

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.018

压缩和回复下 PA6/MWCNTs/SSFs 复合材料导电性研究^{*}

熊诚,邵柏军,张明华,陈建康,邵世明

(宁波大学机械工程与力学学院,浙江宁波 315000)

摘要:通过熔融共混、注射成型将多壁碳纳米管(MWCNTs)和不锈钢纤维(SSFs)与尼龙(PA)6复合制成PA6/MWCNTs/SSFs导电复合材料,在万能试验机上对其进行单轴压缩蠕变和阶梯回复实验,对材料的电阻率、应力、应变进行同步测量,研究不同应力及SSFs含量下复合材料的电阻率变化。结果表明,该复合材料在阶梯应力加载瞬间发生普弹形变,维持恒定应力后,发生高弹形变和粘流形变,阶梯应力卸载后,应变会有所回复。压缩蠕变状态下,当应力为10,20 MPa时,加载瞬间复合材料电阻率会发生突变下降;当应力维持在10 MPa时,电阻率随应变的增加呈下降趋势,即发生电阻蠕变现象,SSFs质量分数为10%的复合材料电阻蠕变现象最为明显;随着应力水平增大,电阻蠕变现象消失,电阻率趋于稳定,但当SSFs质量分数为8%时,电阻率存在较大波动;阶梯回复状态下,复合材料电阻率基本稳定,但当应力卸载到10 MPa时,电阻率存在波动,随着SSFs含量增加,波动趋于平缓。根据Burgers蠕变模型以及聚合物荷载响应特点,认为这主要是由于聚合物分子链的运动对导电通路的影响引起的。

关键词:PA6/MWCNTs/SSFs复合材料;电阻蠕变;阶梯回复;Burgers模型

中图分类号:TB125, TB324 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)05-0088-05

Electrical Conductivity of PA6/MWCNTs/SSFs Composites under Compression and Recovery

Xiong Cheng, Shao Baijun, Zhang Minghua, Chen Jiankang, Shao Shiming

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

Abstract : PA6 / multi-wall carbon nano-tubes (MWCNTs) / stainless steel fibers (SSFs) conductive composites were prepared by melt-blending and injection molding. Compressive creep and step recovery experiments of the conductive composites were done by universal testing machine. The resistivity, stress and strain of the composites were measured synchronously in the process of experiments and the resistivity changes of the composites with different SSFs contents under different stress were studied. The results show that the composites exist regular elastic deformation at the instantaneous step stress and high elastic deformation together with viscosity flow deformation at the constant stress, moreover, the strain recovers slightly when the step stress is unloaded. Under compressive creep condition, the resistivity of the composites drop quickly when the instantaneous stress is 10 MPa or 20 MPa, it decreases with the increase of strain when the constant stress is 10 MPa, this phenomenon is known as resistance creep, which is the most obvious when the mass fraction of SSFs is 10%. The resistance creep disappears with the growth of the stress, as a result, the resistivity tends to reach steady states but fluctuates obviously when the mass fraction of SSFs is 8%. The resistivity is basically stable during step recovery but fluctuates when the stress is unloaded to 10 MPa, however, the fluctuation is weakened with the increase of SSFs content. According to Burgers creep model and loading response of polymer composites, it is believed that the fluctuation of resistivity is mainly affected by the change of conductive network due to the motion of polymer molecular chain.

Keywords : PA6 / MWCNTs / SSFs composite ; resistance creep ; step recovery ; burgers model

聚合物导电复合材料的导电性主要源于导电填料所构成的导电通路,在压缩载荷作用下,导电填料的间距会随载荷的增大而减小,使得导电复合材料的电阻具有压力依赖性^[1],聚合物基体的刚度相较于导电填料的刚度相差很大,所以复合材料的变形主要考虑基体的变形^[2]。由于聚合物基体的粘弹性,在恒定压力的作用下,基体的蠕变也会使相邻的导电填料间距变小,从而使导电复合材料呈现“电

阻蠕变”现象^[3]。蠕变回复时,载荷突然除去或减小,填料间距变大,导电复合材料呈现“电阻蠕变回复”现象^[4]。在加载和卸载瞬间,以及维持恒定应力后

^{*} 国家自然科学基金项目(11202110,11472141, U1330101),浙江省教育厅资助项目(Y201121000),宁波大学研究生科研创新基金项目

联系人:熊诚,主要从事导电高聚物研究

收稿日期:2015-03-24

电阻变化是由有效导电通路在蠕变以及回复两种竞争机制下改变引起的^[5-6]。目前,对于碳材料如石墨和碳纳米管填充聚合物基复合材料^[7-11]和不锈钢纤维(SSFs)填充聚合物基复合材料^[12-13]的蠕变及导电性已经有了广泛的研究,但是对于多壁碳纳米管(MWCNTs)和SSFs双填料填充尼龙(PA)基复合材料的导电性鲜有报道。笔者根据线型高聚物的粘弹性理论^[14-16],通过实验,分析PA6/MWCNTs/SSFs复合材料在压缩蠕变及蠕变回复条件下的导电性,讨论“电阻蠕变”的影响因素,为长期荷载作用下的导电复合材料力学传感器制备提供理论支持。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6粒料:通用级,南京德尔隆公司;

短SSFs:湖南惠同新材料股份有限公司;

MWCNTs:工业级,中科院成都有机化学有限公司。

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;

万能试验机: MTS-810型,美国MTS系统公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): S-4800型,日本日立公司;

离子溅射器: E-1045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MWCNTs, SSFs及PA6通过单螺杆挤出机熔融共混并注射成型3 mm厚薄板。制备的复合材料试样中, MWCNTs质量分数为1%, SSFs质量分数分别为8%, 10%和12%, 将试样加工成直径为10 mm的圆片。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 压缩蠕变及阶梯回复测试。

使用万能试验机在常温下进行单轴压缩蠕变及阶梯回复实验,压缩实验装置如图1所示。实验采用阶梯应力加载方式,每个阶梯增加10 MPa,从10 MPa开始,至40 MPa结束,每个阶梯持续时间为5 min。蠕变回复也采用阶梯应力卸载方式,每个阶梯减小10 MPa。加载同时将试样接入外部电路,用以测量载荷作用下材料电学性能的变化。图

2为压缩蠕变和阶梯回复条件下测试试样电阻率的装置示意图,电路中试样与电阻箱串联,电阻箱两端并联电压测量装置(动态信号测试分析系统)可实时记录电阻箱两端电压,经换算,可以求得试样电阻率。实验过程中,将试样的上下两个端面涂上电极与导线相连,试样与氧化铝绝缘陶瓷接触,将引伸计加在氧化铝陶瓷上,如图1所示,在整个实验过程中记录应力、应变、时间以及电学信号。

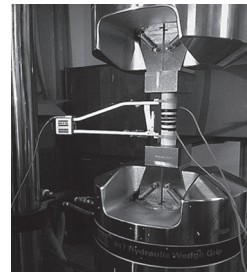


图1 压缩实验装置

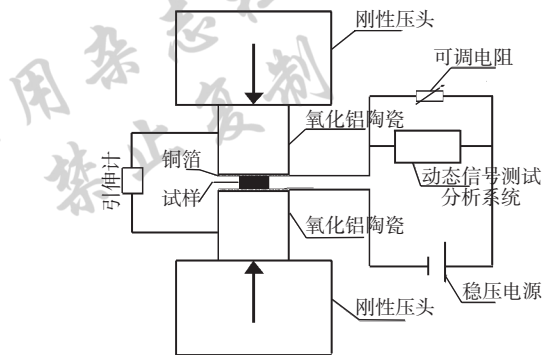


图2 压缩蠕变和阶梯回复条件下电阻率测试装置示意图

(2) SEM观察。

将试样在液氮中脆断,用离子溅射器对断口表面喷铂,用SEM观察导电复合材料中填料分布情况并拍照。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

图3为不同SSFs含量的复合材料断面SEM照片。从图3可以明显看出不同含量的SSFs在PA6基体中分散性很好,团聚现象较少。同时从图3中也可以看出SSFs与基体界面结合良好,可以有效传递载荷,能起到纤维增强作用。

2.2 压缩蠕变和阶梯回复条件下复合材料的时间-应力-应变特性

根据线型高聚物理论,复合材料蠕变过程可以用Burgers蠕变模型^[11]表示,如图4所示,应变 ε 由3部分组成:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3$$

式中: ε_1 ——突加应力时由键长键角变化造成的普

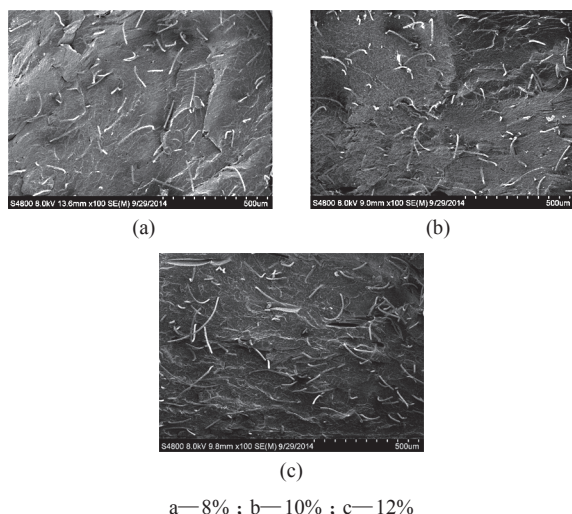


图 3 不同 SSFs 含量的复合材料断面 SEM 照片

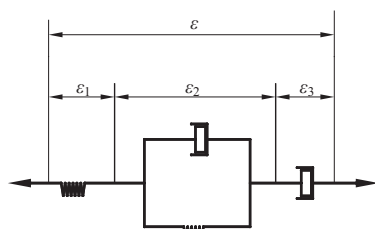


图 4 Burgers 蠕变模型

弹形变,

ε_2 ——恒定应力后由于分子链段运动造成的高弹形变,

ε_3 ——分子间滑移造成的粘流形变。

图 5 为不同 SSFs 含量的复合材料在阶梯应力作用下的时间-应力-应变曲线。

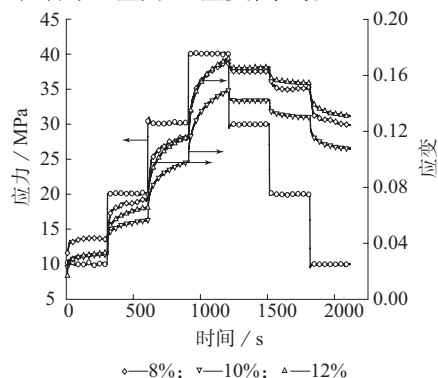


图 5 不同 SSFs 含量的复合材料在阶梯应力作用下的时间-应力-应变曲线

从图 5 可以看出,在阶梯应力加载和卸载瞬间,材料均会发生普弹形变,而且会随着 SSFs 含量变化而变化。维持恒定应力后,会发生高弹形变和粘流形变,应变会继续变化,阶梯加载,应变会持续增加,阶梯卸载,应变逐渐回复,但回复程度较小。在不同应力水平下,蠕变速率有所不同;相同应力水平时,

SSFs 含量不同,加载瞬间的普弹形变也有所差异。在加载卸载过程中,外力作用导致基体分子链运动使材料宏观上产生变形。

2.3 压缩蠕变和阶梯回复条件下 SSFs 含量和应力水平对复合材料导电性的影响

图 6 为不同 SSFs 含量的复合材料在阶梯应力作用下体积电阻率随时间变化关系曲线。

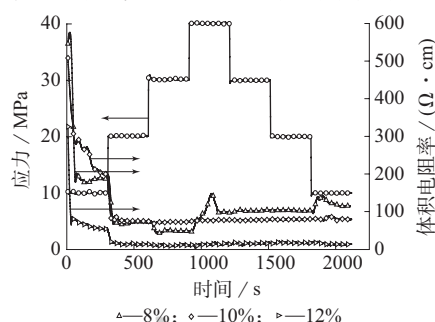


图 6 不同 SSFs 含量的复合材料在阶梯应力作用下的体积电阻率随时间变化关系曲线

从图 6 可以看出,SSFs 含量和应力水平都会影响复合材料电阻率变化。当应力为 10, 20 MPa 时,加载的瞬间,复合材料电阻率都会发生突变下降,且应力为 10 MPa 时,电阻率的突变下降幅度较大;当应力从 20 MPa 突加到 30 MPa 后,除 SSFs 质量分数为 8% 的复合材料外,其它 SSFs 含量的复合材料电阻率突变下降不再显著。当应力恒定在 10 MPa 时,复合材料的电阻率随应变的增加呈下降趋势,即存在电阻蠕变现象,不同 SSFs 含量下的电阻蠕变速率差异明显,随着 SSFs 含量的增加,复合材料电阻蠕变速率先增大后减小,SSFs 质量分数为 10% 的复合材料电阻蠕变速率最大,即电阻蠕变现象最明显;当应力水平继续增大时,电阻蠕变现象消失,电阻率趋于稳定,但 SSFs 质量分数为 8% 的复合材料存在较大的电阻率波动现象。MWCNTs 和 SSFs 分散在 PA6 基体中,复合材料中导电填料含量已超过渗流阈值,此时依附于基体的临时导电通路已经形成,但不稳定,容易在外力的作用下发生改变,在突然施加阶梯应力后,电阻率快速下降可以反映出导电通路在外力作用下的变化。电阻率变化跟导电通路的稳固性有关,SSFs 含量越高,所形成的导电通路更为稳固,因此对于 SSFs 质量分数为 8% 的复合材料,其导电通路的稳固性较其它 SSFs 含量的复合材料弱,电阻率易产生波动。

蠕变以及回复过程中分子链的运动会引起导电通路的变化,而该导电通路的形成主要是导电填

料的直接接触和隧道效应。突加应力时,分子链上只有键长键角的变化,此时电阻率下降是由于聚合物键长键角变化引起导电填料更多地参与导电通路重新组合,进而大幅降低电阻率,此时导电填料主要是直接接触。当应力恒定后,此时聚合物基体的应变是由分子链段的运动及分子间的滑移造成的,这个过程应变相对很小且具有时间依赖性,分析认为此时导电通路的变化主要是由于导电填料间距小于隧道电流的势垒和超过势垒导致隧道电流中断这两个原因的共同作用,这是一个动态变化的过程。导电填料含量及应力水平都能影响导电填料的间距,当应力加载到 10 MPa 维持恒定后,聚合物键长键角变化以及分子链段运动和分子间的滑移都能使填料间距不断变小,增加了导电填料的直接接触和隧道电流机率,进而使电阻率降低,电阻蠕变现象明显;继续加载,由于填料间距足够小,导电网络已经稳固,电阻蠕变现象不再明显。

从图 6 可以看出,在阶梯回复过程中,应力从 40 MPa 卸载到 20 MPa 过程中,复合材料电阻率基本保持不变,这是因为聚合物分子链键长键角运动的恢复与分子链段运动和分子间滑移对导电通路的破坏和重组达到了一个动态平衡。而当应力卸载到 10 MPa 时,SSFs 质量分数为 8% 的复合材料电阻率存在一个较大的波动,SSFs 质量分数为 10% 的次之,而 SSFs 质量分数为 12% 的复合材料电阻率几乎没有波动。这可能是因为较低应力下,动态平衡有轻微变化,分子链键长键角的运动恢复改变 MWCNTs 和 SSFs 在基体中的分布,对导电通路的破坏略占上风,电阻率有少许上升;随着分子链键长键角的运动停止,分子链段运动和分子间滑移使导电填料间距减小,电阻率又有所降低。较低含量的 SSFs 所构筑的导电通路没有高含量 SSFs 构筑的稳固,SSFs 含量越低,导电通路越容易在外力作用下发生改变,因而 SSFs 质量分数为 8% 的复合材料对键长键角的运动较为敏感,故其电阻率会有较大的波动。

3 结论

(1) 在压缩蠕变实验中,PA6/MWCNTs/SSFs 导电复合材料在阶梯应力加载瞬间发生普弹形变,维持恒定应力后,发生高弹形变和粘流形变,阶梯应力卸载后,应变回复,但回复程度较小。

(2) 压缩蠕变条件下,复合材料存在电阻蠕变现象,应力为 10 MPa 状态下,电阻蠕变现象明显,当

应力超过 10 MPa 后,电阻蠕变现象不再明显;阶梯回复条件下,电阻率基本保持稳定,当应力卸载到 10 MPa 时,复合材料的电阻率出现波动,但随着 SSFs 含量增加,波动趋于平缓。

(3) 不同的 SSFs 含量对复合材料电阻蠕变现象影响的程度不同,SSFs 质量分数为 10% 的复合材料电阻蠕变现象最为明显。SSFs 质量分数 8% 的复合材料电阻率在高应力水平力作用下容易发生较大的波动。

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,2004:39-46.
Yi Xiaosu. The functional principle of conductive polymeric composite materials[M]. Beijing:National Defence Industry Press, 2004:39-46.
- [2] 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 Material Compositae Sinica, 1999, 16(2):46-51.
- [3] Wang Peng. Creep of electrical resistance under uniaxial pressures for carbon black-silicone rubber composite[J]. Mater Sci, 2010, 45:3 595-3 601.
- [4] Wang Luheng, Ma Fangfang. Study on compressive resistance creep and recovery of flexible pressure sensitive material based on carbon black filled silicone rubber composite[J]. Sensors and Actuators A:Physical, 2011, 165:207-215.
- [5] Wang Luheng, Ding Tianhuai. 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, 68:3 448-3 450.
- [6] Wang Luheng, Han Yanyan. Compressive relaxation of the stress and resistance for carbon nanotube filled silicone rubber composite[J]. Composites:Part A, 2013, 47:63-71.
- [7] Tang Longcheng, Wang Xua, Gong Lixiu a, et al. Creep and recovery of polystyrene composites filled with graphene additives[J]. Composites Science and Technology, 2014, 91:63-70.
- [8] Yao Zhen, Wu Defeng, Chen Chong, et al. Creep behavior of polyurethane nanocomposites with carbon nanotubes[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2013, 50:65-72.
- [9] Jia Yu, Peng Ke, Gong Xinglong, et al. Creep and recovery of polypropylene/carbon nanotube composites[J]. International Journal of Plasticity, 2011, 27(8):1 239-1 251.
- [10] Liu Xiaoxiao, Zhang Shunhua, Xu Xiujuan, et al. Study on the creep and recovery behaviors of UHMWPE/CNTs[J]. Composite Fiber, 2013, 14(10):1 635-1 640.
- [11] 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 Jin mei, et al. Research on electrical properties of PA6 / CNTs composites[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 26(7):5-8.
- [12] Callens M G, Cuyper P D, Gorbatikh L, et al. Effect of fibre architecture on the tensile and impact behaviour of ductile stainless steel fibre polypropylene composites[J]. Composites Structure, 2015, 119:528-533.
- [13] Allaer K, De Baere I, Lava L, et al. On the in-plane mechanical properties of stainless steel fibre reinforced ductile composites [J]. Composites Science and Technology, 2014, 100:34-43.
- [14] 何曼君. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2011:239-245.
- He Manjun. Molecular physics[M]. Shanghai:Fudan University Press, 2011:239-245.
- [15] 张少实. 复合材料与粘弹性力学[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.
- [16] 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, 2008:75-77.
- He Pingsheng. The mechanical properties of polymer[M]. Hefei:University of Science & Technology China Press, 2008:75-77.

供应短缺推动欧洲树脂价格猛涨

欧洲热塑性塑料加工商4月份受到了前所未有的材料短缺和价格猛涨的冲击。

由于大型聚合化工厂发生一系列不可抗力事件,加上不少工厂延长维护,从3月底就开始出现材料严重短缺。因此,生产商的库存水平非常低,许多塑料加工企业、尤其是聚烯烃薄膜挤出生产商,称严重的材料短缺可能导致部分生产线陷入停顿。

而欧元的疲软也有可能加剧市场的短缺现象。欧元的贬值正在削弱进口的吸引力,同时也在促使材料转向出口。

聚合物生产商把握供应吃紧的机会,大幅提高价格。聚烯烃价格的上涨达到单体价格上涨的3~4倍。高密度聚乙烯每吨价格攀升190~200欧元。低密度聚乙烯薄膜级别每吨价格攀升175欧元,而聚丙烯价格飙升了185欧元。PVC价格也比原料价格上涨幅度大得多,每吨上涨80欧元,而乙烯成本价每吨只上涨了27.5欧元。同时,聚苯乙烯价格涨幅略超过苯乙烯单体成本涨幅,而PET价格涨幅与成本涨幅保持同步。

由于大型聚合物生产商集中遇到不可抗力事件,其中包括至少6家大型树脂供应商,导致3月底和4月初出现严重供应瓶颈。

同时,由于春天伊始,大部分市场领域的需求有所攀升。聚合物需求也受益于油价下跌推动消费者可支配收入提升。加工企业十分乐意增加材料购买,把库存水平提高至最大,但却受到了供货短缺的极大阻碍。

看起来,聚合物价格到5月将保持上涨态势。3月初,原油价格上涨推动原料成本进一步上涨。随着采购旺季即将全面到来,合理预计需求也将增长。但原料和聚烯烃供应短缺的情况仍将至少再持续一个月。

目前欧洲树脂供应的情况已促使欧洲最大的4家全国性塑料包装行业组织——Elipso(法国),IK(德国),英国塑料协会,以及包装和薄膜协会,呼吁聚合物生产商紧急投资,以确保欧洲聚合物生产设施能力。

但这些行业组织认为,在当前的情况下,聚合物生产商

正投资快速发展的亚洲和美洲市场,因此不太可能对欧洲市场展开大规模投资。从近期屡有不可抗力声明发布来看,老化的树脂生产装置很容易出故障,且经常遇到维护问题,会使产能短缺更加严重,已引发行业担忧。

英国、德国和法国行业组织在联合发布的声明中说道:“欧洲是全球市场的领导者和创新动力中心,不仅是在包装技术方面,还包括在废弃物管理组织和技术方面,如再生和将可再生物纳入塑料包装产品中。”

“在欧洲发展专业技术将推动塑料包装市场更激烈的革命,提高塑料包装在全球市场的接受度。出于此原因,我们需要聚合物生产商在欧洲投资扩大原料生产。”

这四家行业组织还称赞了一些从容应对近几个月供应中断和价格上涨局面的塑料包装加工企业。

他们在联合声明说:“这是多年未见的不利市场局面下冷静的‘走钢丝’行为。”

(塑新网)

高阻燃聚氨酯泡沫保温材料关键技术通过评审鉴定

日前,原位纳米协同高阻燃聚氨酯泡沫保温材料关键技术及产业化项目公示了评审鉴定结果。

项目的关键技术和主要创新点是:采用溶胶-凝胶法在硬泡聚氨酯组合多元醇中原位制备纳米氢氧化铝无机阻燃材料,并与常规含磷阻燃剂协同作用,制备了阻燃性能优异的硬泡聚氨酯保温材料;提出了可膨胀石墨和纳米氢氧化铝在硬泡聚氨酯保温材料中加速分解、快速成炭、有机无机协同的高效阻燃机理,可制备出极限氧指数大于80%的硬泡聚氨酯保温材料;通过工艺和设备创新,建立了连续平板生产线,实现了规模化稳定生产。

产品经国家建筑工程质量监督检验中心、国家建筑材料工业建筑围护材料及管道产品质量监督检验测试中心等机构检测,燃烧性能符合GB 8624-2012 B1(B)级要求,导热系数为0.020 W/(m·K),各项性能符合相关标准。经北京朝阳区南十里居小区、北京市教育系统综合服务中心等多项工程应用,性能优异。

该成果具有自主知识产权,并制定了相关建筑构造专项图集和施工技术导则,综合技术达到国际先进水平。

(中塑在线)