

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.12.018

玻璃微珠在填充聚丙烯基复合材料中 分散效果的分形定量表征^{*}

吴成宝^{1,2}, 刘传生¹, 陈峥华³, 梁基照²

(1. 广州民航职业技术学院飞机维修工程学院, 广州 510430; 2. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510640;

3. 广州白云国际机场地勤服务有限公司机务工程部, 广州 510470)

摘要: 用熔融共混法将玻璃微珠 (GB) 填充到聚丙烯 (PP) 中制备 PP/GB 复合材料, 通过冲击试验获得复合材料的冲击强度及其断面, 采用扫描电子显微镜观察了断面中 GB 在 PP 基体中的分散形态, 应用分散分形维数 (D_d) 的分形模型和图像处理软件测算了 GB 在 PP 中的 D_d 。结果表明, GB 在 PP 中的分散形态具有显著的分形特征, D_d 可以定量表征 GB 在 PP 基体中的分散效果; GB 的 D_d 先随体积分数 (φ_f) 的增加而减小, 当 φ_f 为 11% 时, D_d 达到最小值, 其中改性 GB 的 D_d 为 1.474, 未改性 GB 的 D_d 为 1.503; 随后则随 φ_f 的增加而增大; 在相同的 φ_f 条件下, 经硅烷偶联剂改性的 GB 有较小的 D_d ; D_d 越接近 1.5, 则 GB 在 PP 基体内的分散越均匀, 其填充的 PP 复合材料的冲击强度越高, 韧性越好。

关键词: 玻璃微珠; 聚丙烯; 复合材料; 分散; 分形

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)12-0092-06

Fractal Quantitative Characterization of Disperse Effect of Glass Beads in Filled Polypropylene Composites

Wu Chengbao^{1,2}, Liu Chuansheng¹, Chen Zhenghua³, Liang Jizhao²

(1. School of Aircraft Maintenance Engineering, Guangzhou Civil Aviation College, Guangzhou 510430, China;

2. College of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China;

3. Maintenance Engineering Department, Guangzhou Baiyun International Airport Ground Servicing Ltd. Company, Guangzhou, 510470, China)

Abstract: The polypropylene (PP) composites filled with glass bead (GB) were prepared by the method of melt blending process, the impact strength and the fracture surface of the PP/GB composites were obtained by the impact test, and the dispersion morphology of the GB in the PP resin were observed by the scanning electron microscope, the disperse fractal dimension (D_d) of the GB in the PP resin was calculated by using the calculating model for the D_d and the image processing software. The results indicate that dispersion morphology of the GB filled in PP is fractal evidently, and the D_d can be used to characterize the dispersion morphology quantitatively, the D_d of GB decreases with the increasing of the volume fraction (φ_f) firstly, as the φ_f is 11%, the D_d is the minimum, the one of the modified GB in PP resin is 1.474, and the one of the non-modified GB in PP resin is 1.503, then, the D_d of GB increases with the increasing of the φ_f . Under the same φ_f , the D_d of the modified GB in the PP resin is smaller than that of the non-modified GB. Much closer to 1.5 the D_d is, more uniform the GB in the PP resin is, and the higher the impact strength of the filled PP composite is, and its toughness is better.

Keywords: glass bead; polypropylene; composite; disperse; fractal

聚丙烯 (PP) 是一种热塑性通用树脂, 因其相对密度低、来源丰富、价格低廉、电绝缘性和耐疲劳性好、耐化学腐蚀性优良、力学性能良好、耐热性较高、可采用挤出和注塑以及与这两种加工方法相关的吹塑成型加工等优点, 被广泛应用于生产航空制品、薄膜、汽车、家用电器等领域。但 PP 存在着低温脆性大、刚性低、收缩率大和容易老化等严重缺点, 从而限制了其应用。因而, 如何改善 PP 的综合力学性

能一直备受关注^[1-5]。

应用硬质无机粒子 (RIP) 填充不仅可以有效地提高 PP 基复合材料的刚度、弹性模量、尺寸稳定性, 并可生产质轻、耐腐蚀、吸音隔热、设计和成型自

^{*} 国家自然科学基金项目 (50974079), 民航科技创新引导项目

联系人: 吴成宝, 博士后, 副教授, 主要从事粉体材料和高分子复合材料成型及其物理与化学性能的研究

收稿日期: 2016-09-28

由度大的产品,同时还可以大幅度地降低产品的生产成本,受到高度重视。目前常用的无机填料主要包括碳酸钙^[6]、高岭土^[7]、矾土^[7]、云母^[8]、玻璃微珠(GB)^[9]等,其中,GB不仅具有质轻、低导热、较高的强度、良好的化学稳定性等优点,其表面经过特殊处理具有亲油憎水性能,非常容易分散于有机材料体系中,而且,其形状近似光滑的球形。因此,在相同的条件下,GB填充PP复合材料较其它粒子具有更小的内应力,从而使得复合材料具有优良的性能^[9]。除形态、粒径及粒度分布、含量和粒子与树脂基体界面层形态外,GB粒子在基体内的分散状态对PP/GB复合材料的性能具有显著影响^[10-14]。一般而言,对于同一种粒子,在不同填充质量分数条件下,其在基体内的分散状态是不同的,即便是相同的填充质量分数,由于加工温度、加工压力等成型加工参数的不同,粒子在基体内的分散均匀性也不一样。所以,如果能够合理地表征GB粒子在树脂基体中的分散状况,将有利于考察GB粒子在基体内的分散状态与填充复合材料的力学性能的关系,进而用分散度来评价材料配方的优劣性和加工工艺的合理性。

为了考察无机粒子在基体内的分散效果,一是通过拍摄和观察填充复合材料断面中粒子的分散状态,并通常用分散、团聚和分散不均等词汇描述;二是用统计学参数,如分散度^[15-16]、分散度指数^[17]等来表征;三是用分形维数来定量描述。第一类方法虽然直观,但是并不能定量地表征粒子在基体内的分散情况。第二类方法参数太多,不利于合理选择;有些参数之间的相关性太大,同时使用不能提供更多的表面形貌信息;由于表面高度变化的非稳定随机性,使得基于统计学的表征参数随测量条件的变化而表现出不稳定性,因此统计学参数不足以表征断面形貌的复杂性。基于分形理论基础的第三类方法可以定量描述断面呈现出的自相似性和自放射性特征。2004年,陈芳等^[18]进行了基于分形的纳米复合材料分散相分散均匀性研究,跨出了用分形理论研究无机粒子在基体内分散均匀性的第一步。但是,其计算原理和分析过程过于复杂,求算过程繁琐。王丽^[19]观测了纳米CaCO₃粒子在填充PP复合材料断面中的分散状态,并用分形维数实现了分散均匀性的定量表征。

笔者根据上述分形理论应用的研究成果^[18-19],采用图像处理方法和基于该方法构建的分形维数计算模型,测算GB粒子在PP树脂基体中分散状态的

分形维数,并进一步考察GB的分散分形维数与填充PP复合材料冲击性能的相互关系。对研究树脂基体内粒子的分散效果对PP复合材料的性能的影响具有重要的意义。

1 分形维数的求算模型及其测算方法

1.1 分形模型的构建

根据分形理论中的砂盒法原理,可建立无机粒子在聚合物基体内分散的分形模型。具体方法如下^[19-20]:在扫描电子显微镜(SEM)图像上任意位置画一半径为 r_1 的圆形盒子(在SEM图上表现为一个平面圆),选定一个原点 x_1 ,计算该盒子内无机粒子的个数 $M_1(x_1)$,再选第2个原点 x_2 ,测出 $M_2(x_2)$,依次共选 n 个原点,则其均值可由下式确定:

$$M_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n M_i(x_i) \quad (1)$$

类似地,选择 $r_2, r_3, \dots, r_i$,可求出相应的 $M_2, M_3, \dots, M_i$ 。

显然, M 是 r 的函数,即 $M(r)=f(r)$ 。若粒子的分布为线性,则 $M(r) \propto r^1$;若点的分布为平面,则 $M(r) \propto r^2$;若点的分布为三维空间,则 $M(r) \propto r^3$ 。故其一般形式可表述为:

$$M(r) \propto r^{D_d} \quad (2)$$

或

$$M(r)=kr^{D_d} \quad (3)$$

两边分别取对数,得:

$$\lg M(r)=D_d \lg r + k \quad (4)$$

式中: D_d ——无机粒子分散分形维数。

式(4)即为考虑无机粒子在连续尺度域(面积)内的个数的变化情况,是求算无机粒子在基体内的 D_d 的分形模型。

1.2 测算方法

用Image Pro-Plus (IPP)图像分析软件的局部图像划分工具,在冲击断面的SEM图上,任意选取3个质点为圆心,根据图上比例尺,取一定半径画圆,计算该圆中的GB粒子的数目,移动该圆至任一位置,并计算圆中GB粒子的数目,计算不同位置的圆中GB粒子的数目。改变圆的半径,重复上述操作,计算GB粒子的数目,连续改变圆的半径6次,得到不同半径条件下的圆中无机粒子的平均值。按照式(4)计算 D_d 值。

2 实验部分

2.1 主要原材料

PP粉料:CJS-700,熔体流动速率为8.0~

15.0 g/(10 min),密度为 0.910 g/cm³,广州石化有限公司;

GB: 粒度小于 1 mm 的实心球体,密度为 2.60 g/cm³,球形率为 85%,折光率为 27.79%,平均粒度为 33.96 μm,比表面积为 74.41 m²/kg,由 81% SiO₂,2% Al₂O₃,11% B₂O₃,4% Na₂O 及 2% BaO 组成,广州兆通玻璃微珠商行;

硅烷偶联剂: KH-550,南京翔飞化学研究所。

2.2 主要仪器与设备

高速混合机: SHR-10A 型,张家港市亚通机械有限公司;

双螺杆挤出机: SLJK 型,螺杆直径为 35 mm,长径比为 28,成都科强高分子工程公司;

注塑机: TTI-160F 型,东华机械有限公司;

干燥箱: DL-204S 型,天津市中环实验电炉有限公司;

简支梁摆锤式冲击试验机: XJJ-5 型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3700 型,日本日立公司。

2.3 GB 的表面改性

首先将硅烷类偶联剂按体积比 1:5 溶解于乙醇中,然后将偶联剂溶液按质量比 1:100 的比例与 GB 在 2000 r/min 速度条件下高速混合 10 min。经表面改性后,GB 粒子的折光率为 34.47%,平均粒径为 20.26 μm,比表面积为 123.22 m²/kg。

2.4 试样制备

将 PP 粉料与未改性或偶联剂改性的 GB 充分混合、挤出(螺杆转速为 30 r/min,挤出温度为 170~220℃,其中第 I、第 II 段温度为 170℃,第 III 至第 VIII 段温度为 180℃,第 IX 段温度,即机头温度为 180℃,第 X 和 XI 段物料温度为 220℃,口模温度为 180℃)、造粒,然后烘干粒料,GB 填充体积分数(ϕ_f)分别为 5%,8%,11%,14% 和 18%。其中,改性 GB 填充的 PP 复合材料被命名为 PP/GB1,未改性 GB 填充 PP 复合材料命名为 PP/GB2。最后,应用注塑机制备冲击试样,注射温度为 190~210℃,注射压力为 6~8 MPa,注射时间为 14 s,冷却时间为 20 s。

2.5 性能测试

冲击强度按 ASTM D256-2010 测试;

用 SEM 观测复合材料冲击断口的形貌。在观测之前,在冲击断口表面喷一薄层金。

3 结果与讨论

3.1 冲击断面 SEM 图像

通过 SEM 对 PP/GB 复合材料中 GB 的分散效果进行观察,是最为直观的研究 GB 分散效果的方法之一。纯 PP 及 PP/GB 复合材料的冲击断面的 SEM 照片分别如图 1、图 2 所示。

对于 GB 填充 PP 复合材料,GB 粒子的加入增加了材料内部的应力集中点,在受到冲击载荷时,局部受力过大容易产生应力发白。观察图 1、图 2 可以发现,纯 PP 和 PP/GB 复合材料的断面中出现不同层次和不同数量的纤维状应力发白区域。纯 PP 基体的应力发白区域大都呈条状或纤维状,且近似垂直于受力方向(冲击方向从左至右),PP/GB1 和 PP/GB2 复合材料中基体的应力发白区域分布规律性稍差,这可以用早期的增韧理论来解释,其认为^[19,21],应力发白是由垂直于所施加应力方向的大量微裂纹引起的。对于 PP/GB 复合材料,随着 ϕ_f 的增加,基体内的应力发白区逐渐增多,无规性增加。当 ϕ_f 较小时,PP/GB1 和 PP/GB2 复合材料冲击断面的形貌相差较小,相比之下,PP/GB1 复合材料冲击断面的断裂层次较多(图 2a~图 2d)。当 ϕ_f 增加到 11% 时,基体内出现多层次的应力发白区,且以短小的居多,且 PP/GB1 复合材料明显较 PP/GB2 复合材料的多(图 2e、图 2f)。当 ϕ_f 为 14% 时,基体内的应力发白区域的数量有所减少,由于单位体积内 GB 粒子数量增多,基体内部分区域 GB 粒子发生聚集现象(图 2g 和图 2h 中的圆圈区域内,单位面积内 GB 粒子的个数较其它区域的多)和少数粘结现象(两个或多个 GB 粒子发生粘结或接触),使得基体内产生一些裂纹,聚集区域内也存在一些微小裂纹(图 2g、图 2h),PP/GB1 复合材料冲击断面的基体内的裂纹的尖端有一些明显的应力发白区域,并终止于 GB 粒子,对于 PP/GB2 复合材料冲击断面,其聚集区域较明显的有 3 处(图 2h 中的圆圈区域),每个区域内都存在一些微小裂纹,在图 2h 中最右边的圆圈区域内存在一个较大的裂纹,且裂纹处的发白区较小。当 ϕ_f 为 18% 时,PP/GB1 复合材料冲击断面的基体应力发白区域数量较 ϕ_f 为 14% 时的 PP/GB1 复合材料冲击断面多,但其断面出现一些较大的裂纹(图 2i、图 2j);对于 PP/GB2 复合材料,其断面的 SEM 照片中 GB 粒子分布严重不均,照片中下半段的 GB 粒子明显多于上半段(图 2j),这种粒子的分布不均,不利于

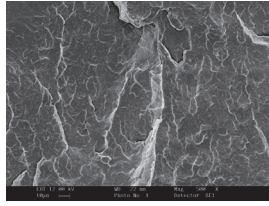
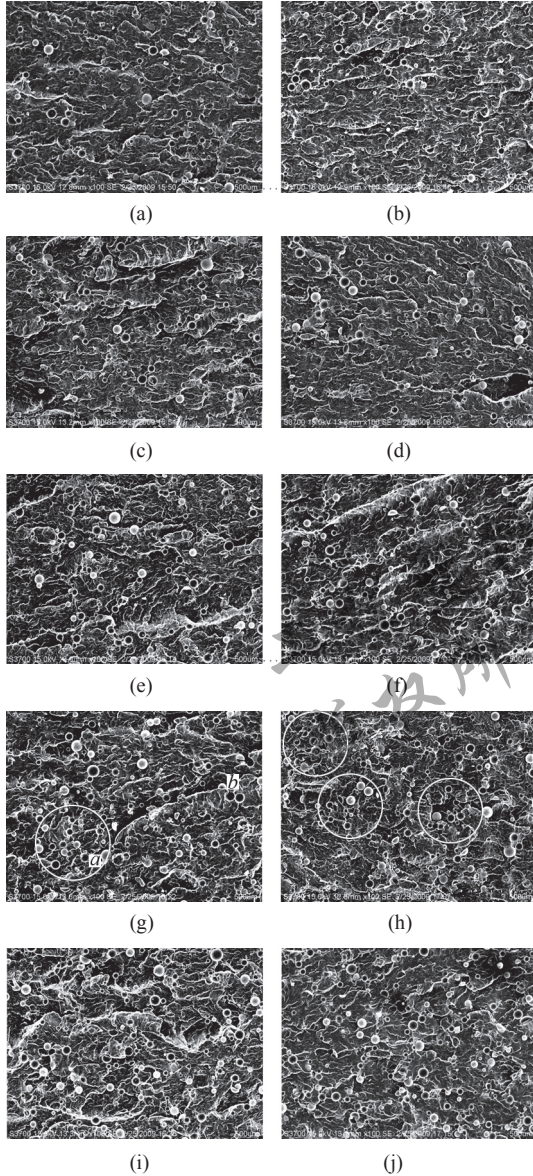


图1 纯PP冲击断面的SEM照片



a—PP/GB1 冲击断面, $\varphi_f = 5\%$; b—PP/GB2 冲击断面, $\varphi_f = 5\%$;
c—PP/GB1 冲击断面, $\varphi_f = 8\%$; d—PP/GB2 冲击断面, $\varphi_f = 8\%$;
e—PP/GB1 冲击断面, $\varphi_f = 11\%$; f—PP/GB2 冲击断面, $\varphi_f = 11\%$;
g—PP/GB1 冲击断面, $\varphi_f = 14\%$; h—PP/GB2 冲击断面, $\varphi_f = 14\%$;
i—PP/GB1 冲击断面, $\varphi_f = 18\%$; j—PP/GB2 冲击断面, $\varphi_f = 18\%$

图2 PP/GB 复合材料冲击断面的SEM照片

冲击载荷由平面应力向平面应变的转变,使复合材料的韧性减弱,因此,与 φ_f 为 14% 时的 PP/GB2 复合材料冲击断面 (图 1h) 相比, φ_f 为 18% 时的 PP

/GB2 复合材料冲击断面的形貌变得明显平整 (图 1j); 与相同 φ_f 为 18% 的 PP/GB1 复合材料冲击断面 (图 1i) 相比, PP/GB2 复合材料的断面中应力发白区较少 (图 1j)。

3.2 GB 的分散分形维数

在测算 PP/GB 复合材料中 GB 粒子的 D_d 时,在复合材料冲击断面 SEM 照片上,同样任意取 3 个点为圆心,根据图上比例尺,半径分别取为 230, 280, 320, 380, 410, 460 μm , 做同心圆。数出同一半径、5 个不同位置中圆内的 GB 的数目,并取平均值,按照上述测算方法,用线性回归分析方法计算 GB 在 PP/GB1 和 PP/GB2 复合材料中的 D_d , 结果见表 1、表 2。

表1 PP/GB1 复合材料中 GB 粒子的 D_d 值

$\varphi_f / \%$	线性回归方程	相关系数	D_d
5	$\lg M(r) = -4.1302 + 1.9509 \lg r$	0.985 3	1.951
8	$\lg M(r) = -4.1672 + 1.8531 \lg r$	0.999 4	1.853
11	$\lg M(r) = -3.8809 + 1.4740 \lg r$	0.962 8	1.474
14	$\lg M(r) = -3.4258 + 1.5533 \lg r$	0.993 6	1.553
18	$\lg M(r) = -2.7391 + 1.7632 \lg r$	0.987 1	1.763

表2 PP/GB2 复合材料中 GB 粒子的 D_d 值

$\varphi_f / \%$	线性回归方程	相关系数	D_d
5	$\lg M(r) = -4.2185 + 2.0934 \lg r$	0.994 1	1.983
8	$\lg M(r) = -4.2953 + 1.8937 \lg r$	0.972 8	1.894
11	$\lg M(r) = -4.3982 + 1.5031 \lg r$	0.956 7	1.503
14	$\lg M(r) = -4.1573 + 1.7161 \lg r$	0.971 5	1.716
18	$\lg M(r) = -3.8809 + 1.9168 \lg r$	0.982 5	1.917

分析表 1、表 2 的数据可以发现,两种 PP/GB 复合材料的 $\lg M(r) \sim \lg r$ 数据点近似呈直线关系,线性回归分析的相关系数均大于 0.97, 强的相关性表明 GB 在基体内的分散具有分形特征; 当 GB 的 φ_f 小于 11% 时, 随着 GB 填充量的增加, GB 的 D_d 减小, 当 φ_f 为 11% 时, 其 D_d 达到最小值, 改性 GB 和未改性 GB 粒子的 D_d 分别为 1.474 和 1.503; 随着 φ_f 进一步增加, GB 的 D_d 增大。这是因为, 当 GB 被填充到树脂中时, 由于熔融态树脂具有一定的黏度, 在受到剪切力时, 填充粒子不会像在其它液体中那样做长距离的迁移而迅速在基体内分散开, 而是在其某一位置上做相对的滑移和滚动。因此, 当 GB 的 φ_f 较小时, 单位体积内的 GB 粒子数量较少, 粒子较难在基体内均匀分散, 这种现象从图 2a~ 图 2d 可以看出, 尽管 GB 在 PP 树脂基体中无团聚现象, 但是 GB 在断面的分散分布不太均匀, 出现部分区域无 GB 的现象; 随着 φ_f 的增加, 熔体中单位体积内 GB 粒子的逐渐增多, 无粒子区减小, 当 GB 的 φ_f 为 11%, GB 粒子可较均匀地分散在基体内 (图 2e, 图

2f);随着 GB 的 φ_f 进一步增加,单位体积内 GB 粒子的数量增加,碰撞概率增大,出现了少数粒子相互粘结,且出现聚集现象,即部分区域单位面积内 GB 粒子数量增多(图 2g 和图 2h 中圆圈中区域),粒子在基体内的分散不均匀, D_d 增大。

对比改性 GB 和未改性 GB 的分散分布可以看出,在 GB 的 φ_f 较小且相等条件下,两者在空间的分散分布的均匀性差别较小, D_d 差别亦较小,当 φ_f 超过 11% 时,差别变大,且改性 GB 的 D_d 较未改性 GB 的小。表明适当的表面处理有利于 GB 在基体

内均匀分布。分析其原因可能是,用硅烷偶联剂表面处理增强了 GB 与 PP 基体的粘结强度,在受到螺杆尤其是双螺杆挤出机螺杆剪切作用力时,粘结强度的增强有利于剪切应力向 GB 传递,使得 GB 能更均匀地在基体内分布。

3.3 分形维数与冲击强度的关系

无机粒子在基体内的分散均匀性是影响填充复合材料力学性能的重要因素之一。为此,分析 GB 的 D_d 与对应 PP/GB 复合材料冲击强度的关系,结果见表 3。

表 3 GB 的 D_d 和对应 PP/GB 复合材料的冲击强度数据

项目	$\varphi_f/\%$									
	PP/GB1					PP/GB2				
	5	8	11	14	18	5	8	11	14	18
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	6.406	6.719	7.188	7.031	6.812	6.250	6.562	7.031	6.875	6.500
D_d	1.951	1.853	1.474	1.553	1.763	1.983	1.894	1.503	1.716	1.917

分析表 3 数据可以发现,在所考察的 φ_f 范围内, PP/GB 复合材料的冲击强度与 GB 的 D_d 呈负相关关系,当 φ_f 为 11% 时, D_d 最小,改性 GB 和未改性 GB 的 D_d 分别为 1.474 和 1.503,均靠近 1.5,其对应的复合材料的冲击强度最大,韧性最好。J. Z. Liang 等^[22]认为,若粒子在基体内分散不均匀,在受到外部载荷时,材料内部容易产生应力,不利于平面应力向平面应变的转变,复合材料冲击性能变差,反之则复合材料的冲击韧性得以提高。A. Margolina 等^[23]认为,在受到冲击载荷条件下,平面应力向平面应变的有效转变,并产生塑性形变,是填充聚合物韧性增强的关键。当 GB 粒子在基体内分散比较均匀,一方面基体内部产生应力集中的可能性减少,不容易发生脆断;另一方面,均匀分布的 GB 粒子可以阻断在基体内部形成的微裂纹;两方面的原因使得复合材料的冲击强度得到提高。

4 结论

为定量表征 GB 在 PP 基体内的分散程度,引入了分形维数的概念,并运用现有的分形维数测算模型实现了分形维数的计算,得出如下结论:

GB 在 PP 基体内的分散具有分形特征,其分布均匀性可以用 D_d 定量表征。GB 的 D_d 先随 φ_f 的增加而减小,当 φ_f 为 11% 时, D_d 达到最小值,其中改性 GB 的 D_d 为 1.474,未改性 GB 的 D_d 为 1.503,随后则随 φ_f 的增加而增大,在相同 φ_f 条件下,经硅烷偶联剂改性的 GB 有较小的 D_d ;对于同一 PP/GB 复合材料,粒子的 D_d 越接近 1.5,则其在基体内的分散越均匀,其所对应的复合材料的冲击强度越高,韧

性越好。总之,无机粒子的分散是填充 PP 复合材料至关重要的环节,应用分形理论可以定量地表征无机粒子在聚合物基体内的分散均匀性,对于研究无机粒子在聚合物基体内的分散效果,具有非常重要的意义。

参考文献

- [1] Machado F, Lima E L, Pinto J C, et al. In situ preparation of polypropylene / 1-butene alloys using a MgCl₂-supported ziegler-natta catalyst [J]. European Polymer Journal, 2008, 44: 1130-1139.
- [2] Sangroniz L, Palacios J K, Fernández M, et al. Linear and non-linear rheological behavior of polypropylene / polyamide blends modified with a compatibilizer agent and nanosilica and its relationship with the morphology[J]. European Polymer Journal, 2016, 83: 10-21.
- [3] 安峻孟, 孟征, 苏昱. 长玻纤增强聚丙烯复合材料力学性能的研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(6): 132-136.
An Junying, Meng Zheng, Su Yu. Research progress of mechanical property of long glass fiber reinforced polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6): 132-136.
- [4] Gabr M H, Okumura W, Ueda H, et al. Mechanical and thermal properties of carbon fiber / polypropylene composite filled with nano-clay[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 69: 94-100.
- [5] Stan F, Sandu L I, Fetecau C. Effect of processing parameters and strain rate on mechanical properties of carbon nanotube-filled polypropylene nanocomposites[J]. Composites Part B: Engineering, 2014, 59: 109-122.
- [6] Weon J I, Gam K T, Boo W J, et al. Impact-toughening mechanisms of calcium carbonate-reinforced polypropylene nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 3070-3076.
- [7] Panda A K, Singh R K. Catalytic performances of kaoline and silica alumina in the thermal degradation of polypropylene[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(3): 198-202.

- [8] Omar M F, Akil H M, Ahmad Z A. Static and dynamic compressive properties of mica / polypropylene composites[J]. Materials Science and Engineering:A, 2011, 528(3):1 567-1 576.
- [9] Liang Jizhao. Impact fracture toughness of hollow glass bead-filled polypropylene composites[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(3):841-846.
- [10] Liang J Z, Li R K Y. Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene[J]. Polymer Composites, 1998, 19(6):698-703.
- [11] Yang Kun, Yang Qi, Li Guangxian, et al. Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of glass bead particles [J]. Polymer Composites, 2008, 29(9):992-997.
- [12] Sjogren B A, Berglund L A. Failure mechanisms in polypropylene with glass beads[J]. Polymer Composites, 1997, 18:1-8.
- [13] Liang Jizhao. Tensile properties of hollow glass bead-filled polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104:1 697-1 701.
- [14] Liang J Z, Wu C B. Effects of the glass bead content and the surface treatment on the mechanical properties of polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5):3 054-3 063.
- [15] Kessier H. Modell zum stationaren und instationaren mischen in konventionellen einschnecken extrudem[D]. Paderborn:University of Paderborn, 1991.
- [16] Potente H, Kretschmer K, Flecke J. A physical mathematical model for the dispersion process in continuous mixers[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42(1):19-32.
- [17] Lozano T, Lafleur P G. Effect of filler dispersion on polypropylene morphology[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44(5):880-890.
- [18] 陈芳,赵学增,聂鹏,等. 基于分形的纳米复合材料分散相分散均匀性描述 [J]. 塑料工业, 2004, 32(1):50-53.
- Chen Fang, Zhao Xuezheng, Nie Peng, et al. Fractal description of particle distribution in polymer nano-scale composites[J]. China Plastics Industry, 2004, 32(1):50-53.
- [19] 王丽. 聚丙烯 / 纳米碳酸钙复合材料力学性能及增强增韧机理的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2005.
- Wang Li. The study on the mechanical properties of nano-calcium carbonate filling the polypropylene composites and its strengthening and toughening mechanism[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2005.
- [20] 褚武扬,宿彦京,高克玮,等. 材料科学中的分形 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Zhu Wuyang, Xiu Yanjing, Gao Kewei, et al. The fractal in materials[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2004.
- [21] Kurauchi T, Ohta T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN[J]. Journal of Material Science, 1984, 19:1 699-1 709.
- [22] Liang J Z, Li R K Y. Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites[J]. Polymer International, 2000, 49:170-174.
- [23] Margolina A, Wu Souheng. Percolation model for brittle-tough transition in nylon / rubber blends[J]. Polymer, 1988, 29(12):2 170-2 173.

塑料垃圾降解获技术新突破

塑料垃圾也称为“白色污染”,是当今世界重大的“公害”,已成为威胁生态环境的一个重要因素。喝完丢弃的矿泉水瓶、海洋里的塑料垃圾等,这些都是大自然中难以被降解的顽固垃圾,威胁着地球的环境,传统塑料垃圾的处理方法能耗高、污染大。不久前,天津大学化工学院本科生团队研发出“基于混菌体系的高效塑料生物降解系统”,通过喂细菌“吃”塑料,实现塑料垃圾的就地分解。

该研究成果不久前获得由美国麻省理工学院主办的2016国际遗传工程机器设计竞赛(iGEM)金奖。

混菌系统是一种人工设计的细菌组织方式,就像细菌的“小社会”,让不同菌种各司其职。系统中的一部分细菌把塑料中的大分子降解成小分子,另一部分细菌再把小分子或吸收掉或转变为其它有益物质。

项目成员表示,说起来容易,但人不能直接和细菌“沟通”,没有办法告诉细菌什么时候应该表现出人工设计的功能,而且不同菌种生存能力有天壤之别,往往优势菌种会抢夺其它菌种的营养物质,把其它菌种全部清除,造成“一家独大”。

通过上百组混菌实验不断摸索细菌培养条件,他们最终成功研发出了一个可以让各个不同菌种“和平共处”的混

菌系统。他们在混菌系统中巧妙地设计了一种代谢路径,降低了菌与菌之间争夺营养物质的竞争,实现了混菌系统的稳定。这个混菌系统可以完全降解生活常见塑料,只需要把该混菌体系释放到自然界,它们就会高效地分解原来千百年都不会发生明显变化的聚酯塑料,有望实现塑料垃圾的就地分解。

(工程塑料网)

埃克森美孚在得州新建 65 万 t 聚乙烯项目

埃克森美孚宣布,公司正在得克萨斯州的博蒙特新建一套 65 万 t/a 的聚乙烯(PE)装置。建设工作已经开始,该装置计划在 2019 年建成投产。但是埃克森美孚没有说明该装置将生产什么类型的 PE。

此外埃克森美孚当前正在得克萨斯州 Mont Belvieu 新建另外两套 65 万 t/a 的 PE 生产装置,计划在明年下半年建成投产。

埃克森美孚当前在博蒙特拥有 6 套 PE 生产装置,合计产能为 120 万 t/a。其中一套装置生产高密度聚乙烯(PE-HD),3 套装置生产线性低密度聚乙烯(PE-LLD),还有两套装置生产低密度聚乙烯(PE-LD)。埃克森美孚当前在 Mont Belvieu 已经拥有三套 PE 装置,合计产能为 117 万 t/a,其中两套生产 PE-LLD,另一套 24 万 t/a 的 PE-HD 装置正扩能至 30 万 t/a,预计 2017 年完成扩能。

(工程塑料网)