

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.07.002

交变载荷下 PP/SSFs 复合材料导电性*

朱振华¹,邵宇¹,王俊¹,邵柏军¹,张明华^{1,2},陈建康¹

(1. 宁波大学机械工程与力学学院,浙江宁波 315000; 2. 西安交通大学机械结构强度与振动国家重点实验室,西安 710000)

摘要:通过熔融共混、注塑成型的方法制备聚丙烯(PP)/不锈钢短纤维(SSFs)导电复合材料,用万能试验机对试样进行循环加载实验,实时采集试样的应力、应变和电压信号,研究 SSFs 含量不同的 PP/SSFs 试样在交变载荷作用下电阻率的变化规律。结果表明,随着 SSFs 含量的增加,PP/SSFs 复合材料的导电性不断增强。在交变载荷作用下,应变对应力有所滞后,电阻率与应变呈现反相对应关系,应变增加时电阻率减小,其电阻率整体变化趋势呈先上升后趋于稳定的状态,这是由于在加载过程中,PP/SSFs 复合材料的内部同时存在旧导电通路的破坏和新导电通路的形成两个过程,当这两个过程处于动态平衡状态时,材料的电阻率便趋于稳定。通过扫描电子显微镜观察了导电填料的分布以及载荷作用下的损伤。

关键词:聚丙烯/不锈钢短纤维复合材料;交变载荷;导电性;电阻率;导电通路

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)07-0008-05

Electrical Conductivity of PP/SSFs Composites Under Alternate Loading

Zhu Zhenhua¹, Shao Yu¹, Wang Jun¹, Shao Baijun¹, Zhang Minghua^{1,2}, Chen Jiankang¹

(1. Faculty of Mechanical Engineering & Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315000, China;

2. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710000, China)

Abstract: Polypropylene (PP) / stainless steel fibers (SSFs) conductive composites were prepared by melt-blending and injection molding. Cyclic loading experiments were carried out by universal testing machine, and the stress, strain and voltage of the specimens were measured during compressive process. Resistivity of the composites with different SSFs contents were investigated under cyclic compressive loading. The results show that the conductivity of PP / SSFs composites is increasing with the increase of SSFs. The strain is lagging behind the stress under alternating load. The resistivity and the strain present a reverse relation and the resistivity decreases with the increasing strain. The overall trend of resistivity is increasing gradually and then become relatively stable. During the compressive process, the destruction of the old conductive path and the formation of the new conductive path exist simultaneously in the composite material. The resistivity of the material tends to be stable when two processes are in a state of dynamic equilibrium. The distribution of conductive filler and the damage due to compressive loading were observed by scanning electron microscope.

Keywords: polypropylene / stainless steel fibers composite ; alternate loading ; conductivity ; resistivity ; conductive path

导电高分子复合材料既具有高分子材料的密度小、易加工、耐腐蚀和可大面积成膜等特点,又具有良好的导电性等特征^[1],该类材料已经得到广泛的研究及应用。由于高聚物基体具有黏弹特性,导电填料含量、应力、应变、时间等因素与复合材料体系的导电性关系一直是研究热点^[2-6]。近年来,对于导电高分子材料导电机理的研究已经比较广泛^[7-8],在蠕变和应力松弛条件下的导电性研究也有相关报道^[9-13],但是对于交变载荷作用下导电高聚物复合材料体系导电性的变化还鲜有关注。

交变载荷能够很好模拟实际工况下的一些受力模式,由于高聚物的动态黏弹性的原因,在交变载

荷作用下材料的形变落后于应力,导电性也会由于基体的应变滞后而发生相应变化。S. Vidhate 等^[14]研究了循环加载过程中聚偏二氟乙烯(PVDF)/多层碳纳米管(MWCNT)复合材料的导电性变化。廖波等^[15]研究了单次压缩和循环压缩下导电硅橡胶复合材料的压缩敏感特性。胡永明等^[16]做了交变载荷下复合材料的电学响应的相关研究,找到了一

* 国家自然科学基金项目(11202110,11472141,U1330101),宁波市自然科学基金项目(2015A610041),西安交通大学机械结构强度与振动国家重点实验室开放课题(SV2017-KF-05)

联系人:朱振华,硕士,主要从事导电复合材料研究

收稿日期:2017-05-02

种新的材料结构研究方法。王宁等^[17]研究了尼龙 6 (PA6)/(PE-HD)/ 炭黑 (CB) 导电高分子复合材料的拉伸敏感特性。不锈钢短纤维 (SSFs) 具有优良的导电性和加工性能,聚丙烯 (PP) 具有高强度,耐腐蚀,韧性好等特性,该体系导电复合材料可以作为承载的力学传感器的基体材料。笔者以 PP/SSFs 导电复合材料为研究对象,研究在交变载荷作用下导电高聚物的应力应变关系以及导电性的变化规律,同时研究了填料含量对交变载荷作用下高聚物力学性能以及导电性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 通用级,南京德尔隆公司;

SSFs: 直径 $11\ \mu\text{m}$, 湖南惠同新材料股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

单螺杆挤出机: SJ-30 型,南京杰恩特机电设备有限公司;

注塑机: UN120SJ 型,广东伊之密精密机械有限公司;

万能试验机: MTS-810 型,美国 MTS 系统公司;

动态信号测试分析系统: DH5929 型,江苏东华测试技术有限公司;

电阻箱: ZX21 型,多盘十进电阻器,江苏常州儒林电子厂;

稳压电源: APS3005D m,深圳安泰信电子有限公司;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): S-4800 型,日本日立公司;

真空镀膜台: E-1045 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将基体材料 PP 和导电填料 SSFs 通过单螺杆挤出机熔融共混,再注塑成型制备出 PP/SSFs 导电复合材料。然后加工成直径为 $(9 \pm 0.1)\ \text{mm}$ 、厚度为 $(3.2 \pm 0.2)\ \text{mm}$ 的圆柱体试样,SSFs 的质量分数分别为 5%,6%,7%,8%,9% 和 10%。

1.4 实验过程

笔者使用万能试验机在室温下进行循环加载试验,实验装置示意图如图 1 所示。由于交变载荷压缩实验过程中需同时测量试样的电阻变化,因此将试样与电阻箱串联接进电路中,动态信号分析系统与电阻箱并联,测量并计算可调电阻的电压,根据

电学原理计算得出待测试样的电阻率。为保证电路与试验机绝缘,使用一对陶瓷压头将试样压紧并固定在试验机工作台上。试样两端面打磨光滑并均匀涂抹一层导电银浆,氧化铝陶瓷柱端面处粘贴一层铜箔,以减小试样与电路的接触电阻。

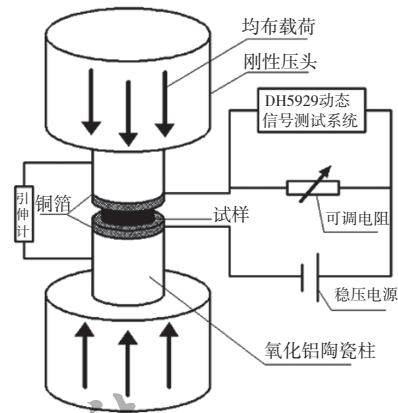


图 1 实验装置示意图

通过 MTS 试验机程序设置交变载荷的幅值大小、循环加载的频率及时间,然后启动 MTS 和 DH5929 程序进行实验,在整个实验过程中实时采集应力、应变以及电压信号。

1.5 FESEM 分析

将原始试样以及压缩过的试样进行 FESEM 分析,观察纤维的分布以及纤维和基体的脱黏。将试样放入液氮中迅速脆断,断口喷铂,然后通过 FESEM 观察导电高聚物中纤维在基体中的分散情况以及载荷作用下材料的损伤。

2 结果与讨论

2.1 应力-应变曲线

图 2 为 SSFs 含量 6% 的 PP/SSFs 复合材料的应力及应变随时间的变化曲线。

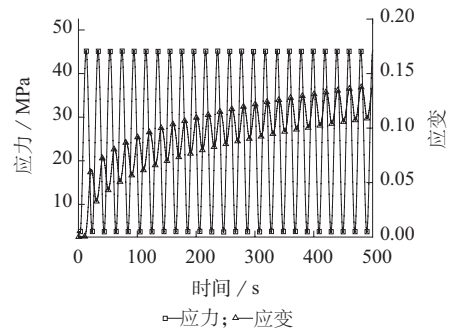


图 2 PP/SSFs 复合材料应力及应变随时间的变化曲线

从图 2 可以看出,在交变载荷作用下,应变随着时间的推移逐渐增加,且应变(包括波峰和波谷)的递增速率明显减缓。这是因为材料在应力的作用下同时存在弹性形变和塑性形变,循环加载过程中,

后一周期与前一周期相比存在塑性变形的累加,从而导致应变整体成递增趋势。又由于材料在交变载荷作用下塑性形变的递增量不断减小,导致应变的递增速率减缓。

图3是图2中110~140 s的局部放大图,从图3可以看出,交变载荷作用下应变明显地滞后于应力,应力和应变有相位差,这是由于高聚物具有动态粘弹性^[18],材料在每一加载周期中要克服链段间的内摩擦力,因此要消耗能量,造成力学损耗(内耗),从而产生滞后现象^[19]。图3中的 Δt_1 、 Δt_2 分别为应变的波峰和波谷滞后于应力的时间。

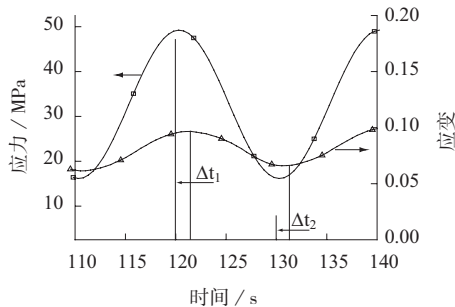


图3 PP/SSFs复合材料应力应变随时间的变化(局部)

图4为在应力幅值相同的交变载荷作用下,不同SSFs含量的PP/SSFs复合材料应变随加载时间的变化曲线,从图4中可以看出五组试样的应变随时间的变化规律基本一致,均呈递增趋势,且在曲线后期应变的波峰和波谷的递增速率明显减缓。

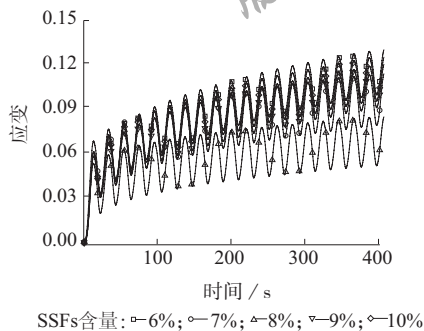


图4 不同SSFs含量的PP/SSFs复合材料应变随加载时间的变化

图5为图4的局部放大图,从图5中可以看出,当SSFs填料含量小于8%时,相同载荷作用下随填料含量增加,应变逐渐减小,当SSFs含量大于8%时,相同载荷作用下随填料含量增加,应变反而增加。这是由于在PP基体中混入了SSFs,填料SSFs于基体PP而言相当于增强相,在较低含量($< 8\%$)时会起到增强基体的作用,从而导致在相同应力作用下SSFs含量越高,应变越小;而随着SSFs含量的继续增加,当SSFs含量超过8%时,由于过多的

导电填料的加入使加载过程中纤维与基体发生较多处的界面脱粘,导致损伤量增多。纤维含量越多,复合材料中损伤量越多,会导致压缩过程中试样的有效承载面积减小,从而导致相同应力下的应变反而增加。

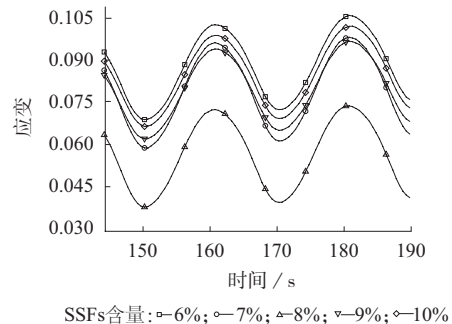


图5 应变随时间的变化(局部)

2.2 时间-电阻率-应变曲线

通过DH5929动态信号测试分析系统测得电阻箱两端的电压随交变应力的变化情况,经过电学公式的转换计算得到了试样的电阻率,即可以得出电阻率随时间的变化规律。

图6为SSFs含量6%的PP/SSFs复合材料的电阻率、应变随时间的变化曲线。从图6可以看出,交变载荷作用下,由于材料具有黏弹性,如前所述,应变随加载周期增加而逐渐增加,电阻率随应变变化也有相应的变化趋势。并且在交变载荷的每一周期中,材料的应变的波峰与电阻率的波谷对应,应变的波谷则对应电阻率的波峰。当应变处于波峰时,在这一周期中材料的压缩量最大,材料中更多的导电通路形成,从而这一时刻的电阻率是本周期中的最小值;当应变处于波谷时,在这一周期中材料的压缩量最小,材料的弹性形变恢复导致更多的导电通路断开,从而这一时刻的电阻率是本周期中的最大值,因此,电阻率变化呈现图6所示的特征。

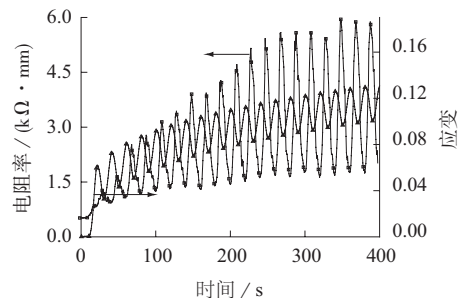


图6 PP/SSFs复合材料电阻率及应变随时间的变化

2.3 SSFs含量不同的时间-电阻率曲线

图7为SSFs含量不同时PP/SSFs复合材料

的电阻率随时间的变化,由于不同导电纤维含量的试样电阻率数值上相差较大,为便于观察电阻率的变化规律,将曲线分别绘制于图 7a 和图 7b。

从图 7 可以看出,SSFs 含量 5%~10% 的试样的电阻率整体从高到低依次排列,表明随着 SSFs 含量的增加,材料的电阻率逐渐下降,其导电性逐渐增强。两幅图还有一个明显的现象是在大约前 200 s 内,各组试样的电阻率整体呈递增趋势,而 200 s 后各组试样的电阻率的变化基本趋于稳定。分析认为,PP/SSFs 复合材料在循环加载过程中,旧导电通路的破坏和新导电通路的形成两个过程同时存在^[20],在大约前 200 s 内,试样中旧导电通路的破坏占优势,导致后一周比前一周期的电阻率偏大,而 200 s 后导电通路的破坏与形成处于动态平衡状态,因此电阻率的幅值波动很小基本处于恒定。

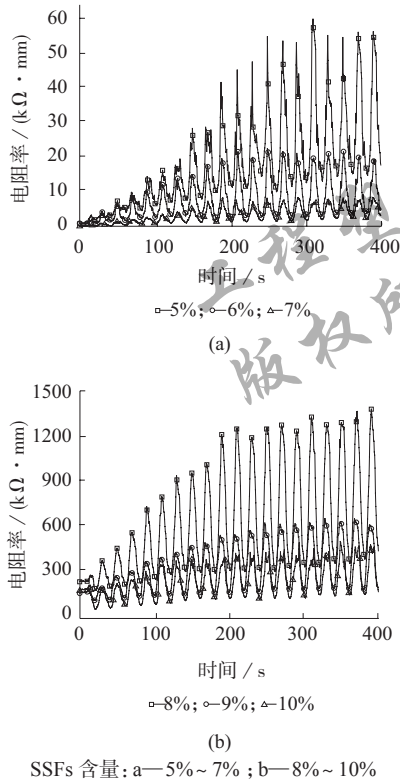
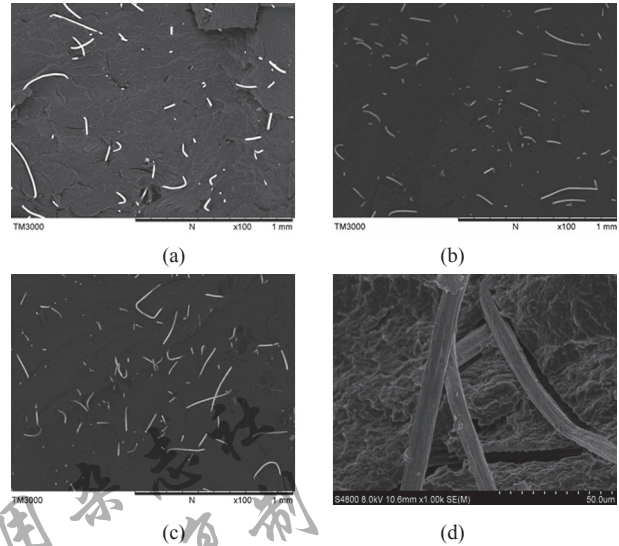


图 7 SSFs 含量不同时 PP/SSFs 复合材料电阻率随时间的变化

2.4 微观形貌分析

图 8 为不同 SSFs 含量的 PP/SSFs 复合材料的微观形貌,从图 8 中可以明显看出,SSFs 在基体中分散性很好,团聚现象比较少。从图 8a~图 8c 中可以看出,纤维与基体界面结合良好,这可以保证有效传递载荷,能起到纤维增强作用。当 SSFs 的质量分数 $\geq 8\%$ (图 8b),纤维将在基体中形成一个聚集的形态,因此,它很容易形成导电网络,这将有利

于电子转移使导电性增加。载荷作用下由于导电填料与高聚物基体力学性质的差异会导致填料与基体变形的不协调,填料和基体间会发生界面脱粘,界面脱粘会使界面产生微裂纹,导致微损伤萌生(图 8d 所示),这也会使材料电阻改变。



a—5% SSFs; b—8% SSFs; c—10% SSFs;
d—载荷作用下纤维与基体的界面脱黏引起损伤

图 8 不同 SSFs 含量的 PP/SSFs 复合材料的 SEM 形貌

3 结论

(1) 交变载荷作用下, PP/SSFs 复合材料的形变受高聚物动态黏弹性的影响,应变落后于应力的滞后现象明显。

(2) 在 SSFs 含量较低 ($< 8\%$) 的情况下, SSFs 的加入对 PP 基体具有增强作用,即同一应力作用下 SSFs 含量较高的试样的应变小;而当 SSFs 含量超过某一值时,过多的 SSFs 的加入反而起到相反的作用,导致了与前者完全相反的结果。

(3) 交变载荷作用下,电阻率的波谷和波峰与应变的波峰和波谷存在对应的关系,即电阻率与应变呈现反相对应关系,每一个周期中应变的波峰对应电阻率的波谷,应变的波谷对应于电阻率的波峰。

(4) 交变载荷作用下, PP/SSFs 复合材料的电阻率整体呈先上升后趋于稳定的现象。加载初始的一段时间内, PP/SSFs 复合材料中旧导电通路的破坏占优势,材料的电阻率整体呈递增趋势;随着时间的推移,材料内部旧导电通路的破坏和新导电通路的形成处于动态平衡状态,电阻率的变化则保持基本稳定。

参考文献

- [1] 陈东红,虞鑫海,徐永芬. 导电高分子材料的研究进展 [J]. 化学

- 与粘合,2012,34(6):61-64.
- Chen Donghong, Yu Xinhai, Xu Yongfen. Progress in research on electric conductive polymer materials[J]. Chemistry and Adhesion, 2012,34(6):61-64.
- [2] 黄代绘,洪时明,刘秀茹,等.压力对导电高聚物聚苯胺性质影响的研究[J].材料导报,2007,21(4):41-43.
- Huang Daihui, Hong Shiming, Liu Xiuru, et al. Effect of pressure on the properties of conductive polyaniline[J]. Materials Review, 2007,21(4):41-43.
- [3] 郭宝华,范劲松,李金美,等.PA6/CNTs复合材料的电性能研究[J].工程塑料应用,2008,26(7):5-8.
- Guo Baohua, Fan Jinsong, Li Jinmei, et al. Research on electrical properties of PA6/CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2008,26(7):5-8.
- [4] Shen L, Li J, Liaw B M, et al. Modeling and analysis of the electrical resistance measurement of carbon fiber polymer-matrix composites[J]. Composites Science & Technology, 2007,67(11-12):2513-2520.
- [5] Al-Saleh M H. Electrically conductive carbon nanotube / polypropylene nanocomposite with improved mechanical properties[J]. Materials & Design, 2015,85:76-81.
- [6] Zheng Q, Zhou J F, Song Y H, et al. Time-dependent uniaxial piezoresistive behavior of high-density polyethylene / short carbon fiber conductive composites[J]. Journal of Materials Research, 2004,19(9):2625-2634.
- [7] 樊丽娜.碘掺杂碳纳米管-共轭高分子复合材料的导电性和导电机理探究[D].上海:华东师范大学,2016.
- Fan Lina. The conductivity and mechanism of iodine-doped carbon nanotube-conjugated polymer composites[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [8] 张宇强.炭黑填充聚酰胺6制备导电复合材料及其结构和性能研究[D].杭州:浙江大学,2008.
- Zhang Yuqiang. Study on the structure and electric properties of polyamide 6 blends filled with carbon black[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [9] Wang L H, Han Y. Compressive relaxation of the stress and resistance for carbon nanotube filled silicone rubber composite[J]. Composites:Part A. 2013,47:63-71.
- [10] Wang Peng. Creep of electrical resistance under uniaxial pressures for carbon black-silicone rubber composite[J]. Mater Sci, 2010,45:3595-3601.
- [11] 古力,李艳梅,杨伟,等.多壁碳纳米管流变逾渗网络对聚苯乙烯复合材料应力松弛和蠕变的影响[J].高分子材料科学与工程,2015(3):42-45.
- Gu Li, Li Yanmei, Yang Wei, et al. Rheological percolation in multi-walled carbon nanotubes / polystyrene composites: Stress relaxation and creep[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2015(3):42-45.
- [12] 闫盼盼,吴海宏,蒋爱云,等.蠕变对注塑碳纳米管填充聚合物微观结构及导电性能的影响[J].化工新型材料,2015(12):201-203.
- Yan Panpan, Wu Haihong, Jiang Aiyun, et al. Influence of dynamic recovery of molecular chains on the microstructure and property of injection molded carbon nanotube filled-polymer[J]. New Chemical Materials, 2015(12):201-203.
- [13] 林聪妹,刘佳辉,刘世俊,等.DMA方法研究多壁碳纳米管/F2314复合材料的粘弹性能[J].含能材料,2015,23(2):140-145.
- Lin Congmei, Liu Jiahui, Liu Shijun, et al. Characterization viscoelastic properties of multi-walled carbon nanotubes / f2314 composites using DMA method[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015,23(2):140-145.
- [14] Vidhate S, Chung J, Vaidyanathan V, et al. Time dependent piezoresistive behavior of polyvinylidene fluoride / carbon nanotube conductive composite[J]. Materials Letters, 2009,63(21):1771-1773.
- [15] 廖波,周国庆,万腾飞,等.导电硅橡胶复合材料压缩敏感性研究[J].功能材料,2012(2):196-199.
- Liao Bo, Zhou Guoqing, Wan Tengfei, et al. Compression-sensitivity of conductive silicone rubber composites[J]. Functional Materials, 2012(2):196-199.
- [16] 胡永明,益小苏.交变载荷下复合材料的电学响应:一个新的材料结构研究方法[J].材料工程,2001(2):40-42.
- Hu Yongming, Yi Xiaosu. The electrical response of composite materials under cyclic loading: a new method of material structure study[J]. Journal of Materials Engineering, 2001(2):40-42.
- [17] 王宁,徐卓言,胡超,等.CB/PA6/HDPE导电高分子复合材料的拉伸敏感特性[J].上海塑料,2015(2):34-37.
- Wang Ning, Xu Zhuoyan, Hu Chao, et al. Tensile sensitivity of CB/PA6/HDPE conductive polymer composites[J]. Shanghai Plastic, 2015(2):34-37.
- [18] 张少实.复合材料与黏弹性力学[M].北京:机械工业出版社,2011:136-147.
- Zhang Shaoshi. Composite materials and viscoelastic mechanics[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2011:136-147.
- [19] 何平笙.高聚物的力学性能[M].合肥:中国科学技术大学出版社,2008:39-50.
- He Pingsheng. The mechanical properties of polymer[M]. Hefei: China University of Science and Technology Press, 2008:39-50.
- [20] 娄丹丹,赵帅国,李国杰,等.导电填料维数对PA6/UHMWPE基导电复合材料拉伸敏感行为的影响[J].塑料工业,2015,43(7):24-27.
- Lou Dandan, Zhao Shuaiguo, Li Guojie, et al. Effect of dimensionality of conductive filler on strain sensing behaviors of pa6 / uhmwpe based conductive composites[J]. China Plastics Industry, 2015,43(7):24-27.