

均匀设计应用于高分子材料的配方研究

方照琴

金燕大

(浙江工业大学理学院)

(浙江工业大学化材学院)

摘要：本文提出用均匀设计法对 UPVC 型材、管材的配方进行研究，重点是研究新型材料纳米碳酸钙 (N_mCaCO_3) 和其它四种组份对 UPVC 型材、管材在流变和力学方面的性能的影响，并经一系列实验及回归分析获得最佳配方。

关键词：均匀设计 UPVC 纳米碳酸钙 配方研究

一、背景

随着社会科学技术的发展，各个领域中的新材料、新技术、新工艺不断得到推广和应用，特别是高分子材料在最近几年发展尤为迅速，PVC 是聚氯乙烯的缩写，是硬质聚氯乙烯 (UPVC) 型材、管材和其它塑料制品的主要原料。UPVC 以 PVC 树脂为主要原料，加入一定量的稳定剂，各种改性剂和辅助料组成不同的配方，在高速混合机中搅拌，并在一定工艺条件下经注射、挤出或造粒成为 UPVC 材料，不同配方的 UPVC 具有不同的性能。本课题是运用均匀设计法设计配方，主要研究用新型材料纳米碳酸钙作为改性剂和其它四种原料搭配而成的配方对 UPVC 在流变和力学方面性能的影响，从而获得性能优良，价格合理的配方。

二、试验设计

1、指标：

测定 UPVC 型材、管材在流变和力学方面的性能有下列五项指标：

y1：拉伸强度 y2：最大扭矩 y3：平衡扭矩
y4：塑化时间 y5：冲击强度

2、因素与水平：

根据现有 UPVC 配方的经验和文献调研，我们固定 PVC 树脂 100 份不变，选取 5 个变量作为因素并研究其考察范围。(如下表一)

表 1 因素水平表

因素	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ACR	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.7	3.0	3.3	3.6
CCO	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PE 蜡	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
N_mCaCO_3	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
CPE	0	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0	4.8	5.6	6.4	7.2

注：由于对纳米碳酸钙 (N_mCaCO_3) 对指标的影响了解甚少，故适当放大其考察范围，以增大水平之间的间隔。

3、均匀设计表的选择

均匀设计表通常用好格子点法构造(见文献[1]):给定正整数 n , 记 $H_n = \{h_1, \dots, h_m\}$, 其中 $h_i (i=1 \dots m)$ 为小于 n 的素数, $m = \varphi(n)$ (欧拉数)。令 $u_{ij} = ih_j \pmod{n}$, 其中 \pmod{n} 是同余运算, 若 ih_j 超过 n , 则用 ih_j 减去 n 的一个适当倍数, 使差落在 $[1, n]$ 之中, 则 $U = (u_{ij})$ 作为一个大小为 $n \times m$ 的 U 矩阵。给定 $S < m$, 则 U 的任意 S 列组成的矩阵仍为 U 矩阵, 共有 C_m^S 个这样的子阵, 取均匀性最好的一个便是一张均匀设计表 $U_n(n_m^S)$ 。

由于 $n = 10 = 2 \times 5$, 欧拉数 $m = \varphi(10) = 10 \times (1 - \frac{1}{2}) \times (1 - \frac{1}{5}) = 4$, 故 U -矩阵的规格为 10×4 至多安排 4 因素 10 水平的试验, 并且均匀性也较差。因此我们选择改进后的 $U_{10}^*(10^8)$, 它是由 H_{11} 中的元素来生成 $11 \times \varphi(11)$ 而 (11×10) 的矩阵去掉最后一行得 10×10 矩阵, 再任取 8 列作 10×8 U -矩阵, 取均匀性最好的一个即 $U_{10}^*(10^8)$ 。本试验选择 $U_{10}^*(10^8)$ 中第 1、3、4、5、7 列来安排试验, 均匀性偏差 $D = 0.2414$ 。(见文献[2]) 得到 PVC 管件配方试验方案见表 2。

表 2 PVC 管件配方试验方案

因素 水平	(x_1) ACR	(x_2) CCD	(x_3) PE	(x_4) N_mCaCO_3	(x_5) CPE
1	(1) 1.4	(3) 2	(4) 0.3	(5) 8	(9) 6.4
2	(2) 1.6	(6) 5	(8) 0.7	(1) 18	(7) 4.8
3	(3) 1.8	(9) 8	(1) 0	(4) 6	(5) 3.2
4	(4) 2.0	(1) 0	(5) 0.4	(9) 16	(3) 1.6
5	(5) 2.2	(4) 3	(9) 0.8	(3) 4	(1) 0
6	(6) 2.4	(7) 6	(2) 0.1	(8) 14	(10) 7.2
7	(7) 2.7	(10) 9	(6) 0.5	(2) 2	(8) 5.6
8	(8) 3.0	(2) 1	(10) 0.9	(7) 12	(6) 4.0
9	(9) 3.3	(5) 4	(3) 0.2	(1) 0	(4) 2.4
10	(10) 3.6	(8) 7	(7) 0.6	(6) 10	(2) 0.8

三、试验结果及分析

按上述配方进行试验, 共 10 个配方, 每个配方每个指标各做 3 个 UPVC 试样, 测试 5 个指标得到对立的响应值 $y_{ijk} (i = 1, 2 \dots 5 \quad j = 1, 2 \dots 10 \quad k = 1, 2, 3)$

取平均值得: $y_{ij} = \frac{1}{3} \sum_{k=1}^3 y_{ijk} (i = 1, 2 \dots 5 \quad j = 1, 2, \dots 10)$, 试验结果见表 3。

表3 试验结果

#	1 X1	2 X2	3 X3	4 X4	5 X5	6 Y1	7 Y2	8 Y3	9 Y4	10 Y5
1	1.40	2.00	.30	8.0	6.40	52.42	16.5	5.0	2.6	59.1
2	1.60	5.00	.70	18.0	4.80	52.70	17.0	8.0	5.5	63.8
3	1.80	8.00	0.00	6.0	3.20	68.82	16.5	7.0	4.8	40.2
4	2.00	0.00	.40	16.0	1.60	53.10	17.0	10.0	6.0	56.5
5	2.20	3.00	.80	4.0	0.00	62.94	19.0	5.0	5.0	28.2
6	2.40	6.00	.10	14.0	7.20	63.98	17.0	6.5	7.2	67.1
7	2.70	9.00	.50	2.0	5.60	55.29	23.5	5.5	6.5	46.5
8	3.00	1.00	.90	12.0	4.00	53.87	18.0	6.0	7.5	59.7
9	3.30	4.00	.20	0.0	2.40	52.59	19.5	6.5	5.5	38.9
10	3.60	7.00	.60	10.0	.80	67.10	22.0	8.0	7.0	34.1

利用 statistica 软件包对上述数据进行多元线性回归分析，共数学模型为：

$$y_i = \beta_{0i} + \beta_{1i}x_{1i} + \dots + \beta_{5i}x_{5i} + \varepsilon_i \quad (i=1,2,3,4,5)$$

通过逐步回归得到回归方程和相关系数 R、F 值见表 4~表 8

表 4

Regression Summary for Dependent Variable: Y1						
Continue...						
R= .67759635 R ² .45913681 Adjusted R ² .30460448						
F(2, 7)=2.9711 p<.11636 Std. Error of estimate: 5.5326						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(7)	p-level
Intercept			55.91918	3.947562	14.16550	.000002
X2	.634972	.283700	1.39144	.621683	2.23818	.060239
X5	-.395462	.283700	-1.08324	.777103	-1.39394	.205985

表 5

Regression Summary for Dependent Variable: Y2						
Continue...						
R= .89203533 R ² .79572703 Adjusted R ² .63230865						
F(4, 5)=4.8693 p<.05638 Std. Error of estimate: 1.4770						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(5)	p-level
Intercept			13.21349	2.329082	5.67326	.002368
X1	.417384	.228563	1.37787	.754533	1.82612	.127401
X2	.461421	.228266	.37123	.183647	2.02142	.099191
X3	.415440	.228722	3.34235	1.840142	1.81635	.129013
X4	-.302444	.228722	-.12166	.092007	-1.32232	.243318

表 6

Regression Summary for Dependent Variable: Y3						
Continue...						
R= .86553599 R ² .74915254 Adjusted R ² .62372881						
F(3, 6)=5.9730 p<.03110 Std. Error of estimate: .96177						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(6)	p-level
Intercept			7.36364	.902728	8.15710	.000183
X4	.833847	.217966	.21591	.056438	3.82559	.008704
X5	-.631968	.226516	-.40909	.146631	-2.78994	.031580
X3	-.465199	.226516	-2.40909	1.173044	-2.05371	.085800

表 7

Regression Summary for Dependent Variable: Y4						
Continue... R= .87232109 R ² .76094409 Adjusted R ² .64141613 F(3,6)=6.3662 p<.02706 Std. Error of estimate: .86694						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(6)	p-level
Intercept			.040992	1.353414	.030288	.976820
X1	.837435	.212633	1.643122	.417205	3.938402	.007639
X4	.605694	.221248	.144815	.052898	2.737627	.033842
X2	.219435	.212641	.104929	.101680	1.031950	.341886

表 8

Regression Summary for Dependent Variable: Y5						
Continue... R= .98523010 R ² .97067834 Adjusted R ² .95601751 F(3,6)=66.209 p<.00005 Std. Error of estimate: 2.8466						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(6)	p-level
Intercept			30.74182	2.671812	11.50598	.000026
X5	.730697	.074521	4.09470	.417601	9.80528	.000065
X4	.468430	.077444	1.05000	.173594	6.04861	.000925
X2	-.273758	.077444	-1.22727	.347187	-3.53490	.012294

从表中可知，只有 $y_5 = -1.23x_2 + 1.05x_4 + 4.09x_5 + 30.74$ 为可信。

(F 值为 66.20 R=0.98)

为了得到 y_1 - y_4 的可信度较高的回归方程，同时进一步探讨 NmCaCO_3 与其它诸因素对各指标的联合影响（即交互作用），我们对每一个指标用二次回归模型：

$$y = \beta_0 + \sum_{k=1}^5 \beta_k x_k + \sum_{j=1}^5 \sum_{k=j}^5 \beta_{jk} x_j x_k + \varepsilon$$

通过逐步回归得到较为满意的回归结果（见表 9~表 13）

表 9

Regression Summary for Dependent Variable: Y1						
Continue... R= .92794823 R ² .86108792 Adjusted R ² .74995826 F(4,5)=7.7485 p<.02267 Std. Error of estimate: 3.3176						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(5)	p-level
Intercept			55.73229	2.805232	19.86726	.000006
X3X5	-.50220	.179824	-2.38502	.854008	-2.79273	.038321
X2X4	.62027	.196474	.11783	.037323	3.15700	.025180
X4X4	-1.58978	.627825	-.09316	.036790	-2.53220	.052389
X4	1.25585	.630673	1.37600	.691009	1.99129	.103081

表 10

Regression Summary for Dependent Variable: Y2						
Continue... R= .99352558 R ² .98709309 Adjusted R ² .97095944 F(5,4)=61.182 p<.00072 Std. Error of estimate: .41510						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(4)	p-level
Intercept			14.51614	.551643	26.31440	.000012
X2X3	.689770	.082567	.96215	.115172	8.35404	.001122
X1	.387109	.062042	1.27793	.204814	6.23943	.003362
X3X4	-.146225	.085129	-.07976	.046435	-1.71767	.160988
X2X4	-.346670	.072761	-.02418	.005075	-4.76449	.008876
X2X2	.215550	.096654	.01855	.008318	2.23012	.089599

表 11

Regression Summary for Dependent Variable: Y3						
Continue...						
R= .99821260 R ² .99642839 Adjusted R ² .99196388						
F(5,4)=223.19 p<.00006 Std. Error of estimate: .14055						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(4)	p-level
Intercept			6.94455	.101373	68.5051	.000000
X4X4	1.521087	.045826	.02106	.000635	33.1926	.000005
X4X5	-.959430	.044873	-.04167	.001949	-21.3811	.000028
X3	-.922046	.079413	-4.77493	.411251	-11.6108	.000314
X1X3	.466427	.077383	.83684	.138837	6.0275	.003818
X2X3	.064551	.035644	.05796	.032004	1.8110	.144383

表 12

Regression Summary for Dependent Variable: Y4						
Continue...						
R= .98232315 R ² .96495877 Adjusted R ² .93692579						
F(4,5)=34.422 p<.00078 Std. Error of estimate: .36360						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(5)	p-level
Intercept			-7.12129	1.600851	-4.44844	.006712
X1	4.26877	.686225	8.37572	1.346435	6.22066	.001570
X4X4	.61372	.092212	.00785	.001179	6.65555	.001155
X1X1	-3.46002	.684372	-1.35189	.267396	-5.05576	.003914
X2X2	.22928	.089150	.01173	.004560	2.57187	.049922

表 13

Regression Summary for Dependent Variable: Y5						
Continue...						
R= .95998044 R ² .92156245 Adjusted R ² .88234368						
F(3,6)=23.498 p<.00102 Std. Error of estimate: 4.6557						
N=10	BETA	St. Err. of BETA	B	St. Err. of B	t(6)	p-level
Intercept			38.81786	2.343244	16.56586	.000003
X4X5	.995529	.177423	.37429	.066705	5.61104	.001367
X2X4	-.427954	.145363	-.16632	.056493	-2.94403	.025812
X4X4	.223809	.161175	.02683	.019322	1.38860	.214308

$$y_1 = 55.73 - 2.39x_3x_5 + 0.12x_2x_4 - 0.09x_4^2 + 1.38x_4$$

$$y_2 = 14.52 + 0.96x_2x_3 + 1.28x_1 - 0.08x_3x_4 - 0.02x_2x_4 + 0.02x_2^2$$

$$y_3 = 6.94 + 0.02x_4^2 - 0.04x_4x_5 - 4.77x_3x_4 + 0.84x_1x_3 + 0.06x_2x_3$$

$$y_4 = -7.12 + 8.38x_1 + 0.01x_4^2 - 1.35x_1^2 + 0.01x_2^2$$

$$y_5 = 38.82 + 0.37x_4x_5 - 0.07x_2x_4 + 0.03x_4^2$$

从上述回归结果分析 NmCaCO₃ 对各个指标的影响：

1、NmCaCO₃ 对冲击强度的影响：

从表 8 中可看出：x₄(NmCaCO₃)对指标 y₅ (冲击强度)的影响显著 (t 检验值为 9)；表 13 得：x₄ 与 x₅ (CPE) 的增加能提高 UPVC 试样的冲击强度。

2、NmCaCO₃ 对塑化时间的影响：

从表 7 知：x₄² 是影响 y₄(塑化时间)的主要因素之一 (t=6.65)，NmCaCO₃ 的增

加会延长 UPVC 的塑化时间,而且 NmCaCO₃ 与其余因素的交互作用都很小,可忽略。

3、NmCaCO₃ 对平衡扭矩的影响：

从表 6 分析： x_4^2 也是影响 y_3 (平衡扭矩) 的主要因素 ($t=33.19$)，但 x_4 与 x_5 的联合对 y_3 产生较强的负交互作用 ($t=21.38$)。

4、NmCaCO₃ 对 y_2 (最大扭矩)的影响不太明显。

5、由 y_1 的回归方程可知，适当增加 NmCaCO₃ 的用量能提高拉伸强度， x_2x_4 交互也能增强拉伸强度。

上述结论基本上满足高分子结构的理论，具有一定化学意义(专业分析略)。

四、配方最优化

本试验为多因素多指标试验，某些因素对指标的优化会产生矛盾，例如： x_4x_5 的交互使得冲击强度增加，但使得平衡扭矩下降，这就需要根据 UPVC 制品的要求出发，对五个指标进行加权平均，同时考虑生产成本。例如：从 y_3 和 y_5 的回归方程可明显看出，增加 NmCaCO₃ 的量不仅会提高试样的冲击强度同时还会提高拉伸强度，另外 NmCaCO₃ 的价格远远低于 CPE(x_5)，因此用来代替部分 CPE 会使产品的生产成本大大降低，且仍能保持较好的性能。最后通过综合平衡得到两个优化配方，并经验证试验其结果见下表 14

优化配方一		试验结果		优化配方二		试验结果	
x_1	1.7	y_1	63.84	x_1	1.7	y_1	64.52
x_2	4.0	y_2	16.17	x_2	4.0	y_2	16.63
x_3	0.1	y_3	9.88	x_3	0.2	y_3	8.62
x_4	14.0	y_4	5.34	x_4	12.0	y_4	4.82
x_5	1.2	y_5	41.40	x_5	1.2	y_5	40.3

上述配方的指标值均满足 UPVC 型材、管材的企业标准，并且明显降低了生产成本。

五、结束语

一个多因素多指标的试验，当某个因素对诸多指标的影响知之甚少时，需要选取较广的范围，较高的水平进行考察。均匀设计能达到用较少的试验次数获得最丰富的信息。本试验使我们在较短的时间内研讨了纳米碳酸钙对 UPVC 的各指标的影响并取得较满意的结果。

参考文献：

- [1]方开泰，马长兴，正交与均匀试验设计，科学出版社，2001
- [2]方开泰，均匀设计与均匀设计表，科学出版社，1994
- [3]方开泰，全辉、陈庆云，应用回归分析，科学出版社，1988