

硫化NR溶胀曲线的一种拟合方法

袁恂明 时 锋 刘从伟

(青岛化工学院橡胶工程学院 266042)

摘要 采用数学模型 $1/y = A + B/x$ 拟合硫化NR溶胀曲线。研究表明,该模型能较好地描述硫化NR溶胀的动力学过程。对3种不同交联度的硫化NR样品拟合时,其相关系数均大于0.9748。

关键词 硫化NR,溶胀曲线,曲线拟合

含交联结构的聚合物由于交联键的束缚不能被溶剂所溶解,但能吸收大量溶剂而溶胀。在溶胀过程中,溶剂分子渗入聚合物中,引起交联分子网的三维伸展,使其体积膨胀,而分子网此时又同时受到交联键的束缚,溶胀一开始就会产生应力,使链段受到一种回缩力的作用,以阻止溶剂分子进入交联网内,当这两种相反的倾向相互平衡时,就达到溶胀平衡。从溶胀开始到溶胀平衡的过程即为溶胀的动力学过程。从微观的角度来看,它实际上是反映链段运动的能力。当条件一定时,如何用数学表达式描述这一过程,尚未见有报道。本文采用双曲线数学模型拟合溶胀曲线,以期能较好地反映硫化NR的溶胀过程。

1 交联密度测定仪原理及数值回归方法

交联密度越小,溶剂分子渗入三维网的摩尔数就越多,体积膨胀也越大,反之,体积膨胀就越小。人们利用这一实验现象制成了交联密度测定仪^[1]。其测定原理是,将一束平行光通过溶胀池照射到硒光电池上,当被测样品放进溶胀池时,光电池输出电流大小与被测样品溶胀后投影面积成反比,随着样品在溶剂中的溶胀,投影面积逐渐增大至平衡,光电池输出反映样品溶胀程度的信号也可得到平衡溶胀值,进而求得交联点之间的平均分子量 $\bar{M}_c$ 。为了能找到一个描述溶胀过程的较为理想的数学模型,先对交联橡胶的溶胀过程进行分析。图1示出了交联密度测定仪

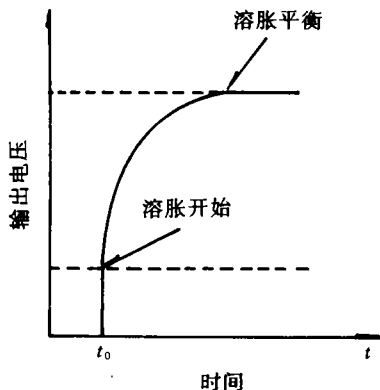


图1 典型的交联橡胶溶胀曲线

测定的典型的交联橡胶溶胀曲线。

由溶胀曲线可知,橡胶从一开始溶胀到最终溶胀平衡为非线性变化。在解决非线性相关的问题时,一般是把非线性关系转换成线性关系。为此,首先要确定曲线的类型。根据实际曲线的形状与特征,我们确定曲线函数类型为双曲线。

设溶胀过程中的面积变化为 y , 时间为 x , 则

$$\frac{1}{y} = A + \frac{B}{x} \quad (1)$$

为了转换成线性回归,我们将(1)式改写为

$$\hat{Y} = A + BX \quad (2)$$

式中 $\hat{Y} = \frac{1}{y}$, $X = \frac{1}{x}$ 。

由(2)式可以看出,它是一个一元线性方程,其中变量 x 是可以精确测定的一般变量, y 是服从正态分布的随机变量。

对回归方程(2)来说,每个 X_i 由方程可以确定出一个回归值 $\hat{Y}_i = A + BX_i (i=1, 2, 3, \dots, n)$ 。这个回归值 $\hat{Y}_i$ 与实测测定值 Y_i 之差 $[Y_i - \hat{Y}_i = Y_i - (A + BX_i)]$ 表明了 Y_i 与回归直线 $\hat{Y}_i = A + BX_i$ 的偏离程度,偏离程度越小,说明直线与实验点吻合得越好。显然,全部观测值 Y_i 与回归值 $\hat{Y}_i$ 的偏离平方和

$$Q(A, B) = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \sum (Y_i - A - BX_i)^2 \quad (3)$$

为最小时,回归方程中的参数 A 和 B 才是最小二乘估计值^[2]。

根据微积分学中的极值原理,要求的 A 和 B 是下列方程组的解:

$$\frac{\partial Q}{\partial A} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - A - BX_i) = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial B} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - A - BX_i) X_i = 0$$

解此方程组可得

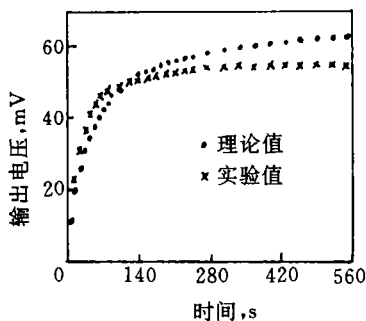
$$A = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i - B \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i) (Y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i)}{\sum_{i=1}^n (X_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i)^2}$$

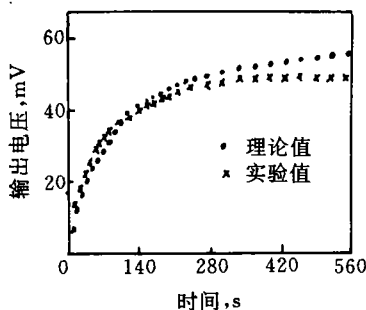
2 实验举例

样品为硫化 NR。其基本配方如下:NR 100;高耐磨炭黑 15;氧化锌 5;硬脂酸 1;促进剂 DM 1;硫黄 1。样品采用常规的制样方法压制成片,其厚度小于 0.1mm,采用不同的硫化时间得到 3 种交联密度不同的试样。用 819 型交联密度测定仪测定溶胀曲线,结果见图 2。附表给出了 3 种样品溶胀曲线回归后的系数比较。

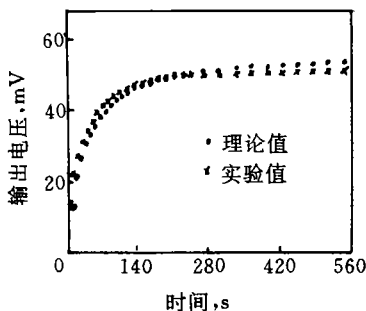
由附表给出的相关系数可见,其值均大于 0.9748,表明实验值与理论值吻合良好。这说明采用 $1/y = A + B/x$ 黑箱模型拟合硫化 NR 的溶胀曲线基本上能反映该材料的溶胀动力学过程。



(I) $\bar{M}_c = 2.3 \times 10^4$



(II) $\bar{M}_c = 2.0 \times 10^4$



(III) $\bar{M}_c = 1.5 \times 10^4$

图 2 硫化 NR 的溶胀曲线

3 结论

采用数学模型 $1/y = A + B/x$ 拟合硫化 NR 的溶胀曲线时,该模型能较好地描述硫化 NR 溶胀的动力学过程。对 3 种不同交联

附表 样品回归系数及相关系数比较

项 目	样品编号		
	I	II	III
硫化时间,min	20	12	10
$\bar{M}_c$	2.3×10^4	2.0×10^4	1.5×10^4
A	0.1490	0.0157	0.0180
B	0.0682	1.2700	0.5700
溶胀方程	$1/y=A+B/x$		
相关系数	0.9748	0.9915	0.9983

密度的硫化 NR 样品拟合时,其相关系数均

大于 0.9748。

参考文献

1 刘亚东·硫化橡胶交联密度的测定·橡胶工业,1983;30(10):1
2 江体乾·化工数据处理·北京:化学工业出版社;1984:50

收稿日期 1996-02-12

世界各地区或国家生胶消耗量 kt

地区或国家	1994 年	1995 年	1996 年	2000 年
北美	4035	4118	4138	4214
西欧	3117	3248	3294	3531
亚/太	4137	4304	4425	4971
拉美	884	837	864	983
非洲/中东	336	354	365	400
中欧	331	370	396	498
独联体	425	553	1474	1931
中国	1287	1377	1474	1931
总计	14552	15159	15607	17321

萧仪摘译自英国“European Rubber Journal”,178[6],24(1996)

世界各地区或国家 SR 消耗量 kt

地区或国家	1994 年	1995 年	1996 年	2000 年
北美	2399	3002	3020	3112
西欧	2227	2311	2350	2543
亚/太	—	2174	2242	2561
拉美	589	576	597	680
非洲/中东	148	164	170	190
中欧	263	290	308	368
独联体	—	505	602	708
中国	—	—	—	—
总计	—	9541	9840	10889

萧仪摘译自英国“European Rubber Journal”,178[6],24(1996)

世界各地区或国家 NR 消耗量 kt

地区或国家	1994 年	1995 年	1996 年	2000 年
北美	1102	1116	1112	1102
西欧	890	935	944	988
亚/太	—	2130	2183	2410
拉美	295	261	267	303
非洲/中东	188	190	195	210
中欧	68	80	88	130
独联体	—	48	50	85
中国	—	859	919	1204
总计	—	5618	5758	6432

萧仪摘译自英国“European Rubber Journal”,178[6],24(1996)

世界生胶分类消耗量 kt

胶 种	1994 年	1995 年	1996 年	2000 年
SBR 干胶	2724	2880	2945	3199
SBR 胶乳	358	371	1599	176
羧基化胶乳	1537	1561	1599	1736
BR	1501	1582	1625	1797
EP	668	684	701	784
CR	269	262	120	282
NBR 干胶	281	288	290	332
NBR 胶乳	51	54	54	55
其它 SR	1216	1341	1437	1566
总计	9089	9541	9849	10889

萧仪摘译自英国“European Rubber Journal”,178[6],24(1996)