,MOF-s中氧化锌质量分数在0.35~0.36之间。

1.4.2 混炼工艺

小配合试验胶料在开炼机中混炼,混炼工艺为:NR(塑炼)→BR→氧化锌(或MOF-s)、硬脂酸等小料→炭黑和芳烃油→硫黄和促进剂→下片。

大配合试验胶料采用两段混炼工艺。一段混炼在GK400N型密炼机中进行,转子转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶(30 s)→氧化锌(或MOF-s)、硬脂酸等小料→炭黑和芳烃油(80 s)→排胶(155℃);二段混炼在GK225N型密炼机中进行,初始转子转速为40 r·min⁻¹,混炼工艺为:一段混炼胶、硫黄和促进剂(40 s)→清扫→转子转速降至20 r·min⁻¹(55 s)→排胶(105℃)。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验胶料的硫化特性和物理性能分别如表1和2所示。从表1和2可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 t_5 和 $F_{\max}$ 相同,说明添加MOF-s不影响胶料的加工性能; t_{90} 缩短,说明MOF-s的疏松多孔和大比表面积具有“微反应器”的特点,能吸附并有效激活硫化促进剂的作用,促进锌与促进剂和硬脂酸的反应,提高硫化反应速度;压缩生热相当,热老化后胶料性能略有降低。

2.2 大配合试验

大配合试验胶料的硫化特性和物理性能分别如表3和4所示。从表3和4可以看出:大配合试验

表1 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	56	55
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	30	30
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.3	2.2
$F_{\max}$ /(dN·m)	14.4	14.4
t_{s1} /min	3.7	3.8
t_{s2} /min	4.2	4.3
t_{10} /min	5.1	5.0
t_{90} /min	11.5	12.1

表2 小配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
硫化胶性能(151℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	66	65
100%定伸应力/MPa	1.6	1.5
300%定伸应力/MPa	5.7	5.6
拉伸强度/MPa	16.1	16.0
拉断伸长率/%	625	602
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	55
压缩生热 ¹⁾ /℃	11.8	11.5
屈挠30万次后	无裂纹	无裂纹
100℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	67	68
100%定伸应力/MPa	2.5	2.6
300%定伸应力/MPa	8.5	8.4
拉伸强度/MPa	12.9	13.2
拉断伸长率/%	415	438
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	41	42

注:1) 试验条件为冲程 4.45 mm, 温度 55℃, 负荷 1 MPa, 频率 30 Hz。

表3 大配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4) 100℃]	50	49
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	28	29
硫化仪数据(151℃)		
F_L /(dN·m)	2.3	2.1
$F_{\max}$ /(dN·m)	15.3	15.2
t_{s1} /min	3.3	3.4
t_{s2} /min	4.1	4.0
t_{10} /min	4.5	4.7
t_{90} /min	12.5	12.8

配方胶料与生产配方胶料的加工安全性能相当;导热性能和耐热老化性能略差于生产配方胶料。这与小配合试验测试结果变化趋势相吻合。

2.3 成品性能

采用试验配方制备12.00R20 18PR全钢载重

表4 大配合试验胶料的物理性能

项 目	试验配方	生产配方
硫化胶性能 (151 ℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	68	67
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0
300%定伸应力/MPa	6.2	6.1
拉伸强度/MPa	17.0	16.9
拉断伸长率/%	640	627
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	64	63
压缩生热 ¹⁾ /℃	11.1	10.9
屈挠30万次后	无裂纹	无裂纹
100 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	66	66
100%定伸应力/MPa	2.6	2.5
300%定伸应力/MPa	8.4	8.5
拉伸强度/MPa	13.7	13.9
拉断伸长率/%	406	422
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42	44

注:同表2。

子午线轮胎。轮胎耐久性试验参照GB/T 4501—2008进行,当轮胎行驶42 h后,不改变条件继续进行试验,直至轮胎损坏为止。成品轮胎耐久性试验结果见表5。由表5可见,试验轮胎和生产轮胎的耐久性能均符合国家标准要求。

3 结论

以MOF-s等量替代间接法氧化锌用于全钢载重子午线轮胎胎侧胶中,胶料的门尼焦烧时间相当,硫化时间略有缩短;硫化胶的物理性能相

表5 成品轮胎耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
充气压力/kPa	900	900
试验速度/(km·h ⁻¹)	35	35
额定负荷/kg	4 000	4 000
累计行驶时间/h	142	143
试验结果	通过	通过
轮胎损坏形式	胎肩鼓包	胎肩鼓包

当,压缩生热和耐热老化性能略有下降;成品轮胎耐久性能相当。使用MOF-s可使锌用量减小约52%,环保性提高。

参考文献:

[1] 翟俊学,都昌泽,翟晋亭,等.湿法氧化锌对天然橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(8):596-601.

[2] 中国化工学会橡胶专业委员会.橡胶助剂手册[M].北京:化学工业出版社,2000.

[3] 吴纯,闫永思,王昱程,等.具有抗菌活性的氧化锌/环氧树脂基纳米复合材料的研究[J].塑料科技,2020,48(3):25-29.

[4] 李莹,张红星,闫柯乐,等.金属有机骨架材料(MOFs)的合成及应用研究[J].广州化工,2016,44(15):24-27.

[5] 衣洁静,赵文波,覃显业,等.金属有机骨架(MOFs)为壳的核壳结构材料研究进展[J].化工进展,2015,34(3):29-32.

[6] 刘倩,申言同,刘伯潭.不同方法合成金属有机骨架材料MOF-s的比较研究[J].化学工业与工程,2018,35(6):7-12.

[7] 杨儒,刘元斌,刘国强,等.对苯二甲酸-锌配合物孔结构的研究[J].无机化学学报,2008,24(12):1962-1969.

[8] 汪志华,杨儒,郭玉宝,等.对苯二甲酸-锌配合物的几何体态和电子结构[J].北京化工大学学报(自然科学版),2008,35(2):18-23.

收稿日期:2021-04-18

Application of Metal-organic Framework Material MOF-s in Sidewall Compound of Truck and Bus Radial Tire

LI Jianbo

(National Engineering Technology Research Center for Rubber, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of metal-organic framework material MOF-s in truck and bus radial (TBR) tire was investigated. The results showed that, when MOF-s was used to replace indirect zinc oxide by equal dosage in the sidewall compound of TBR tire, the Mooney scorching time of the compound was similar and the curing time was slightly shortened. The physical properties of the vulcanizate were similar, but the compressive heat build-up and heat aging properties were slightly worse. However, the durability of the finished tire was comparable. More importantly, using MOF-s could reduce the amount of zinc by 52% to improve the environmental protection.

Key words: metal-organic framework material; sulfur active agent; TBR tire; sidewall compound; environmental protection