

# SiC 填充 PP/FA 复合材料拉伸强度及分形特征

张潮

(郑州电力高等专科学校, 郑州 450004)

**摘要:** **目的** 定量研究不同含量碳化硅晶须 (SiC) 对聚丙烯 (PP)/粉煤灰 (FA) 复合材料拉伸强度以及拉伸断口复杂程度的影响。**方法** 以聚丙烯为基体, 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 为相容剂, FA 和 SiC 为填料, 采用熔融共混法制备 PP/FA/SiC 复合材料。利用电子万能试验机测试复合材料的拉伸强度, 同时采用扫描电镜对拉伸断口进行形貌分析, 并基于分形原理, 利用差分盒维计数法计算复合材料拉伸断面的分形维数, 分析研究复合材料拉伸断面的分形维数与其拉伸强度间的关系。**结果** 复合材料的拉伸断面分形维数在 1.24~1.90 之间, 相关系数均大于 0.9, 说明其具有统计意义上的自相似和较强的相关性。**结论** 复合材料拉伸强度的对数与其断面的分形维数呈线性函数关系。

**关键词:** 聚丙烯; 拉伸强度; 分形维数; 包装材料

**中图分类号:** TB484.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)23-0078-05

## Tensile Strength and Fractal Characteristics of SiC Filled PP/FA Composites

ZHANG Chao

(Zhengzhou Electric Power College, Zhengzhou 450004, China)

**ABSTRACT:** The work aims to quantitatively study the effect of different contents of SiC whisker (SiC) on the tensile strength and tensile fracture complexity of polypropylene (PP)/fly ash (FA) composites. Firstly, PP/FA/SiC composites were prepared by melt blending method with PP as the matrix, maleic anhydride graft polypropylene (PP-g-MAH) as the compatibilizer, and FA and SiC as the filler. Secondly, the tensile strength of the composites was tested by the electronic universal tester; meanwhile, the tensile fracture pattern was analyzed by SEM. Then, based on the fractal principle, the fractal dimension of the composite's tensile fracture was calculated by the difference box dimension counting method, and the relationship between the fractal dimension of the tensile fracture and the tensile strength of the composites was analyzed and studied. As a result, the fractal dimension of tensile fracture of the composites was between 1.24 and 1.90, and the correlation coefficient was more than 0.9, which indicated that it had statistically significant self-similarity and strong correlation. In conclusion, the logarithm of the tensile strength of the composites is in a linear functional relationship with the fractal dimension of the fracture.

**KEY WORDS:** polypropylene; tensile strength; fractal dimension; packaging materials

PP 作为一种热塑性高分子材料, 其产量略低于聚乙烯和聚氯乙烯, 其产品具有质轻、无毒、价廉、抗挠曲性好以及易加工等优点, 因此在电商物流包装、汽车工业、家电和建材等领域得到广泛应用, 但是 PP 具有低温脆性、磨损率大以及力学强度不高等缺点, 从而制约了其在某些领域的进一步推广以及应用, 如包装领域的大型器件用外包装壳体。为扩大 PP 的使用领域, 目前科研工作者对 PP 改性研究已经

做了大量工作, 并且取得一系列的研究成果<sup>[1-2]</sup>。由于复合材料的性能与结构密切相关, 为深入研究复合材料, 有必要把复合材料直观的断口面形貌作为研究复合材料性能的切入点。

由于复合材料的断口面形貌具有随机、自相似以及自仿射等特性<sup>[3]</sup>, 因此, 可用分形理论研究复合材料断口面的微观几何形貌并揭示复合材料的性能。分形理论近几年来广泛应用于材料、化学、物理等诸多

收稿日期: 2017-08-11

作者简介: 张潮 (1982—), 男, 郑州电力高等专科学校讲师, 主要研究方向为电商物流与计算机信息技术。

学科的研究,结果表明,可用分形方法来定量地描述无规则、复杂的体系,以及自相似或统计自相似的物理等特性或行为<sup>[4-5]</sup>。分形维数计算方法有很多,如盒子法(box-counting)、差分盒维法(DBC)、离散分数布朗随机增量场法(DFBIR)、随机游走法(FBM)、频域法以及双毯法等<sup>[6-7]</sup>。在分形研究过程中主要使用的是盒维计数法,但是当分形曲面维数高时,其在高度方向上的灰度值变化较大,容易出现偏差。文中研究采用的差分盒维法为改进的盒维法,最早被 Sarlar 和 Chaudhuri 提出<sup>[8-9]</sup>。文中以 PP/SiC/FA 复合体系为对象,研究 SiC 晶须填充量对 PP/FA/SiC 复合体系拉伸强度的影响,并基于像素点法采用差分盒维法对其拉伸断口表面分形维数与拉伸强度的关系进行探索,为研究 PP/FA/SiC 复合材料微观结构或力学模型的建立提供一种新途径。

## 1 实验

### 1.1 材料和设备

主要材料:聚丙烯, H2800, 中国石化;碳化硅晶须, 长度为 1.5  $\mu\text{m}$ , 秦皇岛一诺高新材料开发有限公司;粉煤灰, 200 目, 河北省灵寿县诚恒矿物粉体厂;马来酸酐接枝聚丙烯, PP-02, 广州谦叁化工科技有限公司;偶联剂 KH550, 济南环正化工有限公司。

主要设备:混料机, GD-VHJ30, 广州市顾德机械设备有限公司;注塑机, SA2000/700, 宁波海天注塑机集团;电子万能试验机, YHS-229WJ, 上海益环仪器科技有限公司;真空干燥箱, DZF-6020, 上海圣科仪器设备有限公司;电子秤, BSM-120.4, 深圳泰协衡电子科技有限公司;扫描电镜, JEOL-2010, 日本电子株式会社。

### 1.2 样品制备及表征

#### 1.2.1 材料改性

首先称取 3 g 偶联剂 KH550 溶于 200 mL 无水乙醇, 搅拌 15 min, 配制成 KH550/乙醇溶液。然后, 称取 100 g SiC 晶须加入上述配制的 KH550/乙醇溶液中, 水浴 50  $^{\circ}\text{C}$ , 搅拌 2 h, 然后移至真空干燥箱中, 70  $^{\circ}\text{C}$  烘干, 制得改性 SiC 晶须<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.2 复合材料制备

根据 SiC 晶须含量的不同, 将复合材料分为试样 1~5, 其中每个试样中 PP、PP-g-MAH 和粉煤灰的质量均为 160, 20, 10 g, 试样 1~5 碳化硅晶须的质量分别为 0, 10.5, 17.4, 22.2, 35.3 g, 其在复合体系中的质量分数分别为 0%, 5%, 8%, 10%, 15%。按上述配方, 首先利用混料机将 PP、PP-g-MAH、SiC 晶须和 FA 混合均匀, 然后将混合均匀的混合料加入注

塑机中, 利用模具将复合材料制成拉伸样条, 尺寸为 150 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm, 注塑机加热温度 1 区为 150  $^{\circ}\text{C}$ 、2 区为 160  $^{\circ}\text{C}$ 、3 区为 180  $^{\circ}\text{C}$ 、4 区为 175  $^{\circ}\text{C}$ 。

#### 1.2.3 性能表征

1) 拉伸强度: 利用电子万能试验机, 按照 GB/T 1040.1—2006 塑料拉伸性能的测试, 拉伸速度为 50 mm/min, 每组试样测试 5 个样品, 取平均值。

2) 扫描电镜: 利用 JEOL-2010 扫描电镜观察复合材料拉伸断面形貌, 观察前对试样进行喷金处理, 电压为 20 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料拉伸断口表面微观形貌

PP/FA/SiC 复合材料拉伸断面扫描电镜见图 1。由图 1 可知, 随着 SiC 晶须含量的增加, 复合材料的拉伸断面由韧性断裂向脆性断裂过渡, 在复合体系未添加 SiC 晶须时, 复合材料拉伸断面扫描电镜中局部区域具有撕裂迹象的“触手”状物, 断面粗糙, 说明在拉伸应力下, 复合材料直接撕裂断开, 表现为韧性断裂。SiC 晶须质量分数为 5% 的复合材料, 其断面 SEM 图中撕裂迹象的“触手”状物消失, 断面裂纹连续, 且断面的粗糙度减小, 图 2b 中均匀分散的明亮点为粉煤灰颗粒, 该颗粒被基体包裹, 对拉伸应力具有传递作用, 对复合材料拉伸强度具有增强作用<sup>[11]</sup>。碳化硅晶须为立方结构, 是一种缺陷少、长径比大的单晶纤维, 在目前合成的晶须产品中其硬度最高、模量最大、抗拉伸强度最大, 将其作为增强组元加入塑料基体或陶瓷基体材料中能够起到增强和增韧的作用<sup>[12-13]</sup>, 其中的小孔洞为拉伸过程中 SiC 晶须从基体中拔出留下的痕迹, SiC 晶须能够对拉伸应力起到传递作用, 同时其在拉伸应力作用下从基体中拔出或者折断, 能够消耗大量能量, 对复合材料起到增韧增强作用<sup>[14]</sup>。随着 SiC 晶须含量的继续增加, 光滑连续度增加, 层次性增大, 且断面孔洞数目逐渐增多, 当 SiC 晶须质量分数增大到 10% 时, 断面孔洞数目增加的同时孔径也在增大, 说明 SiC 晶须在基体中出现团聚。当 SiC 晶须质量分数增大到 15% 时, 复合材料断面孔洞如蜂窝状。

### 2.2 分形维数

利用 ImageJ 软件将图 1 中的复合材料拉伸断面 SEM 图进行黑白二值化处理, 得到复合材料拉伸断面的黑白二值图, 见图 2。

根据分形理论以及差分盒维计数法的原理, 利用 Matlab 软件, 对上述复合材料拉伸断面的分形维数 ( $D$ ) 进行计算, 可将  $D$  作为拉伸断面形貌特征和精细结构的定量表征参数<sup>[15]</sup>。 $D$  越大, 则表明复合材料

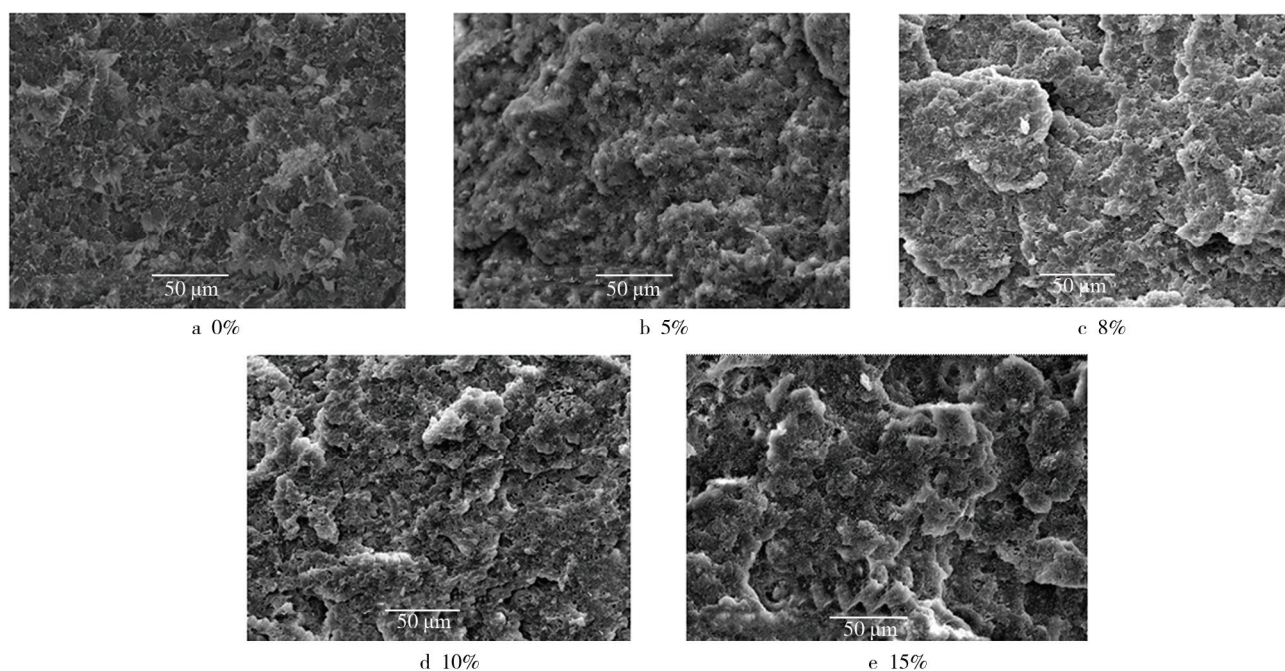


图 1 SiC 晶须质量分数不同时 PP/FA/SiC 复合材料的拉伸断面扫描电镜  
Fig.1 The SEM images of tensile fracture of PP/FA/SiC composites with different contents of SiC whiskers

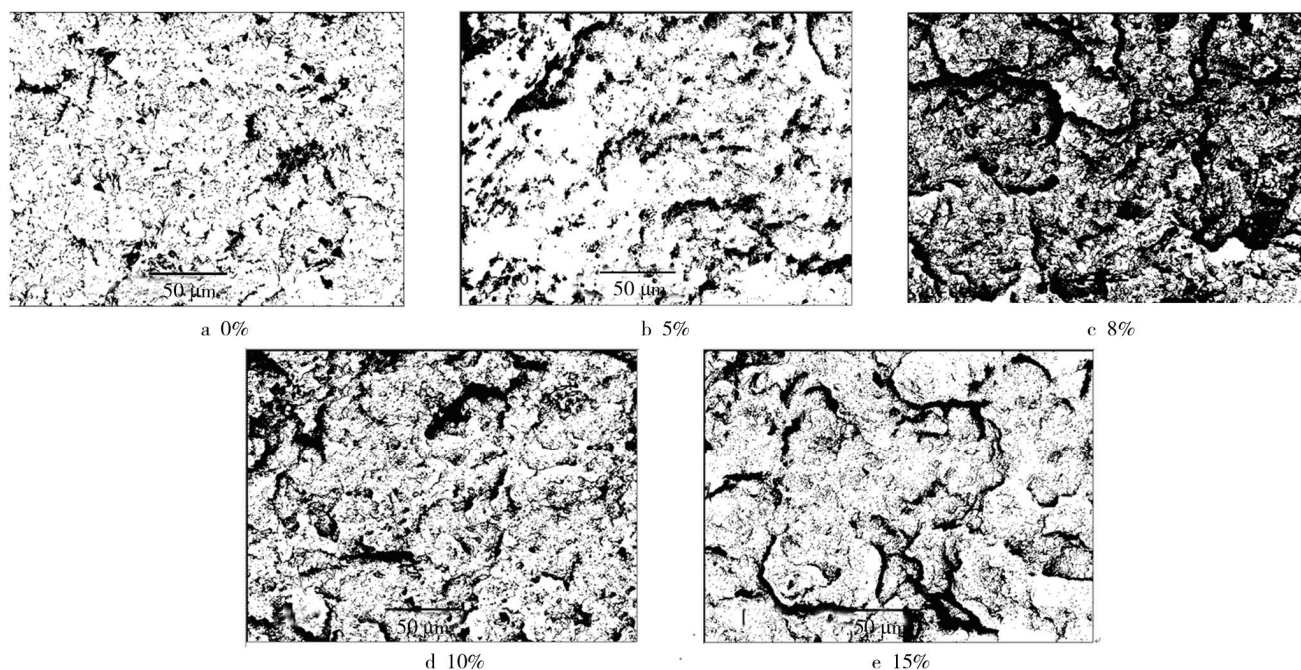


图 2 SiC 晶须质量分数不同时 PP/FA/SiC 复合材料的拉伸断面黑白二值图  
Fig.2 The black and white binarization figure of tensile fracture of PP/FA/SiC composites with different contents of SiC whiskers

拉伸断面的形貌就越复杂、越精细,上述复合材料拉伸断面的分形维数计算结果见表 1。

由表 1 可看出,上述复合材料拉伸断面的分形维数  $D > 1$ ,具备统计意义上的自相似性,且通过双对数线性拟合,得到对应的相关系数均大于 0.9,表现出较强的相关性。此外,由表 1 的数据可以看出,SiC 晶须质量分数为 5% 的 PP/FA 复合材料的拉伸断

面分形维数从 1.24 增大到 1.50。随着 SiC 晶须添加量的增加,复合材料拉伸断面的分形维数继续增大,当 SiC 晶须质量分数为 8% 时,复合材料拉伸断面的分形维数增大到 1.90。随着 SiC 晶须添加量的继续增加,复合材料拉伸断面的分形维数开始减小。以上数据说明了利用分形几何原理研究复合材料拉伸性能的可行性,同时根据复合材料分形维数的大小,

可以说明复合材料拉伸性能具有统计意义上的自相似性，能够用分形理论研究复合材料拉伸性能变化的发展情况。

表 1 复合材料拉伸断面的分形维数及相关系数  
Tab.1 The fractal dimension and correlation coefficient of tensile fracture of composites

| 试样 | 分形维数 | 相关系数   |
|----|------|--------|
| 1  | 1.24 | 0.9450 |
| 2  | 1.50 | 0.9353 |
| 3  | 1.90 | 0.9196 |
| 4  | 1.72 | 0.9275 |
| 5  | 1.55 | 0.9331 |

2.3 拉伸强度与分形维数的关系

测得试样 1~5 的拉伸强度分别为 32.5, 36.2, 40.3, 38.6, 35.9 MPa，可以看出，SiC 晶须对复合材料拉伸强度的影响表现为先递增后逐步降低的趋势，其主要原因可能为 SiC 晶须对聚丙烯具有细化晶粒或者骨架支撑作用<sup>[16-17]</sup>。当 SiC 晶须含量过高时，其在基体中发生团聚，界面结合强度降低，复合材料的拉伸强度降低。从复合材料拉伸断面扫描电镜可以看出，不添加 SiC 晶须时，PP/FA 复合材料拉伸断裂为撕裂，其断面留有撕裂痕迹，随着 SiC 晶须的加入，复合材料撕裂痕迹消失，断裂面表现出一定的规整性，随着 SiC 晶须含量的继续增加，复合材料断面形貌变得更为复杂，结构更加精细。在拉伸应力作用下，复合材料能够吸收更多的拉伸应力，表现出较好的拉伸强度。当 SiC 晶须质量分数增大 10%以后，复合材料拉伸断面形貌复杂程度和结构精细程度降低，出现大量孔洞，影响对拉伸应力的吸收，反而使复合材料拉伸强度降低。

对于 PP/FA/SiC 复合材料拉伸性能的表征，通常以拉伸断面复杂程度为依据，通过对复合材料脆性、韧性或两者混合等进行定性分析<sup>[18-19]</sup>。根据复合材料的拉伸断面扫描电镜，由于复合材料组分含量的差异以及加工设备控制的影响，使得复合材料在受到拉伸应力的过程中，造成拉伸断面形貌的复杂程度、精细程度以及层次结构的不同。以拉伸断面的分形维数  $D$  为横坐标，以复合材料拉伸强度的对数  $\ln \delta$  为纵坐标作图，见图 3。

从图 3 可以看出，拉伸强度的对数与分形维数呈线性函数关系。通过线性回归分析，可得拉伸强度的对数与分形维数间的拟合方程曲线及其相关系数，即  $\ln \delta=0.15D+1.33$ ， $R^2=0.9797$ 。由该方程可见，复合材料的拉伸强度与其分形维数近似成指数函数关系，因此，对于 PP/FA/SiC 复合材料的宏观力学性能可有效地通过其拉伸断面分形特征来反映。

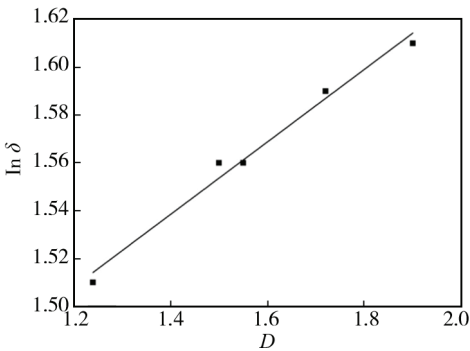


图 3 复合材料的拉伸强度对数与分形维数的关系  
Fig.3 The relationship between the tensile strength logarithm and the fractal dimension of the composite

3 结语

1) 利用差分盒维计数法计算 PP/FA/SiC 复合材料拉伸断口的分形维数数值为 1.24~1.90，并且相关系数均大于 0.9，表明 PP/FA/SiC 复合材料拉伸性能具有统计意义上的自相似性和较强的相关性，能够用分形理论研究复合材料拉伸性能变化的发展情况。

2) 不同含量 SiC 晶须复合材料的拉伸强度的对数与其分形维数呈线性函数关系，且  $R^2=0.9797$ ，表明 PP/FA/SiC 复合材料的宏观力学拉伸性能可有效地通过其拉伸断面分形特征来反映。

参考文献：

[1] 苏镜宇, 刘艳辉, 毛思宇, 等. 碳纤维/聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J]. 化学与黏合, 2015, 37(5): 349—351.  
SU Jing-yu, LIU Yan-hui, MAO Si-yu, et al. Study on the Preparation and Properties of Carbon Fiber/ Polypropylene Composites[J]. Chemistry and Adhesion, 2015, 37(5): 349—351.

[2] 张峻岭. 二氧化钛对 PP/SPTW 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(19): 59—63.  
ZHANG Jun-ling. Effect of TiO<sub>2</sub> on PP/SPTW Composite Properties[J]. Packaging Engineering, 2016, 37 (19): 59—63.

[3] 李静, 尹衍升, 马来鹏, 等. 分形理论在陶瓷材料断裂行为中的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 707—710.  
LI Jing, YIN Yan-sheng, MA Lai-peng, et al. Application of the Fractal Theory in Fracture Behavior of Ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, , 2007, 36(1): 707—710.

[4] 汪明球, 杜仕国, 闫军, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub>/玻璃微珠复合耐磨涂层的制备及其分形特征[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(11): 1850—1855.  
WANG Ming-qiu, DU Shi-guo, YAN Jun, et al. Preparation of Wear-resistance Coatings Filled with Nano-TiO<sub>2</sub>/Glass Beads Composite and Its Fractal Character-

- ristics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(11): 1850—1855
- [5] 王萍, 屈展, 张炯, 等. 脆硬性泥页岩微观损伤裂纹的分形研究[J]. 科技通报, 2015, 31(1): 19—22.  
WANG Ping, QU Zhan, ZHANG Jiong, et al. Fractal Study for Macroscopic Damage Crack of Hard and Brittle Mud-shale[J]. Bulletin of Science and Technology, 2015, 31(1): 19—22.
- [6] 陈邓安, 侯学隆, 隋江波. 基于目标灰度图像运用像素点法评估毁伤效果研究[C]// 第 14 届中国系统仿真技术及其应用学术年会, 2012: 916—919.  
CHEN Deng-an, HOU Xue-long, SUI Jiang-bo. Research on Damage Effect Using Pixel Point Method Based on the Target Gray Image[C]// Proceedings of 14th Chinese Conference on System Simulation Technology and Application, 2012: 916—919.
- [7] 石英, 娄小鹏, 全书海, 等. 质子交换膜燃料电池扩散层分形维数计算方法研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2015, 29(6): 895—898.  
SHI Ying, LOU Xiao-peng, QUAN Shu-hai, et al. Fractal Dimension Computation Methods for Gas Diffusion Layer of PEM Fuel Cells[J]. Journal of Wuhan University of Technology(Transportation Science and Engineering), 2015, 29(6): 895—898.
- [8] SARKAR N, CHAUDHURI B B. An Efficient Differential Box-counting Approach to Compute Fractal Dimension of Image[J]. IEEE Transactions on Systems, 1994, 24(1): 115—120.
- [9] SARKAR N, CHAUDHURI B B. An Efficient Approach to Estimate Fractal Dimension of Textural Images[J]. Pattern & Recognition, 1992, 25(9): 1035—1041.
- [10] 张峻岭, 魏风军, 张彦粉, 等. 不同偶联剂改性 PTW 对 PP/GF 复合材料性能的影响[J]. 包装工程, 2016, 37(6): 80—83.  
ZHANG Jun-ling, WEI Feng-jun, ZHANG Yan-fen, et al. Different Coupling Agent Modified Effect of PTW on PP/GF Properties of Composite[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(6): 80—83.
- [11] 刘莉, 王朝, 蔡利海, 等. 聚丙烯/聚乙烯/粉煤灰体系的回收再利用[J]. 塑料, 2014, 43(4): 13—16.  
LIU Li, WANG Chao, CAI Li-hai, et al. Recycling and Reusing of Polypropylene/Polyethylene/Coal Ash System[J]. Plastics, 2014, 43(4): 13—16.
- [12] 周一帆, 王明明. 聚苯乙烯/纳米碳化硅晶须复合材料的制备[J]. 绝缘材料, 2010, 43(1): 28—30.  
ZHOU Yi-fan, WANG Ming-ming. The Preparation and Research of PS/SiCw Nano-composites[J]. Insulating Materials, 2010, 43(1): 28—30.
- [13] 王秋红, 郑勇, 孙帆, 等. 碳化硅晶须的制备及其在复合材料增韧中的应用[J]. 硬质合金, 2010, 27(1): 49—54.  
WANG Qiu-hong, ZHENG Yong, SUN Fan, et al. Preparation of SiC Whisker and Application in Reinforce of Composite Materials[J]. Cemented Carbide, 2010, 27(1): 49—54.
- [14] 程芳伟, 姜其斌, 张志军, 等. 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(12): 123—126.  
CHENG Fang-wei, JIANG Qi-bin, ZHANG Zhi-jun, et al. Potassium Titanate Whisker Application in Polymer Composites[J]. Engineering Plastics Applications, 2014, 42(12): 123—126.
- [15] 李志臣, 姬长英. 基于图像分析的杂草分形维数计算[J]. 农业工程学报, 2006, 22(11): 175—178.  
LI Zhi-chen, JI Chang-ying. Calculation of Weed Fractal Dimension Based on Image Analysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006, 22(11): 175—178.
- [16] 刘琳, 侯非. 钛酸钾晶须增强不饱和聚酯树脂的力学性能[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8): 20—22.  
LIU Lin, HOU Fei. Mechanical Properties of Potassium Titanate Whiskers Reinforced Unsaturated Polyester Resin[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8): 20—22.
- [17] 茅双明, 汪济奎, 邱春长, 等. 钛酸钾晶须及滑石粉复合增强聚丙烯[J]. 塑料, 2009, 38(6): 103—105.  
MAO Shuang-ming, WANG Ji-kui, QIU Chun-chang, et al. Potassium Titanate Whisker and Talcum Powder Reinforced Polypropylene Composite[J]. Plastics, 2009, 38(6): 103—105.
- [18] 羨瑜, 王翠翠, 王戈, 等. 芯壳结构竹塑复合材料断口冲击强度的分形表征[J]. 农业工程学报, 2015, 31(12): 295—300.  
XIAN Yu, WANG Cui-cui, WANG Ge, et al. Fractal Characterization of Impact Strength Fracture of Bamboo Plastic Composites with Core-shell Structure[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(12): 295—300.
- [19] 黄晓鹏, 黄建龙, 吴劲锋, 等. 基于表面灰度图像的植物磨料磨损表面分形维数计算[J]. 润滑与密封, 2011, 36(8): 27—30.  
HUANG Xiao-peng, HUANG Jian-long, WU Jin-feng, et al. Calculation on Fractal Dimension of Plant Abrasive Wear Surface Based on Surface Grayscale Image[J]. Lubrication Engineering, 2011, 36(8): 27—30.