

活性剂MOF材料在全季轮胎胎面胶中的应用

黄大业¹,任福君¹,陈群²,陈立¹,陈海群²

(1. 中策橡胶集团股份有限公司, 浙江 杭州 310018; 2. 常州大学 石油化工学院/江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 研究低锌金属有机框架材料(MOF材料)作为活性剂在全季轮胎胎面胶中的应用。结果表明:以MOF材料等量替代氧化锌,胶料的加工性能略差,物理性能相当;白炭黑在胶料中的分散性提高,胶料的生热降低;成品轮胎的滚动阻力明显下降。

关键词: 低锌金属有机框架材料;全季轮胎;胎面胶;物理性能;滚动阻力;环保

中图分类号: U463.341;TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)07-0416-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.07.0416



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

在轮胎生产过程中,常用的硫化体系为硫黄硫化体系,在此体系中,活性剂必不可少,而间接法氧化锌是轮胎行业最常用的硫化活性剂^[1-4]。虽然氧化锌在轮胎行业中具有非常重要的作用,但在轮胎存储及使用过程中,锌的释放会对环境造成危害,尤其对江河、湖泊、海洋中的水生生物造成不利影响^[5-8]。因此,减小轮胎中氧化锌的用量,开发低锌轮胎,成为各大轮胎企业的研究重点。

低锌金属有机框架材料(MOF材料)具有活性高、锌含量低、易分散等特点。本工作主要研究MOF材料在全季轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

MOF材料(锌质量分数为45%),科迈特新材料有限公司产品;间接法氧化锌(纯度为99.7%),石家庄志亿锌业有限公司产品;天然橡胶(NR),3L,越南进口产品;溶聚丁苯橡胶(SSBR),日本JSR株式会社产品;乳聚丁苯橡胶(ESBR),牌号1723,中华化学工业有限公司产品;镍系丁二烯橡胶(BR),牌号9000,中国石油大庆石化分公司产

品;白炭黑1165MP,索尔维白炭黑(青岛)有限公司产品;炭黑N234,卡博特(中国)投资有限公司产品;环保芳烃油(TDAE),宁波汉圣化工有限公司产品。

1.2 配方

小配合试验1[#]配方(用量份):NR 100,炭黑N234 45,TDAE 6,氧化锌 5,其他 5.7。2[#]—6[#]配方分别用4,4.5,5,5.5和6份MOF材料替代5份氧化锌,其他组分和用量同1[#]配方。

大配合试验7[#]配方(用量份):SSBR 55,ESBR 41.25,BR 15,白炭黑 55,氧化锌 2,其他 59.1。8[#]配方以2份MOF材料替代2份氧化锌,其他组分和用量同7[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

PHM-2.2型小密炼机,璧宏机械工业股份有限公司产品;S(X)K-160型开炼机,上海市拓林轻化机械厂产品;GK320E/GK550型串联型密炼机,德国Harburg Fredenberger公司产品;F370型切线形转子密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;M200E型门尼粘度计,北京友深电子仪器有限公司产品;GT-2000A型无转子硫化仪,上海诺甲仪器仪表有限公司产品;TS-2000M型拉力试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;VR-7120型动态热机械分析(DMA)仪,日本UESHIMA公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;滚动阻力试验机,

作者简介: 黄大业(1988—),男,黑龙江望奎县人,中策橡胶集团股份有限公司高级工程师,硕士,主要从事半钢子午线轮胎配方设计及新材料研发工作。

E-mail: 357198729@qq.com

天津久荣车轮技术有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分2段混炼,一段混炼在PHM-2.2型小密炼机中进行,填充因数为0.68,混炼工艺如下:生胶→塑炼20 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→炭黑、TDAE、氧化锌或MOF材料、硬脂酸、防老剂等→压压砣混炼60 s(转子转速为50 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至127 ℃(转子转速为40 r·min⁻¹)→提压砣清扫→压压砣混炼至152 ℃(转子转速为40 r·min⁻¹)→排胶→开炼机过辊4次出片。

二段混炼加硫化体系在S(X)K-160型开炼机上进行。

试样在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×15 min。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料采用啮合型转子密炼机进行混炼,控制密炼机转子转速为40~55 r·min⁻¹,上压砣压力为(550±20) kPa,密炼机冷却水温度为25~40 ℃,混炼工艺如下。

(1)上辅机混炼工艺:生胶→压压砣(10~20 s)→炭黑、白炭黑、硅烷偶联剂、氧化锌或MOF材料、防老剂等→压压砣,升温至100~110 ℃→增塑剂(6~10 s)→压压砣,升温至140~150 ℃→恒温40~60 s→提压砣,排胶、压片。

(2)下辅机混炼工艺:胶料升温至140 ℃→在140~145 ℃下混炼80~120 s→排胶、出片→冷却至室温。

采用切线形转子密炼机进行终炼,密炼机转子转速为15~30 r·min⁻¹,上压砣压力为(420±20) kPa,冷却水温度为25~40 ℃,混炼工艺如下:一段混炼胶和硫化体系→压压砣升温至70~80 ℃→提压砣(6~10 s)→压压砣升温至85~95 ℃→提压砣(6~8 s)→压压砣升温至95~105 ℃→排胶、压片→胶片冷却至室温。

终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×15 min。

1.5 性能测试

(1)Payne效应。使用RPA2000橡胶加工分析仪测试,测试条件为:扫描温度 60 ℃,扫描频率

30 Hz,应变范围 0.28%~42%。

(2)硫化胶动态性能。采用VR-7120型DMA仪进行测试,测试条件为:应变 7%±0.25%,温度 -50~80 ℃,升温速率 2 ℃·min⁻¹,频率 12 Hz。

(3)其他性能。胶料的门尼粘度、焦烧时间、拉伸强度和拉断伸长率等性能均按相应国家或企业标准测试;成品轮胎性能按相应国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

2.1.1 门尼粘度和硫化特性

小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性见表1。

表1 小配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	64	67	70	70	71	72
门尼焦烧时间 _{t₅} (127 ℃)/min	19.9	21.1	20.8	19.9	19.6	17.9
硫化仪数据(160 ℃)						
<i>F_L</i> /(dN·m)	2.07	1.99	2.06	2.13	2.20	2.26
<i>F_{max}</i> /(dN·m)	12.68	12.53	12.73	12.92	13.09	13.25
<i>t₁₀</i> /min	2.10	2.33	2.17	2.08	1.55	1.47
<i>t₉₀</i> /min	5.90	6.12	5.97	5.88	5.46	5.19

由表1可见,随着MOF材料用量的增大,胶料的加工性能变差、焦烧时间缩短、硫化速度变快、转矩增大。与采用氧化锌的胶料相比,采用相同用量MOF材料的胶料的加工性能略差、转矩略增大、硫化速度略快。

2.1.2 物理性能

小配合试验硫化胶的物理性能见表2。

由表2可见,随着MOF材料用量的增大,硫化胶老化前后的硬度、定伸应力和拉伸强度均有所提高,拉断伸长率降低,撕裂强度变化未见规律。与采用氧化锌的硫化胶相比,采用相同用量MOF材料的硫化胶的定伸应力略有提高,拉断伸长率略有降低,拉伸强度和撕裂强度相当,综合物理性能相当。

2.2 大配合试验

2.2.1 门尼粘度和硫化特性

大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性见表3。

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.113	1.102	1.103	1.103	1.107	1.109
邵尔A型硬度/度	64	61	63	64	64	65
100%定伸应力/MPa	2.36	2.32	2.42	2.45	2.49	2.52
300%定伸应力/MPa	11.14	11.28	11.40	11.55	11.56	11.63
拉伸强度/MPa	25.70	25.21	25.55	25.72	25.76	25.81
拉断伸长率/%	562	549	541	539	533	532
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	129	124	128	132	128	133
100℃×48 h老化后						
邵尔A型硬度/度	64	64	64	64	65	65
100%定伸应力/MPa	2.89	2.65	2.81	2.93	3.03	3.27
300%定伸应力/MPa	13.14	12.35	13.02	13.52	14.16	14.59
拉伸强度/MPa	15.72	14.92	15.03	15.75	16.54	17.02
拉断伸长率/%	349	368	366	350	344	344
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	58	49	59	60	55	60

表3 大配合试验胶料的门尼粘度和硫化特性

项 目	配方编号	
	7 [#]	8 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	54	58
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	22.0	21.5
硫化仪数据(160℃)		
F_L /(dN·m)	1.59	1.60
F_{max} /(dN·m)	11.32	11.37
t_{10} /min	2.89	2.90
t_{90} /min	6.60	5.58

从表3可以看出,除加工性能略有下降外,采用MOF材料的胶料的硫化特性与氧化锌胶料相当,未见小配合试验中出现的转矩提升现象。分析原因可能是大配合试验配方中活性剂用量较小,降低了其对转矩的影响。

2.2.2 物理性能

大配合试验硫化胶的物理性能见表4。

从表4可以看出,采用MOF材料的硫化胶的各项物理性能与采用氧化锌的硫化胶相当,未见小配合试验中出现的差异,分析原因同样为活性剂用量较小,减小了其对硫化胶性能的影响。

2.2.3 Payne效应及动态性能

通常以Payne效应表征填料的分散性,弹性模量(G')越低,代表填料的分散性越好;以损耗因子($\tan\delta$)表征硫化胶的动态性能,0℃时的 $\tan\delta$ 越大,代表湿地抓着性能越好,60℃时的 $\tan\delta$ 越小,则生热越低。两个配方胶料的RPA测试结果见图1,DMA测试结果分别如图2和表5所示。

由图1可见,8[#]配方胶料的 G' 更低,说明相较

表4 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方编号	
	7 [#]	8 [#]
密度/(Mg·m ⁻³)	1.149	1.141
邵尔A型硬度/度	60	60
100%定伸应力/MPa	1.70	1.73
300%定伸应力/MPa	7.44	7.52
拉伸强度/MPa	20.94	20.89
拉断伸长率/%	625	623
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55	55
100℃×48 h老化后		
邵尔A型硬度/度	64	64
100%定伸应力/MPa	2.46	2.47
300%定伸应力/MPa	11.29	11.32
拉伸强度/MPa	19.11	18.98
拉断伸长率/%	499	500
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	48	49

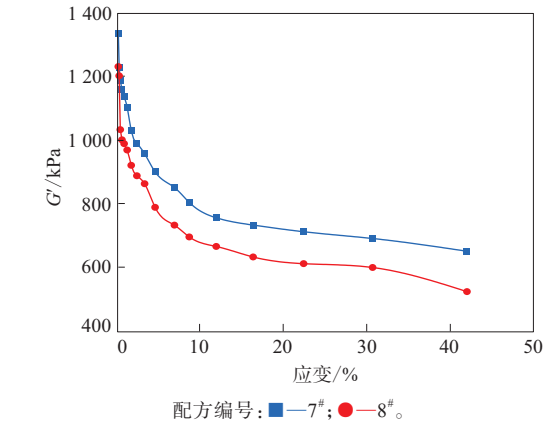
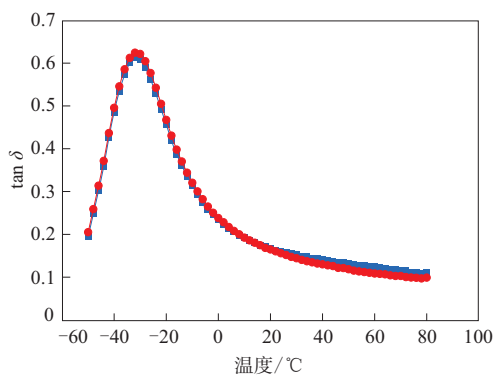


图1 RPA测试结果

于氧化锌,MOF材料可改善白炭黑在胶料中的分散性,降低Payne效应。分析原因可能为MOF材料



注同图1。

图2 DMA测试结果

表5 $\tan \delta$ 测试结果

温度/°C	配方编号	
	7 [#]	8 [#]
0	0.233	0.238
60	0.124	0.108

自带的长链结构会屏蔽部分白炭黑表面的硅羟基,降低了白炭黑的絮凝,使其分散性改善。

由图2和表5可见,相较于采用氧化锌的胶料,采用MOF材料的胶料的湿地抓着性能相当,但滚动阻力明显降低,胶料的生热降低12.9%。

2.3 成品性能

为了确认MOF材料对轮胎滚动阻力的改善,进行成品轮胎试制并进行滚动阻力测试。结果表明,采用7[#]和8[#]配方试制成品轮胎的滚动阻力系数分别为8.8和8.6 N·kN⁻¹(测试轮胎质量为8.4 kg),相较于使用氧化锌的轮胎,使用MOF材料成

品轮胎的滚动阻力下降2.3%。

3 结论

研究活性剂MOF材料在全季轮胎胎面胶中的应用。结果表明,以相同用量的MOF材料替代氧化锌,胶料的加工性能略差,其他硫化特性和物理性能相当,其自带的长链结构可以改善白炭黑的分散性,降低Payne效应,减小生热,成品轮胎的滚动阻力明显下降。同时,使用MOF材料可以减小胶料锌含量,有利于环保。

参考文献:

- [1] 王梦蛟,龚怀耀,薛广智. 橡胶工业手册(修订版) 第二分册 配合剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [2] 孙帆,吴明生. 复合氧化锌对天然橡胶硫化特性和力学性能的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2022,43(1):71-76.
- [3] 边慧光,张萌,韩德上,等. 偶联剂Si69-纳米氧化锌改性棕榈纤维对天然橡胶复合材料性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,68(2):109-113.
- [4] 刘佳. 功能氧化锌纳米粒子及其复合材料的制备及应用[D]. 南昌:南昌大学,2021.
- [5] 张刚刚,赵素合,张立群. 橡胶硫磺硫化体系低锌/无锌技术研究进展[J]. 橡胶工业,2017,64(8):503-508.
- [6] 朱诗慧. 绿色合成氧化锌及其相关产品的制备与设计[D]. 天津:天津工业大学,2021.
- [7] 陈建军,薛彬彬,倪海超,等. 环保型活性氧化锌NC105在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业,2021,41(11):693-697.
- [8] 崔贺成,程茹,刘豫皖,等. 改性氧化锌在全钢载重子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 橡胶科技,2019,17(6):353-355.

收稿日期:2022-03-09

Application of Active Agent MOF Material in Tread Compound of All-season Tire

HUANG Daye¹, REN Fujun¹, CHEN Qun², CHEN Li¹, CHEN Haiqun²

(1. Zhongce Rubber Group Co., Ltd, Hangzhou 310018, China; 2. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The application of metal organic framework material with low-zinc content (MOF material) as active agents in the tread compound of all-season tire was studied. The results showed that using MOF material to replace zinc oxide in the same amount, the processing property of the compound was slightly worse, but the physical properties were comparable, the dispersion of silica in the compound was improved, the heat build-up of the compound was reduced, and the rolling resistance of the finished tire was significantly reduced.

Key words: metal organic framework material with low-zinc content; all-season tire; tread compound; physical property; rolling resistance; environmentally friendly