

·教育与教学·

橡胶硫化曲线动力学分析、拟合与教学设计

翟俊学* 黎国杰

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266042)

摘要: 橡胶硫化动力学分析是高分子学科的重要知识。为了系统学习橡胶硫化动力学知识和分析方法,学习用新的非等温动力学方法分析和拟合橡胶等温硫化曲线,本文首先总结了国内外文献中的橡胶硫化、交联反应动力学模型,然后将非等温动力学分析 Málek 法进行改进,用二元自催化模型结合改进的非等温动力学方法分析并拟合橡胶等温硫化曲线,进一步将其结合 BOPPPS (知识导入(Bridge-in),学习目标(Objective),前测(Pre-assessment),参与式学习(Participatory Learning),后测(Post-assessment),总结(Summary))方法进行教学设计。结果表明,文献认为机理动力学模型可以描述橡胶硫化反应历程, n 级模型、K-S 模型等经验模型能够更方便地拟合硫化动力学曲线;通常认为等温硫化是一级反应,示差扫描量热法(DSC)非等温动力学分析方法可以计算反应活化能和反应级数;将 Málek 法中的温度函数简化为不变量后可以分析橡胶等温硫化曲线,K-S 模型比 n 级模型能够更好地描述硫化速率-反应度曲线。将上述文献分析、科研结果用于课堂教学,更新橡胶硫化反应动力学知识,学习二元 K-S 模型拟合方法并与 n 级模型对比,有助于加深理解、掌握橡胶硫化/交联动力学知识,培养分析和解决如何控制最佳硫化程度的工程实践能力。

关键词: 橡胶; 交联; 硫化曲线; 动力学分析

Kinetic Analysis, Fitting and Teaching Design of Rubber Vulcanization Curve

ZHAI Jun-xue*, LI Guo-jie

(School of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042)

Abstract: The analysis of rubber vulcanization kinetics is a fundamental discipline in polymer science. To systematically study rubber vulcanization kinetics and analytical methods, this study focuses on employing novel non-isothermal kinetic approaches to analyze and fit isothermal vulcanization curves. This study first synthesizes rubber vulcanization and crosslinking reaction kinetic models from domestic and international literature. Subsequently, the improved Málek method for non-isothermal kinetic analysis was used to analyze and fit the isothermal vulcanization curves by integrating a binary autocatalytic model. These findings were further incorporated into the instructional design using the BOPPPS (Bridge-in, Objective, Pre-assessment, Participatory Learning, Post-assessment, Summary) methodology. The results demonstrate that, according to the literature analysis, the kinetic models effectively describe the vulcanization processes, while empirical models, such as the n -order and K-S models, facilitate curve fitting. Isothermal vulcanization reactions are generally classified as first-order processes, whereas differential scanning calorimetry (DSC)-based non-isothermal kinetic analysis enables the calculation of

青岛科技大学高分子研究专辑;2026-02-25 收稿,2026-04-28 录用,2026-07-13 网络出版

基金项目:山东省本科高校教学改革研究项目(项目号 M2022090),青岛科技大学教学改革研究项目(项目号 2022ZD055)

* 通信联系人:翟俊学,E-mail: zhajunxue@qust.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2026.26.085

the activation energy and reaction order. Simplifying the temperature function in the Málek method into invariant parameters allows effective curve analysis, with the K-S model outperforming the n -order model in describing vulcanization rate-reaction degree curves. Integrating these literature reviews and research findings into classroom teaching updates the knowledge of vulcanization kinetics. A comparative analysis between binary K-S model fitting methods and n -order models enhances the understanding of vulcanization/crosslinking kinetics, fostering practical engineering skills in optimizing vulcanization conditions.

Keywords: Rubber; Crosslinking; Vulcanization curve; Kinetic analysis

引用: 翟俊学, 黎国杰. 橡胶硫化曲线动力学分析、拟合与教学设计. 高分子通报, 2026, 39(8), 1512–1518.

Citation: Zhai, J. X.; Li, G. J. Kinetic analysis, fitting and teaching design of rubber vulcanization curve. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2026, 39(8), 1512–1518.

大多数橡胶制品需经硫化、交联才具备使用价值。控制最佳硫化程度或根据橡胶交联机理、凝胶化转变理论^[1], 或利用硫化橡胶三维仿射交联网络模型推导的弹性模量与交联密度的线性关系^[2], 研究人员提出了不同表征交联反应的方法, 从而奠定了橡胶交联反应分析理论基础。

利用示差扫描量热仪或动态旋转流变仪, 连续监测橡胶硫化过程中的放热速率或弹性模量, 通过交联程度与反应热或模量间的定量关系, 可便捷描述橡胶交联反应过程^[3,4]。橡胶工业常假定硫化是一级反应, 用等温硫化曲线计算反应动力学参数; 相比之下 DSC 非等温动力学分析能更加准确地计算反应活化能、反应级数。因此本研究在总结不同交联反应动力学模型的基础上, 以流变仪法测试聚氨酯橡胶硫化曲线为例, 阐释交联动力学不同分析方法及优缺点, 尝试将非等温 Kamal-Sourour 模型简化后用于橡胶等温硫化曲线分析, 为橡胶硫化动力学教学设计提供参考。

1 橡胶交联反应动力学简介

1.1 交联反应动力学模型

橡胶硫化动力学模型分为机理模型和经验模型。按照不同阶段反应机理分为诱导、交联或热硫化、平坦、返原模型。经验模型分为现象学模型与纯数学模型, 按照温控程序分为等温模型、恒速升温模型, 按照反应级数分为 n 级 (一级 $n=1$ 、准一级 $n \approx 1$) 模型、自催化模型 ($n \neq 1$)^[5,6]。

1.1.1 机理动力学模型

基于硫化曲线, Coran 提出硫化动力学模型 $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} aVu$, $A+B^* \xrightarrow{k_4} bB$, $B^* \xrightarrow{k_5} cD$ ^[7], 硫化返原模型为 $Vu \xrightarrow{k_6} dD$ 。其中 A 为 V 促进剂和/或其反应性产物, B 为硫化前驱体, B^* 为 B 激活态 (如

大分子自由基), Vu 为硫化产物, D 为不反应的副产物如悬挂硫与环状硫; a 、 b 、 c 和 d 为化学计量参数, k_i 为各速率常数。因此可得到硫化曲线热硫化阶段方程、诱导阶段方程。机理模型的物理意义明确, 但模型建立及求解较复杂。

1.1.2 经验动力学模型

经验模型数据处理简便。按照反应级数 n 的不同, 经验模型分为 2 类。

第一类是 n 级反应模型^[8]:

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

式中: α 为交联度 (反应物浓度 $1-\alpha$); k 为速率常数, 服从 $k = k_0 e^{-E_a/RT}$ 。

橡胶热硫化方程为

$$dV(t)/dt = -d(M_H - M_t)/dt = k(M_H - M_t)^n \quad (2)$$

式中: $V(t)$ 为 t 时刻的硫化程度 (假设扭矩 M 增加值与 V 、交联度 α 成正比); M_H 为最高硫化扭矩; M_t 为 t 时刻的硫化扭矩。

$n=1$ 时, 积分式为

$$M_H - M_t = e^{(A-kt)} \quad (3)$$

$n \neq 1$ 时, 积分式为

$$(1-n)^{-1}(M_H - M_t)^{1-n} = B - kt \quad (4)$$

式中: A 、 B 为积分式的常数值。一般取最低扭矩 M_L 或 $(M_L + 2 \text{ dN} \cdot \text{m})$ 为起点。

第二类是 Kamal-Sourour^[9] 模型

$$\alpha = kt/(1+kt^n) \quad (5)$$

对 t 求导得:

$$d\alpha/dt = nkt^{n-1}/(1+kt^n)^2 \quad (6)$$

其二元自催化模型^[9]为

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (7)$$

即反应速率与反应物 $(1-\alpha)$ 和产物 α 都有关, 速率常数 k_2 满足 Arrhenius 方程, m 是与产物有关的反应级数。 $k_1=0$ 时, 可得:

$$d\alpha/dt = k_2\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (8)$$

可模拟多数高分子交联过程。在此基础上又出现新的模型,如Rafei模型^[10]、Leroy模型^[11]、Yeoh模型^[12]、Jia模型^[13]等。

橡胶硫化曲线是S型自催化反应曲线,可用 n 级模型和K-S模型描述。

1.2 恒速升温动力学分析

用DSC测试不同升温速率的热流速率 $dH/dt \sim t$ 曲线,假设交联放热与 α 成正比, $\alpha = \Delta H_t / \Delta H$ (ΔH_t 是交联到 t 时的反应热, ΔH 是总反应热),则:

$$d\alpha/dt = \frac{dH/dt}{\Delta H} = k(T)f(\alpha) = Ae^{-E_a/RT}f(\alpha) \quad (9)$$

式中: $k(T)$ 为温度 T 时速率常数, $f(\alpha)$ 为动力学函数, A 为表观指前因子, E_a 为交联活化能, R 为气体常数。

确定 $f(\alpha)$ 、 E_a 、 k 、 n 与 T 的函数关系,才能积分得到反应动力学方程。通常设定 $f(\alpha)$ 符合某经验方程,用Kissinger方程或Ozawa方程等计算 E_a ,用Crane方程或Málek法等计算 n 、 k 或者 n 、 m 、 k ,代入经验方程得到 $(d\alpha/dt) \sim k(1-\alpha)$ 、 $\alpha \sim t$ 关系^[14-17]。

1.2.1 单一活化能近似处理计算 E_a 和 n

假设最大速率硫化时间 t_H 符合Arrhenius关系且只有1个活化能,则由 $\ln t_H = A + E_a/RT$ 计算 E_a ,代入 $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$ 。根据假定的 $f(\alpha)$,推导 $d\alpha/dt \sim (1-\alpha)$ 关系,变换形式后绘制曲线,线性区域的斜率为 n 。

1.2.2 Kissinger多元回归法计算 E_a 和 n

Kissinger法是通过多个升温速率的DSC曲线确定聚合物 E_a 的方法。由DSC曲线峰温 T_p 、升温速率 β 得到:

$$d\left[\ln\left(\beta/T_p^2\right)\right]/d\left(T_p^{-1}\right) = -E_a/R \quad (10)$$

$$\ln\left(\beta/T_p^2\right) = \ln\left(AR/E_a\right) - E_a/RT_p \quad (11)$$

以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 T_p^{-1} 作图可得 E_a 和 A 。用Ozawa方程、Friedman方程、Flynn-Wall-Ozawa方程、Chang方程,也可计算 E_a 。用Crane方程计算 n 。

1.2.3 Málek法计算二元自催化模型 n 和 m

定义函数 $y(\alpha)$ 和 $z(\alpha)$:

$$y(\alpha) = e^{\chi} d\alpha/dt \quad (12)$$

$$z(\alpha) = \pi(\chi)(T/\beta) d\alpha/dt \quad (13)$$

式中 $\chi = E_a/RT$, E_a 由上述方法求得, β 为升温速率, $\pi(\chi)$ 为 χ 的函数。

绘制不同 β 下归一化的 $y(\alpha) \sim \alpha$ 、 $z(\alpha) \sim \alpha$ 和 $d\alpha/dt \sim \alpha$ 曲线,得到 $d\alpha/dt$ 、 $y(\alpha)$ 、 $z(\alpha)$ 最大值对应的 α_p 、 α_M 、 α_p^∞ 。若 $0 < \alpha_M$ 、 α_p , $\alpha_p^\infty \neq 0.632$,则由Málek方法^[18]

判定该体系符合二元自催化模型

$$d\alpha/dt = Ae^{-\chi}\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (14)$$

上式变形为

$$\ln\left[\ln\left(d\alpha/dt\right)e^{E_a/RT}\right] = \ln A + n \ln\left[\alpha^{m/n}(1-\alpha)\right] \quad (15)$$

式中: $m/n = \alpha_M/(1-\alpha_M)$ 。

在 $0.2 \leq \alpha \leq 0.9$ 内,以 $\ln\left[\ln\left(d\alpha/dt\right)e^{E_a/RT}\right]$ 对 $\ln[\alpha^{m/n}(1-\alpha)]$ 作图,计算截距 $\ln A$ 、斜率 n 。由 $m/n = \alpha_M/(1-\alpha_M)$ 计算 m 。

1.3 教学问题——能否用二元自催化模型描述橡胶硫化曲线

DSC仪等温和恒速升温测试,在树脂固化动力学分析中较为常见。但是与高交联度树脂相比,普通橡胶的交联度低、反应热少,不如流变仪中的模量增加现象明显,因此工业界常用流变仪等温测试其硫化曲线^[19],来研究橡胶交联反应历程。

橡胶交联 $M \sim t$ 曲线可用 n 级模型描述,但是不能直接用二元反应速率模型拟合。国内高分子教材尚未阐述用二元K-S模型拟合橡胶硫化曲线的方法。本研究以聚氨酯橡胶(PUR)与硫黄(S)的交联反应为例,通过“橡胶硫化曲线动力学分析与拟合”教学设计,介绍 $M \sim t$ 曲线、 $d\alpha/dt \sim (1-\alpha)$ 曲线分析和拟合的步骤,期望帮助初学者加深对橡胶硫化动力学的理解。

2 BOPPPS教学设计

在面向橡胶方向开设的“高分子化学”、“橡胶工艺学”等课程中,硫化或者交联反应是核心教学内容。通常假设橡胶硫化反应是准一级反应,但是国内外研究已经证明用二元自催化模型拟合橡胶硫化过程更合理。

2.1 知识导入(Bridge-in)

以我国著名运动员参赛视频为例,介绍PUR是强度最高、耐磨性能最好的橡胶,在竞速跑鞋等耐磨弹性体领域中被广泛应用。

用化学编辑软件,绘制PUR分子链结构3D动图及其交联反应式,说明当PUR分子链含有不饱和和双键时,可用过氧化物或硫黄交联来提高强度。

介绍等温流变学方法测试的硫化曲线,分析其反应历程、指出其不足,进一步提出能否借鉴二元自催化模型分析橡胶硫化曲线。

2.2 学习目标(Objective)

以PUR/S为例,能讲出橡胶硫化/交联反应机理,介绍硫化反应的等温和非等温动力学分析基础知识,掌握 $M \sim t$ 曲线、 $(d\alpha/dt) \sim (1 - \alpha)$ 曲线的拟合方法及其优缺点。

2.3 前测(Pre-assessment)

设计问卷,针对高弹形变、硫化和交联反应,交联对柔顺性、溶解性、结晶性、强度和黏弹性等影响^[20],以及硫化动力学背景知识,设计单选、判断等客观题;通过教学软件,分析学生掌握情况,评估教学方案合理性和预期效果,及时调整教学实施过程。

2.4 参与式学习(Participatory Learning)

在学生预习的基础上,引导学生说明PUR/S曲线(图1)的特征: PUR/S的硫化分为诱导、交联或热硫化、平坦和返原4个阶段。前文所述 $M \sim t$ 曲线如图1所示,按照GB/T 16584—1996《橡胶用无转子硫化仪测定硫化特性》测试。

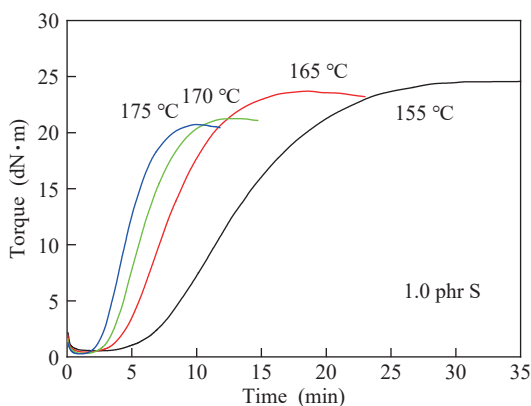


图1 PUR/S 硫化曲线

Figure 1 Cure curves of PUR/S

讲解一级硫化动力学分析方法,引导学生分析一级反应假设优缺点。热硫化曲线符合一级反

应特征;假设 $n=1$,计算 k 和 E_a 。(1)将焦烧时间 t_{10} 视为硫化诱导时间 t_i ,由 $t_i = t_0 e^{E_i/RT}$ 计算诱导活化能 E_i (表1)。(2)用 $(M_H - M_L)/M_L$ 表示交联度, $(t_{90} - t_{10})$ 为热硫化时间, $[(M_H - M_L)/M_L]/(t_{90} - t_{10})$ 为交联速率,由 $\ln[(M_H - M_L)/(t_{90} - t_{10})] = k(t_{90} - t_{10}) + C$,计算交联速率常数 k_C ,通过不同温度 k_C 计算交联活化能 E_C (表1): $k_C = k_0 e^{-E_C/RT}$ 。从表1可知 $E_i < E_C$ 。

上述计算中一级反应假设并未进行检验。研究橡胶材料时,有必要掌握硫化反应级数计算方法,能够更好地理解橡胶硫化反应机理。因此下面按照K-S模型计算 n, k (n 级模型算法和以下 $d\alpha/dt$ 方法相同)。

引入K-S模型反应动力学分析,计算 n, k ,拟合 $M_t \sim t$ 曲线。分析原始数据,从最低扭矩 M_L 开始计时, $M_L - M_H$ 计算为0~1,根据方程(16)、(17)绘制曲线。

$$\alpha = (M_t - M_0)/(M_1 - M_0) = kt^n/(1 + kt^n) \quad (16)$$

$$\ln(1/\alpha - 1) = -n \ln t - \ln k \quad (17)$$

取后者线性度最高区域,计算 k, n (表2),并得到方程:

$$M_t = M_L + (M_H - M_L)kt^n/(1 + kt^n) \quad (18)$$

回归绘制 $M_t \sim t$ 拟合曲线(图2)。

总结 $M_t \sim t$ 曲线分析和拟合的优缺点。由图2可知,K-S模型拟合度较高。但是用 $M_t \sim t$ 曲线拟合的 $n > 4$ ($\gg 1$ 或2),说明该方法不能用于分析硫化机理。

引入 $(d\alpha/dt) \sim (1 - \alpha)$ 动力学曲线的分析和拟合,总结其优缺点。由 $\alpha \sim t$ 曲线计算、绘制 $(1 - \alpha) \sim t$ 、 $\ln(1 - \alpha) \sim t$ 曲线如图3(a)所示,采用以下3种方法计算 k, n 。

(1) n 级反应拟合

由方程(19)绘制 $\ln(d\alpha/dt) \sim (1 - \alpha)$ 曲线,如图3(b)所示。

表1 PUR/S的硫化反应参数

Table 1 Cure reaction parameters of PUR/S

T (°C)	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	T_{10} (min)	T_{90} (min)	k_C^a (min ⁻¹)
155	0.54	24.55	4.70	12.50	0.236
165	0.42	23.71	3.91	10.69	0.310
170	0.29	21.25	3.60	10.07	0.317
175	0.26	20.75	2.96	8.81	0.339

^a硫化速率常数

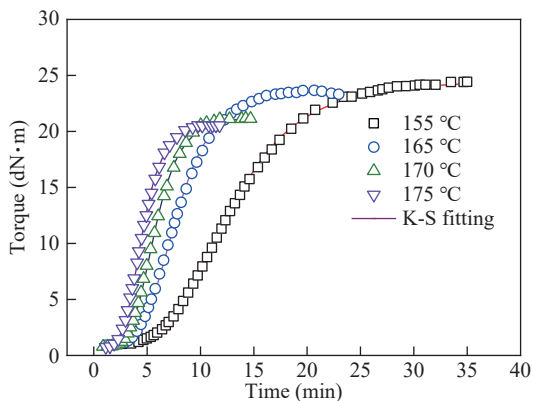
诱导活化能 E_i (kJ·mol⁻¹) = 76.6 ($t_i = e^{-19.521} e^{E_i/RT}$, $R^2 = 0.9985$)

硫化活化能 E_C (kJ·mol⁻¹) = 172.7 ($k_C = e^{46.057} e^{-E_C/RT}$, $R^2 = 0.9917$)

表2 根据K-S模型计算 $M_t \sim t$ 曲线硫化反应参数^aTable 2 $M_t \sim t$ curves reaction parameters from K-S model

$T(^{\circ}\text{C})$	$k(\text{min}^{-1})$	n	R^2
155	$e^{-10.359}$	4.0642	0.9994
165	$e^{-9.1378}$	4.4655	0.999
170	$e^{-8.4309}$	4.8373	0.9992
175	$e^{-7.2085}$	4.7611	0.9989

$$^a M_t = M_L + (M_H - M_L)kt^n / (1 + kt^n)$$

图2 根据K-S模型拟合 $M_t \sim t$ 硫化曲线Figure 2 Fitted $M_t \sim t$ curves using K-S model

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k + n \ln(1 - \alpha) \quad (19)$$

$$(d\alpha/dt) = k(1 - \alpha)^n \quad (20)$$

计算 k, n ; 代入方程(20), 计算、绘制拟合曲线(图4)。

发现 n 级模型只能拟合高交联度区域($0.6 < \alpha < 1.0$)曲线。

(2) 一级反应K-S模型拟合

观察 $\ln(1 - \alpha) \sim t$ 曲线(图3a), 发现在反应速率较快时, 线性规律较好, 假设此时硫化总级数为1, 则:

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k + (1 - n) \ln \alpha + n \ln(1 - \alpha) \quad (21)$$

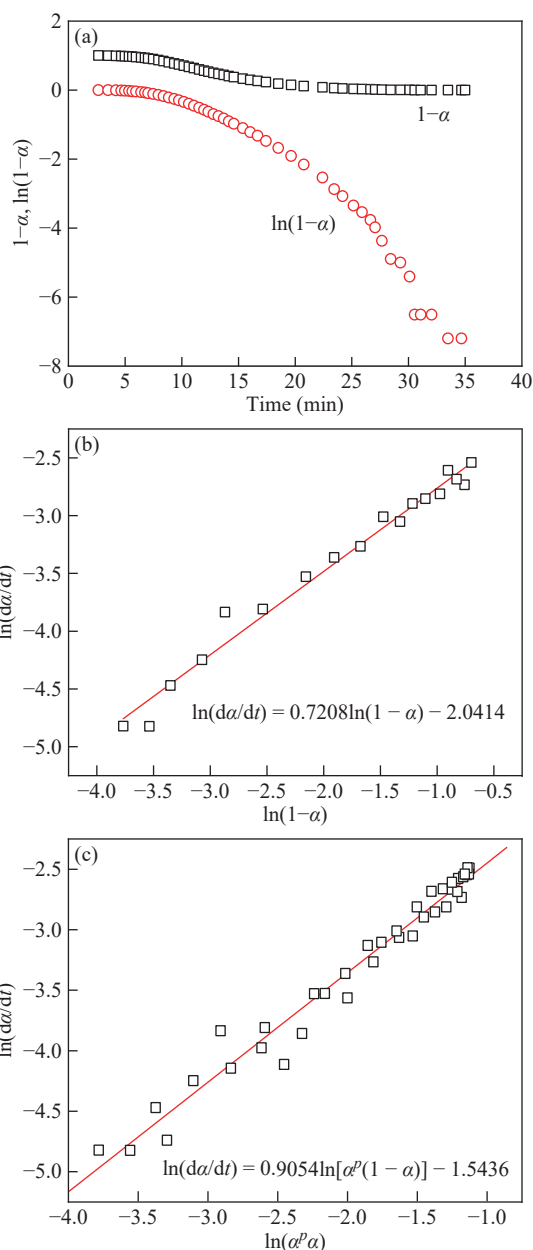
当 $\alpha \rightarrow 1$ 时 $\ln \alpha \rightarrow 0$, 可由图3(b)的 $\ln(d\alpha/dt) - \ln(1 - \alpha)$ 曲线, 取其 $\alpha > 0.5$ 区域线性度最高部分, 计算 n, k (表3), 代入下式:

$$d\alpha/dt = k\alpha^{1-n}(1 - \alpha)^n \quad (22)$$

绘制拟合曲线。此法计算简单, 能拟合高交联度($0.8 < \alpha < 1.0$)曲线, 其他区域拟合度不高(图4)。

(3) 二元K-S模型拟合 $d\alpha/dt = k\alpha^m(1 - \alpha)^n$

由 $\alpha \rightarrow 0$ 曲线, 确定不同温度的 k , 根据 $k = k_0 e^{E_a/RT}$ 计算 E_a 。恒速升温方法的 $\ln[(d\alpha/dt) e^{E_a/RT}] = \ln A + n \ln[\alpha^{m/(1-\alpha_M)}(1 - \alpha)]$, 在等温硫化曲线中简化为 $\ln(d\alpha/dt) = \ln B + n \ln[\alpha^p(1 - \alpha)]$ (等温时 $e^{E_a/RT}$ 不变)。根据最高拟合度 R^2 确定最大交联速率的交联度 α_M ; 计算 $p = \alpha_M/(1 - \alpha_M)$; 由图3(c)的 $\ln(d\alpha/dt) \sim \ln[\alpha^p(1 - \alpha)]$

图3 (a) PUR/S的 $(1 - \alpha) \sim t, \ln(1 - \alpha) \sim t$ 曲线; (b) n 级模型回归分析; (c) K-S模型回归分析Figure 3 (a) $(1 - \alpha) \sim t$ and $\ln(1 - \alpha) \sim t$ curves of PUR/S; (b) Regression analysis of the n -order model; (c) Regression analysis of the K-S model

曲线, 确定斜率 n 和截距 k , 由 $p = m/n = \alpha_M/(1 - \alpha_M)$ 计算 m (表3)。此法较繁琐, 拟合度高(图4)。根据表3, 可认为PUR/S的级数 n 接近1, m 在0.6~0.8左右, 活化能 $102.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2.5 后测(Post-assessment)

根据课堂反馈, 利用教学软件安排课间练习, 关注橡胶交联基础知识点的串联、 n 级模型和K-S模型的优缺点。根据课后作业回答情况, 评估教

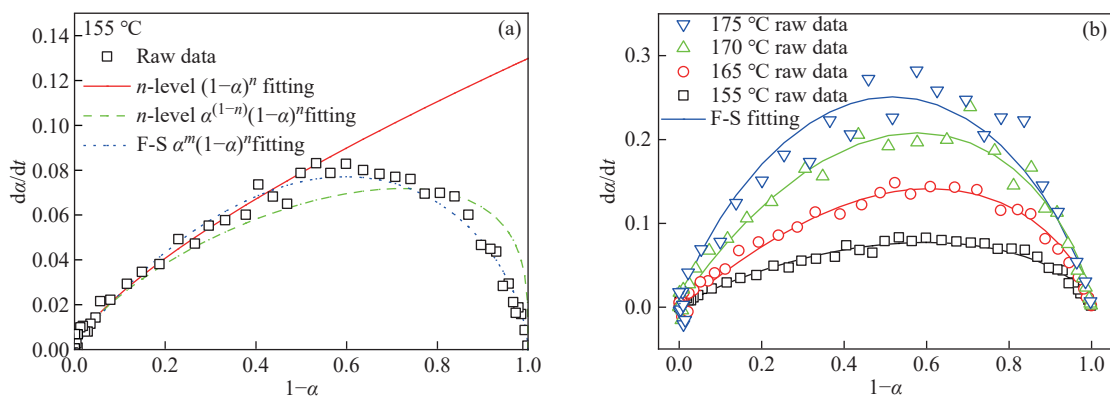


图4 $(da/dt) \sim (1-\alpha)$ 拟合曲线:(a) 155 °C 硫化曲线计算数据及其拟合曲线;(b)不同温度硫化曲线测试数据计算值(点)及其拟合曲线(线)

Figure 4 Fitted $(da/dt) \sim (1-\alpha)$ curves: (a) Calculated data of the vulcanization curve at 155 °C and its fitted curve; (b) Calculated values (points) and fitted curves (lines) of vulcanization curve data at different temperatures

表3 用2种模型得到的 $(da/dt) \sim (1-\alpha)$ 曲线反应参数

Table 3 Reaction parameters obtained from the $(da/dt) \sim (1-\alpha)$ curves using two models

温度(°C)	n级模型 $(da/dt) = k(1-\alpha)^n$			温度(°C)	K-S模型 ^a $(da/dt) = k\alpha^m(1-\alpha)^n$			
	k	n	R^2		k	n	R^2	m
155	$e^{-2.0414}$	0.7208	0.9802	155	$e^{-1.5436}$	0.9054	0.9718	0.6074
165	$e^{-1.4570}$	0.7126	0.9907	165	$e^{-0.8225}$	1.0315	0.9674	0.6624
170	$e^{-1.0702}$	0.6547	0.9872	170	$e^{-0.4673}$	0.9350	0.9749	0.6843
175	$e^{-0.9388}$	0.6219	0.9821	175	$e^{-0.2976}$	0.8101	0.9758	0.7566

^a E_a (kJ·mol⁻¹) = 102.3 ($k = e^{27.231} e^{(-102.3/RT)}$, $R^2 = 0.9870$)

学效果,重点分析橡胶硫化动力学基础原理、硫化曲线分析和拟合能力的掌握水平。

2.6 教学总结(Summary)

根据教学设计和实施过程,分析教学反馈情况,反思不足之处(总结不同模型之间的关系,引导开动力学计算小程序),调整教学流程细节,提高学生参与度;总结课堂教学亮点,融入科学、人文和工程案例(如动态硫化TPV、可逆交联弹性体),优化多媒体课件和教学资料,引导学生体验真实情境,培养科研实践能力。

3 结论

高分子化学、高分子物理和橡胶工艺学等课程详细阐述了橡胶硫化/交联反应机理、物理模型和工程应用,为橡胶方向高分子教学提供了丰富的理论素材。对橡胶工业常用的等温硫化曲线进行变换,使用本文的K-S模型简化方法能够更好地拟合橡胶硫化曲线;用K-S模型拟合反应速率-反应程度曲线,能更准确地计算交联反应级数和活化能,便于控制硫化过程,提高硫化质量,解决橡胶焦烧、欠硫和返原等工程问题。该方法属于

经验模型曲线拟合方法,可用于描述大多数橡胶恒温硫化反应的S型曲线。

将上述内容通过教学设计融入课堂实践,有助于促进学生加深对橡胶硫化和交联的认识。本研究内容已经用于青岛科技大学2023~2025届本科生和研究生教学,培养多名学生完成毕业论文并获得就业单位的好评。

参考文献

- 1 潘祖仁. 高分子化学, 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2011. 234.
- 2 吴其晔, 张萍, 杨文君, 林润雄. 高分子物理学. 北京: 高等教育出版社, 2015. 186.
- 3 杨清芝. 现代橡胶工艺学. 北京: 中国石化出版社, 1997. 658.
- 4 曾宗强, 李普旺, 吕明哲, 陈锦炜. 热分析技术在天然橡胶研究中的应用. 热带农业工程, 2005, 29(1), 12-15.
- 5 郭飞, 张兆想, 宋炜, 贾晓红. 橡胶硫化过程数值模拟研究进展. 化工学报, 2020, 71(8), 3393-3402.
- 6 戈明亮, 阚长华, 易玉华, 张海. 橡胶硫化反应动力学研究概况. 橡胶工业, 2004, 51(10), 631-635.

- 7 Coran, A. Y. Vulcanization. Part V. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur-MBT-zinc ion. *Rubber Chem. Technol.*, **1964**, 37(3), 679–688.
- 8 Kissinger, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.*, **1957**, 29(11): 1702–1706.
- 9 Kamal, M. R.; Sourour, S. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure. *Polym. Eng. Sci.*, **1973**, 13(1), 59–64.
- 10 Rafei, M.; Ghoreishy, M. H. R.; Naderi, G. Development of an advanced computer simulation technique for the modeling of rubber curing process. *Comput. Mater. Sci.*, **2009**, 47(2), 539–547.
- 11 Leroy, E.; Souid, A.; Sarda, A.; Deterre, R. A knowledge based approach for elastomer cure kinetic parameters estimation. *Polym. Test.*, **2013**, 32(1), 9–14.
- 12 Yeoh, O. H. Mathematical modeling of vulcanization characteristics. *Rubber Chem. Technol.*, **2012**, 85(3), 482–492.
- 13 贾玉玺, 孙胜, 季忠, 赵国群. 硅橡胶硫化反应场的数值模拟. *化学学报*, **2002**, 60(8), 1368–1373.
- 14 秦岩, 刘海华, 梅启林, 黄志雄. 低压SMC体系的固化动力学及凝胶化理论. *高分子材料科学与工程*, **2008**, 24(4), 105–108.
- 15 张天萍, 甄卫军, 赵玲. 配方对有机硅橡胶非等温硫化动力学的影响. *高校化学工程学报*, **2020**, 34(1), 222–229.
- 16 刘慧娟, 展喜兵, 祝文亲, 林欣, 程珏, 张军营. 液体乙烯基硅树脂的制备及固化反应动力学. *化工学报*, **2014**, 65(4), 1509–1516.
- 17 张晓林, 梁栋, 赵树高. 不同硫化体系天然橡胶阻尼减震材料的硫化动力学及性能研究. *橡胶工业*, **2018**, 65(8), 845–849.
- 18 Málek, J. A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data. *Thermochim. Acta*, **1989**, 138(2), 337–346.
- 19 Barghamadi, M.; Ghoreishy, M. H. R.; Karrabi, M.; Mohammadian-Gezaz, S. Investigation on the kinetics of cure reaction of acrylonitrile-butadiene rubber (NBR)/polyvinyl chloride (PVC)/graphene nanocomposite using various models. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(18), 48632.
- 20 艾娇艳, 刘保华, 宋丽娜, 赵晨. 《高分子物理》课程中交联相关知识的模块化教学. *高分子通报*, **2024**, 37(5), 707–712.