

均匀设计法在 EPDM 配方试验中的应用

姚钟尧, 蔡清毅, 廖 恺

(华南理工大学 高分子系 广东 广州 510640)

摘要: 介绍了均匀设计法在 EPDM 配方试验中的应用。均匀设计法的橡胶配方试验过程是: 方案设计→试验测试→试验数据回归分析→预测和优选配方→验证试验。对 EPDM 胶料撕裂强度、扯断伸长率和拉伸强度的试验和三元二次回归方程分析表明, 均匀设计法可大大减少橡胶配方试验次数且试验效果好; EPDM 胶料最优配方的硫黄、白炭黑和芳烃油用量分别为 0.3、26 和 10 份。

关键词: 均匀设计法; EPDM; 配方试验

中图分类号: T Q333.4; O 212.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2001)09-0517-05

均匀设计法是方开泰和王元于 1978 年应用数论创立的一种新型试验设计方法^[1], 已在我国国防、科技、工业和农业等领域应用并取得显著成效, 越来越受到国内外学者的关注。

像正交试验法要用正交表设计试验方案一样, 均匀设计法必须用特制的均匀设计表安排试验。与正交试验法要求试验点分散均匀和整齐可比相比, 均匀设计法要求试验点分散更均匀但不考虑整齐可比, 故均匀设计法的试验数据不能直接在表上而必须用回归分析法处理; 同时由于试验点更具代表性, 因此均匀设计法的试验次数大大少于正交试验法。试验次数少和用回归分析法处理数据是均匀设计法的特点。

橡胶配方试验是多因素试验, 要得到性能-组分关系的经验公式, 必须借助回归分析法拟合配方试验数据。由于橡胶配方性能数据采用二次多项式模型拟合, 因此多元线性或二次回归分析是常用的橡胶配方试验数据处理方法^[2]。过去, 二次回归分析法仅有二次回归正交设计法(包括正交试验法和具有旋转性的二次回归正交设计法, 其中正交组合设计法和通用旋转组合设计法是两种比较常用的方法^[3]), 而现在又有了均匀设计法。研究得出,

当多水平因素试验采用二次回归模型时, 均匀设计法更具优越性。

均匀设计法在橡胶工业中的应用处于起步阶段^[4]。为进一步探索均匀设计法在橡胶配方试验中的应用, 在用正交试验法确定了力学性能优良和耐老化性能好的高噻唑硫化体系(由硫黄作硫化剂、噻唑类促进剂作主促进剂构成)的 EPDM 胶料配方基础上^[5], 本课题再用均匀设计法研究这种 EPDM 胶料配方。

1 实验

1.1 变量、试验配方和胶料性能指标

文献[5]的正交试验得出, 高噻唑硫化体系的 EPDM 胶料力学性能优良和耐老化性能好; EP33(日本乙丙橡胶公司产品)、白炭黑和高噻唑硫化体系是 EPDM 胶料的最佳组合。本研究以该配合为基础, 选择硫黄、白炭黑和芳烃油用量为变量 X_1 、 X_2 和 X_3 , 用均匀设计法进行胶料配方试验, 优选出力学性能尤其是撕裂强度和耐老化性能更好的 EPDM 胶料配方。

试验配方为: EPDM(EP33) 100; 高耐磨炭黑 45; 古马隆树脂 8; 防老剂 RD 1; 硬脂酸 1; 氧化锌 5; 促进剂 5.5; 硫黄 X_1 (0.3~2.5); 白炭黑 X_2 (4~26); 芳烃油 X_3 (10~32)。

胶料性能的期望值为: 撕裂强度(Y_1) $\geq 40 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$; 扯断伸长率(Y_2) $\geq 800\%$; 拉伸

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。

强度(Y_3) ≥ 12 MPa; 100 $^{\circ}\text{C} \times 70$ h 热空气老化后 Y_1 保持率、 Y_2 保持率和 Y_3 保持率均大于 70%。

1.2 均匀设计表的选取

用均匀设计法进行试验设计时要选用合适的均匀设计表,即应考虑选取的均匀设计表能否容纳考察的变量数及水平数,以及试验次数能否满足回归数学模型的分析要求。对于有 3 个变量并用含交叉乘积项的三元二次完全方程作回归模型的均匀设计法配方试验,试验次数必须大于 10,因此选用均匀设计表 $U_{12}^*(12^{10})$ 设计配方试验较合适。

与正交试验设计法不同,均匀设计法不但要使用均匀设计表,还要同时使用均匀设计表的使用表。查 $U_{12}^*(12^{10})$ 表对应的使用表可知, $U_{12}^*(12^{10})$ 表至少可容纳 7 个 12 水平变量,必须做 12 次试验。由于含交叉乘积项的三元二次完全方程共有 10 个未知数(包括常数项),并考虑到每个变量的一次项、二次项和交叉乘积项常常不同时显著,特别是两个变量间的交互作用常常被忽略,加之要用逐步回归法优化选元,因此选用 $U_{12}^*(12^{10})$ 表安排 12 次试验是合适的。

1.3 试验配方设计及胶料性能

根据 $U_{12}^*(12^{10})$ 的使用表,本试验的变量 X_1 , X_2 和 X_3 应分别放在 $U_{12}^*(12^{10})$ 表的第 1, 6 和 9 列,见表 1。其中,变量列中括弧内的数字表示水平位级(或称水平顺序号)。另外,在实验室中,以克计的橡胶配方组分称量精度难以也不必精确到小数点后 3 位,因此我们将 3 个变量范围 11 等分,将 X_1 , X_2 和 X_3 的变化步长分别确定为 0.2, 2.0 和 2.0,而变量称量值精确到小数点后 1 位。均匀设计表的空列与正交试验表不同,既不能用于考察变量间的交互作用,也不用于估计试验误差。

从表 1 可以看出,12 个试验配方胶料性能无一达到期望值。

2 性能-组分回归方程式

由于均匀设计法只强调“均匀分散性”而不考虑“整齐可比性”,因此表 1 的两个配方间不

表 1 均匀设计表 $U_{12}^*(12^{10})$ 设计的
试验配方及胶料性能测试结果

试验号	列号			性能		
	1 X_1	6 X_2	9 X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	(1) 0.3	(6) 14	(10) 28	34.01	977	10.89
2	(2) 0.5	(12) 26	(7) 22	59.00	880	12.40
3	(3) 0.7	(5) 12	(4) 16	39.10	766	15.18
4	(4) 0.9	(11) 24	(1) 10	44.19	611	13.77
5	(5) 1.1	(4) 10	(11) 30	29.43	588	10.29
6	(6) 1.3	(10) 22	(8) 24	34.23	559	11.66
7	(7) 1.5	(3) 8	(5) 18	26.19	368	9.01
8	(8) 1.7	(9) 20	(2) 12	32.11	431	13.62
9	(9) 1.9	(2) 6	(12) 32	21.66	393	8.31
10	(10) 2.1	(8) 18	(9) 26	28.40	511	12.72
11	(11) 2.3	(1) 4	(6) 20	20.21	292	8.30
12	(12) 2.5	(7) 16	(3) 14	27.72	313	11.07

能比较。不像正交试验设计法可以在表上进行数据分析,均匀设计法的数据分析比较复杂,一般要用回归分析法并借助计算机进行。

方开泰^[1]指出,多元回归和逐步回归的多项式模型是均匀设计分析数据的基础。逐步回归是回归分析中筛选变量的一种方法,在我国应用较为普遍。回归分析中筛选变量的方法还有多种,如向前选择法(FORWARD)、向后消去法(BACKWARD)、逐步回归法(STEPWISE)、最大 R^2 增量法(MAXR)、最小 R^2 增量法(MINR)、 R^2 选择法(RSQUARE)、修正 R^2 选择法(ADJR SQ)和 C_p 选择法(C_p),这些筛选方法各有特点。我们用逐步回归法来筛选变量的原因是比较熟悉这种方法,并不是说逐步回归法是筛选变量法中最好的方法。

根据表 1 数据,采用含交叉乘积项的三元二次完全方程(回归模型)进行回归分析,应用逐步回归法筛选变量,使用 SAS (Statistical Analysis System) 软件^[6] 进行数据拟合,可得到 3 项性能-组分回归方程式(1)~(3),其中 F 值表示方程显著性, f_1 和 f_2 分别是回归和剩余自由度, σ 是剩余标准离差, $F_\alpha(f_1, f_2)$ 是 F 检验临界值(α 是显著水平,可视情况而取 0.1, 0.05 或 0.01)。

$$Y_1=34.752-7.233X_1+0.0308X_2^2$$

(1)

$$F=31.08, f_1=2, f_2=9, \sigma=4.17$$

由于 $F > F_{0.01}(2, 9) = 8.02$, 因此方程式 (1) 在 $\alpha = 0.01$ 下显著 (很显著)。

$$Y_2 = 1\,011 - 621.694\,3X_1 + 131.611\,3X_1^2 + 0.320\,7X_2X_3$$
$$F = 74.493, f_1 = 3, f_2 = 8, \sigma = 48$$

(2)

由于 $F > F_{0.01}(3, 8) = 7.59$, 因此方程式 (2) 在 $\alpha = 0.01$ 下显著 (很显著)。

$$Y_3 = 8.262 + 0.210\,6X_2$$
$$F = 8.923, f_1 = 1, f_2 = 10, \sigma = 1.69$$

(3)

由于 $4.96 = F_{0.05}(1, 10) < F < F_{0.01}(1, 10) = 10.0$, 因此方程式 (3) 在 $\alpha = 0.05$ 下显著 (显著)。

应用 SAS 软件进行回归分析可得到丰富的信息。由于我们特别强调和重视回归方程式和回归系数显著性检验^[7], 因此只从这些信息中选取检验方程式显著性必要的统计值 F, f_1, f_2 和 σ 列在每一方程之下。对于 $F_\alpha(f_1, f_2)$, α 取值越小, 结论越可靠。在数理统计中, 在 $\alpha = 0.01$ 或 0.05 下显著, 通常分别称为很显著或显著。对于回归系数显著性检验, 设定逐步回归时变量引入和剔出方程式的 α 值为 0.05 , 也就是显示在回归方程式 (1) ~ (3) 中的变量项在 $\alpha = 0.05$ 下很显著。

上面清楚地叙述了回归方程式显著性检验过程。性能-组分回归方程式 (1) ~ (3) 很显著或显著。只有经检验显著的方程才有应用价值。

3 优选配方和胶料性能预测

性能-组分回归方程式 (1) ~ (3) 不但明确表示出哪些变量对胶料性能有影响、哪些变量对胶料性能没有影响, 而且更为重要的是可以应用它们优选配方和预测 (控制) 胶料性能。

橡胶配方试验是多目标试验, 优选配方和胶料性能预测实际是多目标的最优化问题。本研究同时用虚拟目标法和多属性决策法 (MADA) 等优选配方。多属性决策法曾被用作均匀设计的数据分析方法^[8], 但我们认为此法是一种将多指标转化为单指标的方法, 不宜用作均匀设计的数据分析方法^[4]。作为多指标

转化方法, 多属性决策法完整且可操作, 因此本研究尝试着将它用于单次多目标优化中。

利用回归方程式 (1) ~ (3), 应用微分求极值法、虚拟目标法和多属性决策法在试验范围内就撕裂强度、扯断伸长率和拉伸强度进行多目标优化, 求得老化前综合性能最优的胶料配方变量为 $X_1 = 0.3, X_2 = 26, X_3 = 32$ (这 3 种方法的寻优过程见参考文献 [8])。

综合性能最优的胶料配方中 $X_3 = 32$, 即芳烃油的用量已达到试验最大用量。实际操作表明, 芳烃油用量达到一定值后胶料混炼困难。虚拟目标法预测的达标配方中 $X_1 = 0.3, X_2 = 26, X_3 = 10$, 该配方胶料性能与综合性能最优配方的胶料性能相差不大, 而优点是易混炼。不过最优配方的最终确定还要考虑胶料老化后的性能。

4 胶料老化后性能及回归方程

试验配方胶料老化后性能见表 2, 其中, Y_1', Y_2' 和 Y_3' 分别为胶料老化后的撕裂强度、扯断伸长率和拉伸强度。从表 2 可以看出, 1 号配方胶料老化后各项性能较好, 但老化前性能达不到指标要求。

采用与胶料老化前性能数据处理相同的回归分析方法, 得到胶料老化后的性能-组分回归方程式 (4) ~ (6)。

表 2 100 ℃× 70 h 热空气老化后试验配方
胶料性能测试结果

试验号	Y_1'	Y_1 保持率 / %	Y_2'	Y_2 保持率 / %	Y_3'	Y_3 保持率 / %
1	36.63	107.7	950	97.2	11.55	106.1
2	44.61	75.6	470	53.4	12.32	99.4
3	30.94	79.1	290	37.8	9.75	64.2
4	31.42	71.1	238	38.9	11.36	82.5
5	27.03	91.8	268	45.6	9.11	88.5
6	28.16	82.3	213	38.1	10.46	89.7
7	17.87	68.2	155	42.1	7.83	86.9
8	18.95	59.0	161	37.3	12.23	89.8
9	17.91	82.7	148	37.7	7.26	87.4
10	18.48	65.1	159	31.1	9.87	77.6
11	16.12	79.8	96	32.9	6.91	83.2
12	17.36	62.6	92	29.4	9.51	85.9

$$Y_1'=43.342-23.63X_1+4.82X_1^2+0.0126X_2^2$$
(4)

$$F=49.416, f_1=3, f_2=8, \sigma=2.43$$

由于 $F>F_{0.01}(3, 8)=7.59$, 因此方程式 (4) 在 $\alpha=0.01$ 下显著 (很显著)。

$$Y_2'=996-954.126X_1+249.913X_1^2$$
(5)

$$F=19.223, f_1=2, f_2=9, \sigma=114$$

由于 $F>F_{0.01}(2, 9)=8.02$, 因此方程式 (5) 在 $\alpha=0.01$ 下显著 (很显著)。

$$Y_3'=8.225+0.1786X_2-0.0365X_1X_3$$
(6)

$$F=29.618, f_1=2, f_2=9, \sigma=0.74$$

由于 $F>F_{0.01}(2, 9)=8.02$, 因此方程式 (6) 在 $\alpha=0.01$ 下显著 (很显著)。

从上面可以看出, 性能-组分回归方程式

(4)~(6) 是很显著的。同样, 利用回归方程式 (4)~(6), 采用虚拟目标法和多属性决策法对撕裂强度、扯断伸长率和拉伸强度进行多目标优化, 得到老化后综合性能最优配方的变量为: $X_1=0.3, X_2=26, X_3=10$ 。

综合老化前后胶料性能, 确定最终最优配方 (13 号配方) 的变量为: $X_1=0.3, X_2=26, X_3=10$ 。

5 验证试验

最终确定的最优配方并不是表 1 中的 12 个试验配方, 而是通过性能-组分回归方程式 (1)~(6) 预测得出的。由于回归方程式是在观测数据基础上得到的, 而观测数据难免有误差, 尤其是橡胶配方试验环节多、试验离散性较大、试验过程不易控制, 因此一般要做验证试验。表 3 示出了 13 号配方的验证试验结果。

表 3 最优配方胶料的性能预测值和实测值

项目	Y_1	Y_1'	Y_1 保持率/ %	Y_2	Y_2'	Y_2 保持率/ %	Y_3	Y_3'	Y_3 保持率/ %
预测值	53.40	45.20	84.6	920	733	79.7	13.74	12.76	92.8
置信区间	(45.60, 61.74)	(40.44, 50.07)		(824, 1016)	(505, 961)		(10.38, 17.10)	(11.28, 14.24)	
实测值	54.40	44.32	81.4	880	740	84.1	12.64	11.35	89.8

注: 老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 70\text{ h}$; 置信区间的置信度为 95%。

σ 值是一个很重要的统计值, 尤其是在应用回归方程预测或控制胶料性能时因要考虑精度问题, σ 更是不可忽视。在表 3 中, 每项性能预测值置信区间的上下限都按式 $Y_0\pm 2\sigma$ 计算。 σ 可用来衡量所有随机因素对 $Y_i (i=1, 2, 3)$ 的一次观测值的平均离差大小。一般地说, 试验数据总是大致服从正态分布的。如果每个变量 $X_i (i=1, 2, 3)$ 取确定的量代入回归方程, 则得相应的 Y_0 值, 这个 Y_0 实际是预测值 Y_i 的平均值。于是根据正态分布的性质, 对于固定的 X_i , 预测值 Y_i 落在 $(Y_0\pm 2\sigma)$ 区间内的几率约为 95%。因此, 可以把 σ 作为衡量预测精度的标志。

从表 3 可以看出, 各项性能实测值都落在预测值的置信区间内, 即 13 号配方胶料的性能都达标。因此可以确定, 13 号配方 ($X_1=0.3,$

$X_2=26, X_3=10$) 为最优配方。

6 结论

(1) 均匀设计法的橡胶配方试验过程是: 方案设计→试验测试→试验数据回归分析→预测和优选配方→验证试验。

(2) 均匀设计法可大大减少配方试验次数且试验效果好。在本研究的三元二次回归设计中, 由于采用均匀设计法, 只用 13 次试验就预测出达标配方。

(3) 用三元二次回归方程优选的 EPDM 最优配方中硫黄、白炭黑和芳烃油的用量分别为 0.3、26 和 10 份, 其胶料老化前后的性能均达到期望值。

参考文献:

[1] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社,

1994. 13-72.

- [2] 姚钟尧, 缪桂韶, 林惠音. 含 OTOS 的天然/顺丁并用炭黑填充硫化胶生热性能初探[J]. 特种橡胶制品, 1983, 4(4): 1-7.
- [3] 上海师范大学数学系概率统计教研室. 回归分析及其试验设计[M]. 上海: 上海教育出版社, 1978. 1-100.
- [4] 姚钟尧. 回归分析在均匀设计数据分析中的地位[J]. 特种橡胶制品, 1998, 16(2): 35-41.
- [5] 姚钟尧, 廖 恺, 方 裕. 正交试验法在 EPDM 配方试验

中的应用[J]. 橡胶工业, 2001, 48(5): 261-265.

- [6] 惠大丰. 统计分析 SAS 软件实用教程[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1996. 1-69.
- [7] 姚钟尧. CAR 系统的回归分析法应用及其他[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(6): 40-48.
- [8] 高齐圣, 隋树林, 孟宪德. 均匀设计在橡胶配方研究中的应用[J]. 橡胶工业, 1996, 43(10): 583-585.

收稿日期: 2001-03-26

Application of uniform design method to EPDM formulation experiment

YAO Zhong-yao, CAI Qing-yi, LIAO Kai

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The application of the uniform design method to EPDM formulation experiment is described. The process of experiment is as follows: plan design→experimental test→regression analysis of experimental data→prediction and optimization of formula→confirmation test. The test results and the regression analysis of the tear strength, elongation at break and tensile strength of EPDM compound show that the number of formulation experiment is significantly reduced and the higher experimental efficiency are obtained by using the uniform design method; and 0.3, 26 and 10 phr of sulfur, silica and aromatic oil are respectively used in the optimized EPDM formula.

Keywords: uniform design method; EPDM; formulation experiment

2001 年全国橡胶行业及相关行业市场 研讨会在烟台召开

中图分类号: TQ330 文献标识码: D

由全国橡胶工业信息总站主办的全国橡胶行业及相关行业市场研讨会于 2001 年 7 月 10~14 日在烟台召开。共有 160 多名代表参加会议。会议共收到论文 30 多篇, 其中, 部分权威人士、专家、教授及相关技术人员在会上宣读了有关轮胎、力车胎、胶带、胶鞋、汽车橡胶配件、NR、SR、炭黑、助剂、橡胶机械等橡胶行业及相关行业发展现状和市场前景的研究论文。

通过会议的研讨得出全国橡胶行业及相关行业市场有以下几个特点:

(1) 橡胶产品乃至橡胶原材料、装备等相关产品的市场总体上处于供大于求的状态, 大多数企业经济效益不佳。2001 年上半年有回升的趋势, 今后市场发展的潜力较大。我国是世界上橡胶制品的生产大国、橡胶消耗的第二大国, 子午线轮胎在今后的 10~15 年仍将以 9%

~12% 的年增长速度发展, 这为相关材料和装备的发展带来了良好的市场前景。

(2) 加入 WTO 对橡胶行业及相关行业的影响已成为各企业讨论的主题。形势有利有弊, 对不同产品、不同企业的影响程度不尽相同。中国融入世界这个大市场既带来了挑战, 也带来了发展机遇。

(3) 大家比较一致的看法是企业必须根据市场发展的需要加快现有产品的结构调整, 加大科技投入, 重视人才, 依靠技术进步来加强企业的竞争力。

(4) 应加强信息收集和管理, 提高现代化管理水平。

此外, 会上对由路透社、维网特公司和全国橡胶工业信息总站联合建立的《中国橡胶商务网》作了较详尽的介绍。该网将于 2001 年 9 月正式启动, 橡胶行业及相关行业各企业都可积极参与。

(北京橡胶工业研究设计院 陈志宏供稿)