

航空子午线轮胎带束层胶料与纤维帘线 粘合性能研究

吴洪全, 臧云红, 王超群, 常爱修

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要: 研究航空子午线轮胎带束层胶料配方对其与锦纶/芳纶复合帘线和芳纶帘线粘合性能的影响。结果表明, 间-甲-白粘合体系可使胶料保持较大定伸应力和拉伸强度的同时提高芳纶帘线与胶料的粘合性能, 此外间-甲粘合体系也可使锦纶/芳纶复合帘线与胶料有较好的粘合性能。粘合体系的发展使芳纶帘线在高性能要求的航空轮胎中应用成为可能。

关键词: 航空子午线轮胎; 带束层; 配方; 芳纶帘线; 锦纶/芳纶复合帘线; 粘合性能

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38⁺9

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)04-0215-04

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.04.0215



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着社会经济水平发展和人们物质生活水平提高, 我国航空产业得以迅速发展, 人们的出行越来越便利。航空轮胎作为飞机的必要组件, 是飞机与地面接触的唯一部件, 承担着飞机安全起飞、滑行、降落的重要任务, 其安全性一直备受关注。跟随技术进步, 如今航空轮胎逐步从斜交结构向更安全、高速的子午线结构发展^[1-3]。芳纶帘线以其高模量、高强度、耐疲劳性能好、质量小等优点得到越来越多的关注和应用, 正逐渐替代锦纶帘线成为航空轮胎带束层常用的骨架材料^[4-10], 而其与带束层胶料的粘合性能研究也从未止步^[11]。

由于芳纶纤维的表面缺少活性官能团和常用的间位、对位芳酰胺, 芳纶纤维沿轴向高度取向结晶及苯环空间结构位阻, 使得芳纶纤维与橡胶表面的粘合变得极为困难^[12]。目前芳纶帘线与胶料粘合性能的改善主要有以下3个方面: 一是通过对芳纶纤维表面基团活化、接枝改性等手段提高其表面基团活性; 二是对芳纶帘线进行浸渍处理, 引入连接芳纶纤维与橡胶的“桥梁”, 常用的是间苯二酚-甲醛胶乳溶液浸胶处理; 三是对胶料配方组

分进行调整, 类似提高钢丝帘线与胶料的粘合机理, 在配方中使用间苯二酚、甲基(亚甲基)给予体、白炭黑等材料, 组成间-甲或间-甲-白粘合体系, 提高芳纶帘线与胶料的粘合力^[13]。

本工作从配方设计角度探讨航空子午线轮胎带束层胶料与锦纶/芳纶复合帘线和芳纶帘线的粘合性能。

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), RSS3, 泰国产品; 1890dtex/1锦纶/1670dtex/2芳纶复合帘线(简称复合帘线), 山东海龙博莱特化纤有限责任公司产品; 3000dtex/3芳纶帘线(简称芳纶帘线), 常州高远化工有限公司产品; 炭黑N326, 山西永东化工股份有限公司产品; 炭黑N375, 江西黑猫炭黑股份有限公司产品; 白炭黑975, 山东联科新材料股份有限公司产品; 间苯二酚-甲醛树脂, 牌号SL3020, 彤程新材料集团股份有限公司产品; 不溶性硫黄HD-OT20, 伊士曼化工有限公司产品; 粘合剂RA-65, 常州曙光化工厂产品。

1.2 试验配方

为保证胶料强伸性能、耐疲劳性能以及综合性能, 配方设计采用全烟片胶体系。

作者简介: 吴洪全(1983—), 男, 山东临朐人, 青岛双星轮胎工业有限公司工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计与工艺管理工作。

E-mail: 15964209050@163.com

配方A:NR 100, 炭黑N326+炭黑N375 48, 白炭黑 8, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 分散及增粘助剂 7, 间苯二酚-甲醛树脂及粘合剂 6, 防老剂 3, 不溶性硫黄及促进剂 4.4。

配方B:NR 100, 炭黑N375 46, 氧化锌 4.5, 硬脂酸 2, 间苯二酚-甲醛树脂及粘合剂 6, 防老剂 3, 不溶性硫黄及促进剂 4。

1.3 主要设备和仪器

BB-L1600IM型密炼机和BB430型密炼机, 日本神户制钢公司产品;XM270型密炼机, 大连橡胶塑料机械有限公司产品;XKR-150型开炼机, 广东湛江机械厂产品;MDR2000E型硫化仪和MV2000型门尼仪, 美国阿尔法科技有限公司产品;Instron-5966型电子拉力机, 美国英斯特朗公司产品;电热平板硫化机, 湖州东方机械有限公司产品;401B型老化试验箱, 江都试验机械厂产品;回弹性测试仪, 意大利GIBITRE公司产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

小配合试验胶料分2段在BB-L1600IM型密炼机中混炼。一段混炼转子转速为 $90 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为:生胶、炭黑→氧化锌、硬脂酸、防老剂及间苯二酚-甲醛树脂等小料→排胶($145 \sim 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$);一段混炼胶停放8 h后进行二段混炼, 二段混炼转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 混炼工艺为:一段混炼胶→不溶性硫黄、粘合剂和促进剂→排胶($95 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。胶料在XKR-150型开炼机上下片。

1.4.2 大配合试验

大配合试验胶料分3段混炼。一段混炼在BB430型密炼机中进行, 转子转速为 $47 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为生胶→部分炭黑和氧化锌、硬脂酸等→排胶($150 \sim 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在BB430型密炼机中进行, 转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为一段混炼胶→剩余炭黑、间苯二酚-甲醛树脂→排胶($140 \sim 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$);三段混炼在XM270型密炼机中进行, 转子转速为 $20 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 加料顺序为二段混炼胶→不溶性硫黄、粘合剂和促进剂→排胶($95 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相应的国家标准或企业

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如表1所示。

表1 小配合试验胶料的硫化特性($151 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

项 目	配方A	配方B
门尼焦烧时间 t_5 ($127 \text{ }^{\circ}\text{C}$)/min	23.52	31.83
F_L /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	3.02	3.79
$F_{\max}$ /($\text{dN} \cdot \text{m}$)	19.88	23.71
t_{10} /min	5.40	6.49
t_{90} /min	16.97	19.66
t_{s2} /min	5.99	6.50
$t_{97}^{1)}$ /min	>40	>40

注:1) t_{97} 为硫化返原3%时所用的时间。

由表1可以看出,与配方B胶料相比,配方A胶料的 t_{10} 和 t_{90} 较短,硫化速度较快。

小配合试验硫化胶的物理性能如表2所示。

由表2可以看出,与配方B硫化胶相比,配方A硫化胶中炭黑和白炭黑用量较大,其密度和硬度略大,而定伸应力和拉伸强度略小。

小配合试验胶料的粘合性能(H抽出力)如表3所示。

表2 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方A	配方B
密度/($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.164	1.134
邵尔A型硬度/度	76	74
100%定伸应力/MPa	3.7	4.0
300%定伸应力/MPa	14.3	17.1
拉伸强度/MPa	24.6	25.1
拉断伸长率/%	430	430
拉断永久变形/%	20	20
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	101	100
回弹值/%	44	52
100 $^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ 老化后		
邵尔A型硬度/度	81	79
100%定伸应力/MPa	6.0	6.8
300%定伸应力/MPa	20.3	23.4
拉伸强度/MPa	18.9	23.8
拉断伸长率/%	284	304
拉断永久变形/%	12	16
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	51	47
回弹值/%	46	54

注:硫化条件为 $151 \text{ }^{\circ}\text{C} \times 30 \text{ min}$ 。

表3 小配合试验胶料的粘合性能(H抽出力) N

项 目	配方A	配方B
复合帘线		
最小值	168	213
平均值	194	246
芳纶帘线		
最小值	249	114
平均值	294	145
100 ℃×24 h老化后		
复合帘线		
最小值	211	214
平均值	237	262
芳纶帘线		
最小值	278	148
平均值	322	184

由表3可以看出,与配方B胶料相比,配方A胶料由于采用了间-甲-白粘合体系,与芳纶帘线有较高的粘合强度。这是由于在间-甲-白粘合体系中,亚甲基给予体与亚甲基接受体在硫化温度下反应生成了可在纤维与橡胶之间起到“桥接”作用的酚醛树脂粘合剂,分别与纤维表面的羟基和羧酸基等反应并与橡胶产生交联;同时具有硅羟基的白炭黑则在反应中起到了活化作用,又调节了粘合反应速度和硫化速度,使芳纶帘线与橡胶的粘合水平加强。配方B胶料采用无白炭黑的间-甲粘合体系,更适合应用于锦纶/芳纶复合帘线。在实际生产时可根据帘线类型选用不同的配方。

2.2 大配合试验

大配合试验胶料的硫化特性如表4所示。

由表4可以看出:大配合试验与小配合试验胶料的硫化特性变化基本一致;与小配合试验胶料相比,大配合试验胶料的门尼焦烧时间略长, t_{10} 稍短。

大配合试验硫化胶的物理性能如表5所示。

表4 大配合试验胶料的硫化特性(151 ℃)

项 目	配方A	配方B
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	24. 51	32. 76
F_1 /(dN·m)	3. 06	3. 44
F_{max} /(dN·m)	21. 09	21. 45
t_{10} /min	4. 33	5. 99
t_{90} /min	16. 76	17. 36
t_{32} /min	5. 49	6. 26
$t_{97}^{(1)}$ /min	39. 65	37. 11

注:同表1。

表5 大配合试验硫化胶的物理性能

项 目	配方A	配方B
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 158	1. 129
邵尔A型硬度/度	74	73
100%定伸应力/MPa	3. 8	3. 6
300%定伸应力/MPa	14. 6	15. 9
拉伸强度/MPa	23. 8	24. 7
拉断伸长率/%	483	450
拉断永久变形/%	20	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	103	96
回弹值/%	43	52
100 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	79	76
100%定伸应力/MPa	5. 1	5. 2
300%定伸应力/MPa	17. 8	20. 5
拉伸强度/MPa	21. 9	23. 9
拉断伸长率/%	367	353
拉断永久变形/%	24	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	51
回弹值/%	44	54

注:同表2。

由表5可以看出:大配合试验与小配合试验硫化胶的物理性能变化基本一致;与小配合试验胶料相比,配方A硫化胶的硬度和拉伸强度稍小,拉断伸长率较大;老化后的定伸应力较小,拉伸强度降幅较小,拉断伸长率较大,配方B硫化胶的密度和定伸应力略小,老化后的硬度偏小,其他性能相当。

大配合试验胶料的粘合性能(H抽出力)如表6所示。

由表6可以看出:大配合试验与小配合试验胶料的粘合性能变化基本一致;配方A胶料老化前后与芳纶帘线的粘合力均明显大于与复合帘线的粘合力;配方B胶料老化前后与复合帘线的粘合力均明显大于与芳纶帘线的粘合力。

2.3 配方工艺性能及成品测试

大配合试验胶料挤出表面外观较好,终炼胶门尼粘度为62~68。

半成品采用配方A胶料搭配芳纶帘线制备带束保护层,采用配方B胶料搭配锦纶/芳纶复合帘线制备0°带束层,其制备过程顺利,帘布覆胶较好,表面粘性适中,满足工艺要求。

采用半成品试制某型号轮胎,成型及硫化过程正常,轮胎水压爆破超过设计值4倍,通过GB/T 9747—2008《航空轮胎试验方法》中的有关试验,

表6 大配合试验胶料的粘合性能(H抽出力) N

项 目	配方A	配方B
复合帘线		
最小值	156	179
平均值	182	255
芳纶帘线		
最小值	277	115
平均值	301	129
100℃×24 h老化后		
复合帘线		
最小值	196	198
平均值	223	239
芳纶帘线		
最小值	250	174
平均值	312	191

达到产品设计要求。

3 结论

间-甲-白粘合体系可使胶料在保持较大定伸应力和拉伸强度的同时提高芳纶帘线与胶料的粘合性能,此外间-甲粘合体系也可使锦纶/芳纶复合帘线与胶料有较好的粘合性能。粘合体系的发展使芳纶帘线在高性能要求的航空轮胎中应用成为可能,在航空轮胎从斜交结构向子午线结构转变过程中发挥出推动作用。

致谢:魏爱龙先生对本文提出了宝贵的意见,在此深表感谢。

参考文献:

[1] 沃西源,涂彬,夏英伟. 芳纶纤维及其复合材料性能与应用研究[J]. 航天返回与遥感,2005,26(2):50-55.

[2] 李汉堂. 芳纶纤维在轮胎工业中的应用[J]. 橡塑机械时代,2011(7):11-19.

[3] 王劫. 芳纶纤维在轮胎骨架材料中的应用[J]. 轮胎工业,2020,40(3):139-141.

[4] 马林刚,章跃洪,杨金林. 芳纶纤维增强聚硅氧烷复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料科技,2021,49(5):24-26.

[5] 李同起,王成扬. 影响芳纶纤维及其复合材料性能的因素和改善方法[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):5-9.

[6] 魏忠仁,杜文泽,王树伦,等. 芳纶纤维抗弹复合材料研究进展[J]. 工程塑料应用,2009,37(1):75-78.

[7] 李张水,李国忠,陈娟,等. 化学改性芳纶纤维增强水泥基复合材料的性能[J]. 复合材料学报,2011,28(3):109-114.

[8] 刘旭军,李同生,杨生荣,等. 芳纶纤维织物摩擦磨损性能的研究[J]. 摩擦学学报,1999(1):23-27.

[9] 熊杰,施楣梧,周国泰,等. 高应变率下芳纶纤维力学性能的研究[J]. 纺织学报,2000,21(6):7-10.

[10] 崔小明. 芳纶纤维在橡胶工业中的应用研究进展[J]. 橡胶科技,2020,18(1):5-8.

[11] 周琴,李杨,钟代飞,等. 芳纶纤维的热氧化处理及对环氧树脂界面黏结的影响[J]. 塑料科技,2021,49(5):1-6.

[12] 邹立,罗鹏,孙琰,等. 纳米填料对芳纶纤维与天然橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2020,67(1):17-22.

[13] 李斌,杜华太,张洪民,等. 芳纶与橡胶界面粘合技术的研究进展[J]. 橡胶工业,2012,59(12):757-761.

收稿日期:2021-10-16

Study on Adhesion Properties of Belt Compound and Fiber Cord of Aviation Radial Tire

WU Hongquan, ZANG Yunhong, WANG Chaoqun, CHANG Aixiu
(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The effect of the belt compound formulation of aviation radial tire on its adhesion to nylon/aramid composite cord and aramid cord was investigated. The results showed that the resorcinol-formaldehyde-silica adhesive system could improve the adhesion between the aramid fiber and the compound while maintaining good tensile stress and tensile strength of the compound. In addition, with the resorcinol-formaldehyde adhesive system, the adhesion between the nylon/aramid composite cord and the compound was also good. The development of the adhesive system made it possible to apply aramid cords in aviation tires that required high performance.

Key words: aviation radial tire; belt; formulation; aramid cord; nylon/aramid composite fiber; adhesion