

数据分析在共混物改性配方优化中的应用

官 蕾^{1,2}, 王琦胜^{1,2}, 刘振国^{1,2*}, 陈妍慧³, 夏伟龙³

(1. 西北工业大学宁波研究院, 宁波 315000; 2. 西北工业大学柔性电子研究院, 西安 710000;

3. 西北工业大学化学与化工学院, 西安 710000)

摘要:采用数据分析中的随机森林方法研究了 PP/POE/ β -NA/ATP 共混物的冲击性能优化问题。首先通过对现有的 8 组样本数据的学习训练测试完成模型调参, 然后将 8 组样本的组分颗粒度下调, 使各组分的含量在 8 组样本含量的范围内进行细化。通过对最终得出的 1750 组样本数据进行预测, 挑选出最优的两组进行实验验证。所得实验结果与预测值较为相符, 从而实现了在较少实验次数下筛选出更优的配方, 极大地扩展了实验验证的数据通量, 并有效节约了材料配方优化与筛选的成本与时间。进一步, 将该数值分析方法推广至分析 PVDF/ BaTiO_3 复合材料的单轴拉伸取向度, 所得预测结果与实验结果基本一致, 验证了 Python 数值分析方法在聚合物共混物配方优化中的普适性。

关键词: POE; PP; 共混改性; 数据分析

共混改性是高分子材料的主要优化措施^[1~5], 但是在面临多组分的共混物改性时, 常常面临多因素的分析而使试验变得冗长与成本高昂。逐一的单因素分析法^[6~8]也面临着温度、应力、水分含量、试验设备甚至是人为等多方面的原因, 从而使共混改性配方的优化成为时间长, 成本高, 耗时耗力的工作。

即使是这样, 仍然存在试验颗粒度不够细, 从而导致被挑选出的最优配方并不是实际最优配方, 然而配方的颗粒度过细却又会产生试验次数爆炸的问题, 甚至我们可以认为找到实际存在的最优配方对研究聚合物的共混改性来说是不可能完成的任务^[9]。

当前诸多的数据分析方法为研发工作提供了便利。不再需要严格找出每种成分变动对目标性能的严格映射关系, 也不需要建立高深且不容易准确的数学模型。仅通过对已有的小样本数据进行学习训练, 为我们进行更精细的成分比例调整提供了很好的途径^[10], 使得小样本试验变成大样本, 在大样范围内得到的最优结果; 也使共混物的成本与性能之间更容易找到平衡点^[11~13]。汪泽等^[14]通过 Python 语言对自由基聚合反应体系的常微分方程组进行数值模拟, 得到引发剂自由基浓度、链自由基浓度、动力学链长, 以及聚合度分布等信息。以聚甲基丙烯酸甲酯聚合体系的数值模拟为例, 直观有效地演示自由基聚合反应过程的同时避免了稳态假设、方程推演等较为深奥的内容, 为自由基聚合反应研究提供有益参考。Li 等^[15]首次采用 Python 最小二乘法建立了聚乙烯醇与海藻酸钠催化膜反应器的反应动力学模型和分离动力学模型。同时, 结合两种模型, 提出了理论最大转换曲线和光伏耦合模型转换曲线, 发现实际偶联反应的转化率介于两个模型曲线之间。

本文采用数据分析中的随机森林模型来寻找 PP/POE/ β -NA/ATP 四元共混物的最佳配比, 并验证了采用 Python 对聚合物共混物进行数据分析优化的普适性。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP): 燕山石化生产, 牌号为 T30S; 聚烯烃弹性体(POE): 燕山石化生产, 牌号为 LD100。 β -

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.12.019

收稿: 2021-07-28; 修回: 2022-02-16;

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52003219), 宁波市自然科学基金(202003N4370);

* 通讯联系人: 刘振国, E-mail: iamzgliu@nwpu.edu.cn.

NA:稀土类 β 成核剂。ATP(凹凸棒):甘肃融万科技有限公司。

1.2 材料制备

将含不同质量分数的 PP 共混物准备成 8 组样品,PP 共混物中 POE 的含量分别为 10%、20%和 30%; β -NA 成核剂的添加量为 0 与 0.1%;ATP 的添加量为 0、0.05%、0.5%、1%和 3%几种不同的添加量。将 8 组物料充分混合,经双螺杆挤出机熔融共混挤出,经水冷却后,用切粒机造粒。分别将 8 组所得粒料置于烘箱中,在 80 ℃恒温条件下干燥 4 h 后,通过注射成型得到标准冲击样条,并在 25、0、-20 与 -30 ℃条件分别测得其悬壁梁冲击强度。

1.3 性能测试与表征

PP/POE/ β 成核剂/ATP 共混物的冲击性能的表征是在不同条件下按 GB/T 1843-2008 标准所要求,采用 PTM7100-A 系列电子式悬臂梁冲击试验机进行冲击性能测试。

2 结果与讨论

2.1 单因素分析法对共混物材料性能的优化策略

本实验的测试数据如表 1 所示,通过采用 POE 对 PP 进行增韧,并测试不同 β -NA 与 ATP 含量的共 8 组样品在不同温度下的冲击性能,以期能获得耐低温性能更优良的材料设计方案。

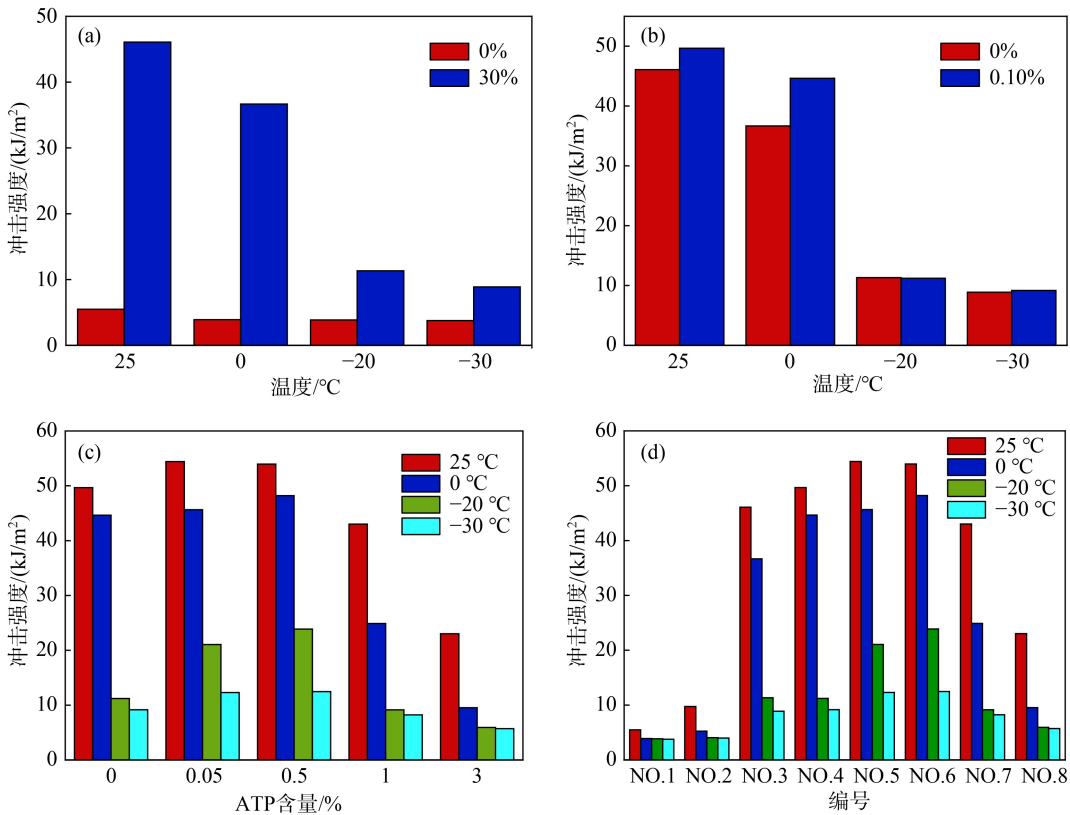
表 1 各组分的冲击强度数据
Table 1 The impact strength of varying compositions under different temperatures

编号	Composition/%				Impact strength/(kJ/m ²)			
	PP	POE	β -NA	ATP	25 ℃	0 ℃	-20 ℃	-30 ℃
1	100	0	0	0	5.48	3.9	3.86	3.76
2	100	0	0.1	0	9.74	5.24	4.05	3.98
3	70	30	0	0	46.08	36.67	11.33	8.88
4	70	30	0.1	0	49.66	44.64	11.22	9.17
5	70	30	0.1	0.05	54.41	45.64	21.05	12.3
6	70	30	0.1	0.5	53.96	48.2	23.87	12.47
7	70	30	0.1	1	43.01	24.89	9.14	8.23
8	70	30	0.1	3	23.02	9.53	5.94	5.72

从图 1 中可以看出,不同配比不同条件下的共混物的冲击强度曲线图的变化情况。在进行这类多组分材料共混物性能筛选与优化的时候,均需要这样的各种类型单因素或者双因素分析,如图 1(a)所示,在均不含 β 成核剂与 ATP 的情况下,POE 含量分别为 0 和 30%时,共混物在不同温度下的冲击强度值,据此我们分析得出,在含有 30%POE 的情况下,材料的冲击性能均变好。同理,我们也可以得出,在含有 0.10% β -NA 成核剂时,材料的冲击强度也会更好(图 1b)。在含有 0.5%的 ATP 时,材料的冲击强度会更好(图 1c)。各样品的冲击强度如图 1(d)所示。并进一步得出 5 与 6 两组样品的冲击强度最优,如果需要进一步寻找更好性能的方案,则需要在 5 与 6 两组配比附近进行更多次数,更大密度的寻优试验,这是当前条件下常用共混物设计方案。

原材料试验方案如表 2 所示,本次试验涉及 4 组分共计 8 组样品。通过对本次的不同样品间数据的分析,寻找大致的下一步试验区间。而其他含量的 POE 与 β 对材料性能的影响,则需要更多的实验。

例如,当我们想考察表 3 所示的材料组合的冲击性能,其全排列组合方案约为 1750 组(因 PP 与 POE 的含量是明确的线性关系,因此可看作一个变量),采用正交试验与均匀实验条件下的样品数也应分别为 1800 与 60 组。如果需要进一步的优化与降本考虑,试验次数更是大到不可接受。



a: POE 含量为 0 与 30%时的冲击强度;b: β -NA 含量为 0 与 0.1%时的冲击强度;
c: 不含 ATP 含量时的冲击强度;d: 各样品的冲击强度

图 1 各组分的冲击强度数据单因素与双因素分析图

Figure 1 Single/double factor analysis chart of impact strength

表 2 不同组分变量设置情况

Table 2 Different component variable settings

PP 含量/%	POE 含量/%	β -NA 含量/%	ATP 含量/%
70	0	0	0.00
			0.05
			0.50
			1.00
100	30	0.10	3.00

表 3 材料方案寻优组合

Table 3 Optimal combination of material schemes

PP 含量/%	POE 含量/%	β -NA 含量/%	ATP 含量/%
70	30	0.05	0.05
75	25	0.10	0.01
80	20	0.15	0.15
85	15	0.20	...
90	10	0.25	2.90
95	5		2.95
/	/	/	3.00

2.2 数据分析对材料性能的优化方案

对原样本数据先进行处理,将各组分数数据颗粒度进行细化。如表 4 所示,其中本次的测试温度全部为 25 ℃。细颗粒度条件下的实验,排列组合数为 1750 组(因 PP 与 POE 的含量是明确的线性关系,因此可看作一个变量)。采用正交设计方案为 1800 组,采用均匀设计方案为 60 组。显然,这样的高强度的实验次数是不可接受的,也是不必要的。而采用单因素或双因素的分析方法而又往往不能顾及到各组分之间的耦合关系。

本实验是在 Python3.8 环境下,采用 Scikit-learn 深度学习框架下的多层感知器模型对本次试验共混物的冲击强度进行训练。将前 27 组数据作为学习样本,将后面 6 组作为测试得到该参数组合下的预测结果如图 2 所示。其数据对比与偏差如表 5 所示。

表 4 细颗粒度条件下的实验组合方案
Table 4 Experimental combination scheme under the condition of fine particle size

Composition				Temperature/℃
PP/%	POE/%	β /%	ATP/%	
70	30	0.05	0.05	25
75	25	0.10	0.01	25
80	20	0.15	0.15	25
85	15	0.20	...	25
90	10	0.25	2.90	25
95	5	/	2.95	25
/	/		3.00	25

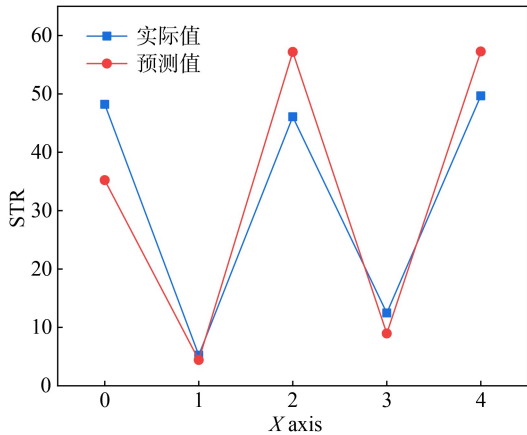


图 2 随机森林模型预测结果
Figure 2 Prediction results of random forest model

表 5 预测值与实际值对比与偏差
Table 5 Comparison and deviation between predicted value and actual value

测试样本	实际值	预测值	偏差
No. 29	48.20	35.22	−26.93%
No. 30	5.24	4.42	−15.65%
No. 31	46.08	57.18	24.09%
No. 32	12.47	8.95	−28.23%
No. 33	49.66	57.26	15.30%

通过对现有数据的学习,在调整参数并得到较好的预测精度后,将表 4 的数据导入模型进行预测,得到该 1750 组样本下的冲击强度预测数据如图 3 所示。

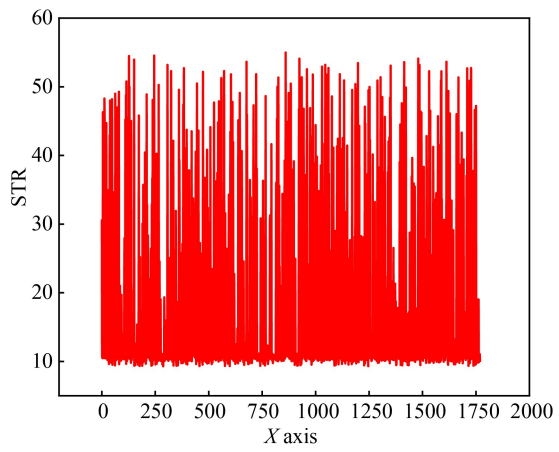


图 3 全部 1750 组样本条件下的冲击强度数值
Figure 3 Impact strength of 1750 samples

从这些结果中选出强度大于 53.96 kJ/m²(原始样本最大强度值)的样本组合,并选择 2 组成本最优的组合进行进一步的打样试验。最后得出该样本的实际强度与预测强度有较高的吻合度,见表 6。

表 6 预测中冲击强度较高的 2 组样本强度预测值与实际值对比
Table 6 The comparison between the predicted value and the actual value

Composition				Temperature/ ℃	预测强度 (STR)	实际强度/ (kJ/m ²)
PP%	POE/%	β/%	ATP%			
70	30	0.25	0.1	25	56.03	/
70	30	0.1	0.05	25	56.57	/
70	30	0.2	0.1	25	56.72	54.15
70	30	0.15	0.05	25	56.07	/
70	30	0.25	0.05	25	56.61	/
70	30	0.2	0.05	25	56.68	53.68
70	30	0.05	0.05	25	56.65	/

2.3 分析方法验证推广

为验证该方法的可行性,我们选取另一组实验数据进行分析。该组实验数据是 PVDF/BaTiO₃ 复合材料的单轴拉伸取向度,分析 BaTiO₃ 含量、温度、拉伸速率以及应变量四种因素对复合材料中 PVDF 取向度的影响规律。不同实验条件下,PVDF/BaTiO₃ 复合材料的取向度如表 7 所示。

本组实验是在 Python3.8 环境下,采用 keras 深度学习框架下的 sequential 模型进行训练与测试。为测试模型预测的可靠性,采用了将 72 组数据随机打乱顺序,选取其中的 67 组数据作为训练数据,将剩余的 5 组作为测试数据,得到该参数组合下的预测结果如图 4 所示,其数据对比与偏差如表 8 所示。由图表可见,采用该方法预测的结果与实验结果基本一致,说明该方法具有推广的普遍性。

表 7 不同条件下 PVDF 取向度									
Table 7 Experimental combination scheme under the condition of fine particle size									
编号	BaTiO ₃ /%	温度 / °C	拉伸速率 /(μm/s)	应变量 /%	取向度	编号	温度 / °C	应变量 /%	取向度
1	0	80	10	6	0.08	37	60	0	0.03
2				45	0.15	38		6	0.61
3				85	0.56	39		24	0.65
4				158	0.66	40		67	0.69
5				233	0.68	41		134	0.69
6				300	0.68	42		181	0.69
7	10	80	10	39	0.13	43	80	3	0.04
8				50	0.24	44		7	0.17
9				66	0.31	45		17	0.29
10				126	0.55	46		60	0.66
11				197	0.58	47		180	0.68
12				244	0.58	48		255	0.68
13	20	80	10	42	0.14	49	100	0	0.03
14				80	0.18	50		16	0.52
15				125	0.47	51		53	0.71
16				170	0.56	52		94	0.68
17				242	0.60	53		122	0.69
18				263	0.61	54		140	0.68
19	30	80	10	9	0.23	55	120	0	0.00
20				22	0.46	56		28	0.60
21				75	0.58	57		67	0.66
22				95	0.62	58		118	0.69
23				126	0.62	59		169	0.68
24				145	0.63	60		190	0.60
25	30	80	30	17	0.04	61	140	0	0.05
26				37	0.20	62		21	0.49
27				93	0.60	63		56	0.58
28				180	0.71	64		104	0.61
29				261	0.70	65		146	0.60
30				281	0.74	66		172	0.69
31	30	80	50	26	0.09	67	160	0	0.04
32				50	0.08	68		36	0.49
33				103	0.49	69		120	0.66
34				146	0.56	70		213	0.65
35				179	0.58	71		283	0.63
36				222	0.59	72		363	0.68

(注:编号 37~72 的 BaTiO₃%含量为 0%、拉伸速率为 50 μm/s。)

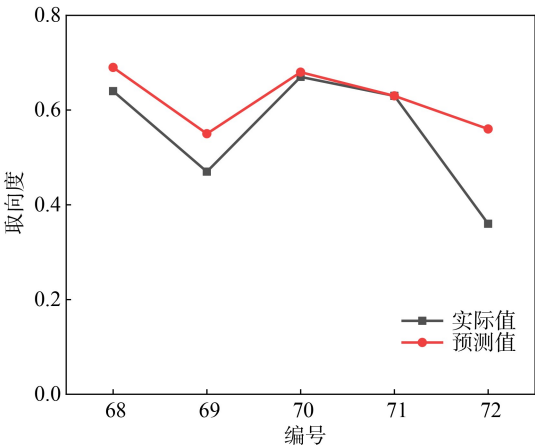


图 4 模型预测结果
Figure 4 Prediction results of model

表 8 预测值与实际值对比与偏差
Table 8 Comparison and deviation between predicted value and actual value

测试样本	实际值	预测值	偏差
No. 68	0. 64	0. 69	6. 69%
No. 69	0. 47	0. 55	13. 81%
No. 70	0. 67	0. 68	1. 02%
No. 71	0. 63	0. 63	−0. 62%
No. 72	0. 36	0. 56	36. 40%

3 结论

本实验采用多层感知器里的数据分析方法研究了 PP/POE/ β -NA/ATP 共混物的冲击性能优化问题,先通过对现有的 8 组样本数据的学习训练测试,然后将 8 组样本的组分颗粒度下调,使各组分的含量在 8 组样本含量的范围内进行细化。最终得出 1750 组样本数据,通过 1750 组样本数据的预测,挑选出最优的两组进行实际打样测试验证,得到了与预测值较为相符的结果,使共混物的冲击强度在原有值的基础上得到较大提升。

此外,采用 keras 深度学习框架下的 sequential 模型,预测了 PVDF/BaTiO₃ 复合材料的单轴拉伸取向度,实验结果与预测结果基本一致。此方法极大地扩展了实验验证的数据通量,并显著节约了材料配方优化与筛选的成本与时间。实验证明,合适的数据分析方法可以明显有助于提升共混物设计效率,节省研究成本。

参考文献:

[1] 魏阳,王跃川. 塑料工业,2021,49(7):31~36.
[2] 罗天鸣,倪学锋,林浩,姜胜宝,赵鹏,欧阳本红. 高电压技术,2019,45(10):3240~3246.
[3] 汪杰,刘海,文胜,龚春丽,郑根稳. 中国塑料,2017,31(5):42~45.
[4] 陈永东,王帅,纪效均. 中国胶粘剂,2019,28(3):39~41.
[5] 金敦水,谢斌. 工程塑料应用,2021,49(5):25~28.
[6] 史远洲,施德安. 胶体与聚合物,2019,37(3):109~112.
[7] 刘艳军. 山东化工,2019,48(8):10~11,15.
[8] 林爱琴,林渊智,罗建辉. 江汉大学学报,2018,46(3):225~230.

[9] 李朝静,唐幼纯,黄霞. 劳动保障世界,2012,(8):71~74.

[10] 潘少伟,王朝阳,张允,蔡文斌. 中国石油大学学报,2022,46(3):62~71.

[11] 何为,韩力群. 信息与控制,2001,(6):562~565.

[12] 张东方,沙明,杨松松,李一波,曹爱民,孟宪生. 中草药,2003,(1):92~94.

[13] Olson D, Mossman C. Int J Forecasting,2003,19(3): 453~465.

[14] 汪泽,任娟,李莉,陈阳. 化学教育,2020,41(12):86~90.

[15] Li Y W, Han S, Zhang L, Li W X, Xing W H. J Membr Sci, 2019, 579: 120~130.

Application of Data Analysis in Optimization of Blend Modification Formula

GONG Lei^{1,2}, WANG Qi-sheng^{1,2}, LIU Zhen-guo^{1,2*}, CHEN Yan-hui³, XIA Wei-long³

(1. Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315000, China ;

2. Institute of Flexible Electronics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710000, China ;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710000, China)

Abstract: The random forest method in data analysis is used to study the optimization of impact properties for PP/POE/ β -Na/ATP blends. The model parameters are adjusted by learning and training the present 8 groups samples, and then the component particle size of these samples is lowered to refine the content of each component within the range of contents for these samples. 1750 samples are selected to verify the best two groups of predicted data. The experimental results are in good agreement with the predicted values. Thus, the better formula can be selected with less experimental times. The data flux of experimental verification is greatly expanded. The cost and the time of material formulation optimization and selection are effectively saved. Furthermore, the numerical analysis method is extended to analyze the orientation of PVDF/BaTiO₃ composites during the uniaxial tensile. The predicted results are basically consistent with the experimental results, which verifies the universality of Python numerical analysis method in the formula optimization of polymer blends.

Key words:POE; PP; Blending modification; Data analysis