

基于DOE方法的胎面胶配方与性能相关性研究

宫亭亭, 徐文龙, 王慎平, 徐 旗, 吴居祥

[浦林成山(山东)轮胎有限公司, 山东 威海 264300]

摘要: 基于实验设计(DOE)方法, 对胎面胶配方中溶聚丁苯橡胶、炭黑、白炭黑和环保芳烃油用量对胶料硫化特性、物理性能以及动态性能的影响进行正交试验研究, 并建立回归方程。结果表明: 胶料的拉伸强度模型拟合优度较低; 回弹值和阿克隆磨耗量拟合发生失拟; 动态疲劳生热和0℃时损耗因子拟合效果较差, 其他性能均建立了拟合优度较高的数学模型, 明确了各组分用量因子对胶料性能的影响, 可为轮胎胶料配方设计提供理论支持。

关键词: DOE方法; 胎面胶; 溶聚丁苯橡胶; 炭黑; 白炭黑; 环保芳烃油; 胶料性能; 相关性

中图分类号: TQ336.1; TQ330.38

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2022)09-0563-07

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2022.09.0563



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

实验设计(Design of experiment, DOE)是一种安排试验和分析试验数据的数理统计方法, 通过对试验的合理安排, 能以较小的试验规模、较少的试验次数、较短的试验周期和较低的试验成本得到理想的试验结果和科学的结论^[1-6]。Minitab软件具有强大的统计功能以及简洁的操作界面, 它的出现使DOE方法及试验结果分析变得更为简洁方便。为了提高工作质量和效率, 越来越多的各行业研究人员选择Minitab软件进行辅助研究^[7-10]。

目前, 在轮胎胶料配方设计中, 多为依据工作经验, 针对轮胎某些性能制定胶料配方试验方案, 进行定性研究^[11-15], 缺少较为全面的基础研究。本工作基于DOE方法, 以Minitab软件为工具, 对生胶体系、补强填充体系、增塑体系进行正交试验设计, 分析各个因素对胶料硫化特性、物理性能和动态疲劳性能的影响, 建立各性能指标的回归方程, 预测产品性能。

1 实验

1.1 主要原材料

溶聚丁苯橡胶(SSBR), 牌号F2743, 韩国LG公司产品; 炭黑N234, 金能科技股份有限公司产

品; 白炭黑, 牌号ULTRASIL 7000GRR, 赢创德固赛(中国)有限公司产品。

1.2 试验配方

不同试验方案如表1所示, 基于胎面胶配方, 采用四因子两水平加3个中心点的方案制定正交试验方案, 其中SSBR与顺丁橡胶(BR)合计为100份, 4个因子分别为SSBR用量、炭黑N234用量、白炭黑用量和环保芳烃油(TDAE)用量。

1.3 主要设备和仪器

GK1.5N型密炼机, 德国克虏伯公司产品; MV2000型门尼粘度仪和MDR2000型无转子硫化仪, 美国阿尔法科技有限公司产品; DKD-K-16801型自动硬度计, 德国Bareiss公司产品; Eplexor500N型动态粘弹谱分析仪, 德国GABO公司产品; CMT-4503型电子拉力试验机, 深圳新三思材料有限公司产品。

1.4 混炼工艺

各试验配方胶料均采用3段混炼。

一段和二段混炼在GK1.5N型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $75\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 混炼工艺如下: 生胶(30 s)→1/2炭黑和白炭黑、偶联剂、氧化锌、硬脂酸、TDAE(60 s)→剩余1/2炭黑和白炭黑(60 s)→调整转子转速升温至 $150\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ (90 s)→排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距3 mm)45 s, 下片并停放24 h。

作者简介: 宫亭亭(1990—), 女, 辽宁营口人, 浦林成山(山东)轮胎有限公司助理工程师, 硕士, 主要从事轮胎仿真及轮胎配方基础研究工作。

E-mail: ttgong1990@163.com

表1 不同试验方案

标准序	运行序	中心点 ¹⁾	SSBR用量/份	炭黑N234用量/份	白炭黑用量/份	TDAE用量/份
10	1	1	100	35	35	40
9	2	1	60	35	35	40
12	3	1	100	55	35	40
15	4	1	60	55	55	40
17	5	0	80	45	45	35
1	6	1	60	35	35	30
11	7	1	60	55	35	40
18	8	0	80	45	45	35
3	9	1	60	55	35	30
6	10	1	100	35	55	30
4	11	1	100	55	35	30
7	12	1	60	55	55	30
16	13	1	100	55	55	40
2	14	1	100	35	35	30
8	15	1	100	55	55	30
14	16	1	100	35	55	40
19	17	0	80	45	45	35
5	18	1	60	35	55	30
13	19	1	60	35	55	40

注：配方其余组分及用量为BR 100—SBR用量，偶联剂Si75 白炭黑用量的8%，氧化锌 2，硬脂酸 2.1，硫黄 2.3，促进剂CBS 1.6，促进剂DPG 1。1)中心点取0表示所有因子的水平都取中间值，其他情况中心点取1。

二段混炼转子转速为 $70\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，混炼工艺如下：一段混炼胶(120 s)→调整转子转速保持温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ →排胶。胶料在开炼机上过辊(辊距3 mm)45 s，下片，停放24 h。

三段混炼在开炼机上进行，混炼工艺为：二段混炼胶→硫黄、促进剂→混炼均匀→下片。

1.5 性能测试

胶料各项性能均按照相关国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度和硫化特性

试验胶料的门尼粘度和硫化特性见表2。

以胶料的门尼粘度分析为例，首先进行数据奇异性及环境稳定性验证，胶料的门尼粘度直方图及其随运行序变化的散点图分别如图1和2所示。

由图1可知，胶料的门尼粘度测定值没有特别奇异的数据。

由图2可知，中心点处的门尼粘度测定值接近，而中心点处的因子水平设置都是相同的，因此，可认为运行的环境为稳定的。对胶料的门尼

表2 各试验配方胶料的门尼粘度和硫化特性

标准序	运行序	中心点	门尼粘度 ¹⁾	$t_5(127\text{ }^{\circ}\text{C})/\text{min}$	t_{95}/min
10	1	1	44	21.37	2.32
9	2	1	38	20.77	1.41
12	3	1	64	15.60	2.36
15	4	1	78	14.58	1.76
17	5	0	62	15.77	2.04
1	6	1	48	15.58	1.54
11	7	1	58	13.60	1.48
18	8	0	66	14.40	2.04
3	9	1	74	11.18	1.45
6	10	1	78	17.78	2.40
4	11	1	78	13.98	2.32
7	12	1	87	12.32	1.72
16	13	1	87	19.02	2.46
2	14	1	56	17.70	2.35
8	15	1	110	14.25	2.42
14	16	1	60	25.30	2.50
19	17	0	66	16.50	2.15
5	18	1	66	18.50	1.82
13	19	1	54	22.18	1.86

注：1)[ML(1+4) 100℃]。

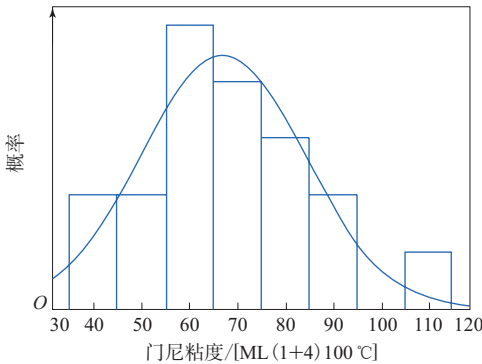


图1 胶料的门尼粘度直方图

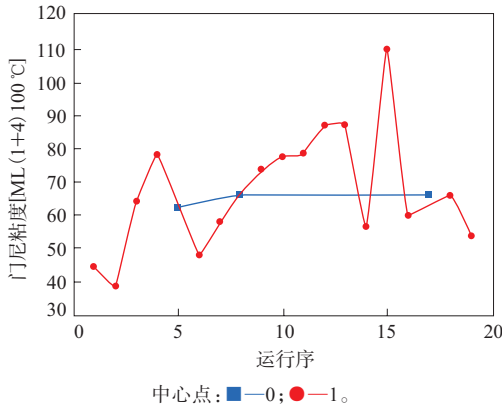


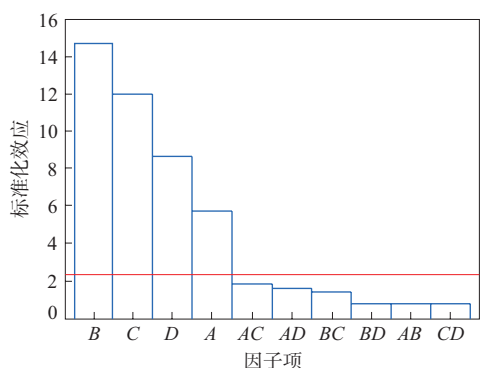
图2 胶料的门尼粘度散点图

粘度测定结果进行回归分析和方差分析，Pareto图和残差图分别如图3和4所示。

由图3可知,各因子的交互作用对胶料的门尼粘度影响不显著。

由图4可知,胶料的门尼粘度测试结果残差符合正态性分布。对模型进行优化后,各因子的主效应图见图5。

由图5可见,SSBR、炭黑N234和白炭黑用量增



因子:A—SSBR用量;B—炭黑N234用量;C—白炭黑用量;
D—TDAE用量。红线以上为显著。

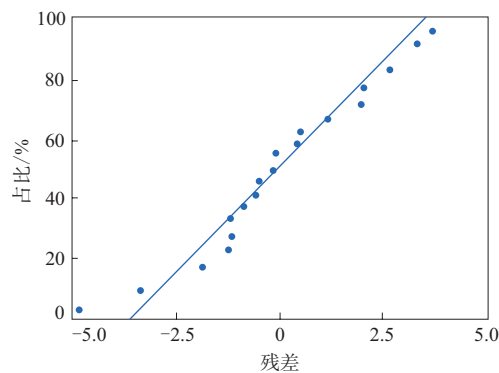
图3 胶料的门尼粘度分析Pareto图

大均使胶料的门尼粘度增大,而TDAE用量对胶料的门尼粘度影响则相反。对胶料的门尼粘度影响的显著性由大到小的排列顺序为炭黑用量、白炭黑用量、TDAE用量、SSBR用量。

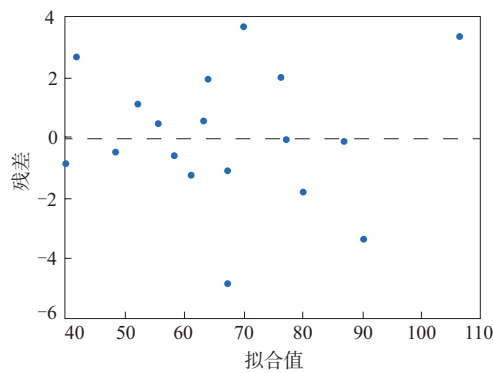
由图3—5可以看出,白炭黑用量与SSBR用量、TDAE用量与SSBR用量之间存在一定程度交互作用,但比较弱,不构成显著因子,胶料的门尼粘度分析回归方程为 $Y_1 = 0.235A + 1.20375B + 0.98625C - 1.42D - 0.60789$,统计学参数 P 值为0,模型整体有效,拟合优度(R -sq)为96.31%,预测拟合优度(R' -sq)为92.88%,调整拟合优度(R'' -sq)为95.26%, R -sq与 R'' -sq接近,且较高,数学模型较理想。

使用相同的方法对胶料的 t_5 和 t_{95} 进行分析。

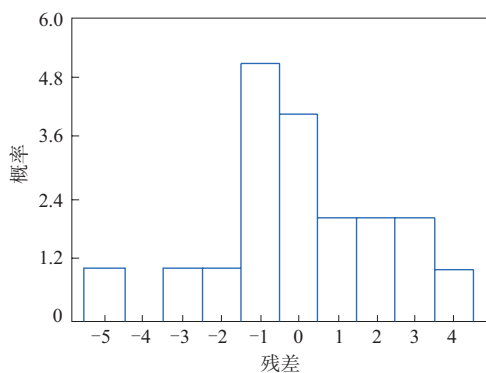
胶料的 t_5 分析结果表明:在硫化体系一致时,对胶料的 t_5 影响由大到小的排列顺序为炭黑用量、TDAE用量、SSBR用量、白炭黑用量,其中SSBR、TDAE、白炭黑的用量增大,胶料的 t_5 延长;炭黑用



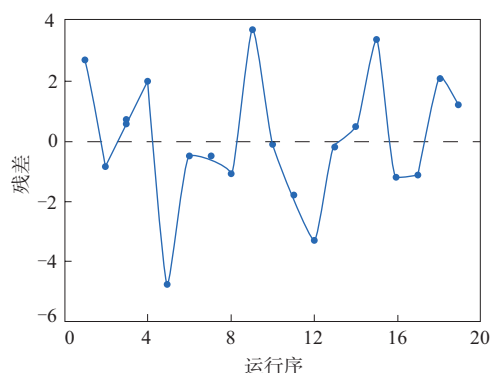
(a) 正态概率图



(b) 拟合值



(c) 直方图



(d) 运行顺序值

图4 胶料的门尼粘度残差图

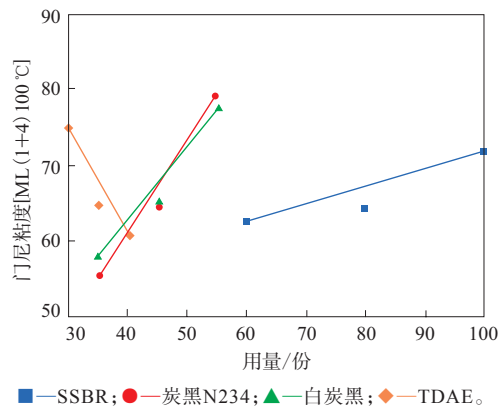


图5 胶料的门尼粘度主效应图

量增大,胶料的 t_5 缩短,胶料的 t_5 分析回归方程为 $Y_2=0.050\ 906\ 3A-0.279\ 063B+0.088\ 437\ 5C+0.389\ 125E+7.748\ 36$, P 值为0,说明模型整体上是有效的, R -sq为89.85%, R' -sq为82.05%, R'' -sq为86.95%,拟合优度略低,但是可以接受。

胶料的 t_5 分析结果表明:在硫化体系一致时,SSBR和白炭黑用量对胶料的 t_5 具有一定程度影响,其他因子几乎无影响,而SSBR用量与白炭黑用量之间的交互作用也会对胶料的 t_5 产生影响,胶料的 t_5 分析回归方程为 $Y_3=0.031\ 937\ 5C-AC-2.626\ 2\times 10^{-4}$, R -sq为98.19%。

2.2 物理性能

各方案胶料的物理性能测试结果见表3。

以相同的分析流程对胶料的物理性能进行分析,结果汇总见表4。

由表4可知,胶料的拉伸强度拟合优度较低,而回弹值和阿克隆磨耗量存在失拟的情况,说明试验误差较大或者存在其他较重要因子未考虑进去,其他性能拟合优度较高。

2.3 动态性能

各方案胶料的动态性能测试结果见表5, $\tan\delta$ 为损耗因子。其中胶料的疲劳温升分析Pareto图如图6所示。

由图6可知,对胶料的疲劳温升影响显著的因子为 CD 的交互作用和 C 。由疲劳温升方差分析结果可知,主效应的 P 值为0.159,大于0.05,说明模型整体是无效的。 R -sq仅为37.22%,模型拟合优度也非常低。

胶料的0℃时 $\tan\delta$ 分析Pareto图和残差图分别如图7和8所示。

由图7和8可以看出,胶料的0℃时 $\tan\delta$ 残差不符合正态分布,因此,其拟合结果也是不准确的。

对胶料的25和60℃时 $\tan\delta$ 分析结果见表6。

表3 各方案胶料的物理性能

运行序	密度/ ($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	邵尔A型 硬度/度	100%定伸应力/ MPa	拉伸强度/ MPa	拉断伸长率/ %	回弹值/%	DIN磨耗量 ¹⁾ /%	阿克隆磨耗量/ cm^3
1	1.126	56	1.89	16.58	421	23	94.52	0.18
2	1.124	56	1.87	13.22	383	44	170.39	0.11
3	1.167	69	3.16	17.04	350	18	101.57	0.20
4	1.193	76	3.64	15.17	340	26	141.97	0.11
5	1.169	69	3.12	16.36	353	26	131.10	0.14
6	1.136	63	2.30	14.35	348	41	187.64	0.14
7	1.163	70	2.97	15.18	346	31	167.89	0.10
8	1.170	71	3.22	16.81	345	26	137.55	0.14
9	1.168	74	3.55	16.00	317	31	176.76	0.09
10	1.192	72	3.74	16.04	293	19	108.85	0.19
11	1.180	72	3.93	17.78	311	19	107.48	0.21
12	1.212	78	4.40	16.02	311	26	144.06	0.14
13	1.211	76	4.53	16.12	280	16	98.54	0.28
14	1.145	62	2.69	18.52	363	22	107.77	0.15
15	1.220	82	5.64	13.94	220	16	104.49	0.30
16	1.178	65	2.87	17.92	373	19	102.93	0.18
17	1.176	68	3.40	17.15	341	26	130.69	0.13
18	1.178	71	3.45	16.07	331	32	175.16	0.09
19	1.171	65	2.55	13.70	341	33	165.12	0.11

注:1)样品磨耗体积与标准样品磨耗体积的百分比。

表4 各方案胶料的物理性能与各配方组分用量因子的相关性分析

项 目	因子显著性排序	回归方程	拟合优度 ²⁾ /%	是否弯曲、失拟
密度/(Mg·m ⁻³)	C>D>B>A>BC	$Y_4=0.000\ 231\ 25A+0.002\ 493\ 75B+0.003\ 006\ 25C-0.001\ 225D+0.987\ 423$	98.80, 97.36, 98.34	否
邵尔A型硬度/度	B>C>D>BC>BD>A	$Y_5=0.001\ 875A+0.403\ 75B+0.735C-1.093\ 75D-0.007\ 5BC+0.013\ 25BD+50.353\ 6$	98.11, 95.34, 97.16	否
100%定伸应力/MPa	B>C>D>A>AC>AB	$Y_6=-0.036\ 75A+0.023\ 375B+0.008\ 875C-0.077\ 75D+0.000\ 525AB+0.000\ 55AC+3.651\ 58$	97.70, 93.65, 96.55	否
拉伸强度/MPa	A>AB>B	$Y_7=0.173\ 98A+0.235\ 562B-0.002\ 878\ 12AB+1.840\ 61$	47.25, 12.08, 36.70	否
拉断伸长率/%	B>C>D>AC>AB>AD>A	$Y_8=2.471\ 16A+2.647\ 5B+2.999\ 87C-2.464\ 5D-0.062\ 668\ 7AB-0.064\ 837\ 5AC+0.083\ 837\ 5AD+193.841$	95.09, 84.81, 91.96	否
回弹值/%	A>B>C>AB>AC>BC	$Y_9=-0.948\ 437A-1.305\ 94B-1.124\ 69C+0.007\ 468\ 75AB+0.005\ 781\ 25AC+0.008\ 812\ 5BC+145.65$	99.05, 97.16, 98.57	失拟
DIN磨耗量 ¹⁾ /%	A>AC>C>B>D>AB>BC	$Y_{10}=-3.617\ 19A-0.490\ 437B-0.865\ 937C-0.866D+0.020\ 512\ 5AB+0.024\ 95AC-0.035\ 237\ 5BC+422.859$	99.11, 97.13, 98.55	否
阿克隆磨耗量/cm ³	A>AB>B>BC>C>AC	$Y_{11}=-0.004\ 531\ 25A-0.012\ 5B-0.010\ 375C+9.375\times10^{-5}AB+6.52\times10^{-5}AC+0.000\ 15BC+0.682\ 993$	94.43, 87.15, 91.65	失拟

注: 1) 同表3; 2) 3个值分别为R-sq, R'-sq, R''-sq。

表5 各方案胶料的动态性能

运行序	疲劳温升 ¹⁾ /℃	tanδ			运行序	疲劳温升 ¹⁾ /℃	tanδ		
		0℃	25℃	60℃			0℃	25℃	60℃
1	36.23	0.727	0.214	0.115	11	67.59	0.561	0.234	0.160
2	23.06	0.264	0.139	0.095	12	69.17	0.273	0.224	0.192
3	45.87	0.553	0.244	0.171	13	64.17	0.478	0.266	0.201
4	62.22	0.278	0.231	0.197	14	50.63	0.704	0.210	0.115
5	39.28	0.365	0.216	0.159	15	33.79	0.473	0.254	0.193
6	39.65	0.274	0.147	0.102	16	62.34	0.636	0.234	0.139
7	49.29	0.277	0.199	0.159	17	60.27	0.386	0.200	0.134
8	40.75	0.360	0.206	0.147	18	56.00	0.276	0.185	0.140
9	44.41	0.262	0.193	0.159	19	61.37	0.274	0.191	0.146
10	40.38	0.610	0.237	0.146					

注: 1) 试验条件为温度 55℃, 负荷 1 MPa, 冲程 6.2 mm。

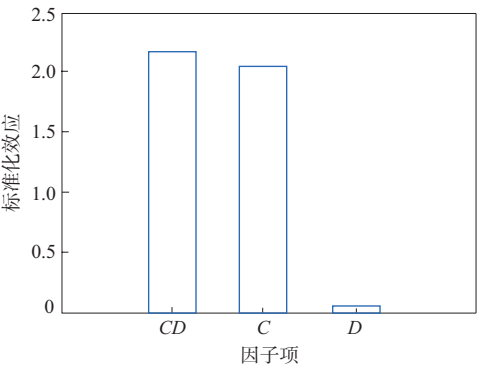


图6 胶料的疲劳温升分析Pareto图

由表6可知,胶料的25和60℃时tanδ拟合结果较好。

由胶料的动态性能分析结果可知,仅采用线

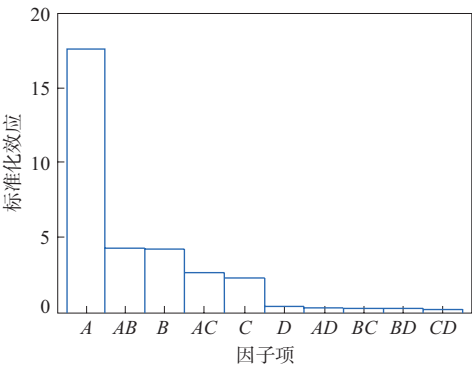


图7 胶料的0℃时tanδ分析Pareto图

性模型进行拟合,结果不太理想,仅能建立25和60℃时tanδ数学模型,而对于疲劳生热和0℃时tanδ拟合效果不理想。

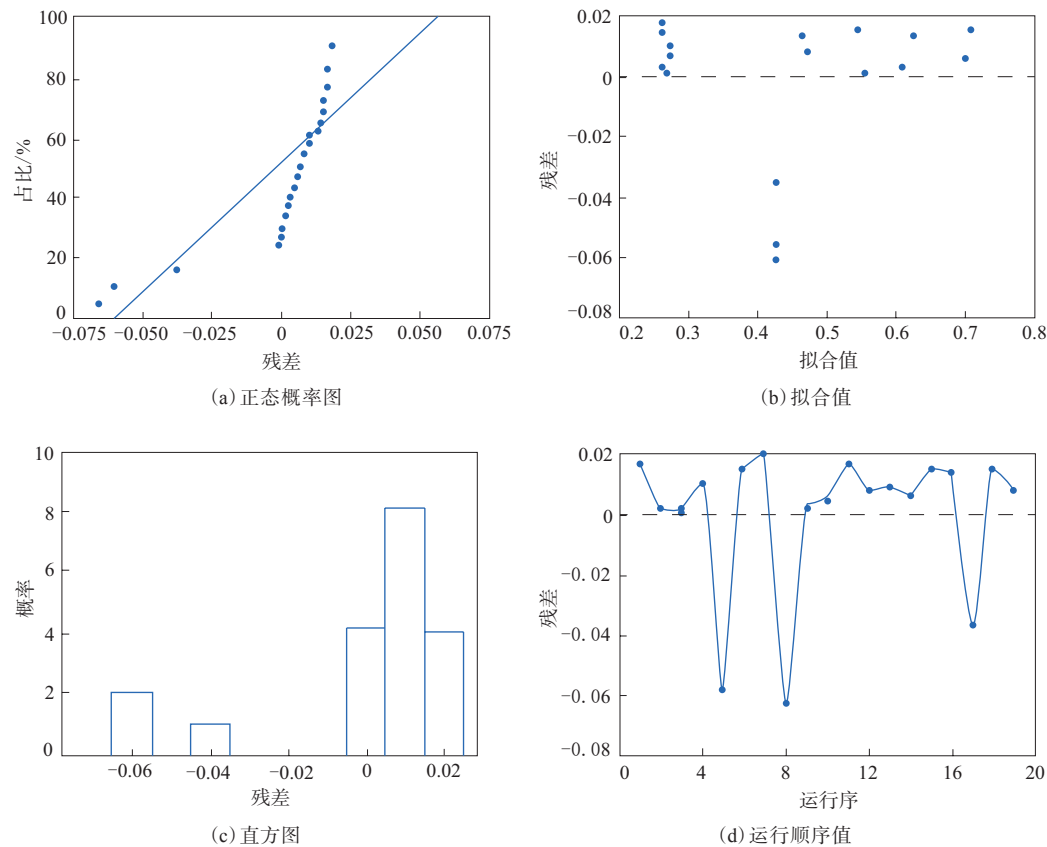


图8 胶料的0 °C时tan δ分析残差图

表6 胶料的25和60 °C时tan δ与各配方组分用量因子相关性分析

tan δ	因子显著性排序	回归方程	拟合优度 ¹⁾ /%	是否弯曲、失拟
25 °C	A>B>C>AB>AC	$Y_{12}=0.003\ 2531\ 2A+0.003\ 85B+0.003\ 112\ 5C-2.562\ 5\times 10^{-5}AB-2\times 10^{-5}AC-0.197\ 523$	97.29,94.62,96.24	否
60 °C	B>C	$Y_{13}=0.002\ 712\ 5B+0.001\ 737\ 5C-0.049\ 197\ 4$	94.96,93.33,94.33	否

注:1)同表4注2)。

3 结论

(1)在硫化体系保持不变的条件下,建立了胎面胶配方中SSBR用量、炭黑N234用量、白炭黑用量和TDAE用量与胶料的硫化特性、物理性能及动态性能相关性的回归方程,明确各配方组分用量因子的显著性及交互作用。

(2)胶料的硫化特性分析结果表明,对胶料的门尼粘度影响的显著性由大到小的排列顺序为炭黑用量、白炭黑用量、TDAE用量、SSBR用量,胶料的门尼粘度拟合数学模型较理想;对胶料的 t_5 影响由大到小的排列顺序为炭黑用量、TDAE用量、SSBR用量、白炭黑用量,胶料的 t_5 拟合优度略低;

白炭黑用量对胶料的 t_{95} 具有一定程度的影响,其他因子几乎无影响。

(3)胶料的物理性能分析结果显示,胶料的拉伸强度测试结果拟合优度较低,而回弹值和阿克隆磨耗量测试结果存在失拟情况,其他性能拟合结果较好。

(4)胶料的动态性能分析结果显示,仅采用线性模型进行拟合,结果不太理想,仅能建立25和60 °C时tan δ数学模型,而对于疲劳生热和0 °C时tan δ拟合效果不理想。

参考文献:

[1] 闵亚能. 实验设计(DOE)应用指南[M]. 北京:机械工业出版社,

- 2011.
- [2] 赵玲玲,樊树海,吕庆文,等. 基于Minitab/TURN5DOE的试验设计在质量管理中的应用[J]. 机床与液压,2021,49(13):25-28.
- [3] 罗霄,程新,潘巧明,等. 基于“实验设计”的优化制备高选择性正电荷纳滤膜[J]. 水处理技术,2020,46(12):48-53.
- [4] 孔建涛,庄英萍,郭美锦. 基于DOE设计和氨基酸补加策略提高CHO细胞表达抗CD20单克隆抗体[J]. 中国生物工程杂志,2020,40(12):41-48.
- [5] 王昱坤,胡娟,吴敏. 基于DOE(实验设计)的洗烘程序开发及应用[C]. 2020年中国家用电器技术大会论文集. 北京:中国家用电器协会,2020.
- [6] 马春文. 基于DOE实验的汽车塑件CAE优化与注塑模具设计[J]. 塑料科技,2020,48(2):112-119.
- [7] 潘佳月,张鸿强. 基于Minitab的自动打印贴标机优化改进[J]. 设备管理与维修,2021(7):82-83.
- [8] 杨丞杰,张羽. 基于Minitab质量控制技术在硅橡胶质量控制中的应用[J]. 广州化工,2021,49(4):106-108,151.
- [9] 徐利,徐胜,刘荣泉. 利用Minitab工具优化烧结燃料结构[J]. 现代冶金,2020,48(3):47-52.
- [10] 陈光霞. Minitab在零件加工误差分析中的应用[J]. 湖北农机化,2020(8):77.
- [11] 李再琴. 中长途耐磨全钢载重子午线轮胎胎面胶配方的优化[J]. 轮胎工业,2020,40(11):674-677.
- [12] 许建欣. 矿山专用全钢载重子午线轮胎胎面胶配方的开发[J]. 轮胎工业,2021,41(7):445-447.
- [13] 王浩,李兰阁,王日国,等. 高性能载重子午线轮胎天然橡胶/反式丁戊橡胶胎面胶的配方优化[J]. 橡胶工业,2020,67(9):696-700.
- [14] 梁守智,钟延堃,张丹秋. 橡胶工业手册(修订版) 第四分册 轮胎[M]. 北京:化学工业出版社,1989.
- [15] 梁星宇,周木英. 橡胶工业手册(修订版) 第三分册 配方与基本工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1989.

收稿日期:2022-05-09

Study on Correlation between Tread Compound Formulation and Properties Based on DOE Method

GONG Tingting, XU Wenlong, WANG Shenping, XU Qi, WU Juxiang

[Prinx Chengshan (Shandong) Tire Co., Ltd, Weihai 264300, China]

Abstract: The effect of the dosage of solution styrene butadiene rubber (SSBR), carbon black, silica and environmentally friendly aromatic oil (TDAE) in the tread compound formulation on the vulcanization characteristics, physical properties and dynamic properties of the compound was studied by orthogonal experiment design, and the regression equations were established. The results showed that, the model fitting of the tensile strength was low, the fitting of resilience value and Akron wear amount was out of fit, the fitting effect of dynamic fatigue heat build-up and loss factor at 0 °C was poor; for other properties, mathematical models with a high correlation coefficient of fitting were established, respectively. The effect of the dosage of each component on the properties of the compound was clarified, which could provide theoretical support for the development of formulation design of tire compound.

Key words: DOE method; tread compound; SSBR; carbon black; silica; TDAE; compound property; correlation

山东玲珑发布多款轮胎新品

日前,山东玲珑轮胎股份有限公司召开2022乘用车轮胎经销商半年会,发布了以新能源汽车轮胎为主的多款新产品,包括多项自主核心技术。

其中,SPORTMASTERe轮胎专为新能源汽车设计,融合多重立体消音技术、静音沟壁技术、噪

声封印技术等。阿特拉斯新能源产品A52专注高端电动车主驾乘体验,采用自适应接触技术,能够获得更好的抓着力和操控性,同时更耐用,显著提升高速稳定性。此外,应用静音海绵与自修复胶料一体化技术定制再升级的轮胎产品也在会议上亮相。

(摘自《中国化工报》,2022-07-20)