

Avrami 结晶动力学方程的加权最小二乘法拟合*

张志英 张倩蓉

(天津纺织工学院纺化系 天津 300160)

摘 要 研究了拟合 Avrami 方程的加权最小二乘法, 导出了两种情况下权的表达式。对 PET 试样的数据处理结果表明, 采用这两种加权最小二乘法拟合 Avrami 方程的效果均优于普通最小二乘法。

关键词 Avrami 方程, 结晶动力学, 加权最小二乘法

高聚物在等温条件下的初期结晶动力学过程常用 Avrami 方程描述^[1]。

$$1 - \alpha = \exp(-Zt^n) \quad (1)$$

式中, t 为时间; Z 是复合结晶速率常数; α 为与时间相对应的相对结晶度; n 为 Avrami 指数。目前拟合 Avrami 方程的常用方法是把(1)式化为如下的线性方程

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln Z + n \ln t \quad (2)$$

令 $y = \ln[-\ln(1-\alpha)]$, $x = \ln t$, 则与上式对应的线性模型为

$$y = b_0 + bx \quad (3)$$

式中, $b_0 = \ln Z$; $b = n$ 。根据不同 t 下测定的 α , 就可计算出 x 值和 y 值。用最小二乘法对方程(3)进行线性回归从直线的斜率和截距算出所要求的参数 Z 和 n 。

以上求算结晶动力学参数的方法, 对于方程(1)来说并不是最佳的拟合结果。因为经过两次取对数, 对不同时间的 α 值的扩展或压缩的比率是不同的, 故方程(2)的最佳结果并非是方程(1)的最佳结果。为了根据已知数据获取方程(1)的最佳拟合结果, 本文研究了拟合 Avrami 方程的加权最小二乘法, 并提出了线性回归时的权的表达式。

1 理论部分

1.1 一般考虑

根据最小二乘法原理, 在最小二乘意义下所获得的最佳结果应使残余误差平方和为最小。假设 α 的测量为等精度测量, 其测量的标准差为常数 σ 。根据函数随机误差传递公式可求出函数 y 的方差^[2]

$$\sigma_y^2 = \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha} \right)^2 \sigma^2 = \sigma^2 \left[\frac{-1}{(1-\alpha)\ln(1-\alpha)} \right]^2 \quad (4)$$

所以, 不同 α 下函数 y 的权函数可表示为

$$W_1 = \left(\frac{1}{\sigma_y^2} \right) = [(1-\alpha)\ln(1-\alpha)]^2 / \sigma^2 \quad (5)$$

* 1993-07-01 收稿; 1994-03-04 修稿; 天津市 21 世纪青年基金资助项目

常数 σ^2 在最小二乘法的正规方程中可以消去, 所以可以直接使用权函数

$$W_1 = [(1-\alpha)\ln(1-\alpha)]^2 \quad (6)$$

1.2 量热法测量结晶动力学参数时的权函数

权函数 W_1 的导出仅考虑了由非线性方程(1)转变为线性方程(3)进行回归时其方差的变化情况. 实际上, 对于以积分量 α 为测量对象的方法如热膨胀计法、光学解偏振光法应该直接使用方程(6)所表达的权函数. 差示扫描量热法(DSC)在测试高聚物的结晶动力学参数方面已被广泛采用. 然而, DSC可直接测量结晶过程的热流率 dH/dt 随时间 t 的变化, 而不是 α . 结晶的瞬时速率 $d\alpha/dt$ 与 dH/dt 成正比, 所以可以把 $d\alpha/dt$ 看作直接测量的量. 其测量的方差可假设为常数 σ^2 . 故相对结晶度 α 的方差为

$$\sigma_\alpha^2 = \sigma^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial (d\alpha/dt)} \right)^2 = \sigma^2 \left(\frac{d\alpha}{dt} \left/ \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right. \right)^2 \quad (7)$$

所以

$$\sigma_\alpha^2 = \sigma^2 \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 = \sigma^2 \left(\frac{d\alpha}{dt} \left/ \frac{d^2\alpha}{dt^2} \right. \right)^2 \left[\frac{-1}{(1-\alpha)\ln(1-\alpha)} \right]^2 \quad (8)$$

σ^2 为常数, 在权的表达式中可以略去, 所以权的表达式为

$$W_2 = \left\{ [(1-\alpha)\ln(1-\alpha)] \frac{d^2\alpha}{dt^2} \left/ \frac{d\alpha}{dt} \right. \right\}^2 \quad (9)$$

2 数据处理与实验

2.1 拟合 Avrami 方程的最小二乘法

根据最小二乘原理, 对于实验得到的 y 和 x 的 N 组观测值, 回归系数的矩阵解为

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y}$$

对于加权最小二乘法, 系数矩阵的估计量为

$$\mathbf{B} = (\mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{W} \mathbf{Y}$$

式中,

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \quad \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 \\ 1 & x_2 \\ 1 & x_3 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & x_N \end{bmatrix} \quad \mathbf{W} = \begin{bmatrix} w_1 & & & \\ & w_2 & & 0 \\ & & w_3 & \\ 0 & & & \ddots \\ & & & & w_N \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b \end{bmatrix}$$

式中的 $\mathbf{W}$ 为对角矩阵, 对角线上的矩阵元素 $w_i (i=1, 2, \dots, N)$ 可根据权函数(6)或(9)计算得到.

2.2 拟合效果的判据

本文从相关系数和拟合误差来判断拟合效果.

相关系数由下式求出

$$r = \left(1 - \frac{Q'}{\sum_{i=1}^N (y'_i - \bar{y}')^2} \right) \quad (10)$$

式中, $Q' = \sum_{i=1}^N [y_i - \exp(-Zt^n)]^2$; $y_i = 1 - \alpha$, 为实验值; $\bar{y}' = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y'_i$. Avrami 指数 n 和复

合结晶速率常数 Z 均为拟合值. r 越接近 1, 线性回归效果越好.

拟合误差由下式求出

$$e = \left(Q' / \sum_{i=1}^N y_i'^2 \right)^{1/2} \quad (11)$$

拟合误差越小, 拟合效果越好.

2.3 结晶测试

热分析在 Perkin-Elmer DSC-2C 差示扫描量热仪上进行, N_2 保护, 取样量 $10 \pm 0.05\text{mg}$. 结晶试验是把试样在 550K 熔融, 然后以 320K/min 的速率降至指定温度进行等温结晶. 实验中共有 8 组试样, 1~4 号样为含有不同催化剂的 PET 树脂^[3], 其等温结晶温度均为 495K; 5~8 号试样为 1 号试样在不同温度下的结晶结果, 等温结晶温度分别为 480.0、482.5、485.0 和 487.5K.

3 结果与讨论

由 DSC 等温结晶曲线采集的数据, 以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln t$ 进行回归拟合, 从回归直线的斜率和截距可求出 $\ln Z$ 和 Avrami 指数 n , 所得结果如表 1 所示.

从表 1 中各组试样的拟合结果可以看出, 三种不同方法所得结果的回归效果不同, 两种加权最小二乘法所得结果优于普通最小二乘法. 当权函数采用 W_1 时拟合误差最小, 相关系数最接近于 1, 说明拟合效果最好.

从拟合所得 $\ln Z$ 和 n 的数值来看, 用 W_1 加权方法得到的复合结晶速率常数最小, Avrami 指数 n 最大, 拟合回归效果最好. 用 W_2 加权拟合效果虽不如 W_1 加权好, 但在

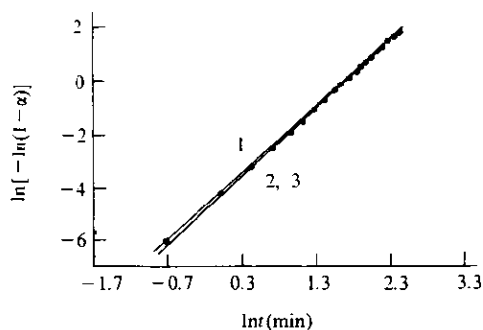


Fig.1 The plot of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ versus $\ln t$

1. The general least squares method;
- 2,3. The weighted least squares methods

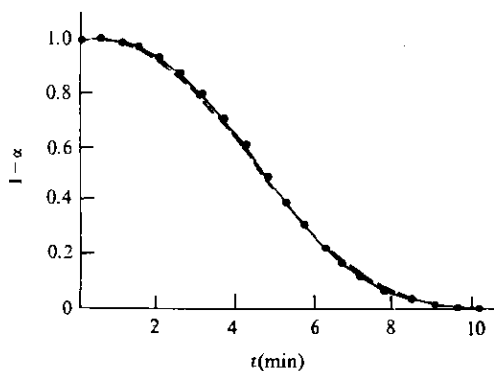


Fig.2 The plots of $1-\alpha$ versus t
The dashed line denotes the general least squares method; the solid line the weighted least squares methods

Tab. 1. Comparison of the fitted results obtained from the weighted and the general least squares methods

Sample No.	Methods	The fitted results			
		$\ln Z(\min^{-n})$	n	r	e
1	WLSM(W_1)	-7.578	2.603	0.9998	1.178×10^{-2}
	WLSM(W_2)	-7.511	2.584	0.9998	1.283×10^{-2}
	LSM	-7.102	2.441	0.9993	2.137×10^{-2}
2	WLSM(W_1)	-4.910	2.507	0.9999	6.999×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-4.849	2.485	0.9998	1.023×10^{-2}
	LSM	-4.770	2.446	0.9997	1.318×10^{-2}
3	WLSM(W_1)	-3.945	2.436	0.9999	6.407×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-3.852	2.391	0.9998	1.183×10^{-2}
	LSM	-3.637	2.259	0.9992	2.459×10^{-2}
4	WLSM(W_1)	-0.2249	3.152	1.000	1.201×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-0.2180	3.176	1.000	1.492×10^{-3}
	LSM	-0.3953	2.845	0.9921	2.350×10^{-2}
5	WLSM(W_1)	-2.920	2.663	1.000	4.618×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-2.911	2.651	1.000	4.997×10^{-3}
	LSM	-2.822	2.559	0.9997	1.264×10^{-2}
6	WLSM(W_1)	-3.130	2.635	1.000	4.941×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-3.084	2.600	0.9999	6.784×10^{-3}
	LSM	-2.893	2.437	0.9994	2.260×10^{-2}
7	WLSM(W_1)	-4.218	2.703	1.000	5.482×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-4.144	2.664	0.9999	8.777×10^{-3}
	LSM	-3.815	2.454	0.9989	2.737×10^{-2}
8	WLSM(W_1)	-4.410	2.617	1.000	3.755×10^{-3}
	WLSM(W_2)	-4.360	2.592	1.000	5.340×10^{-3}
	LSM	-4.215	2.509	0.9998	1.305×10^{-2}

Note: WLSM(W_1): The weighted least squares method with the weight W_1 ;WLSM(W_2): The weighted least squares method with the weight W_2 ;

LSM: The general least squares method

数值上与 W_1 加权的结果很接近。用 W_1 对 (2) 式加权与不加权方法所得结果在数值相差最大。lnZ 相差 0.1 ~ 0.4 左右, n 值相差 0.1 ~ 0.3 左右。为了能更直观地反映加权与不加权方法所得结果的差异, 我们以 8 号试样为例, $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln t$ 的回归结果示于图 1。可以看出, 两种不同的加权方法所得结果很接近, 在图上重合成一条线, 而加权与不加权方法所得结果有明显差异。从图 1 还可看出, 在结晶初期普通最小二乘法所得结果与实验点更接近。这是因为普通最小二乘法确实为线性方程 (2) 的最佳结果, 但方程 (2) 的最佳结果并非是方程 (1) 的最佳结果, 关于这一点从表 1 的数据已经看出。图 2 是以 $1-\alpha$ 对 t 的作图结果, 图中的实线是两种加权最小二乘法的拟合值, 虚线为普通最

小二乘法的拟合值。图 2 表明加权最小二乘法的拟合值在整个结晶区间与实验值吻合很好, 而普通最小二乘法的拟合值在曲线斜率变化较大的区域与实验值有偏离。

表 1 中的数据显示, 虽然对于 DSC 法而言, 用权数 W_2 对方程(2)加权方法的理论基础最好, 但从判断回归效果的相关系数和拟合误差来看不如权 W_1 。其原因是权数 W_1 和 W_2 随时间 t 的变化趋势不同, 如图 3 所示。 W_1 在结晶初期和终了时的数值很小, 在结晶中期结晶速率较快时数值较大, 在结晶开始到结晶结束有一极大值。

这种变化对应于方程(1)取两次对数后对 α 较小和较大数值扩展和对中间 α 值压缩的

修正, 因此其拟合效果较好。 W_2 在结晶初期和终了的数值也很小, 但与 W_1 不同的是随着结晶的进展呈现双峰。这是因为 W_2 不仅仅考虑了对 $(1-\alpha)$ 取两次对数后的修正, 而且还考虑了热流率和热流率随时间的变化, 如方程(9)所示。除了在结晶开始和结晶结束 W_2 较小外, 在结晶的中间阶段, 结晶速率较快时, 虽然热流率很大, 但热流率的变化率接近 0, 此时 W_2 的数值也很小。这是造成 W_2 加权方法的拟合结果不如 W_1 加权结果的原因。但权函数 W_2 出现双峰的位置正是普通最小二乘法与实验点偏离最大的位置, 因此用 W_2 对方程(2)加权也能得到较好的结果。

在 W_1 的表达式中, 相对结晶度 α 与方程(2)中的 α 相对应, 可从 DSC 曲线由部分积分程序求得, 不像权函数 W_2 那样需求出 α 对时间的一阶导数和二阶导数而增加较大的数据处理工作量, 因此值得推荐。

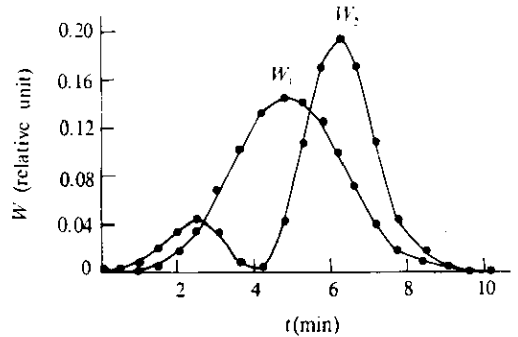


Fig.3 The time dependence of the weight functions

参 考 文 献

- [1] Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol 2. New York: Academic Press. 1976. 132
- [2] 费业泰. 误差理论与数据处理. 北京: 机械工业出版社, 1987. 60
- [3] 张志英, 吴世臻, 曹振林. 天津纺织工学院学报, 1990. 9(3): 78

USE OF THE WEIGHTED LEAST SQUARES METHOD TO FIT THE AVRAMI EQUATION

ZHANG Zhiying, ZHANG Qianrong

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160)

Abstract The Avrami crystallization kinetic equation fitted by weighted least squares method was investigated and the two weight expressions were derived. If the nonlinear Avrami equation was changed into the linear equation and only the transform of the variance of error was considered, then the weight could be expressed as

$$W_1 = [(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)]^2$$

If the transform of the variance of error term and the feature of DSC measurement were considered simultaneously, then

$$W_2 = [(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)]^2 \left(\frac{d^2 \alpha}{dt^2} \middle/ \frac{d\alpha}{dt} \right)^2$$

The results calculated from poly(ethylene terephthalate) indicate that the weighted least squares methods are better than the general least squares method.

Key words Avrami equation, crystallization kinetics, the weighted least squares method