

回归设计法在 RFL 帘线浸渍剂配方优化中的应用

倪玉志¹, 华润稼², 吴增华², 马成浩¹, 韩少卿¹, 彭奇均¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214036; 2. 无锡太极实业股份有限公司 帘帆布厂, 江苏 无锡 214024)

摘要:利用回归设计法进行 RFL 帘线浸渍剂配方优化。拟合了配方中甲醛与间苯二酚的摩尔比(M_F/M_R)、RF 树脂与丁苯吡胶乳的质量比(m_{RF}/m_L)和 RFL 浸渍剂质量分数(A)与浸胶帘线使用性能之间的回归方程, 并对回归方程进行显著性检验。最终得到浸渍剂配方的优化组合为: $M_F/M_R=2.42$, $m_{RF}/m_L=21.2$, $A=0.171$ 。用此浸渍剂处理得到的浸胶帘线 H 抽出力为 $22.28 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 屈挠次数为 201.4×10^4 , 拉断伸长率为 16.79%。

关键词:RFL 浸渍剂; 回归设计法; 配方优化; 浸胶帘线性能

中图分类号:TQ330.38 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-890X(2004)11-0660-05

汽车工业的迅速发展对轮胎使用性能的要求越来越高。帘线作为轮胎的骨架材料, 其与橡胶粘合性的好坏直接影响到轮胎寿命及使用性能。从目前国内轮胎的使用状况来看, 斜交轮胎尤其是载重斜交轮胎的破坏主要集中在爆破和肩部脱空, 而引起肩部脱空的主要原因是橡胶与帘线间的粘合性能不佳^[1]。对增强纤维帘线与橡胶粘合性的研究主要集中在帘线浸渍剂的配方及纤维(帘线)的表面改性^[2]。

常用的帘线浸渍剂配方设计有正交设计和组合设计法等, 而回归设计法在浸渍剂配方设计中应用不多。浸渍剂配方试验中所涉及到的影响因素较多, 性能指标也较苛刻, 且性能与配方中某些因素的关系会出现相互矛盾现象, 普通的试验方法很难得到满意的结果。本工作采用回归设计法综合考察浸渍剂配方中主要因素对浸胶帘线使用性能的影响, 并利用计算机扫描对配方进行优化处理。

1 实验

1.1 主要原材料

丁苯吡胶乳, 牌号 Pliocard Latex VP106, 美国固特异公司产品; 间苯二酚, 氨水(质量分数 0.28), 宜兴市洋溪镇徐渎化工厂产品; 甲醛(质量分数 0.37), 中国医药集团上海化学试剂公司产

品; 聚酯帘线, 无锡太极实业股份有限公司帘帆布厂提供; 软水, 自制。

1.2 RFL 浸渍剂的调配

RFL 浸渍剂的调配过程如图 1 所示。

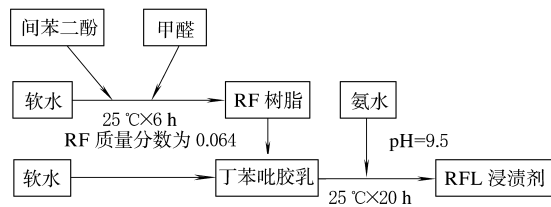


图 1 RFL 浸渍剂的调配过程示意

1.3 试样制备

将聚酯帘线浸入 RFL 浸渍剂中, 在 140°C 下干燥 2 min, 并在 235°C 下热处理 2 min 以保证浸渍剂能够充分渗透到聚酯帘线中, RFL 的附胶量约为帘线质量的 6% 即得到浸胶聚酯帘线。

1.4 性能测试

浸胶帘线的 H 抽出力使用电子拉力仪按 GB/T 2942—1991 测定, 屈挠性能使用 Scott 型屈挠疲劳试验机按 GB/T 13934—1992 测定。

2 结果与讨论

2.1 试验设计

在浸渍剂配制的过程中, 甲醛与间苯二酚的摩尔比(M_F/M_R)、RF 树脂与丁苯吡胶乳的质量比(m_{RF}/m_L)、RFL 浸渍剂质量分数(A)、RF 树脂浓度、反应时间和温度及体系最终 pH 值等都

会对浸胶帘线的使用性能产生影响,其中前 3 项在生产中的影响尤为显著^[3]。本试验以前 3 个因素作为自变量(其它影响因素固定在较好水平),以浸胶帘线的 H 抽出力、屈挠次数及拉断伸长率作为响应变量,设计三因素三水平共 15 个试验点的响应面分析试验。由文献[4,5]及初步试验确定 3 个因素的选取范围如下: M_F/M_R 2.0~3.0, m_{RF}/m_L 12~28, A 0.09~0.21。因素水平值、试验安排及试验结果如表 1 和 2 所示。

2.2 浸渍剂配方对浸胶帘线性能的影响

为了对试验结果进行定量分析,建立如下的数学模型:

$$Y_i = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3$$

运用 SAS 响应面回归 REREG 程序对试验结果进行回归分析^[6,7],得到浸胶帘线各项性能与浸渍剂配方因素 X_1, X_2 和 X_3 之间的回归方程如表 3 所示。

2.3 回归方程的显著性检验

在回归方程的显著性检验(F 检验)中,置信度为 99%则认为方程高度显著,且复相关因数越接近 1,回归方程与试验数据的拟合程度越高。

表 3 配方因素与帘线性能间的回归方程

性 能	回归方程
H 抽出力/(kN·m ⁻¹)	$Y_1 = 22.21 + 1.19X_1 + 0.90X_2 + 1.04X_3 - 0.013X_1^2 - 0.06X_3^2$
屈挠次数×10 ⁻⁴	$Y_2 = 5.30 - 0.39X_1 - 0.30X_2 - 0.29X_3 - 0.43X_2^2 - 0.11X_3^2$
拉断伸长率/%	$Y_3 = 17.08 - 0.79X_1 - 1.94X_2 - 1.08X_3 + 2.52X_1^2 - 0.88X_2X_3 + 2.54X_3^2$

2.3.1 H 抽出力

浸胶帘线的 H 抽出力 Y_1 与浸渍剂配方设计中主要变量间回归方程的方差分析与置信度检验结果见表 4。

Y_1 的 F 检验结果为: $F=7.76, F_{0.01}(5,9)=6.06$,由于 $F>F_{0.01}(5,9)$,因此方程高度显著,方程的复相关因数为 0.939。

2.3.2 屈挠性能

浸胶帘线的屈挠次数 Y_2 与浸渍剂配方变量间的回归方程方差分析与置信度检验结果如表 5 所示。

Y_2 的 F 检验结果为: $F=30.35, F_{0.01}(5,9)=$

表 1 浸渍剂配方因素水平值

因素	水平		
	1	2	3
Z_1	2	2.5	3
Z_2	12	20	28
Z_3	0.09	0.15	0.21

注: $Z_1-M_R/M_F; Z_2-m_{RF}/m_L; Z_3-A$ 。

表 2 浸渍剂配方设计、试验安排及结果

试样	X_1	X_2	X_3	Y_1	$Y_2 \times 10^{-4}$	Y_3
1	-1	-1	0	19.5	289.3	22.7
2	-1	1	0	22.4	136.5	18.9
3	1	-1	0	23.6	120.8	19.2
4	1	1	0	24.9	57.2	17.2
5	0	-1	-1	20.5	213.7	22.6
6	0	-1	1	23.1	108.2	21.3
7	0	1	-1	22.7	104.7	19.5
8	0	1	1	23.9	86.4	14.7
9	-1	0	-1	19.7	332.4	23.8
10	1	0	-1	21.5	198.4	21.9
11	-1	0	1	22.3	189.2	21.2
12	1	0	1	23.4	78.9	22.0
13	0	0	0	21.8	200.9	17.3
14	0	0	0	21.5	210.2	16.8
15	0	0	0	21.7	208.0	17.5

注: Y_1 —H 抽出力(kN·m⁻¹); Y_2 —屈挠次数; Y_3 —拉断伸长率(%)。因素变换为 $X_1=(Z_1-2.5)/0.5, X_2=(Z_2-20)/8, X_3=(Z_3-0.15)/0.06$ 。

6.06,由于 $F>F_{0.01}(5,9)$,因此方程高度显著,回归方程的复相关因数为 0.944。

2.3.3 拉断伸长率

浸胶帘线的拉断伸长率 Y_3 与浸渍剂配方变量的回归方程方差与置信度检验结果见表 6。

Y_3 的 F 检验结果为: $F=14.14, F_{0.01}(6,8)=6.37, F>F_{0.01}(6,8)$,因此方程 Y_3 同样高度显

表 4 Y_1 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	平均平方和
模型项	26.39	5	5.28
误差项	6.11	9	0.68
总和	32.50	14	—

表 5 Y_2 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	平均平方和
模型项	3.36	5	0.67
误差项	0.20	9	0.02
总和	3.56	14	—

表 6 Y_3 回归方程方差分析

方差来源	平方和	自由度	平均平方和
模型项	91.61	6	15.27
误差项	8.66	8	1.08
总和	100.27	14	—

著,回归方程的复相关因数为 0.914。

上述回归方程的方差分析结果显示,浸胶帘线的性能与浸渍液配方变量之间的定量关系式的置信度均能达到 99%,试验数据与回归方程间的拟合程度很好。

2.4 配方优选及可视化处理

根据以上回归方程,利用计算机扫描对浸渍剂配方进行优选并预测浸胶帘线各项性能。优化后的配方组合为: $X_1=-0.164$, $X_2=0.012\ 6$, $X_3=0.355\ 9$,经换算得 $M_F/M_R=2.42$, $m_{RF}/m_L=21.1$, $A=0.171$ 。预测值与实测值对比如表 7 所示。从表 7 可以看出,实测值与预测值很接近,相对误差均在 1% 以内。

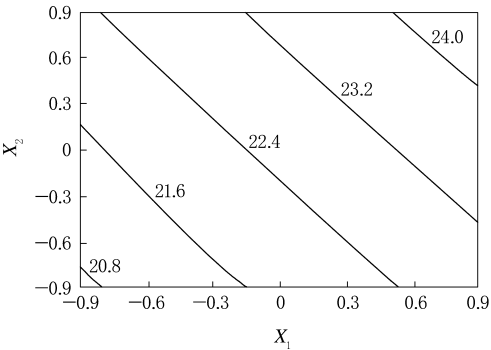
根据性能的回归方程,可以得出浸胶帘线的性能(Y_1,Y_2,Y_3)与浸渍液配方变量(X_1,X_2,X_3)之间的等高线,如图 2~4 所示。

响应面分析图均以计算机扫描结果为基础,将其中一个自变量固定在较优水平,显示其它两个自变量对响应值的影响规律。从图中可以看出,浸胶帘线的物理性能受浸渍剂配方影响很大,它们之间不是呈简单一元线性关系,影响趋势较复杂,且各项性能之间出现相互制约的现象。

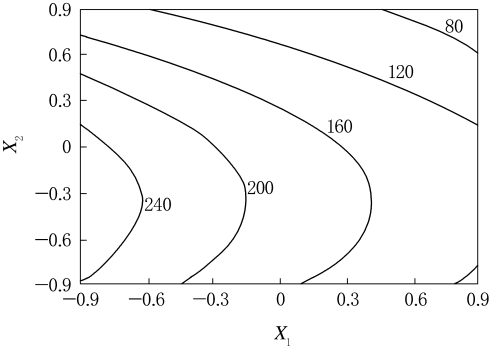
由图 2 可见,当 A 为 0.171,随着 M_F/M_R 和 m_{RF}/m_L 的增大,浸胶帘线 H 抽出力显著增大,但随着 M_F/M_R 增大,浸胶帘线的抗疲劳性能下降。

表 7 预测值与实测值的对比

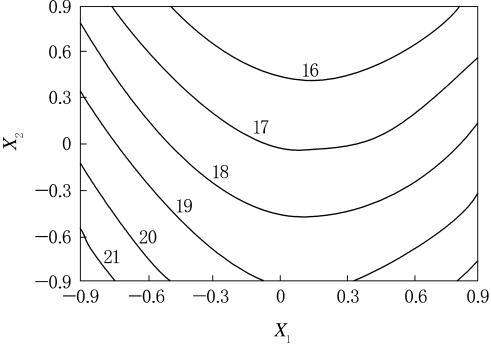
性 能	实测值	预测值
H 抽出力/($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	22.28	22.39
屈挠次数 $\times 10^{-4}$	202.4	201.04
拉断伸长率/%	16.79	16.87



(1) Y_1



(2) Y_2



(3) Y_3

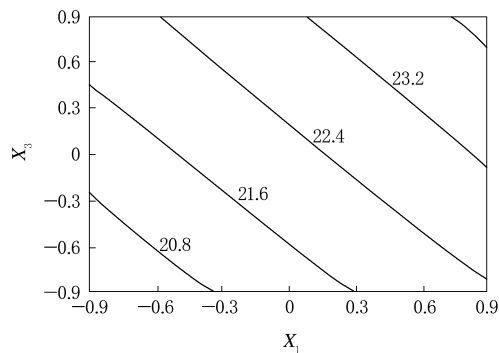
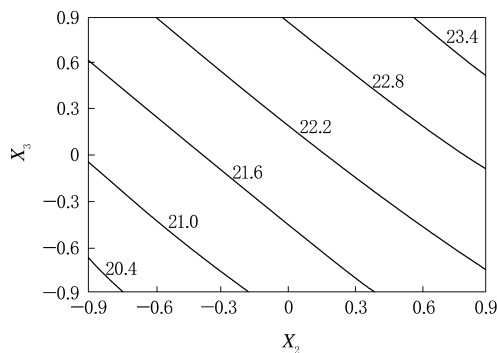
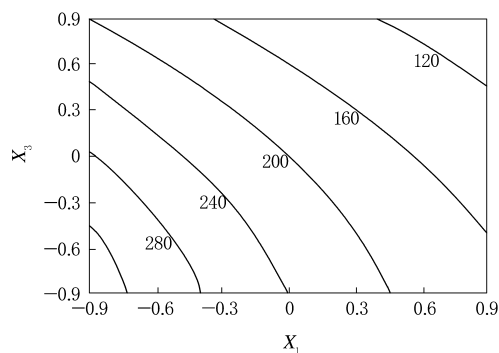
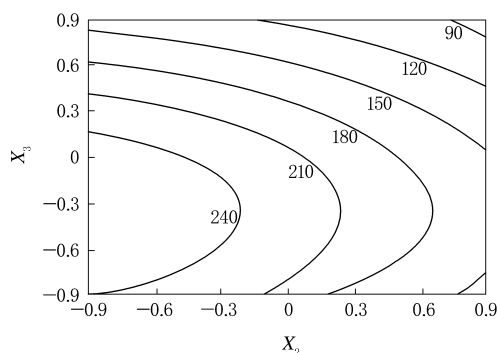
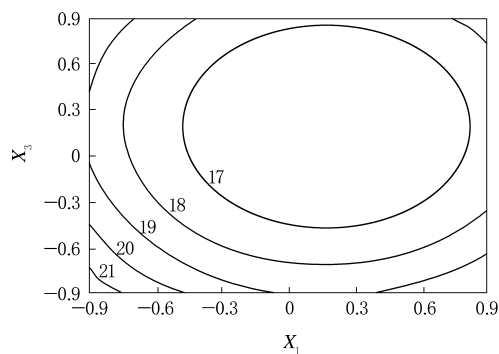
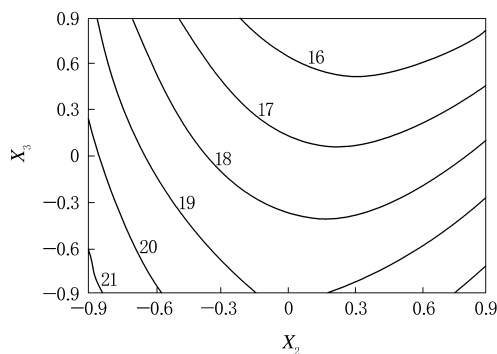
图 2 $Y=f(X_1,X_2)$ 响应面分析图

$X_3=0.355\ 9$ 。

而拉断伸长率仅当 M_F/M_R 及 m_{RF}/m_L 处在一定组合区间内才能得到理想值。用同样方法对图 3 和 4 分析可以得到浸渍剂配方中其它两组变量对浸胶帘线的影响规律。结合每个图中的重叠区域可以得出浸渍剂配方优化的选取范围。

3 结语

将回归设计法应用于浸渍剂配方优化,通过方案设计、试验测定、试验数据回归分析、性能预

(1) Y_1 (1) Y_1 (2) Y_2 (2) Y_2 (3) Y_3 (3) Y_3 图 3 $Y=f(X_1, X_3)$ 响应面分析图 $X_2=0.0126$ 。图 4 $Y=f(X_2, X_3)$ 响应面分析图 $X_1=-0.164$ 。

测和验证及可视化处理等一系列过程可以得到各因素的最优组合,为帘线浸渍剂配方设计的定性和定量分析提供了新的方法。

通过回归分析和方差检验可知,在浸渍剂配方中 M_F/M_R , m_{RF}/m_L 和 A 三因素对浸胶帘线性能的影响高度显著。最终得到帘线浸渍剂的优化组合如下: M_F/M_R 2.42, m_{RF}/m_L 21.1, A 0.171。在此配方组合下浸胶帘线 H 抽出力为 $22.28 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 屈挠次数为 201.4×10^4 , 拉

断伸长率为 16.79%, 各项性能实测值与预测值的相对误差均在 1% 以内。

参考文献:

- [1] 梁慎言, 罗锡荣, 杨始燕, 等. 提高载重尼龙轮胎速度性能的研究[J]. 轮胎工业, 1997, 17(1): 3-12.
- [2] 张喜亮, 贾德民. 聚合物帘线与橡胶粘合研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2000, 23(6): 384-388.
- [3] 张弘强. 帘线浸渍剂用丁苯胶乳的合成[A]. 石油化工青年科技论文报告会会议论文集[C]. 北京: 中国化工学会石油化工

学会,1990.

[4] Nalamura, Masaaki, Sasaki. Adhesive compositions and pneumatic tire[P]. JPN:JP 849 668, 1997-06-11.

[5] Hiroshi K, Masayoshi S. Adhesives for tire cord[P]. JPN:JP 6 126 629, 1984-07-17.

[6] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州: 苏州大学出版社, 2002.

[7] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

收稿日期: 2004-05-10

Application of regression design method in optimizing recipe of RFL solution for polyester cord

NI Yu-zhi¹, HUA Run-jia², WU Zeng-hua², MA Cheng-hao¹, HAN Shao-qing¹, PENG Qi-jun¹

(1. Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China; 2. Wuxi Taiji Industry Co. Ltd, Wuxi 214024, China)

Abstract: The regression design method was used to optimize the recipe of RFL solution for polyester cord. The test data were fitted to obtain a regression equation for the relation of formaldehyde/resorcinol (M_F/M_R) mole ratio, RF resin/BSVP latex (m_{RF}/m_L) mass ratio and RFL mass fraction (A) to the properties of dipped polyester cord. The regression equation was verified for its significance to obtain an optimized recipe with $M_F/M_R = 2.42$, $m_{RF}/m_L = 21.2$, $A = 0.171$. The physical properties of the cord dipped with the above RFL solution improved significantly.

Keywords: RFL solution; regression design method; recipe optimization; dipped polyester cord

预硫化胎面翻新技术

中图分类号: TQ336.1+6 文献标识码: D

英国《轮胎与配件》2004年4期60页报道:

马来西亚大轮公司在新加坡亚洲轮胎展览会上首次展示其预硫化胎面翻新技术, 该技术摒弃了许多传统的预硫化胎面翻新概念。这项工艺称作“侧密封”, 它使翻胎厂不需要使用内封套、外封套或硫化圈便可翻新载重轮胎。

“侧密封”技术有两大核心要素。第一要素是该系统使用的预硫化胎面带有小胎侧, 它能有效地在胎面气密层和胎肩区胎体帘布之间形成密封, 但这一点并不是特别不同寻常, 大轮公司“侧密封”技术最值得称道的是用于打磨胎面, 尤其是胎面肩部里侧的打磨装置。使用带小胎侧预硫化胎面的最大问题之一是小胎侧非常薄, 贴合时很难抬升, 而且下侧很难打磨到可以保证充分粘合的程度。在这一方面, 大轮公司获得了相当大的成功。

第二要素是轮胎成型方法(由于显而易见的原因未透露)及硫化方法。轮胎一旦成型完毕, 便

悬挂在一个钩子上方便地置入硫化罐内, 不需要使用内封套、外封套或硫化圈, 然后在 85 °C 的较低温度下硫化, 不需要抽真空, 硫化时间为 3.5 h。

业内有许多人士会怀疑是否有可能制造一套装置使大轮公司能够不需要封套便可以翻新轮胎。但是在亚洲轮胎展览会上的现场演示有效地证明了大轮公司的发明是成功的。

对翻胎厂来说, 大轮公司发明的好处是相当多的。采用较低的硫化温度减少了轮胎异常胀大的危险, 向胎体施加较小的应力减小了轮胎损坏的危险。降低硫化温度还减少了用电量和机械的维护保养, 消除了加压气体泄漏等故障。最后, 不使用包封套或硫化圈当然也带来了显著效益。

大轮公司提出“侧密封”概念已有多年, 到接近 2003 年年底才开始用它制造载重翻新轮胎。将“侧密封”用于翻新工程机械轮胎和斜交轮胎的计划进展很顺利。

(涂学忠摘译)