

文章编号:1673-2049(2017)06-0036-08

碳粉/二氧化硅对碳纤维增强复合材料 温阻效应影响

刘荣桂,平舒,谢桂华,刘聃,席宜超

(江苏大学 土木工程与力学学院,江苏 镇江 212013)

摘要:分别对有无掺入碳粉和二氧化硅混合颗粒的碳纤维增强复合材料(CFRP)传感元件进行了室温至高温(100℃)时的温阻效应研究。结果表明:一次升温过程中2种CFRP传感元件为正温度系数(PTC)效应,温度差值与电阻的常用对数值线性关系较好,在基体中添加一定量碳粉和二氧化硅的混合填料可以改善传感元件的温度敏感特性;第1次温度循环结束后CFRP传感元件内部产生不会随时间消失的滞留电阻;重复温度过程中,相对于无添加型CFRP传感元件,掺入碳粉和二氧化硅混合物使传感元件PTC强度较高,规律性和重复性较好,温度差值在0~20℃时传感元件表现为负温度系数(NTC)效应,20~80℃时为PTC效应。

关键词:碳纤维增强复合材料;温阻效应;PTC强度;碳粉;二氧化硅;传感元件

中图分类号:TU502

文献标志码:A

Influence of Carbon Powder/Silica on Thermo-resistive Effect of Carbon Fiber Reinforced Polymer

LIU Rong-gui, PING Shu, XIE Gui-hua, LIU Dan, XI Yi-chao

(Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: The thermo-resistive effect of CFRP sensor elements with mixed carbon powder and silica at room temperature to high temperature (100℃) was studied. The results show that the two CFRP sensor elements have positive temperature coefficient (PTC) effect when heating, and have good liner relationship between temperature difference (ΔT) and the common logarithm of resistance. Adding carbon powder and silica can improve the temperature sensitive characteristics of the sensor element. After the first temperature cycle, the CFRP sensor element generates a retention resistance which does not disappear with time. In the process of repeating the temperature, with respect to the CFRP sensor elements without any mixture, the CFRP sensor element added carbon powder and silica has higher PTC strength and better regularity and repeatability, and it shows negative temperature coefficient (NTC) effect when ΔT at 0-20℃, PTC effect at 20-80℃.

Key words: CFRP; thermo-resistive effect; PTC intensity; carbon powder; silica; sensor element

0 引言

碳纤维增强复合材料(Carbon Fiber Reinforced

Polymer, CFRP)是一种高分子聚合物导电复合材料,它不仅综合了无机填料的导电性和聚合物材料优良的柔韧和加工性能,还具有单组分所不具有的

收稿日期:2017-05-21

基金项目:国家自然科学基金项目(51478209);国家自然科学基金青年科学基金项目(51508235);江苏省科技厅基金项目(BK20140553)

作者简介:刘荣桂(1957-),男,江苏江都人,教授,博士研究生导师,工学博士,E-mail:liurg@ujs.edu.cn。

新物性,充分体现了复合材料的优点^[1-2]。一方面,CFRP 具有轻质高强的特性,可作为受力构件应用于结构承载中;另一方面,碳纤维导电性介于炭黑和石墨之间,自身具有力阻和温阻 2 种重要的智能传感特性,可通过电阻变化对承载、周边外力或温度进行响应。建立 CFRP 力阻效应关系方程,可用于结构的工作环境、承受荷载、结构响应和调节性能监测;CFRP 可用于结构损伤积累与演化过程及结构抗力衰减规律的动态监测,评定结构的安全状态,科学地对结构进行养护、维修和全寿命分析与设计;建立温阻效应关系方程,可及时掌控大体积混凝土环境及浇筑温度、温度分布范围与方式;实时监测极冷/热地区建筑结构内部温度变化,预防温度应力产生;智能调节桥面温度变化,主动抗冰融雪,减少传统方法对桥面的损伤。综合研究 CFRP 材料的承载特性和智能特性,可应用于实时结构健康检测中。

复合材料的复杂性体现在不确定性,如化学相容性、润湿性、吸附特性以及由湿热膨胀差异引起的复杂应力状态发展等,这些不确定性限制了它们表征的完整性。了解复合材料相对于纤维和基体材料性能的行为,不仅可以预测复合材料性能的实际情况,也是开发新材料的必需基础。研究 CFRP 温阻效应时,许多学者建立了相关模型尝试解释材料电阻随温度升高而增大的正温度系数(Positive Temperature Coefficient, PTC)效应和随温度的升高而减小的负温度系数(Negative Temperature Coefficient, NTC)效应,例如热膨胀^[3]、电子隧道^[4]、渗流理论^[5]、导电颗粒聚集态结构变化及迁移理论^[6-7]、结晶度和体积膨胀变化的协同效应^[8]、欧姆导电理论^[9]、拓扑理论^[10]以及应力物理理论^[11]等。除了建立模型,温阻效应的影响因素^[12-13]和如何去除 PTC 中的 NTC 效应^[14-15]等也是碳纤维复合材料的研究重点。已有研究对象大多数为短切型碳纤维丝^[16-17],连续型碳纤维^[18]的研究成果相对较少。

本文研发一种由连续碳纤维单丝制作的 CFRP 传感元件。鉴于此传感元件的力阻效应较好,且掺入碳粉会对力阻效应产生影响^[19-22],但其温阻效应的影响并不清楚。基于细观力学相关理论,建立了连续碳纤维复合材料在温度变化时温差与平均热应变之间的关系,定性分析在温度变化时细观上平均应变与宏观上电阻变化的关系;试验研究此传感元件电阻值随温度变化,并在基体中添加一定比例的碳粉和二氧化硅粉末,研究混合填料对温阻效应的影响,并对机理作出初步分析。

1 复合材料热应变对电阻的影响

复合材料的热膨胀系数对 CFRP 材料的导电网络影响很大,但不同于其他热物理性能(如热传导、比热容等),它不仅与材料自身的热性能有关,而且还与材料的刚度变化密切相关,因此对于复合材料的热膨胀预报更加困难;一定温度范围内,很难从宏观层面直观分析复合材料内部细观变化。为更好地研发碳纤维复合材料传感元件,亟需建立宏观与细观之间的关系。因此,尝试用细观力学中相关理论建立细观变化与宏观变化之间的关系,定性解释温度变化对电阻的影响。

根据等效夹杂理论可认为连续碳纤维复合材料中基体材料为均匀弹性体,且为宏观各向同性;连续碳纤维可视作嵌在均匀弹性体中的夹杂相,且由于其纵、横向热膨胀系数差异较大,为简化分析,可当作横观各向同性材料。复合材料内部的基体与夹杂材料热膨胀系数不同,即使整个物体的温度变化相同,也会因热膨胀系数失配而产生本征应变(热应变)。Eshelby 等效夹杂方法对于处理基体中夹杂入其他夹杂相时具有实际意义;用 Mori-Tanaka 方法计算有效弹性模量运算简单,且一定程度考虑复合材料中夹杂相之间的相互作用,处理各种非均质复合材料性能极为方便。结合两者的优势特点,许多学者用 Eshelby-Mori-Tanaka 法来计算复合材料有效热膨胀系数^[23]。

连续碳纤维复合材料示意如图 1 所示,其中, A 为截面面积, L 为长度。设复合材料中碳纤维和环氧树脂基体的热膨胀系数分别为 α^1 和 α^0 ;纤维丝方向为纵向(图 1 中应变 $\bar{\epsilon}_{11}$ 方向),直径方向为横向(图 1 中应变 $\bar{\epsilon}_{22}, \bar{\epsilon}_{33}$ 方向)。当复合材料内部均匀变化 ΔT 后,由于纤维和基体材料的热膨胀系数失配而产生热应力,复合材料体平均应变场 $\bar{\epsilon}$ 为

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{V} \int_{V-V_1} \bar{\epsilon} dv + \frac{1}{V} \int_{V-V_1} (\bar{\epsilon} + \epsilon') dv = \bar{\epsilon} + \varphi_f S(\epsilon^* + \alpha^*) \quad (1)$$

$$\alpha^* = (\alpha^1 - \alpha^0) \Delta T \quad (2)$$

式中: $\bar{\epsilon}$ 为基体与纤维、纤维与纤维之间相互作用引起的扰动应变; ϵ' 为单根纤维引起的扰动应变, $\epsilon' = S(\epsilon^* + \alpha^*)$, S 为纤维的 Eshelby 张量, ϵ^* 为纤维夹杂的等效本征应变, α^* 为纤维与基体之间的热失配应变; V 为复合材料的总体积; V_1 为纤维的体积; φ_f 为纤维的体积分。

平均扰动应变满足

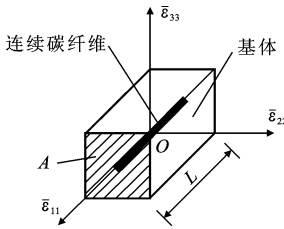


图 1 连续碳纤维复合材料示意

Fig. 1 Schematic Diagram of Continuous Carbon Fiber Composite

$$\bar{\epsilon} + \varphi_f(\epsilon' - \epsilon^* - \alpha^*) = 0 \quad (3)$$

物体内部扰动应力自平衡条件为

$$\frac{1}{V} \int_{V-V_1} \sigma^m dv + \frac{1}{V} \int_{V_1} \sigma^f dv = 0 \quad (4)$$

式中： σ^m 为基体中的平均应力； σ^f 为由 Eshelby 等效夹杂法和 Mori-Tanaka 法得到纤维夹杂中的平均应力。

将式(1)~(4)整理后，得到单向纤维增强复合材料有效热膨胀系数 α_{ij} 为

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \frac{\bar{\epsilon}_{ij}}{\Delta T} \quad (5)$$

式中： α_{ij}^0 、 $\bar{\epsilon}_{ij}$ 分别为复合材料中基体在 ij 方向上的热膨胀系数和平均热应变； $\alpha_{ij} = \{\alpha_{11}, \alpha_{22}, \alpha_{33}, 0, 0, 0\}$ ，连续碳纤维作为横观各向同性复合材料，故 $\alpha_{22} = \alpha_{33}$ 。

对于连续纤维复合材料的线膨胀系数，Schapery 利用近似微观力学表达式预测出纵向线性热膨胀系数 α_{11} 为^[24]

$$\alpha_{11} = \frac{E_m \alpha^0 - \varphi_f(E_m \alpha^0 - E_f \alpha_f)}{E_m + \varphi_f(E_f - E_m)} \quad (6)$$

式中： α_f 为纵向纤维线性热膨胀系数； E_m, E_f 分别为基体和碳纤维的弹性模量。

对于连续碳纤维复合材料横向线性热膨胀系数 α_{22} ，Fischer 和 Eyerer 提出了如下混合规则

$$\alpha_{22} = \alpha^0 - \varphi_f(\alpha^0 - \alpha_f) \quad (7)$$

将式(6)、(7)分别代入式(5)，得到连续碳纤维复合材料纵向和横向平均应变 $\bar{\epsilon}_{11}, \bar{\epsilon}_{22}, \bar{\epsilon}_{33}$ 与温度变化 ΔT 的关系式

$$\left. \begin{aligned} \bar{\epsilon}_{11} &= \frac{-\varphi_f E_f}{[E_m + \varphi_f(E_f - E_m)](\alpha_f + \alpha^0)} \Delta T \\ \bar{\epsilon}_{22} = \bar{\epsilon}_{33} &= \frac{1}{\varphi_f(\alpha_f - \alpha^0)} \Delta T \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

由式(8)可知， $\bar{\epsilon}_{11}$ 与纤维含量、基体和碳纤维弹性模量、热膨胀系数有关，而 $\bar{\epsilon}_{22}, \bar{\epsilon}_{33}$ 仅与纤维含量、基体和碳纤维热膨胀系数有关。尽管有研究表明树脂体系的模量与分子链段的堆砌密度以及自由体积

密切相关，温度变化会对弹性模量造成一定影响，但环氧树脂的弹性模量仍远小于 PAN 基碳纤维纵向纤维弹性模量，即 $E_m \ll E_f$ 。据此对式(8)化简，得到

$$\left. \begin{aligned} \bar{\epsilon}_{11} &= -\frac{1}{\alpha_f + \alpha^0} \Delta T \\ \bar{\epsilon}_{22} = \bar{\epsilon}_{33} &= \frac{1}{\varphi_f(\alpha_f - \alpha^0)} \Delta T \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

材料电阻 R 由材料的电阻率 ρ 、长度 L 、截面面积 A 共同决定，即

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (10)$$

结合式(9)、(10)以及图 1 分析可知：当 $\Delta T > 0$ 时， $\bar{\epsilon}_{11} < 0$ ， L 减小， R 减小；当 $\bar{\epsilon}_{22} = \bar{\epsilon}_{33} < 0$ 时， A 减小， R 增大。虽然纵、横方向在温度变化时平均应变均有变化，且理论上均会对 R 产生不同的影响，但由于碳纤维材料在纵、横方向热膨胀系数差异较大，因此宏观上不能同时反映此变化，需要结合试验现象进一步分析。

建立关系式可将不便于直接测量的平均应变 $\bar{\epsilon}_{11}, \bar{\epsilon}_{22}, \bar{\epsilon}_{33}$ 通过 ΔT 计算得出，并从细观上的变化解释宏观上传感元件 R 变化的现象，为研发智能碳纤维复合材料传感元件在宏观与细观机理分析方面奠定一定的理论基础。

2 试验

2.1 原材料

试样制作需要的原材料有：PAN 基碳纤维丝，由江苏镇江恒神纤维材料有限公司生产；环氧树脂，由北亚化工生产；气相白炭黑，由深圳蓝博士公司生产；碳粉，由盐城翔盛碳纤维制品有限公司生产；其他材料，包括导电银胶(DAD-40，上海市合成树脂研究所生产)、Mirror Glaze 脱模剂、0.02 mm 厚紫铜箔和多股铜芯线等。主要材料技术参数如表 1 所示。

表 1 主要材料技术参数

Tab. 1 Technical Parameters of Main Materials

材料	PAN 基碳纤维丝	环氧树脂	碳粉	二氧化硅
型号	T300B-3K	EP-001		JC-660
质量分数/%	96		95	
电阻率/ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{-3}	1.0×10^{15}	1.0×10^{-3}	
粒径/nm			38 000	2 500
热膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	-1.5×10^{-6} (纵向), 27.0×10^{-5} (横向)	3.2×10^{-4}		

2.2 试样制备

试验所用试样包括以下 2 种：

(1)无添加型碳纤维增强复合材料(简称无添加型 CFRP)传感元件。将顺直的碳纤维单丝入模,其间填充环氧树脂,经室温养护 3 d 后整形并制作电极。

(2)有添加型碳纤维增强复合材料(简称有添加型 CFRP)传感元件。同样将顺直的碳纤维单丝入模,其间充气相白炭黑(SiO_2)和碳粉(C)混合粉末(SiO_2 和 C 质量比为 0.6 : 1,两者质量占基体总质量的 4%)的环氧树脂,经室温养护 3 d 后整形并制作电极。制作完成后的 2 种传感元件如图 2 所示。



图 2 CFRP 传感元件
Fig. 2 CFRP Sensor Elements

2.3 性能测试过程

将制作完成的 2 种试样依次放入数显鼓风干燥箱(上海博迅电热鼓风干燥箱 GZX-9146MBE)进行温阻试验(图 3)。根据环氧树脂基体本身热变形温度的限制,将温阻试验的最高温度限制在 18.5~100.0 ℃,具体的温度试验设计如图 4 所示。试验

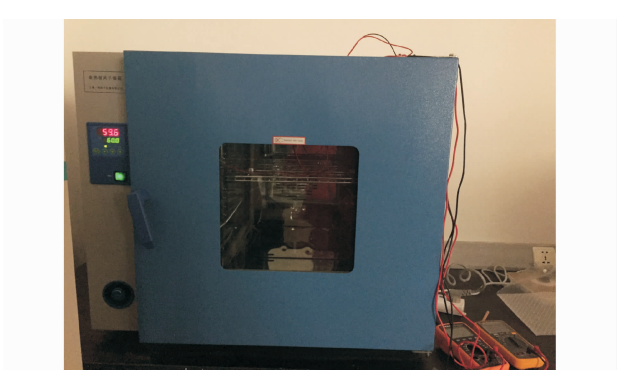


图 3 鼓风干燥箱
Fig. 3 Blast Drying Oven

中同时采集温度和试样电阻值,分析二者的响应关系。

3 结果与讨论

3.1 未加温前试件机理分析

对 2 种试件分别接入直流电压 U ,测量电路中的电流值 I ,并用欧姆定律($R=U/I$)计算其电阻值 R 。测试结果如表 2 所示。未进行温度加载前有添加型 CFRP 传感元件初始电阻值高于无添加型 CFRP 传感元件的初始电阻值。这是因为复合材料的电阻率不仅取决于纤维之间的距离,与纤维间接触点的数量也有关,因为每个接触点可以被视为一个电荷传输通道。具有绝缘性质的 SiO_2 分散于碳纤维丝周围,使纤维之间原本可以形成接触点的地方被隔开,导电通路被打断,因此由测试数据计算得出,宏观上有添加型 CFRP 传感元件比无添加型 CFRP 传感元件电阻率高出 14.61%。

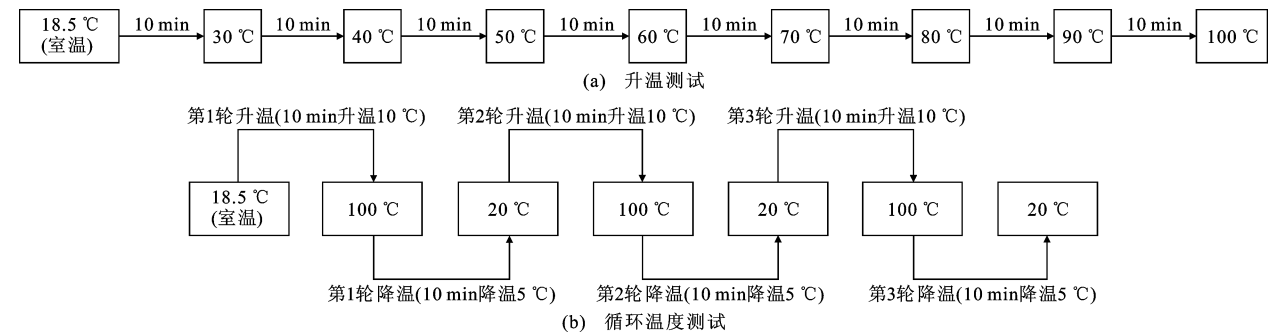


图 4 温度试验设计
Fig. 4 Design of Temperature Test
表 2 2 种传感元件测试结果

参数	电阻/ Ω	长度/cm	截面积/ cm^2	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
无添加型 CFRP 传感元件	1.70	19	1	0.089
有添加型 CFRP 传感元件	1.94	19	1	0.102

3.2 一次升温加载试验及其机理分析

为了更加直观地看出温敏材料温度随电阻的变化情况,将材料的最大电阻率 ρ_{\max} 与室温电阻率 ρ_0 之比的对数值定义为升阻比(PTC 强度),加温过程中 2 种传感元件 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 曲线如图 5 所示,拟合结果见表 3。

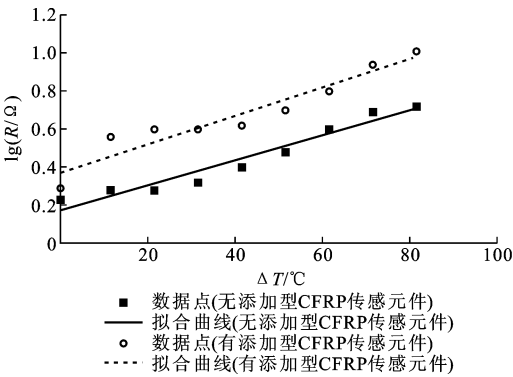


图 5 升温试验 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 曲线

Fig. 5 $\Delta T\text{-lg}(R)$ Curves in Heating Test

表 3 2 种传感元件拟合结果

传感元件种类	拟合方程	判定系数
无添加型	$\lg(R)=0.006\ 57\Delta T+0.172\ 88$	0.938\ 75
有添加型	$\lg(R)=0.007\ 48\Delta T+0.370\ 88$	0.902\ 93

结果表明,树脂基体中无论是否添加其他填料,均显示 PTC 效应(图 5),且 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 线性关系较好。由表 3 可知,有添加型 CFRP 传感元件的曲线变化率高于无添加型 CFRP,即有添加型试件对于温度变化更加敏感。结合式(9)可知,这种现象可能由以下方面原因导致:①根据 Eshelby 等效夹杂理

论,除了连续碳纤维与基体材料间由于热膨胀系数不同产生热应变,C 和 SiO_2 颗粒的加入也会产生热应变,因此温度变化过程中热应变带动了周边的导电粒子运动,使导电网络发生重新排布现象;②根据应力模型理论^[11],高温下材料内部形态结构有所变化,大量内部应力能够移动填料颗粒,使得导电粒子在基体中产生运动,细观变化导致了宏观表现出有添加型 CFRP 试件对温度变化更具敏感性;③绝缘材料的加入一定程度上使导电颗粒分散,防止高温下碳粉团聚现象,虽然更有助于导电粒子之间的导电网络通过直接接触和隧道效应生成,防止电子流产生,以降低电导率,但是也可能会破坏原有的导电通路。与已有文献相比,本文试验中所制作的 CFRP 传感元件在高温下的 PTC 强度较高,且有添加型 CFRP 传感元件的 PTC 强度更高,计算结果见表 4,其中掺量为质量分数。根据式(9)分析可知:温度变化中产生的应力与复合材料中碳纤维体积分数有关。CFRP 传感元件的碳纤维体积分数较大(64 根 PAN 基碳纤维单丝),所形成的导电网络更为丰富,因此温度变化时 $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}$ 在细观上变化较明显。CFRP 传感元件室温电阻值远小于文献[18],升温过程中基体产生的热应力推动了导电网络的运动,原本连通的碳纤维丝之间接触点断开,由于碳纤维数量多,PTC 效应更加明显;平均应变的大小与基体材料的热膨胀系数关系较大,不同的基体材料热膨胀系数、弹性模量均存在差异,导致温度变化时复合材料中平均应变差异较大,导电网络的变化因此受到影响,故无添加型 CFRP 传感元件的 PTC 强

表 4 PTC 强度计算结果

Tab. 4 PTC Strength Calculation Results

数据来源	填料		基体材料	PTC 强度	最高温度/℃
本文试验	连续碳纤维		环氧树脂 EP-001	0.511 000	100
	连续碳纤维,添加 C 和 SiO_2		环氧树脂 EP-001	0.720 000	100
文献[18]	连续碳纤维单丝		环氧树脂 E-44	0.001 859	50
文献[12]	短切碳纤维	掺量为 20%	乙烯-醋酸乙烯与丙烯腈-丁二烯(质量比为 1:1)	0.707 000	120
		掺量为 30%		0.525 000	
文献[17]	短切碳纤维		环氧树脂	0.010 000	50

度稍高于文献[12]的结果。

3.3 加热-冷却循环加载试验

3.3.1 第 1 次加热-冷却试验

2 种传感元件经过第 1 次加热-冷却加载试验 $T\text{-lg}(R)$ 变化曲线如图 6 所示。

由图 6 可知,2 种传感元件升温过程中均有明显的 PTC 效应,但降温过程中 PTC 效应不明显,且

与升温过程电阻变化路径均不一致,即经过温度加载后电阻值无法还原到初始值。与文献[12],[17]规律一致,经过热冷循环后的传感元件内部发生了电压滞后现象,产生滞留电阻且有添加型 CFRP 传感元件滞留电阻值远大于无添加型 CFRP 传感元件(表 5)。Zhang 等^[25]的研究结果表明,C 与 SiO_2 质量比为 1:0.6 时,环氧树脂基复合材料的电导率

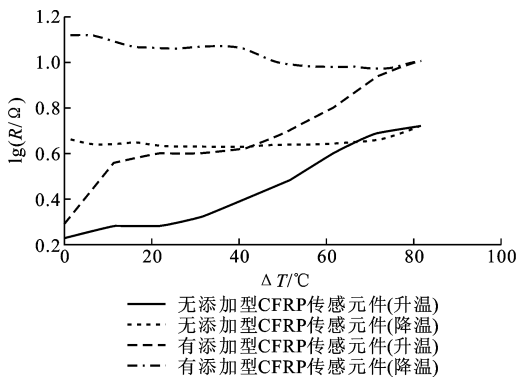


图 6 第 1 次加热-冷却加载试验 ΔT -lg(R) 曲线

Fig. 6 ΔT -lg(R) Curves in Heating-cooling

Test for the First Time

最大。加热过程中基体产生的应力一方面推动了碳纤维丝之间的分离,另一方面也推动 C/SiO₂ 颗粒进入缝隙中,迫使连通的导电网络断开;降温时应变衰减,一部分碳纤维丝和 C/SiO₂ 颗粒在平均应变

表 5 第 1 次温度循环始末电阻值对比

Tab. 5 Beginning and Ending Resistance Comparison for the First Time Cycle

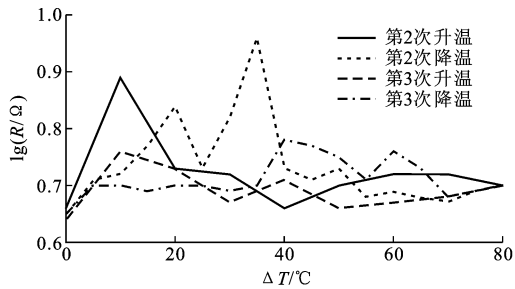
数据来源	填料	基体材料	ρ_1/ρ_2	最高温度/℃
本文试验	连续碳纤维	环氧树脂 EP-001	2.710 0	100
	连续碳纤维	环氧树脂 EP-001	6.740 0	100
	碳粉、二氧化硅			
文献[12]	短切碳纤维(掺量为 20%)	乙烯-醋酸乙烯与丙烯腈-丁二烯(质量比为 1:1)	6.660 0	120
文献[17]	短切碳纤维	环氧树脂	1.000 7	50

注: ρ_1 为循环结束电阻率; ρ_2 为初始电阻率。

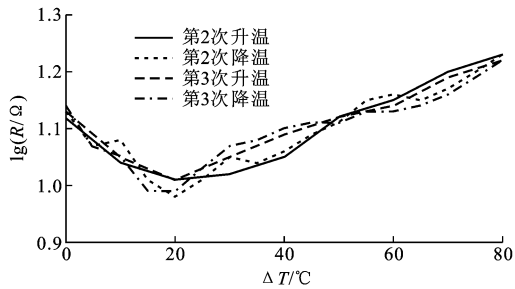
3.3.2 第 2,3 次加热-冷却试验

材料重复性能与 PTC 强度优劣对于温度传感元件的研发非常重要。分别对 2 种传感元件进行 2 次加热-冷却加载试验。结果表明无添加型 CFRP 传感元件 lg(R)随着 ΔT 变化的范围较窄[图 7(a)]且变化路径基本没有规律可循。这是因为 CFRP 受 ϵ_{11} 、 ϵ_{22} 差异影响均较为显著,因此宏观上规律表现不明显,而有添加型 CFRP 传感元件无论升温还是降温过程中 ΔT -lg(R)规律性与重复性均较好[图 7(b)],当 ΔT 在 0~20 °C 时均有较明显的 NTC 效应,20~80 °C 为 PTC 效应。根据式(9),(10)可知,在 0~20 °C 时受到 ϵ_{22} 影响较大,即径向受基体影响为主导作用,宏观表现为 R 减小,材料呈 NTC 效应;在 20~80 °C 时受 ϵ_{11} 影响较大,即纤维方向受到基体牵制作用明显,宏观表现为 R 增大,呈 PTC 效应。2 次升温至 100 °C 时($\Delta T=80$ °C) R 基本相同。出现这种现象是因为无机粒子的加入使得聚合物交联密度增加,限制了极限基团的转动,减弱了极化作用;试验中使用 SiO₂ 颗粒粒径较小,其比表面积大

带动下被推回原处,另一部分则未发生变动,因此加热前后导电通路减少,电阻值增大。经过热冷循环后的传感元件内部发生了电压滞后现象,产生滞留电阻。对试验数据处理后发现,有添加型 CFRP 传感元件滞留电阻远大于无添加型 CFRP 传感元件。Rahaman 等^[12]认为,这可能是由于聚合物和填料之间的相互作用,升、降温过程中碳纤维附近的导电颗粒不会引起聚合物链的有效运动,这对碳纤维传感元件中导电网络的重新排布更有效。由表 5 可知,滞留电阻的大小可能与材料所达到的最高温度、填料、基体材料等因素有关。试验结束 1 h,24 h,7 d 和 30 d,2 种传感元件 R 值均未变化。这说明滞留电阻不会随着试验的停止而消失,因此可认为经过高温加热后滞留电阻已经成为传感元件的内置电阻,研发过程中应考虑滞留电阻,利用一定技术手段(如高温预处理)尽量消除影响。



(a) 无添加型CFRP传感元件



(b) 有添加型CFRP传感元件

图 7 第 2,3 次加热-冷却试验 ΔT -lg(R) 曲线

Fig. 7 ΔT -lg(R) Curves in Heating-cooling

Test for the Second and Third Time

更容易产生团聚现象,在环氧树脂基体中分散不均

匀,性能易不稳定;碳粉的加入使导电网络的连接、断开更加具有随机性,从而使得有添加型 CFRP 传感元件 R 随温度变化更加敏感。

在第 2,3 次温度循环中,与文献[26]相比 PTC 强度较高(表 6)。这是因为碳纤维作为加入基体中的夹杂相,无论在制备过程中还是在重复温度变化下,连续碳纤维丝与短切碳纤维相比具有更好的稳定性。在 ΔT 变化时 ϵ_{11} 和 ϵ_{22} 的规律性较好,基体中夹杂 C 和 SiO_2 颗粒可以协助导电网络的连接、断开更加具有规律性。文献[26]中短切碳纤维含量很少,导电通路 with CFRP 传感元件相比很少,因此通路的变化相对较弱,其 PTC 强度比 CFRP 传感元件低很多,即 R 随 T 变化并不明显;另一方面,短切碳纤维在基体中方向不定,容易导致搭接处在温度变化时断开、连接随机变化,其重复性明显弱于连续碳纤维复合材料。

表 6 第 2,3 次温度循环的 PTC 强度计算结果

Tab. 6 PTC Strength Calculation Results for the Second and Third Time Temperature Cycles

数据来源	填料	基体材料	PTC 强度	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$
本文试验	连续碳纤维	环氧树脂 EP-001	0.122	100
	连续碳纤维,添加 碳粉、二氧化硅	环氧树脂 EP-001	0.266	100
文献[26]	短切碳纤维 (掺量为 4%, 6%,8%)	乙烯基酯树脂	0.066, 0.058, 0.080	100

4 结 语

(1)结合 Eshelby-Mori-Tanaka 法与连续碳纤维纵、横向线性热膨胀系数预测模型得出纵、横向平均应变 ϵ_{11} , ϵ_{22} , ϵ_{33} 与温度变化 ΔT 的关系,并结合电阻 R 计算公式定性解释了 ϵ , ΔT 和 R 之间的变化关系,为智能碳纤维复合材料传感元件在细观方面的机理分析提供理论基础。

(2)第 1 次升温加载过程中发现,无论基体中有无添加碳粉和二氧化硅,2 种碳纤维智能传感元件 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 均有良好的线性关系,加入 C 和 SiO_2 填料可提高传感元件的 PTC 强度。

(3)经过第 1 次温度循环过程的 2 种传感元件内部产生滞留电阻,C 和 SiO_2 的加入使得导电网络的重新排布更有效,因此有添加型 CFRP 传感元件的滞留电阻更大,且此滞留电阻不会随试验结束而消失。因此,未来在对传感元件重复性能研究中需考虑滞留电阻或进行高温预处理。

(4)相对于无添加型 CFRP 传感元件,掺入 C 和 SiO_2 的传感元件在第 2,3 次温度循环过程中表现出更优的重复性和规律性, ΔT 在 $0\sim 20^{\circ}\text{C}$ 时表现为 NTC 效应, $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ 表现为 PTC 效应,且 PTC 强度较大。

(5)本文没有研究低温状态下 2 种传感元件的 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 关系。为使传感元件更好地适用于实际工程监测,未来将重点研究 $-40\sim 80^{\circ}\text{C}$ 温度区间内 $\Delta T\text{-lg}(R)$ 的关系,并进一步研究如何标定传感元件。

参考文献:

References:

[1] DANG Z M, FAN L Z, SHEN Y, et al. Study on Dielectric Behavior of a Three-phase CF/(PVDF + Ba-TiO₃) Composite[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 369(1/2): 95-100.

[2] DANG Z M, NAN C W. Dielectric Properties of LT-NO Ceramics and LTNO/PVDF Composites[J]. Ceramics International, 2005, 31(2): 349-351.

[3] DENG C F, MA Y X, ZHANG P, et al. Thermal Expansion Behaviors of Aluminum Composite Reinforced with Carbon Nanotubes[J]. Materials Letters, 2008, 62(15): 2301-2303.

[4] KLASON C, KUBAT J. Anomalous Behavior of Electrical Conductivity and Thermal Noise in Carbon Black-containing Polymers at T_g and T_m [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1975, 19(3): 831-845.

[5] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of Graphene-based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide[J]. Carbon, 2007, 45(7): 1558-1565.

[6] MURAL P K S, MADRAS G, BOSE S. Positive Temperature Coefficient and Structural Relaxations in Selectively Localized MWNTs in PE/PEO Blends[J]. RSC Advances, 2014, 4(10): 4943-4954.

[7] TANG H, PIAO J, CHEN X, et al. The Positive Temperature Coefficient Phenomenon of Vinyl Polymer/CB Composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 48(10): 1795-1800.

[8] HUANG J C. Carbon Black Filled Conducting Polymers and Polymer Blends[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21(4): 299-313.

[9] MIRONI-HARPAZ I, NARKIS M. Electrical Behavior and Structure of Polypropylene/Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/Carbon Black Immiscible Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001,

- 81(1):104-115.
- [10] 周 静,孙海滨,郑 昕,等. 粒子填充型导电复合材料的导电机理[J]. 陶瓷学报,2009,30(3):281-285.
ZHOU Jing, SUN Hai-bin, ZHENG Xin, et al. Conductive Mechanism of Particle-filled Conductive Composites[J]. Journal of Ceramics, 2009, 30(3): 281-285.
- [11] 李荣群,李 威,苗金玲,等. 高分子 PTC 材料的一种新理论模型[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):42-45,49.
LI Rong-qun, LI Wei, MIAO Jin-ling, et al. A New Physical Model for Polymeric PTC Materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(5): 42-45, 49.
- [12] RAHAMAN M, CHAKI T K, KHASTGIR D. Control of the Temperature Coefficient of the DC Resistivity in Polymer-based Composites[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(21):7466-7475.
- [13] ZHANG W L, WAN Y P, DAI Y J, et al. Influence of CF on PTC Properties of LDPE/Carbon Fiber Composites[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1056: 20-24.
- [14] CHEN Z, BROKKEN-ZIJP J C M, HUININK H P, et al. Cross-linked Epoxy Composites Filled with Intrinsically Conductive Phthalocyanine Nanocrystals. Influence of Filler Amount, Layer Thickness, and Cross-linkers Used on the Percolation Threshold and Conductivity Level of the Composites[J]. Macromolecules, 2006, 39(18):6115-6124.
- [15] WANG X, ZHANG G. PTC Effect of Carbon Fiber Filled EPDM Rubber Composite[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008, 19(11): 1105-1108.
- [16] FENG J, CHAN C M. Double Positive Temperature Coefficient Effects of Carbon Black-filled Polymer Blends Containing Two Semicrystalline Polymers[J]. Polymer, 2000, 41(12):4559-4565.
- [17] ZHENG H S, LI J, ZHU S R, et al. Temperature Sensibility of Epoxy-matrix Carbon Fiber Smart Layer[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 189:48-51.
- [18] 郑华升,朱四荣,李卓球. 环氧树脂基体中碳纤维单丝及其界面温敏效应[J]. 功能材料,2012,43(15):2079-2082.
- ZHENG Hua-sheng, ZHU Si-rong, LI Zhuo-qiu. Temperature Sensitivities of Carbon Fiber and Carbon Fiber Interface in Epoxy[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(15):2079-2082.
- [19] 许兆辉. 基于智能预应力结构的碳纤维复合材料自感知特性研究[D]. 镇江:江苏大学,2016.
XU Zhao-hui. Research on Carbon Fiber Composite Self-sensing Performance of Prestressed Concrete Structure[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2016.
- [20] 刘荣桂,许兆辉,黄俊捷,等. 碳粉掺量对碳纤维筋材力阻效应的影响[J]. 建筑科学与工程学报,2016,33(5):29-34.
LIU Rong-gui, XU Zhao-hui, HUNAG Jun-jie, et al. Effect of Carbon Powder Dosage on CFRP Tendon Piezoresistivity[J]. Journal of Architecture and Civil Engineering, 2016, 33(5):29-34.
- [21] LIU R G, XU Z H, YIN J, et al. A Coupled Mechanical and Electrical Model Concerning Piezoresistive Effect of CFRP Materials[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 96:125-135.
- [22] CAI D S, XU Z H, YIN J, et al. A Numerical Investigation on the Performance of Composite Anchors for CFRP Tendons[J]. Construction and Building Materials, 2016, 112:848-855.
- [23] 沈观林,胡更开,刘 彬. 复合材料力学[M]. 2 版. 北京:清华大学出版社,2013.
SHEN Guan-lin, HU Geng-kai, LIU Bin. Mechanics of Composite Materials[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [24] BERNASCONI A, COSMI F, HINE P J. Analysis of Fibre Orientation Distribution in Short Fibre Reinforced Polymers: A Comparison Between Optical and Tomographic Methods[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(16):2002-2008.
- [25] ZHANG W, BLACKBURN R S, DEGHANI-SANIJ A A. Effect of Silica Concentration on Electrical Conductivity of Epoxy Resin-carbon Black-silica Nanocomposites[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(7):581-584.
- [26] 于 杰. 碳纤维/树脂基复合材料导电性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2005.
YU Jie. Study on the Electrically Conductive Performance of Carbon Fiber/Polymer Composites[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005.