

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.019

湿热老化对 PP/SSFs 导电复合材料压阻行为的影响<sup>\*</sup>

邵柏军,朱振华,王俊,张明华,陈建康,汪洋

(宁波大学机械工程与力学学院,浙江宁波 315000)

**摘要:**应用注射成型的方法制备不锈钢短纤维(SSFs)填充聚丙烯(PP)导电复合材料,将不同填料含量导电复合材料进行加速老化后,测定单轴压缩载荷作用下材料电导率的变化规律。结果表明,PP/SSFs导电复合材料的电学性能对压力有很强的依赖性。在加载初期,材料的电阻随载荷的增大而降低;之后随着载荷的增大,电阻将趋于一个稳定值并在较小的范围内波动;最后随着载荷的继续增大电阻有一个上升的趋势。通过实验结果对比可以看出,老化使PP/SSFs导电复合材料的初始抗压性能降低,初始电阻率增大。

**关键词:**聚丙烯;不锈钢短纤维;导电复合材料;老化;压阻效应;电阻率

**中图分类号:** TB125, TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0084-05

**Piezoresistive Behavior of PP/SSFs Conductive Composites After Humid and Thermal Aging**

Shao Baijun, Zhu Zhenhua, Wang Jun, Zhang Minghua, Chen Jiankang, Wang Yang

(Faculty of Mechanical Engineering &amp; Mechanics, Ningbo University, Ningbo 315000, China)

**Abstract :** The stainless steel short fibers (SSFs) filled polypropylene (PP) conductive composites were prepared by injection molding. The conductive composites were accelerated aging in different conditions. Then the conductivity of the composites under uniaxial compression loading was determined by experimental methods. The results show that the electrical property of the material is strongly dependent on the loading. The resistance of the material decreases with the increasing of loading at the preliminary stage. At a higher compressive stress, the resistivity attains to a steady-state value with fluctuation in a small range. In the end, the resistance increases with further increasing of the loading. The initial compressive properties and initial conductivity of the conductive polymers will reduce after accelerated aging.

**Keywords :** PP ; SSFs ; conductive composites ; aging ; piezoresistive effect ; resistivity

复合型导电聚合物复合材料是由聚合物基体与导电填料混合而成,基体材料不具备导电性,主要是由导电填料之间形成导电通道而具备导电性<sup>[1]</sup>。该类复合材料在压应力作用下,其导电性随载荷的改变而发生变化,称之为压阻效应<sup>[2-3]</sup>。导电复合材料中导电填料的刚性远大于基体材料,因此在压应力作用下复合材料的形变可看作基体材料的形变<sup>[4]</sup>。基体材料压缩过程中导电填料间的间距变小,使得导电填料之间形成导电通道的概率增大,导电复合材料的电阻率将减小。

导电复合材料在长期使用和存放过程中不可避免会发生老化现象,材料的老化会对其使用性能造成很大的影响。导电复合材料的老化按老化条件的不同可分为热氧老化、紫外老化以及湿热老化<sup>[5-8]</sup>。致使材料老化的条件有光照、温度、湿度、氧气以及其它的环境条件<sup>[8]</sup>。导电复合材料的老化是由于基体材料分子链发生了断裂或交联现象,分子链

断裂会使其强度降低,而交联会使其变脆。

目前,对导电复合材料已经有非常广泛的研究,宋义虎等<sup>[4,9-10]</sup>对以石墨和炭黑作为导电填料的导电复合材料体系的压阻效应进行了研究。杨瑞成等<sup>[11-12]</sup>对聚丙烯(PP)/纳米蒙脱土复合材料的热氧老化以及湿热老化对其力学性能的影响进行了一系列的研究。王爱东等<sup>[13]</sup>对PP/无机填料复合材料的热氧老化对其力学性能影响进行了研究。Lv Y等<sup>[14]</sup>通过自然条件和实验室加速老化对等规PP的物理老化对其力学性能影响进行了研究。

但是,现有的关于导电复合材料的研究大多是将材料的压阻效应与物理老化分别进行研究,对导电复合材料老化后的压阻行为的研究较少,而在导

<sup>\*</sup> 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),宁波大学科技创新SRIP项目

联系人:邵柏军,硕士研究生,从事导电复合材料研究

收稿日期:2016-03-23

电复合材料的长期使用过程中,材料难免在光、氧、湿度、热等环境下工作,因此笔者将研究加速湿热老化后材料的力学与电学行为的变化,探讨老化对导电复合材料压阻效应的影响规律。

笔者使用的是 PP/ 不锈钢短纤维 (SSFs) 导电复合材料,其已经作为防静电、防电磁干扰等材料被应用<sup>[15]</sup>。另外,PP 纤维与 SSFs 也被应用到混凝土中,来改善混凝土的性能<sup>[16]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PP: 通用级,南京德尔隆公司;

SSFs: 湖南惠同新材料股份有限公司。

### 1.2 主要仪器及设备

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: 宁波海天塑料机械有限公司;

材料老化四元测试系统: CCX400 型,美国 Atlas 公司;

超纯水机: MOL CL 3K 型,重庆摩尔水处理设备有限公司;

空气压缩机: W-0.17 / 7(TA-65) 型,复盛实业(上海)有限公司;

万能试验机: MTS-810 型,美国 MTS 系统公司;

桌上型显微镜: TM3000 型,日本日立公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): SU70 型,日本日立公司;

离子溅射装置: E-1010 型,日本日立公司;

动态信号测试分析系统: DH5929 型,江苏东华测试技术有限公司。

### 1.3 试样制备

将 PP 及 SSFs 通过单螺杆挤出机熔融共混,通过注射成型制备 PP/SSFs 导电复合材料标准的拉伸实验试件。所得试件的 SSFs 质量分数分别为 7%, 8%, 9%。将 PP/SSFs 导电复合材料标准的拉伸实验试件加工成直径为 9 mm、厚度为 3 mm 的圆柱状试件。

### 1.4 实验过程

#### (1) 老化实验。

将加工好的试件放入材料老化四元测试系统内进行加速老化实验,温度控制在 50℃,相对湿度控制在 70%。老化时间分别为 20 d 和 40 d。

#### (2) 压阻实验。

使用万能试验机对未老化试样以及老化后试样进行单轴压缩实验,以  $10^{-3}$  的应变率进行加载,应变控制在 60% 左右。实验测量电信号的电路如图 1 所示,实验电路是采用直流电源、试件与电阻箱串联、动态信号测试分析系统与电阻箱并联的方式。用动态信号测试分析系统来采集电阻箱电压信号,进而换算出 PP/SSFs 导电复合材料试样的电压信号;直流电源提供稳定电压;用引伸计来测量 PP/SSFs 导电复合材料的应变。

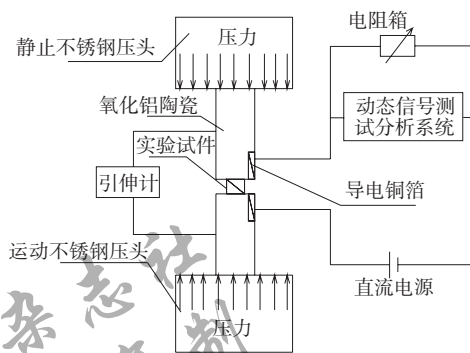


图1 电信号测量电路

数据处理时,实时电阻率  $\rho_\varepsilon$  计算公式为:

$$\rho_\varepsilon = \frac{R_\varepsilon A_0}{L_0} \quad (1)$$

式中:  $R_\varepsilon$  为实验计算所获得试样的实时电阻;  $A_0$  为试样的初始面积;  $L_0$  为试样的初始厚度。

但是实验进行中试样的面积和厚度都是实时发生变化的,为获得比较准确的实时电阻率,对所获得的初始电阻率进行修正,修正公式为<sup>[4]</sup>:

$$\rho = \frac{R_\varepsilon A_0}{L_0} \times \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \quad (2)$$

式中:  $\rho$  为最终所电阻率;  $\varepsilon$  为实时应变。

### (3) SEM 实验。

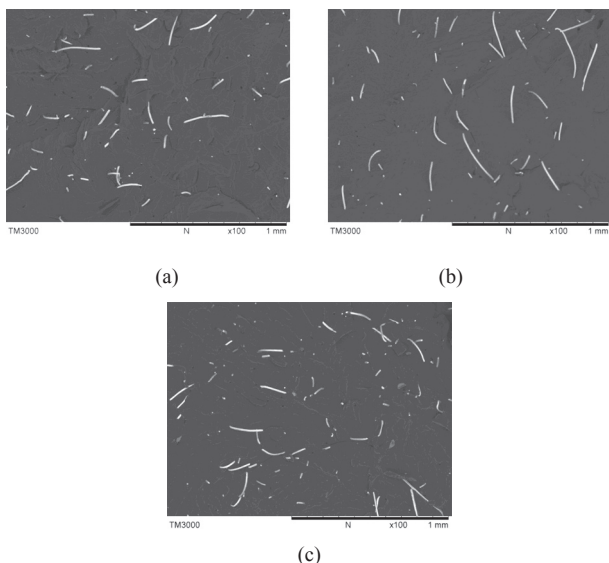
为研究导电复合材料中导电填料分布情况,将未老化试样以及不同条件加速老化试样放到液氮中淬断,对断面进行喷金后,在 SEM 下进行微观观察。

## 2 结果与分析

### 2.1 SEM 结果分析

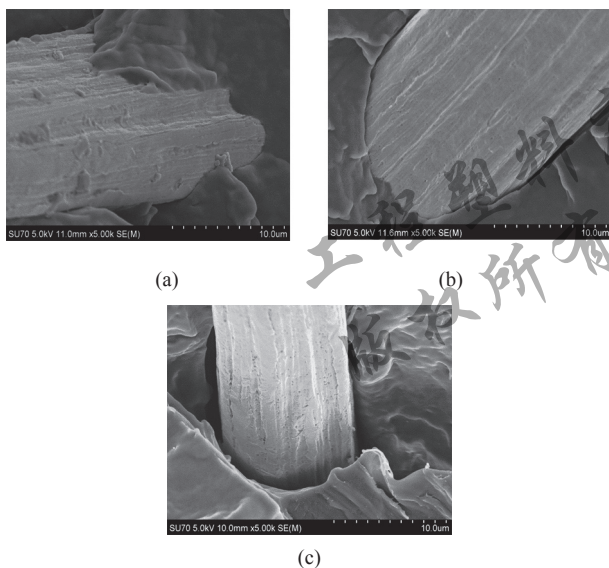
图 2 为不同 SSFs 含量导电复合材料的断面 SEM 照片。从图 2 可以看出,SSFs 在 PP 基体中分散比较均匀,没有团聚现象,可以比较好地传递载荷并易于形成导电通道。随着 SSFs 含量的增加,单位面积内 SSFs 数量增多。

图 3 为导电纤维与基体结合情况 SEM 照片。从图中可以看出,未老化的复合材料中导电纤维与



SSFs 含量: a—7%; b—8%; c—9%;

图2 PP/SSFs 导电复合材料 SSFs 分布图



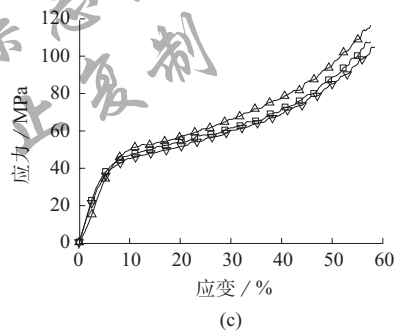
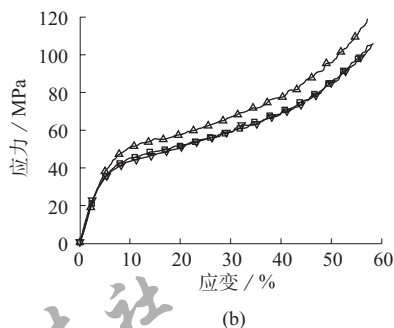
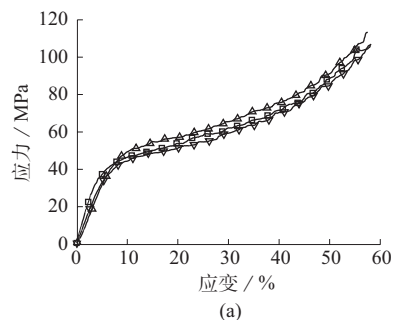
a—未老化; b—老化 20 d; c—老化 40 d

图3 SSFs 与 PP 结合状态 SEM 照片

基体结合情况比较好。老化 20 d 后, SSFs 与基体之间出现比较小的间隙, 基体材料与填料之间发生脱粘损伤, 这是由于热氧老化造成了基体结构的变化; 老化 40 d 时, SSFs 与 PP 之间的间隙相对于老化 20 d 时有所增加, 这是由于进一步老化造成的基体材料结构变化。这些微损伤将对材料的力学与电学性能产生影响。

## 2.2 应力-应变曲线

图 4 为 SSFs 含量不同的 PP/SSFs 导电复合材料以  $10^{-3}$  应变率加载应力-应变曲线。从图中可以看出, 材料具有较明显的弹性阶段、屈服阶段和强化阶段。



□—未老化; ▽—老化 20 d; △—老化 40 d

SSFs 含量: a—7%; b—8%; c—9%

图4 不同 SSFs 含量导电复合材料的应力-应变曲线

初始阶段曲线较陡, 并且在相同载荷条件下老化后的试样应变增大, 这是由于老化过程中 SSFs 与 PP 之间发生脱粘, 同时也存在着分子链的断裂与交联现象, 使 PP/SSFs 导电复合材料的刚度下降。由于实验为单轴压缩, 老化导致的脱粘损伤将随载荷增加而减小, 因此老化对导电复合材料的压缩行为的影响将不明显。另外, 老化是分子链的断裂与交联同时进行的, 老化 20 d 时分子链的断裂效果占主导, 随着老化的进行分子链的交联现象更加明显, 因此导致老化 40 d 的应力-应变曲线在同一应变情况下应力反而最大。

## 2.3 应力-电阻曲线

图 5 为不同 SSFs 含量导电复合材料的应力-相对电阻曲线图, 图中  $R_0$  为计算所获得的试样的初始电阻。从图 5 可以看出, 加载初期随着载荷的增大, 导电复合材料的电阻迅速下降, 这体现了导电复

合材料的电阻负压力系数效应<sup>[17]</sup>;之后导电复合材料的电阻曲线出现一个平稳变化阶段,电阻在很小的范围内波动;在加载的最后一段时间,导电复合材料的电阻出现了一定程度的增大,这是导电复合材料的电阻正压力系数效应<sup>[17]</sup>。在图 5a 中,应力-相对电阻曲线在后期的变化规律不是很明显,这是由于 SSFs 含量相对较低时材料导电性能不是很稳定,在加载过程中材料的电阻对应力改变比较敏感。

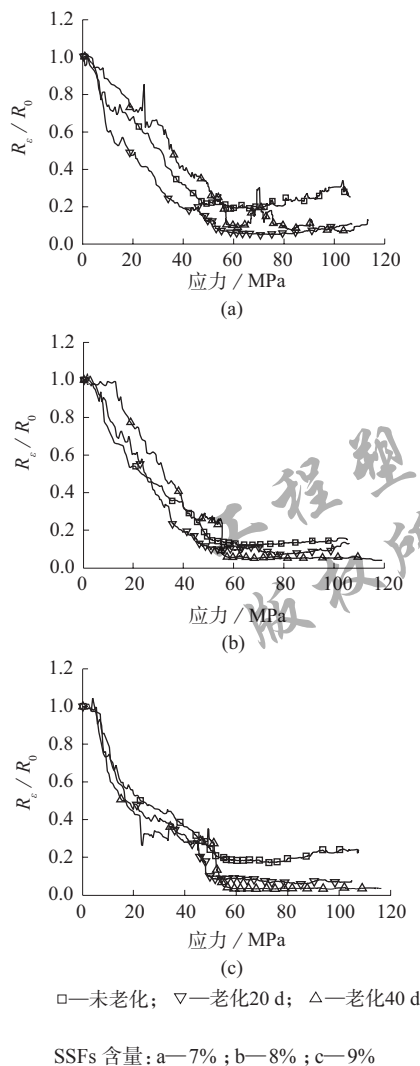


图 5 不同 SSFs 含量导电复合材料应力-相对电阻曲线

老化导致导电复合材料的初始电阻增大,但是随着压缩载荷的增大,脱粘损伤量将减小,因此电阻与未老化的导电复合材料电阻接近,从而随着老化时间的增加其相对电阻反而越小。在图 5a 中由于 SSFs 的含量相对较低,使得这一规律不是很明显。

#### 2.4 应力-电阻率曲线

图 6 为不同 SSFs 含量导电复合材料应力-电

阻率曲线。从图 6 可以看出,在刚开始加载时,PP/SSFs 的电阻率迅速下降,之后电阻率在一个很小的范围内波动。在 SSFs 含量为 7% 的导电复合材料应力-电阻率曲线中(图 6a),曲线出现了波动,这是由于 SSFs 含量相对较低,导电性对压力的依赖性相对较大,曲线容易出现相对较大的波动。

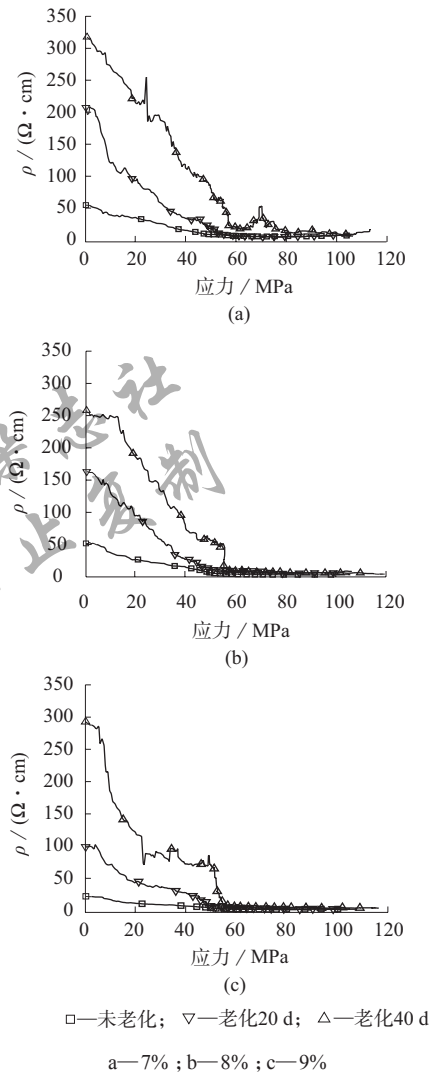


图 6 不同 SSFs 含量导电复合材料应力-电阻率曲线

从图 6 还可以看出,由于 PP/SSFs 导电复合材料的老化,使得其初始电阻率出现增大的情况,并且是老化时间越久增大得越明显。在单轴压缩实验的过程中,刚开始加载时电阻率迅速下降,在达到 50~60 MPa 时,迅速下降的趋势消失,电阻率在一个相对较小的区域内波动。

### 3 结论

(1) 单轴压缩实验表明,PP/SSFs 导电复合材料具有较明显的弹性阶段、屈服阶段和强化阶段。在压缩实验加载初期,导电复合材料达到相同应变

老化时间越长所需要的载荷越小。

(2) 在单轴压缩实验加载初始阶段,导电复合材料体现电阻负压力系数效应;随着载荷的继续增大材料电阻在一个很小的范围内波动;最后导电复合材料电阻随载荷的增大而增大,体现电阻正压力系数效应。并且随着老化时间的增加,材料初始电阻率也随之增大。

(3) 单轴压缩实验过程中,电阻率会在开始加载时迅速下降,之后在一个很小的范围内波动。

#### 参考文献

- [1] 益小苏. 复合导电高分子材料的功能原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2004:14-16.  
Yi Xiaosu. The functional principle of conductive polymeric composite materials[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2004:14-16.
- [2] 周剑锋, 宋义虎, 郑强, 等. 短碳纤维填充 HDPE 复合体系的渗流网络与压阻行为 [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(7):1 338-1 341.  
Zhou Jianfeng, Song Yihu, Zheng Qiang, et al. Percolation network and piezoresistive behavior of HDPE conducting composites filled with SCF[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2004, 25(7):1 338-1 341.
- [3] 徐文武, 宋义虎, 周剑锋, 等. 聚氯乙烯 / 炭黑导电复合体系的压阻行为 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(6):1 170-1 173.  
Xu Wenwu, Song Yihu, Zhou Jianfeng, et al. Piezoresistance behavior of polyvinyl chloride / carbon black conductive composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(6):1 170-1 173.
- [4] 宋义虎, 郑强, 益小苏. 高密度聚乙烯 / 石墨半导体复合物的压阻特性 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(2):46-51.  
Song Yihu, Zheng Qiang, Yi Xiaosu. Study on piezoresistivity of high density polyethylene / graphite semi-conductive composites[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 1999, 16(2):46-51.
- [5] Yano A, Akai N, Ishii H, et al. Thermal oxidative degradation of additive-free polypropylene pellets investigated by multichannel Fourier-transform chemiluminescence spectroscopy[J]. Polymer Degradation & Stability, 2013, 98(12):2 680-2 686.
- [6] Wanasekara N, Chalivendra V, Calvert P. Sub-micron scale mechanical properties of polypropylene fibers exposed to ultraviolet and thermal degradation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4):432-437.
- [7] Canetti M, Bertini F, Chirico A D, et al. Thermal degradation behaviour of isotactic polypropylene blended with lignin[J]. Polymer Degradation & Stability, 2006, 91(3):494-498.
- [8] 宋波, 傅倩, 刘小云, 等. 环境因素对 PBO 纤维老化的影响和储存寿命预测 [J]. 材料研究学报, 2010, 24(5):487-492.  
Song Bo, Fu Qian, Liu Xiaoyun, et al. Effect of environmental factors on the aging behavior of PBO fibers and the storage life prediction[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2010, 24(5):487-492.
- [9] 宋义虎, 郑强, 潘颐, 等. 单轴压力对高密度聚乙烯 / 炭黑导电复合材料电阻特性的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(3):475-479.  
Song Yihu, Zheng Qiang, Pan Yi, et al. Effect of uniaxial pressures on the resistance of high density polyethylene / carbon black composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(3):475-479.
- [10] 朱姝, 郑强, 周剑锋, 等. HDPE/PCB 高分子导电复合体系的单轴形变与压阻行为 [J]. 高分子学报, 2006(1):82-86.  
Zhu Shu, Zheng Qiang, Zhou Jianfeng, et al. Relationship between uniaxial deformation and piezoresistance for HDPE/PCB composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2006(1):82-86.
- [11] 杨瑞成, 吴量, 牛绍蕊, 等. 纳米蒙脱土 / 聚丙烯复合材料热氧老化动力学 [J]. 复合材料学报, 2010, 27(6):70-75.  
Yang Ruicheng, Wu Liang, Niu Shaorui, et al. Thermal-oxidative aging kinetics of montmorillonite / polypropylene nanocomposites[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2010, 27(6):70-75.
- [12] 杨瑞成, 吴量, 马建忠. 聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料的湿热老化性能 [J]. 现代化工, 2010, 30(4):66-68.  
Yang Ruicheng, Wu Liang, Ma Jianzhong. Hygrothermal aging performance of polypropylene / montmorillonite nanocomposites[J]. Modern Chemical Industry, 2010, 30(4):66-68.
- [13] 王爱东, 于海鸥, 杨霄云, 等. 填充聚丙烯的热氧老化性能研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(7):68-72.  
Wang Aidong, Yu Haiou, Yanag Xiaoyun, et al. Study of thermal-oxidative aging properties of filled polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(7):68-72.
- [14] Lv Y, Huang Y, Yang J, et al. Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: a comparison and correlation study[J]. Polymer Degradation & Stability, 2015, 112:145-159.
- [15] 方鲲, 曹传宝, 朱鹤孙. 不锈钢纤维填充聚丙烯导电塑料的屏蔽效能研究 [J]. 安全与电磁兼容, 2006(1):78-80.  
Fang Kun, Cao Chuanbao, Zhu Hesun. Study on the shielding effectiveness of stainless-steel-fiber / PP conductive plastics[J]. Shielding Technology & Shielding Material, 2006(1):78-80.
- [16] 高先来, 孙云. 不锈钢与聚丙烯混杂纤维混凝土的性能研究 [J]. 商品混凝土, 2011(11):33-36.  
Gao Xianlai, Sun Yun. Study on properties of concrete with hybrid fibers of polypropylene and stainless steel fiber[J]. Ready-mixed Concrete, 2011(11):33-36.
- [17] 宋义虎, 郑强, 刘小蕊, 等. 炭黑和石墨填充聚乙烯导电复合材料电阻的外场依赖性 [J]. 材料研究学报, 2000, 14(2):140-146.  
Song Yihu, Zheng Qiang, Liu Xiaorui, et al. External field dependence of resistivity for carbon black or graphite filled polyethylene conductive composites[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2000, 14(2):140-146.