

# 均匀设计方法在 S-SBR/BR 二元共混胎面胶配方设计中的应用

张建明, 赵素合, 张 永

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 用均匀设计方法研究了在选定变化范围内溶聚丁苯橡胶(S-SBR)/BR、促进剂 DM/D、炭黑/白炭黑的配比与 S-SBR/BR 二元共混胎面胶物理性能的关系。研究表明, 在橡胶配方设计中采用均匀设计方法能准确地揭示硫化胶物理性能与配方组分变量的定量关系, 而且试验次数较少。

关键词: 轮胎; 胎面胶; S-SBR; BR; 二元共混体系; 均匀设计方法

中图分类号: TQ330.1<sup>+</sup>1; O212.6 文献标识码: A 文章编号: 1006-8171(2002)04-0201-04

均匀设计方法已在实验科学的很多领域中得到了应用, 并且日趋成熟<sup>[1]</sup>。

目前, 常用的橡胶配方设计方法有正交设计和组合设计等<sup>[2]</sup>, 均匀设计方法在橡胶配方设计中还很少应用。众所周知, 胎面配方试验涉及到的变量很多, 性能指标要求也较苛刻, 其中有些性能与配方各组分的关系会出现相互矛盾的现象<sup>[3]</sup>, 因此, 要综合考虑配方各组分及用量对硫化胶物理性能的影响, 以使性能获得较好的平衡。

本工作应用均匀设计方法及其软件定量研究溶聚丁苯橡胶(S-SBR)/BR 二元共混胎面胶物理性能与配方组分变量的关系。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

S-SBR, 牌号为 SL552, 日本合成橡胶公司产品; 炭黑, 牌号为 N234, 天津海豚炭黑有限公司产品; 白炭黑, 牌号为 Hi-Sil 255, 南昌南吉化学工业公司产品; 硅烷偶联剂, 牌号为 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 均匀设计方法简介

均匀设计方法是只考虑试验点在试验范围内

均匀散布的一种试验设计方法, 这种方法与正交设计方法相似, 也是通过设计的表格来进行试验设计, 它具有独特的布点方式, 其特点表现在: (1) 每个试验的每个水平做一次试验即可; (2) 任意两个因素的试验点在平面的格子点上, 每行每列仅有一个试验点; (3) 在均匀设计表中, 任意两列组成的试验方案一般并不等价。

均匀设计方法比正交设计方法在多因素、多水平试验中更实用且更有效。

### 1.3 试验安排

S-SBR/BR 二元共混体系的均匀设计因素、变量范围、水平及约束条件示于表 1。

表 1 S-SBR/BR 二元共混体系的均匀设计因素、范围、水平及约束条件

| 因素             | 变量范围   | 水平数 | 约束条件             |
|----------------|--------|-----|------------------|
| $X_1$ (S-SBR)  | 50~100 | 5   | S-SBR+BR 为 100 份 |
| $X_2$ (促进剂 DM) | 1~2    | 6   | DM/D 并用比为 2:1    |
| $X_3$ (炭黑)     | 0~60   | 7   | 炭黑+白炭黑为 60 份     |

为了消除试验误差, 总试验次数定为 10 次, 以使一些水平得到重复, 提高试验设计的可靠性。根据以上条件, 采用如表 2 所示的混合水平均匀设计表, 试验配方见表 3。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胎面胶物理性能

根据以上试验安排, 测得的 S-SBR/BR 二元

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, 湖北红安县人, 中国科学院化学所在读博士, 主要研究高分子物理与化学。

表 2 混合水平均匀设计表  $U_{10}(5 \times 6 \times 7)$

| 试验次数 | $X_1$ | $X_2$ | $X_3$ |
|------|-------|-------|-------|
| 1    | 60    | 2.0   | 0     |
| 2    | 70    | 1.2   | 10    |
| 3    | 80    | 1.8   | 10    |
| 4    | 50    | 1.4   | 20    |
| 5    | 50    | 1.4   | 30    |
| 6    | 90    | 1.0   | 30    |
| 7    | 70    | 1.6   | 40    |
| 8    | 80    | 1.2   | 50    |
| 9    | 60    | 1.8   | 50    |
| 10   | 90    | 1.6   | 60    |

表 3 S-SBR/BR 二元共混体系试验配方

| 试验编号 | S-SBR/BR | 促进剂 DM/D | 炭黑/白炭黑 |
|------|----------|----------|--------|
| 1    | 60/40    | 2.0/1.0  | 0/60   |
| 2    | 70/30    | 1.2/0.6  | 10/50  |
| 3    | 80/20    | 1.8/0.9  | 10/50  |
| 4    | 50/50    | 1.4/0.7  | 20/40  |
| 5    | 50/50    | 1.4/0.7  | 30/30  |
| 6    | 90/10    | 1.0/0.5  | 30/30  |
| 7    | 70/30    | 1.6/0.8  | 40/20  |
| 8    | 80/20    | 1.2/0.6  | 50/10  |
| 9    | 60/40    | 1.8/0.9  | 50/10  |
| 10   | 90/10    | 1.6/0.8  | 60/0   |

表 4 S-SBR/BR 二元共混胎面胶物理性能

| 试验编号 | 邵尔 A 型硬度/度 | 300%定伸应力/MPa | 拉伸强度/MPa | 扯断伸长率/% | 扯断永久变形/% | 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup> |
|------|------------|--------------|----------|---------|----------|----------------------------|------------------------|
| 1    | 76         | 8.9          | 23.3     | 608     | 16       | 44.9                       | 0.16                   |
| 2    | 76         | 8.5          | 20.2     | 560     | 18       | 45.0                       | 0.14                   |
| 3    | 76         | 9.6          | 21.4     | 520     | 16       | 46.4                       | 0.15                   |
| 4    | 72         | 7.3          | 18.1     | 552     | 12       | 46.8                       | 0.19                   |
| 5    | 74         | 7.5          | 18.1     | 500     | 16       | 45.6                       | 0.15                   |
| 6    | 80         | 9.5          | 20.2     | 500     | 14       | 44.4                       | 0.12                   |
| 7    | 74         | 11.9         | 19.1     | 420     | 12       | 44.0                       | 0.09                   |
| 8    | 76         | 12.9         | 20.6     | 420     | 8        | 41.4                       | 0.07                   |
| 9    | 74         | 13.9         | 19.1     | 380     | 8        | 41.8                       | 0.09                   |
| 10   | 78         | 17.3         | 22.2     | 380     | 8        | 42.4                       | 0.07                   |

时,认为回归方程可信,且当复相关因数越接近 1 时,回归方程与试验数据的拟合程度越高。

(1)300%定伸应力

300%定伸应力与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=3.585\ 356\ 8+0.043\ 425\ 7X_1X_2+0.002\ 088\ 1X_3^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 5。

$F$  检验结果为:  $F=120.295\ 3$ ,  $F_{0.05}=4.74$ ,

共混胎面胶物理性能示于表 4。

2.2 数学模型

为了对均匀设计试验结果进行定量分析,必须建立适当的数学模型,实践证明,二次多项式能较好地模拟橡胶配方中变量与性能间的关系<sup>[3]</sup>。配方组分变量与硫化胶物理性能的数学模型如下:

$$Y=\beta_0+\sum_{i=1}^m\beta_iX_i+\sum_{i=1}^m\beta_{ii}X_i^2+\sum_{i<j}\beta_{ij}X_iX_j+\epsilon$$

在本实验中,变量数为 3,故数学模型为:

$$Y_i=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_1X_2+b_5X_1X_3+b_6X_2X_3+b_7X_1^2+b_8X_2^2+b_9X_3^2$$

2.3 回归分析

依据以上数学模型,用计算机对试验结果进行回归分析,可得到硫化胶物理性能与配方组分变量之间的数学关系式。

在回归方程的显著性检验( $F$  检验)中,选择置信度为 95%,即当  $F$  检验值大于  $F$  检验的临界值( $F_\alpha$ ,其中  $\alpha$  是显著水平,这里取 0.05,下同)

表 5 300%定伸应力与变量回归方程的方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和      | 自由度 | 均方差      |
|--------|----------|-----|----------|
| 回归平方和  | 90.214 3 | 2   | 45.107 1 |
| 残差平方和  | 2.624 8  | 7   | 0.375    |
| 总离差平方和 | 92.839   | 9   | —        |

由于  $F>F_{0.05}$ ,因此回归方程显著,复相关因数为 0.985 8。

(2)拉伸强度

拉伸强度与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=17.104\,742\,8+0.051\,418\,2X_1-0.108\,386\,5X_3+0.736\,412X_2^2-0.067\,689\,1X_2X_3+0.003\,210\,1X_3^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 6。

表 6 拉伸强度与变量回归方程的  
方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和      | 自由度 | 均方差     |
|--------|----------|-----|---------|
| 回归平方和  | 26.143 7 | 5   | 5.228 7 |
| 残差平方和  | 0.262 4  | 4   | 0.065 6 |
| 总离差平方和 | 26.406 2 | 9   | —       |

$F$  检验结果为:  $F=79.694\,2$ ,  $F_{0.05}=6.26$ , 由于  $F>F_{0.05}$ , 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.995。

(3)扯断伸长率

扯断伸长率与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=588.224\,080\,3-2.368\,729\,1X_2X_3$$

方差分析与方程置信度检验见表 7。

表 7 扯断伸长率与变量回归方程的  
方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和        | 自由度 | 均方差        |
|--------|------------|-----|------------|
| 回归平方和  | 53 684. 87 | 1   | 53 684. 87 |
| 残差平方和  | 3 723. 123 | 8   | 465. 390 5 |
| 总离差平方和 | 57 408     | 9   | —          |

$F$  检验结果为:  $F=115.354\,5$ ,  $F_{0.05}=5.32$ , 由于  $F>F_{0.05}$ , 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.967。

(4)扯断永久变形

扯断永久变形与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=16.240\,963\,9-0.002\,730\,9X_3^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 8。

表 8 扯断永久变形与变量回归方程的  
方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和       | 自由度 | 均方差       |
|--------|-----------|-----|-----------|
| 回归平方和  | 103.993 6 | 1   | 103.993 6 |
| 残差平方和  | 25.606 4  | 8   | 3.200 8   |
| 总离差平方和 | 129.6     | 9   | —         |

$F$  检验结果为:  $F=32.489\,8$ ,  $F_{0.05}=5.32$ ,

由于  $F>F_{0.05}$ , 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.895 8。

(5)撕裂强度

撕裂强度与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=45.865\,180\,7-0.001\,281\,1X_3^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 9。

表 9 撕裂强度与变量回归方程的  
方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和    | 自由度 | 均方差    |
|--------|--------|-----|--------|
| 回归平方和  | 22.885 | 1   | 22.885 |
| 残差平方和  | 8.530  | 8   | 1.066  |
| 总离差平方和 | 31.415 | 9   | —      |

$F$  检验结果为:  $F=21.462\,8$ ,  $F_{0.05}=5.32$ , 由于  $F>F_{0.05}$ , 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.853 5。

(6)阿克隆磨耗量

阿克隆磨耗量与配方组分变量的回归方程式为:

$$Y=0.654\,085\,5-0.014\,153\,9X_1+0.000\,100\,2X_1^2+0.000\,023\,5X_1X_3$$

方差分析与方程置信度检验见表 10。

表 10 阿克隆磨耗量与变量回归方程的  
方差分析与置信度检验

| 方差来源   | 平方和     | 自由度 | 均方差     |
|--------|---------|-----|---------|
| 回归平方和  | 0.014 8 | 3   | 0.004 9 |
| 残差平方和  | 0.000 6 | 6   | 0.000 1 |
| 总离差平方和 | 0.015 4 | 9   | —       |

$F$  检验结果为:  $F=48.955\,2$ ,  $F_{0.05}=4.76$ , 由于  $F>F_{0.05}$ , 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.980 2。

上述回归方程的方差检验结果表明, S-SBR/BR 二元共混胎面胶性能与配方组分变量之间定量关系式的置信度均能达到 95%, 复相关因数也大多在 0.9 左右。

2.4 配方优选

利用上述关系式对 S-SBR/BR 二元共混胎面胶的配方进行预测和优选。优选了两个配方: 1<sup>#</sup>配方(并用比)中 S-SBR/BR 为 60/40、促进剂 MD/D 为 1.2/0.6 和炭黑/白炭黑为 60/0; 2<sup>#</sup>配

方(并用比)中 S-SBR/BR 为 60/40、促进剂 MD/D 为 1.4/0.7 和炭黑/白炭黑为 50/10。优选配方胶料物理性能的预测值与实测值见表 11。

表 11 优选配方胶料物理性能的预测值与实测值

| 性能                         | 1 <sup>#</sup> 配方 | 2 <sup>#</sup> 配方 |
|----------------------------|-------------------|-------------------|
| 邵尔 A 型硬度/度                 |                   |                   |
| 预测                         | 74                | 74                |
| 实测                         | 72                | 72                |
| 300%定伸应力/MPa               |                   |                   |
| 预测                         | 14                | 12                |
| 实测                         | 12                | 11                |
| 拉伸强度/MPa                   |                   |                   |
| 预测                         | 21                | 19                |
| 实测                         | 21                | 22                |
| 扯断伸长率/%                    |                   |                   |
| 预测                         | 420               | 440               |
| 实测                         | 440               | 480               |
| 扯断永久变形/%                   |                   |                   |
| 预测                         | 7                 | 9                 |
| 实测                         | 8                 | 12                |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) |                   |                   |
| 预测                         | 41                | 43                |
| 实测                         | 48                | 46                |
| 阿克隆磨耗量/cm <sup>3</sup>     |                   |                   |
| 预测                         | 0.08              | 0.09              |
| 实测                         | 0.10              | 0.11              |

从表 11 可以看出, 1<sup>#</sup>及 2<sup>#</sup>配方的硬度、300%定伸应力、拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度的预测值与实测值偏差不大, 基本上小于 10%。由于橡胶加工过程比较复杂, 且不确定因素多, 再加上设备误差以及人为误差, 因此在橡胶物理性

能的常规测试中, 允许的实验误差为 ±10%。

扯断永久变形、磨耗性能的预测值与实测值偏差较大, 这与这两种性能测试方法的误差较大有关(扯断永久变形的标准偏差为 11.5%, 阿克隆磨耗量的标准偏差为 13.2%), 因此在建立性能与变量之间的定量关系式时, 一定要提高测试精度, 减少试验误差。特别是对于均匀设计这样试验次数相对很少的试验设计方法, 这一点尤其重要。优选配方的物理性能预测值与实测值之间总体上吻合得比较理想, 因此再次验证了配方性能与配方组分变量关系式的准确性与有效性。

### 3 结论

(1)均匀设计方法在橡胶配方设计中能发挥很好的作用, 不仅可大大减少试验次数, 而且能准确揭示性能与变量之间的定量关系。

(2)当 S-SBR/BR 并用比为 60/40、DM/D 并用比为 1.2/0.6、炭黑/白炭黑并用比为 60/0 或者 S-SBR/BR 并用比为 60/40、DM/D 并用比为 1.4/0.7、炭黑/白炭黑并用比为 50/10 时, 胎面胶的综合物理性能较好。

### 参考文献:

- [1] 方开泰. 均匀设计[M]. 北京: 科学出版社, 1984. 25-30.
- [2] 项可风, 吴启光. 试验设计与数学分析[M]. 上海: 上海科学出版社, 1989. 125-160.
- [3] 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.

收稿日期: 2001-10-05

## Application of uniform design method to S-SBR/BR tread compound formulation

ZHANG Jian-ming, ZHAO Su-he, ZHANG Yong

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The influence of S-SBR/BR, accelerator DM/D and carbon black/silica with different blending ratios on the physical properties of S-SBR/BR tread was investigated. The results showed that the quantitative relationship between the physical properties of the vulcanizate and the component variables in the composition could be accurately revealed by using uniform design method in rubber formulation, and the test number was also reduced.

**Keywords:** tire; tread; S-SBR; BR; uniform design method

更正 本刊 2002 年第 3 期广告插 24 中出现乱码, “炅 5~300 mm”应为“Φ15~300 mm”; “蚝 00 mm”应为“Φ300 mm”; “矩 5~160 mm”应为“Φ45~160 mm”; “矩 5/90~92/184 mm”应为“Φ45/90~92/184 mm”。特此更正。