

均匀设计方法在 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶配方设计中的应用

段咏欣, 赵素合, 张建明

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 采用均匀设计方法对溶聚丁苯橡胶(S-SBR)/NR/BR 三元共混胎面胶配方进行了预测和优选, 并用三角坐标图表征了生胶并用比与硫化胶物理性能, 尤其是生热性能的关系。研究表明, 当 S-SBR/NR/BR 并用比为 60/10/30 或 60/20/20 时, 胎面胶的物理性能较好。

关键词: 轮胎; 胎面; S-SBR; NR; BR; 三元共混体系; 均匀设计方法

中图分类号: TQ330.1⁺1; O212.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)05-0267-05

在橡胶配方设计中采用均匀设计方法可较为准确地揭示硫化胶物理性能与配方组分变量的关系, 并且预测胶料的物理性能^[1]。在配方设计时, 若每个变量的变化范围在 0~1 之间, 且无任何其它限制条件, 则称为无约束配方设计^[2]。

本工作采用无约束配方设计方法对 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶物理性能与 3 种生胶不同并用比胶料的关系^[3]进行优化。

1 实验

1.1 原材料

S-SBR, 牌号为 SL552, 日本合成橡胶公司产品; NR, 牌号为 STR20⁺, 国有勐捧农场产品; BR, 牌号为 BR9000, 中国石化北京燕山石油化工股份有限公司产品; 炭黑 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(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 均匀设计与试验安排

采用均匀设计的无约束配方设计方法, 且固定配方其它组分及工艺条件, 无约束配方设计表见表 1。在本试验中, 变量数为 3, 试验次数为 10 次, 其中 X_1 , X_2 和 X_3 分别表示 S-SBR, NR 和

BR, 试验配方如表 2 所示。

表 1 无约束配方设计 $U_{10}(10^3)$ 表

试验次数	X_1	X_2	X_3
1	0.77	0.08	0.15
2	0.61	0.33	0.60
3	0.50	0.03	0.47
4	0.41	0.32	0.27
5	0.33	0.44	0.23
6	0.26	0.18	0.56
7	0.19	0.77	0.04
8	0.13	0.39	0.48
9	0.08	0.14	0.78
10	0.03	0.73	0.24

表 2 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶试验配方 份

配方编号	S-SBR	NR	BR
1	77	8	15
2	61	33	6
3	50	3	47
4	41	32	27
5	33	44	23
6	26	18	56
7	19	77	4
8	13	39	48
9	8	14	78
10	3	73	24

2 结果与讨论

2.1 胎面胶物理性能

根据以上试验方案, 测得的 S-SBR/NR/BR

基金项目: 北京自然科学基金资助项目(2982015)
作者简介: 段咏欣(1975-), 女, 河南濮阳人, 北京化工大学在读硕士生, 主要研究高分子物理与化学。

三元共混胎面胶物理性能示于表 3。

2.2 数学模型

均匀设计方法所采用的变量与性能之间关系

的数学模型如下:

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

在本实验中, 3 种生胶的总用量恒定, 因此相

表 3 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶物理性能

性 能	配方编号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
邵尔 A 型硬度/度	74	74	72	72	70	70	72	70	70	70
300%定伸应力/MPa	12.5	11.2	10.8	11.4	10.0	9.9	11.1	11.0	9.5	10.3
拉伸强度/MPa	23.0	23.5	22.6	23.5	22.7	22.0	22.1	21.8	22.2	21.8
扯断伸长率/%	472	536	516	548	544	540	520	532	532	552
扯断永久变形/%	12	20	12	16	20	12	16	16	20	24
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	55.0	49.4	54.5	52.0	47.7	52.1	45.3	55.7	47.0	50.6
阿克隆磨耗量/cm ³	0.13	0.20	0.12	0.19	0.23	0.10	0.37	0.16	0.09	0.24
tan δ(1°, 10 Hz)	0.225	0.262	0.231	0.238	0.238	0.213	0.274	0.230	0.209	0.258
Δtan δ	0.079	0.111	0.100	0.103	0.086	0.078	0.123	0.092	0.080	0.128

当于只有两个变量, 数学模型为:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_1 X_2 + b_4 X_1^2 + b_5 X_2^2$$

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_α, 其中 α 是显著水平, 这里取 0.05, 下同)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之间的回归方程式为:

$$Y = 9.5981 + 1.3703X_2 + 4.3218X_1^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 4。

F 检验结果为: F=8.2191, F_{0.05}=4.74, 由于 F>F_{0.05}, 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.8375。

(2)拉伸强度

拉伸强度与配方组分变量之间的回归方程式为:

$$Y = 21.6439 + 1.7378X_1 + 3.6160X_1X_2$$

方差分析与方程置信度检验见表 5。

表 5 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	2.8175	2	1.4087
残差平方和	0.9585	7	0.1369
总离差平方和	3.7760	9	—

F 检验结果为: F=10.2879, F_{0.05}=4.74, 由于 F>F_{0.05}, 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.8638。

(3)扯断伸长率

扯断伸长率与配方组分变量之间的回归方程式为:

$$Y = 535.3659 - 95.8919X_1^2 + 114.407X_1X_2$$

方差分析与方程置信度检验见表 6。

F 检验结果为: F=6.4956, F_{0.05}=4.74, 由于 F>F_{0.05}, 因此回归方程显著, 复相关因数为

表 4 300%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	4.854	2	2.4270
残差平方和	2.067	7	0.2953
总离差平方和	6.921	9	—

表 6 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	3120.30	2	1560.15
残差平方和	1681.29	7	240.18
总离差平方和	4801.60	9	—

0.806 1。

(4)撕裂强度

撕裂强度与配方组分变量之间的回归方程式为:

$$Y=43.243\ 3+18.891\ 7X_1+47.241\ X_2-76.553\ 8X_1X_2-46.457\ 6X_2^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 7。

表 7 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	87.998 4	4	21.999 6
残差平方和	11.762 6	5	2.352 5
总离差平方和	99.761 0	9	—

F 检验结果为: $F=9.351\ 5$, $F_{0.05}=5.19$, 由于 $F>F_{0.05}$, 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.939 2。

(5)阿克隆磨耗量

阿克隆磨耗量与配方组分变量之间的回归方程式为:

$$Y=0.103\ 6-0.180\ 8X_2+0.620\ 5X_1X_2+0.514\ 9X_2^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 8。

表 8 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	0.061 4	3	54.965 6
残差平方和	0.002 2	6	4.76
总离差平方和	0.063 6	9	—

F 检验结果为: $F=54.965\ 6$, $F_{0.05}=4.76$, 由于 $F>F_{0.05}$, 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.982 3。

(6)60 ℃时的 tan δ

60 ℃时的 tan δ 与配方组分变量之间的回归方程式为:

$$Y=0.213\ 7+0.147\ 2X_1X_2+0.068\ 5X_2^2$$

方差分析与方程置信度检验见表 9。

F 检验结果为: $F=17.793\ 5$, $F_{0.05}=4.74$, 由于 $F>F_{0.05}$, 因此回归方程显著, 复相关因数为 0.914 1。

上述方差检验结果表明, S-SBR/NR/BR 三

表 9 60 ℃时的 tan δ 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	0.003 4	2	0.001 7
残差平方和	0.000 7	7	0.000 1
总离差平方和	0.004 1	9	—

元共混胎面胶的物理性能与变量的定量关系式是有效的, 置信度均能达到 95%, 相关因数也大多为 0.9 左右。

2.4 配方优选

利用上述关系式对 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶的配方进行预测和优选, 经过计算机处理, 优选了以下两个生胶并用比: 1[#]配方 S-SBR/NR/BR 并用比为 60/10/30; 2[#]配方 S-SBR/NR/BR 并用比为 60/20/20。优选配方胶料的物理性能预测及实测值见表 10。

表 10 优选配方胶料的物理性能预测值与实测值

性 能	1 [#] 配方	2 [#] 配方
邵尔 A 型硬度/度		
预测	73	73
实测	72	72
300%定伸应力/MPa		
预测	11	11
实测	12	13
拉伸强度/MPa		
预测	23	23
实测	23	21
扯断伸长率/%		
预测	500	510
实测	480	450
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)		
预测	54	53
实测	52	50
阿克隆磨耗量/cm ³		
预测	0.13	0.16
实测	0.13	0.18

从表 10 可以看出, 优选配方胶料物理性能(扯断伸长率除外)的预测值与实测值的偏差不大, 从而验证了物理性能与配方变量之间的回归方程的准确性与有效性, 同时也表明均匀设计方法在橡胶配方设计中能发挥很好的作用, 不仅能减少试验次数, 而且能准确地揭示胶料物理性能与配方组分变量之间的定量关系。

2.5 胶料物理性能与变量关系的可视化处理

依据以上胶料物理性能与配方组分变量的回

归方程,可作出S-SBR,NR和BR的用量与胎面胶物理性能的等高线,见图1~6。

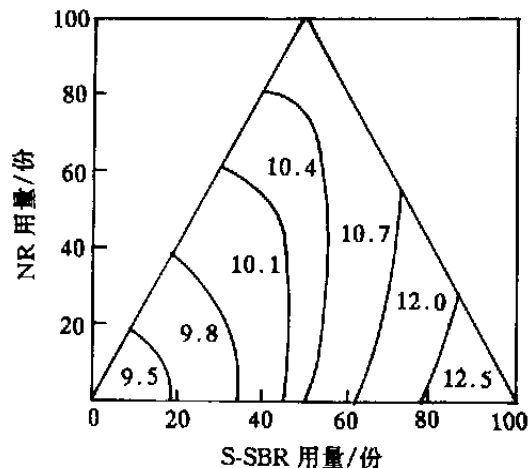


图1 300%定伸应力与配方组分变量的等高线

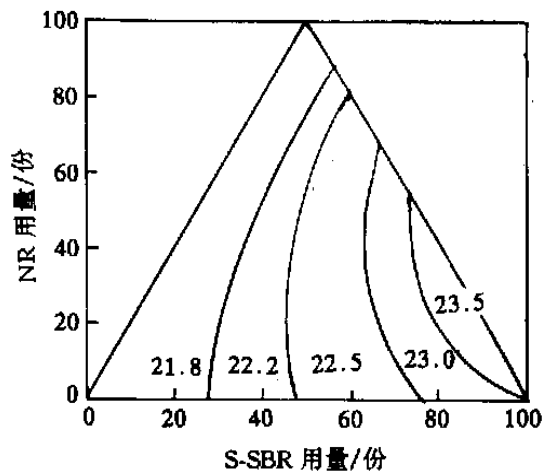


图2 拉伸强度与配方组分变量的等高线

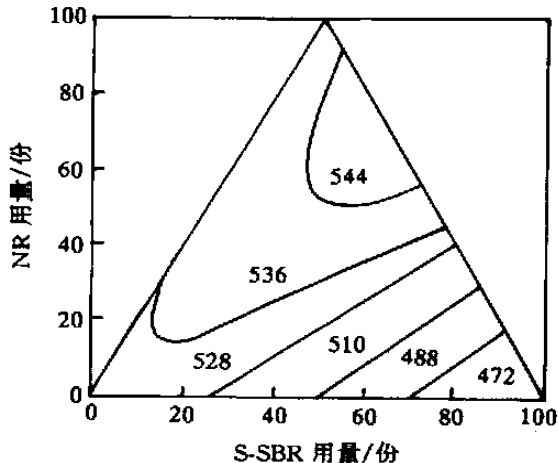


图3 扯断伸长率与配方组分变量的等高线

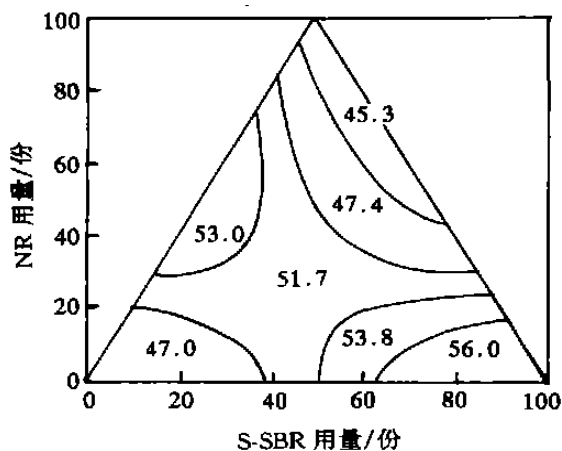


图4 撕裂强度与配方组分变量的等高线

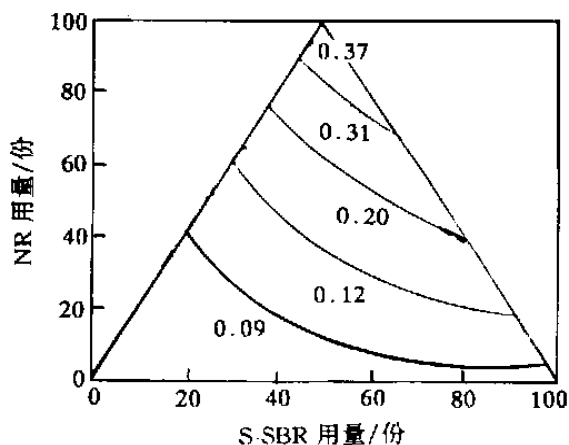


图5 阿克隆磨耗量与配方组分变量的等高线

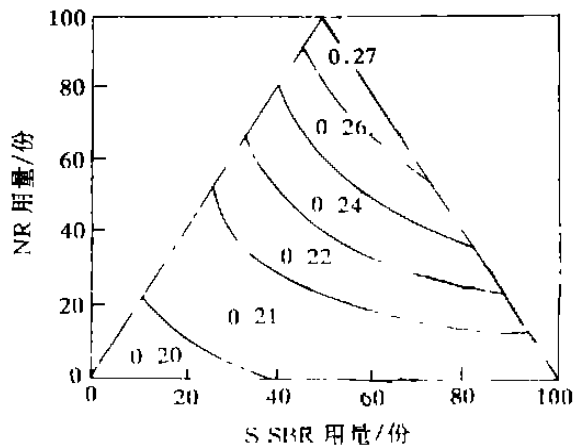


图6 60℃时的 $\tan \delta$ 与配方组分变量的等高线

从图1和2可以看出,S-SBR的用量对300%定伸应力及拉伸强度的影响较大;随着S-SBR用量的增大,300%定伸应力及拉伸强度显著增大,当S-SBR用量达到60份时,硫化胶具有较高的定伸应力和拉伸强度。BR和NR对

300%定伸应力和拉伸强度的影响较小。

从图 3 可以看出,当 S-SBR 用量小于 60 份时,扯断伸长率一般超过 500%;当 S-SBR 用量超过 60 份时,扯断伸长率约为 480%。

从图 4 可以看出, S-SBR, NR 和 BR 用量对撕裂强度的影响较为复杂。当 S-SBR 用量超过 60 份、NR 用量小于 20 份时或当 S-SBR 用量小于 20 份、NR 与 BR 接近等比例配合时,硫化胶的撕裂强度较高(大于 $52 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$)。当 S-SBR, NR 和 BR 等比例配合时,撕裂强度也较高。

从图 5 可以看出, NR 和 BR 用量对耐磨性能的影响十分显著。随着 NR 用量的增大,耐磨耗性能明显下降;随着 BR 用量的增大,耐磨耗性能显著提高;S-SBR 用量对磨耗性能的影响较小。

从图 6 可以看出, NR 和 BR 用量对 60°C 的 $\tan \delta(1^\circ, 10 \text{ Hz})$ 的影响十分显著。随着 BR 用量的增大或 NR 用量的减小, $\tan \delta$ 显著减小,表明增大 BR 的用量有助于减少动态生热。

综上所述, S-SBR 用量大于 60 份时,硫化胶有较好的物理性能,但磨耗性能及动态生热性能

有所下降,适当并用 BR 及 NR 可获较佳的综合性能。

3 结论

(1)采用均匀设计之无约束配方设计方法可很好地揭示 S-SBR/NR/BR 三元共混胎面胶中 3 种生胶用量与硫化胶物理性能之间的定量关系。

(2)固定配方其它组分, S-SBR/NR/BR 并用比为 60/10/30 或 60/20/20 时所得硫化胶的物理性能较好。

(3)S-SBR 用量大于 60 份时,硫化胶有较好的物理性能,但磨耗性能及动态生热性能有所下降,适当并用 BR 及 NR 可获较好的综合性能。

参考文献:

- [1] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 1-10.
- [2] 方开泰. 均匀设计[J]. 应用数学学报, 1980(3): 363-372.
- [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: 2001-12-05

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

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

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

Abstract: The tread formula of S-SBR/NR/BR blend was predicted and optimized. The influence of the blending ratio on the physical properties of vulcanizate, particularly its heat build-up, was showed by triangle graph. The results showed that the better physical properties of tread was obtained when the blending ratio of S-SBR/NR/BR was 60/10/30 or 60/20/20.

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

青岛橡六集团大批量生产 MT 668

阻燃钢丝绳芯输送带

中图分类号: TQ336.2 文献标识码: D

青岛橡六集团有限公司研发的符合 MT 668—1997 标准的阻燃钢丝绳芯输送带, 最近开始大批量向国内各大煤矿企业供货。

青岛橡六集团有限公司是我国输送带生产的龙头企业, 在我国率先研制成功钢丝绳芯输送带、锦纶输送带、EP 输送带等多种产品。近年来, 该

公司开发研制的耐高温输送带、新结构钢丝绳芯输送带、预埋线圈式抗冲击防撕裂钢丝绳输送带等产品被评为高新技术产品。由于大型输送带特别是阻燃带技术含量高, 该公司开发 MT 668 输送带从骨架材料选择到特种配合剂, 从工艺装备改进到生产工序控制, 全面实行卡标作业, 从而保证了该产品的质量达到 MT 668—1997 标准要求。

(摘自《中国化工报》, 2002-04-01)