

航空子午线轮胎胎侧胶配方的优化设计

吴洪全, 黄义钢, 常爱修, 臧云红

(青岛双星轮胎工业有限公司, 山东 青岛 266400)

摘要:对航空子午线轮胎胎侧胶配方进行优化设计。试验结果表明:胎侧胶优选配方为天然橡胶 65, 顺丁橡胶 35, 炭黑N375 50, 增粘树脂Koresin 2, 防老剂 5.5, 不溶性硫黄 1.8, 促进剂TBBS 0.8, 其他 8.7; 与生产配方胶料相比, 试验配方胶料的门尼焦烧时间延长, 加工安全性和抗硫化返原性能提高, 硫化胶的密度减小, 拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度增大, 耐低温和耐屈挠性能提高; 成品轮胎的导电性能达到相关标准要求。

关键词:航空子午线轮胎; 胎侧胶; 物理性能; 耐低温性能; 耐屈挠性能; 导电性能

中图分类号:U463.341⁺.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2023)03-0172-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2023.03.0172



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

我国具有世界上发展很快、潜力巨大的航空市场。据测算, 2016—2035年的20年间, 我国飞机保有量将由8 001架增加到34 264架, 航空轮胎市场规模也相应的将由38.66亿元提高到97.76亿元, 市场潜力巨大。作为全球轮胎产销大国, 我国的高端航空轮胎市场却被米其林、普利司通、固特异等国际巨头占据了95%的份额, 处于绝对垄断地位^[1-3]。国内航空轮胎生产处于“卡脖子”状态。

纵观国内航空轮胎发展史, 从原沈阳第三橡胶厂研制出第1批航空斜交轮胎开始, 起步晚、起点低, 可生产航空轮胎的厂家少, 技术相对落后。如今, 航空轮胎正进入子午化扩张期, 又适逢我国航空轮胎发展迎来政策利好期, 多家国企、民企轮胎厂开始参与航空轮胎的研制, 在注重传统航空斜交轮胎和航空子午线轮胎研发的同时, 布局研发新一代航空子午线轮胎技术和产品, 是追赶国际巨头、缩小差距的绝好机遇^[1]。

我公司正在使用的航空轮胎胎侧胶因耐高低温性能及耐屈挠性能较差, 已不能满足航空子午线轮胎的相关要求。为了提高航空子午线轮胎胎侧胶的综合性能, 本工作对航空子午线轮胎胎侧胶配方进行优化设计。

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高级工程师, 学士, 主要从事轮胎配方设计及工艺管理工作。

E-mail:15964209050@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR), RSS3烟胶片, 泰国产品; 高顺式顺丁橡胶(BR), 牌号9000, 中国石化燕山石化公司产品; 炭黑N375和N660, 上海卡博特炭黑有限公司产品; 环保橡胶油, 牌号NAP10, 中国石油辽河石化公司产品; 烷基酚醛增粘树脂, 牌号Koresin, 德国BASF公司产品; 不溶性硫黄, 牌号HD OT20, 伊士曼化工有限公司产品; 促进剂TBBS, 山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 配方

负荷大、速度快、下沉量大、变形大和充气压力高是航空轮胎最常见的特点。为了保证飞机安全起落, 航空轮胎必须同时具备赛车轮胎的速度和巨型工程机械轮胎的负荷。航空轮胎胎侧在结构上起到保护胎体免受外伤和环境老化的作用, 同时还对其极高的产品性能和质量稳定性提出了更高的要求。由于航空轮胎负荷大、速度快, 尤其是飞机降落时为缓冲飞机对地面的冲击, 吸收大量能量, 轮胎下沉量可达到30%以上, 因此要求胎侧胶具有较好的耐屈挠性能。飞机可在高纬度或高寒地区飞行和使用, 相应标准中要求航空轮胎胶料在-40~70℃的环境下停放24 h后性能不下降, 同时要求胎侧胶的耐老化和耐高低温性能良好。飞机在飞行过程中, 机身会因与大气摩擦而积累较多电荷, 为着陆安全, 飞机降落时需尽快将

电荷释放,故要求胎侧胶具有一定的导电性能。航空轮胎新胎胎冠的花纹深度在10 mm左右,飞行150—250个起落时需要更换胎面进行翻新,且翻新次数可达4—6次,需要胎侧部位完好无损,因此要求胎侧胶具有良好的物理性能。

本工作按照航空子午线轮胎胎侧胶性能要求对其配方进行优化设计。

(1) 生胶体系。选择NR与BR并用,以NR为主,BR为辅。其中,NR可使胎侧胶保持较好的弹性和物理性能;分子链柔软、动态性能好的BR可在赋予胶料良好的耐屈挠性能的同时提高胶料的耐低温性能。

(2) 补强体系。橡胶为电绝缘体,胶料的导电性能由炭黑所决定。一般情况下胶料的导电性能随炭黑用量的增大而提高,当炭黑用量达到一定份数时导电性能会有数量级的跃升。同时,炭黑在胶料中的导电性能还取决于炭黑的比表面积、结构度及其在胶料中的分散性。炭黑比表面积越大、结构度越高、在胶料中的分散性越好,胶料的导电性能越好^[4-5]。为兼顾胶料的物理性能和导电性能,补强体系选用结构度高、补强性能好的新工艺炭黑,并适当减小用量,在保持胶料高含胶率的同时,保证胶料的导电性能。

(3) 防护体系。选择耐热氧老化性能好的喹啉类防老剂、综合性能好的后效型对苯二胺类防老剂和物理防老剂并用,从而使轮胎具有良好的耐热老化和耐臭氧老化性能^[6-7]。

(4) 软化增塑体系。由于补强体系中炭黑填充量低于60份且生胶体系中并用了BR,结合改善胶料加工性能和轮胎使用性能,因此软化增塑体系采用烷基酚醛增粘树脂Koresin或并用少量环保橡胶油^[8]。

(5) 硫化体系。航空子午线轮胎胎体仍为多层覆胶帘布层贴而成,单胎硫化时间较长,因此采用半有效硫化体系,以提高胶料的耐热、耐疲劳和抗硫化返原性能^[9-10]。

经过对各配方体系的优选设计,确定的3个试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

BB-L1600IM型和BB430型密炼机,日本神户

表1 胎侧胶配方

组 分	试验配方			生产配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
NR	65	65	75	80
BR	35	35	25	20
炭黑N375	48	50	55	30
炭黑N660	0	0	0	25
环保橡胶油	0	0	2	4
增粘树脂Koresin	2	2	2	2
防老剂	5.5	5.5	5.5	5.5
不溶性硫黄	2	1.8	1.8	1.8
促进剂TBBS	0.6	0.8	0.8	1.2
其他	8.7	8.7	8.7	8.7
合计	166.8	168.8	175.8	178.2

制钢公司产品;XM270型密炼机,大连橡胶塑料机械股份有限公司产品;XKR-150型开炼机,广东湛江机械厂产品;MV2000型门尼粘度仪和MDR2000E型硫化仪,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;TM-2135型低温脆性试验机,日本上岛公司产品;SM7110型高阻计,日本日置(HIOKI)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次在BB-L1600IM型密炼机中炼胶后再使用小型开炼机下片。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、软化剂→增粘树脂及防老剂等小料→排胶($145 \sim 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→小型开炼机下片;一段混炼胶停放8 h后进行二段混炼,转子转速为 $60 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,混炼工艺为:一段混炼胶→不溶性硫黄和促进剂→排胶($95 \sim 105 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→小型开炼机下片。

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 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→炭黑→增粘树脂和防老剂等小料→排胶($145 \sim 155 \text{ }^{\circ}\text{C}$);二段混炼在BB430型密炼机中进行,转子转速为 $35 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→排胶($135 \sim 145 \text{ }^{\circ}\text{C}$);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、促进剂→排胶($90 \sim 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$)→下片。

1.5 性能测试

(1)胶料的脆性温度按照GB/T 15256—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶低温脆性的测定(多试样法)》进行测试。

(2)成品轮胎的导电性能按照GJB 108B—1998和GJB 683A—1998中规定的导静电性能试验方法进行测试。

(3)胶料的其他性能均按照相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 小配合试验

小配合试验结果见表2—4。

表2 小配合试验胶料的硫化特性

项 目	试验配方			生产 配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	19.73	16.79	26.36	22.19
硫化仪数据(151℃)				
F_L /(dN·m)	2.30	2.68	2.55	1.90
F_{max} /(dN·m)	12.12	14.34	17.92	12.40
t_{10} /min	4.32	4.08	5.64	4.97
t_{90} /min	11.60	9.49	12.03	9.73
t_{s2} /min	5.19	4.62	7.06	5.58
$t_{R97}^{1)}/min$	28.25	29.51	31.52	29.15

注:1) t_{R97} 为硫化返原3%时所用的时间。

从表2可以看出:2[#]试验配方胶料的门尼焦烧时间最短,3[#]试验配方胶料的门尼焦烧时间最长;与生产配方胶料相比,2[#]和3[#]试验配方胶料的 F_L 和 F_{max} 增大,1[#]试验配方胶料的起硫和硫化速度接近,抗硫化返原性能略低,2[#]试验配方胶料的起硫速度最快,3[#]试验配方胶料的起硫和硫化速度最慢,硫化返原时间最长。

从表3可以看出:与生产配方硫化胶相比,老化前,1[#]试验配方硫化胶的密度和硬度最小,100%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率也偏小,撕裂强度最大;2[#]试验配方硫化胶的密度较小,硬度接近,300%定伸应力和拉伸强度最大,拉断伸长率和撕裂强度较大;3[#]试验配方硫化胶的密度和硬度接近,拉伸强度和拉断伸长率略低,撕裂强度略高;热空气老化后,1[#]试验配方硫化胶的硬度最小,拉断伸长率最大,撕裂强度减小;2[#]试验配方硫化胶的定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率等均较好;3[#]

表3 小配合试验硫化胶的物理性能

项 目	试验配方			生产 配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
密度/(Mg·m ⁻³)	1.087	1.100	1.114	1.116
邵尔A型硬度/度	57	59	60	58
100%定伸应力/MPa	1.9	1.9	2.2	2.0
300%定伸应力/MPa	9.1	9.7	9.1	8.1
拉伸强度/MPa	21.6	23.7	21.8	22.6
拉断伸长率/%	541	567	532	592
拉断永久变形/%	16	12	12	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	85	74	53	49
回弹值/%	57	58	57	58
100℃×24 h老化后				
邵尔A型硬度/度	58	61	62	61
100%定伸应力/MPa	1.9	2.8	3.2	3.0
300%定伸应力/MPa	9.0	12.1	12.9	11.9
拉伸强度/MPa	19.2	19.4	16.8	19.0
拉断伸长率/%	500	442	421	439
拉断永久变形/%	18	18	12	12
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39	44	36	43
回弹值/%	60	60	58	61
低温脆性温度/℃	<-70	<-70	-63	-59
-40℃×24 h停放后				
邵尔A型硬度/度	57	58	57	57
100%定伸应力/MPa	1.6	2.0	2.1	1.9
300%定伸应力/MPa	8.7	10.2	8.7	8.6
拉伸强度/MPa	21.3	22.6	20.1	21.4
拉断伸长率/%	547	566	519	581
拉断永久变形/%	12	12	12	12

注:硫化条件为151℃×30 min。

表4 小配合试验胶料的屈挠裂口等级

屈挠次数×10 ⁻⁴	试验配方			生产 配方
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
老化前				
5	0	0	0	0
10	0	0	0	0
15	0	0	0	1
20	0	0	0	2
25	0	0	1	6
30	0	0	1	
100℃×24 h老化后				
5	0	0	0	0
10	0	0	0	1
15	0	0	0	3
20	0	0	0	6
25	0	0	2	
30	0	0	3	

试验配方硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率偏低。

从表3还可以看出:1[#]和2[#]试验配方硫化胶的低温脆性温度均低于-70℃,耐低温性能明显优于生产配方硫化胶;经低温(-40℃×24 h)处理

后,2[#]试验配方硫化胶的300%定伸应力、拉伸强度和拉断伸长率最大。

从表4可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的耐屈挠性能提高;其中1[#]和2[#]试验配方胶料在老化前后经过30万次屈挠后均未出现裂口,3[#]试验配方胶料老化前经过25万次屈挠后出现了1级裂口,老化后经过25万次屈挠后出现了2级裂口。

2.2 大配合试验

根据小配合试验结果,优选2[#]试验配方进行大配合试验,试验结果见表5—7。

表5 大配合试验胶料的硫化特性		
项 目	2 [#] 试验配方	生产配方
门尼焦烧时间 t_5 (127 ℃)/min	26.43	24.97
硫化仪数据(151 ℃)		
F_L /(dN·m)	1.74	1.60
F_{max} /(dN·m)	13.07	12.68
t_{10} /min	6.27	4.93
t_{90} /min	12.55	9.34
t_{s2} /min	7.74	5.46
$t_{R97}^{1)}/min$	32.18	27.51

注:同表2。

从表5可以看出:与生产配方胶料相比,试验配方胶料的 F_L 和 F_{max} 增大,门尼焦烧时间、 t_{10} 、 t_{90} 和 t_{R97} 均延长,说明胶料的加工安全性和抗硫化返原性能提高。

从表6可以看出:与生产配方硫化胶相比,试验配方硫化胶的硬度和定伸应力相当,拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度明显增大;热空气老化和低温处理后试验配方硫化胶的硬度、定伸应力和拉断伸长率变化较小,说明硫化胶的耐高低温性能优于生产配方硫化胶;同时试验配方硫化胶的低温脆性温度明显低于生产配方硫化胶。

从表7可以看出,与生产配方胶料相比,试验配方胶料的耐屈挠性能明显提高。

综合以上试验数据,试验配方因炭黑填充量减小,胶料的密度较小,可以减小轮胎质量,有利于飞机增大承载质量或延长航程。虽然NR含胶率降低,但通过调整补强体系和硫化体系等,试验配方胶料的强伸性能和抗撕裂性能略优于生产配方胶料,且耐低温和耐屈挠性能明显提高。试验配方胶料的综合物理性能达到了设计要求。

表6 大配合试验硫化胶的物理性能		
项 目	2 [#] 试验配方	生产配方
密度/(Mg·m ⁻³)	1.100	1.116
邵尔A型硬度/度	56	56
100%定伸应力/MPa	1.8	1.9
300%定伸应力/MPa	9.3	9.0
拉伸强度/MPa	24.6	20.9
拉断伸长率/%	574	534
拉断永久变形/%	16	16
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	72	55
回弹值/%	61	59
100 ℃×24 h老化后		
邵尔A型硬度/度	58	59
100%定伸应力/MPa	2.4	2.5
300%定伸应力/MPa	11.7	11.7
拉伸强度/MPa	21.5	20.2
拉断伸长率/%	481	453
拉断永久变形/%	12	19
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	44	43
回弹值/%	57.4	62.6
低温脆性温度/℃	<-70	-61
-40 ℃×24 h停放后		
邵尔A型硬度/度	57	57
100%定伸应力/MPa	2.1	2.0
300%定伸应力/MPa	8.9	8.7
拉伸强度/MPa	22.8	21.4
拉断伸长率/%	564	522
拉断永久变形/%	12	16

注:同表3。

表7 大配合试验胶料的屈挠裂口等级		
屈挠次数×10 ⁻⁴	2 [#] 试验配方	生产配方
老化前		
5	0	0
10	0	0
15	0	2
20	0	6
25	0	
30	0	
100 ℃×24 h老化后		
5	0	0
10	0	1
15	0	4
20	0	6
25	0	
30	0	

2.3 工艺性能

与生产配方胶料一样,试验配方母炼胶采用BB430型密炼机生产,终炼胶采用XM270型密炼机生产,各段胶料表面外观平整,断面分散均匀,终炼胶的门尼粘度控制在63±5。

胎侧半成品挤出正常,半成品接头及表面粘性均满足生产工艺要求。采用试验配方胎侧胶试制某规格航空子午线轮胎,轮胎硫化后脱模正常,胎侧部位无缺胶等不良问题。

2.4 导电性能

采用SM7110型高阻计对成品轮胎的导电性能进行测试。先在距离胎圈底部25 mm的轮胎两侧胎圈外表面涂敷导电液[混合溶液组分(质量份)为:相对分子质量为600的聚乙二醇 800,蒸馏水 200,润湿剂 1,氯化钾(分析纯) 10],再使用绝缘夹具夹好两个电极端子(边长为25 mm的正方形黄铜片),并保证电极端子与被测轮胎有良好的接触。当电压为50 V时,试验轮胎的平均电阻为 $3.94 \times 10^4 \Omega$,而在相同条件下生产轮胎的平均电阻为 $4.63 \times 10^4 \Omega$,试验轮胎和生产轮胎的导电性能均满足相关标准要求(即在不低于40 V的直流开路电压下,轮胎的平均电阻不高于 $10^5 \Omega$)。

3 结论

通过对航空子午线轮胎胎侧胶配方进行优化设计,确定优选配方(用量/份)为:NR 65,BR 35,炭黑N375 50,增粘树脂Koresin 2,防老剂 5.5,不溶性硫黄 1.8,促进剂TBBS 0.8,其他 8.7。与生产配方胶料相比,试验配方胶料的

门尼焦烧时间延长,加工安全性和抗硫化返原性能提高,硫化胶的密度减小,拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度增大,耐低温和耐屈挠性能明显提高。试验轮胎的平均电阻小于生产轮胎,且满足航空轮胎导电性能的相关标准要求。

参考文献:

- [1] 林奕龙. 航空轮胎行业发展现状及未来需求预测[J]. 中国橡胶, 2019, 35(3): 14-19.
- [2] 佟伟. 子午线航空轮胎技术研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- [3] 张阔. 子午线航空轮胎结构设计及性能仿真研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- [4] 吕金海. 炭黑在聚合物中的导电性研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(5): 66-67.
- [5] 宫亭亭. 炭黑的基本性质对NR的补强性研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [6] 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.
- [7] 赵小彦, 郭绍辉, 陈俊, 等. 环保型橡胶防老剂研究进展[J]. 石化技术与应用, 2010(6): 530-534.
- [8] 杨建高. 烷基酚醛增粘树脂的研究进展[J]. 橡胶科技, 2020, 18(9): 489-492.
- [9] 潘弋人, 刘华侨, 张萌, 等. 硫化体系对胶料耐屈挠性能的影响[J]. 橡胶工业, 2019, 66(11): 835-838.
- [10] 孙波. 全钢载重子午线轮胎胎侧胶硫化体系的研究[J]. 轮胎工业, 2020, 40(10): 600-603.

收稿日期: 2022-11-12

Optimum Design of Sidewall Compound Formula of Aviation Radial Tire

WU Hongquan, HUANG Yigang, CHANG Aixiu, ZANG Yunhong

(Qingdao Doublestar Tire Industry Co., Ltd, Qingdao 266400, China)

Abstract: The sidewall compound formula of aviation radial tires was optimized. The test results showed that the optimum formula of sidewall compound was: natural rubber 65, cis-polybutadiene rubber 35, carbon black N375 50, tackifying resin Koresin 2, antioxidant 5.5, insoluble sulfur 1.8, accelerator TBBS 0.8 and others 8.7. Compared with the production formula compound, the Mooney scorch time of the test formula compound was prolonged, the processing safety and anti-reversion properties were improved. Moreover, the density of the vulcanizate was reduced, the tensile strength, elongation at break and tear strength increased, and the low temperature resistance and flexural resistance were improved. Additionally, the electrical conductivity of the finished tire met the requirements of relevant standards.

Key words: aviation radial tire; sidewall compound; physical property; low temperature resistance; flexural resistance; electrical conductivity