

数理统计方法在轮胎硫化试验中的应用

朱嘉峰 王晓庆

(上海大孚橡胶总厂 200051)

摘要 使用计算机对胶料的硫化特性和力学性能试验数据及轮胎硫化测温数据进行回归分析,求得胶料为达到最佳硫化程度所需的硫化温度与时间,胶料的硫化程度与力学性能及轮胎硫化时的时间与温度之间的相关关系,以便进行轮胎硫化模拟计算和预测轮胎的硫化程度,为制订合理的轮胎硫化条件提供依据。

关键词 轮胎硫化,数理统计,线性回归,多项式拟合

1 开发背景

我厂从事轮胎生产已近20年。随着生产能力的提高,产品规格的日趋增多,需要制订出更合理的轮胎硫化条件,以达到更合理地利用能源和满足用户对产品质量的更高要求。为此,我们在整理、分析以往的轮胎硫化测温数据的同时,进行了轮胎主要部件用胶料的硫化仪试验,测定它们的硫化特性。对大量实验数据,用数理统计中的回归分析方法并借助计算机,找出了数据之间的相关关系,获得了较满意的结果。

2 简要理论依据

由于需要进行分析的数据(如胶料为达到最佳硫化程度所需的硫化温度与时间、胶料的硫化程度、力学性能和轮胎硫化时的时间与温度等)均系一个自变量与一个因变量,因此采用一元回归分析的方法即可求得它们相关的近似函数(即经验公式)。如果两个变量之间的关系呈线性或可转化为线性,则可用线性回归方程式表示如下:

$$\hat{y} = a + bx \quad (1)$$

按最小二乘法原理处理数据,就很容易得到式(1)中的回归系数 a 和 b 及数据间的相关系数。如果两个变量之间的关系不呈线性,且又不能转化为线性,则一般用 m 次多项式拟合。但是利用多项式方程进行预报和控制较

困难,通常作为数据拟合用。它的表示式如下:

$$\hat{Y} = \sum_{j=0}^m A_j X^j \quad (j=0,1,\dots,m) \quad (2)$$

求解式(2)中系数 $A_0, A_1, \dots, A_m$ 用的方程式为:

$$A_0 \sum_{k=1}^n X_k^0 + A_1 \sum_{k=1}^n X_k^1 + \dots + A_m \sum_{k=1}^n X_k^m = \sum_{k=1}^n Y_k X_k^j \quad (3)$$

式中的 k 取 $1, 2, \dots, n$, n 为数据点数。

3 试验数据的处理方法

3.1 胶料硫化特性数据的处理

一般来说,从硫化仪试验得到的胶料硫化特性数据之间的关系,通过数学上的变换可以转化为线性,且线性较好,相关系数可达到0.99以上,尤其在数据点数大于4时,可不进行显著性检验,其回归误差也可不计。

胶料在不同温度下达到最佳硫化程度的时间示意于图1。由图1可见,在硫化温度与时间之间的关系遵循一函数关系。根据Arrhenius关于化学反应速度与温度关系的经验方程,可导出硫化温度与时间的关系式如下:

$$\ln \frac{t_0}{t} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

式中 t_0 ——在温度 T_0 下的正硫化时间,

min;
 t ——在温度 T 下的正硫化时间,
min;
 E ——硫化反应活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 R ——气体常数($R=8.3143 \times 10^{-3} \text{kJ}$
 $\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
 T_0, T ——硫化温度, K。

变换式(4)可得:

$$\ln t = (\ln t_0 - \frac{E}{RT_0}) + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{5}$$

设定 $1/T=x, \ln t=y, \ln t_0 - E/RT_0=a$ 和 $E/R=b$, 式(5)变换为线性回归方程式。然后用最小二乘法原理处理试验数据, 求出回归系数 a 和 b , 就可得到胶料在不同温度下达到最佳硫化程度所需时间的关系式如下:

$$t = \exp(a + b/T) \tag{6}$$

已知 b 和 R 两值, 由 $b=E/R$ 就可求得胶料的硫化活化能。为了保证上述关系式的适用性, 试验数据的量值范围一般应包含实际可能出现的情况。

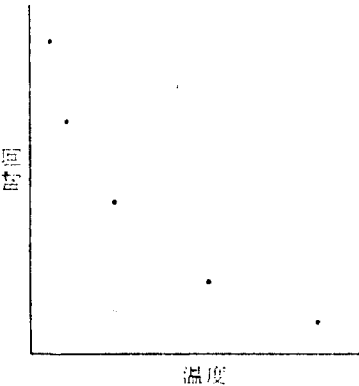


图 1 胶料硫化温度与时间关系

算硫化速率,需加以数字处理才可应用。在一般情况下,轮胎硫化测温时的时间与温度关系如图 2 所示。由于图 2 中表明的关系无法经代换转化为线性关系,只能采用多项式拟合。经试算,当 $m=3$ 时就拟合至满意的效果,拟合用的方程式如下:

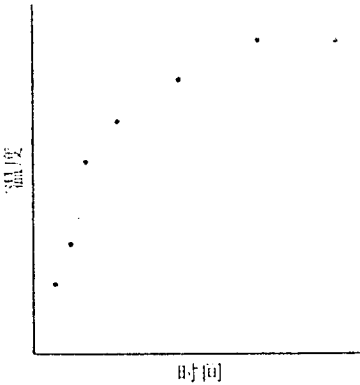


图 2 轮胎硫化测温时的时间与温度关系

$$\hat{Y} = A_0 + A_1X + A_2X^2 + A_3X^3 \tag{7}$$

求解式(7)中系数 A_0, A_1, A_2 和 A_3 的方程式为:

$$A_0 \sum_{k=1}^n X_k^j + A_1 \sum_{k=1}^n X_k^{j+1} + A_2 \sum_{k=1}^n X_k^{j+2} + A_3 \sum_{k=1}^n X_k^{j+3} = \sum_{k=1}^n Y_k X_k^j \tag{8}$$

$(j=0, 1, 2, 3)$

如果测温数据很多(大于 50 对),可在多项式拟合前先将数据分组作线性回归,剔除粗差,然后每组计算 1 个点数据供拟合用,这对除去因瞬间干扰造成的无效数据很有用,但每组的有效数据必须大于 4 对。在作多项式拟合时,由于数据在整个计算区域内对拟合曲线产生的平方误差作用不一样,因此对于不同的数据应赋予不同的权重,以调整多项式曲线与实际测温数据的拟合程度。如需同时拟合轮胎硫化终了的冷却温度曲线,必须分段。

3.3 胶料硫化程度与力学性能数据的处理

对于胶料的硫化程度与力学性能数据,

3.2 轮胎硫化测温数据的处理

由于受现场条件和测试仪器性能的限制,通过轮胎硫化测温得到的数据不一定很精确,尤其在现场有电磁干扰时,效果更差。当硫化温度升至一定水平时,测温数据的偏差对计算胶料硫化程度的影响极大。因此,轮胎硫化测温数据通常不能直接代入式(5)计

也采用线性回归进行处理,其方法与处理胶料硫化特性数据基本一样,只是变量的代换形式不同。通过对测试数据的分析,很容易找到合适的变换形式。为便于将胶料硫化程度与力学性能的关系分析应用于预报和控制,应该用线性回归方法求得该关系的数学模型。此外,由于影响胶料力学性能试验数据精度的因素很多,数据间的相关性较差,需要对较多的数据进行显著性检验,经多次回归剔除粗差后,才能得到一定精度的方程式。

4 应用

用数理统计方法处理数据,计算繁琐、枯燥,利用方程式进行轮胎硫化模拟计算的计算量大,为此我们编制了应用前述理论的轮胎硫化试验的计算机程序,其计算流程如图3所示。该程序使用 TURBO C 2.0 编制,编译后在 DOS 3.30 下运行,运行文件 120kB 左右,功能选择及警告均以弹出式菜单显示,具有汉字图像及汉字文本显示结果的功能,经使用表明其效果较好。

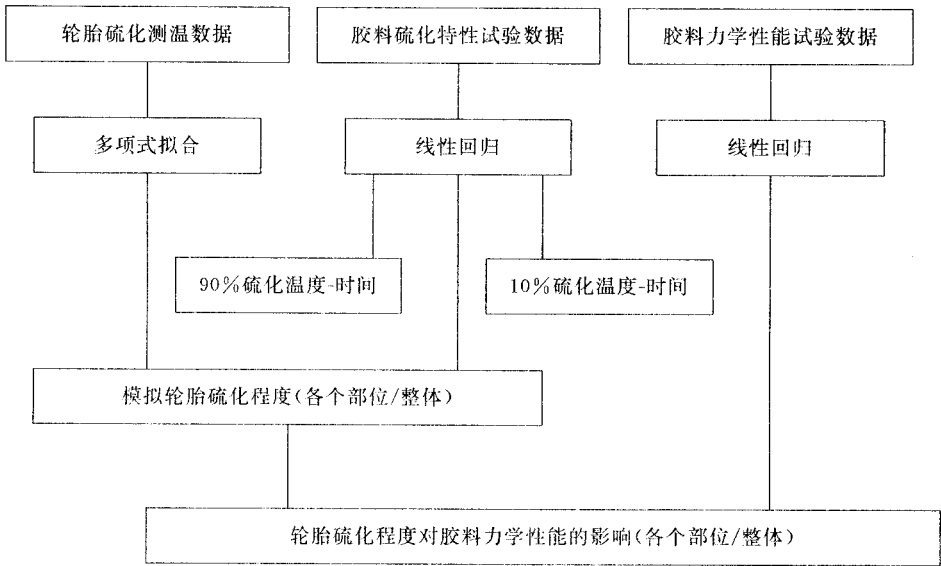


图3 轮胎硫化试验计算流程

5 实例

5.1 胶料硫化特性数据的线性回归

以我厂 9.00—20 外胎胎面胶用胶料为例,由硫化仪试验数据,即胶料为达到一定硫化程度所需的硫化温度和时间经线性回归求得的结果见表 1 和 2。表 1 为 90%硫化程度,以提供正硫化胶料的性能。表 2 硫化程度为 10%,以提供胶料的焦烧性能。

5.2 轮胎硫化测温数据的多项式拟合

将 9.00—20 外胎硫化测温数据进行多项式拟合,求得该外胎各部位在硫化时的时间与温度拟合方程式,如表 3 所示。

5.3 轮胎硫化模拟计算

以我厂的 9.00—20 外胎为例,按下述步骤进行轮胎硫化模拟计算。

(1)选定基准硫化温度,代入各种胶料为达到 90%硫化程度所需温度与时间的回归方程式(如表 1 所示),计算出胶料的基准硫化时间,见表 4。

(2)用表 3 所列的拟合方程式,计算外胎各部位胶料在任意时间达到的硫化温度,并用于胶料硫化效应积分计算,再求得基准硫化温度的等效硫化时间,如表 5 所示。

(3)将表 5 中的外胎各部位胶料的等效硫化时间与表 4 中的基准硫化时间相对比。

表 1 90 %硫化程度的胶料硫化特性数据
回归分析结果实例

项 目	结 果
胶料代号	F304A91
试验数据点数	10
回归方程式	$t=\exp(-21.97+10423.79/T)$
相关系数	0.9963
硫化温度范围,℃	下限 80,上限 200
胶料活化能,kJ·mol ⁻¹	89.20
硫化温度与计算时间	
温度,℃	120.0,122.7,125.3,⋯,181.3,184.0,186.7
时间,min	94.29,78.86,66.11,⋯,2.63,2.30,2.01

注:回归方程式中硫化温度(T)的计量单位为 K。

表 2 10 %硫化程度的胶料硫化特性数据
回归分析结果实例

项 目	结 果
胶料代号	F304A91
试验数据点数	10
回归方程式	$t=\exp(-23.41+10722.26/T)$
相关系数	0.9945
硫化温度范围,℃	下限 80,上限 140
胶料活化能,kJ·mol ⁻¹	89.14
硫化温度与计算时间	
温度,℃	82.0,84.0,⋯,110.0,112.0,114.0
时间,min	894.38,755.16,⋯,98.30,85.0,73.60

注:回归方程式中硫化温度(T)的计量单位为 K。

表 3 9.00—20 外胎硫化测温数据拟合结果

部 位	胶 料 代 号	拟 合 方 程 式
冠部胶囊与胎里间	241	$T=82.83+3.99t-0.0705t^2+0.0004t^3$
冠部第 1 与 2 层帘布间	231	$T=73.48+2.90t-0.0176t^2+0.0001t^3$
钢丝圈间	154	$T=39.06+4.29t-0.0442t^2+0.00000t^3$
冠部第 2 与 3 层帘布间	221	$T=59.36+2.88t-0.0048t^2+0.0003t^3$
冠部外层与缓冲层间	110	$T=48.92+3.24t-0.0156t^2+0.0002t^3$
肩部缓冲层与胎面间	303	$T=48.73+4.84t-0.0792t^2+0.0004t^3$
肩部缓冲层与胎面间	110	$T=44.92+4.02t-0.0407t^2+0.0000t^3$
肩部缓冲层与胎面间	303	$T=87.80+3.53t-0.0797t^2+0.0006t^3$
肩部缓冲层与胎面间	304	$T=104.2+2.63t-0.0645t^2+0.0005t^3$
冠部胎面层与膜型间	304	$T=101.4+2.97t-0.0757t^2+0.0006t^3$
侧部外层与胎面间	303	$T=100.9+3.17t-0.0844t^2+0.0007t^3$
侧部外温	—	$T=92.41+4.93t-0.1594t^2+0.0016t^3$

注:拟合方程式中硫化温度(T)的计量单位为 ℃。

表 4 胶料的基准硫化温度
和基准硫化时间实例

胶料代号	胶料活化能 kJ·mol ⁻¹	基准硫化 温度,℃	基准硫化 时间,min
241	84.03	144	19.18
231	83.07	144	16.23
154	70.80	144	5.23
221	85.96	144	13.18
110	77.24	144	9.95
303	86.79	144	22.18
304	86.70	144	20.49

如果前者中有低于后者的,则认为该硫化温度和时间还未使外胎达到硫化要求,如表 5 中的硫化 20min 时;如果前者刚好都达到后者,则认为该硫化温度和时间符合外胎硫化

要求,如表 5 中的硫化 49min 时。就外胎类厚的橡胶制品而言,要使其各部位胶料的硫化程度都相同是难以做到的,但应使它们尽可能接近并控制在硫化曲线的平坦范围内,以避免有的部位胶料出现过硫。

6 结 论

胶料硫化是复杂的物理化学过程,其中硫化温度起了极其重要的作用。硫化仪试验数据反映了胶料在不同温度下的硫化特性,且具有极好的相关性。对上述试验数据进行线性回归,使数据由不连续点转化为连续点,为预测胶料在一定硫化温度下的硫化时间和分析胶料在各个加工阶段的硫化特性提供了

表 5 9.00—20 外胎硫化模拟计算

部 位	胶 料 代 号	硫化 20min 时		硫化 49min 时	
		硫化温度	等效硫化时间	硫化温度	等效硫化时间
		℃	min	℃	min
冠部胶囊与胎里间	241	137.9	5.14	159.0	54.42
冠部第 1 与 2 层帘布间	231	123.3	1.94	156.0	36.20
钢丝圈间	154	107.5	0.82	147.4	20.73
冠部第 2 与 3 层帘布间	221	112.5	0.77	152.1	25.59
冠部外层与缓冲层间	110	106.0	0.64	147.9	19.32
肩部缓冲层与胎面间	303	117.4	1.02	147.0	22.75
肩部缓冲层与胎面间	110	109.2	0.76	147.3	20.46
肩部缓冲层与胎面间	303	131.2	4.02	138.2	23.70
肩部缓冲层与胎面间	304	135.0	6.41	138.1	26.87
冠部胎面与模型间	304	135.3	6.30	137.6	26.66
侧部外层与胎面间	303	136.2	6.62	137.5	27.15
侧部外温	—	139.7	—	134.2	—

依据。对胶料的硫化程度与力学性能试验数据进行线性回归,则可给胶料选择合理的硫化程度和硫化速率创造条件,同时也便于制订硫化速度匹配合理的轮胎配方和硫化条件。

轮胎硫化时,各部位缓慢升温,经历了一个不等温的热历程。由于用物理化学理论很难推导出较精确的数学式,故需用实际轮胎硫化测温数据经多项式拟合得出方程式。这种拟合方程式较实际地表示了轮胎硫化过程中各部位的温度场,因此可将它作为胶料硫

化效应积分计算的依据。采用任意步长的硫化效应积分计算,能进一步提高计算精度,是计算轮胎硫化时间的一种合理和可行的方法。进行不同硫化温度的轮胎硫化测温试验,可得到不同的温度场数据,同样也能计算合适的硫化时间。将这些数据进行回归分析,就可求得不同硫化温度下的轮胎硫化时间与温度关系式,再分析其置信度,即可得轮胎硫化过程自动控制的数学模型,这对实现按硫化效应自动控制轮胎硫化过程具有重要意义。