

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.021

应力松弛对 PET/炭黑/碳纤维复合材料影响规律分析^{*}

张晓萌¹,姚占勇¹,张硕¹,于腾海¹,王广洋²,张宁²,张正超¹

(1. 山东大学土建与水利学院, 济南 250061; 2. 山东高速科技发展集团有限公司, 济南 250002)

摘要: 将聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 作为基体材料与炭黑和短切碳纤维熔融混合制备了 PET/炭黑/碳纤维复合材料, 研究了复合材料的导电性能、拉伸荷载下的应力-应变、应力松弛以及应力松弛对复合材料的应变-电阻响应规律。结果表明, PET/炭黑/碳纤维复合材料的电阻率为 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$, 具有良好的导电性能; 在拉伸应变 3.5×10^{-3} 范围内, PET/炭黑/碳纤维复合材料的应力-应变呈线性, 弹性模量为 380.6 MPa; 拉伸荷载为 50 N 时保持材料变形恒定, 5 min 后材料的应力松弛为 11.2%; PET/炭黑/碳纤维复合材料在 2.5×10^{-3} 拉伸应变作用下, 拉应变与瞬时电阻具有较好的相关性, 随着应变增加, 电阻增加, 且重复性较好; 保持拉应变恒定, 0.5 h 后材料的电阻小于瞬时电阻, 应力松弛使复合材料内部的导电颗粒重新分布, 导致了材料整体电阻的变化。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二酯; 炭黑; 短切碳纤维; 应力松弛; 应变电阻响应

中图分类号: U465.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0099-05

Sensitivity Influence Analysis on PET/Carbon black/Carbon Fiber Composite Due to Stress Relaxation

Zhang Xiaomeng¹, Yao Zhanyong¹, Zhang Shuo¹, Yu Tenghai¹, Wang Guangyang², Zhang Ning², Zhang Zhengchao¹

(1. School of Civil Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2. Shandong High Speed Science and Technology Development Group Co., Ltd., Jinan 250002, China)

Abstract: Using polyethylene terephthalate (PET) as matrix material while mixing it with carbon black and short carbon fiber in molten state to manufacture compound material. The conductive property as well as tensile load under stress-strain and the strain resistance response law of the compound material due to stress relaxation were investigated. Test results showed that the conductive property of the compound material was good when the resistivity reached $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$. The tensile stress-strain curve of it was linear when the elastic module reached 380.6 MPa and the tensile strain range was within 3.5×10^{-3} . When maintaining the material deformation constant and the tensile load at 50 N for 5 minutes, the stress relaxation reached 11.2%. Under the tensile strain range of 2.5×10^{-3} , the tensile strain had a good correlation and with the increasing strain and resistance, it had the best repeatability. While keeping the tensile strain constant for 30 minutes, the resistance of the material was smaller than instantaneous resistance, the conductive particles within the interior of the compound material was redistributed by the stress relaxation which caused the overall resistance change.

Keywords: polyethylene terephthalate; carbon black; short carbon fiber; stress relaxation; strain resistance response

根据工程需求,以高分子化合物作为基体材料制备的导电复合材料通常具有优秀的力学性能、电学性能和耐久性能等相关的工程特性。导电高分子复合材料可以作为工程结构材料、传感器元件和增强材料广泛用于土木工程领域的结构中。其中,将导电高分子复合材料作为传感器元件用于土木工程结构的力学性能检测是目前重要的研究方向。导电高分子复合材料的电阻通常与材料所受到的力或变形具有相关性,从而具备一定的机敏性^[1-7]。

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是较早实现工业化生产的线性热塑性高分子化合物,其广泛用于生产饮料瓶和包装袋等产品^[8]。PET 具有良好的工程性

能、耐久性和可加工性,是用于制备导电高分子复合材料良好的基材。Yao Z Y 等^[9]制备了 PET/镍粉复合材料和 PET 混凝土,发现 PET 基复合材料具有良好的敏感性能、工作性能和耐久性。炭黑和碳纤维是提高复合材料导电性的常用材料,在 PET 中加入炭黑和碳纤维可以有效降低复合材料的电阻。同时炭黑和碳纤维组成的导电网络可以使复合材料对外部作用具有感知能力,从而具有一定的机敏性

^{*} 交通运输部科技计划项目 (2015315Q15070)

联系人: 姚占勇,教授,博士生导师,主要研究方向为路面工程材料设计与新材料研发

收稿日期: 2017-02-16

[10-14]。但是,以 PET 为代表的高分子化合物普遍存在应力松弛,而目前应力松弛对导电高分子复合材料敏感性的影响还不明确,为导电高分子复合材料的工程应用带来了一定的困难。

目前,应力松弛对导电复合材料机敏性的影响规律研究还较少。马芳芳等^[15]制备了碳纳米管硅橡胶导电高分子材料,研究了该材料压缩应力松弛过程中电阻、应力、应变随时间变化的规律,并设计了应力松弛对检测结果影响的修正算法。江学良等^[16]对比分析了聚丙烯、动态硫化三元乙丙橡胶以及它们共混物的应力松弛,发现通过软化剂可以减小它们的应力松弛。PET 具有力学松弛的特性,是介于理想弹性体和理想黏性体之间的一种黏弹性材料。而应力松弛会导致以 PET 为基材的复合材料在应变检测时输出结果误差过大或迟滞严重,因此,需要研究以 PET 为基材的复合材料应力松弛对其敏感性能的影响规律。

笔者通过将炭黑和短切碳纤维与 PET 熔融混合,制备了 PET/炭黑/碳纤维复合材料,分析了该复合材料的导电性能、应力-应变、应力松弛以及应力松弛对材料应变-电阻响应的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: Rynite 415HP BK503, 美国 Dupont 公司;

超细导电炭黑: BP 3200, 美国 Cabot 公司;

短切碳纤维: T300, 日本东丽公司;

马来酸酐接枝乙丙橡胶: KT22, 沈阳科通塑胶有限公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机: LAB 20 型, 南京科锐挤出机械有限公司;

数字万用表: 2100 型, 美国 Keithley 公司;

引伸计: 3542-080M-005-ST 型, 美国 Epsilon 公司;

应变计标定台: 自制。

1.3 试件制备

当 PET 中加入炭黑后, 复合材料整体的强度会降低, 尤其是脆性增加, 所以需要加入增韧剂调节复合材料的力学性能。通过初步试验发现, 当炭黑的质量分数超过 15% 时, 复合材料不易成型; 当炭黑的质量分数小于 10% 时, 复合材料的电阻率较高, 不能满足复合材料机敏性的要求。经过试制确定 PET、马来酸酐接枝乙丙橡胶、短切碳纤维、炭黑质

量配比为 1 : 1.3 : 0.29 : 0.43。

复合材料使用双螺杆挤出机混炼后挤出成型, 首先将各组分材料烘干, 然后经过混合预分散后, 投入双螺杆挤出机中经直径 6 mm 的口模挤出成型, 双螺杆挤出机加热各段温度依次为 240, 250, 260, 260, 260, 270℃, 螺杆转速 120 r/min。制备出的 PET/炭黑/碳纤维复合材料试件为圆柱体, 长 20 cm, 直径 0.6 cm, 试件两端使用铜环作为电极, 如图 1 所示, 电极与复合材料界面间涂抹银粉导电胶, 提高界面间的导电性能。



图1 PET/炭黑/碳纤维复合材料试件

1.4 试验方法

电阻使用数字万用表测定, 试验温度为室温 20℃, 试验时取 3 个试件的平均电阻值根据式 (1) 计算电阻率。

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad (1)$$

式中: ρ ——复合材料的电阻率;

R ——复合材料的电阻;

S ——试件截面面积;

L ——试件长度。

应力-应变的试验方法为: 使用应变计标定台对试件施加拉伸荷载, 加载至应变 3.5×10^{-3} , 采集加载过程中试件的应力-应变。

应力松弛的试验方法为: 使用应变计标定台对试件施加拉伸荷载, 加载至 50 N; 保持 50 N 的荷载 100 s; 停止加载, 保持试件位移不变, 5 min 后采集该时刻试件的力值。

应力松弛对材料应变电阻响应的试验方法为: 使用应变计标定台对试件逐级施加拉伸应变循环, 加载应变 1×10^{-4} , 2×10^{-4} , 5×10^{-4} , 7.5×10^{-4} , 1×10^{-3} , 1.5×10^{-3} 和 2.5×10^{-3} , 加卸载时采集试件的瞬时电阻与保持变形 0.5 h 的电阻。

2 结果与讨论

2.1 导电性能

PET/炭黑/碳纤维复合材料的电阻及电阻率试验结果见表 1。由表 1 可知, 3 组试件的测试结果基本一致, 复合材料的电阻率约为 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$, 说明制备的试件具有良好的导电性能和电阻稳定性。这

是因为炭黑和短切碳纤维构成复合材料内部的导电网络,短切碳纤维的长径比较大,通过碳纤维的搭接可以有效组成主干导电通路,而炭黑可以弥补搭接不良的短切碳纤维之间的空隙,两者互相补充从而构成一个稳定的导电网络。

表 1 试件的电阻及电阻率

试件编号	电阻 / Ω	电阻率 / ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1 [#]	122.5	1.6
2 [#]	120.5	1.6
3 [#]	120	1.5

目前高分子复合材料的导电机理主要是隧道导电理论,该理论基于对导电粒子的微观分析,认为复合材料的导电性是由导电粒子间电子跃迁穿过势垒所决定的。除了导电粒子间的直接接触导电,没有接触的导电粒子之间也可以形成隧道电流。在 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料中,碳纤维和炭黑都可以形成接触导电和隧道导电,因为两种材料结构尺寸的不同,可以使两者互相配合,更容易形成隧道导电效应,从而使得 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料的电阻低且稳定。

2.2 应力-应变

图 2 为 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料的应力-应变曲线。由图 2 可知,在测试应变范围内,复合材料的应力-应变呈线性相关,说明 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料在应变 3.5×10^{-3} 范围内处于弹性工作区间。在该应变范围内,复合材料具有较好的变形恢复能力,当其用于应变检测时,可以使输出的瞬时电阻信号具有较好的重复性,不会受到复合材料塑性变形的影响,导致检测结果出现较大误差。

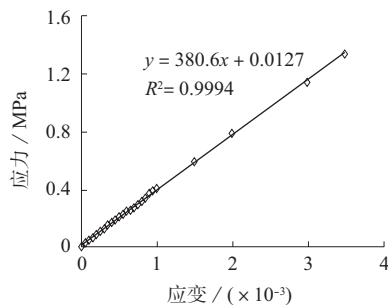


图 2 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料的应力-应变曲线

对复合材料的应力-应变进行线性拟合,拟合方程为 $y=380.6x+0.0127$, 相关性系数 $R^2=0.9994$ 。通过线性拟合方程结果,可以计算得出 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料的弹性模量为 380.6 MPa, 低于 PET 的弹性模量 (4 500 MPa), 说明炭黑、碳纤维与增韧剂的加入有效降低了复合材料的刚度,增强了

复合材料的韧性。较低的弹性模量可以提高 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料在检测应变时与被检测材料之间的变形协调性,降低由刚度不一致所带来的检测误差。

2.3 应力松弛

取三组 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料试件进行应力松弛试验,对试件加载 50 N 的拉力,然后保持试件变形 5 min,试件的力值变化见表 2。由表 2 可知, PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料出现了较为明显的应力松弛现象,当保持试件变形一定时,5 min 后复合材料所受的力减小了 11% 左右,试验中发现随着时间的继续增加,其力值仍在继续缓慢减小,但减小的速率较前 5 min 更加缓慢。

表 2 应力松弛试验结果

试件编号	初始力 / N	松弛力 / N	变化率
1 [#]	50	44.4	11.2%
2 [#]	50	44.2	11.6%
3 [#]	50	44.4	11.2%

PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料出现应力松弛的原因是:当复合材料开始受到拉伸荷载时,其内部的分子处于不平衡的状态,微观上分子表现出由不平衡过渡到平衡的趋势,即分子链沿着外力的方向运动来减少或者消除内部的应力,因而复合材料在宏观上表现出应力松弛的现象。

2.4 应变与电阻关系

图 3 为 PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料在加载拉伸应变过程中,试件的瞬时电阻和保持变形 0.5 h 后的电阻。由图 3 可知, PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料的瞬时电阻和 0.5 h 后的电阻都随着应变的增加而增加,试件的应变与电阻之间具有一定的非线性相关性,能够用于检测应变。PET/ 炭黑 / 碳纤维复合材料具有这种拉伸应变敏感性的原因是:由炭黑和碳纤维构成的导电网络,在受到拉伸荷载时,其导电网络会发生变化,随着应变的增加导电颗粒间的距离也变大,导电粒子间的势垒也随之变大,电

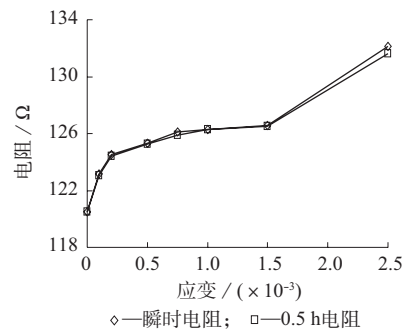


图 3 试件的应变-电阻

子逐渐出现无法越过势垒的趋势,在宏观上表现出 PET/炭黑/碳纤维复合材料电阻变大的趋势。

对比图 3 中试件的瞬时电阻和保持变形 0.5 h 后的电阻发现,电阻在试件变形保持 0.5 h 后出现了较小的降低,最大的差值出现在应变为 2.5×10^{-3} 时,降低了 0.5 W。根据前面的应力松弛试验结果,保持变形 0.5 h 后试件已经出现了应力松弛,说明应力松弛对试件的电阻具有一定的影响。因此,当 PET/炭黑/碳纤维复合材料进行应变检测时,需要采集材料变形时的瞬时电阻,才能保证应变检测的误差最小,如果电阻数据读取过慢,复合材料的应力松弛会导致应变检测结果出现一定误差。

图 4 为试件的一次加卸载循环过程中, PET/炭黑/碳纤维复合材料瞬时电阻随应变的变化规律,由图 4 可知,随着应变的增加与减小,试件的瞬时电阻具有一定的重复性,加载与卸载的曲线路径能够基本重合。

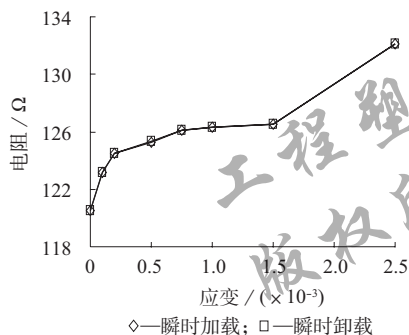


图 4 拉伸循环应变下试件的瞬时电阻

图 5 为试件的一次加卸载循环过程中, PET/炭黑/碳纤维复合材料保持变形 0.5 h 后电阻随应变的变化规律。图 5 结果显示,此时复合材料的应变-电阻响应同样具有重复性。

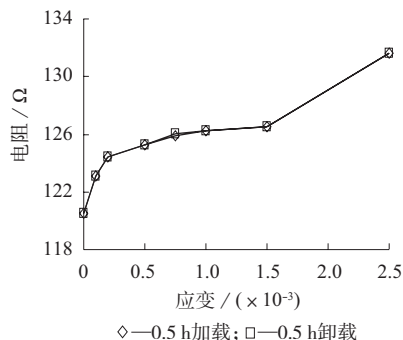


图 5 拉伸循环应变下试件的 0.5 h 电阻

由图 4、图 5 可知,应力松弛对试件拉伸应变循环的结果影响不大。对比图 3、图 4 和图 5 的试验

结果,可以得出应力松弛只对试件电阻的采集时间具有影响,采集的频率越高,越能降低应力松弛对复合材料应变检测的影响,而应力松弛带来的误差与加载的方式无关,应力松弛并不影响 PET/炭黑/碳纤维复合材料的应变-电阻重复性。

由 PET/炭黑/碳纤维复合材料的应变-电阻关系,可以得到应力松弛会影响炭黑/碳纤维/PET 复合材料的电阻,形成这种现象的原因可以归结为当复合材料内部的分子由不平衡向平衡过渡时,在消除内部应力的同时,其导电颗粒也出现了重新分布的情况,由一种不平衡的导电网络状态最终变成平衡的导电网络,从而在宏观上表现出复合材料电阻的变化。

3 结论

(1) 在 PET 中加入炭黑、短切碳纤维和马来酸酐接枝乙丙橡胶,通过双螺杆挤出机熔融制备的 PET/炭黑/碳纤维复合材料具有良好的导电性能,其平均电阻率为 $1.6 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2) 在应变 3.5×10^{-3} 范围内, PET/炭黑/碳纤维复合材料的应力-应变呈线性,通过对应力-应变的线性拟合,其 $R^2=0.9994$,线性相关性较好,复合材料的弹性模量为 380.6 MPa。PET/炭黑/碳纤维复合材料具有较为明显的应力松弛现象,保持复合材料变形一定时,5 min 后应力松弛为 11.2% 左右。

(3) 复合材料的应力松弛影响着材料应变-电阻之间的响应关系,对 PET/炭黑/碳纤维复合材料施加拉伸应变时,随着变形增加,材料的电阻呈逐渐增加的趋势,而在保持变形 0.5 h 后,材料的电阻出现了降低。形成这种现象的原因是应力松弛导致了导电颗粒在材料内部的重新分布,从而构成了新的导电网络,使材料电阻出现了变化。

参考文献

- [1] Hoa Phan L P, Suchanek G. Influence of polycrystalline silicon as electrical shield on reliability and stability of piezoresistive sensors[J]. Sensors and Actuators A:Physical, 2005, 120(2):567-572.
- [2] Li B, Zhong W H. Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(17):5595-5614.
- [3] Kuilla T, Bhadra S, Yao, D, et al. Recent advances in graphene based polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11):1350-1375.
- [4] Chen G H, Wu D J, Weng W G. Preparation of polymer/graphite

- conducting nanocomposite by intercalation polymerization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(10):2 506–2 513.
- [5] Jiang X, Bin Y, Matsuo M. Electrical and mechanical properties of polyimide carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization[J]. Polymer, 2005, 46(18):7 418–7 424.
- [6] McNally T, Potschke P, Halley P, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites[J]. Polymer, 2005, 46(19):8 222–8 232.
- [7] She Y, Chen G, Wu D. Fabrication of polyethylene / graphite nanocomposite from modified expanded graphite[J]. Polymer International, 2007, 56(5):679–685.
- [8] Mariaenrica F. Recycling of PET bottles as fine aggregate in concrete[J]. Waste Manage, 2010, 30(6):1 101–1 106.
- [9] Yao Z Y, Zhang X M, Ge Z. Mix proportion design and mechanical properties of recycled PET concrete[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2015, 43(2):344–352.
- [10] Azhari F, Banthia N. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing[J]. Cement and Concrete Composites, 2012, 34(7):866–873.
- [11] Liu X M, Wu S P. Study on the graphite and carbon fiber modified asphalt concrete[J]. Construction and Building Materials, 2014, 25(4):1 807–1 811.
- [12] Vipulanandan C, Prashanth P. Impedance spectroscopy characterization of a piezoresistive structural polymer composite bulk sensor[J]. Journal of Testing and Evaluation, 2013, 41(6):1–7.
- [13] Liao B, Zhou G Q, Wu L. The development and application analysis of the new pressure sensor[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(9):1 576–1 580.
- [14] Wang L, Ding T, Wang P. Effects of instantaneous compression pressure on electrical resistance of carbon black filled silicone rubber composite during compressive stress relaxation[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(15):3 448–3 450.
- [15] 马芳芳. 导电高分子复合材料压阻时变性与应力松弛监测初步研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2012.
- Ma Fangfang. Preliminary research on time-dependence of piezoresistivity for conductive polymer composites and stress relaxation monitoring[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [16] 江学良, 蒋涛, 程时远. 动态硫化 EPDM / PP 热塑性弹性体应力松弛的研究 [J]. 高分子材料与工程, 2001, 17(4):1–4.
- Jiang Xueliang, Jiang Tao, Cheng Shiyuan. Study of stress relaxation of dynamically vulcanized EPDM / PP thermoplastics elastomer[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2001, 17(4):1–4.

赢创 VESTAKEEP® 聚醚醚酮超 80 种装置通过 FDA 审批

赢创公司的 VESTAKEEP® 聚醚醚酮, 被医疗器材客户用于设计和开发手术植入物, 最近取得了一个里程碑成就: 超过 80 种使用 VESTAKEEP® 聚醚醚酮的装置通过了美国食品和药物管理局 (FDA) 的审批。

医疗原始设备制造商 (OEM) 通常通过两种方式让他们的植入物通过 FDA 检测。一种是售前许可 (PMA)。这是 FDA 最严苛的流程, 经常需要长达数年的测试和临床试验来验证植入物的安全性和有效性。另一种是售前通知, 又叫 510K 流程, 这是最普遍和受欢迎的方式。这种流程通过借鉴参考一种已经被 FDA 审批过的装置, 通常只需 90 天或更少的时间。VESTAKEEP® 聚醚醚酮有超过 80 种客户的装置通过 510K 流程, 而且也有使用 VESTAKEEP® 聚醚醚酮的设备通过更严苛的 PMA 流程, 充分说明这是一种和最挑剔的应用要求相比也算杰出的材料。

赢创的 VESTAKEEP® 聚醚醚酮为满足医疗器材行业对高性能生物兼容材料的需求而开发。VESTAKEEP® 聚醚醚酮的高抗疲劳性能和硬度是这些医疗装置成功研发的关键, 使之能在手术中及之后的愈合过程中承受高负荷。

作为医疗器材行业的宠儿, 赢创 VESTAKEEP® 聚醚醚酮被用于整形手术、脊柱、运动医学、心血管、四肢、颅颌面、牙科、肿瘤科市场的医疗器材和技术的开发。“和我们的客

户一同达到这一里程碑成就充分说明了 VESTAKEEP® 在医疗市场中的接受度和增长。”赢创高性能聚合物副总裁兼总经理 Vikram Chatur 表示。“因为赢创对医疗器材业的专注才有今天这样的成果, 我们的优势是研发和创新, 我们会不断开发 VESTAKEEP® 系列以增加业务范围并提升聚醚醚酮聚合物技术以在世界范围提高内医疗质量。” (PUWORLD) 道达尔石化和炼油美国公司推出新型高密度聚乙烯

近期, 道达尔石化和炼油美国公司推出了高密度聚乙烯 (PE-HD) 9825E。

相比其他应用于板材挤出热成型市场的 PE-HD, 硬度的强化使这款材料在保持基本性能的同时, 更能实现轻量化。或者客户可以选择生产相同重量的一款产品, 但性能有所提高。

9825E 具备的其他性能优势还包括高抗冲强度、耐化学性和水蒸气透过率低。

道达尔聚合物美洲公司市场经理 Ted Harris 指出, “相比其他应用于热成型容器的 PE-HD, 9825E 不仅能提高硬度和加工性能, 而且光泽度更好, 能够改善产品的视觉效果。此外, 市场对可回收材料的需求正在不断上涨, 9825E 可以回收, 迎合了这种需求。”

由于高硬度和高韧性, 这款材料特别适用于食品服务和食品包装行业中的热成型包装, 包括饮水杯、碗、酸奶盒等。

(石化网)