

二次通用旋转组合设计在优化热敏胶乳配方中的应用研究

郭 平, 邓红霞, 严 彦, 张 回

(中国化工橡胶株洲研究设计院, 湖南 株洲 412003)

摘要:以 3 种热敏剂为试验因素, 采用二次通用旋转组合设计试验方案, 分别建立 3 种热敏剂用量与热敏胶乳的热稳和粘度关系的二次多项式回归数学模型, 优选热敏胶乳的配方。结果表明: 当热敏剂醋酸铵、聚乙烯甲基醚和聚乙二醇 600 的用量分别为 0.5、0.9 和 0.75 份时, 胶乳的热稳和粘度满足成型工艺要求, 停放熟成 16 h 后热稳为 52 s, 粘度为 67.5 mPa·s。

关键词:热敏胶乳; 热稳; 粘度; 二次通用旋转组合设计

中图分类号: TQ331.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)06-0346-05

胶乳制品的成型方法主要有浸渍法和热敏化法。热敏化法是预先在胶乳中加入热敏剂, 热敏剂有的会被胶乳粒子吸附, 有的与活性剂发生反应生成新的化合物, 使胶乳在较低温度下相对稳定。当胶乳受热温度升高至预定温度时, 被胶乳吸附或反应生成的化合物会使胶乳迅速失稳而胶凝。热敏化法适用于天然胶乳和部分合成胶乳生产制品等。国内外对热敏化法的应用研究取得了较好的成绩, 目前热敏化法已广泛应用于输血胶管和胶乳海绵制品生产, 尤其是日本已成功将热敏化法应用于中空厚壁铸型胶乳制品(如气象气球)的生产, 但其未透露相关技术信息。

二次通用旋转组合设计是正交回归设计的一种, 具有旋转性, 能克服正交回归设计中二次回归预测值方差依赖于试验点在因子空间位置的缺点, 有利于得到较优的水平组合。采用该方法对热敏化胶乳配方进行优化的研究尚未见报道。

在实际应用中, 胶乳的热稳在满足生产工艺要求后, 胶乳粘度较大且会随储存时间的延长而迅速增大, 造成胶乳有效期短、产品厚度不均一。本工作采用二次通用旋转组合设计试验方案, 建立 3 种热敏剂的用量与胶乳热稳和粘度关系

二次多项式回归数学模型, 优选热敏胶乳的配方。

1 实验

1.1 主要原材料

醋酸铵(热敏剂 A, 质量分数为 0.25 的水溶液), 武汉市合中生化制造有限公司产品; 聚乙烯甲基醚(热敏剂 B, 经化学处理配制成质量分数为 0.25 的溶液), 广州韦伯化工有限公司产品; 聚乙二醇 600(热敏剂 C, 质量分数为 0.25 的水溶液), 无锡市千聚恒贸易有限公司提供; 氧化锌(研磨成质量分数为 0.50 的水分散体), 无锡市泽辉化工有限公司产品。

1.2 基本配方

天然胶乳 100, 防老剂 264 2, 促进剂 CZ 1.5, 硫黄 1, 热敏剂 变品种、变量。

1.3 主要设备和仪器

NDJ-1 型粘度测试仪, 上海民桥精密科学仪器有限公司产品。

1.4 试样制备

按设计配方, 称取天然胶乳和各种助剂, 依次加入配合剂和热敏剂至胶乳中, 加料结束后搅拌 30 min, 密闭停放熟成。

1.5 性能测试

1.5.1 热稳

当水浴温度为 70 ℃ 时, 将配合好的热敏胶乳

作者简介:郭平(1960—), 男, 四川自贡人, 中国化工橡胶株洲研究设计院教授级高级工程师, 学士, 主要从事胶乳制品的生产技术开发、标准化技术与管理工作。

倒入热稳测试仪的盛料管(内径为 8 mm、长度为 60 mm)中,开启秒表计时,随即用直径为 1 mm 不锈钢丝上下来回搅动盛料管中的胶乳,以盛料管中的胶乳至全部胶凝时计时结束,以秒表显示时间表示试验结果。

1.5.2 粘度

胶乳粘度按 GB/T 14797.2—2008《浓缩天然胶乳 硫化胶乳粘度的测定》进行测试。

2 结果与讨论

2.1 三因子二次通用旋转组合设计试验

以热敏剂 A,B,C 的用量为试验因子,设计三因子五水平的二次通用旋转试验方案,以热敏胶乳的热稳和粘度为目标,确定热敏胶乳最优配方。三因子五水平编码如表 1 所示。

表 1 三因子五水平编码

规范变量(Z_j)	因 子		
	热敏剂 A 用量 (x_1)/份	热敏剂 B 用量 (x_2)/份	热敏剂 C 用量 (x_3)/份
上星号臂			
(+1.681 8)	0.568 2	1.170 4	1.170 4
上水平(+1)	0.5	1.0	1.0
零水平(0)	0.40	0.75	0.75
下水平(-1)	0.3	0.5	0.5
下星号臂			
(-1.681 8)	0.231 8	0.329 6	0.329 6
变化间距(Δ_j)	0.10	0.25	0.25

二次通用旋转组合设计的试验结果分析均在 DPS 数据处理软件上运行。

三因子二次通用旋转组合设计试验方案与结果如表 2 所示。

由表 2 试验数据所得到的回归方程为 $y_1 =$

表 2 三因子二次通用旋转组合设计试验方案与结果

试验编号	因 子			x_1	x_2	x_3	热稳(y_1)/s	粘度(y_2)/ (mPa·s)
	c_1	c_2	c_3					
1	1	1	1	0.500 0	1.000 0	1.000 0	50	80
2	1	1	-1	0.500 0	1.000 0	0.500 0	53	70
3	1	-1	1	0.500 0	0.500 0	1.000 0	57	60
4	1	-1	-1	0.500 0	0.500 0	0.500 0	63	47.5
5	-1	1	1	0.300 0	1.000 0	1.000 0	64	47.5
6	-1	1	-1	0.300 0	1.000 0	0.500 0	65	45
7	-1	-1	1	0.300 0	0.500 0	1.000 0	68	40
8	-1	-1	-1	0.300 0	0.500 0	0.500 0	70	35
9	-1.681 8	0	0	0.231 8	0.750 0	0.750 0	71	35
10	1.681 8	0	0	0.568 2	0.750 0	0.750 0	54	65
11	0	-1.681 8	0	0.400 0	0.329 6	0.750 0	63	45
12	0	1.681 8	0	0.400 0	1.170 4	0.750 0	53	67.5
13	0	0	-1.681 8	0.400 0	0.750 0	0.329 6	67	40
14	0	0	1.681 8	0.400 0	0.750 0	1.170 4	63	45
15	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	57	50
16	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	58	50
17	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	58	47.5
18	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	57	52.5
19	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	56	47.5
20	0	0	0	0.400 0	0.750 0	0.750 0	57	50

$57.194\ 64 - 5.315\ 31x_1 - 3.135\ 27x_2 - 1.371\ 27x_3 + 1.702\ 78x_1^2 + 0.111\ 79x_2^2 + 2.586\ 67x_3^2 - 1.000\ 00x_1x_2 - 0.750\ 00x_1x_3 + 0.500\ 00x_2x_3$ 。

2.2 热敏剂用量对胶乳热稳的影响

表 3 所示为热敏剂 A,B 和 C 的用量对胶乳热稳影响试验结果的方差分析。从表 3 可以看

出,回归方程显著性检验 $F_2 = 109.811 > F_{0.05}(9, 10) = 3.02$,说明回归方程在 $\alpha = 0.05$ 水准上显著,试验数据与所采用的二次数学模型基本符合,表明该回归方程与实际情况拟合很好。失拟性检验 $F_1 = 1.458 < F_{0.05}(5, 5) = 5.05$,说明未知因素对试验结果干扰很小,回归模型与实测值拟合很好。取 $\alpha = 0.05$ 剔除不显著项后,建立胶乳

表 3 胶乳热稳试验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	偏相关	比值 F	p-值
x_1	385.841	1	385.841	-0.991	554.063	0.000 1
x_2	134.246	1	134.246	-0.975	192.775	0.000 1
x_3	25.680	1	25.680	-0.887	36.876	0.000 1
x_1^2	41.785	1	41.785	0.926	60.003	0.000 1
x_2^2	0.180	1	0.180	0.159	0.259	0.622 1
x_3^2	96.424	1	96.424	0.966	138.463	0.000 1
x_1x_2	8.000	1	8.000	-0.731	11.488	0.006 9
x_1x_3	4.500	1	4.500	-0.627	6.462	0.029 3
x_2x_3	2.000	1	2.000	0.472	2.872	0.121 0
回归	688.236	9	76.471	109.811 ¹⁾		0.000 1
剩余	6.964	10	0.696			
失拟	4.131	5	0.826	1.458 ²⁾		0.285 7
误差	2.833	5	0.567			
总和	695.200	19				

注:1)和 2)分别为 F_2 和 F_1 。

热稳对试验因子的回归方程为 $y_1=57.194\ 64-5.315\ 31x_1-3.135\ 27x_2-1.371\ 27x_3+1.702\ 78x_1^2+2.586\ 67x_3^2-1.000\ 00x_1x_2-0.750\ 00x_1x_3$ 。

2.2.1 单因子效应分析

根据试验结果对单因子效应进行分析(其他因子水平为零),胶乳热稳试验结果见表 4。

表 4 胶乳热稳单因子效应分析

水平	热稳/s		
	x_1	x_2	x_3
-1.682 0	70.950 0	62.468 0	66.817 0
-1.341 0	67.384 0	61.399 0	63.684 0
-1.000 0	64.213 0	60.330 0	61.153 0
-0.500 0	60.278 0	58.762 0	58.527 0
0.000 0	57.195 0	57.195 0	57.195 0
0.500 0	54.963 0	55.627 0	57.156 0
1.000 0	53.582 0	54.059 0	58.410 0
1.341 0	53.129 0	52.991 0	60.007 0
1.682 0	53.072 0	51.922 0	62.205 0

从表 4 可以看出,在胶乳中加入 3 种热敏剂,停放 16 h 后胶乳的热稳降至 50~70 s,胶乳的热稳越低,则胶乳的热敏性越强,胶乳的胶凝速度越快,越有利于产品成型,反之亦然。3 种热敏剂对胶乳热稳的单因子效应大小依次为热敏剂 A>热敏剂 B>热敏剂 C。随着热敏剂用量的增大,热敏剂 A 和 B 使胶乳热稳呈现持续下降的趋势,而热敏剂 C 用量在零水平以上时,其单因子效应不明显,相反起稳定胶乳热稳的作用。分析认为,热敏剂 A、B 和 C 的热敏作用机理不同,热敏剂 A

加入存在氧化锌的胶乳中后,会促使胶乳中的可逆化学反应朝生成锌氨络合物的方向进行。

根据前期试验结果,虽然采用高氧化锌用量组合设计试验有利于得到最佳的胶乳热稳,但 5 个水平下的胶乳粘度离散性大,不利于储存稳定性。因此,本研究将低用量氧化锌作为固定因子处理,这可能也是热敏剂 C 在少量氧化锌存在下单因子效应较其他两者小的原因之一。

2.2.2 交互作用效应分析

根据简化回归方程可知, x_2 和 x_3 互作效应不明显, x_1 和 x_2 以及 x_1 和 x_3 的互作效应较明显,其结果分别如图 1 和 2 所示。

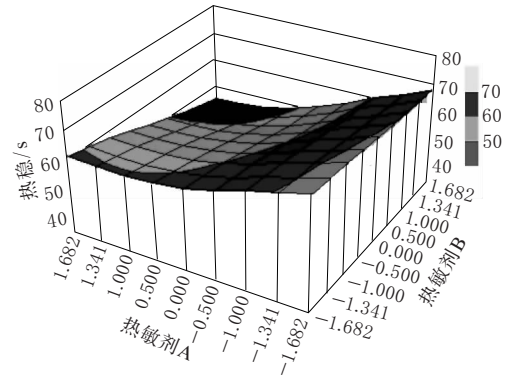


图 1 热敏剂 A 与 B 对热稳的交互作用效应

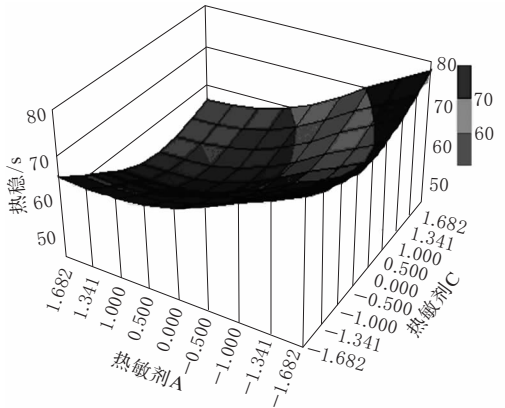


图 2 热敏剂 A 与 C 对热稳的交互作用效应

从图 1 可以看出,当热敏剂 B 用量一定时,随着热敏剂 A 用量的增大,胶乳的热稳呈下降趋势。特别是当热敏剂 A 用量在零水平以上时,随着热敏剂 B 用量的增大,胶乳热稳的下降趋势更明显。同理,当热敏剂 A 用量一定时,随着热敏剂 B 用量的增大,胶乳的热稳呈下降趋势,但下降趋势较平缓。两者的交互作用表明,适当提高

热敏剂 A 和 B 的用量,可降低胶乳的热稳,即可提高胶乳的热敏性。

从图 2 可以看出:当热敏剂 C 用量一定时,随着热敏剂 A 用量的增大,胶乳的热稳下降,且下降趋势较明显;而当热敏剂 A 用量一定时,随着热敏剂 C 的用量增大,胶乳的热稳先降低后升高,且当热敏剂 A 用量不同时,其变化趋势不同。这可能是因为少量氧化锌存在的条件下,热敏剂 C 用量较大时,热敏作用反而降低,其主要是起稳定胶乳的作用。

2.3 热敏剂用量对胶乳粘度的影响

热敏剂 A,B 和 C 对胶乳粘度的相互作用结果见表 2,由试验数据所得到的回归方程为 $y_2 = 49.468\ 98 + 10.284\ 49x_1 + 7.164\ 19x_2 + 2.812\ 43x_3 + 0.894\ 69x_1^2 + 3.104\ 40x_2^2 - 1.756\ 96x_3^2 + 3.125\ 00x_1x_2 + 1.875\ 00x_1x_3 - 0.625\ 00x_2x_3$ 。表 5 所示为热敏剂 A,B 和 C 对胶乳粘度影响试验结果的方差分析。

表 5 试验结果方差分析

变异来源	平方和	自由度	均方	偏相关	比值 F	p-值
x_1	1 444.496	1	1 444.496	0.969	152.167	0.000 1
x_2	700.947	1	700.947	0.939	73.840	0.000 1
x_3	108.023	1	108.023	0.730	11.379	0.007 1
x_1^2	11.536	1	11.536	0.329	1.215	0.296 1
x_2^2	138.886	1	138.886	0.771	14.631	0.003 3
x_3^2	44.486	1	44.486	-0.565	4.686	0.055 7
x_1x_2	78.125	1	78.125	0.672	8.230	0.016 7
x_1x_3	28.125	1	28.125	0.478	2.963	0.115 9
x_2x_3	3.125	1	3.125	-0.179	0.329	0.578 8
回归	2 572.572	9	285.841	30.111 ¹⁾		0.000 1
剩余	94.928	10	9.493			
失拟	77.220	5	15.444	4.361 ²⁾		0.022 9
误差	17.708	5	3.542			
总和	2 667.500	19				

注:同表 3。

从表 5 可以看出,回归方程显著性检验 $F_2 = 30.111 > F_{0.05}(9,10) = 3.02$,回归显著,表明该方程与实际情况拟合较好,失拟性检验 $F_1 = 4.361 < F_{0.05}(5,5) = 5.05$,说明未知因子对试验结果干扰很小,回归模型与实测值拟合较好。取 $\alpha = 0.05$ 并剔除不显著项后,建立胶乳粘度对试验因子的回归方程为 $y_2 = 49.468\ 98 + 10.284\ 49x_1 + 7.164\ 19x_2 + 2.812\ 43x_3 + 3.104\ 40x_2^2 -$

$1.756\ 96x_3^2 + 3.125\ 00x_1x_2$ 。

2.3.1 单因子效应分析

根据试验结果对单因子效应进行分析(其他因子零水平),胶乳粘度试验结果如表 6 所示。

表 6 热胶粘度单因子效应分析

水平	粘度/(mPa·s)		
	x_1	x_2	x_3
-1.682 0	32.173 0	46.201 0	39.770 0
-1.341 0	35.679 0	45.444 0	42.539 0
-1.000 0	39.184 0	45.409 0	44.900 0
-0.500 0	44.327 0	46.663 0	47.624 0
0.000 0	49.469 0	49.469 0	49.469 0
0.500 0	54.611 0	53.827 0	50.436 0
1.000 0	59.753 0	59.738 0	50.524 0
1.341 0	63.259 0	64.657 0	50.081 0
1.682 0	66.765 0	70.298 0	49.229 0

从表 4 和 6 可以看出,随着因子水平的增大,胶乳的热稳下降、粘度增大。热稳越低,粘度越大,胶乳的流动性越小,化学稳定性越差,越不利于胶膜厚度的均匀。从表 6 还可以看出,3 种热敏剂对胶乳粘度的单因素效应大小依次为热敏剂 B>热敏剂 A>热敏剂 C,胶乳的粘度随着热敏剂 A 和 B 用量的增大而增大、随着热敏剂 C 用量的增大先增大后趋于平缓甚至有下降的趋势。这可能与热敏剂 C 在常温下有起稳定胶乳的作用有关。

2.3.2 交互作用效应分析

根据简化的回归方程, x_2 与 x_3 、 x_1 与 x_3 交互作用效应不明显, x_1 与 x_2 存在明显的交互作用效应,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出:当热敏剂 A 的用量一定时,胶乳的粘度随着热敏剂 B 用量的增大而增大,且热敏剂 A 用量不同时,其变化趋势不同;当热

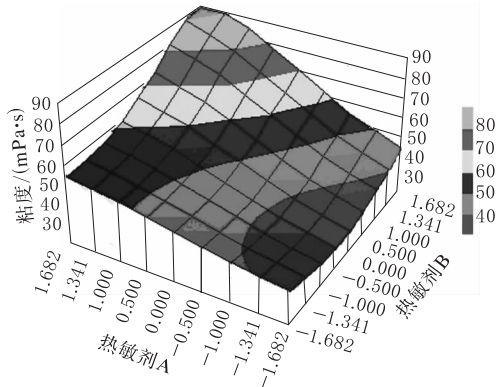


图 3 热敏剂 A 与 B 对胶乳粘度的交互作用效应

敏剂 B 的用量一定时,随着热敏剂 A 用量的增大,胶乳的粘度增大。

2.4 停放时间对胶乳粘度的影响

图4所示为试验号为1,2和10的胶乳在室温下的粘度与储存时间的关系曲线。

从图4可以看出,随着储存时间的延长,胶乳的粘度增大。这是由于天然胶乳在获得一定的热敏性后,胶乳粒子的耐异性离子作用能力逐渐下降,胶乳逐渐失去稳定,粘度增大,直至膏化、胶凝而不能使用。

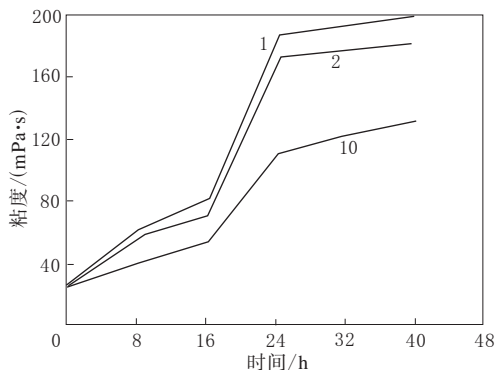


图4 胶乳在室温下的粘度与储存时间的关系曲线

2.5 配方优化

由 DPS 数据处理软件得到热稳和粘度分别小于 55 s 和 80 mPa·s 方案中各变量取值频率分布及 95% 置信区间的取值范围。在 95% 的分布区间内,热稳小于 55 s 时的热敏剂 A,B 和 C

的优化用量范围分别为 0.499 2~0.542 2, 0.963 5~1.086 5 和 0.751 0~0.943 7 份。粘度小于 80 mPa·s 的热敏剂 A,B 和 C 的用量范围分别为 0.360 9~0.405 0, 0.652 3~0.762 5 和 0.684 8~0.800 3 份。在此范围内,考虑到实际应用情况,热敏剂 A,B 和 C 的最优用量分别为 0.5, 0.9 和 0.75 份。该配方熟成 16 h 后测得胶乳的热稳为 52 s,粘度为 67.5 mPa·s,产品成型工艺稳定,产品成型外观质量良好,并且可保证胶乳的时效期不少于 48 h。

3 结论

(1)热敏剂对胶乳热稳的单因子效应大小依次为热敏剂 A>热敏剂 B>热敏剂 C;对胶乳粘度的单因素效应大小依次为热敏剂 B>热敏剂 A>热敏剂 C。

(2)热敏剂 A 与 B、热敏剂 A 与 C 对胶乳热稳具有明显的互作效应;热敏剂 A 与 C 对胶乳粘度具有明显的互作效应。

(3)热敏剂 A,B 和 C 的最优用量分别为 0.5, 0.9 和 0.75 份。该配方下测得胶乳停放熟成 16 h 后的热稳为 52 s,粘度为 67.5 mPa·s,产品成型工艺稳定,产品成型外观质量良好,并且可保证胶乳的时效期不少于 48 h。

收稿日期:2013-12-21

Application of Quadratic Rotary Combination Design in Optimization of Heat Sensitive Latex Formulation

GUO Ping, DENG Hong-xia, YAN Yan, ZHANG Hui

(ChemChina Rubber Corp. Zhuzhou Research & Design Institute, Zhuzhou 412003, China)

Abstract: By using three kinds of heat sensitive agents as experimental factors, a quadratic rotary combination design was adopted to establish the relationship between the properties of heat sensitive latex, specifically, the thermal stability and viscosity, and the addition level of the three kinds of heat sensitive agents, and the optimization formula of heat sensitive latex was achieved. The results showed that, when the addition levels of heat sensitive agent ammonium acetate, polyvinyl methyl ether and PEG600 were 0.5, 0.9 and 0.75 phr, respectively, the thermal stability and viscosity of the heat sensitive latex after 16 h maturation were 52 s and 67.5 mPa·s, respectively, which met the molding technology requirement.

Keywords: heat sensitive latex; thermal stability; viscosity; quadratic rotary combination design