

# 橡胶硫化仪试验精密度的研究

张 惊 雷

[ 上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司大中华橡胶厂 200030]

摘要 参照 ISO 3417—1991 标准胶料硫化特性的测定(橡胶用摆动圆盘硫化仪测定方法)中有关精密度的试验方法,对橡胶硫化仪试验的精密度进行了比较试验,并根据 GB 4471—84 化工产品试验方法精密度室间重复性和再现性的确定进行了数据计算。结果表明,重现性与国际标准中有关精密度的试验相一致,而再现性试验则有较大偏差。

关键词 硫化仪试验,精密度

硫化是橡胶制品生产中最重要工艺,硫化曲线反映了胶料硫化全过程的特征,而硫化曲线是由胶料硫化特性的测定(圆盘振荡硫化仪法)试验方法给出的。该试验方法能使硫化、测试、计算同时进行,避免了许多实验误差,提高了重现性,可有效地区分各胶料之间的硫化特性差异。在橡胶制品的研究、配方设计和控制生产过程中起到了很大的作用,并得到了广泛的应用。

ISO 3417—1991 标准中增加了一项有关试验精密度的测定方法,其计算方法是根据 ISO/TR 9272—1986 制定的。ISO/TR 9272—1986 是关于橡胶和橡胶制品测试方法标准精密度的测定的标准,可用来对精密度概念和学术名称进行鉴定。在现行使用的橡胶物理测试方法国家标准中未涉及精密度的测定。为此,根据 ISO 3417—1991 标准中的有关精密度的试验,对硫化仪试验的精密度进行相应试验。

## 1 实验

### 1.1 基本配方

受条件的限制无法按国际标准中规定的配方试验,仅用现有的配合剂替代。表1列

出了具体使用的4种胶料的配方。

### 1.2 测试方法

根据 ISO 3417—1991 标准附录 A 中的叙述进行相应的试验,硫化温度为 160 ℃,取硫化数据中的最小转矩为代表进行精密度试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 数据计算

根据 GB 4471—84 化工产品试验方法精密度室间重复性和再现性的确定,进行最小转矩、极差、最大极差平方、最小转矩的平均值及最小转矩实验室平均值的平均值、重

表 1 胶料配方 份

| 组 分          | 配 方 编 号 |      |       |     |
|--------------|---------|------|-------|-----|
|              | A       | B    | C     | D   |
| SBRI502      | 100     | 0    | 0     | 100 |
| SBRI712      | 0       | 68.8 | 137.5 | 0   |
| BR9000       | 0       | 68.8 | 0     | 0   |
| 氧化锌          | 5.0     | 5.0  | 5.0   | 5.0 |
| 硬脂酸          | 1.0     | 1.5  | 1.5   | 1.5 |
| 工业参比炭黑 No. 6 | 0       | 80   | 60    | 0   |
| 炭黑 N330      | 45      | 0    | 0     | 0   |
| 环烷油          | 0       | 8.8  | 5.0   | 5.0 |
| 防老剂 4010NA   | 0       | 1.5  | 1.5   | 1.5 |
| 防老剂 AW       | 0       | 1.5  | 1.5   | 1.5 |
| 促进剂 NS       | 0       | 1.2  | 1.0   | 1.0 |
| 促进剂 TMTD     | 3.0     | 0    | 0     | 0   |
| 硫黄           | 2.0     | 2.0  | 2.0   | 2.0 |

作者简介 张惊雷,女,30岁。工程师。1989年毕业于上海工程大学化学工程系橡塑工程专业。主要从事质量管理工

现性和再现性的数据计算, 运算过程如表 2~6 所示。表中实验室 1~6 分别代表参加本次试验的上海载重轮胎厂、北京橡胶工业研究设计院、杭州中策橡胶厂、上海橡胶制品研究所、上海利浦试验仪器厂及本厂实验室。

表 2 最小转矩(150℃)试验结果 N·m

| 实验室 | 配 方 编 号 |      |      |      |      |      |      |      |
|-----|---------|------|------|------|------|------|------|------|
|     | A       | B    | C    | D    |      |      |      |      |
| 1   | 0.98    | 0.99 | 0.92 | 0.91 | 0.52 | 0.53 | 0.28 | 0.27 |
| 2   | 1.27    | 1.25 | 1.09 | 1.08 | 0.72 | 0.72 | 0.52 | 0.52 |
| 3   | 1.33    | 1.30 | 1.23 | 1.23 | 0.88 | 0.91 | 0.60 | 0.60 |
| 4   | 1.23    | 1.21 | 1.08 | 1.07 | 0.64 | 0.63 | 0.43 | 0.43 |
| 5   | 1.32    | 1.31 | 1.21 | 1.22 | 0.80 | 0.81 | 0.62 | 0.62 |
| 6   | 1.28    | 1.27 | 1.11 | 1.09 | 0.74 | 0.73 | 0.54 | 0.53 |

表 3 极差( $W_i$ )汇总

| 实验室 | 配 方 编 号 |      |      |      |
|-----|---------|------|------|------|
|     | A       | B    | C    | D    |
| 1   | 0.01    | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 2   | 0.02    | 0.01 | 0    | 0    |
| 3   | 0.03    | 0    | 0.03 | 0    |
| 4   | 0.02    | 0.01 | 0.01 | 0    |
| 5   | 0.01    | 0.01 | 0.01 | 0    |
| 6   | 0.01    | 0.02 | 0.01 | 0.01 |

表 6 最小转矩实验室平均值的平均值、重现性及再现性的计算

| 项 目                                               | 实 验 室                    |                          |                          |                          |
|---------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|                                                   | 1                        | 2                        | 3                        | 4                        |
| $C_1=\sum_{i=1}^p Y_i$                            | 7.370                    | 6.620                    | 4.315                    | 2.980                    |
| $C_2=\sum_{i=1}^p (Y_i)^2$                        | 9.136 7                  | 7.369 2                  | 3.186 5                  | 1.561 5                  |
| $C_3=\sum_{i=1}^p (W_i)^2$                        | 0.020 0                  | 0.008 0                  | 0.001 3                  | 0.000 2                  |
| $S_r^2=\frac{C_3}{2p}$                            | $1.666\ 0\times 10^{-3}$ | $0.666\ 7\times 10^{-3}$ | $0.188\ 3\times 10^{-3}$ | $0.016\ 6\times 10^{-3}$ |
| $S_L^2=\frac{pC_2-C_1^2}{p(p-1)}-\frac{S_r^2}{2}$ | $1.594\times 10^{-2}$    | $3.257\times 10^{-2}$    | $1.657\times 10^{-2}$    | $1.630\times 10^{-2}$    |
| $S_R^2=S_r^2+S_L^2$                               | $1.761\times 10^{-2}$    | $3.323\times 10^{-2}$    | $1.676\times 10^{-2}$    | $1.632\times 10^{-2}$    |
| $m=\frac{C_1}{p}$                                 | 1.228 3                  | 1.103 3                  | 0.719 2                  | 1.496 7                  |
| $r=2.83\ \sqrt{S_r^2}$                            | 0.115 5                  | 0.038 83                 | 0.038 83                 | 0.011 53                 |
| $R=2.83\ \sqrt{S_R^2}$                            | 0.375 5                  | 0.515 8                  | 0.366 4                  | 0.361 5                  |

注:  $p$  为 6;  $Y$  为实验室内重复试验的平均值;  $m$  为各实验室平均值的平均值;  $r$  为重现性, 是指在某些规定的条件下同一实验获得类似试验结果的一致程度;  $R$  为再现性, 指在某些规定的条件下不同实验室获得类似试验结果的一致程度。

表 4 最大极差平方的检验和取舍

| 项 目                  | 配 方 编 号           |                   |                   |                   |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                      | A                 | B                 | C                 | D                 |
| $W_{\max}^2$         | 0.03 <sup>2</sup> | 0.02 <sup>2</sup> | 0.03 <sup>2</sup> | 0.01 <sup>2</sup> |
| $\sum_{i=1}^p W_i^2$ | 0.020 0           | 0.008 0           | 0.001 3           | 0.000 2           |
| $C_{\text{cal}}$     | 0.045 0           | 0.050 0           | 0.690 3           | 0.500 0           |

注:  $W_{\max}^2$  为最大极差的平方;  $p$  为实验室数, 本次试验中  $p$  为 6;  $i$  为某一实验室;  $C_{\text{cal}}$  是用科克伦 (Cochran) 法检验方差的可疑值和界外值的统计量的计算值。  $C_{\text{cal}} = \frac{W_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p W_i^2}$ 。由表中数据查得  $C_{1\%, (6), (2)} = 0.883$ ;  $C_{5\%, (6), (2)} = 0.883$ , 判断结果为所有  $C_{\text{cal}} < C_{5\%, (6), (2)}$ , 故数据可信。

表 5 最小转矩(150℃)的平均值( $Y_i$ )

| 实验室 | 配 方 编 号 |       |       |       |
|-----|---------|-------|-------|-------|
|     | A       | B     | C     | D     |
| 1   | 0.985   | 0.915 | 0.525 | 0.275 |
| 2   | 1.260   | 1.085 | 0.720 | 0.520 |
| 3   | 1.315   | 1.230 | 0.895 | 0.600 |
| 4   | 1.220   | 1.075 | 0.635 | 0.430 |
| 5   | 1.315   | 1.215 | 0.805 | 0.620 |
| 6   | 1.275   | 1.100 | 0.735 | 0.535 |

2.2 定量指标衡量

衡量相应条件下试验方法精密度的定量指标是重现性和再现性。

(1)室内精密度的衡量

根据 GB 4471—84 中的规定,对 2 个重复测定值而言,其容许差为重现性  $r$ 。

比较任意 2 个重复测定值,发现其差值都小于其容许差,即  $|Y_1 - Y_2| < r$ ,故室内测定精密度合格。

(2)室间精密度的衡量

根据 GB 4471—84 中 4.4 的规定,容许差为  $\frac{1}{\sqrt{2p}} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$ ,室间精密度的衡量计算如表 7 所示。

取平均值与标准值比较,即  $|Y - m|$  值与容许差相比,可以看出,实验室 1 在 A ~ D 配方中,实验室 3 在配方 C 中,实验室 5 在配方 D 中的  $|Y - m|$  值都大于容许差,说明这些测试结果不符合要求,精密度不合格。

由以上试验结果可以看出,重现性试验结果与 ISO 3417—1991 标准中有关精密度的试验相一致,而再现性试验结果则有较大

表 7 室间精密度的衡量

| 实验室 | $ Y - m $ |         |         |         |
|-----|-----------|---------|---------|---------|
|     | A         | B       | C       | D       |
| 1   | 0.243 3   | 0.188 3 | 0.194 2 | 0.221 7 |
| 2   | 0.031 7   | 0.018 3 | 0.000 8 | 0.023 3 |
| 3   | 0.086 7   | 0.126 7 | 0.175 8 | 0.103 3 |
| 4   | 0.008 3   | 0.028 3 | 0.084 2 | 0.066 7 |
| 5   | 0.086 7   | 0.111 7 | 0.085 8 | 0.123 3 |
| 6   | 0.046 7   | 0.003 3 | 0.015 8 | 0.038 3 |
| 容许差 | 0.105 8   | 0.148 7 | 0.105 5 | 0.104 3 |

偏差,这主要是由于试验仪器之间的偏差(因产地不同引起偏差)、试验仪器本身的偏差(转矩、温度的校正等)和试验环境的偏差(试验温度的偏差)等引起的。

3 结语

再现性试验要求有很严格的精密度,本行业也是首次进行此种试验,但在今后制、修订橡胶与橡胶制品试验方法标准的过程中有关精密度的试验是必不可少的。精密度试验对于橡胶制品方法标准的推广及各种橡胶制品物理性能指标的制定有很大影响,因此对影响再现性试验差异的因素必须加以注意。

收稿日期 1998-04-20

全国胶带信息站第十三届年会暨胶带技术交流会

在河南信阳召开  
全国胶带信息站第十三届年会暨胶带技术交流会于 1998 年 7 月 11 ~13 日在河南省信阳市召开。这次会议由青岛橡胶工业研究所全国胶带信息站主办,湖北省广水市茂鑫特种胶带有限责任公司和西北工业大学协办,来自各有关单位的领导及全国近 70 家胶带相关企业的专家、学者和工程技术人员共 93 人参加了这次会议。

会上,青岛橡胶工业研究所王希禄所长作了题为“质量状况回顾、提高产品质量的一点意见”的报告,就我国胶带行业质量抽查和工艺装备情况以及与国外的差距等进行了介绍,并提出了有利于我国胶带行业发展的希

望和建议。  
全国胶带信息站陶大君副站长对信息站 2 年来的工作进行了总结,并提出今后的工作计划。

大会共交流论文 18 篇,其中西北工业大学新型传动带与带传动研究室李树军等撰写的“提高同步带制造精度的措施”等 5 篇论文被评为优秀论文。

与会代表就各企业存在的问题、技术动向等进行了广泛的交流,讨论了国家机构改革及产业结构调整对胶带行业产生的影响,共同商讨了胶带行业的大计。这次会议的成功召开为我国胶带行业的健康发展起到了积极的促进作用。

(本刊编辑部 王晓冬供稿)