

中空玻璃微珠粒度分布与填充聚丙烯 MFR 的灰色关联分析

梁基照 吴成宝

(华南理工大学工业装备与控制工程学院,广州 510640)

摘要 采用熔体流动速率(MFR)测定仪测定了230℃时不同载荷条件下中空玻璃微珠(HGB)填充聚丙烯(PP)复合材料的MFR,运用灰色关联分析法计算了HGB的粒度分布与PP/HGB体系MFR的灰色关联度,以考察HGB粒度分布对PP/HGB体系MFR的影响。结果表明,粒径为0.00~24.72 μm的HGB使体系的MFR降低;粒径为27.72~256.00 μm的HGB使体系的MFR提高,尤其是粒径为39.50~256.00 μm的HGB使MFR提高较为明显。

关键词 中空玻璃微珠 粒度分布 聚丙烯 复合材料 熔体流动速率 灰色关联度

聚丙烯(PP)是一种通用热塑性塑料,它具有密度小、力学性能优异、易于成型加工及耐腐蚀等一系列优点,因而自20世纪60年代实现了工业化生产以来发展迅速。但由于PP表现出成型收缩率大、脆性大和低温冲击性能差等缺点,其应用范围受到了限制。为此,科技工作者采用不同的改进措施以满足PP制品性能的要求。利用无机粒子填充是经济、有效的改性方法之一。中空玻璃微珠(HGB)因具有质轻、耐磨、抗压、耐高温、耐酸碱、抗辐射、阻燃、绝缘、防震、无毒、填充率高和流动性好等优点而被应用于聚合物的填充和改性。笔者考察了不同实验条件下PP/HGB体系的流变性能^[1~3],运用灰色关联分析法研究了HGB的粒度分布与PP/HGB复合材料的熔体流动速率(MFR)的关系。

1 灰色关联度分析原理

灰色关联分析是基于行为因子序列微观或宏观的几何接近,以分析和确定因子间的影响程度或因子对主行为的贡献程度而进行的一种分析方法^[4]。以考察 k 个时间序列的因子集为例:

$$\{X_1^{(0)}(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_1$$

$$\{X_2^{(0)}(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_2$$

...

$$\{X_k^{(0)}(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_k$$

其中: $N_1, N_2, \dots, N_k$ 均属于自然数集,并且不一定相等; k 个序列代表 k 种因素。在给定时间序列 $\{X_0^{(0)}(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_0$,此为母序列(主因素)。 $\{X_m^{(0)}(r)\}, m = 1, 2, 3, \dots, k, r = 1, 2, 3, \dots, N_m$,为子序列(子因素)。灰色关联空间中的灰色关联因子集应具有数值可接近性、数量可比性、非负因子性等性质。而利用原始测试数据作为灰色关联因子集有时无法满足上述条件,因而不能得出合理的结论,因此,须将原始数值进行均值化处理。令序列

$\{X_m^{(0)}(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_m$ 的平均值为 $\bar{X}_m$,即 $\bar{X}_m = (1/N_m) \sum_{r=1}^{N_m} \{X_m^{(0)}(r)\}$ 。记数据 $\{X_m^{(0)}(r)\}$ 的标么值为 $Y_m(r)$,即 $Y_m(r) = X_m^{(0)}(r) / \bar{X}_m$ 。为此得标么值的时间数据序列:

$$\{Y_0(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_0$$

$$\{Y_1(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_1$$

$$\{Y_2(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_2$$

...

$$\{Y_k(r)\}, r = 1, 2, 3, \dots, N_k$$

从 $\{X_m^{(0)}(r)\}$ 到 $Y_m(r)$ 可以看作是一种映射 T 。记序列 $Y_m(r)$ 与 $Y_0(r)$ 在 $t=r$ 点的绝对差为 $\Delta_m(r)$,则有: $\Delta_m(r) = |Y_0(r) - Y_m(r)|, m = 1, 2, 3, \dots, k$ 。

记差值中最小值为 $\Delta_{m, \min}$,最大值为 $\Delta_{m, \max}$, m 子线(每条子线代表一个时间序列)中的最大与最小值分别为 $\Delta_{\max}$ 与 $\Delta_{\min}$,则在 r 时刻的关联系数为:

$$\xi_m(r) = |\Delta_{\min} + k\Delta_{\max}| / |\Delta_m(r) + k\Delta_{\max}|$$

式中: k 取 $0.5^{(5)}$ 。故 Y_m 与 Y_0 的关联度为:

$$\xi_m = |\sum_{r=1}^n \xi_m(r)| / N_0$$

由于计算 $\Delta_m(r)$ 时使用 $\Delta_m(r) = |Y_0(r) - Y_m(r)|$,故不能区别因数间的关联极性是正关联还是负关联,因而采用下列方法判断关联极性:

$$Q_m = \sum_{r=1}^N rY_m(r) - \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N Y_m(r) \sum_{r=1}^N r \quad (1)$$

$$Q_0 = \sum_{r=1}^N rY_0(r) - \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N Y_0(r) \sum_{r=1}^N r \quad (2)$$

$$Q_r = \sum_{r=1}^N r^2 - \frac{1}{N} \sum_{r=1}^N r^2 \quad (3)$$

若 $\text{sgn}(Q_m/Q_r) = \text{sgn}(Q_0/Q_r)$,则 Y_m 与 Y_0 正相关;若 $\text{sgn}(Q_m/Q_r) = -\text{sgn}(Q_0/Q_r)$, Y_m 与 Y_0 负相关。

2 实验部分

2.1 主要原材料

PP: CJS-700, 部分性能见表 1, 广州石化有限公司;

表 1 PP 的部分性能						
密度 / kg · m ⁻³	MFR / g · (10 min) ⁻¹	拉伸屈服 强度 /MPa	挠曲弹性 模量 /GPa	白度 / %	维卡软化 温度 /℃	等规指 数 /%
910	8.0 ~15.0	31.0	1.2	60	150	96.0

HGB: TK10、TK35、TK70, 平均粒径分别为 10、35、70 μm, 其基本物性如表 2 所示, 德国 MOLUS 公司。

表 2 HGB 的基本物性						
外观	微粒形态	组成	有效密度 / kg · m ⁻³	耐压 / MPa	壁厚 / μm	内含 气体
白色微细 粉体	刚性空 心球体	硼硅酸 盐质	680	>13.3	1 ~4	氮气

2.2 主要设备及仪器

激光粒度测试仪: LS-C(1) 型, 珠海欧美克科技有限公司;

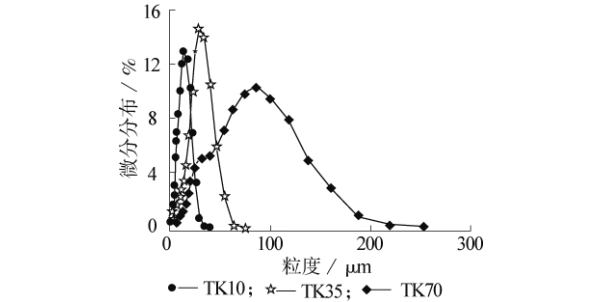
高速混合机: 张家港市亚通机械有限公司;

双螺杆挤出机: SLJK 型(35, L/D=28), 成都科强高分子工程公司;

MFR 测定仪: XNR-400A 型, 承德市考思科学检测有限公司。

2.3 试样制备

HGB 经过有机改性表面处理 3 种 HGB 的粒度分布如图 1 所示。



将 PP 粒料与 3 种不同粒径的 HGB 在高速混合机中进行混合, 然后投入双螺杆挤出机熔融共混、造粒, 制得 PP/TK10、PP/TK35、PP/TK70 复合材料, 其中 HGB 的体积分数均为 10%。

2.4 性能测试

采用 MFR 测定仪测定在 230℃ 时不同载荷条件下 3 种填充体系的 MFR, 结果如表 3 所示。

表 3 3 种 PP/HGB 复合材料的 MFR g/10 min			
剪切应力 /kPa	PP/TK10	PP/TK35	PP/TK70
62.16	9.91	13.95	12.27
96.71	16.32	17.23	20.11
143.91	39.87	38.43	41.31
206.08	51.67	80.64	54.27

3 结果与讨论

3.1 PP/HGB 复合材料的 MFR 与剪切应力的相关关系

PP/HGB 复合材料在 230℃ 时 MFR 与剪切应力关系的拟合曲线如图 2 所示, 拟合方程如表 4 所示。由图 2 及表 4 可见, 在实验考察的低剪切应力范围内, 复合材料的 MFR 与剪切应力呈正相关关系。

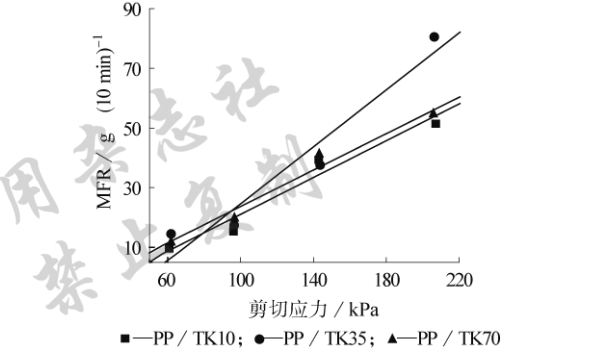


图 2 3 种 PP/HGB 复合材料的 MFR 与剪切应力拟合曲线

表 4 3 种 PP/HGB 复合材料的 MFR 与剪切应力的拟合方程

材料体系	拟合方程	相关系数
PP/TK10	$Y = -9.8098 + 0.3085X$	$R = 0.9798$
PP/TK35	$Y = -23.1822 + 0.4775X$	$R = 0.9697$
PP/TK70	$Y = -6.8250 + 0.3051X$	$R = 0.9875$

3.2 HGB 粒度分布与 MFR 的灰色关联分析与讨论

3.2.1 时间序列的确定

由于灰色关联分析是研究若干子序列对母序列的影响程度, 因此, 以复合材料的 MFR 为母序列, 即表 3 中的每一行对应一个母序列; 以不同规格的 HGB 中同一级配范围的 HGB 对应的体积分数为子序列, 这样就得到时间序列的原始数据, 结果见表 5。

3.2.2 时间序列标么值的计算

将表 5 中的每一单元格的数据除以所在列的平均值, 就得到时间序列的标么值, 见表 6。

3.2.3 关联度计算

按计算灰色关联系数方法, 分别计算出 HGB 粒度分布与复合材料在不同剪切应力条件下 MFR 的关联系数, 见表 7。

表 5 HGB 粒度分布与 PP/HGB 复合材料 MFR 的灰色关联分析的母序列和子序列

材料 体系	MFR/g · (10 min) ⁻¹				体积分数 /%							
	62.16 kPa	96.71 kPa	143.91 kPa	206.08 kPa	0.00 ~ 3.80 μm	3.80 ~ 8.29 μm	8.29 ~ 13.24 μm	13.24 ~ 18.90 μm	18.90 ~ 24.72 μm	24.72 ~ 39.50 μm	39.50 ~ 100.60 μm	100.60 ~ 256.00 μm
PP/TK10	9.91	16.32	39.87	51.67	1.47	29.78	35.00	22.75	10.20	0.80	0.00	0.00
PP/TK35	13.95	17.23	38.43	80.64	0.36	8.96	8.99	11.44	22.82	39.27	8.14	0.00
PP/TK70	12.27	20.11	41.31	54.27	0.00	1.36	2.98	4.31	8.09	15.29	51.39	16.57

表 6 均值化生成的 HGB 粒度分布与 PP/HGB 复合材料 MFR 灰色关联分析的母序列及子序列

材料 体系	MFR/g · (10 min) ⁻¹				标么值							
	62.16 kPa	96.71 kPa	143.91 kPa	206.08 kPa	0.00 ~ 3.80 μm	3.80 ~ 8.29 μm	8.29 ~ 13.24 μm	13.24 ~ 18.90 μm	18.90 ~ 24.72 μm	24.72 ~ 39.50 μm	39.50 ~ 100.60 μm	100.60 ~ 256.00 μm
PP/TK10	0.822 9	0.912 4	1.0000	0.830 8	2.409 8	2.227 9	2.235 5	1.772 7	0.744 3	0.043 4	0.0000	0.0000
PP/TK35	1.158 3	0.963 3	0.963 9	1.296 6	0.590 2	0.670 3	0.574 2	0.891 4	1.665 3	2.128 1	0.410 2	0.0000
PP/TK70	1.018 8	1.124 3	1.036 1	0.872 6	0.0000	0.101 8	0.190 3	0.335 8	0.590 3	0.828 6	2.589 8	3.0000

表 7 HGB 粒度分布与 PP/HGB 复合材料 MFR 的灰色关联系数

剪切应力 / kPa	关联系数							
	0.00 ~ 3.80 μm	3.80 ~ 8.29 μm	8.29 ~ 13.24 μm	13.24 ~ 18.90 μm	18.90 ~ 24.72 μm	24.72 ~ 39.50 μm	39.50 ~ 100.60 μm	100.60 ~ 256.00 μm
62.16	0.7744	0.7666	0.8166	0.7204	0.6411	0.6660	0.8681	0.8180
96.71	0.6995	0.6825	0.7293	0.6003	0.6932	0.6723	0.7884	0.8180
143.91	0.7099	0.6929	0.7440	0.6060	0.7793	0.6551	0.7732	0.8807
206.08	0.8439	0.8446	0.8763	0.8298	0.6900	0.5836	0.8746	0.7988

以剪切应力为 62.16 kPa 时粒度为 0.00 ~3.80 μm 的 HGB 对 MFR 的关联度的正负计算为例,说明关联度正负号的确定。

$$Q_m = 1 \times 0.8229 + 2 \times 1.1583 + 3 \times 1.0188 - \frac{1}{3}(0.8229 + 1.1583 + 1.0188) \times (1 + 2 + 3) = 0.1960 \quad (1)$$

$$Q_0 = 1 \times 2.4098 + 2 \times 0.5902 + 3 \times 0.0000 - \frac{1}{3}(2.4098 + 0.5902 + 0.0000) \times (1 + 2 + 3) = -2.4098 \quad (2)$$

$$Q_r = 1^2 + 2^2 + 3^2 - \frac{1}{3}(1 + 2 + 3)^2 = 2 \quad (3)$$

$\text{sgn}(Q_m/Q_r) = -\text{sgn}(Q_0/Q_r)$, 此处的关联度为

负。将表 7 中的数据带入公式(1)、公式(2),求得相应的 Q_m 、 Q_0 ,再根据公式 $\text{sgn}(Q_m/Q_r)$ 、 $\text{sgn}(Q_0/Q_r)$ 判断正负。其中 Q_r 中 r 恒等于 3,所有关于 Q_r 的计算值均是 2,为正。所以只需判断 Q_m 及 Q_0 的正负,即可确定关联度的正负。计算结果见表 8。

关联度是考察两个序列(对象、因素)相关性的指标,在讨论关联度大小时,不考虑其正负,只看关联度的绝对值,绝对值大,关联度就大,说明两序列相关性强。关联度的正负只是说明关联度所起的作用,关联度为正时,说明正相关,表示随子序列的增加母序列相应增加;关联度为负时,说明负相关,表

表 8 HGB 粒度分布与 PP/HGB 复合材料 MFR 的灰色关联度

剪切应力 / kPa	关联度							
	0.00 ~ 3.80 μm	3.80 ~ 8.29 μm	8.29 ~ 13.24 μm	13.24 ~ 18.90 μm	18.90 ~ 24.72 μm	24.72 ~ 39.50 μm	39.50 ~ 100.60 μm	100.60 ~ 256.00 μm
62.16	-0.7744	-0.7666	-0.8166	-0.7204	-0.6411	0.6660	0.8681	0.8180
96.71	-0.6995	-0.6825	-0.7293	-0.6003	-0.6932	0.6723	0.7884	0.8180
143.91	-0.7099	-0.6929	-0.7440	-0.6060	-0.7793	0.6551	0.7732	0.8807
206.08	-0.8439	-0.8446	-0.8763	-0.8298	-0.6900	0.5836	0.8746	0.7988

示母序列随子序列的增加而减少。由表 8 可见,各粒径范围内的 HGB 对复合材料 MFR 的贡献程度不一致。粒径在 0.00 ~24.72 μm 的 HGB 对复合材料 MFR 有抑制作用;粒径在 24.72 ~256.00 μm 的 HGB 对复合材料 MFR 有促进作用,尤其是 39.50 ~256.00 μm 的 HGB 对 MFR 的促进作用较为明显。

这是因为在一定的剪切应力、填充分数及熔体温度条件下,HGB 粒径越小,其比表面积越大,进而使得 HGB 与熔体的内摩擦力及 HGB 之间的碰撞和摩擦机会增多,流动阻力增大,削弱了 HGB 的“滚珠效应”,最终使体系粘度提高,MFR 降低。因此,在实验考察的 HGB 的粒度分布范围内,适当提高粒径为

39.50 ~256.00 μm 的 HGB 的体积分数, 有利于提高复合材料的 MFR。

4 结论

(1) 在考察的试验条件下, 复合材料的 MFR 与剪切应力呈线性正相关关系。

(2) 灰色关联度分析法可以将 HGB 粒度分布与 PP/HGB 体系的 MFR 联系起来, 成为一种优化填料粒度分布的有效方法。粒径为 0.00 ~24.72 μm 的 HGB 使复合材料的 MFR 降低; 粒径为 24.72 ~256.00 μm 的 HGB 使复合材料的 MFR 增大, 尤其是 39.50 ~256.00 μm 的 HGB 使 MFR 提高较为明显。

(3) 在一定的实验条件下, 适当增加粒径在

39.50 ~256.00 μm 的 HGB 的体积分数, 有利于提高复合材料的 MFR。

参考文献

- [1] Liang Jizhao. The melt elastic behavior of polypropylene/glass-bead composites in capillary flow[J]. Polymer Testing, 2002(12): 327-331.
- [2] Liang Jizhao, Li R K Y, Tjong S C. Effects of glass bead size and content on the viscoelasticity of filled polypropylene composites[J]. Polymer Testing, 2000, 19(2): 213-220.
- [3] 梁基照, 李锋华, 蒋兴华, 等. 中空玻璃微珠填充 PP 复合材料的流动性能[J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(2): 10-12.
- [4] 邓聚龙. 灰色控制系统[M]. 武汉: 华中工学院出版社, 1985.
- [5] Olorunsogo F T. Particle size distribution of CGBS and blending characteristics of slag cement mortars[J]. Cement and Concrete Research, 1998, 28(6): 907-917.

GRAY RELATIONAL ANALYSIS BETWEEN SIZE DISTRIBUTION OF HOLLOW GLASS BEADS AND MELT FLUIDITY RATIO OF FILLED POLYPROPYLENE COMPOSITES

Liang Jizhao, Wu Chengbao

(School of Industrial Equipment and Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT To investigate the influence of the hollow glass bead (HGB) size distribution on the melt flow ratio (MFR) of filled polypropylene (PP/HGB) composites, the MFR of PP/HGB composites was measured by a melt flow indexer at 230 $^{\circ}\text{C}$ under different load, and the gray relational degree between HGB size distribution and the MFR of PP/HGB composites was calculated respectively by means of gray relational rule. The results indicated that when HGB with size ranged from 0.00 μm to 24.72 μm , the MFR of the composites was decreased; and when HGB with size ranged from 24.72 μm to 256.00 μm , the MFR of the composites was increased, especially for those with size varied from 39.50 μm to 256.00 μm .

KEYWORDS particle size distribution, hollow glass bead, polypropylene, composite, melt fluidity ratio, gray relational degree

拜耳材料科技致力于满足我国建筑业的需求

2007 年 8 月 30 日, 近 100 名材料专家、政府代表和建筑业人士汇聚于拜耳材料科技 2007 “建筑·臻至未来”论坛, 共同探讨适合我国建筑业需求的最新技术, 以及建筑材料的未来发展趋势。此次论坛在上海浦东的拜耳聚合物研发中心 (PRDC) 举行, 重点讨论了如何通过聚氨酯材料的使用来提高我国建筑的能效及长期稳定的安全性和功能性。

我国的“十一五”规划促使国内对建筑节能方面意识的增强。拜耳材料科技研制的聚氨酯材料在增强建筑节能方面能起到非常有效的作用。

以拜耳材料科技原材料加工而成的聚氨酯硬质泡沫隔热材料具有卓越的隔热性能、较高的机械强度及耐用性。这种材料在所有大批量商业生产的隔热材料中热传导系数较低——这意味着可以实现较大的能源节省。

“我们在中国提供各种聚氨酯材料的解决方案, 这些解决方案包括用于打底的外墙外保温薄抹灰隔热系统聚氨酯材料、金属或软材面夹心板及 PUR 现场喷涂方案, 这些都能满足高效隔热要求。”拜耳材料科技 BaySystems 隔热业务亚太区市场总监贾思力说。这些方案已经运用于我国各地的各个工程中。其中的一个例子就是建筑文化遗址——上海

著名的同济大学文远楼, 拜耳材料科技贡献了 3600 m^2 的聚氨酯硬质泡沫, 旨在支持政府推进修建项目的节能举措。

聚氨酯材料的解决方案还在确保建筑的长期安全性和功能性方面起重要作用。其中一种解决方案是 Baytec SPR, 其已在 30 多年里经过各种密封和防腐应用, 有效保护了世界各地的建筑结构。Baytec SPR 喷涂系统具有高耐用性、高灵活性和可加工性。

(代芳)

HYPERFOAM 高效能微泡注塑系统

华大公司研制出 HYPERFOAM 高效能微泡注塑系统。该系统可降低 10% ~30% 胶件质量, 把锁模力要求降低 50% ~60%, 机械运作能量消耗降低约 30%, 且缩短周期时间, 确保产品尺寸稳定和不变形。

HYPERFOAM 的良好效果是基于它采用了高校高压注射, 其原理就是把化学发泡剂所产生的二氧化碳气体大力压缩达超临界状态, 不让泡体在蔽筒内发大, 迫使气体完全溶于熔体内, 当此熔体进入模腔内时, 气体瞬间降压并成核起泡, 在填模的同时泡体长大成蜂巢式结构, 使微泡注塑技术完全发挥, HYPERFOAM 的完整的微泡注塑方案主要应用于内部胶件的注塑, 大大地改善了产品质量和降低了生产成本。

(中塑机网)