

基于 Minitab DOE 对低苯基硅橡胶压缩永久变形的优化

刘佳丽, 焦冬生, 彭亚岚, 唐 亮
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用 Minitab 软件的实验设计 (DOE), 研究了填料用量和捏合时间对低苯基硅橡胶压缩永久变形的影响。结果表明, 低苯基硅橡胶的填料用量和捏合时间对其压缩永久变形均有显著影响, 且捏合时间的影响大于填料用量, 而填料用量和捏合时间的交互作用在统计上不显著; 随着填料用量的增加和捏合时间的延长, 硅橡胶压缩永久变形减小, 性能得到改善; 所用方法科学高效。

关键词: 实验设计, 苯基, 硅橡胶, 填料, 捏合, 压缩永久变形

中图分类号: TQ333.93 文献标识码: A doi: 10.11941/j.issn.1009-4369.2016.03.007

硅橡胶是以硅氧键为主链、单价有机基团为侧链的一类线型聚合物。低苯基硅橡胶在甲基乙烯基硅橡胶基础上引入了 Ph 与 Si 的量之比为 5% ~ 10% 的甲基苯基硅氧单元、二苯基硅氧单元, 具有优异的耐高低温性能^[1-2]。压缩永久变形是橡胶材料及制品在长时间压缩状态下产生的永久性变形, 是衡量密封材料及制品使用性能的重要参数, 也是贮存稳定性的考核指标^[3]。硅橡胶压缩永久变形影响因素的研究对象目前多为单纯的胶料配方或混炼工艺, 综合考虑配方与工艺的研究还未见报道。实验设计 (DOE) 方法以概率论和数理统计为理论基础, 力争以合理的试验次数、有效的试验安排获得足够数据, 且包含了对结果的分析, 在新产品研制、最优工艺参数寻找、质量问题分析等方面效果较好^[4]。Minitab 软件不仅具有数据管理、统计分析、图表分析、输出管理等内在基本统计功能, 而且还有优异的优化实验设计功能^[5]。本实验采用 Minitab 软件的 DOE 实验设计, 研究了填料用量和捏合时间对低苯基硅橡胶压缩永久变形的影响。

1 实验

1.1 主要原料及设备

低苯基硅橡胶: 120 - 1, 苯基质量分数 5%, 乙烯基质量分数 0.18%, 平均摩尔质量 660 000 g/mol, 上海树脂厂; 填料 (沉淀法白炭黑): 青岛罗地亚公司; 气相法白炭黑: A380, 沈阳永新化工公司; 其它如结构控制剂、颜料、硫化剂等为市售。

捏合机: NHZ - 50, 南通福斯特机械制造有限公司; 双辊炼胶机: XK - 160, 广东湛江机械厂; 平板硫化机: HPE - 63T, 上海西玛伟力橡塑机械制造有限公司; 电热鼓风干燥箱: DGF30012, 重庆银河试验仪器有限公司。

1.2 基本配方

低苯基硅橡胶: 100 份; 填料 (沉淀法白炭黑): 分别为 20、22、24 份; 其它原料配比固定。

1.3 试样制备与测试

将低苯基硅橡胶、气相法白炭黑 A380、结构控制剂、填料 (沉淀法白炭黑) 投入捏合机

收稿日期: 2015 - 11 - 05。

作者简介: 刘佳丽 (1988—), 女, 硕士生, 主要从事特种橡胶应用研究工作。

E-mail: Stephanie_jialiliu@163.com。

中捏合成团, 填料分 5 次放入, 第 5 次的捏合时间分别为 90、120、150 min; 取出放入双辊炼胶机, 逐渐缩小辊距至胶料包辊, 加入颜料、硫化剂后调整至最小辊距, 薄通 3~5 次后出片; 采用压机在 $170^{\circ}\text{C} \times 20 \text{ min}$ 、10 MPa 条件下硫化; 在烘箱中由室温升至 200°C , 保持 6 h 硫化。按 GB/T 1683—1981 测定试样的压缩永久变形, $200^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h}$ 、压缩率 20%。

1.4 实验设计

研究表明, 硅橡胶压缩永久变形受捏合时间的显著影响^[6], 且随白炭黑填料用量的增加而增加^[7]。本实验以捏合时间和填料用量为设计因子, 并选取三水平变量 (表 1)。根据 DOE 进行试验编排, 并进行一次重复试验, 共测试 18 ($3^2 \times 2$) 次, 3^2 全因子设计方案见表 2。

表 1 设计因子与水平

因素	1	2	3
填料用量/份	20	22	24
捏合时间/min	90	120	150

表 2 3^2 全因子设计试验方案

基准顺序	因素	
	填料用量	捏合时间
1	1	1
2	1	2
3	1	3
4	2	1
5	2	2
6	2	3
7	3	1
8	3	2
9	3	3

采用 Minitab 软件对 18 次试验按照一定规则 (忽略高阶交互影响) 进行随机化排序后进行试验。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

表 3 是按 Minitab 随机化的试验顺序进行试验的结果。

表 3 硅橡胶压缩永久变形测试结果

基准顺序	试验顺序	填料用量/份	捏合时间/min	压缩永久变形 %
7	1	24	90	53.4
18	2	24	150	50.0
4	3	22	90	54.4
3	4	20	150	52.3
15	5	22	150	51.8
12	6	20	150	52.4
16	7	24	90	53.8
14	8	22	120	53.4
2	9	20	120	54.1
17	10	24	120	52.3
9	11	24	150	49.4
8	12	24	120	52.4
10	13	20	90	55.6
5	14	22	120	53.3
13	15	22	90	54.1
6	16	22	150	51.4
1	17	20	90	54.7
11	18	20	120	54.4

由表 3 可知, 填料用量最大 (24 份)、捏合时间最长 (150 min) 的硅橡胶压缩永久变形最小。

2.2 分析与讨论

运用 Minitab 软件的 DOE 模块, 对 DOE 试验结果进行分析, 验证其可靠性, 并对结论进行进一步机理分析。

2.2.1 主效应图

图 1 是本实验 DOE 的主效应图。

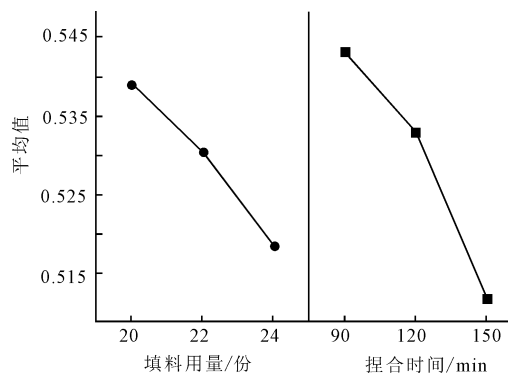


图 1 主效应图

由图 1 可知, 填料用量和捏合时间对硅橡胶的压缩永久变形均有显著影响, 且捏合时间的影响大于填料用量; 随着填料用量的增加和捏合时间的延长, 硅橡胶压缩永久变形减小, 性能得到改善。这是因为增加填料用量及延长捏合时间, 都能很好地增大填料与生胶的相容性, 提高填料的分散性, 硅橡胶更易于硫化为交联网状高分子, 其压缩永久变形随之减小。而通过捏合机剪切来分散填料, 效果比增加填料用量更为明显; 但也不能过分延长捏合时间, 因为随剪切作用增加, 硅橡胶生胶分子链段可能会发生断裂, 造成摩尔质量降低, 影响力学性能。

2.2.2 交互作用图

图 2 是本实验 DOE 的交互作用图。

由图 2 可知, 不同填料用量的曲线上, 随捏合时间延长, 硅橡胶压缩永久变形减小的趋势相

近, 表明填料用量与捏合时间的交互作用不显著, 即 2 者不会相互影响其对硅橡胶压缩永久变形的试验效果。

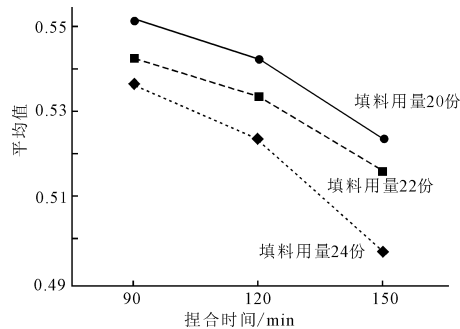


图 2 交互作用图

2.2.3 DOE 试验结果的统计分析

运用 Minitab 软件 DOE 模块的统计分析工具, 对试验结果进行统计分析, 结果见表 4。

表 4 实验结果的统计分析

一般线性模型: 压缩永久变形与填料用量、捏合时间					
因子	因子	水平数	值		
填料用量	固定	3	20、22、24		
捏合时间	固定	3	90、120、150		
压缩永久变形的方差分析, 在检验中使用调整的 <i>SS</i>					
来源	自由度	Seq <i>SS</i>	Adj <i>SS</i>	Adj <i>MS</i>	<i>F</i>
填料用量	2	0.0012514	0.0012514	0.0006257	66.25
捏合时间	2	0.0030314	0.0030314	0.0015157	160.49
填料用量 × 捏合时间	4	0.0000986	0.0000986	0.0000246	2.61
误差	9	0.0000850	0.0000850	0.0000094	
合计	17	0.0044664			
来源			<i>P</i>		
填料用量			0.000		
捏合时间			0.000		
填料用量 × 捏合时间			0.107		
误差					
合计					
<i>S</i> = 0.00307318 <i>R</i> - <i>Sq</i> = 98.10% <i>R</i> - <i>Sq</i> (调整) = 96.41%					

由表 4 可知, 填料用量、捏合时间各自对硅橡胶压缩永久变形影响的 P 值均小于 0.05, 表明从统计上看, 填料用量、捏合时间对压缩永久变形有显著影响。填料时间和捏合时间对压缩永

久变形共同影响的 $P = 0.107 > 0.05$, 表明填料用量和捏合时间交互作用在统计上不显著。

继续运用 Minitab 软件 DOE 模块进行图形分析, 得到 DOE 试验结果统计分析图 (图 3)。

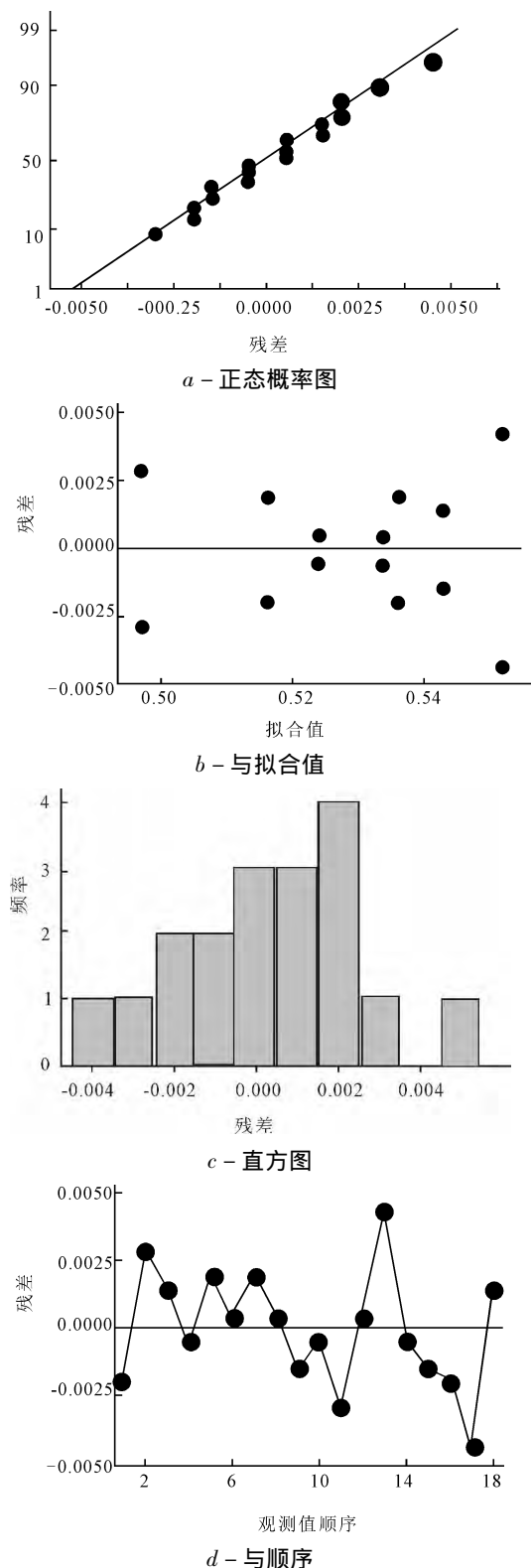


图3 DOE 试验结果统计分析图

从正态概率图 (a) 和直方图 (c) 可以

看出, 试验结果残差符合正态分布。与拟合图残差在 0 两侧呈正态分布, 未出现漏斗或喇叭形, 而与顺序图残差呈随机分布, 表明残差分布随机, 可判定 DOE 试验模型合适, 试验所确定的因素合理, 无其它显著性的影响因素, 结果可以采信。

3 结论

低苯基硅橡胶的填料用量和捏合时间对其压缩永久变形均有显著影响, 且捏合时间的影响大于填料用量, 而填料用量和捏合时间的交互作用在统计上不显著; 随着填料用量的增加和捏合时间的延长, 硅橡胶压缩永久变形减小, 性能得到改善。采用 Minitab 软件所进行的 DOE 和分析, 科学高效、完整可靠, 对其它硅橡胶压缩永久变形及多因素所影响的性能研究有借鉴意义。

参考文献

- [1] 苏正涛, 刘君, 孔毅, 等. 低苯基硅橡胶的耐热性能研究[J]. 材料工程, 1999, 191(4): 7-8.
- [2] 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 101-105.
- [3] 张录平, 李晖, 庞明磊, 等. 特种氟橡胶耐油介质老化性能研究[J]. 世界橡胶工业, 2011, 38(1): 27-30.
- [4] 杨洪平. DOE 试验及其在工程实践中的应用[C]//中国航空学会. 中国航空学会工艺专业分会辅机学组 2007 年度学术会议论文集, 2007, 襄樊. 北京: 中国航空学会, 2008: 38-42.
- [5] 冯鑫. Minitab 在正交设计优选中药提取工艺中的应用[J]. 安徽中医学学报, 2007, 26(6): 49-51.
- [6] 焦冬生, 苏正涛, 彭亚岚, 等. 低苯基硅橡胶压缩永久变形性能的研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(4): 285-287.
- [7] 孙明亭. 硅橡胶压缩永久变形性能的研究[C]//中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会. 第十一届中国有机硅学术交流会论文集, 2002. 杭州. 成都: 中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会, 2004: 192-194.

Optimization for Compression Set of Low-Phenyl Silicone Rubber Based on Minitab DOE

LIU Jia-li, JIAO Dong-sheng, PENG Ya-lan, TANG Liang

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract: Based on the design of experiments module(DOE) of Minitab software, the compression set of low-phenyl silicone rubber was studied through optimizing the amount of the filler and kneading time. It was found that both the amount of filler and the kneading time had significant effect on the compression set of the rubber, and the influence of the kneading time was more effective than the amount of filler. The interaction of kneading time and filler amount was insignificant. Statistically As the kneading time and the amount of filler prolonged, the compression set of the rubber was decreased, and its performance improved, which indicated the method was scientific and highly-efficient.

Keywords: experiment design, phenyl, silicone rubber, filler, knead, compression set

第十八届国际硅化学研讨会暨第六届亚洲硅化学研讨会邀请函

第十八届国际硅化学研讨会 (ISOS XVIII) 暨第六届亚洲硅化学研讨会 (ASiS - VI) 将于 2017 年 8 月 6 日至 11 日在济南召开, 在此谨代表大会组委会诚挚地邀请您参加本次会议。2014 年, 在德国柏林举办的第 17 届国际硅化学研讨会上, 山东大学代表中国通过竞标成为 2017 年第十八届会议的主办方; 2015 年, 在韩国济州岛举办的第 5 届亚洲硅化学研讨会上, 山东大学被选作 2017 年第 6 届亚洲硅化学研讨会的主办方。两个会议将于 2017 年 8 月在济南合并召开。这将是国际硅化学研讨会第一次在中国举办, 必将成为一次国际盛会。

国际硅化学研讨会是硅化学、材料领域最重要的国际会议, 每三年举办一次。第一届会议于 1964 年在捷克首都布拉格召开, 至今已经在欧洲、美洲、亚洲举办了 17 届。第十八届国际硅化学研讨会是 ISOS 第四次在亚洲举办, 也是第一次由中国承办。亚洲硅化学研讨会是在亚洲举办的双年会, 由日本、韩国和中国轮流主办, 本届会议是第二次在中国举办。2017 年会议的主题为 “Living Sustainable Silicon Chemistry & Unlimited Possibilities to Explore”。本次会议将有国际上众多杰出的硅化学、材料专家参加, 为科研机构及企业研究人员提供了一个高水平的学术交流、成果展示平台, 对于促进相关科研和产业的国际交流与合作具有重要意义。

我们在济南真诚地期盼您的支持与参与, 共襄此次盛会!

大会网站和招商方案将于近期发布, 敬请留意。

筹委会