用正交旋转设计法探讨绿色轮胎 胎面胶配方设计

张建明,赵素合,黎 宁

(北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要:用三元二次通用正交旋转设计法研究了变量偶联型 S-SBR/BR、促进剂 DM/D、炭黑/白炭黑与硫化胶物理性能的关系,得到一系列变量与性能的等高图,揭示了诸因素之间的内在规律。研究表明:增大白炭黑用量及偶联型 S-SBR/BR 的并用比例有利于提高胶料的抗撕裂性能,炭黑与促进剂的用量直接影响着胶料的300%定伸应力。

关键词:S-SBR/BR 并用;胎面胶;正交设计

中图分类号: TO330.1⁺2 文献标识码:A 文章编号:1006-8171(2000)08-0468-06

众所周知,降低胎面的滚动阻力与提高抗湿滑性能是一对难以调和的矛盾^[1]。为了得到理想的绿色轮胎胎面胶配方^[2,3],人们从胶料品种、填充体系、硫化体系等方面进行了大量的研究,并取得了相当大的进展。但轮胎胎面性能是多变量交互作用的结果,要解决上述矛盾,还需要用配方设计方法研究多组分间的最佳用量的匹配^[4],综合研究各变量与性能之间的内在规律。本课题就是基于此目的,用三元二次通用正交旋转设计法研究了变量 S-SBR/BR、促进剂 DM/D、炭黑/ 白炭黑与胶料物理性能的关系。

1 实验

1.1 主要原材料

S-SBR,牌号 SL552,日本合成橡胶公司产品;炭黑 N234,天津海豚炭黑有限公司产品;白炭黑,牌号 Hi-Sil 255,南昌南吉化学工业公司产品;硅烷偶联剂,牌号 Si69,哈尔滨化工研究院产品;均匀剂 THD,北京化工大学产品。

1.2 试验设备与测试仪器

本研究过程中所用试验设备及测试仪器均

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2982015)

作者简介:张建明(1973-),男,湖北红安人,北京化工大学 在读硕士研究生,从事高分子材料加工与性能研究。 属常规范围。

1.3 正交旋转设计配方

性能与变量关系的数学模型为:

$$Y_{i} = b_{0} + b_{1} X_{1} + b_{2} X_{2} + b_{3} X_{3} + b_{12} X_{1} X_{2} +$$

$$b_{13} X_{1} X_{3} + b_{23} X_{2} X_{3} + b_{11} X_{1}^{2} +$$

$$b_{22} X_{2}^{2} + b_{33} X_{3}^{2}$$

3 个因子的二次通用旋转组合设计见表 1,通用旋转组合设计变量与水平见表 2,通用旋转组合设计试验配方见表 3。

2 结果与讨论

2.1 撕裂强度

(1)促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑 并用比对撕裂强度的影响

促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑并用比对胶料撕裂强度的影响见图 1。由图 1 可以看出,撕裂强度随促进剂 DM/D 并用量的增大而减小。同时,当促进剂配合量不变时,随炭黑用量增大,撕裂强度趋于减小。这说明白炭黑对撕裂强度的贡献大于炭黑,增大白炭黑的用量可改善撕裂强度。

(2)促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对撕裂强度的影响

促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对胶料撕裂强度的影响见图2。由图2可以

| 衣 1 通用旋转组合设计表 | | | | | | | | | | |
|---------------|-------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|
| 试验号 | X_0 | X_1 | X_2 | X_3 | X_1X_2 | X_1X_3 | X_2X_3 | X_1^2 | X_2^2 | X_3^2 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 1 | - 1 | 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 1 | - 1 | 1 | - 1 | 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | - 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | - 1 | 1 | 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 1 | - 1 | 1 | - 1 | - 1 | 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | - 1 | - 1 | - 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 1 | 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 | 0 | 0 |
| 10 | 1 | - 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 | 0 | 0 |
| 11 | 1 | 0 | 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 | 0 |
| 12 | 1 | 0 | - 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 | 0 |
| 13 | 1 | 0 | 0 | 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 |
| 14 | 1 | 0 | 0 | - 1.682 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.828 |
| 15 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 19 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 20 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

表 1 通用旋转组合设计表

表 2 通用旋转组合设计变量与水平

| - | 水 平 | | | | | | | |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|--|--|--|
| 变量 | - 1.682 | - 1 | 0 | 1 | 1.682 | | | |
| X_1 | 80/20 | 70/30 | 60/40 | 50/50 | 40/60 | | | |
| X_2 | 20/40 | 30/30 | 40/20 | 50/10 | 60/0 | | | |
| X_3 | 1.0/0.5 | 1.2/0.6 | 1.4/0.7 | 1.6/0.8 | 1.8/0.9 | | | |

注: X_1 —\$-\$BR/BR 并用比; X_2 —炭黑/白炭黑并用比; X_3 —促进剂 DM/D 并用量。

看出,当 S-SBR/BR 并用比不变时,撕裂强度大体上随促进剂 DM/D 并用量增大而减小。而当促进剂 DM/D 并用量小于 1.2/0.6 时,撕裂强度几乎不随 S-SBR/BR 并用比的变化而变化。当促进剂 DM/D 并用量较大时,撕裂强度随 S-SBR 用量增大而增大。

(3) 炭黑/ 白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对撕裂强度的影响

炭黑/白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对胶料撕裂强度的影响见图 3。由图 3 可以看出,当 S-SBR/BR 并用比不变时,撕裂强度随白炭黑用量增大而增大,这与图 1 结论相一致。当炭黑/白炭黑并用比在 30/30 左右时,撕裂强度与 S-SBR/BR 的并用比关系不大。当炭黑用量大于 30 份以上时,撕裂强度随 S-SBR 用量减小而减小。当炭黑用量小于30份时,撕裂强度

表 3 通用旋转组合设计的试验配方

份

| 试验号 | S-SBR/BR | 炭黑/ 白炭黑 | 促进剂 DM/ D |
|-----|----------|---------|-----------|
| F1 | 50/50 | 50/10 | 1.6/0.8 |
| F2 | 50/50 | 50/10 | 1.2/0.6 |
| F3 | 50/50 | 30/30 | 1.6/0.8 |
| F4 | 50/50 | 30/30 | 1.2/0.6 |
| F5 | 70/30 | 50/10 | 1.6/0.8 |
| F6 | 70/30 | 50/10 | 1.2/0.6 |
| F7 | 70/30 | 30/30 | 1.6/0.8 |
| F8 | 70/30 | 30/30 | 1.2/0.6 |
| F9 | 40/60 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F10 | 80/20 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F11 | 60/40 | 60/0 | 1.4/0.7 |
| F12 | 60/40 | 20/40 | 1.4/0.7 |
| F13 | 60/40 | 40/20 | 1.8/0.9 |
| F14 | 60/40 | 40/20 | 1.0/0.5 |
| F15 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F16 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F17 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F18 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F19 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |
| F20 | 60/40 | 40/20 | 1.4/0.7 |

注:配方其它组分:均匀剂 THD 3,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂 RD 1.5,防老剂 4010NA 1,古马隆树脂 5,石蜡 1,硫黄 1.8。

随 S-SBR 用量减小而增大。

综上所述,在炭黑中并用白炭黑有利于提

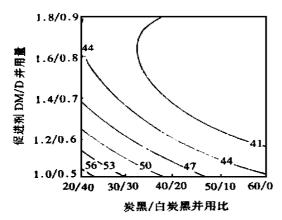


图 1 撕裂强度与促进剂 DM/ D 并用量和 炭黑/ 白炭黑并用比的等高图 S·SBR/BR 并用比为 60/40

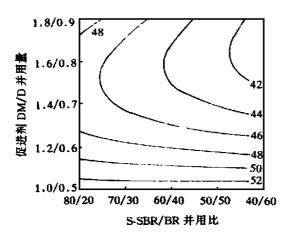


图 2 撕裂强度与促进剂 DM/ D 并用量和 S·SBR/ BR 并用比的等高图 炭黑/ 白炭黑并用比为 40/ 20

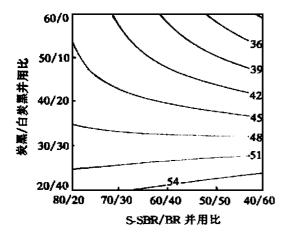


图 3 撕裂强度与炭黑/白炭黑、 S SBR/BR并用比的等高图 促进剂 DM/D 并用量为 1.4/0.7

高 S-SBR/BR 胶料的撕裂强度,当促进剂 DM/D 的并用量小于 1.2/0.6 时,同时炭黑/白炭黑的配比在 30/30 左右时,撕裂强度对 S-SBR/BR 并用比的依赖性小。

2.2 拉伸强度

(1)促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑 并用比对拉伸强度的影响

促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑并用比对胶料拉伸强度的影响见图 4。由图 4 可以看出,拉伸强度较大值集中在图左上和右下即高促进剂、低炭黑用量,或者是高炭黑、低促进剂用量的情况。

(2)促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对拉伸强度的影响

促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对胶料拉伸强度的影响见图 5。由图 5 可以看出,若促进剂 DM/D 并用量不变,BR 用量小于 50 份时,则拉伸强度随 BR 用量的增大而减小。当 BR 用量小于 30 份时,促进剂 DM/D 并用量对拉伸强度的影响很小。

(3) 炭黑/ 白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对拉伸强度的影响

炭黑/白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对胶料 拉伸强度的影响见图 6。由图 6 可以看出,S-SBR/BR 并用比不变时,若炭黑用量增大,则拉 伸强度先降低后增大,并且在 S-SBR 用量较大时,降低的幅度较大。若炭黑/白炭黑并用比

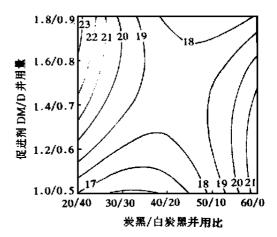
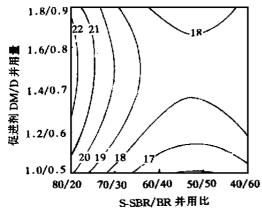


图 4 拉伸强度与促进剂 DM/ D 并用量和 炭黑/ 白炭黑并用比的等高图 S·SBR/BR 并用比为 60/40



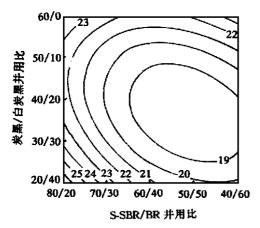


图 6 拉伸强度与炭黑/白炭黑、 S SBR/BR并用比的等高图 促进剂 DM/D并用量为 1.4/0.7

不变,则随 S-SBR 用量的减小,拉伸强度很快减小而后稍有增大。由图 6 可知,在促进剂 DM/D并用量为 1.4/0.7 时,选用高 S-SBR 用量可获得较大的拉伸强度。

综上所述, S-SBR 用量对胶料的拉伸强度影响较大。在促进剂 DM/D 并用量为 1.4/0.7 时,选用高 S-SBR 用量可获得较大的拉伸强度。3 种因素在所选定的水平范围内均出现最低值,说明水平的合理组合是获得高强度的关键, 白炭黑、促进剂、S-SBR 取高用量或高炭黑用量、适宜促进剂用量、高 S-SBR 用量均可获得高强度。

2.3 300 %定伸应力

(1)促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑 并用比对 300 %定伸应力的影响 促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑并用比对胶料 300 %定伸应力的影响见图 7。由图7可以看出,促进剂 DM/D 并用量固定,随炭黑用量增大,300 %定伸应力很快地提高。当炭黑用量减小时,促进剂 DM/D 并用量对 300 %定伸应力的影响迅速增大。当 S-SBR/BR 并用比不变时,炭黑用量越大,促进剂用量也越大时,定伸性能则越好。

(2)促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对 300 %定伸应力的影响

促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对胶料 300 %定伸应力的影响见图 8。由图 8 可以看出,促进剂 DM/D 并用量固定,随 S-SBR 用量减小,300 %定伸应力减小到一最小值而后稍有增大。S-SBR/BR 并用比不变时,随促进剂 DM/D 并用量增大,定伸应力增大。因此,高 S-SBR、促进剂 DM/D 用量有助于提高胶料的定伸性能。

(3) 炭黑/白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对 300 %定伸应力的影响

炭黑/白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对胶料 300 %定伸应力的影响见图 9。由图 9 可以看出,当其它配比不变时,随着炭黑用量的增大, 300 %定伸强度增大。S-SBR/BR 的并用比对 300 %定伸应力的影响不明显。

综上所述,炭黑、促进剂及S-SBR用量增

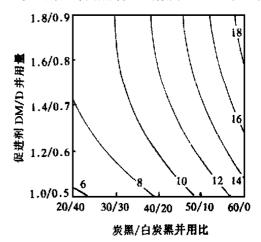


图 7 300 %定伸应力与促进剂 DM/ D 并用量和 炭黑/ 白炭黑并用比的等高图

S-SBR/BR 并用比为 60/40

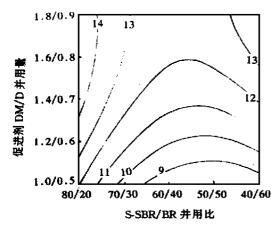


图 8 300 %定伸应力与促进剂 DM/ D 并用量和 S SBR/ BR 并用比的等高图 炭黑/ 白炭黑并用比为 40/ 20

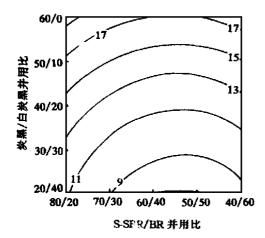


图 9 300 %定伸应力与炭黑/白炭黑、 S·SBR/BR并用比的等高图 促进剂 DM/D 并用量为 1.4/0.7

大,均可使300%定伸应力增大。

2.4 扯断伸长率

(1)促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑 并用比对扯断伸长率的影响

促进剂 DM/D 并用量与炭黑/白炭黑并用比对胶料扯断伸长率的影响见图 10。由图 10可以看出,促进剂 DM/D 并用量固定时,随炭黑用量增大,扯断伸长率下降。在炭黑用量小于30份时,扯断伸长率随促进剂 DM/D 并用量的增大而非常缓慢地减小。炭黑用量大时,扯断伸长率随促进剂 DM/D 并用量的增大而减小的趋势不断加强。因此高白炭黑、低促进剂用量有利于提高扯断伸长率。

(2) 促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并

用比对扯断伸长率的影响

促进剂 DM/D 并用量与 S-SBR/BR 并用比对胶料扯断伸长率的影响见图 11。由图 11可以看出,S-SBR/BR 并用比固定,扯断伸长率随促进剂 DM/D 并用量的增大几乎是匀速下降。促进剂 DM/D 并用量固定时,扯断伸长率随 S-SBR/BR 并用比的变化则相当小,但仍可看出存在一最佳值。因此,当填料用量一定时,促进剂用量是影响扯断伸长率的主要因素。

(3) 炭黑/ 白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对扯 断伸长率的影响

炭黑/白炭黑与 S-SBR/BR 并用比对胶料 扯断伸长率的影响见图12。由图12可以看出,

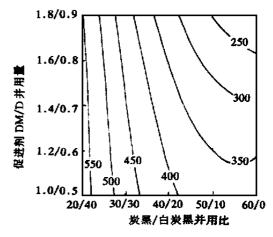


图 10 扯断伸长率与促进剂 DM/ D 并用量和 炭黑/ 白炭黑并用比的等高图 S-SBR/BR 并用比为 40/60

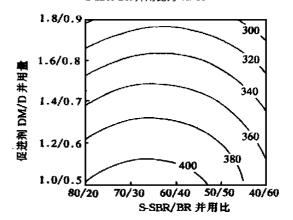
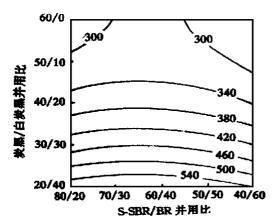


图 11 扯断伸长率与促进剂 DM/ D 并用量和 S SBR/ BR 并用比的等高图 炭黑/ 白炭黑并用比为 40/ 20



当促进剂用量固定时,炭黑/白炭黑是影响扯断伸长率的主要因素,随着白炭黑用量的增大,扯断伸长率增大。S-SBR/BR并用比对扯断伸长率的影响很小。

综上所述,促进剂 DM/D 对扯断伸长率的影响大,而 S-SBR/BR 并用比对胶料的扯断伸长率影响不大。

3 结论

(1) 用正交旋转设计法可细致全面地表征

胶料配方中诸因素及其水平对胶料性能的影响 规律。

- (2)促进剂 DM/D 并用量恒定,白炭黑和S-SBR 用量增大,胶料撕裂强度提高;白炭黑、促进剂、S-SBR 用量增大或 S-SBR、炭黑用量增大,促进剂 DM/D 并用量为 1.2/0.6 均可获得高拉伸强度。
- (3) 炭黑、促进剂及 S-SBR 用量的增大有利于提高 300 %定伸应力;当促进剂 DM/D 并用量为 1.4/0.7 时,白炭黑的用量增大,扯断伸长率增大,S-SBR/BR 的并用比对扯断伸长率影响不显著。

参考文献:

- [1] 李 扬,张淑芬. 我国锂系聚合物发展前景展望[J]. 合成橡胶工业,1995,18(3),266-270.
- [2] 赵素合,张兴英. 胎面材料锡偶联型溶聚丁苯橡胶的研究 [J]. 合成橡胶工业,1995,18(4),212-215.
- [3] 赵素合,张兴英. 偶联型溶聚丁苯胶性能评价[J]. 弹性体,1995,5(3),25-28.
- [4] Amraee I A. Experimental design application in rubber compound optimization [J]. Tire Technology International, 1997,91-95.

收稿日期:2000-02-06

Study on tread compound formula design of green tire with orthogonal rotating design method

ZHANG Jian-ming, ZHAO Su-he, Li Ning (Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : The effect of the variables of coupled S-SBR/BR, accelarator DM/D; and carbon black/ silica on the physical properties of tread vulcanizate was investigated with general trielement quadratic orthogonal rotating design method, and a series of contour maps were obtained indicating the relationship among the said variables. The results showed that the tear property of the compound was improved by increasing the silica level and the coupled S-SBR/BR blending ratio; and the carbon black and accelerator levels had a remarkable effect on the modulus at 300 % elongation.

Keywords: S-SBR/BR blend; tread compound; orthogonal design