

# 运用粗糙集溯源车用聚氯乙烯人造革的异味

许乾慰, 刘振翔

(同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:** 针对异味溯源研究中异味来源广泛、异味强度数据模糊的问题, 提出了将基于粗糙集和模糊数学理论的客观多属性权重分配分析方法运用于车内座椅用人造革异味的溯源研究。分析结果显示, 在聚氯乙烯人造革发泡层配方中, 阻燃剂、发泡剂、光稳定剂、热稳定剂、树脂对于异味产生影响程度的权重分配为 0.082 3、0.432、0.082 7、0.221、0.182, 发泡剂是异味产生的主要原因。随后对发泡剂产生异味的机理进行了分析并用气相色谱-质谱联用仪定性分析进行验证, 证实了基于粗糙集理论的数学分析方法能够对大批量的数据进行筛选, 在异味强度这种主观模糊的数据中引入属性重要性的概念进行权重分配, 从而找到了聚氯乙烯人造革配方中导致异味产生的主要来源。

**关键词:** 聚氯乙烯人造革; 异味溯源; 粗糙集; 权重分配

**中图分类号:** TH145.4<sup>+2</sup>

**文献标志码:** A

## Application of Rough Set Theory to Study of Odor Tracing of Vehicle Polyvinyl Chloride Artificial Leather

XU Qianwei<sup>1</sup>, LIU Zhenxiang<sup>2</sup>

(College of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** The paper tries to put forward the application of mathematical analysis to odor tracing research of vehicle components and raw materials. The tracing of odor of vehicle polyvinyl chloride artificial leather was studied with a method based on the rough set theory, the fuzzy mathematics theory and the objective multi-attribute weight distribution analysis. The results show that the weight distribution of each attribute is 0.082 3(flame retardant), 0.432(foaming agent), 0.082 7(light stabilizer), 0.221(heat stabilizer) and 0.182(resin). The foaming agent is the primary cause of polyvinyl chloride artificial leather odor. Then the mechanism of odor formation by blowing agents was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry, which confirmed that the mathematical analysis method based on rough set theory could screen large quantities of data and complete data mining for useful information from

the odor intensity value which was subjective and fuzzy. Weight allocation was acquired by introducing the concept of attribute importance, thus the main cause of odor of PVC artificial leather formula was found.

**Key words:** polyvinyl chloride artificial leather; odor tracing; Rough set; weight allocation

随着社会的飞速发展,我国汽车的消费市场在历经了十多年高速增长长期后开始步入平稳增长阶段,从销量和增速看已经进入成熟期。而对于消费者而言,随着生活水平的提高和环保意识的增强,对于选车的要求也已经不仅仅局限于整车的动力、油耗、驾驶性能等技术层面的要素,而是更多地开始关注车内的内饰舒适度、空气质量等服务层面的人性化配置。

其中,车内空气质量的关注度在近年来也在持续升温,国家也在今年年初发布了《乘用车内空气质量评价指南》修订版,对乘用车的空气质量相关的具体指标进行了进一步管控。而从买车者的角度考虑,更多关心的是从开始用车起三个月以内车内异味的问题。这些异味一方面会影响车主的心情和驾驶体验,在某些复杂情况下还可能干扰司机的路况判断,从而导致严重的交通事故;另一方面,长久处于具有难闻异味的狭小环境中,也会对车主的身体健康造成影响。

聚氯乙烯(polyvinyl chloride, 以下称 PVC)人造革皮膜坚韧,由于其柔软、耐磨、耐揉性好的特点,加上近年来其生产和加工技术的不断进步,在国内汽车座椅及门板上得到了广泛的应用。但另一方面,在制造的过程中,为了调节柔软度必须加入增塑剂及其他各种加工助剂,在生产及使用过程中会产生大量的小分子或低分子挥发物,具有难闻的异味,给 PVC 人造革产品使用造成困扰。

前瞻产业研究院发布的《2015—2020 年中国人

造革合成革行业产销需求与投资机会分析报告》显示<sup>[1]</sup>,近五年的 PVC 人造革市场需求量增长率有下降的趋势,而较重的异味则是导致其销量下滑最主要的原因之一.因此,对车用 PVC 人造革异味进行溯源研究并改进环保型配方具有十分重大的意义.

车内座椅异味的来源主要有两个方面:①PVC 人造革材料本身含有或者在加工过程中产生的小分子或低分子物质在用车过程中逐步地挥发出来;②材料中的某些成分在车内运行环境下由于温度等因素发生了分解产生了可挥发的小分子或低分子物质.而生产 PVC 人造革很多不同的配方组分和加工工艺.从这点来看,对于车用 PVC 人造革异味的来源,需要考虑的因素很多,而且有的因素之间还会相互影响.如果想要用常规方法全面了解哪些因素是人造革产生的异味的主要来源,所需要的实验次数、资金和时间成本都远远超过了实验室和测试机构的承受能力范围.虽然在工程上可以通过正交试验大幅减少实验次数以寻求最优解,但是正交试验只能从已知的若干组组合方案中优选出最佳结果,无法准确揭示各因素对于结果的影响程度,并且当正交试验出现多个最优解时,凭借已有知识无法判断选取哪个结果更加合适.同时,这种试验方法通常也是一次性的,并不具备可以推广到一般规律的科学依据.

另外,随着气相色谱、液相色谱、质谱等各种分析仪器的出现,人们对气味的分析从最初的感官分析,到开始借助各种科技手段进行复杂气味体系的分析.在所有的检测仪器中,气相色谱(Gas Chromatography,以下称 GC)可以快速、高效地分离挥发性物质,而质谱(Mass Spectrometry,以下称 MS)在鉴定化合物上灵敏度很高,将二者结合起来的 GC-MS 联用技术使得各自的优点得到充分利用,已成为气味分析的必备仪器.

因此,本文的主要工作就是寻求一种新的研究方法,在利用正交试验优点的基础上,借助数学分析,用最少的试验次数高效有针对性地找出影响车用 PVC 人造革异味的关键因素,从而对症下药,对于造成车用 PVC 人造革异味的主要来源提出解决方案.

## 1 数学理论分析

采用的数学分析方法是基于粗糙集和模糊数学理论的一种客观多属性权重分配的方法.这种方法

的优势在于分析时不需要任何先验信息,并且能在不损失原始信息的情况下,根据原始数据中各因素所含的信息量的大小确定权重,从而保证分类的合理性.而这种分类的方法恰好符合车内异味标准中的等级和分类要求,因为合理的分类方法意味着能够更加准确地将导致相同气味等级和气味类型的因素集中到一起再进行进一步分析,从而为后期的配方设计提供更科学可靠的理论依据.

### 1.1 基本理论及原理<sup>[2-9]</sup>

在粗糙集理论中,把知识假定为对对象分类的能力,知识是由人们感兴趣的领域的分类模式组成,它提供关于现实的明显事实,同时也具有由明显事实推导出模糊事实的推导能力,粗糙集理论是基于知识表达系统来进行推理的,知识表达系统的定义为:称四元组  $S=(U, A, V, f)$  为一个知识表达系统.式中: $U$  为对象的非空有限合集,称为论域; $A$  为属性的非空有限合集,  $A=C \cup D, C \cap D = \emptyset$ ;  $C$  称为条件属性集(本文  $C$  即为可能影响气味实验结果的各因素);  $D$  称为决策属性集(本文指气味实验结果);  $V = \bigcup_{\alpha \in A} V_{\alpha}$ , 是属性  $A$  的值域;  $f: U \times A \rightarrow V$  是一个信息函数,它为每个对象的每个属性赋予一个信息值,即  $\forall \alpha \in A, x \in U, f(x, \alpha) \in V_{\alpha}$ .

粗糙集中处理的通常是一些决策表,在决策表中,不同属性的重要性不同,为了考察多属性中各个属性(因素)的重要性,采用的方法是从属性表中去掉一个属性,再来考察没有该属性后分类情况发生了怎样的变化,若去掉该属性后相应的分类变化比较大,则说明该属性强度大,即重要性高,反之,说明属性的强度小,即重要性低.属性重要性的定义如下:令  $(U, A)$  为一个决策表,  $A=C \cup D, C \cap D = \emptyset$ , 其中  $C$  是条件属性,  $D$  是决策属性.令  $\emptyset \subset X \subseteq C, \emptyset \subset Y \subseteq D, U/Y \neq U/W = \{U\}$ , 给定  $x \in X$ , 定义  $x$  在  $X$  中对  $Y$  而言的重要性为

$$\text{sig}_{X-\{x\}}^Y(x) = \frac{|S_X(Y)| - |S_{X-\{x\}}(Y)|}{|U|} \quad (1)$$

式中:  $S_X(Y)$  为  $Y$  关于属性  $X$  的支持子集.

### 1.2 运用粗糙集理论进行权重分配的具体方法

本文采用基于粗糙集理论和模糊数学理论为基础的权重分配分析方法对实验数据进行分析,确定各属性的权重,进而找出气味主要的来源.具体步骤如下:

(1) 设  $X=[x_1 \ x_2 \ \cdots \ x_n]$  是全体待分类的对象,每个样本用  $m$  个特征指标向量  $X_j=[x_{j1} \ x_{j2} \ \cdots \ x_{jm}]$  表示,则原始数据矩阵为

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn} \end{pmatrix} \quad (2)$$

根据正交试验设计的表格加上各组数据的结果按照此方法就能形成一个数据矩阵。

(2)建立模糊相似矩阵. 在建立模糊相似矩阵的时候,由于各个属性特征物理量的量纲不同,为了避免大数吃小数的情况,先要消除属性指标特征值物理量纲的影响,使属性指标特征值规格化,使其范围处在区间[0,1]之间. 若  $X_{ik}$  为样本元素,用最大最小法建立模糊相似矩阵( $r_{ij}$  为矩阵元素),即

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m (x_{ik} \wedge x_{jk})}{\sum_{k=1}^m (x_{ik} \vee x_{jk})} \quad (3)$$

(3)用模糊传递闭包法进行动态类聚. 用模糊等价闭包法求得  $R$  的传递闭包  $t(R)$ ,即

$$R^2 \rightarrow R^4 \rightarrow \cdots \rightarrow R^{(2^k)} = t(R) \quad (4)$$

式中:  $k \leq [\log_2 n] + 1$ .

(4)根据模糊等价矩阵确定分类数目. 首先根据模糊等价矩阵确定适当的阈值范围,在各阈值范围内进行分类时,以阈值范围的低端为标志  $T_k$ ,记录采用不同阈值范围时各类中所含的元组的名称及个数,分别  $C_i (i=1, 2, \dots, k)$ .

(5)依据粗糙集理论中属性重要性的定义,从全部属性中依次删除各个属性后再进行步骤(1)~(4)的分析,在此分析过程中,删除各属性后整个集合仍然按照第一步的阈值范围分类,记录各类中所包含的元组名称及个数,分别记为  $C'_j (j=1, 2, \dots, k')$ ,以此考察各属性对分类的影响。

(6)以没有删除任何属性的分类为基准,把没有删除任何一种属性视为一种知识分类,把删除各个属性后视为另一种知识分类,讨论删除各属性后的分类相对于总的分类属性的正域. 其本质上是删除一个属性后的分类可以准确划分到没有删除任何一个属性的分类中去的集合. 在某一置信水平  $l$ ,某一属性  $l$  的重要性  $W_{CDT_k}$  表示如下:

$$W_{CDT_k}(C_l) = 1 - V_{C-C'}(D) = 1 - \frac{\gamma(C - \{a\}, D)}{\gamma(C, D)} \quad (5)$$

式中:  $C$  是要考察的各个条件属性;  $D$  是决策属性集,为要考察样本的模糊聚类标志. 其中,  $\gamma(C, D)$  表示某一条件下的正域与全域的比值。

考虑到在进行模糊聚类时不同的阈值水平也是

不同的置信水平,因此将  $p$  个置信水平结合起来考虑各属性综合重要性为

$$W_{(C_l)} = \frac{\sum_{i=1}^p \lambda \times W_{CDT_k}(C_l)}{n} \quad (6)$$

(7)根据综合属性重要性的大小确定各属性的权重分配  $w$  有

$$w_l = \frac{W_{(C_l)}}{\sum_{l=1}^m W_{(C_l)}} \quad (7)$$

如果在某一属性删除后分类没有发生变化,则说明该属性在整体评价中是不重要的或是不必要的。

## 2 实验与测试分析

### 2.1 原料选择与制备

#### 2.1.1 原料选择

所选的 PVC 树脂为国产 PVC 树脂(牌号 P450)和德国进口 PVC 树脂;增塑剂为邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP);热稳定剂为液体钡锌稳定剂、粉体稳定剂(牌号 1568);光稳定剂为单苯甲酸间苯二酚酯;阻燃剂为三氧化二锑;发泡剂为偶氮二甲酰胺. 配方按照表 1 设计为正交试验  $L_{16}(4^4 \times 2^3)$ ,其中,每组样品树脂用量均为 100 g.

#### 2.1.2 PVC 人造革发泡层制备过程

PVC 人造革发泡层的制备按照表 1 的配方配制好糊状树脂,每组实验 PVC 树脂:增塑剂=100:80. 将搅拌好的 PVC 糊状树脂放入真空干燥器中真空脱泡后将真空脱泡完的 PVC 树脂倒在玻璃板上,用涂布器涂刮,使其形成厚度约为 0.2 mm 的 PVC 膜,随后进行凝胶和塑化,凝胶温度设定为 147 °C,塑化温度设定为 210 °C.

### 2.2 PVC 发泡层薄膜气味的检测

气味的检测参照国内汽车用聚氯乙烯人造革标准(QB/T 4043—2010)中皮革气味部分(QB/T 2725—2005)以及美国通用汽车内饰件气味标准 GME 60276(2000EN-DE)/GMW 3205 进行. 气味测试标准如表 2 所示。

### 2.3 PVC 发泡层薄膜成分定性分析

PVC 发泡层薄膜的成分分析采用 GC-MS 定性分析,仪器选用美国 Thermofisher 公司生产的痕量 DSQ 气质联用仪,色谱柱选用 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm). 气相色谱条件:进样口温度 250 °C,10:1 分流进样,色谱柱流量 1 ml · min<sup>-1</sup>,

表 1 车用 PVC 人造革发泡层配方设计

Tab. 1 Design for PVC artificial leather foaming layer formula

组别 参数	稳定剂 用量/ g	阻燃剂 用量/ g	发泡剂 用量/ g	光稳定 剂用量/ g	稳定剂 种类	树脂 种类	采样干 湿条件
1	1	3	1.0	1	液	国产	干/湿
2	1	4	1.5	2	液	进口	干/湿
3	1	5	2.0	3	粉	国产	干/湿
4	1	6	2.5	4	粉	进口	干/湿
5	2	3	1.5	3	粉	进口	干/湿
6	2	4	1.0	4	粉	国产	干/湿
7	2	5	2.5	1	液	进口	干/湿
8	2	6	2.0	2	液	国产	干/湿
9	3	3	2.0	4	液	进口	干/湿
10	3	4	2.5	3	液	国产	干/湿
11	3	5	1.0	2	粉	进口	干/湿
12	3	6	1.5	1	粉	国产	干/湿
13	4	3	2.5	2	粉	国产	干/湿
14	4	4	2.0	1	粉	进口	干/湿
15	4	5	1.5	4	液	国产	干/湿
16	4	6	1.0	3	液	进口	干/湿

表 2 气味评判标准

Tab. 2 Smell criteria

气味等级	对应标准	气味等级	对应标准
1	无法忍受	6	可以忍受
2	非常恶心	7	轻微忍受
3	恶心	8	明显气味
4	厌恶	9	有点明显气味
5	有点不能忍受	10	无气味

色谱柱初温 35 °C, 保持 3 min, 3 °C · min<sup>-1</sup> 升至 65 °C, 5 °C · min<sup>-1</sup> 升至 120 °C, 20 °C · min<sup>-1</sup> 升至 220 °C, 保持 3 min. 质谱条件: 接口温度 250 °C, 离子源温度 250 °C, 全程范围 46~350 °C.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 气味数据及其权重分析

##### 3.1.1 气味检测结果

按照上述的气味实验, 对本次试验的样品进行气味检测, 得到的数据如表 3 所示.

从表 3 中的数据可以看出: 同一组试样中, 湿法的气味总是要好于干法, 湿法的气味等级基本上都在 6.0 左右, 干法的气味等级波动较大, 并且在第 4、13、14 组的干法中, 会闻到较大的氨味, 原因可能有两种: ① 在制样过程中, 发泡剂分解产生的 NH<sub>3</sub> 残留在制作的 PVC 人造革上, 在进行气味检测的过程中, 随着温度升高到 70 °C 而逐步挥发出来. ② 发泡剂在发泡层制作成型的过程中不完全分解产生了含氮物质, 该物质在气味检测阶段进一步分解产生了

NH<sub>3</sub> 并挥发出来. 而在从树脂糊配制到发泡层最终塑化成型的整个过程中, 并没有闻到氨味, 因此, 推测原因②的可能性较大.

表 3 气味检测等级评定结果

Tab. 3 Odor detection results

组别	干法等级	湿法等级	气味描述
1	5.0	6.0	
2	6.0	6.0	
3	5.0	6.0	
4	4.0	6.0	干法有刺激性氨味
5	4.0	6.0	
6	4.0	6.0	
7	5.0	6.0	
8	5.0	6.0	
9	4.0	5.5	
10	5.0	6.0	
11	4.0	6.0	
12	3.0	6.0	
13	3.0	5.5	干法有刺激性氨味
14	4.0	6.0	干法有刺激性氨味
15	4.5	5.0	
16	5.5	6.0	

#### 3.1.2 权重分析

##### 3.1.2.1 建立模糊相似矩阵

按照实验配方及气味检测结果, 选取样本见表 4.

表 4 原始数据样本

Tab. 4 The original data samples

组别	稳定剂/ g	阻燃剂/ g	发泡剂/ g	光稳定 剂/g	树脂 种类	气味等级 (干法)
1	1.00	3.00	1.00	1.00	1.00	5.00
2	1.00	4.00	1.50	2.00	0	6.00
3	1.00	5.00	2.00	3.00	1.00	5.00
4	1.00	6.00	2.50	4.00	0	4.00
5	2.00	3.00	1.50	3.00	0	4.00
6	2.00	4.00	1.00	4.00	1.00	4.00
7	2.00	5.00	2.50	1.00	0	5.00
8	2.00	6.00	2.00	2.00	1.00	5.00
9	3.00	3.00	2.00	4.00	0	4.00
10	3.00	4.00	2.50	3.00	1.00	5.00
11	3.00	5.00	1.00	2.00	0	4.00
12	3.00	6.00	1.50	1.00	1.00	3.00
13	4.00	3.00	2.50	2.00	1.00	3.00
14	4.00	4.00	2.00	1.00	0	4.00
15	4.00	5.00	1.50	3.00	1.00	4.50
16	4.00	6.00	1.00	4.00	0	5.50

其中, 稳定剂种类属于二重因素(成分和液固形态均不相同), 需要借助其他数学方法进行修正, 在此作简化处理, 只对其他几个因素进行比较.

为避免大数吃小数的情形, 按照最大最小法建立模糊相似矩阵 X, 本次计算采用 Matlab 经过编程实现, 计算出的模糊相似矩阵如下:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 0.710 & 0.706 & 0.513 & 0.645 & 0.647 & 0.667 & 0.667 & 0.556 & 0.649 & 0.588 & 0.571 & 0.571 & 0.588 & 0.590 & 0.512 \\ 0.710 & 1 & 0.750 & 0.641 & 0.697 & 0.649 & 0.714 & 0.711 & 0.605 & 0.692 & 0.686 & 0.538 & 0.538 & 0.639 & 0.634 & 0.628 \\ 0.706 & 0.750 & 1 & 0.769 & 0.694 & 0.737 & 0.757 & 0.842 & 0.650 & 0.821 & 0.684 & 0.625 & 0.585 & 0.600 & 0.800 & 0.667 \\ 0.513 & 0.641 & 0.769 & 1 & 0.676 & 0.718 & 0.692 & 0.732 & 0.718 & 0.674 & 0.667 & 0.610 & 0.535 & 0.585 & 0.659 & 0.727 \\ 0.645 & 0.697 & 0.694 & 0.676 & 1 & 0.788 & 0.657 & 0.658 & 0.844 & 0.730 & 0.727 & 0.568 & 0.657 & 0.676 & 0.711 & 0.619 \\ 0.647 & 0.649 & 0.737 & 0.718 & 0.788 & 1 & 0.615 & 0.700 & 0.778 & 0.769 & 0.722 & 0.615 & 0.615 & 0.632 & 0.750 & 0.698 \\ 0.667 & 0.714 & 0.757 & 0.692 & 0.657 & 0.615 & 1 & 0.811 & 0.615 & 0.744 & 0.743 & 0.676 & 0.590 & 0.743 & 0.683 & 0.636 \\ 0.667 & 0.711 & 0.842 & 0.732 & 0.658 & 0.700 & 0.811 & 1 & 0.619 & 0.780 & 0.737 & 0.763 & 0.634 & 0.650 & 0.762 & 0.711 \\ 0.556 & 0.605 & 0.650 & 0.718 & 0.844 & 0.778 & 0.615 & 0.619 & 1 & 0.769 & 0.722 & 0.575 & 0.703 & 0.722 & 0.707 & 0.698 \\ 0.649 & 0.692 & 0.821 & 0.674 & 0.730 & 0.769 & 0.744 & 0.780 & 0.769 & 1 & 0.817 & 0.659 & 0.744 & 0.718 & 0.829 & 0.696 \\ 0.588 & 0.686 & 0.684 & 0.667 & 0.727 & 0.722 & 0.743 & 0.737 & 0.722 & 0.718 & 1 & 0.743 & 0.649 & 0.765 & 0.789 & 0.732 \\ 0.571 & 0.538 & 0.625 & 0.610 & 0.568 & 0.615 & 0.676 & 0.763 & 0.575 & 0.659 & 0.743 & 1 & 0.676 & 0.694 & 0.725 & 0.636 \\ 0.571 & 0.538 & 0.585 & 0.535 & 0.657 & 0.615 & 0.590 & 0.634 & 0.703 & 0.744 & 0.649 & 0.676 & 1 & 0.743 & 0.725 & 0.565 \\ 0.588 & 0.639 & 0.600 & 0.585 & 0.676 & 0.632 & 0.743 & 0.650 & 0.722 & 0.718 & 0.765 & 0.694 & 0.743 & 1 & 0.744 & 0.651 \\ 0.590 & 0.634 & 0.800 & 0.659 & 0.711 & 0.750 & 0.683 & 0.762 & 0.707 & 0.829 & 0.789 & 0.725 & 0.725 & 0.744 & 1 & 0.795 \\ 0.512 & 0.628 & 0.667 & 0.727 & 0.619 & 0.698 & 0.636 & 0.711 & 0.698 & 0.696 & 0.732 & 0.636 & 0.565 & 0.651 & 0.795 & 1 \end{bmatrix}$$

3.1.2.2 计算模糊等价矩阵

计算出模糊相似矩阵之后,按照传递闭包法求出模糊等价矩阵,然后就可以按照不同的阈值范围进行分类,如图 1 所示。

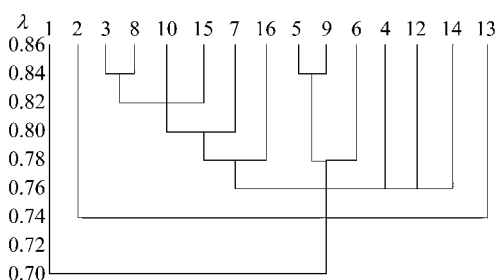


图 1 全体样品分类情况示意图

Fig. 1 Diagram for all the sample classification

3.1.2.3 确定适当的阈值范围进行分类

不同置信水平下样品分类情况如下:

- (1)  $0.70 \leq \lambda \leq 0.72$ , 全部样品分为 1 类: {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16};
- (2)  $0.72 \leq \lambda \leq 0.74$ , 全部样品分为 2 类: {1}, {2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16};
- (3)  $0.74 \leq \lambda \leq 0.76$ , 全部样品分为 2 类: {1}, {2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16};
- (4)  $0.76 \leq \lambda \leq 0.78$ , 全部样品分为 4 类: {1}, {2}, {3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16}, {13};
- (5)  $0.78 \leq \lambda \leq 0.80$ , 全部样品分为 8 类: {1}, {2}, {3, 7, 8, 10, 15, 16}, {4}, {5, 6, 9}, {11}, {12}, {13}, {14};
- (6)  $0.80 \leq \lambda \leq 0.82$ , 全部样品分为 11 类: {1}, {2}, {3, 7, 8, 10, 15}, {4}, {5, 9}, {6}, {11}, {12}, {13}, {14}, {16};

(7)  $0.82 \leq \lambda \leq 0.84$ , 全部样品分为 12 类: {1}, {2}, {3, 8, 10, 15}, {4}, {5, 9}, {6}, {7}, {11}, {12}, {13}, {14}, {16};

(8)  $0.84 \leq \lambda \leq 0.86$ , 全部样品分为 14 类: {1}, {2}, {3, 8}, {4}, {5, 9}, {6}, {7}, {10}, {11}, {12}, {13}, {14}, {15}, {16};

(9)  $0.86 \leq \lambda \leq 0.88$ , 全部样品分为 16 类: {1}, {2}, {3}, {4}, {5}, {6}, {7}, {8}, {9}, {10}, {11}, {12}, {13}, {14}, {15}, {16}.

3.1.2.4 确定删除各属性之后的分类情况

当删除其中一个变量因素(如光稳定剂)重复上述计算后,得到的样品分类方式如果发生变化,就说明该因素对实验结果是有影响的.根据式(5)和式(6)就能定量地算出这些因素单独对整个体系的影响程度,即综合重要性.相应地,通过式(7)就能算出各个因素在整个体系中对于气味实验结果影响程度的权重分配.

3.1.3 权重分配计算

通过以上实验数据计算得到阻燃剂的属性综合重要性为 0.025 1,发泡剂的属性综合重要性为 0.131,光稳定剂的属性综合重要性为 0.024 9,热稳定剂的属性综合重要性为 0.067 2,树脂种类的属性综合重要性为 0.055 3.随后根据情况(7)确定各属性的权重分配为:(阻燃剂,发泡剂,光稳定剂,热稳定剂,树脂种类)=(0.082 3,0.432,0.082 7,0.221,0.182).

从分析结果可以看出,发泡剂具有最高的权重,对气味的的影响最大,权重分配可达到 0.432;其次是热稳定剂和树脂种类,对气味影响次之,对气味的的影响最小的是阻燃剂和光稳定剂,权重分配分别为

0.082 3和 0.082 7,对气味的影响不大.

由此可见,运用这种权重分配方法可以从一堆离散的数据中分析出对于 PVC 人造革异味影响最大的成分,并将 PVC 人造革异味与其配方成分以及用量关联起来,如果能通过其他测试手段做进一步验证,则可以证明此数学方法的可信度.

### 3.2 PVC 发泡层的 GC-MS 定性分析

根据上述数学分析的结果,发泡剂是车用 PVC 人造革发泡层材料产生异味(以氨味为主)的主要来源.而产生的机理,参照张婕等<sup>[10]</sup>对偶氮类发泡剂热分解机理的研究结果,推测为首先在 PVC 人造革的塑化阶段,由于温度达到 205 °C,此时,发泡剂部分分解,产生酰胺基和 N<sub>2</sub>,生成的酰胺基之间相互反应脱去 CO,生成尿素;生成的尿素随后在进行气味检测时,在 70 °C 的烘箱中模拟阳光直射条件 24 h,其中的尿素缓慢分解,产生 NH<sub>3</sub>,从而使得 PVC 人造革产品具有比较大的异味.而原料中增塑剂等其他组分并不含有氮元素 N,因此,如果产品中存在其他含氮物质(不同于偶氮类发泡剂正常分解产物),则这些物质很有可能来自于发泡剂的不完全分解.

因此,选取气味测试中氨味较重的第 6 组样品进行测试,结果如图 2 所示.

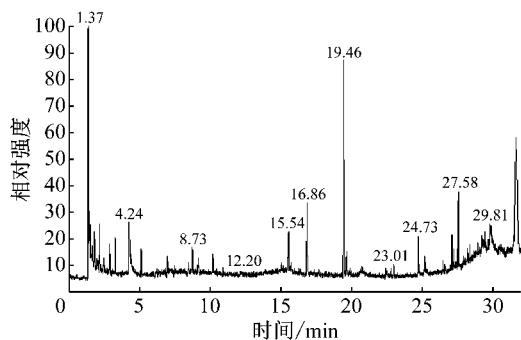


图 2 第 4 组配方制得的 PVC 人造革发泡层的总离子流  
Fig. 2 TIC of the 4th formula of PVC artificial leather foaming layer

将总离子流图与数据库中的标准图谱对照后发现,在 PVC 人造革发泡层中,确实存在少量可能为发泡剂不完全分解产生的含氮物质,如图 3 和图 4 所示.这些物质在加热或者光照条件下缓慢分解产生了 NH<sub>3</sub> 等低分子物质,成为了 PVC 人造革发泡层异味的主要来源.这一结论也与用基于粗糙集理论的权重分配方法得出的结论一致,进一步证实了本文所用的基于粗糙集理论和模糊数学理论的多属性权重分配分析方法的可信度.

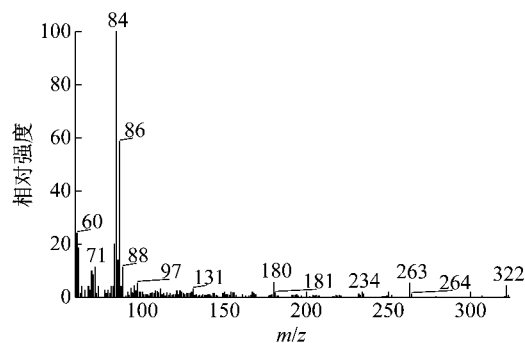


图 3 2,2'-(1,2-环己二基-双亚硝基亚乙基)双苯酚的标准质谱

Fig. 3 Standard mass spectrum of C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

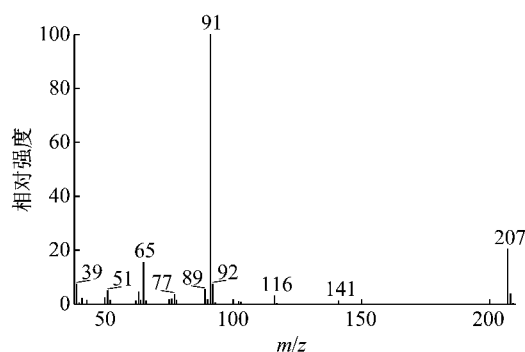


图 4 3,3-二苯基丙腈的标准质谱

Fig. 4 Standard mass spectrum of C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N

## 4 结论

(1)采用基于粗糙集理论和模糊数学理论的多属性权重分配分析方法对 PVC 人造革进行异味分析,可以将离散的数据进行整合关联,大大减小了异味溯源分析的难度及成本,方便快捷的分析出各个组分对异味的权重信息,具有较高的可信度.同时,该方法利用了正交试验大幅减少实验量的优点,弥补了其无法给出各因素具体影响大小的不足,具有很好的实用价值.

(2)对 PVC 人造革各组分进行异味权重分析显示,各属性的权重分配为:(阻燃剂,发泡剂,光稳定剂,热稳定剂,树脂种类)=(0.082 3, 0.432, 0.082 7, 0.221, 0.182),发泡剂具有最高的权重,即 PVC 人造革异味最主要的来源是发泡剂,其次是热稳定剂和树脂,最后是阻燃剂和光稳定剂.

(3)发泡剂产生气味的机理推测为首先在 PVC 人造革的塑化阶段,由于温度达到 205 °C,此时其中的发泡剂部分分解,产生酰胺基和 N<sub>2</sub>,生成的酰胺基之间相互反应脱去 CO,生成尿素;生成的尿素随后在进行气味检测时,由于加热或光照的原因,其中

的尿素缓慢分解,产生  $\text{NH}_3$ ,从而使得 PVC 人造革产品具有比较大的异味.

#### 参考文献:

- [1] 前瞻产业研究院. 2015—2020年中国人造革合成革行业产销需求与投资机会分析报告[R]. 北京:前瞻产业研究院, 2015. Forward Industry Research Institute. Report and analysis about production and marketing demand and investment opportunity of artificial leather industry in China from 2015 to 2020[R]. Beijing: Foward Industry Research Institute, 2015.
- [2] 王国胤,姚一豫,于洪. 粗糙集理论与应用研究综述[J]. 计算机学报, 2009, 32(7): 1229. WANG Guoyin, YAO Yiyu, YU Hong. Review about rough set theory and application research [J]. Chinese Journal of Computers, 2009, 32(7): 1229.
- [3] CHEN Chunbo, WANG Liya. Rough set-based clustering with refinement using Shannon's entropy theory[J]. Computers & Mathematics with Applications, 2006, 52(10): 1563.
- [4] 安利平. 基于粗糙集理论的多属性决策分析[M]. 北京:科学出版社, 2008. AN Liping. Multiple attribute decision making analysis based on rough sets theory[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [5] PAWLAK Z. Rough set[J]. International Journal of Computer and Information Sciences, 1982, 11(5): 341.
- [6] PAWLAK Z. Rough sets: theoretical aspects of reasoning about data[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1991.
- [7] 苗夺谦,李道国. 粗糙集理论、算法与应用[M]. 北京:清华大学出版社, 2008. MIAO Duoqian, LI Daoguo. Rough set theory, algorithms and applications[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008.
- [8] 吴静,吴晓燕,高忠长. 客观多因素权重分配方法及其应用[J]. 上海航天, 2011, 28(3): 60. WU Jing, WU Xiaoyan, GAO Zhongchang. Objective factors weight allocation method and its application [J]. Aerospace Shanghai, 2011, 28(3): 60.
- [9] 黄定轩,武振业,宗蕴璋. 基于属性重要性的多属性客观权重分配方法[J]. 系统管理学报, 2004, 13(3): 203. HUANG Dingxuan, WU Zhenye, ZONG Yunzhang. Multi-attribute objective weight allocation method based on attribute importance[J]. Journal of Systems & Management, 2004, 13(3): 203.
- [10] 张婕,史翎,张军营. 偶氮二甲酰胺热分解机理及氧化锌对其分解的影响[J]. 北京化工大学学报, 2011, 38(3): 39. ZHANG Jie, SHI Ling, ZHANG Junying. The mechanism of thermal decomposition of azodicarbonamide and the influence of zinc oxide [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2011, 38(3): 39.