

金属-有机骨架(MOFs)多孔材料ZIF-8的性能研究

宋彦哲,李庆朝

(山东阳谷华泰化工股份有限公司,山东 阳谷 252300)

摘要:研究金属-有机骨架(MOFs)多孔材料ZIF-8的特性,并用其部分替代白炭黑和氧化锌用于轮胎胎面胶。结果表明:ZIF-8的骨架上含有大量金属活性位点,且大部分金属活性位点裸露在外,使其具有更高的催化性能,ZIF-8具有特殊的有机-无机骨架结构,比表面积大,易分散且对小分子吸附性更好;在轮胎胎面胶中加入ZIF-8,可以大幅度降低氧化锌和白炭黑的用量,缩短硫化时间,提高胶料的物理性能,胶料具有更高的拉伸性能且保持较低的温升。

关键词:金属-有机骨架(MOFs);多孔材料;白炭黑;氧化锌;硫化特性;物理性能

中图分类号:TQ330.38⁺3

文献标志码:A

文章编号:2095-5448(2019)11-0616-04

DOI:10.12137/j.issn.2095-5448.2019.11.0616



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氧化锌是常用的橡胶加工助剂,其含有较多的锌元素和少量铅/锰/铜等重金属元素,这些元素会对生态环境造成污染。为了降低重金属的危害,开发无重金属的高活性助剂作为氧化锌的替代品显得至关重要。氧化锌的作用机理研究表明氧化锌不仅是导热剂,还是硫化过程的活性剂^[1-2]。橡胶用白炭黑的化学成分主要是二氧化硅,它可有效提高胶料的硬度、拉伸强度和撕裂强度等物理性能,因此得到广泛应用。但白炭黑用量较大会导致其在胶料中分散困难,从而影响胶料的物理性能。

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, 简称MOFs)是近年开发的一种新型功能材料,它是由金属离子或离子簇与有机配体经过配位作用形成的多孔材料。MOFs材料不仅结构规整,而且比表面积较大,具有优异的物理和化学性能。MOFs材料表面裸露出大量金属位点,具有良好的催化活性,且金属离子或离子簇与有机配体之间具有很强的作用力,因此结构稳定。此外,金属离子和有机配体具有选择多样性,可根据需要调节材料性能^[3]。

ZIF-8是MOFs材料中的一种,它是由六水合

硝酸锌与2-甲基咪唑在常温下通过有机物和无机金属离子的配位合成的有机-无机金属骨架材料,比表面积高达 $1\ 800\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,能有效捕获和吸附小分子。在ZIF-8的制备过程中,一些溶剂小分子也会参与配位,从而补充 Zn^{2+} 与有机配体配位完成后剩余的位点。通过加热等预处理,可将ZIF-8活化,脱除小分子,从而裸露出金属活性位点。因此,经过活化后,该材料具有较高的化学活性^[4]。ZIF-8的金属-有机骨架模型如图1所示。

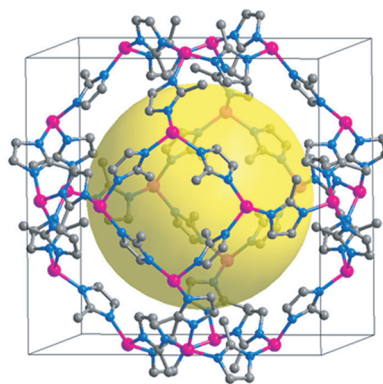


图1 ZIF-8的金属-有机骨架模型

本工作研究ZIF-8的性能及其在轮胎胎面胶中的应用。

1 实验

1.1 主要原材料

2-甲基咪唑,百灵威科技有限公司产品;六水

作者简介:宋彦哲(1987—),男,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事绿色橡胶助剂的开发及产业化工作。

E-mail:songyanzhe@163.com

合硝酸锌,上海晶纯生化科技股份有限公司产品;无水甲醇,天津科密欧化学试剂有限公司产品;丁苯橡胶(SBR,牌号1500)和顺丁橡胶(BR,牌号9000),中国石油独山子石化公司产品;白炭黑,美国卡博特有限公司产品;防老剂4020,中国石化南京化学工业有限公司产品;不溶性硫黄,山东阳谷华泰化工股份有限公司产品。

1.2 配方

1.2.1 传统配方

SBR1500 104.5, BR9000 24, 炭黑 25, 白炭黑 60, 氧化锌 3, 硬脂酸 2, 增粘树脂 2, 树脂HTR100 10, 环保芳烃油 4, 偶联剂Si69 4.8, 防老剂4020 1.5, 防老剂RD 1.5, 石蜡 1, 分散剂H60EF 3, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1.5, 促进剂DPG 1.5。

1.2.2 试验配方

SBR1500 105, BR9000 24, 炭黑 25, 白炭黑 50, 氧化锌 0.5, 硬脂酸 2, ZIF-8 5, 增粘树脂 2, 树脂HTR100 10, 环保芳烃油 4, 偶联剂Si69 4.8, 防老剂4020 2.5, 防老剂RD 1.5, 石蜡 1, 分散剂H60EF 3, 硫黄 2, 促进剂TBBS 1.5, 促进剂DPG 1.5。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,大连诚信橡塑机械有限公司产品;XSM-1L型密炼机,上海科创橡塑机械设备有限公司产品;RPA2000橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;AGS-J5KN型电子拉力机,日本岛津公司产品;GT-7012T型磨耗试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品;VR-7130型动态热机械分析仪(DMA),日本上岛公司产品;JSM-7001F型高分辨扫描电子显微镜(SEM),日本电子株式会社产品;D/max-Ra型X射线衍射仪(XRD),日本Rigaku公司产品;Tristar 3000型物理化学吸附仪,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司产品。

1.4 ZIF-8的合成

称取15 g六水合硝酸锌置于烧瓶中,加入70 mL无水甲醇将其溶解,再准确称取33 g的2-甲基咪唑置于烧杯中,加入500 mL无水甲醇搅拌溶解。在25 ℃、剧烈搅拌的条件下,将2-甲基咪唑溶

液缓慢滴入烧瓶中,滴加完毕后,持续反应24 h。然后将所得的乳浊液离心分离,用无水甲醇洗涤3次。最后,70 ℃真空干燥24 h,得到的白色粉末即为ZIF-8^[5]。

1.5 试样制备

胶料采用两段混炼工艺,一段混炼在XSM-1L型密炼机中进行,初始温度为80 ℃,转子转速为80 r·min⁻¹,混炼至138~142 ℃排胶。二段混炼在X(S)K-160型开炼机上进行,左右割刀各5次,打三角包薄通6次,将辊距调为2 mm,排气下片,胶料室温停放24 h后在平板硫化机上硫化,硫化条件为160 ℃×1.2_{t₉₀}。

1.6 测试分析

ZIF-8的XRD谱表征采用XRD测试,Cu-K α 射线,波长为0.154 06 nm,工作电压为40 kV。微观形貌采用SEM观察。氮吸附-脱附曲线采用物理化学吸附仪测试,比表面积用多分子层吸附公式(BET方程)计算,采用BJH法计算材料的孔结构。

混炼胶硫化特性和硫化胶物理性能均按相应的国家或企业标准测试。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8的特性分析

2.1.1 XRD分析

ZIF-8的XRD谱如图2所示。

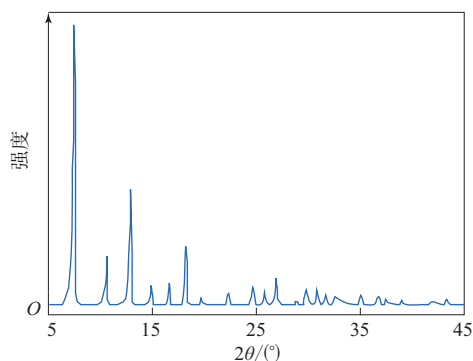


图2 ZIF-8的XRD谱

从图2可以看出,本试验合成的ZIF-8的XRD谱与标准谱图一致,说明合成的ZIF-8晶体结构与理论晶体结构相同。

2.1.2 SEM分析

ZIF-8的SEM照片如图3所示。

从图3可以看出,ZIF-8粒子为八面体结构,与

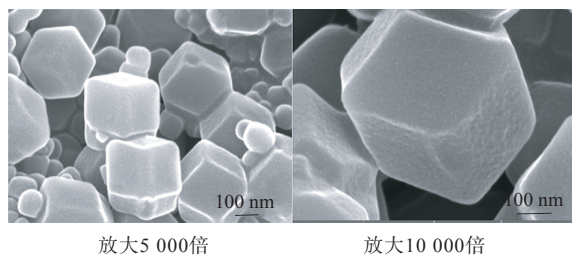


图3 ZIF-8的SEM照片

图1的骨架模型吻合,粒径为100~500 nm,具有纳米材料的特性。

2.1.3 氮吸附-脱附曲线

ZIF-8的氮吸附-脱附曲线如图4所示(p 为气体的真实压力, p_0 为气体在测定温度下的饱和蒸气压)。

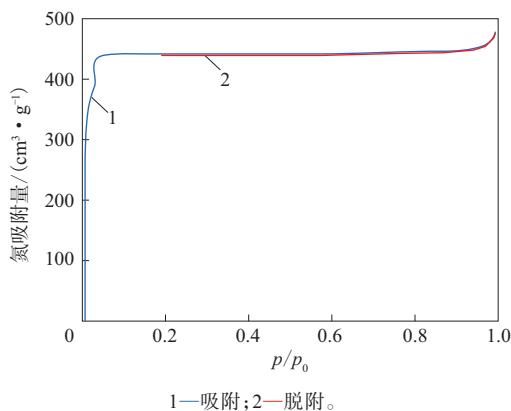


图4 ZIF-8的氮吸附-脱附曲线

从图4可以看出,对比ZIF-8的氮吸附-脱附曲线和BJH标准谱图^[6],可知ZIF-8的孔道主要属于微孔结构,通过吸脱附曲线计算其比表面积高达 $1\,826\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,远大于普通白炭黑的比表面积($200\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)。因此,ZIF-8不仅易分散且对小分子吸附性更好。此外,由于ZIF-8由有机物和无机金属离子配合而成,有机配体为咪唑环状结构,其与橡胶的相似相容性更好,有利于进一步提高其在橡胶中的分散性^[7]。

2.2 ZIF-8在轮胎胎面胶中的应用

2.2.1 混炼胶的硫化特性

混炼胶的硫化特性如表1所示。

从表1可以看出,试验配方混炼胶的门尼粘度较传统配方混炼胶低, t_{10} 和 t_{90} 明显缩短。这是因为ZIF-8上大量的金属Zn活性位点具有较高的

表1 混炼胶的硫化特性

项 目	试验配方	传统配方
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	77	80
硫化仪数据(160 °C)		
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.81	2.10
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.80	18.29
$F_{\max}-F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.99	16.19
t_{10}/min	1.83	2.62
t_{90}/min	6.31	9.12

催化性能,能有效活化反应物,促进硫化反应高效进行。

2.3 硫化胶的物理性能

硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 硫化胶的物理性能

项 目	试验配方	传统配方
邵尔A型硬度/度	76	70
200%定伸应力/MPa	12.0	10.9
拉伸强度/MPa	19.5	17.6
拉断伸长率/%	302	283
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	55	51
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.122	0.125
回弹值/%	36	32
压缩温升 ¹⁾ /°C	27.1	30.0

注:1)温度 55 °C,冲程 4.45 mm,负荷 1 MPa,频率 30 Hz。

从表2可以看出,与传统配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的邵尔A型硬度、200%定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值均有所增大,阿克隆磨耗量和压缩温升减小,物理性能更佳。这是由于ZIF-8的比表面积比白炭黑更大,吸附能力更强,其特殊的有机-无机骨架结构有利于提高其与橡胶的相容性,不仅分散更均匀,还可减小分子链之间的摩擦,降低生热。

3 结论

(1) MOFs多孔材料ZIF-8的骨架上含有大量金属活性位点,且大部分金属活性位点裸露在外,使其具有更高的催化性能。ZIF-8具有特殊的有机-无机骨架结构,比表面积大,易分散且对小分子吸附性更好。

(2) 在轮胎胎面胶中加入ZIF-8,可以大幅度降低氧化锌和白炭黑的用量,缩短硫化时间,提高胶料的物理性能,胶料具有更高的拉伸性能且保持较低的温升。

参考文献:

- [1] 田巍娟,李凤威,刘乐. 改性氧化锌在全钢子午线轮胎胎侧胶中的应用[J]. 橡胶科技,2018,16(9):38-40.
- [2] 汪传生,朱晓瑶,张萌,等. 雾化干燥技术纳米氧化锌/天然橡胶复合材料的制备和性能研究[J]. 橡胶工业,2019,66(7):512-516.
- [3] Furukawa H, Cordova K E, O'keeffe M, et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149):1230444.
- [4] 李庆朝. 金属-有机骨架材料ZIF-8的改性及其在CO₂捕获-转化中的应用[D]. 太原:太原理工大学,2017.
- [5] Mac Dowell N, Llovel F, Adjiman C S, et al. Modeling the Fluid Phase Behavior of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine Using Transferable Parameters with the SAFT-VR Approach[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010,49(4):1883-1899.
- [6] 申俊华,许娟,李彦敏. BJH法测量粉末孔径的方法研究[J]. 石油化工,2016,45(11):184-185.
- [7] 李庆朝,汤国辉,史利娟. 温和条件下高效催化转化CO₂的催化体系ZIF-8/TBAB的研究[J]. 现代化工,2017,37(6):112-115.

收稿日期:2019-08-28

Study on Properties of Porous Metal-Organic Frameworks (MOFs) Material ZIF-8

SONG Yanzhe, LI Qingzhao

(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The properties of porous metal-organic frameworks (MOFs) material ZIF-8 was investigated, and it was used to replace part of the silica and zinc oxide in tire tread compound. The results showed that, the frameworks of ZIF-8 contained a large number of metal active sites, and most of the metal sites were exposed which enabled high catalytic performance. ZIF-8 had a special organic-inorganic skeleton structure, large specific surface area, easy dispersion and good adsorption for small molecules. With the addition of ZIF-8 in tire tread compound, the amount of zinc oxide and silica could be greatly reduced, the curing time was shortened, the physical properties of the compound were improved, the tensile properties of the compound were higher, and the low heat build-up property was maintained.

Key words: metal-organic frameworks (MOFs); porous material; silica; zinc oxide; curing characteristic; physical property

三角轮胎全面参与大飞机地面动力学联合实验室建设

据三角轮胎股份有限公司官网报道,2019年10月15日,大飞机地面动力学联合实验室在湖南长沙签约揭牌,三角轮胎股份有限公司将全面参与该项目中相关课题的研究工作。

该项目将针对各类国产民机、军机、无人机、未来航天飞机的研发需求,对飞机轮胎、机轮刹车系统、起落架系统进行地面动力学测试、验证和试验服务。项目建成后,其试验平台原则上可模拟任何飞机起降系统及子系统的着陆,对不同路面的情况进行模拟试验。

该联合实验室由中国商用飞机有限责任公司发起,依托上海飞机设计研究院、中国商飞实验

证中心、飞行模拟国家重点实验室,联合中国民航上海航空器适航审定中心及中南大学、国防科技大学、吉林大学、上海交通大学、南京航空航天大学等5所知名高校,航空工业飞机起落架有限责任公司、航空工业西安航空制动科技有限公司、三角轮胎股份有限公司、长沙鑫航机轮刹车有限公司等相关企业共同建设,重点攻克共性、基础性和卡脖子的关键技术难题。

三角轮胎股份有限公司将在该项目中承担轮胎地面动态特性研究、轮胎地面摩擦动力学研究以及起落架系统等其他与轮胎有关的课题的研究工作。

(本刊编辑部)