

# ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM TRONG NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU BLEND BA CẤU TỬ TRÊN CƠ SỞ NBR – PVC – CR

Trần Kim Liên<sup>1\*</sup>, Phạm Hồng Hải<sup>2</sup>, Đỗ Quang Kháng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Cục Hóa chất, Bộ Công thương,

<sup>2</sup>Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

\*Liên hệ với tác giả: [lientk@moit.gov.vn](mailto:lientk@moit.gov.vn)

Đến Tòa soạn ngày: 20/4/2011; Nhận đăng ngày: 19/8/2011

## 1. MỞ ĐẦU

Vật liệu cao su blend trên cơ sở cao su nitril butadiene (NBR) và cao su clopren (CR) có những tính năng cơ lí, kĩ thuật cao [1, 2] song cả hai cấu tử này mà đặc biệt là CR có giá thành cao. Vì vậy, để có thể duy trì được những tính năng cơ lí, kĩ thuật và giảm được giá thành, chúng tôi tiếp tục phối thêm polyvinyl clorua (PVC) là loại vật liệu rẻ tiền, sẵn có và có khả năng bền dầu mỡ và môi trường cũng như tương hợp được NBR [3] và phần nào với CR.

Để thực hiện nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu để chọn ra tỷ lệ phù hợp của hai cấu tử NBR/CR, từ đó tiếp tục biến tính tiếp với PVC. Tuy nhiên, đây là phương pháp cổ điển và khó có thể chọn được hệ vật liệu có tính chất tối ưu.

Phương pháp quy hoạch thực nghiệm là phương pháp hiện đại để nghiên cứu các hệ đa cấu tử. Thực nghiệm được tiến hành theo kế hoạch lập ra từ trước với sự thay đổi đồng thời của các yếu tố cho phép xác lập mức độ tương tác giữa chúng và do vậy giảm đáng kể số lượng thí nghiệm. Tính chất cần nghiên cứu của hệ là một hàm số liên tục của các đối số (thành phần các cấu tử tạo nên hệ) thường được biểu diễn ở dạng một đa thức mô tả hệ với độ chính xác đáng kể theo quan điểm thống kê [4, 5].

Dưới đây chúng tôi trình bày kết quả áp dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm trong nghiên cứu chế tạo vật liệu blend ba cấu tử NBR – PVC – CR.

## 2. QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU VÙNG CỤC BỘ CỦA BIỂU ĐỒ THÀNH PHẦN – TÍNH CHẤT

Trên cơ sở 44 phép đo độ giãn dài  $y$  ở những nồng độ NBR, PVC, CR khác nhau tương ứng là  $x_1, x_2, x_3$  và mỗi phép đo thực hiện 3 lần chúng tôi đã tiến hành xử lí số liệu tìm giá trị trung bình  $\bar{y}_i$  và phương sai  $s_i^2$  của từng phép đo, kiểm định tính đồng nhất của các phương sai theo tiêu chuẩn Cochran và xác định được phương sai tái sinh đo độ bền kéo là  $s_{ts}^2 = 0,0526$ .

Từ số liệu thực nghiệm thụ động việc xử lí số liệu tìm mô hình toán ở dạng hàm mũ là dạng khá tổng quát không nhận được kết quả mong đợi. Tiếp đó chúng tôi đã tiến hành quy hoạch

thực nghiệm theo kế hoạch mạng đơn hình Sheffe cho toàn bộ tam giác biểu đồ thành phần – tính chất nhưng mô hình nhận được cũng không mô tả tương hợp kết quả thực nghiệm.

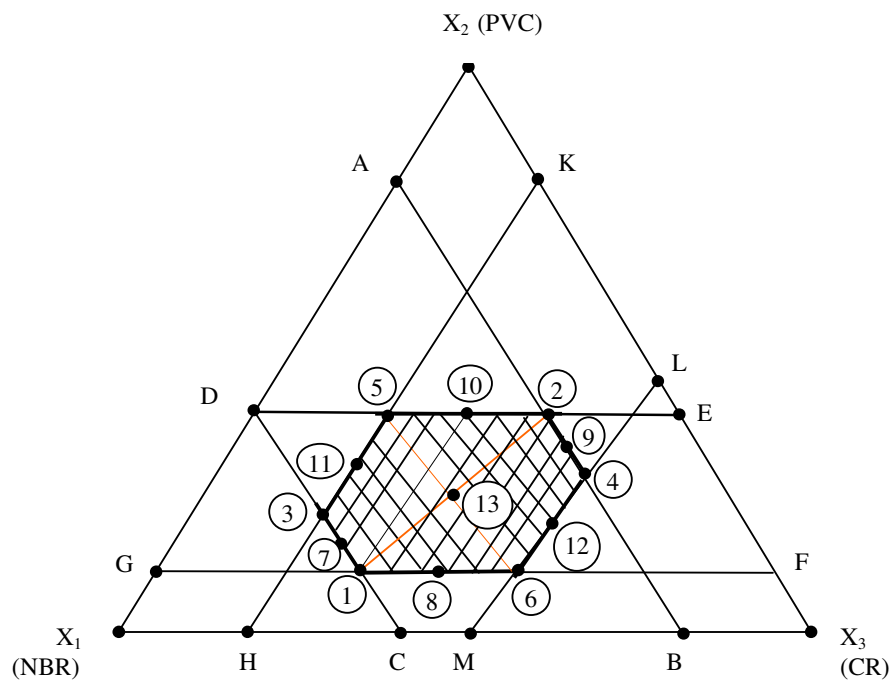
Xét thấy các cấu tử NBR, PVC và CR tham gia vào hệ đều tạo cho hệ có những tính năng cơ lí, kĩ thuật cao nên cần giữ chúng trong một khoảng nồng độ nhất định.

Chúng tôi xác định vùng khảo sát của hệ được giới hạn bởi:

$$\begin{cases} 0,2 \leq x_1 \leq 0,6 \\ 0,1 \leq x_2 \leq 0,4 \\ 0,2 \leq x_3 \leq 0,5 \\ x_1 + x_2 + x_3 = 1 \end{cases} \quad (1)$$

và

như được mô tả trên hình 1.



Hình 1. Kế hoạch Mc Lean – Anderson

Kế hoạch Mc Lean – Anderson được xây dựng như sau:

1. Viết tất cả những tổ hợp khả dĩ của hai mức giới hạn trên dưới cho từng cặp hai cấu tử một (bỏ trống một cấu tử). Tổng số ta có:  $3 \times 2^{3-1} = 12$  tổ hợp.

TT	$x_1$	$x_2$	$x_3$	Điểm được chọn cho kế hoạch mới
1	0,2	0,1	-	(1) $x_3 = 0,3$
2	0,6	0,1	-	
3	0,2	0,4	-	

4	0,6	0,4	-	(2) $x_3 = 0,4$
5	0,2	-	0,2	(3) $x_2 = 0,2$
6	0,6	-	0,2	
7	0,2	-	0,5	
8	0,6	-	0,5	(4) $x_2 = 0,3$
9	-	0,1	0,2	(5) $x_1 = 0,4$
10	-	0,4	0,2	
11	-	0,1	0,5	
12	-	0,4	0,5	(6) $x_1 = 0,4$

2. Trong số 12 tổ hợp kể trên ta chọn tổ hợp để khi thêm thành phần thứ 3 thì thỏa mãn các điều kiện (1) và (2) tức là từng nồng độ nằm trong vùng giới hạn và tổng nồng độ các cấu tử phải bằng 1. Dễ dàng nhận thấy đó là các tổ hợp theo thứ tự: 2, 3, 6, 7, 10 và 11. Các điểm thực nghiệm của kế hoạch mới ký hiệu (1), (2), (3), (4), (5), (6) trong bảng 1 và trên hình 1.

3. Chọn 6 điểm thí nghiệm mới trên các cạnh: Số (7) của cạnh (1) – (3), số (8) của cạnh (1) – (6), số (9) của cạnh (2)– (4), số (10) của cạnh (2) – (5), số (11) của cạnh (3) – (5), số (12) của cạnh (4) – (6) và điểm thứ (13) là tâm của lục giác. Tọa độ của 6 điểm bổ sung này là trung bình tọa độ của từng cặp, còn của tâm là trung bình tọa độ của 6 điểm mới.

Kết quả ta có kế hoạch thực nghiệm Mc Lean – Anderson trong bảng 1.

*Bảng 1. Kế hoạch thực nghiệm Mc Lean – Anderson*

TT	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$ , MPa	$\hat{y}$ , MPa	$\Delta y$ , MPa
1	0,6	0,1	0,3	21,2	21,304	-0,104
2	0,2	0,4	0,4	16,5	16,502	-0,002
3	0,6	0,2	0,2	20,0	18,627	0,373
4	0,2	0,3	0,5	18,72	18,304	0,416
5	0,4	0,4	0,2	16,85	16,842	0,008
6	0,4	0,1	0,5	22,11	22,062	0,048
7	0,6	0,15	0,25	20,62	20,862	-0,242
8	0,5	0,1	0,4	22,35	22,197	0,153
9	0,2	0,35	0,45	17,17	17,536	-0,366
10	0,3	0,4	0,3	18,12	17,973	0,147
11	0,5	0,3	0,2	18,5	18,780	-0,280
12	0,3	0,2	0,5	21,2	21,516	-0,316
13	0,4	0,25	0,35	22,0	21,834	0,166

Ta tìm mô hình thực nghiệm thống kê của kế hoạch trên ở dạng đa thức rút gọn bậc 3 khuyết có 7 hệ số được xác định theo phương pháp bình phương tối thiểu với việc giải hệ phương trình chuẩn bằng thuật toán SIMQ [6].

Kết quả tính toán đã tìm được mô hình sau

$$\hat{y} = 14,266x_1 - 5,715x_2 + 13,028x_3 + 2,082x_1x_2 + 25,186x_1x_3 + 0,925x_2x_3 + 262,312x_1x_2x_3 \quad (3)$$

Giá trị tính toán  $\hat{y}_i$  và  $\Delta y = y - \hat{y}$  theo mô hình được đưa vào bảng 1.

Việc kiểm định tính tương hợp của mô hình có thể tiến hành bình thường cụ thể:

Phương sai trong hợp:

$$s_m^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-l} = 0,1281 \quad (4)$$

với số thí nghiệm  $n = 13$ ; và số hệ số  $l = 7$ .

Chuẩn số Fisher:

$$F = \frac{s_{th}^2}{s_{ts}^2} = \frac{0,1281}{0,0526} = 2,44$$

$$F < F_p(f_1, f_2) = F_{0,05}(6,88) = 3,2$$

Như vậy mô hình (3) phù hợp với kết quả thực nghiệm và có thể sử dụng cho mục đích tiếp theo là tìm giá trị độ bền kéo lớn nhất.

Sau khi đã tìm được mô hình tương hợp ta có thể tiến hành tối ưu hóa độ bền kéo, tức là giải bài toán:

$$\max \hat{y} = 14,266x_1 - 5,715x_2 + 13,028x_3 + 2,082x_1x_2 + 25,186x_1x_3 + 0,925x_2x_3 + 262,311x_1x_2x_3 \quad (5)$$

với các ràng buộc (1) và (2).

Để giải bài toán trên cần sử dụng một trong những thuật toán tối ưu hóa của quy hoạch phi tuyến [7]. Thuật toán FLEXIPLEX (dung sai đàn hồi) cho phép tìm được giá trị tối ưu nhanh, với độ tin cậy cao đảm bảo thỏa mãn các điều kiện ràng buộc ở dạng đẳng thức và bất đẳng thức. Bởi vậy chương trình có sẵn của thuật toán này được áp dụng cho trường hợp này.

Kết quả tính toán cho thấy từ những giá trị ban đầu khác nhau của hàm lượng  $x_1$ (NBR),  $x_2$ (PVC) và  $x_3$ (CR) với độ chính xác hội tụ tổng bằng  $10^{-6}$  đã nhận được giá trị lớn nhất của độ bền kéo:

$$\hat{y}_{\max} = 22,606 \quad \text{MPa} \quad (6)$$

ở  $x_1^{\text{opt}} = 0,44$  ;  $x_2^{\text{opt}} = 0,16$  và  $x_3^{\text{opt}} = 0,4$

Để kiểm tra và tìm vùng thành phần cho độ bền kéo cao chúng tôi cũng đã tiến hành tính toán giá trị độ bền kéo  $\hat{y}$  theo mô hình (7) với các giá trị của  $x_1, x_2, x_3$  trong vùng khảo sát và với bước 0,05. Kết quả được đưa vào bảng 2.

Bảng 2. Kết quả tính độ bền kéo  $\hat{y}$  theo mô hình Mc Lean – Anderson

TT	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\hat{y}$ , MPa	TT	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\hat{y}$ , MPa
1	0,2	0,3	0,5	18,304	23	0,45	0,2	0,35	<b>22,319</b>
2	0,25	0,25	0,5	20,243	24	0,5	0,15	0,35	<b>22,334</b>
3	0,3	0,2	0,5	21,516	25	0,55	0,1	0,35	21,880
4	0,35	0,15	0,5	<b>22,122</b>	26	0,3	0,4	0,3	17,973
5	0,4	0,1	0,5	<b>22,062</b>	27	0,35	0,35	0,3	19,538
6	0,2	0,35	0,45	17,537	28	0,4	0,3	0,3	20,699
7	0,25	0,3	0,45	19,682	29	0,45	0,25	0,3	21,456
8	0,2	0,25	0,45	21,227	30	0,5	0,2	0,3	21,810
9	0,35	0,2	0,45	<b>22,172</b>	31	0,55	0,15	0,3	21,759
10	0,4	0,15	0,45	<b>22,515</b>	32	0,6	0,1	0,3	21,305
11	0,45	0,1	0,45	<b>22,258</b>	33	0,35	0,4	0,25	17,733
12	0,2	0,4	0,4	16,502	34	0,4	0,35	0,25	19,035
13	0,25	0,35	0,4	18,789	35	0,45	0,3	0,25	19,999
14	0,3	0,3	0,4	20,540	36	0,5	0,25	0,25	20,625
15	0,35	0,25	0,4	21,757	37	0,55	0,2	0,25	20,912
16	0,4	0,2	0,4	<b>22,439</b>	38	0,6	0,15	0,25	20,862
17	0,45	0,15	0,4	<b>22,585</b>	39	0,4	0,4	0,2	16,842
18	0,5	0,1	0,4	<b>22,198</b>	40	0,45	0,35	0,2	17,947
19	0,25	0,4	0,35	17,563	41	0,5	0,3	0,2	18,780
20	0,3	0,35	0,35	19,456	42	0,55	0,25	0,2	19,340
21	0,35	0,3	0,35	20,880	43	0,6	0,2	0,2	19,627
22	0,4	0,25	0,35	21,834					

Nhìn vào bảng trên ta thấy những giá trị  $\hat{y} > 22$  MPa nằm ở các điểm với thứ tự là 4, 5, 9, 10, 11, 16, 17, 18, 23 và 24. Đó là vùng của các giá trị nồng độ  $x_1$  trong khoảng (0,35 – 0,5);  $x_2$  là (0,1 – 0,2) và  $x_3$  là (0,35 – 0,5).

Kết quả tính toán tối ưu  $\hat{y}_{\max} = 22,606$  MPa ở  $x_1^{opt} = 0,44$ ;  $x_2^{opt} = 0,16$  và  $x_3^{opt} = 0,4$  là lớn nhất cũng trong khoảng trên tuy độ chênh lệch không nhiều lắm. Dù sao thì với mô hình nhận được ta có thể chọn những tổ hợp nồng độ NBR, PVC và CR để nhận được cao su có độ bền kéo  $y \geq 22$  MPa.

Kiểm tra bằng thực nghiệm cho kết quả sau:

Chỉ tiêu cơ học	Đơn vị tính	Mức yêu cầu	Thực tế đạt
- Độ bền kéo	MPa	$\geq 20$	<b>23,54</b>
- Độ giãn dài khi đứt	%	$\geq 400$	454
- Độ giãn dư	%	$\leq 20$	10,5
- Độ cứng	Shore A	Tùy yêu cầu	74,5
- Hệ số già hoá (TCVN 2279-77 trong không khí)	-	$\geq 0,9$	$\geq 0,9$
- Bền dầu mỡ (trương cân bằng trong dầu biến thế)	%	$\leq 8$	$\leq 1$
- Hệ số già hoá bức xạ nhiệt ẩm (ASTM-D4587-91)	-	$\geq 0,85$	$\geq 0,92$

Như vậy, tất cả các chỉ tiêu đánh giá chất lượng sản phẩm gioăng đệm máy biến thế đều đạt và vượt mức yêu cầu. Riêng đối với thông số tối ưu hoá, độ bền kéo còn cao hơn giá trị tính toán.

### 3. KẾT LUẬN

Áp dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm đã tìm được mô hình toán mô tả sự phụ thuộc của độ bền kéo vào thành phần các cấu tử trong hệ cao su NBR – PVC – CR.

Trên cơ sở mô hình nhận được đã tính toán tìm điều kiện tối ưu và các vùng nồng độ chế tạo cao su có độ bền kéo lớn hơn 22 MPa. Kết quả kiểm tra bằng thực nghiệm khẳng định giá trị tính toán tối ưu là chính xác.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Abdel-Bary E. M., von Soden W., Helaly F. M. - Evaluation of the properties of some nitrile-butadiene rubber/polychloroprene mixes and vulcanizates, *Polymers for Advanced Technologies* **11** (1) (2000) 1-8.
2. Do Quang Khang, Tran Kim Lien, Luong Nhu Hai, Do Quang Minh - Paration and Properties of Rubber Blends based on Nitrile Butadiene Rubber and Chloroprene Rubber, *VÁT-Proceedings of International Scientific Conference on “Chemistry for Development and Intergration”*, Publishing House for Science and Technology, Hanoi 2008, pp. 960-968.

3. Utracki L. A. - Polymer alloys and Blends, Hanser Publisher, Munich-Vienna-New York 1991, pp. 1-130.
4. . Kafarov V. V, Akhnazarova X. L. - Tối ưu hóa thực nghiệm trong hóa học và công nghệ hóa học, NXB Hóa học, Matxcova, 1985 (tiếng Nga).
5. Phạm Hồng Hải, Ngô Kim Chi - Xử lý số liệu và quy hoạch thực nghiệm trong nghiên cứu hóa học, NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 2007.
6. Bộ chương trình tính toán khoa học bằng ngôn ngữ FORTRAN, NXB Thống kê, Matxcova, 1974 (tiếng Nga)
7. Himmelblau D. M. - Applied nonlinear programming. MC Graw-Hill Book Company, 1972.

### SUMMARY

#### APPLICATION OF THE DESIGN OF EXPERIMENTS IN THE PREPARATION OF RUBBER BLENDS BASED ON NBR, CR AND PVC

The preparation of rubber blends which aims at having higher properties and reasonable cost, based on nitrile butadiene rubber (NBR), chloroprene rubber (CR) and PVC.

By using the design of experiments, a mathematical model describing the relationship between the tensile strength  $\hat{y}$  and compositions NBR ( $x_1$ ), PVC ( $x_2$ ), CR ( $x_3$ ) has been found. It has a form as follow:

$$\hat{y} = 14.2664x_1 - 5.7154x_2 + 13.028x_3 + 2.0824x_1x_2 + 25.1865x_1x_3 + 0.925x_2x_3 + 262.3118x_1x_2x_3$$

in the range of the variables:  $0.2 \leq x_1 \leq 0.6$ ;  $0.1 \leq x_2 \leq 0.4$ ,  $0.2 \leq x_3 \leq 0.5$ , and  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ .

The optimal conditions have been determined by the algorithm FLEXIPLEX of nonlinear programming

$$\hat{y}_{\max} = 22.606 \text{ MPa}$$
$$x_1^{\text{opt}} = 0.44 \quad ; \quad x_2^{\text{opt}} = 0.16 \quad \text{and} \quad x_3^{\text{opt}} = 0.4$$