

Study of Property of Graphite Polyimide Resin-Based Smart Material

Zhanyong Yao¹, Rui Tao^{1*}, Guangwei Xing², Shuo Zhang¹, Xiaomeng Zhang¹

¹School of Civil Engineering, Shandong University, Jinan Shandong

²Technical Supervision Information Institute of Rizhao, Rizhao Shandong

Email: zhanyong-y@sdu.edu.cn, *345771191@qq.com

Received: Mar. 3rd, 2017; accepted: Mar. 21st, 2017; published: Mar. 24th, 2017

Abstract

The electrical conductivity, piezoresistivity, temperature sensitivity, humidity sensitivity and elastic modulus of graphite filled polyimide resin-based smart material were studied by laboratory experiments. The polyimide resin-based smart materials were prepared, composed of polyimide resin, sand and graphite. The volume resistivity of composites was measured by different graphite contents. The percolation threshold of the composite was obtained. The results show that the percolation threshold of the composite is about 15%~20%. The piezoresistance of composite has the best repeatability by cyclic loading. The composite has certain temperature sensitivity. Humidity has little effect on the composite. The elastic modulus of the composite with the content of graphite 20% was 687.85 MPa.

Keywords

Smart Material, Piezoresistivity, Percolation Threshold, Polyimide Resin, Temperature, Humidity

石墨-聚亚胺胶脂基机敏材料性能研究

姚占勇¹, 陶瑞¹, 邢广伟², 张硕¹, 张晓萌¹

¹山东大学土建与水利学院, 山东 济南

²日照市技术监督信息研究所, 山东 日照

Email: zhanyong-y@sdu.edu.cn, *345771191@qq.com

收稿日期: 2017年3月3日; 录用日期: 2017年3月21日; 发布日期: 2017年3月24日

摘要

以聚亚胺胶脂为基材, 天然河砂为细集料, 石墨为导电相, 混合制备机敏材料。分析了不同石墨掺量下
*通讯作者。

机敏材料的体积电阻率,得到了材料的导电渗滤阈值;通过室内循环加载试验,分析了材料的压敏性及重现性;通过测试不同温、湿度下聚亚胺胶脂机敏材料电阻,得出了温、湿度对材料导电性的影响规律;测试了机敏材料的弹性模量。结果显示,机敏材料的渗滤阈值在20%左右;材料在循环加载下具有优异的压敏效应,并体现了较佳的重现性;机敏材料具有一定的温度敏感性,湿度改变对材料几乎没有影响;20%掺量下,机敏材料的弹性模量约为687.85 MPa。

关键词

机敏材料, 压敏性, 渗滤阈值, 聚亚胺胶脂, 温度, 湿度

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

结构健康监测是一种无损传感技术,用于研究结构的内部系统特性,检测结构退化、损伤等变化。目前主要采用预埋传感器的方法进行结构内部力学监测,常用的技术包括电阻式应变计[1] [2] [3]、光纤光栅技术[4] [5] [6]等。但这些传感器一般寿命较短,抗干扰能力差,造价较高,有的植入后成活率较低。此外,由于建筑材料的材质差异,埋入的传感器有时难以与材料较好的相容,这对材料的力学性能造成影响。机敏材料因其在机敏性、材料相容性方面的优势,利用机敏材料用于结构的应力监测成为近年来的热点。机敏材料具有感知和驱动功能[7],在不同的外力、温度和湿度等作用下,表现出一些特殊效应,如压敏效应[8]、PTC [9] (positive temperature coefficient)效应等。聚合物基机敏材料具有传感特性佳,机敏性好且重复性强等特点,并可以通过对不同聚合物的选择与设计,实现与不同结构材料的相容。聚亚胺胶脂作为一种常见的双组份聚合物复合材料,可实现常温固化,有利于导电材料的分散拌合,生产简便不耗能,研发基于聚亚胺胶脂基的机敏材料,具有良好工程应用前景。

针对不同工程应用领域,目前机敏材料研究主要有水泥基复合机敏材料[10] [11]、沥青基复合机敏材料[12] [13]和聚合物基复合机敏材料[14]。目前聚合物基机敏材料的研究主要集中于橡胶[15] [16] [17]、环氧树脂[18] [19] [20]、塑料[21] [22] [23]等为基材的机敏材料研发,研究内容主要包括材料设计、导电性研究以及机敏性等,极少涉及环境因素对机敏材料特性的影响分析。

本文以聚亚胺胶脂与河砂共混体系作为基体与石墨共混,制备石墨填充型聚亚胺胶脂基机敏材料,研究了石墨掺量对聚亚胺胶脂基机敏材料导电性能的影响;通过循环加载试验研究了材料的压敏性能;通过不同温、湿度下材料导电性的研究,分析了温、湿度对机敏材料导电性的影响;通过对材料弹性模量的研究,分析了材料在具体结构中的变形协调性。

2. 原材料及试验方法

2.1. 原材料及试件制备

本试验的原材料主要有聚亚胺胶脂、河砂和石墨。其指标见表1~表3。聚亚胺胶脂与河砂质量比为1:3,石墨的质量占聚亚胺胶脂、河砂共混体系的10%、15%、20%、25%、30%、33%。将上述聚亚胺胶脂与河砂共混体系作为基体与石墨共混,静压成型。测试材料导电性、压敏性及温、湿度影响采用的试件尺寸为50 mm × 50 mm × 50 mm,每组试件数量为3个。电极为50 mm × 50 mm铜片,通过石墨导电胶粘

Table 1. Properties of river sand**表 1.** 河砂性能指标

材料	密度/(g·cm ⁻³)	吸水率/%
河砂	2.317	1.4

Table 2. Properties of graphite**表 2.** 石墨性能指标

颜色	形状	电阻率/(Ω·cm)	平均粒度/μm	粒度分布/μm	表观密度/(g·cm ⁻³)
灰黑色、有金属光泽	鳞片状	(4~18) × 10 ⁻⁵	11~13	D10 < 6, D50 < 13, D90 < 24	0.27

Table 3. River sand grading**表 3.** 河砂级配

粒径/mm	9.3~4.75	4.75~2.36	2.36~1.18	1.18~0.6	0.6~0.3	0.3~0.15	0.15~0.075	<0.075
含量/wt%	1	30	20	20	10	7	5	7

贴在试件两侧。测试材料弹性模量采用的试件尺寸为 Φ100 mm × 100 mm 的圆柱体，每组试件数量为 3 个。

2.2. 试验设备与方法

试验设备：加载设备采用 WDW-100E 微机控制电子式万能试验机，电阻采集设备采用 Keithley 2100 数字万用表，加热设备采用烘箱，降温设备采用冰箱，测温设备采用测温枪，变形测量采用千分表，测量长度采用游标卡尺。

导电性能测试：材料的体积电阻率，按公式(1)计算，

$$\rho = RA/l \quad (1)$$

式中， ρ 为材料体积电阻率，单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ ； R 为材料电阻，单位为 Ω ； A 为电极截面积，单位为 cm^2 ； l 为两电极之间的距离，单位为 cm 。

压敏性能测试：测试系统(见图 1)在加载过程中实时同步采集电阻数据。

试验采用的加载方案为：

循环加载(加载方 a)：荷载由 0 kN (应力 0 MPa) 加压至 2.5 kN (1 MPa)，加载方式为等速位移 2.5 mm/min，循环加载 5 次。

加载方式 b 与加载方式 a 相同，只是加载峰值变为 5 kN (2 MPa)。

材料的电阻变化率采用公式(2)计算，

$$\Delta R/R_0 = (R_0 - R)/R_0 \times 100\% \quad (2)$$

R_0 为材料初始电阻，单位为 Ω 。

温度影响测试：进行高、低温试验时，到达试验温度时立即进行电阻测试。

湿度影响测试：利用混凝土养护室来模拟极端湿度环境。

其中机敏材料导电性能测试、压敏性能测试以及弹性模量测试等均在室温 20℃、室内正常湿度约 65% 的条件下进行。

3. 测试结果与分析

3.1. 不同石墨掺量下机敏材料导电性能

不同石墨掺量下聚亚胺胶脂基机敏材料的电阻率，相应结果如图 2，其中图 2(a)为数值坐标，图 2(b)

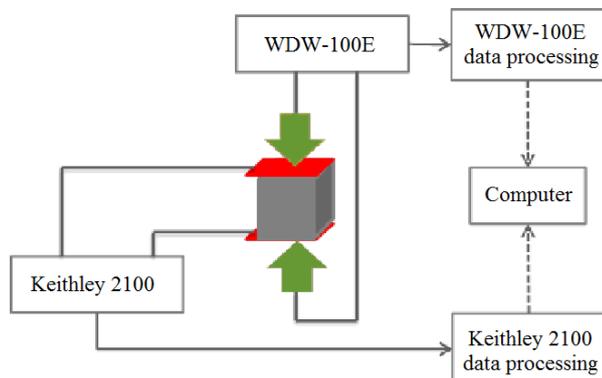


Figure 1. Testing system

图 1. 试验测试系统

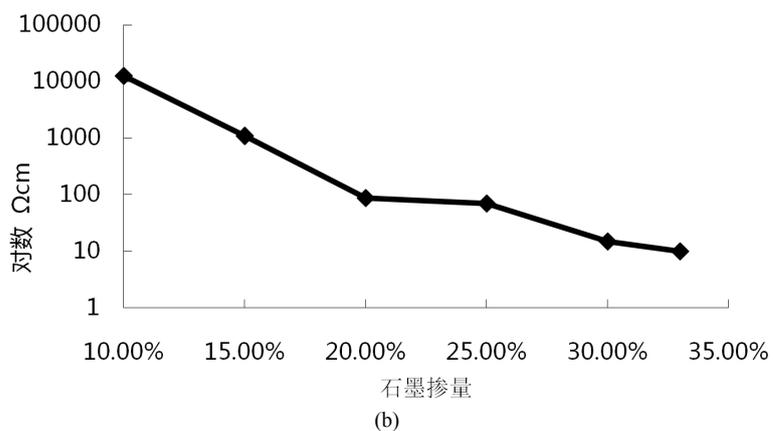
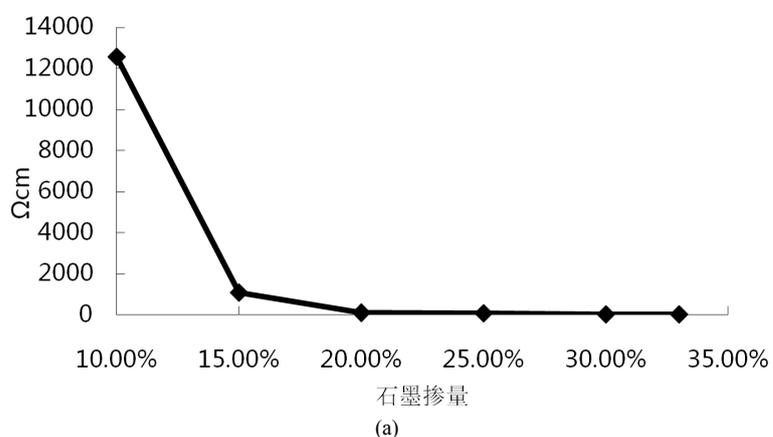


Figure 2. The curves of material resistivity varying with the graphite contents

图 2. 材料电阻率随石墨掺量变化的曲线

为对数坐标。

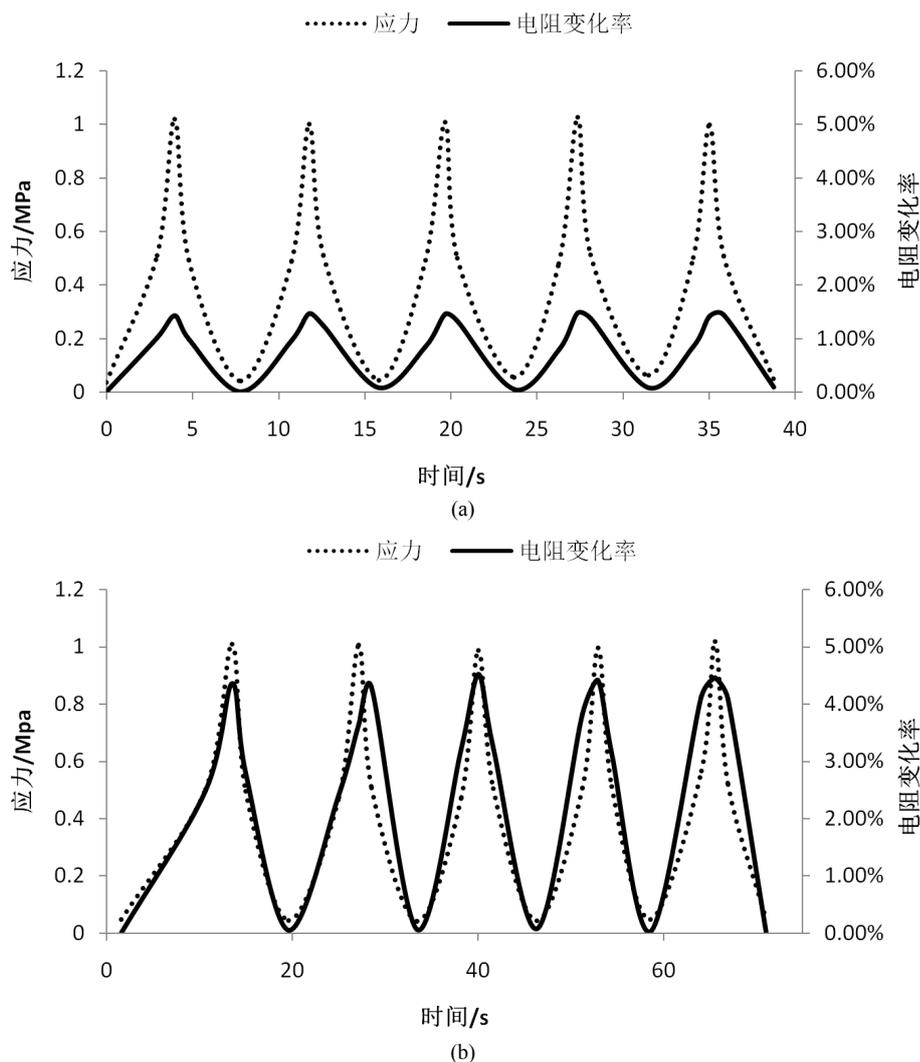
图2显示,聚亚胺胶脂基机敏材料的体积电阻率随着石墨掺量的增加而减小。石墨掺量由10%到15%、20%变化时,机敏材料的体积电阻率由 $1.26 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 降到了 $1083 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $87 \Omega \cdot \text{cm}$,降低了一到两个数量级;掺量增加至25%、30%、33%时,体积电阻率为 $70 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $15 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $10 \Omega \cdot \text{cm}$,数值基本处于同一数量级,相差较小,石墨对机敏材料的体积电阻率的改善效果不再明显。该机敏材料的渗滤阈值在20%左右。

3.2. 不同石墨掺量的机敏材料的压敏性能

图 3、图 4 为不同石墨掺量下，按照方式 a、b 加载，电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 与压应力 σ 随时间的变化曲线。

机敏材料的机敏性指材料的导电性能随着外界环境刺激的变化而改变，导电性能的宏观表现可以是电阻率的变化，外界环境刺激可以是应力、温度、湿度等条件的改变。此处石墨-聚亚胺胶脂基机敏材料的压敏性则指材料的电阻变化率随着压应力的变化而规律变化，当变化规律一致、峰值大时，压敏性较好。

图 3 与图 4 显示，不同石墨掺量的机敏材料电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 随着压应力 σ 的变化均呈现规律性，但压敏性不同。石墨掺量为 10%、20%、25%时， $\Delta R/R_0$ 随着 σ 的变化规律性良好，二者波形基本一致，且最终电阻都能回到初始值，重现性较好，此三种掺量下机敏材料压敏性均良好。石墨掺量 20%在材料导电渗滤阈值附近，电阻变化率随应力变化峰值最大，此时，材料压敏性最佳。石墨掺量为 15%时， $\Delta R/R_0$ 随着 σ 的变化规律性一般，二者波形大体一致，但存在某些异常值。由图可知，石墨掺量为 20%时， $\Delta R/R_0$ 与 σ 有较好的相关关系，变化频率一致， $\Delta R/R_0$ 随 σ 的增大而增大，随 σ 的减小而减小，因此，此时机敏材料的压敏性良好。



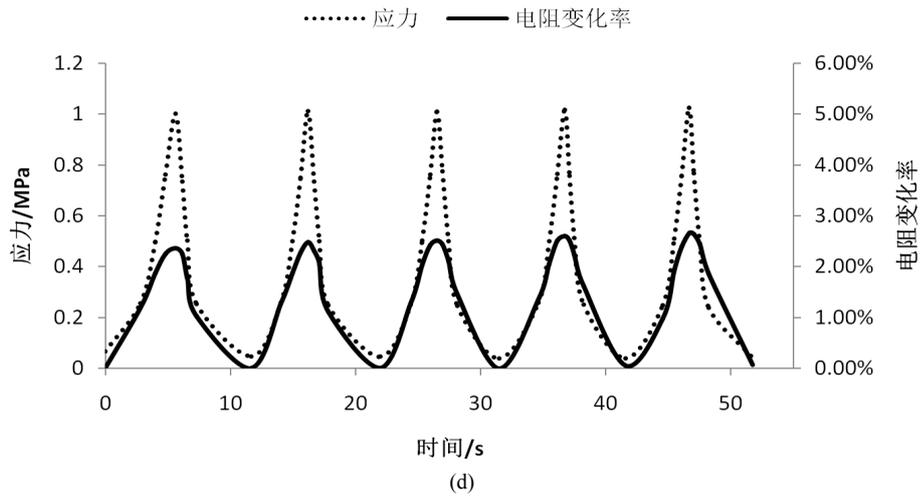
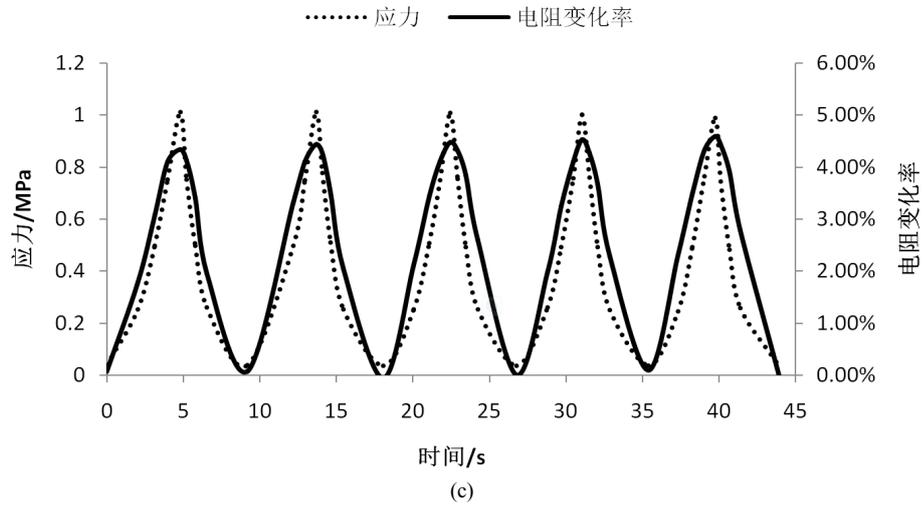
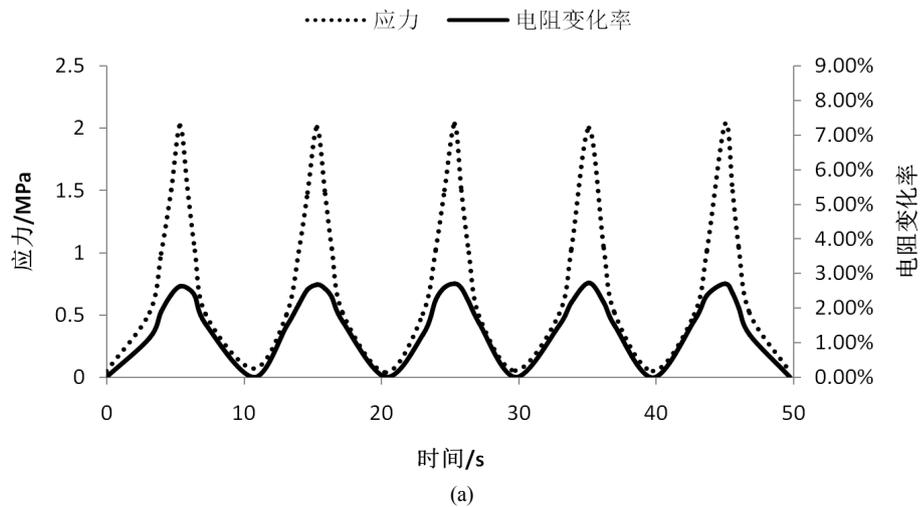


Figure 3. The curves of $\Delta R/R_0$ and σ varying with time (mode a); (a) The content of graphite is 10%; (b) The content of graphite is 15%; (c) The content of graphite is 20%; (d) The content of graphite is 25%

图 3. $\Delta R/R_0$ 与 σ 随时间的变化曲线(方式 a); (a) 石墨掺量为 10%; (b) 石墨掺量为 15%; (c) 石墨掺量为 20%; (d) 石墨掺量为 25%



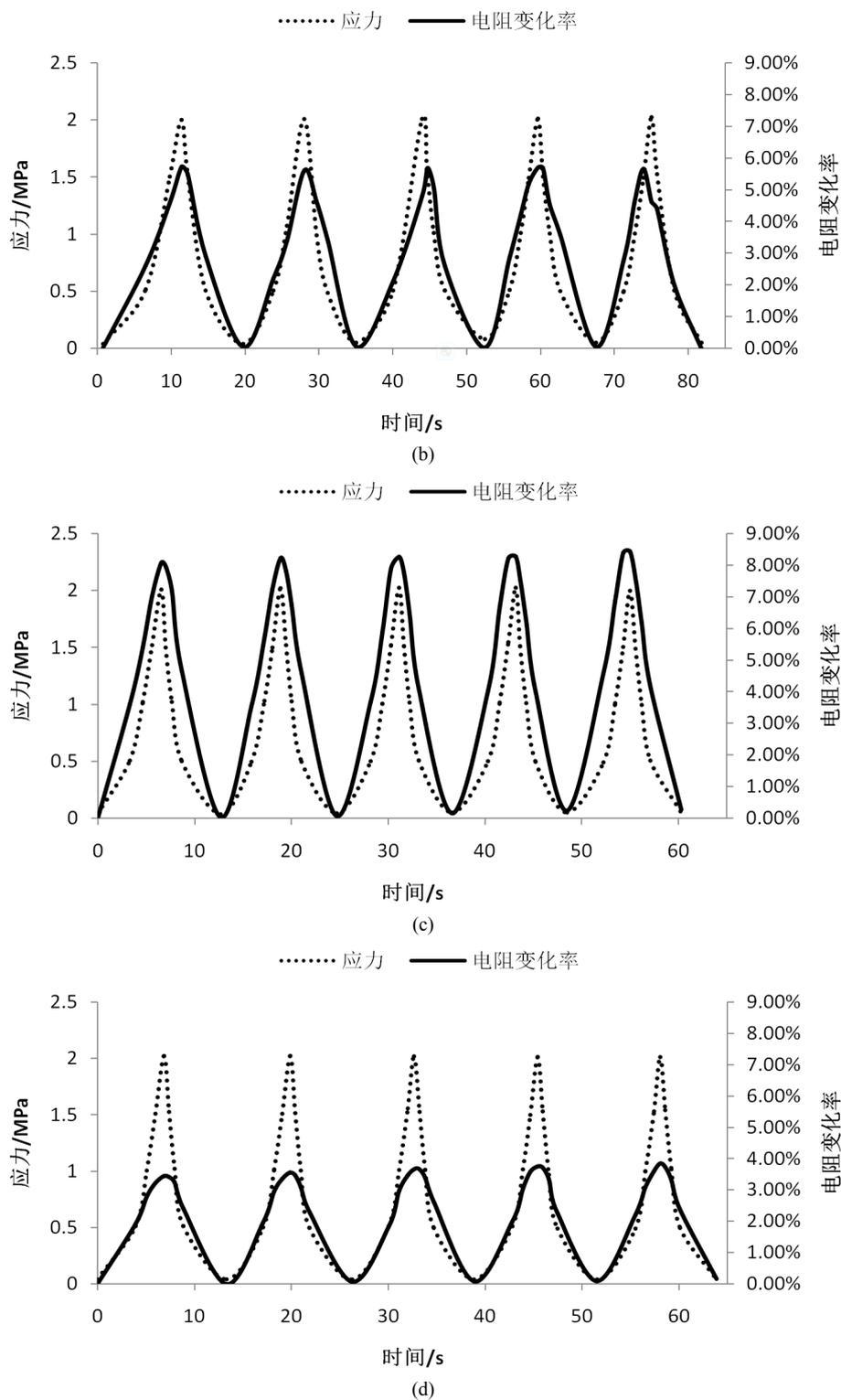


Figure 4. The curves of $\Delta R/R_0$ and σ varying with time (mode b); (a) The content of graphite is 10%; (b) The content of graphite is 15%; (c) The content of graphite is 20%; (d) The content of graphite is 25%

图 4. $\Delta R/R_0$ 与 σ 随时间的变化曲线(方式 b); (a) 石墨掺量为 10%; (b) 石墨掺量为 15%; (c) 石墨掺量为 20%; (d) 石墨掺量为 25%

石墨掺量为 20%、 σ 为 1 MPa 时, $\Delta R/R_0$ 为 4.43%, 石墨掺量为 20%、 σ 为 2 MPa 时, $\Delta R/R_0$ 为 8.27%。此时, 机敏材料的 $\Delta R/R_0$ 对 σ 更为敏感, 因此石墨掺量为 20% 时具备更理想的压敏性。后续试验的开展均以此石墨掺量进行。

图 5 为加载至 2 MPa 时, 石墨掺量为 20% 的机敏材料 $\Delta R/R_0$ 与 σ 变化趋势的拟合, 图中散点为原始数据。图中显示, 二者有良好的相关性, 图中展现的线型为抛物线形式。

3.3. 不同温度下机敏材料的导电性能

温度影响的试验方案包含极限状况以及正常使用状况。极限状况从室温开始对试件进行加热, 取 20°C、40°C、80°C、120°C、160°C 时分别测量电阻值, 并计算电阻变化率, 此部分试件编号为 1-1-1、1-1-2、1-1-3, 试验结果见图 6; 正常条件下使用温度为 -5°C~80°C, 每整 10°C 测试一次电阻值。其中 20°C~80°C 试验试件标号为 1-2-1、1-2-2、1-2-3, 试验结果见图 7; -5°C~20°C 试验试件标号为 1-3-1、1-3-2、1-3-3, 试验结果见图 8。

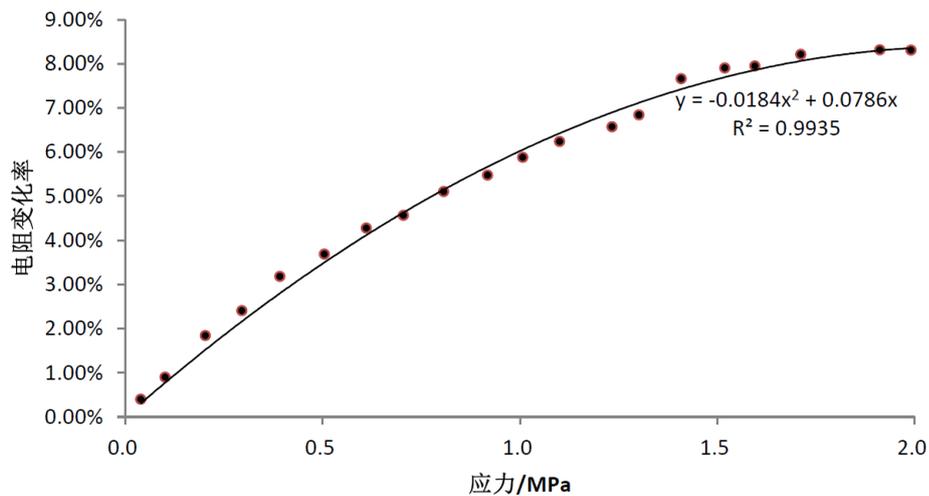


Figure 5. The curve of $\Delta R/R_0$ changing with σ

图 5. $\Delta R/R_0$ 随 σ 的变化曲线

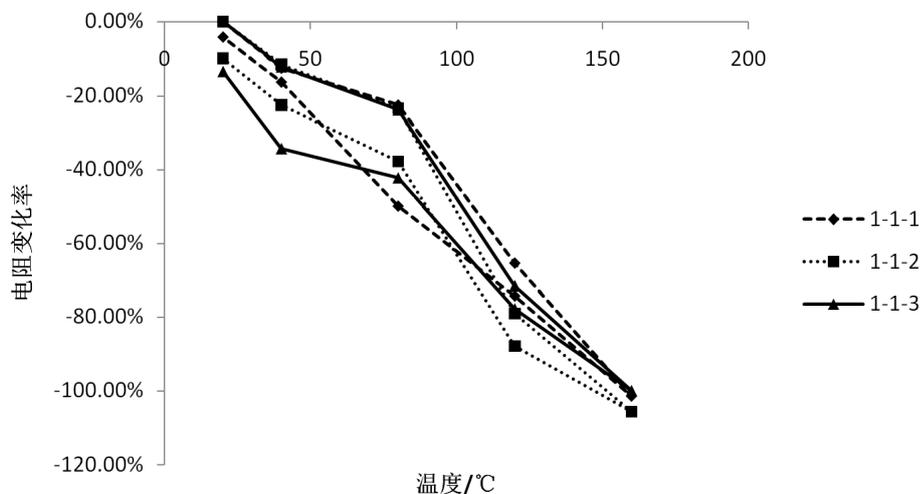


Figure 6. Changing rates of resistance at 20°C~160°C

图 6. 20°C~160°C 电阻变化率

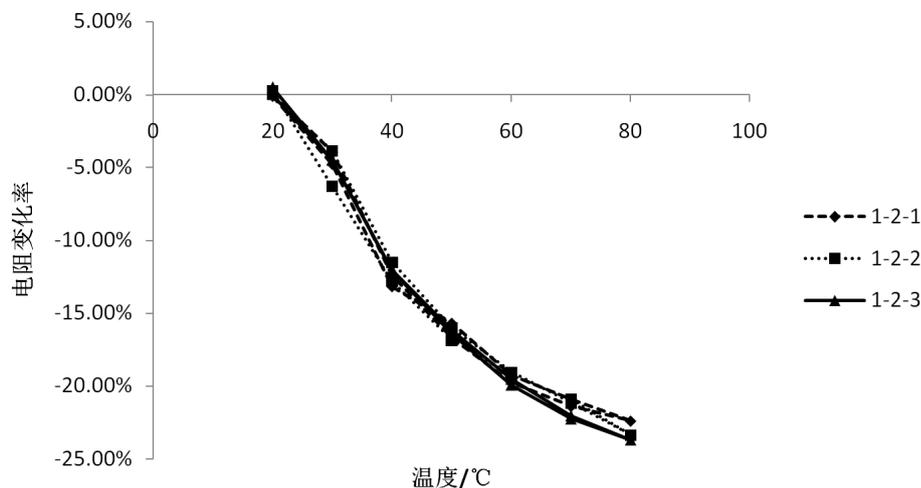


Figure 7. Changing rates of resistance at 20°C~80°C

图 7. 20°C~80°C电阻变化率

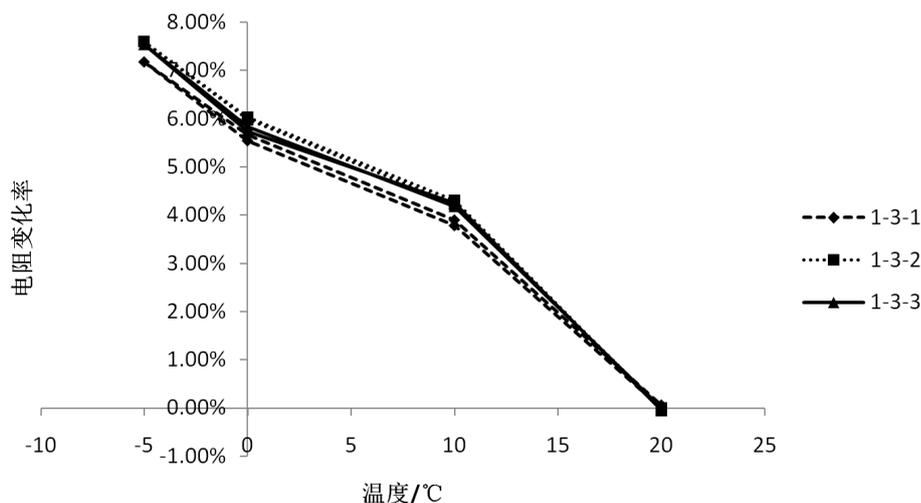


Figure 8. Changing rates of resistance at -5°C~20°C

图 8. -5°C~20°C电阻变化率

由试验结果可以得出,机敏材料的电阻值随着温度的升高呈增加趋势,随着温度的降低呈减少趋势。由图 6 可知,室温升到 160°C 时,三个试件的电阻均明显增大,增幅甚至超过 100%,且规律性较差。由 160°C 降回到室温时,三组曲线路径明显不一致,且差别较大,电阻难以回到原先水平,变化规律性很差。考虑到聚亚胺胶脂基材受温度影响较大,在此阶段,温度升到 160°C 时,机敏材料内部导电通路发生了大量破坏,电阻增大后难以回到初始值。

由图 7 中曲线可知,室温升到 80°C 时,电阻变化相对较小,均有一定程度的升高且变化规律一致;温度降低到室温时,三组曲线基本重合,路径一致,表示电阻能基本回到原先水平。分析图 8 可知,由室温降到 -5°C 时,电阻降低,由 -5°C 升回室温时,电阻升高,二者路径也基本一致,电阻在不同阶段的相同温度下基本能保持相同水平。

由温度试验分析可知,机敏材料在温度超过 80°C 后,电阻变化大,这难以适应 160°C 的高温环境。而结构正常运营时,温度变化对机敏材料存在一定影响,但变化规律较为一致。考虑到试验时,温度升降速度较快,且到达试验温度后立即进行电阻测量,没有保温,因而试件受温度梯度影响较大。在工程

应用中，应结合环境温度的稳定性、机敏材料的试件尺寸等因素考虑是否进行温度补偿，当环境温度平稳变化时、机敏材料试件尺寸较小时，可不进行温度补偿。温度补偿方法为在不受力区域平行埋设相同部件，用以抵消温度带来的影响。

3.4. 不同湿度下机敏材料的导电性能

湿度试验试件编号为 2-1、2-2、2-3。考虑结构正常条件下相对湿度与极限状况，设定为 65%与 95%，其中 65%为室内空气湿度。试验中，先在室内测试试件电阻，后将试件在相对湿度 95%的混凝土养护室中放置 7 天后测试其电阻，再在室内正常条件下放置 7 天后测试其电阻。试验结果见图 9。

分析图 9 可知，湿度对机敏材料电阻影响很小，电阻变化率均在 0.05%以内，可不作处理满足正常使用需求。聚亚胺胶脂固化后，水分对材料影响小，故湿度对机敏材料影响小。

3.5. 机敏材料的弹性模量

此部分试件编号 3-1、3-2、3-3。在试件三分位置上量取试件高度，取平均值作为试件计算高度，精

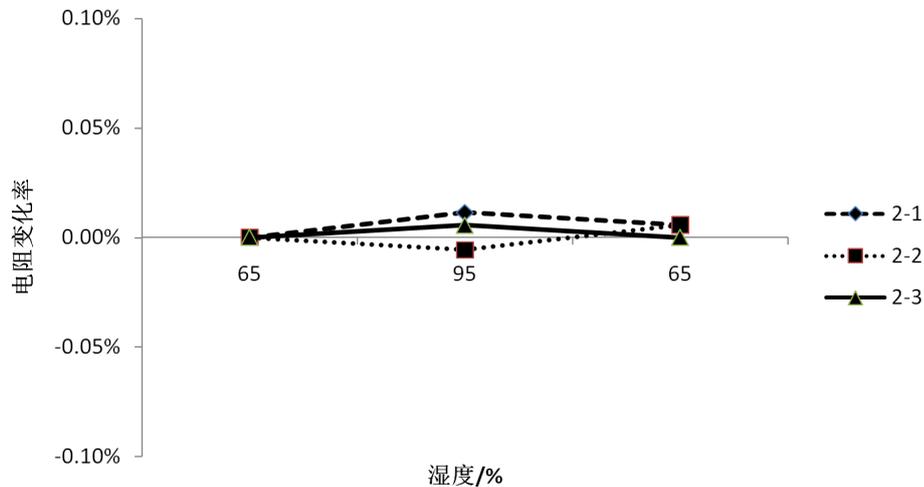


Figure 9. Resistance change rates of specimen under different humidity

图 9. 试件不同湿度下电阻变化率

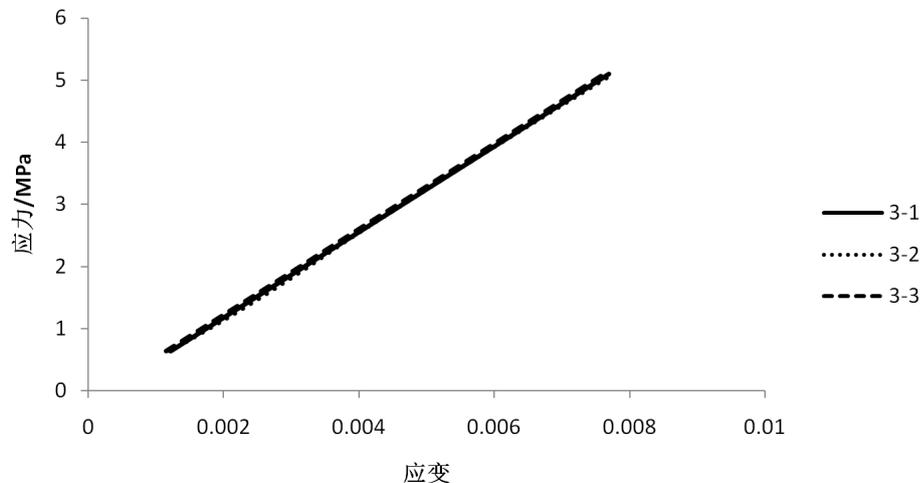


Figure 10. Strain and stress of specimens

图 10. 试件应变应力图

确到 0.1 mm。逐级加载方式为, 开环等速位移 2 mm/min 加载至 5 kN、10 kN、15 kN、20 kN、30 kN、40 kN。分别记取千分表读数及实际荷载。

根据试验结果计算各试件应力应变, 结果见图 10。

分析图 10 可知, 20%的掺量下, 机敏材料弹性模量为 687.85 MPa。

4. 主要结论

本文通过室内试验, 以聚亚胺胶脂材料为基材, 天然砂为细集料, 石墨为导电相, 采用配合比即质量比为聚亚胺胶脂与河砂为 1:3, 石墨占聚亚胺胶脂、河砂共混体系的 10%、15%、20%、25%、30%、33%, 制备机敏材料, 研究了材料的导电特性、机敏特性以及弹性模量等, 得到如下结论:

(1) 石墨的掺入使机敏材料的电阻率有效下降, 机敏材料的渗滤阈值在 20%左右;

(2) 石墨掺量在 20%时, 机敏材料表现出了良好的压敏效应, 电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 随应力 σ 的变化而可逆变化, 压敏性能体现了较佳的重现性;

(3) 工程结构正常运营时, 温度在 $-5^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 变化对机敏材料存在一定影响, 但影响规律较为一致。可结合环境温度的稳定性、机敏材料的试件尺寸等因素考虑是否进行温度补偿。超过 80°C 时, 机敏材料电阻随着温度的增高而大幅上升, 受温度影响大;

(4) 正常环境条件下, 湿度环境导致的电阻变化率在 0.05%以内, 湿度对材料的机敏性几乎没有影响, 可以不予考虑。

(5) 石墨掺量为 20%时, 机敏材料的弹性模量为 687.85 MPa, 可考虑将其应用于模量类似或者高于此值的结构。

参考文献 (References)

- [1] 查旭东. 基于同伦方法的路面模量反算的研究[D]: [博士学位论文]. 西安: 长安大学, 2001.
- [2] 姚学亮. 沥青类路面结构力学响应与检测技术研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2007.
- [3] Kim, S.M. and Nelson, P.K. (2004) Experimental and Numerical Analyses of PCC Overlays on PCC Slabs-on-Grade Subjected to Climatic Loading. *International Journal of Solids and Structures*, **41**, 785-800. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2003.10.013>
- [4] 陈少幸, 等. 沥青混凝土路面光栅应变传感器的试验研究[J]. 传感技术学报, 2006, 19(2): 396-398 + 410.
- [5] Tan, Y., et al. (2014) Quality Control of Asphalt Pavement Compaction Using Fibre Bragg Grating Sensing Technology. *Construction and Building Materials*, **54**, 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.032>
- [6] 高俊启, 等. 分布式光纤传感器用于桥梁和路面的健康监测[J]. 防灾减灾工程学报, 2005, 25(1): 14-19.
- [7] 杨大智. 智能材料与智能系统[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000.
- [8] 韩宝忠, 周道成, 韩宝国. 镍粉/环氧树脂复合材料的压敏性[J]. 电工技术学报, 2011(04): 1-6.
- [9] 易回阳. 基于 HDPE/CB PTC 复合材料的研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [10] Fu, X. and Chung, D.D.L. (1998) Improving the Strain-Sensing Ability of Carbon Fiber Reinforced Cement by Ozone Treatment of the Fibers. *Cement and Concrete Research*, **28**, 183-187. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00265-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00265-2)
- [11] 魏姗姗. 碳纳米管水泥基复合机敏材料的性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2015.
- [12] Liu, X.M. and Wu, S.P. (2009) Research on the Conductive Asphalt Concrete's Piezoresistivity Effect and Its Mechanism. *Construction and Building Materials*, **23**, 2752-2756. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.03.006>
- [13] 姚占勇, 韩杰, 商庆森, 等. 碳纤维石墨导电沥青砂浆压敏性能研究[J]. 山东大学学报: 工学版, 2013, 43(1): 80-85.
- [14] 廖波. 炭黑/硅橡胶复合材料热、力敏感性与电热效应研究[D]: [博士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2012.
- [15] Xie, Z.M., Yum, Y.J., Min, H.G. and Son, J.H. (2007) Characteristic Frequency of Carbon Black Filled Rubber. *Journal of Macromolecular Science*, **46**, 775-784. <https://doi.org/10.1080/00222340701389050>

- [16] 刁广照. 超导电炭黑填充硅橡胶的制备与性能[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2007.
- [17] 全旺贤. 力敏和温敏导电硅橡胶的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [18] 王沁芳. 碳纤维环氧树脂复合材料导电性及机敏性的研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2006.
- [19] 季小勇. 纳米炭黑环氧树脂基复合材料应变和裂缝感知特性研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [20] 韩宝忠, 等. 测试导电复合材料直流电阻的四端电极法[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010(10): 1677-1680.
- [21] 朱姝等. HDPE/CB 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.
- [22] 吴福荣. HDPE/石墨烯微片复合材料的导电性能及其 PTC 特性的研究[D]: [硕士学位论文]. 泉州市: 华侨大学, 2012.
- [23] 卞军, 等. 聚醚砜/热膨胀石墨导电纳米复合材料的制备与性能研究[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2011(6): 89-94.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjce@hanspub.org