

正交试验法在 EPDM 配方试验中的应用

姚钟尧, 廖 恺, 方 裕
(华南理工大学 高分子系 广东 广州 510640)

摘要: 介绍了正交试验法在 EPDM 配方试验中的应用。方差分析和试验结果表明, 采用 EP33、白炭黑、高噻唑硫化体系组合的 EPDM 胶料撕裂强度和扯断伸长率等力学性能和耐老化性能好, 且易混炼、成本低, 可用于实际生产。

关键词: EPDM; 正交试验法; 方差分析
中图分类号: T Q333. 4; O 212. 6 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2001)05-0261-05

橡胶配方试验是多因素试验, 正交试验法是安排和处理多因素, 特别是非数量指标因素(如品种、牌号和方法等)试验的有效试验设计方法。本文介绍了正交试验法在 EPDM 配方试验中的应用情况。

1 正交试验设计

EPDM 是高饱和度橡胶, 硫化体系对胶料性能影响很大。在研究生产配方和使用要求后, 我们确定 EPDM 牌号、白色填料种类和硫化体系分别为试验因子 A 、 B 和 C , 其水平设定见表 1。其中, 牌号为 EP33, EPT4045 和 512 的 EPDM 分别是日本乙丙橡胶公司、日本三井石油化学工业公司和美国尤尼罗伊尔公司产品; 高噻唑硫化体系由硫黄作硫化剂、噻唑类促进剂作主促进剂构成; 常用硫黄硫化体系组成为: 硫黄 1. 5, 促进剂 M 1, 促进剂 TMTD 1, 促进剂 BZ 2。

试验配方为: EPDM (因子 A) 100, 白色填料(因子 B) 15, 硫化体系(因子 C) 变品种、变量, 氧化锌 5. 0, 硬脂酸 1. 0, HAF 45, 古马隆树脂 8. 0, 芳烃油 30。

由于不考虑各因子之间的交互作用, 且 3 个因子是三水平因素, 因此采用 $L_9(3^4)$ 正交试

表 1 试验因子和水平表

因子	水平 1	水平 2	水平 3
A	EP33	EPT4045	512
B	滑石粉	白艳华	白炭黑
C	高噻唑硫化体系 1	高噻唑硫化体系 2	常用硫黄硫化体系

验表足以安排 3 个试验因子列并有一空列以估算误差; 由于不考虑因子之间的交互作用, 因此表头设计简单, 可以将 3 个因子列分别安排在任意一列。本试验将因子 A 、 B 和 C 分别排在第 1、2 和 4 列, 第 3 列赋闲(空列), 见表 2。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交试验表

试验号	1 A	2 B	3 空列	4 C
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

按照表 2 排定的配方进行试验, 9 个配方胶料性能测试结果见表 3, 其中 y_1 、 y_2 、 y_3 和 y_4 分别是撕裂强度($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)、扯断伸长率(%)、拉伸强度(MPa)和 300%定伸应力(MPa)。

从表 3 看出, 9 个试验配方胶料性能都很好, 特别是 9、7 和 6 号配方胶料性能更为突出。为得到更多和更可靠的信息, 对试验结果进行

作者简介: 姚钟尧(1945-) 男, 广东潮阳人, 华南理工大学副教授, 工学硕士, 从事橡胶应用科技、试验设计应用和计算机应用的教学和研究工作。

表 3 试验配方胶料性能测试结果

试验号	y_1	y_2	y_3	y_4
1	27. 10	1 050	10. 46	2 00
2	27. 25	865	10. 76	2 53
3	30. 34	571	13. 31	5. 70
4	23. 79	520	11. 12	5. 26
5	28. 45	1 013	11. 05	2 39
6	34. 65	971	13. 75	2 49
7	33. 87	1 014	17. 18	2 65
8	28. 76	540	11. 43	4. 50
9	43. 67	835	15. 67	3. 03

注: 硫化条件: 160 ℃× t_{90} 。

方差分析。

2 方差分析

2. 1 老化前性能

方差分析是将因子水平(或交互作用)变化与误差波动引起的试验结果变化区分开来的一种数学方法。如果因子水平变化引起的试验结果变化值在误差范围内, 便可以判断这个因子水平变化并不会引起试验结果显著变化; 相反, 如果因子水平变化引起的试验结果变化值超过误差范围, 就可以判断这个因子水平变化会引起试验结果显著变化。

本研究用计算辅助试验研究(CAR)系统^[1]对试验结果进行方差分析。为较好地说明分析过程, 以撕裂强度分析为例, 将 CAR 系统输出的信息按人工处理数据形式表达出来, 并在相关处作简要说明, 见表 4 和 5。其中, Σ 是 y_1 的和, $\bar{Y}$ 是 y_1 的平均值, I, II 和 III 是 1, 2 和 3 水平的指标值和, R 是极差, X_1 , X_2 和 X_3 分别表示 1, 2 和 3 水平效应值, S 是平方和, CT 是修正项, f 是自由度, mS 是均方, F 值是因子平均平方和与误差平均平方和之比。

为判断因子水平对指标影响的显著程度, 必须做 F 检验, 结果见表 5。 f_1 和 f_2 分别表示因子和误差的自由度, $F_\alpha(f_1, f_2)$ (α 是显著性水平, 取 0. 01, 0. 05 和 0. 10) 是 F 的临界值, 当 $F_A > F_{0. 01}(f_1, f_2)$ 时, A 因子水平变化影响高度显著, 表示为 * * *; 当 $F_{0. 01}(f_1, f_2) > F_A > F_{0. 05}(f_1, f_2)$ 时, A 因子水平变化影响显著, 表示为 * *; 当 $F_{0. 05}(f_1, f_2) > F_A > F_{0. 10}(f_1, f_2)$ 时, A 因子水平变化有一定影响, 表示为

表 4 撕裂强度在 $L_9(3^4)$ 正交表中的计算和分析

试验号	1 A	2 B	3 空列	4 C	y_1
1	1	1	1	1	27. 10
2	1	2	2	2	27. 25
3	1	3	3	3	30. 34
4	2	1	2	3	23. 79
5	2	2	3	1	28. 45
6	2	3	1	2	34. 65
7	3	1	3	2	33. 87
8	3	2	1	3	28. 76
9	3	3	2	1	43. 67
I	84. 69	84. 76	90. 51	99. 22	
II	86. 89	84. 46	94. 71	95. 77	$\Sigma = 277. 86$
III	106. 30	108. 66	92. 66	82. 89	$\bar{Y} = 30. 87$
R	21. 61	24. 15	2. 10	16. 33	
X_1	- 2. 64	- 2. 62	—	2. 20	
X_2	- 1. 91	- 2. 72	—	1. 05	
X_3	4. 56	5. 35	—	- 3. 23	
S	94. 286	128. 549	2. 940	49. 385	

注: $CT = \Sigma^2/9, S = \frac{(I^2 + II^2 + III^2)}{3} - CT; X_1 = \frac{I}{3} - \bar{Y};$
 $X_2 = \frac{II}{3} - \bar{Y}; X_3 = \frac{III}{3} - \bar{Y}。$

表 5 撕裂强度的方差分析

方差来源	S	f	mS	F 值	显著性
A	94. 286	2	47. 143 1	32. 07	* *
B	128. 549	2	64. 274 4	43. 72	* *
C	49. 385	2	24. 692 4	16. 80	*
误差	2. 940	2	1. 470 2		

*; 当 $F_A < F_{0. 10}(f_1, f_2)$ 时, A 因子水平变化影响不显著。可以得出, A 因子影响是否显著与所选定的 α 有关。在本文中, 如果没有特别声明, A 因子影响显著指在 $\alpha = 0. 05$ 下显著。

因子显著性检验后, 根据指标类型(越大越好型、越小越好型和额定为好型)及 I、II 和 III 值的大小, 确定最佳水平组合。对于越大越好型的撕裂强度, 当 $\alpha = 0. 05$ 时, A 因子水平变化影响高度显著, B 因子水平变化影响显著, 且 A 和 B 因子的 III 值大, 最佳水平应当选取 A_3 和 B_3 ; C 因子水平变化影响不显著, 应视实际情况或需要从 3 个水平中任选 1 个水平, 用 C_0 表示, 因此撕裂强度的最佳水平组合是 $A_3B_3C_0$ 。当然, 若 $\alpha = 0. 10$, C 因子水平变化影响也显著, 撕裂强度的最佳水平组合可为 $A_3B_3C_1$ (见表 6)。撕裂强度的预测值(或称工

程平均) $\mu_{A_3B_3C_0}$ 、波动半径 δ 和置信区间 计算式为:

$$\mu_{A_3B_3C_0}=\overline{Y}+a_3+b_3$$
$$\delta=\sqrt{F_{0.05}(1,f_2)\cdot\frac{mS_2}{n_e}}$$
$$n_e=\frac{\text{试验总数}}{1+\text{显著因子自由度之和}}$$

置信区间= $[(\mu_{A_3B_3C_0}-\delta),(\mu_{A_3B_3C_0}+\delta)]$

式中, $\hat{a}_3$ 和 $\hat{b}_3$ 是显著因子 A 和 B 的 3 水平效应值, mS_2 是误差的均方。

由于用 $F_{0.05}(1,f_2)$ 计算 δ 因此 $\mu_{A_3B_3C_0}$ 值有 95% 可能落在置信区间内。当然, α 不同, 最佳水平组合及其预测值、 δ 和置信区间也不同, 见表 6。

表 6 撕裂强度的最佳水平组合

项 目	α	
	0.05	0.10
最佳水平组合	$A_3B_3C_0$	$A_3B_3C_1$
预测值	40.78	35.78
δ	7.48	2.76
置信区间	(33.29, 48.26)	(33.02, 38.54)

$A_3B_3C_0$ 可以是 $A_3B_3C_1$, $A_3B_3C_2$ 和 $A_3B_3C_3$, 其中 $A_3B_3C_1$ 组合对应 $L_9(3^4)$ 正交表安排的 9 号配方, 而 $A_3B_3C_2$ 和 $A_3B_3C_3$ 组合配方则不在 9 次试验中。至此, 已可以看出正交试验设计的一些优越性。

其它性能也可按上述方法进行分析, 表 7 示出了 $\alpha=0.05$ 时 4 项性能的最佳水平组合。

表 7 胶料性能的最佳水平组合

项 目	y_1	y_2	y_3	y_4
最佳水平组合	$A_3B_3C_0$	$A_0B_0C_1$	$A_0B_0C_0$	$A_0B_0C_3$
预测值	40.78	966	12.75	5.15
δ	7.48	115	1.84	0.66
置信区间	(33.29, 48.26)	(851, 1081)	(10.90, 14.59)	(4.50, 5.81)

综合这些性能的最佳水平组合及优先考虑撕裂强度和扯断伸长率, 可以认为 $A_3B_3C_1$ 是老化前胶料性能的最佳水平组合[对应 $L_9(3^4)$ 试验表 9 号配方]。然而, 由于还没有考察老化后胶料性能, 因此还不能最后确定最佳配方。

2.2 老化后性能

$L_9(3^4)$ 正交表 9 个配方胶料老化后的性能及方差分析后所得的最佳水平组合见表 8 和 9。从表 8 看出, $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 老化后, 9 号配方胶料性能较好, 完全达到指标要求。从表 9 看出, 老化后各项性能的最佳水平组合是 $A_3B_3C_1$ (对应 9 号配方)。

表 8 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 老化后试验配方胶料性能测试结果

试验号	y_1	y_2	y_3	y_4
1	26.78	930	11.37	2.02
2	27.60	817	11.26	2.42
3	28.55	530	13.05	6.09
4	22.26	477	9.30	5.18
5	28.02	919	11.83	2.32
6	32.47	857	11.81	2.79
7	32.08	876	17.96	2.64
8	27.72	662	14.74	3.72
9	40.66	861	16.36	3.01

表 9 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$ 老化后胶料性能的最佳水平组合

项 目	y_1	y_2	y_3	y_4
最佳水平组合	$A_3B_3C_1$	$A_0B_0C_1$	$A_3B_0C_0$	$A_0B_0C_3$
预测值	40.06	903	16.35	5.00
δ	3.89	87	1.95	1.07
置信区间	(36.17, 43.95)	(816, 990)	(14.40, 18.30)	(3.93, 6.07)

通过对试验配方胶料老化前后的性能分析, 最后确定 9 号配方为最佳配方。

在试验和分析过程中看出, A_1 表现为好水平, 特别是其混炼容易, 价格较低, 因此特意考察 $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的配方是不是可用的配方。

3 验证

根据因子 A , B 和 C 对各项性能的影响, 可以估算 $A_3B_3C_1$ 和 $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的配方胶料性能预测值和置信区间; 同时我们还进行了验证试验, 结果见表 10。

从表 10 和 3 可以看出, $A_3B_3C_1$ 和 $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的 9 和 10 号配方胶料性能实测值和预测值很接近并且基本落在置信

表 10 2 个配方胶料性能的预测值和实测值

配方号	y_1	y_2	y_3	y_4
9($A_3B_3C_1$)				
预测值	40. 78(33. 29, 48. 26)	966(851, 1 081)	12. 75(10. 90, 14. 59)	3. 46(2. 80, 4. 26)
实测值	38. 73	870	18. 88	3. 15
10($A_1B_3C_1$)				
预测值	33. 58(27. 00, 41. 06)	966(851, 1 081)	12. 75(10. 90, 14. 59)	3. 46(2. 80, 4. 26)
实测值	34. 88	914	12. 14	2. 81

注: 括号内为置信区间。

区间内。由于 10 号配方胶料力学性能与 9 号配方胶料相近且工艺性能好和成本低, 因此我们推荐采用 10 号配方。

4 极差分析

正交试验分析有方差分析和极差分析两种方法, 我们一般采用方差分析法。为对比说明方差分析优越性, 再对试验进行极差分析。
极差分析计算简单、分析直观和应用方便, 又称为直观分析。用 $L_9(3^4)$ 正交试验表安排的配方胶料拉伸强度极差分析结果见表 11。

表 11 拉伸强度在 $L_9(3^4)$ 正交表中的极差分析

试验号	1 A	2 B	3 空列	4 C	y_3
1	1	1	1	1	10. 46
2	1	2	2	2	10. 76
3	1	3	3	3	13. 31
4	2	1	2	3	11. 12
5	2	2	3	1	11. 05
6	2	3	1	2	13. 75
7	3	1	3	2	17. 18
8	3	2	1	3	11. 43
9	3	3	2	1	15. 67
I	34. 53	38. 76	35. 64	37. 17	
II	35. 91	33. 24	37. 55	41. 70	
III	44. 28	42. 72	41. 54	35. 85	
R	9. 75	9. 48	5. 90	5. 85	

极差分析是根据 R 的大小判断因子对性能的影响程度。以拉伸强度分析为例(见表 11), 由于因子 A, B 和 C 的 R 值分别是 9. 75,

9. 48 和 5. 85, 因此确定因子对拉伸强度影响的大小顺序为 A, B 和 C ; 再根据 I, II 和 III 值, 确定拉伸强度对应的最佳水平组合是 $A_3B_3C_2$ 。而方差分析中我们已知因子 A, B 和 C 对拉伸强度的影响不显著(95% 的置信度)。由于极差分析不能确定试验结果的差异是由因子水平变化还是由试验误差引起, 因此其结论没有可信度和精度, 上述用极差分析进行的因子 A, B 和 C 对拉伸强度影响的判断不准确。此外, 极差分析不能用于三水平以上因子间交互作用的分析, 而方差分析则可避免这些不足。

当然, 如果极差分析能解决实际和生产问题时, 也可以采用。在进行极差分析法先计算空列中的 I, II, III 和 R 值, 以便能与因子列的相应值比较, 这样对因子的影响程度就能做到心中有数。

5 结论

通过正交试验及其方差分析确定: $A_3B_3C_1$ 水平组合对应的配方是最佳配方, $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的配方是较好配方, 但 $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的配方胶料易混炼、成本低, 能满足实际生产要求, 因此推荐使用 $A_1B_3C_1$ 水平组合对应的配方。

参考文献:

[1] 姚钟尧, 林惠音. 计算机辅助试验研究系统与试验设计 [J]. 橡胶工业, 1997, 44(10): 583-587.

收稿日期: 2000-11-26

Application of orthogonal experiment to EPDM formulation

YAO Zhong-yao, LIAO Kai, FANG Yu
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The application of orthogonal experiment to the EPDM formulation is described. The

test results and the square error analysis show that the EPDM formula composed of EPDM EP33, silica and high thiazole-containing curative features improved mechanical properties, such as tensile strength and elongation at break, better aging properties, easy mixing, and cost-effectiveness and it is practical to be used in production.

Keywords: EPDM; orthogonal experiment; square-error analysis

橡胶小辞典 9 条

硬质炭黑 hard carbon black 橡胶用炭黑的一种习惯分类方法。指在橡胶制品中以补强为主要作用的炭黑,系相对软质炭黑而言。标准平均粒径在 11~30 nm 范围,用接触法生产的炭黑及油炉法生产的大部分炭黑也为硬质炭黑。

软质炭黑 soft carbon black 橡胶用炭黑的一种习惯分类方法。指在橡胶制品中补强效果较差,在很大程度上起填充作用的炭黑,系相对硬质炭黑而言。标准平均粒径在 31~500 nm 范围,用气炉法和热裂法生产的炭黑及小部分油炉法生产的炭黑也属于软质炭黑。

超耐磨炭黑 super abrasion furnace black; SAF 橡胶用炭黑品种中粒径为 11~19 nm。用于橡胶制品中时,其耐磨性能优于其它品种炭黑。主要由油炉法生产。但由于收率低,成本高,加之生热大、焦烧时间短、加工困难等,在橡胶制品中的用量较小。

中超耐磨炭黑 intermediate super abrasion furnace black; ISAF 硬质炭黑中的一个主要品种,由油炉法生产,其粒径为 20~25 nm。从结构上可分为高结构、标准结构和低结构等衍生品种。能赋予橡胶较高的拉伸强度、撕裂强度、耐磨和老化性能,用于轮胎胎面可显著提高轮胎的耐磨性和耐穿刺等性能。

高耐磨炭黑 high abrasion furnace black; HAF 硬质炭黑中最常用的一个品种,由油炉法生产,粒径为 26~30 nm。从结构上有高结构、标准结构和低结构之分。赋予橡胶制品的拉伸强度、撕裂强度、耐磨和老化性能仅次于中超耐磨炭黑,用于轮胎胎面可提高耐磨性和耐

穿刺等性能。

快压出炭黑 fast extruding furnace black; FEF 又名易压出炉黑。软质炭黑的一个品种,由油炉法生产,粒径为 40~48 nm。由于粒径较大,结构较高,能赋予胶料良好的加工性能和较高的定伸应力,伸长率和硬度较低,生热小且导热性良好,耐高温性能优越。适用于 NR 和 SR。

通用炭黑 general purpose furnace black; GPF 软质炭黑中的一个重要品种,由油炉法生产,粒径为 49~60 nm。粒径略小,能赋予胶料较高的定伸应力、良好的加工性能、高回弹性和耐屈挠性,适用于 NR 和 SR。主要用于轮胎帘布层、胎面下层、胎侧及内胎等胶料中。

半补强炭黑 semi-reinforcing purpose furnace black; SRF 软质炭黑中的一个主要品种,分气炉法和油炉法两种。粒径为 61~100 nm。赋予胶料高伸长率、低生热、高弹性和良好的耐老化性能等。适用于 NR 和 SR,对 NBR 和 CR 兼有补强与填充作用。多用于胎体缓冲胶、帘布胶用各种橡胶制品。

特种炭黑 carbon black for special applications 能赋予制品特殊性能要求的炭黑。炭黑用途广泛,除用于橡胶制品外,还有其它用途,故分为橡胶用炭黑和特种炭黑两类。特种炭黑可将一次性炭黑经后处理得到。后处理多用机械研磨、化学的气相和液相表面氧化处理。氧化剂有二氧化氮、臭氧、氧气、空气和硝酸、硝酸铵、高锰酸钾、次氯酸等,可改变原炭黑性质,达到不同要求。特种炭黑用于着色、导电材料,诸如涂料、油墨、树脂、黑色薄膜、墨粉、胶片、磁性带、光盘等。