

白胎侧的计算机优化

L. R. Evans *et al.* 著 曾泽新编译 涂学忠校

白胎侧胶料的配合要满足下列各种性能：

- (1) 与整个生胎的加工和硫化相匹配的硫化速度；
- (2) 硬度和应力-应变性能；
- (3) 与相邻轮胎部件的粘合；
- (4) 抗撕裂和抗割口/裂口增长；
- (5) 耐磨耗；
- (6) 抗氧和臭氧降解；
- (7) 初始和紫外光老化后的白度；
- (8) 尽可能低的成本^[1]。

典型配方采用并用弹性体。使用饱和的弹性体,如卤化丁基橡胶(BIIR, CIIR)和EPDM,使胶料具有抗氧和抗臭氧性能。这些橡胶与通用二烯橡胶,如NR, IR, BR及其含苯乙烯的共聚物(SBR)并用。二氧化钛是白胎侧胶料选用的增白剂。使用二氧化钛的主要局限性是单位体积成本高。陶土通常用来补强胶料^[2]。在许多配方中用滑石粉作增强填充剂,据报道,它可提高胶料的抗臭氧降解性能^[3]。胶料通常用烷基苯酚二硫化物(APSS)和次磺酰胺或秋兰姆促进剂并用硫化,以平衡屈挠疲劳、抗臭氧老化性能和粘合及抗割口性能^[4]。

同时优化白胎侧各种性能是一项复杂的工作,需要掌握大量数据并对根据获得的数据所预测趋势的可靠性进行评估。不过,广泛使用统计设计和运用计算机分析有可能达到这个目的。

1 实验

胶料用实验室密炼机采用二段法混炼。所有胶料均用平板硫化机硫化($t_{90} + 5$) min。

试验按表 1 程序进行。

表 1 试验方法和使用的设备

测试性能	试验方法	设备
硫化	ASTM D 2084 —87	MDR 2000
屈挠疲劳	ASTM D813 —87	德墨西亚
回弹值	ISO 4662 —1986	Zwick 5109
硬度	ISO 471	Zwick 5109
应力-应变	ASTM D412 —87	Instron 4204
磨耗	ASTM D 2228 —88	皮克磨耗机
撕裂强度	PPG CD-25-43	Instron 4204
粘合强度	ASTM D1876	Instron 4204
白度	PPG BFC-101	Hunter D25-PC2
紫外光老化	ASTM D4329	Q-U-V
臭氧老化	ASTM D3395 —86 *	OREC

*拉伸 25 %动态条件,包括开/关浓度为 50×10^{-8} 的循环臭氧。

使用表 2 列出的 3 个胶料配方,以确定有代表性的白胎侧体系的基本性能。1[#]配方是斜交轿车轮胎用的典型体系^[5],2[#]配方是原配子午线轮胎的配方^[6],3[#]配方是低成本配方,可以用于制造替换胎^[3]。

所有数据需要传送到使用与 VAX 中央计算机系统相连的 PC 机的配方实验室。使用 Lotus 123 模板自动计算需要混炼的重量,根据配方、配合剂密度和配料系数自动计算硫化所需的生胶加入量,及所要求试验的欠缺值。Lotus 123 的宏功能从 VAX 保存的文件中抽取密度和价目表等其它信息^[7]。

在本研究中未使用由孟山都 MDR 2000, Instron 4204, Zwick 5109 和其它橡胶实验室设备测试的数据,这些数据由 PC 机从存入 VAX 机的 Lotus 123 的数据文件中获取。所有其它数据用人工存入 Lotus 123 模块中。使用 Lotus 123 的宏功能汇总所研究的各种变量和有关的性能,使用 Lotus 123

表 2 白胎侧配方 份

组 分	配方号		
	1	2	3
CIIR(1066)	20	55	50
EPDM(Vistalon 2504)	20	20	20
NR(CV60)	40	25	30
SBR(1502)	20	0	0
二氧化钛(Titanox 100)	30	35	20
滑石粉(Mistron Vapor)	0	34	0
陶土(Nucap 290)	30	32	70
硬脂酸	1	2	1
石蜡(Suntlite 240)	1	1.5	1.5
石蜡加工油(Sunpar 2280)	0	4	0
群青	0.2	0.2	0.2
氧化锌	10	5	5
硫黄	0.5	0.8	0.5
促进剂 APSS(Vultac5)	1.3	1.3	1.3
促进剂 DM(Thiofide)	0.8	1.0	0.8
合计	174.8	216.8	200.3

的抽取功能编制 ASC II文件,然后用 PC-SAS 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 设计的胶料研究

为了研究控制胶料性能的配合剂,进行了一系列 2^{kp} 因子筛选设计^[8]。除了上述配方列出的变量外,使用了沉淀白炭黑取代陶土,以便提高胶料的撕裂强度和抗屈挠疲劳性能。为了使填充白炭黑胶料体系有效地硫化,使用二苯胍(DPG)取代部分促进剂 APSS,研究的变量水平列于表 3。为得到最高效率,初始设计为 2^{7-4} 因子^[9],其中包括一个重现中点,这些因子涉及了 3 个配方的共同边界值。使用 SAS 软件中通用线性模型函数,分别研究了每个设计中各个变量的影响。在未发现颠倒(95 %置信度下具有统计意义,但作用相反的共同项)的情况下,根据各设计的共同点,得出具有较大正交数据组的设计。这个概念在图 1 中以二维方式说明。完成了一系列可旋转的中心复合变量设计,这些变量在确定用于预测胶料性能的一系列二次方程中所出现的系数时具有重要的统计意义。

表 3 研究的胶料变量

配 方	变化范围,份
CIIR	20—55
NR	25—40
SBR	0—20
二氧化钛	15—35
白炭黑 Hi-Sil 243LD	12—35
滑石粉	0—45
陶土	0—70
群青	0.2—0.4
促进剂 APSS	0.5—1.3
促进剂 DM	1.0—1.8
促进剂 DPG	0—0.9
硫黄	0.5—1.0

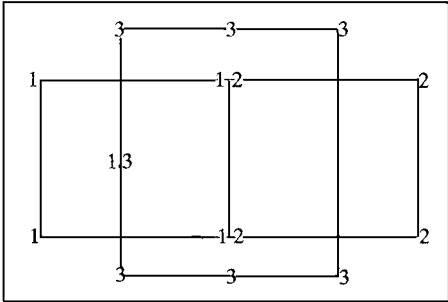


图 1 复合因子设计

表 4 数据示出了影响白胎侧胶料的初始和老化后 Hunter 白度指数的各种配合剂及其在配方中使用每一份配合剂的影响系数。

表 4 对胶料白度的影响

材 料	系数	r^2
初始 Hunter 白度		
群青	52.5	0.999
二氧化钛	1.5	0.998
陶土	- 0.9	0.997
白炭黑	- 0.4	0.999
促进剂 APSS	- 10.7	0.970
紫外线老化后 Hunter 白度		
群青	28.8	0.993
二氧化钛	1.8	0.993
陶土	- 0.7	0.994
促进剂 DPG	- 100	0.980
促进剂 APSS	- 180	0.980
IR	- 1.1	0.960

表 5 列出了对白胎侧胶料的硫化和物理性能有重大影响的各种配合剂。

表 5 对胶料物理性能的影响

配合剂	性能	系数	r^2
白炭黑	t_{∞}	0.13	0.999
	t_{50}	0.23	0.999
	t_{90}	0.53	0.999
	拉伸强度	0.19	0.999
	皮克磨损	0.60	0.950
	撕裂强度	0.57	0.997
	屈挠疲劳	0.12	0.992
总填充剂	M_H	0.03	0.980
	硬度	0.11	0.999
	回弹值	- 0.06	0.991
	扯断伸长率	- 3.01	0.950
促进剂 APSS	M_H	4.10	0.999
	t_{∞}	- 4.27	0.997
	t_{50}	- 2.99	0.960
	t_{90}	- 1.83	0.950
	拉伸强度	1.21	0.960
	扯断伸长率	- 227.54	0.999
	抗臭氧老化	- 11.1	0.991
促进剂 DPG	M_H	2.50	0.998
	t_{∞}	- 4.79	0.999
	t_{50}	- 7.00	0.999
	t_{90}	- 9.79	0.999
	拉伸强度	5.12	0.999
	扯断伸长率	- 13.22	0.970
	抗臭氧老化	- 12.0	0.970

图 2 为配合剂与胶料物理性能间关系的一个例子,图中描述了 3[#] 配方胶料撕裂强度与白炭黑用量间的线性依赖关系。黑方块点表示在基本配方中用白炭黑直接取代陶土配合的胶料获得的撕裂强度测量值;圆圈表示的是含白炭黑的胶料在其它配合剂变化情况下的数据。根据配方中用白炭黑直接取代陶土时各变量的相互影响,计算得出了回归线(图中实线)。

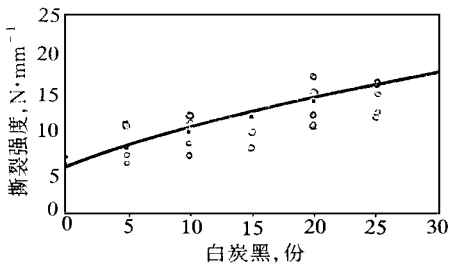


图 2 添加白炭黑的影响

2.2 计算机优化

利用包含各种有意义变量相互作用的方程,使用 PC-SAS 程序预测最佳配方。研究的每个变量变化的增量均接近表 2 所示各种变量在整个研究的范围内该种配合剂可观测到的最小变化。例如,硫化剂增量变化为 0.025 份,填充剂和聚合物增量为 1.0 份,群青增量为 0.01 份。根据这些变化,用计算机处理了 3 亿多个胶料配方。

首先对 3 个原始配方各自的预测硫化值与用孟山都 MDR2000 测定的硫化值进行了对比。与 3[#] 配方规定值吻合的流变仪预测曲线一例示于图 3。应注意到,这里使用的是固定统计程序。为使硫化性能与符合目前工厂加工工艺所必需的流变仪硫化曲线相吻合,也可以使用多变量统计程序,它将使用户能够确定理想的曲线形状并预测硫化曲线范围。

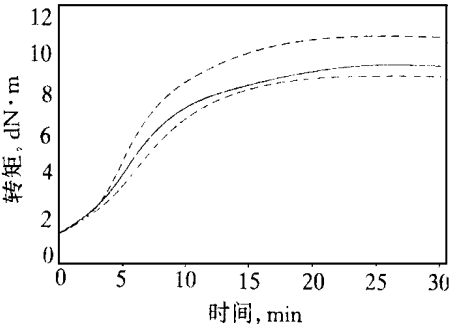


图 3 计算的流变曲线

选出符合下列条件的预测配方进行下一步计算: M_H , t_{∞} , t_{50} , t_{90} 等项性能误差在 $\pm 20\%$ 范围内且至少有 3 项性能与初始值的差在 15% 内。第二步计算对比了用方程式预测的初始胶料应力-应变、硬度和回弹值,然后将 3 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 下拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力、硬度和回弹值达到目标值 ($\pm 10\%$) 的配方选出进行最后一步计算。

最后一步计算选定的配方,至少下列性能之一有预定的改善,而其它性能没有任何损失:

- (1) 皮克磨损指数;

- (2) 初始和紫外线老化后的 Hunter 白度;
- (3) 撕裂强度;
- (4) 抗屈挠疲劳;
- (5) 抗臭氧老化;
- (6) 成本。

2.3 配方的优化

根据这些计算,证明生产白胎侧胶料采用的几项原则,在以最低成本改善性能方面的效果是显著的。为了降低成本,二氧化钛用量应降至可获得初始白度和保持老化后白度的最低水平,滑石粉的用量应在不降低胶料拉伸强度的前提下增加至尽可能高的水平。为了提高抗撕裂性能、抗屈挠疲劳和耐磨耗性能,使用了补强沉淀白炭黑作为陶土的替代物。表 5 和图 2 数据示出了这种替换的效果。发现使用促进剂 APSS 的胶料有许多优点;特别是在填充白炭黑的胶料中,APSS 是最有效的促进剂,对焦烧安全性几乎无影响,而且 t_{90} 值大幅度减小(表 5)。促进剂 DPG 与 APSS 相比(表 4 和 5),对白度和扯断伸长率的不良影响较小。DPG 促进剂与几种次磺酰胺促进剂相比的另一个优点是在硫化中不产生挥发性的亚硝胺化合物^[10]。

与 1[#] 配方相比较的优化胶料典型预测性能列于表 6。表中也包含了按优化配方规定用量混炼的胶料测得的实际物理性能。胶料性能得到明显改善,撕裂强度提高了 145%,皮克磨耗改善了 13%,成本下降了 9%,白度相当于或优于 1[#] 配方。表 6 各项数值证明,预测性能和测量的胶料性能极为一致,仅 t_{52} 焦烧安全性有较大偏差。测得的焦烧值稍低于预测值,但仍比 1[#] 配方的测量值有较明显的改善。对所有研究配方来说,测得的胶料物理性能都在计算机预测值 $\pm 15\%$ 以内。在大多数情况下,测得的各种性能值均在试验重现性范围内。

表 7 为 2[#] 配方及其优化配方混炼胶的

表 6 1[#] 配方的计算机优化

项 目	1 [#] 配方	优化配方	
配合剂,份			
陶土	30	0	
二氧化钛	30	24	
促进剂 APSS	1.3	0.9	
促进剂 DPG	0	0.3	
白炭黑	0	12	
滑石粉	0	30	
群青	0.2	0.4	
物理性能		预计值	测量值
M _H ,N·m	0.951	0.996	0.978
t ₉₀ ,min	13.80	12.89	12.96
t ₅₀ ,min	6.32	7.32	6.95
t ₅₂ ,min	3.92	5.33	4.66
拉伸强度,KPa	14.66	15.12	14.93
扯断伸长率,%	723	782	745
皮克磨耗指数	38	44	43
Hunter 白度指数	60.0	60.98	61.73
撕裂强度,N·mm ⁻¹	5.84	15.13	14.26
成本,美元·kg ⁻¹	2.05	1.87	

表 7 2[#] 配方的计算机优化

项 目	2 [#] 配方	优化配方
配合剂,份		
陶土	32	0
二氧化钛	35	27.5
促进剂 APSS	1.3	0.8
促进剂 DPG	0	0.6
白炭黑	0	17.5
滑石粉	34	42.5
群青	0.2	0.3
物理性能		
t_{90}, min	14.6	13.3
t_{52}, min	3.4	3.4
硬度	58	56
皮克磨耗指数	37	42
Hunter 白度指数		
初始	59.6	63.9
紫外光老化后	20.1	21.6
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	12.8	17.6
割口增长(100kc), mm	10.1	7.9
成本, 美元 $\cdot kg^{-1}$	2.23	2.20

预测物理性能。正如前面所观察的,在胶料成本相同的情况下,撕裂强度(提高 38%)、白度(初始和紫外光老化后的白度改善了 7%)皆获得大幅度改善。采用优化配方,抗

屈挠疲劳性能提高 22 %之多。

按计算机优化后的 3[#] 配方制得的混炼胶的性能列于表 8。在此配方中,用 25 份补强沉淀白炭黑和 40 份滑石粉取代 70 份陶土,胶料的撕裂强度提高 325 %,耐磨性提高 39 %,紫外光老化后的 Hunter 白度指数改善 31 %,胶料成本下降 7 %。

表 8 3[#] 配方的计算机优化

项 目	3 [#] 配方	优化配方
配合剂,份		
陶土	70	0
二氧化钛	20	15
促进剂 APSS	1.3	0.8
促进剂 DPG	0	0.6
白炭黑	0	25
滑石粉	0	40
群青	0.2	0.4
物理性能		
$M_{H,N} \cdot m$	1.315	1.312
t_{90}, min	16.68	12.56
t_{50}, min	7.24	6.39
t_{∞}, min	3.54	4.40
拉伸强度, KPa	11.06	10.64
扯断伸长率, %	507	684
皮克磨耗指数	18	25
Hunter 白度指数		
初始	63.64	68.24
紫外光老化后	29.43	38.50
撕裂强度, $N \cdot mm^{-1}$	5.53	24.83
成本, 美元 $\cdot kg^{-1}$	1.81	1.68

预测的配方可以广泛规定性能指标,诸如硫化速率、应力-应变性能、撕裂强度、耐磨性、抗屈挠疲劳、白度指数和成本等目标性能可通过计算机在数秒钟内完成匹配优化。可以通过降低总体性能而提高预定目标性能指

标的方法来强化该项性能。各种性能可以较精确地与轮胎生产过程的硫化时间相匹配,特定性能的改善可以通过使用多变量统计法或采用由 Derringer 和 Suich 开发的合意功能等优化策略来加强^[11]。

3 结语

使用计算机和统计设计配合试验,详细研究了确定白胎侧性能的各因素,导出了预测白胎侧胶料特定物理性能的回归方程,它精确地预测了胶料性能的重大改善。

用补强沉淀白炭黑和滑石粉替代陶土提高了胶料的撕裂强度、耐磨耗和屈挠疲劳性能而成本保持不变。促进剂 DPG 使填充白炭黑胶料有效硫化而不影响白度,并不产生亚硝胺的额外优点。当优化其它配合剂用量时,降低二氧化钛用量可降低最终胶料成本又不影响白度。

使用计算机优化了 3 亿多个橡胶配方的硫化、物理性能和外观等范围广泛的预测值。与目前各种轮胎用的白胎侧胶料相比,优化胶料的撕裂强度提高 40 %—350 %,耐磨性、抗屈挠疲劳、初始和紫外光老化后的白度提高 10 %—30 %,成本下降 10 %,从而证明它们是切实可行的。采用 PC-SAS 程序,可在数秒钟内得到各种不同用途的其它优化胶料配方。