

聚氯乙烯耐有机溶剂性能的图形分类

Classification of Organic Solvent Resistance of Polyvinyl Chloride with Graph

易忠胜

Yi Zhongsheng

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Material Engi., Guilin Institute of Tech. 12 Jianganlu, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要 用溶解度参数理论对非晶态聚氯乙烯 73种有机溶剂计算的 W_d 或 W_b 和 $W_d, W_{fs}, W_{hs} - W_{hp}$, 进行主成分分解, 以第 1主成分对第 2主成分作图, 从图中很明显地看到耐蚀与不耐蚀的溶剂分成两个区域。与模式识别方式确定是否耐蚀的结果相近, 较好地符合实验事实, 且直观, 具有相当的实用价值。

关键词 聚氯乙烯 耐有机溶剂性 溶解度参数 图形分类

中图法分类号 O 632. 21

Abstract A principle component analysis was applied to classify the organic solvent resistance for 73 non-crystalline polyvinyl chloride in terms of their solubility parameters ΔW_d , ΔW_b , $W_d, W_{fs}, W_{hs} - W_{hp}$. The graph constructed with the first and the second principle components displays the resistances and the irresistances clearly into two zones respectively. These results are similar to that by the model identification, and agree better with the experimental evidence.

Key words polyvinyl chloride, organic solvent resistance, solubility parameter, classification with graph

聚合物的溶解度与聚合物 溶剂 聚合物 聚合物和溶剂这三种分子之间的作用力相对数值的大小有很大的关系^[1], 选用溶解度参数来判断聚合物是否溶解比较合适。本文应用从溶解度参数分量理论得到的参数进行主成分分析得到的第 1和第 2主成分作图, 对非晶态聚氯乙烯在 73种有机溶剂和水中的耐蚀性进行图形显示, 给出了一种直观的判别方法。

1 图形显示原理^[2]

主成分分析 (PCA) 是一种朴实而有效的多维数据分析方法, 它能将多个变量的样本量测数据矩阵分解为两个小矩阵即得分矩阵 (t) 和载荷矩阵 (v) 的乘积, 得分矩阵和载荷矩阵都可用等于或少于主成分数的新变量进行描述, 即 PCA方法可以把多维空间中的数据矩阵简化到由正交坐标系构成的低维空间 (在丢失原始数据信息最少的情况下最多维数等于主成分数) 来表示。即原始数据阵先通过主成分分解, 获得 A 个主成分, 而后利用这 A 个主成分组成的正交坐标系复原原始数据矩阵。设 p 维空间中 n 个点的

$$X_{i \times p} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{pmatrix},$$

它的协方差阵为:

$$C = \{C_{ij}\} = \left\{ \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_{ki} - \bar{x}_i)(x_{kj} - \bar{x}_j) \right\} = \frac{1}{n-1} X^T X, \quad (i, j = 1, 2, 3, \cdots, p),$$

式中 \bar{x}_j 是 p 维空间中第 j 个变量 n 个点的均值或重心:

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{kj}, \quad j = 1, 2, 3, \cdots, p.$$

以 NIPALS方法求上述协方差矩阵的特征值 (λ) 及对应的特征矢量即载荷矢量构成的载荷矩阵 V 。其迭代算法原理如下:

- (1) 取 X 中的任意一列作为起始的 t ;
- (2) 由此 t 及 X 计算 v^T : $v^T = t^T X / t^T t$;
- (3) 将 v^T 归一化: $v_{\text{new}}^T = v_{\text{old}}^T / \|v_{\text{old}}^T\|$;
- (4) 计算新的 t : $t = X v / v^T v$;

(5) 比较步骤 (4) 所得的 t 和起始 t 若二者相等 (在给定的误差范围内), 则按 $\lambda = t^T t$ 计算特征值, 转第 (6) 步继续运行; 如不相等, 将 t 返回第 (2) 步继续迭

代。

(6) 从 X 阵中减去 $t \cdot v^T$ 的贡献: $X = X - t \cdot v^T$, 返回 (1) 式继续运行, 直到最后的 X 趋向于零。

为了在低维如二维空间中进行样本点的显示, 取与两个最大的特征值 λ_1 和 λ_2 相对应的载荷矢量 $v^{(1)}$ 和 $v^{(2)}$ 来计算新的坐标 y_1 和 y_2 。由线性组合可知:

$$y_{1k} = \sum_{j=1}^p v_j^{(1)} \cdot x_{kj} \quad \text{及} \quad y_{2k} = \sum_{j=1}^p v_j^{(2)} \cdot x_{kj},$$

式中 $v_j^{(1)}$ 、 x_{kj} 分别表示第 1 个特征矢量 (第 1 个主成分) 的第 j 个元素和原样本矩阵的第 k 个样本第 j 个元素。由上式可以算出 n 个 y_{1k} 和 y_{2k} 值, 以 y_{1k} 中的 k 个元素对 y_{2k} 中的 k 个元素作图即主成分 PC1~ PC2 图, 可得到二维空间中样本点的表示, 从而可直观地观察到分类情况。根据具体情况也可取 1, 3; 2, 3 等等与特征值相对应的特征矢量构成二维主成分图。若取 3 个特征矢量, 可得到三维空间中的分类情况。由上式计算得到的 n 个 y_{1k} 和 y_{2k} 构成的矢量实际上就是由 NIPALS 方法求出的得分矢量。因此, 二维投影图 (PC1~ PC2) 或三维投影图 (PC1~ PC2~ PC3) 可直接由主成分分析程序计算得到的得分矢量 t_1, t_2, \dots , 等相应元素相互作用图而得。复原原始数据矩阵需要准

表 1 74 种溶剂参数原始数据

Table 1 Parameters of seventy four solvents

序 号	溶剂 Solvent	浓度 Conc. (%)	温度 Temp (°C)	耐蚀性* Corr. res	W_{ds} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	W_{ps} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	W_{fs} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	$W_s \cdot W_p$ ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	ΔW_A ($J^{1/4} /$ $cm^{3/4}$)	ΔW_B ($J^{1/4} /$ $cm^{3/4}$)
1	甲醇 Methanol	100	22	1	15.14	12.24	22.4	15.04	7.64	4.71
2	乙醇 Ethyl alcohol	100	22	1	15.78	8.78	19.39	12.19	6.02	4.03
3	正丙醇 <i>n</i> -propanol	100	22	1	15.82	6.73	17.35	10.15	6.60	4.00
4	异丙醇 Iso-propanol	100	60	1	15.71	6.12	16.37	9.17	6.65	3.97
5	正丁醇 <i>n</i> -butyl alcohol	100	22	1	15.94	5.71	15.71	8.51	6.59	3.91
6	异丁醇 Iso-butyl alcohol	100	22	1	15.10	5.71	15.92	8.72	6.85	4.04
7	戊醇 <i>n</i> -amyl alcohol	100	22	1	15.94	4.49	13.88	6.68	6.56	3.83
8	甲基异丁基甲醇 Methyl isobutylcarbinol	100	22	1	15.24	3.27	12.24	5.04	6.67	3.86
9	环己醇 Cyclohexanol	100	22	1	17.35	4.08	13.47	6.27	6.13	3.64
10	乙二醇 Ethylene glycol	100	60	1	16.84	11.02	25.92	18.72	7.21	4.79
11	丙二醇 Propanediol	100	22	1	16.82	9.39	23.27	16.07	5.99	4.32
12	丁二醇 Butanediol	100	22	1	16.53	10.00	21.43	14.23	8.57	5.19
13	甘油 Glycerol	100	60	1	17.27	12.04	29.18	21.98	7.76	5.17
14	间甲(基)酚 <i>m</i> -methyl phenol	100	22	0	18.00	5.10	12.86	5.66	5.50	3.31
15	二乙二醇 Diethylene glycol	100	22	1	16.04	14.69	20.41	13.21	7.76	4.68
16	乳酸乙酯 Ethyl lactate	100	22	0	15.92	7.55	12.45	5.25	5.39	3.19
17	乳酸正丁酯 <i>n</i> -butyl lactate	100	22	0	15.61	6.53	10.20	3.00	5.26	3.04
18	双丙酮醇 Diacetol	100	22	1	15.61	8.16	10.82	3.62	4.82	2.87
19	乙酸 Acetic acid	100	22	0	14.49	7.96	13.47	6.27	5.79	3.50
20	甲酸 Formic acid	100	22	0	14.29	11.84	16.53	9.33	6.90	4.11
21	丁酸 Butyric acid	100	22	1	14.90	4.08	10.61	3.41	6.18	3.58
22	乙酸酐 Acetic oxide	100		0	15.31	11.02	9.59	2.39	4.87	2.85
23	水 Water	100	22	1	12.24	31.22	34.08	26.88	12.52	7.47
24	乙酸乙酯 Ethyl acetate	100	22	0	15.18	5.31	9.18	1.98	5.38	3.14

确的主成分数。而在降维与显示技术中仅取其中 2 个或 3 个主成分作图, 在实际主成分数大于 2 或大于 3 时, 必然会产生较大误差。在这种低维空间中得到的分类结果可信度受到一定影响, 因此一般应计算取前 2 个或 3 个主成分作图时可信度的大小。可信度常用下式表示:

$$\text{Ratio} = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\sum_{j=1}^p \lambda_j} \times 100.$$

考虑到化学模式识别中样本数一般大于特征数, 故上式中加和式有 p 项即 p 个特征值。上式中算得的比率越大, 前 2 个主成分对原始数据的贡献越大, 代表性越强, 在低维空间中丢失的原始数据信息越少, 分类越接近实际。为保证一定的准确度, 这个比率一般应大于 80%。

2 溶解度参数的获得

利用文献 [1] 的溶解度参数, $W_A, W_B, W_{fs}, W_{ps}, W_{ds} - W_p, (\Delta W = | - |^{1/2} + | - W_{pp}|^{1/2} + |^{1/2} (J^{1/4} / cm^{3/4}) \Delta W_B = [| W_{fs} - W_{fp}| + | W_{ps} - W_{pp}| + | W_{ds} - W_p |]^{1/2} (J^{1/4} / cm^{3/4})$ 见表 1

续表 1 Continue table 1

序 号	溶剂 Solvent	浓度 Conc. (%)	温度 Temp (°C)	耐蚀性* Corr. res	W_{ds} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	W_{ps} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	W_{rs} ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	$W_{rs}W_{ps}$ ($J^{1/2} /$ $cm^{2/3}$)	ΔW_A ($J^{1/4} /$ $cm^{3/4}$)	ΔW_B ($J^{1/4} /$ $cm^{3/4}$)
25	乙酸异戊酯 Iso-amyl acetate	100	22	0	15.70	3.06	6.94	-0.26	4.99	3.22
26	乙酸正丁酯 <i>n</i> -butyl acetate	100	22	0	15.65	3.67	6.05	-1.5	5.31	3.20
27	<i>r</i> -丁内酯 <i>r</i> -Butyrolactone	100	22	0	18.90	16.53	7.35	0.15	3.61	2.75
28	乙醚 Diethyl ether	100	22	0	14.39	2.86	5.10	-2.10	6.16	3.64
29	呋喃 Furfuran	100	22	0	17.76	1.84	5.31	-1.89	5.29	3.27
30	四氢呋喃 Furanidine	100	20	0	16.78	5.71	7.96	0.76	4.30	2.58
31	苯甲醚 Methylphenate	100	22	0	17.76	4.08	6.73	-0.47	4.15	2.65
32	四氯化碳 Carbon tetrachloride	100	22	0	17.65	0.00	0.00	-7.20	6.96	4.24
33	氯仿 Chloroform	100	22	0	17.65	3.06	5.71	-1.49	4.94	3.03
34	二氯甲烷 Methylene chloride	100	22	0	18.18	6.33	6.12	-1.08	3.74	2.23
35	1, 2-二氯乙烷 Ethylene dichloride	100	22	0	18.78	5.31	4.08	-3.12	4.39	2.73
36	三氯乙烷 Trichloroethane	100	22	0	16.84	4.29	2.04	-5.16	6.02	3.53
37	三氯乙烯 Trichloroethylene	100	22	0	17.92	3.06	5.31	-1.89	4.98	3.05
38	氯苯 Monochlorobenzene	100	22	0	18.93	4.29	2.04	-5.16	5.00	3.22
39	邻二甲苯 Benzene dichloride	100	22	0	19.08	6.33	3.27	-3.93	4.02	2.63
40	环氧异丙烷 Epichlorohydrin	100	22	0	18.98	10.20	3.67	-3.53	3.35	2.18
41	丙酮 Acetone	100	22	0	15.47	10.41	6.94	-0.26	3.54	2.28
42	甲乙酮 Methyl ethyl ketone	100	22	0	15.86	8.98	5.10	-2.10	3.75	2.38
43	甲基异丁基酮 Methyl iso-butyl ketone	100	22	0	15.29	6.12	4.08	-3.12	5.50	3.18
44	甲基异戊酮 Methyl iso-amyl ketone	100	22	0	15.92	5.71	4.02	-3.12	5.54	3.14
45	二异丁基酮 Diisobutyl ketone	100	22	0	15.86	3.67	4.08	3.12	5.95	3.46
46	苯乙酮 Phenethyl ketone	100	22	0	17.45	8.57	3.67	-3.53	4.00	2.43
47	环乙酮 Cyclohexanone	100	25	0	17.65	8.37	5.10	-2.10	3.61	2.12
48	苯甲醛 Benzaldehyde	100	25	0	18.67	8.57	5.31	-1.89	2.90	1.75
49	硝基醛 Nitromethane	100	22	0	15.71	18.78	5.10	-3.10	6.41	3.89
50	硝基乙烷 Nitroethane	100	60	0	15.92	15.51	4.49	-2.71	5.97	3.51
51	硝基苯 Nitrobenzene	100	22	0	17.55	12.24	4.08	-3.12	4.79	2.79
52	二甲基甲酰胺 Dimethyl formamide	100	60	0	17.39	13.67	11.22	-4.05	5.46	3.21
53	二甲基乙酰胺 Dimethyl acetamide	100	60	0	16.80	11.50	10.20	3.00	4.80	2.77
54	苯胺 Aniline	100	22	0	19.45	5.10	10.20	3.00	4.26	2.71
55	乙醇胺 Alcohol amine	100	60	0	17.04	15.51	21.22	14.02	7.73	4.74
56	2硝基丙烷 2-nitropropane	100	60	0	16.12	12.04	4.08	-3.12	5.20	3.01
57	二乙基胺 Diethylamine	100	22	0	14.90	2.24	6.12	-1.08	5.75	3.51
58	环己胺 Aminocyclohexyl	100	22	1	17.24	3.06	6.53	-0.67	4.70	2.96
59	吡啶 Pyridine	100	22	0	18.88	8.78	5.92	-1.28	2.35	1.42
60	N-甲基吡咯酮 N-methyl ketone pyrrole	100	22	0	17.86	12.24	7.14	-0.06	3.15	2.11
61	磷酸三乙酯 Phosphate tributyl acetate	100	22	0	16.73	11.43	9.18	1.98	4.47	2.58
62	二乙基硫醚 Diethylthioether	100	22	0	16.84	3.06	2.04	-5.16	6.29	3.70
63	苯 Benzene	100	20	0	18.27	1.02	2.04	-5.16	6.33	4.59
64	甲苯 Toluene	100	22	0	18.00	1.43	2.04	-5.16	6.15	3.76
65	邻二甲苯 <i>o</i> -xylene	100	22	0	16.80	1.00	1.00	-6.20	6.90	4.10
66	间二甲苯 <i>m</i> -xylene	100	22	0	16.70	1.00	1.00	-6.20	6.93	4.11
67	对二甲苯 <i>p</i> -xylene	100	22	0	16.60	1.00	1.00	-6.20	6.97	4.12
68	乙苯 Ethyl benzene	100	22	0	17.76	0.61	1.43	-5.77	6.53	3.97
69	正己烷 <i>n</i> -hexane	100	22	1	14.78	0	0	-7.20	5.11	3.41
70	环己烷 Cyclohexane	100	22	1	16.69	0	0	-7.20	7.82	4.56
71	正庚烷 <i>n</i> -heptane	100	22	1	15.20	0	0	-7.20	7.72	4.52
72	正辛烷 Octane	100	20	1	15.60	0	0	-7.20	7.61	4.42
73	二氧烷 Oxane	100	20	0	17.50	1.80	7.40	0.20	4.47	3.05
74	2-乙氧基乙醇 2-ethoxyethanol	100	22	0	16.10	9.20	14.30	7.10	4.43	3.19

* 1 耐蚀 Corrosion resistance; 0 不耐蚀 Corrosion irrisistance.

3 线性图形降维显示

以 $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_i$ 为样本输入, 进行主成分分析得到主成分 PC1~ PC2, 并作 PC1~ PC2图, 结果见图 1 从图 1中可看到耐蚀与不耐蚀的溶剂明显分作两部分, 除耐蚀的 18, 20, 58, 69, 70, 71, 72七个溶剂的分类结果不同于实验结果外, 其它样本基本上都聚集在一起, 而不耐蚀的溶剂只有 55, 其余溶剂识别的正确率还是比较高的; 我们可以看到聚氯乙烯在 20, 55, 69, 70, 71, 72这几个溶剂中的耐蚀性分类普遍存在与实验事实不符的情况。当以 $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_b$ 为样本输入时, 分类结果相似, 见图 2 从总的分类结果来看要比原来的好。这对实际的工作有相当的指导作用。

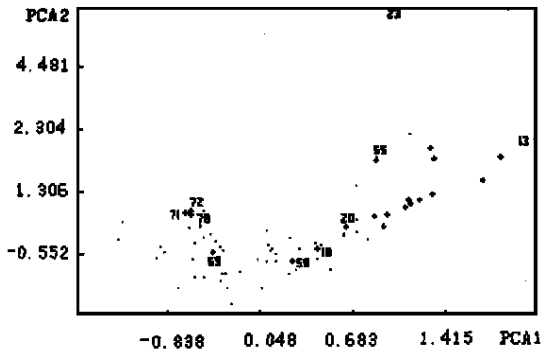


图 1 以 $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_i$ 进行分类结果
Fig. 1 Result of classified with $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_i$

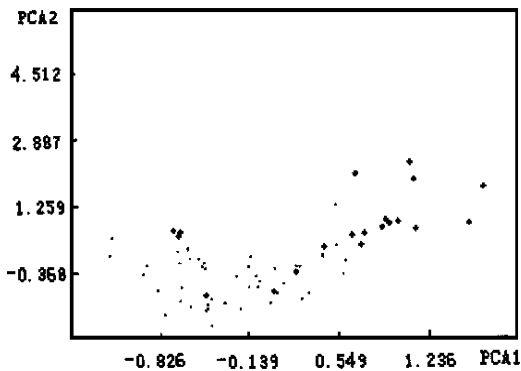


图 2 以 $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_b$ 进行分类结果
Fig. 2 Result of classified with $W_{ds}, W_{ps}, W_{hs} - W_{ip}, \Delta W_b$
(° 不耐蚀的溶剂 Corrasion irrisistance, + 耐蚀的溶剂 Corrasion resistance)

4 讨论

文献 [1]以聚氯乙烯计算值 $\Delta \delta_a$ 对 $(\delta_{is} - \delta_{ip})$ 作图得到明显的规律, 即 $\Delta \delta_a = 6$ 和 $\delta_{is} - \delta_{ip} = -0.5$ 为圆心半径为 $r = 7$ 所作的圆, 可将图划分成耐蚀区和不耐蚀区两部分, 根据聚氯乙烯在该溶剂中因溶胀而不耐蚀; 反之, 则耐该溶剂可以使用。但有以下几种溶剂发生例外: 甲基异丁甲醇 (表中序号 8, 下同), 环己醇 (9), 双丙酮醇 (18), 甲酸 (20), 丁酸 (21), 乙醇胺 (55), 环己胺 (58), 正己烷 (69), 环己烷 (70), 正庚烷 (71), 正辛烷 (72), 2-乙氧基乙醇 (74)。同样以 $\Delta \delta_b$ 对 $(\delta_{is} - \delta_{ip})$ 作图, 可以发现, 以 $\Delta \delta_b = 5$ 和 $\delta_{is} - \delta_{ip} = -0.5$ 为圆心, 以半径 $r = 7$ 所作的圆, 可将图划分成耐蚀区和不耐蚀区两部分。例外的是 8, 18, 19, 20, 21, 55, 58, 69, 70, 71, 72, 74 这不失为一种较好的分类方法。

我们曾采用线性判别函数的模式识别方法给出了令人满意的结果^[3], 但和文献 [1]的结果差不多, 都是 8, 18, 19, 20, 21, 55, 58, 69, 70, 71, 72, 74 这些溶剂分类不符合实验结果。

本文采用线性图形显示也得到了非常好的结果, 这在一定程度上为检验聚氯乙烯是否耐有机溶剂性能提供了有用的依据, 且简单明了。另外从图中也可以看到, 两类之间存在一个界限不明的情况, 一定程度上反映了实验事实即存在一些溶解度不大的溶剂。

参考文献

- 1 钮金襄. 以溶解度参数图评定聚氯乙烯耐有机溶剂性能. 中国腐蚀与防护学报. 1991, 11 (3): 271.
- 2 刘树深, 易忠胜. 基础化学计量学. 北京: 科学出版社, 1999.
- 3 易忠胜, 陈刚, 袁晓燕等. 聚氯乙烯耐有机溶剂性能的模式识别研究. 桂林工学院学报, 2000, 20 (1): 61.

(责任编辑: 蒋汉明)