



RSM 在 PVC 复合热稳定体系中的应用

倪 凯, 邬素华

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要: 研究了响应面法在聚氯乙烯(PVC)热稳定剂配方研究中的使用价值. 依据 Box-Benhnken 的中心组合实验设计原理, 设计了响应面分析中的 3 因素 3 水平分析表及热稳定实验方案. 使用 SAS 软件对实验数据进行了处理, 得到了硬脂酸锌、硬脂酸钙和硬脂酸钡之间相互作用对热稳定时间影响的响应面曲面图. 分析图表可知, 硬脂酸锌对热稳定时间产生了负作用, 硬脂酸锌和硬脂酸钙之间及硬脂酸锌与硬脂酸钡之间产生了交互作用.

关键词: 聚氯乙烯; 热稳定剂; 响应面分析; SAS 软件

中图分类号: TQ325.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2012)03-0037-05

Application of RSM in the PVC Heat Stabilizer System

NI Kai, WU Suhua

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: The application of response surface method in the research of the formulations of PVC heat stabilizers was studied. According to Box-Benhnken design principle, a response surface analysis table of the three factors and three levels and the experimental programs of thermal stability time were designed. SAS was used to analyse the experimental data, which generated response plates about thermal stabilization time needed by the interaction between $ZnSt_2$, $CaSt_2$, and $BaSt_2$. The picture showed that $ZnSt_2$ had a negative linear effect on thermal stabilization time, and there was interaction between $ZnSt_2$ and $CaSt_2$ as well as between $ZnSt_2$ and $BaSt_2$.

Key words: PVC; heat stabilizer; response surface methodology; SAS software

聚氯乙烯(PVC)性能优良、价格低廉,是五大通用塑料之一,但其热稳定性差,易于分解,在加工过程中必须加入热稳定剂^[1]. 热稳定剂的组成成分很多,不同组分之间存在协同作用,如硬脂酸锌($ZnSt_2$)与硬脂酸钙($CaSt_2$), $ZnSt_2$ 与硬脂酸钡($BaSt_2$)之间的络合作用^[2],这就为在多元复合体系中解释热稳定剂的稳定机理,探究组分之间的相互作用带来了难度. 传统的改变单一组分进行判定的方法费时费力,不适于热稳定剂的研究. 响应面方法(Response Surface Methodology, RSM),是利用合理的实验设计并通过实验得到的一定数据解决多变量问题的一种统计方法^[3],为热稳定剂方面的研究提供了简便高效的实验手段. 本文采用响应面法,通过对 $ZnSt_2$ 、 $CaSt_2$ 、 $BaSt_2$ 三元复合热稳定体系进行 Box-Benhnken 实验

设计,通过 SAS 软件进行数据分析^[4],探讨了响应面法在 PVC 热稳定剂研究领域的应用.

1 材料与方 法

1.1 材 料

PVC, SG-4 型树脂,天津大沽化工厂; $ZnSt_2$ 、 $CaSt_2$ 、 $BaSt_2$,天津市裕发助剂厂.

1.2 测试与表征

取 100 g PVC 树脂,一定量 $ZnSt_2$ 、 $CaSt_2$ 、 $BaSt_2$,在高速旋转分散仪中分散混合 5 min. 取 6 g 混合物,根据 GB/T 2917.1—2002《以氯乙烯均聚和共聚物为主的共混物及制品在高温时放出氯化氢和任何其他酸性产物的测定·刚果红法》进行刚果红实验,记录

刚果红试纸变蓝时间为静态热稳定时间。

取 63 g 混合物,于 Haake 转矩流变仪中进行实验,实验温度为 190 ℃,转速为 30 r/min. 将由加料开始到平衡扭矩陡然上升时所需时间认定为动态热稳定时间^[5].

1.3 实验设计

根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理,进行 3 因素 3 水平的响应面分析实验. 以 ZnSt₂、CaSt₂、BaSt₂ 质量为自变量,取值范围为 0 ~ 3 g. 按方程 $X_i = (x_i - x_0) / \Delta x$ 对自变量进行编码, X_i 是自变量编码值, x_i 是自变量真实值, x_0 是实验中心点处自变量真实值, Δx 为自变量步长. 以 X_i 的 -1、0、+1 代表自变量的低、中、高 3 水平. 取 PVC 的静态热稳定时间(Y_1)及动态热稳定时间(Y_2)作为响应值. 实验自变量因素编码及水平见表 1.

表 1 响应面分析实验因素水平表

Tab. 1 Table of factors and levels used in RSM.

实验水平	因素		
	(X_1) ZnSt ₂ 质量/g	(X_2) CaSt ₂ 质量/g	(X_3) BaSt ₂ 质量/g
-1	0	1	0
0	1	2	1
1	2	3	2

2 结果与讨论

2.1 数据分析

根据表 1 进行实验设计,实验结果见表 2.

表 2 静态热稳定时间和动态热稳定时间实验设计方案与结果

Tab. 2 Experimental design and results for static thermal stability time and dynamic thermal stability time

序号	X_1	X_2	X_3	Y_1/s	Y_2/s
1	-1	-1	0	820	757
2	-1	1	0	1 155	747
3	1	-1	0	399	392
4	1	1	0	587	594
5	0	-1	-1	280	294
6	0	-1	1	630	466
7	0	1	-1	539	596
8	0	1	1	1 105	798
9	-1	0	-1	775	614
10	1	0	-1	355	416
11	-1	0	1	1 370	964
12	1	0	1	530	493
13	0	0	0	560	643
14	0	0	0	580	596
15	0	0	0	621	601

根据表 2 的实验结果,以热稳定时间 Y 为响应

值,使用 SAS 软件进行多元回归分析,所得的主要分析结果见表 3 与表 4.

表 3 静态热稳定时间实验回归模型方差分析

Tab. 3 Analysis of variance on static thermal stability time

方差来源	自由度	平方和	F	$P(Pr>F)$	显著项
X_1	1	632 250	163.424 9	<0.000 1	※
X_2	1	197 506	51.051 7	0.000 8	※
X_3	1	355 324	91.844 8	0.000 2	※
$X_1 X_1$	1	68 419	17.684 9	0.008 4	※
$X_1 X_2$	1	5 402	1.396 4	0.290 5	
$X_1 X_3$	1	44 100	11.399 0	0.019 8	※
$X_2 X_2$	1	1 083	0.279 9	0.619 4	
$X_2 X_3$	1	11 664	3.014 9	0.143 0	
$X_3 X_3$	1	4 363	1.127 7	0.336 8	
回归方程模型	9	1 316 879	37.821 0	0.000 5	※
校正拟合系数	98.55%				

表 4 动态热稳定时间实验回归模型方差分析

Tab. 4 Analysis of variance on dynamic thermal stability time

方差来源	自由度	平方和	F	$P(Pr>F)$	显著项
X_1	1	176 219	30.465 3	0.002 7	※
X_2	1	85 471	14.776 6	0.012 1	※
X_3	1	80 171	13.860 2	0.013 7	※
$X_1 X_1$	1	7 874	1.361 3	0.295 9	
$X_1 X_2$	1	11 221	1.939 9	0.222 4	
$X_1 X_3$	1	18 623	3.219 7	0.132 7	
$X_2 X_2$	1	5 057	0.874 3	0.392 7	
$X_2 X_3$	1	224	0.038 7	0.851 8	
$X_3 X_3$	1	52 462	0.907 0	0.384 7	
回归方程模型	9	391 404	7.518 6	0.019 4	※
校正拟合系数	98.55%				

回归模型中各变量对指标(响应值)影响的显著性,由 P 值来判定, P 值越小,则相应变量的显著程度越高. $P < 0.05$ 为显著, $P < 0.02$ 为极显著.

由表 3 方差分析结果可知:回归方程模型 $P = 0.000 5 < 0.02$,表明模型的准确性极显著;校正拟合系数为 98.55%,表明拟合模型的拟合程度良好,该模型可以对热稳定时间进行分析和预测. X_1 、 X_2 及 X_3 单独对静态热稳定时间的影响是显著的, X_1 的二次项对静态热稳定时间的影响是显著的, $X_1 X_3$ 说明二者之间的交互作用对静态热稳定时间的影响是显著的.

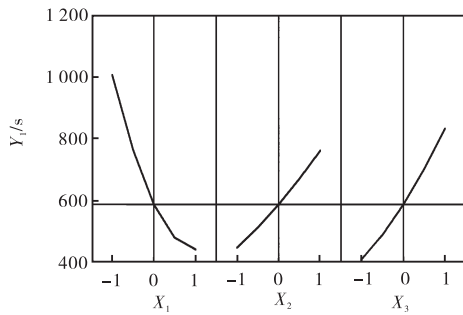
由表 4 方差分析结果可以看出:回归方程模型 $P = 0.019 4 < 0.02$,表明模型的准确性极显著;校正拟合系数为 93.12%,表明拟合模型的拟合程度良好,该模型可以对热稳定时间进行分析和预测; X_1 、 X_2 及 X_3

单独对动态热稳定时间的影响是显著的。

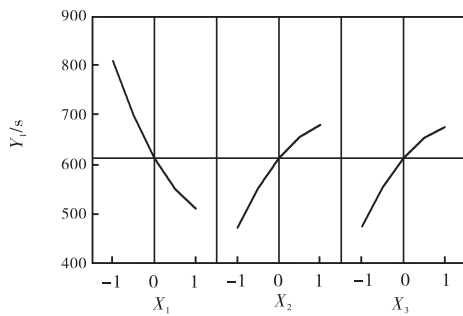
2.2 响应面分析

2.2.1 作用效果分析图

图1为ZnSt₂、CaSt₂、BaSt₂对静态热稳定时间及动态热稳定时间影响趋势的分析图。由图1可以看出,ZnSt₂的加入对热稳定时间产生了负效应,随着ZnSt₂水平的提高,热稳定时间是下降的;同时加入的CaSt₂和BaSt₂对热稳定时间产生了正效应,热稳定时间随着两者水平的提高是上升的。



(a) 静态热稳定时间



(b) 动态热稳定时间

图1 3因素对静态热稳定时间及动态热稳定时间影响趋势分析图

Fig.1 Plot of main effects of the three variables on static and dynamic thermal stability time

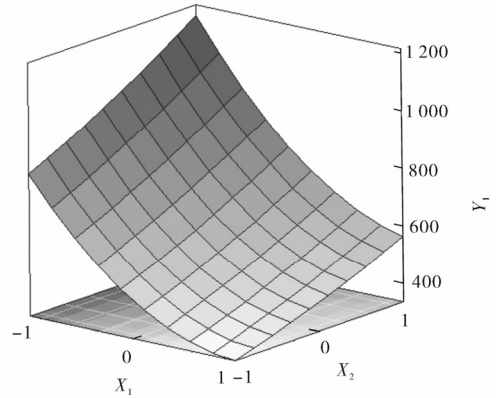
2.2.2 响应曲面图

图2为以静态热稳定时间和动态热稳定时间为Z轴,以因素X₁、X₂为X轴和Y轴的响应曲面图。图3为以静态热稳定时间和动态热稳定时间为Z轴,以因素X₁、X₃为X轴和Y轴的响应曲面图。图4为以静态热稳定时间和动态热稳定时间为Z轴,以因素X₂、X₃为X轴和Y轴的响应曲面图。

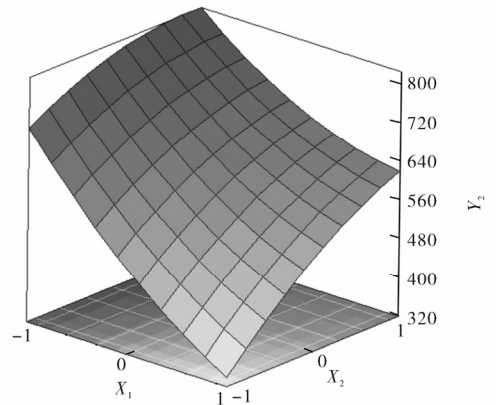
图2中,在ZnSt₂最低水平和CaSt₂最高水平处,图3中,在ZnSt₂最低水平和BaSt₂最高水平处,产生了静态热稳定时间的最高值;图4中,在CaSt₂和BaSt₂最高水平处,产生了静态热稳定时间的最高值。这些趋势与锌盐引起的“锌烧”作用,以及钙盐、

钡盐的长效稳定作用是相一致的^[2]。

一个因子水平间的响应差随其他因子的水平不同而不同,因子间即产生了交互作用^[6],在响应曲面图中,当固定一因素时,响应值与另一因素之间的关系应该非线性的,说明因素间产生了交互作用。



(a) 静态热稳定时间



(b) 动态热稳定时间

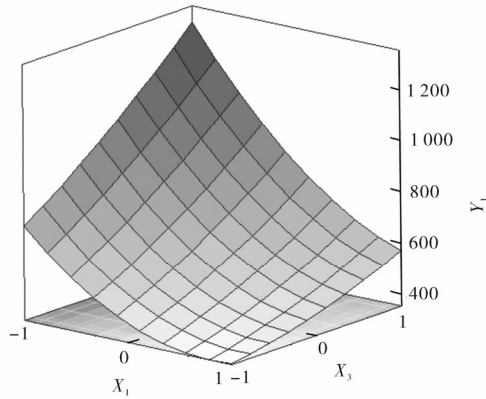
图2 X₁和X₂为影响因素的静态热稳定时间和动态热稳定时间的响应曲面图

Fig.2 Response surface plot of static thermal stability time and dynamic thermal stability time with X₁ and X₂

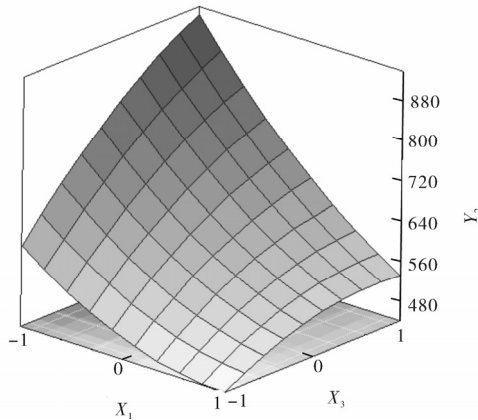
观察图2(a)可以发现,当ZnSt₂由-1水平向+1水平变化时,在CaSt₂的-1水平向+1水平的不同水平上的静态热稳定时间曲线是曲线,曲面是一个凹曲面,ZnSt₂和CaSt₂与静态热稳定时间的关系是非线性的,说明ZnSt₂和CaSt₂之间产生了交互作用,并且这种交互作用对静态热稳定时间的影响是正面的。

观察图2(b)可以发现,当ZnSt₂由-1水平向+1水平变化时,在CaSt₂的-1水平向+1水平的不同水平上的动态热稳定时间曲线也是曲线,曲面是一个凸曲面。ZnSt₂和CaSt₂与静态热稳定时间的关系是非线性的,说明ZnSt₂和CaSt₂之间产生了交互作用,并且这种交互作用对静态热稳定时间的影响是正面

的. 但是同时可以注意到, 与图 2(a) 中曲面相比, 图 2(b) 中曲面随着 CaSt_2 水平的上升, 动态热稳定时间曲面并没有随着继续上升, 而是开始趋于平缓.



(a) 静态热稳定时间



(b) 动态热稳定时间

图 3 X_1 和 X_3 为影响因素的静态热稳定时间和动态热稳定时间的响应曲面图

Fig. 3 Response surface plot of static thermal stability time and dynamic thermal stability time with X_1 and X_3

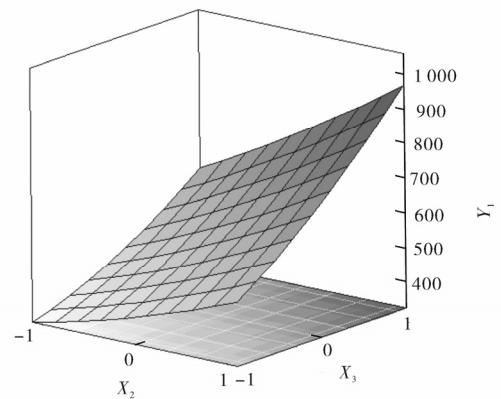
观察图 3(a) 可以发现, 当 ZnSt_2 由 -1 水平向 $+1$ 水平变化时, 在 BaSt_2 的 -1 水平向 $+1$ 水平的不同水平上的静态热稳定时间曲线是曲线, ZnSt_2 和 BaSt_2 与静态热稳定时间的关系是非线性的, 说明 ZnSt_2 和 BaSt_2 之间产生了交互作用, 并且这种交互作用对静态热稳定时间的影响是正面的. 图 3(a) 比图 2(a) 更加陡峭, 说明在静态热稳定实验中 ZnSt_2 和 BaSt_2 之间交互作用是强于 ZnSt_2 和 CaSt_2 之间交互作用的.

观察图 3(b) 可以发现, 当 ZnSt_2 由 -1 水平向 $+1$ 水平变化时, 在 BaSt_2 的 -1 水平向 $+1$ 水平的不同水平上的动态热稳定时间曲线也是曲线, 曲面是一个凸曲面. ZnSt_2 和 BaSt_2 与静态热稳定时间的关系是非线性的, 说明 ZnSt_2 和 BaSt_2 之间产生了交互作用,

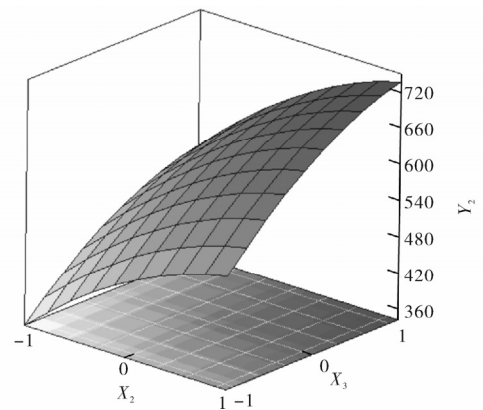
且这种交互作用对动态热稳定时间的影响是正面的. 图 3(b) 中曲面与图 2(b) 中曲面的变化趋势是一致的, 同时图 3(b) 中曲面比图 2(b) 中曲面更加陡峭, 这说明在动态热稳定实验中 ZnSt_2 和 BaSt_2 之间交互作用也是强于 ZnSt_2 和 CaSt_2 之间交互作用的.

观察图 4(a) 可以发现, 当 CaSt_2 由 -1 水平向 $+1$ 水平变化时, 在 BaSt_2 的 -1 水平向 $+1$ 水平的不同水平上的静态热稳定时间曲线是直线, 曲面是一个斜直面, ZnSt_2 和 BaSt_2 与静态热稳定时间的关系是线性的, 说明 CaSt_2 和 BaSt_2 之间没有产生交互作用.

观察图 4(b) 可以发现, 当 BaSt_2 由 -1 水平向 $+1$ 水平变化时, 在 CaSt_2 的 -1 水平向 $+1$ 水平的不同水平上的动态热稳定时间曲线不再是直线, 且曲面也成为凸曲面. 结合图 2(b) 可知, 在图 4(b) 中随着 CaSt_2 水平的上升, 动态热稳定时间曲面并没有随着继续上升, 而是开始趋于平缓.



(a) 静态热稳定时间



(b) 动态热稳定时间

图 4 X_2 和 X_3 为影响因素的静态热稳定时间和动态热稳定时间的响应曲面图

Fig. 4 Response surface plot of static thermal stability time and dynamic thermal stability time with X_2 and X_3

3 结论

(1)在RSM分析图中,随着 $ZnSt_2$ 的增加,PVC的热稳定时间是逐步降低的,这与锌盐的“锌烧”现象是一致的; $ZnSt_2$ 和 $CaSt_2$ 、 $ZnSt_2$ 和 $BaSt_2$ 之间的交互作用与锌盐和钙盐、锌盐和钡盐之间发生络合作用的现象是一致的; $CaSt_2$ 和 $BaSt_2$ 之间并未发现交互作用.使用RSM方法的实验结果与3种热稳定剂之间发生络合作用机理是一致的.

(2)使用响应面法可以了解PVC热稳定剂组分之间是否产生交互作用,以及确定这种交互作用对热稳定时间影响的显著程度;该方法在PVC热稳定剂配方研究中具有较高的使用价值.

参考文献:

[1] 刘佳,蒋平平,刘小林,等. 稀土类PVC热稳定剂:镧、

铈、镨盐的性能研究[J]. 塑料科技,2009,37(4):78-82.

[2] 肖卫东,何本桥,何培新,等. 聚合物材料用化学助剂[M]. 北京:化学工业出版社,2003:276-296.

[3] Thompson D. Response surface experimentation[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 1982, 6(3):155-188.

[4] 吴有炜. 试验设计与数据处理[M]. 苏州:苏州大学出版社,2002.

[5] Gebhard Schramm. A Practical Approach to Rheology and Rheometry[M]. Karlsruhe:Gebrueder HAAKE GmbH,2000,254-255.

[6] Montgomery D C. 实验设计与分析[M]. 6版. 傅珏生,张健,王振羽,等,译. 北京:人民邮电出版社,2009:134.

责任编辑:周建军

(上接第36页)

[8] Biganska O, Navard P. Kinetics of precipitation of cellulose from cellulose-NMMO-water solutions [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(4):1948-1953.

[9] Bang Y H, Lee S, Park J B, et al. Effect of coagulation conditions on fine structure of regenerated cellulosic films made from cellulose/*N*-methylmorpholine-*N*-oxide/ H_2O systems [J]. Journal of Applied Polymer Science,

1999, 73(13):2681-2690.

[10] 毛智明,介兴明,曹义鸣,等. 凝固浴温度对纤维素中空纤维膜结构及气体渗透分离性能影响研究[J]. 高分子学报,2011(4):395-401.

[11] 吴群英,林亮. 应用数理统计[M]. 天津:天津大学出版社,2004:149-154.

责任编辑:周建军