

PANI/PP 复合导电纤维沥青混凝土导电机制

张 鸿^{*1,2}, 王立久¹, 赵善宇¹, 刘 慧¹

(1. 大连理工大学 土木工程学院, 辽宁 大连 116024;

2. 大连工业大学 化工与材料学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 为提高沥青路面使用寿命,对沥青路面进行损坏监测和公路交通智能化管理,以自制的聚苯胺/聚丙烯(PANI/PP)复合导电纤维为导电相材料,制备了新型导电功能混凝土材料.压敏性试验表明,随着压力增大电导率先快后慢逐渐增大,最后趋于导电纤维的电导率.导电沥青混凝土的导电行为可用导电通道和隧道效应进行分析,引进了考虑填料在基体中形成导电网络链难易程度的网络因子 n ;结合渗流导电理论,建立了导电纤维沥青混合料的电导率方程,确定了相应的参数范围.

关键词: 复合导电纤维;沥青混凝土;导电机制

中图分类号: TU520.572 **文献标志码:** A

0 引言

导电混凝土是一种新型的特种混凝土^[1,2].其导电相自身电学性能、颗粒尺寸和形状以及其在混凝土中的分布特征,对整个导电混凝土的综合参数有重大的影响.现有的导电相有石墨、炭黑、焦炭、钢纤维、碳纤维和铁矿石等.其中石墨虽然强度高,但不能制成理想的级配并且电导率相对较低;焦炭虽然电导率高、质轻价廉,但自身强度较低;金属虽然电导率高但易被侵蚀、钝化;碳纤维增强混凝土(CFRC)不仅具有较高的抗压强度与抗拉强度,而且其体积电阻率随着外界应力的改变而改变,但因价格昂贵而限制了其应用^[3].

与以上导电混凝土相比,本文研究的聚苯胺/聚丙烯复合导电纤维沥青混凝土,为新型导电功能混凝土材料,是利用导电性能良好的结构性导电高分子聚苯胺与改性聚丙烯纤维复合制得导电复合纤维,然后以长径比较大的聚苯胺复合导电纤维作为导电相掺入混凝土中,使其既具有纤维混凝土本身的防裂增韧性,提高耐久性和工作性效果,同时又具有良好的导电性能,而且成本低

廉,具有极为广阔的开发应用前景^[4,5].该研究使沥青混凝土不仅作为一种承载材料,而且还将在自监测、自诊断等方面发挥重要作用.本文通过研究导电沥青混凝土的导电机制,提出导电纤维沥青混合料的“海岛-网络”模型,结合渗流导电理论,建立导电纤维沥青混合料的电导率方程.

1 实验原料

1.1 纤维

复合导电纤维具体性能指标见表1.

表1 复合导电纤维各项指标

Tab.1 Properties indexes of compound conductive fiber

项目	性能参数
颜色	墨绿色
形状	集束状单丝
长度/mm	6
截面形状	O
密度/(g·cm ⁻³)	0.91
直径/ μ m	18
抗拉强度/MPa	>500
断裂伸长/%	>15
熔点/ $^{\circ}$ C	170
电导率/(S·cm ⁻¹)	0.083

收稿日期: 2008-05-20; 修回日期: 2010-04-06.

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20062147);辽宁省教育厅资助项目(20040099).

作者简介: 张 鸿^{*}(1971-),女,博士生,副教授, E-mail: zhang_hong1234@sina.com;王立久(1945-),男,教授,博士生导师, E-mail: bmwlj@dlut.edu.cn.

1.2 沥青

沥青采用盘锦欢喜岭 AH-90 重交沥青,其主要技术指标如表 2 所示。

表 2 沥青技术指标

Tab. 2 Technical indexes of asphalt

项目	实测值
针入度(25 °C, 100 g, 5 s)/10 ⁻¹ mm	90
延度(15 °C)/cm	>150
软化点/°C	44.5
闪点(开口)/°C	256
蜡含量/%	2.0
溶解度/%	99.8

1.3 集料

集料采用鞍钢集团石灰石矿,其主要性能如表 3 所示。

表 3 集料技术指标

Tab. 3 Technical indexes of aggregate

集料	密度/ (g · cm ⁻³)	针片状颗 粒含量/%	石料压碎 值/%	吸水率/%
粗集料	2.677	14.79	19.57	0.10
矿粉	2.706	—	—	0.67

2 试验方法

2.1 导电纤维沥青混凝土制备

依据确定的 SMA-16 级配称量矿料,用浅盘盛装,置于烘箱中干燥,温度为 105 °C,时间 2 h 以上。倒入 HB-10 型全自动混合料拌和机将石料干拌 40 s,加入沥青拌和 90 s,在混合料上铺上纤维并用矿粉覆盖,用刮刀刮起部分混合料覆盖在矿粉上,拌和 60 s。按《公路工程沥青及沥青混合料试验规程》T 0702—2000 规定的沥青混合料试件制作方法制作试件。

2.2 导电纤维沥青混凝土电性能测试

将试件端面涂上导电膏,贴上连接了导线的导电片,用 LCR 自动测量仪进行测试,移动导电片得到 3 个电阻值,取平均值后,利用 $\sigma = l/RA$ 计算电导率。其中 σ 为电导率(S/cm); l 为试件厚度(cm); R 为试件电阻(Ω); A 为导电片截面积(cm²)。

2.3 导电纤维沥青混凝土压敏性测试

将涂好导电膏并贴上导电片的试件放置在压力机试验台上,上下端面用绝缘片与压力机隔开,开动压力机,在试件未破坏前每间隔 1 kN 记录相应的电阻值。

2.4 导电纤维沥青混凝土纤维分布形态测试

使沥青混凝土试块在外力敲击下断裂,取断面在 SZ66 连续变倍体视显微镜下观察并用 UV 数字图像仪拍照(放大 40 倍)或用 JSM-6460LV 型(日本)扫描电子显微镜观察并拍照。

3 结果与讨论

3.1 纤维掺量对沥青混合料电性能的影响

由图 1 可见,与未掺混导电纤维的沥青混合料相比,掺混复合导电纤维的沥青混合料电导率提高了 5 个数量级,上渗流阈值为 0.2%。通过计算可知^[6],掺量在 0.2% 时,纤维已达 500 多万根,可以在沥青混合料的间隙内形成充分的“搭接”网络结构,形成良好的导电通道。

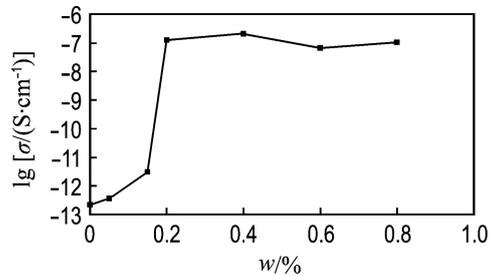


图 1 纤维掺量对沥青混合料电性能的影响
Fig. 1 The effect of fiber content on conductivity of asphalt mixture

3.2 导电纤维沥青混合料的压敏性

由图 2 可知,随着压力增大电导率先快后慢逐渐增大,趋于接近导电纤维的电导率。压敏产生的原因是导电沥青混凝土试件的压缩邻近效应和石料间的剪切力使部分导电通路移位^[7]。在掺混导电相的复合材料中,其导电主要是通过导电相的相互搭接所形成的导电网络进行。电导率对压力的依赖性与导电网络在应力作用下的破坏、重组有关。在试件未变形破坏的情况下,压力的增大,使试件更密实,导电纤维间接触间隙缩小,使

原隧道效应的导电变为接触导电,电子跃迁能力提高,使原失效间距变成隧道导电间隙,从而影响了体系的电导率。

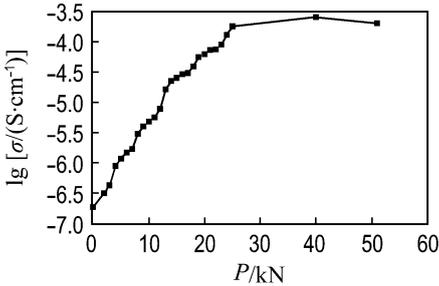


图2 沥青混合料的电导率随压力的变化

Fig. 2 Variation of asphalt mixture conductivity with pressure

3.3 导电纤维沥青混凝土的导电模型

通过导电模型可以对复合材料的电性能进行解释和预测,因此人们在探讨复合型导电材料的导电机理时,试图建立普适性的分子模型,以便在理论上进行优化设计,降低实验研究成本,研制出高性能复合导电材料。但迄今为止许多科学工作者提出的导电模型,都有各自的出发点和局限性,达不到普适的要求。目前关于复合材料电导率计算模型研究较多的有统计渗流模型^[8]、界面热力学模型^[9]、有效介质模型^[10]等。文献报道的大多

数模型属于统计渗流模型。这个模型并不能精确计算电导率,但它成为后来的一些模型的基础。

本文将导电纤维掺入到沥青混凝土中制得导电沥青混凝土。与导电颗粒相比,纤维的特点是大的长径比。沥青与导电纤维形成了导电胶结料,填充于沥青混凝土的矿料间隙中。在低掺量导电纤维的沥青混凝土中,分布在沥青混凝土中的导电纤维局部能相互接触,形成一些孤立的三维空间网络,但其掺量均小于临界掺量值,形成导电通路几率小。当纤维掺量超过临界值时,沥青混合料中存在两个连续相,即沥青连续相和导电纤维连续相。导电纤维的尺寸虽然比大颗粒集料的尺寸要小,但会被均匀分散包裹到集料表面,这样聚苯胺导电颗粒附着在具有较大长径比的纤维上就可冲破一些集料对导电链的隔阻,跨跃集料连接导电链,促进三维导电网络的形成。可见,纤维一方面可起到导电桥梁的作用,将邻近多个孤立的导电链连接起来;另一方面起到导电通路短接作用,使弯曲多节的聚集体链形成导通捷径。随着纤维掺量的增加,纤维的导电桥梁作用和导电通路短接作用增强,更加促进了三维导电网络的形成。

图3为导电纤维在沥青混合料基体中的分布情况,可见导电纤维在大范围内分散均匀,形成了理想的搭接网络结构。

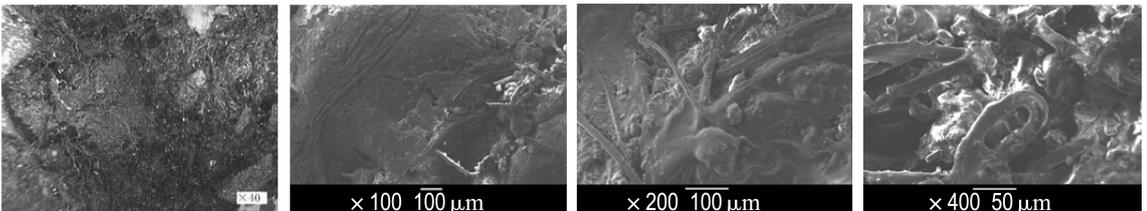


图3 导电纤维沥青混合料电镜照片

Fig. 3 SEM images of asphalt mixture with conductive fiber

为提出导电纤维沥青混合料的导电模型,首先做如下假设:

- (1)假设只有电子一种载流子;
- (2)沥青混合料基体不导电,导电完全是复合导电纤维的通道导电或隧道导电所致。

根据导电纤维在沥青混合料基体中的分布情况,提出了导电纤维沥青混合料两相体系的“海

岛-网络”模型。当导电填料掺量小于临界掺量时,孤立的纤维网络链被绝缘的基体所隔开,以“孤岛”的形式分布于沥青混合料基体中,填料之间无相互作用。当导电填料含量超过临界掺量时,填料在基体中相互接触的机会增多,形成了局部导电链或导电网络链。此时,导电填料在沥青混合料基体中从海岛结构逐渐向网络链结构过渡,形成了

海岛与导电网络链共存的分布结构,称之为“海岛-网络”模型^[11]。

导电纤维的质量掺量对沥青混合料电导率的影响如图1所示。可见导电填料的掺量对导电复合材料的导电性能起着决定性的作用,当掺量低时,随着填料含量的增加,复合材料的电导率缓慢提高,但当导电填料的含量达到下临界值后,电导率会出现非线性突增。这一现象符合经典的渗流理论范畴,可以利用渗流理论计算公式来表达。

根据经典的渗流理论可知

$$\sigma = \sigma_f \cdot (V - V_c)^t \quad (1)$$

式中: σ 为复合材料的电导率; σ_f 为导电纤维的电导率; t 为与体系维数有关的临界指数,对于三维体系,一般认为在1.7~2.0,具体数值与实际导电复合材料体系有关^[12]; V 为导电填料的体积掺量; V_c 为渗流阈值,即渗流转变点对应的体积掺量。

上述经典渗流理论是在二维或三维格子模型的基础上,并基于两相复合材料推导提出的,因此普适性很差。本研究是把沥青混合料假设为其中的一相,导电纤维为另一相,实际上包含有粗细集料、矿粉和沥青及导电纤维等多相材料,因此除了公式中涉及到的导电纤维的电导率、体积掺量和与体系维数相关的临界指数这3个影响因素外,电导率还与导电纤维的形状、尺寸、物性及各组分间的相互作用等因素密切相关,因此需引入相应的参数建立模型。

为建立与“海岛-网络”模型相适应的数学模型,首先假设导电填料偏刚性,引入与填料的形状、大小以及空间分布有关的填充因子 F ,然后再考虑导电纤维物性和纤维与基体间相互作用等因素。 F 为表征填料填充程度的参数,其数值等同于在某一基体中填料最大可能的体积含量,相同的共混体系 F 为统计常数。表达式为

$$F = \frac{V_f}{V_f + V_a} = \frac{M}{V \cdot \rho_f}$$

式中: M 为填料的总质量; ρ_f 为填料的相对密度。对于不同的填充体系 F 具有不同的数值,可由振动压缩实验或计算机模拟确定,Clingerman等通过振动压缩实验确定了不同情况下 F 的相对大小^[8]。当复合体系中导电填料的掺量达到 F

值时,即可形成完善的导电网络链,复合体系的电导率理论上应为导电填料的电导率。对应的渗流曲线如图4所示。

由式(1)可知, $\sigma \propto (V - V_c)^t$,同样 $\sigma_f \propto (F - V_c)^t$,由实验可知,当导电纤维掺量超过下渗流阈值 V_c 之后,电导率急骤上升达6个数量级,因此 $\sigma - \sigma_c \propto (V - V_c)^t$ 和 $\sigma_f - \sigma_c \propto (F - V_c)^t$ 也成立。由此可得到引入了填充因子 F 的导电复合材料的电导率的经验公式

$$\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_f - \sigma_c} = \left(\frac{V - V_c}{F - V_c} \right)^t \quad (2)$$

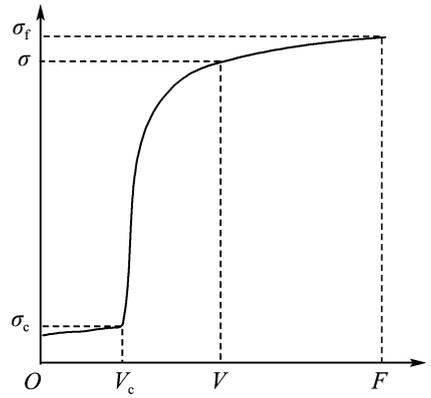


图4 渗流曲线示意图

Fig. 4 Seepage curve diagram

本实验中采用的聚丙烯纤维长径比虽然可达3000,但因加工时为束状复丝,又经聚苯胺导电改性处理,抱合性较强,很难以真正单丝状混入黏性的沥青混合料体系,因此相当于纤维被加粗了若干倍,长径比实际在300左右,据此经计算机模拟确定其理论填充因子 F 为0.15。取渗流指数 t 为2.0,把复合纤维的质量掺量换算成体积掺量后,将 t 和 F 代入式(2),可得理论计算电导率值,见图5。

可见,当未考虑导电纤维物性和纤维与基体间相互作用等因素时,实测值与理论值间存在较大的偏差,且纤维掺量越大,偏差越大。为此在式(2)引入比例系数 K ,如式(3)所示:

$$\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_f - \sigma_c} = K \left(\frac{V - V_c}{F - V_c} \right)^t \quad (3)$$

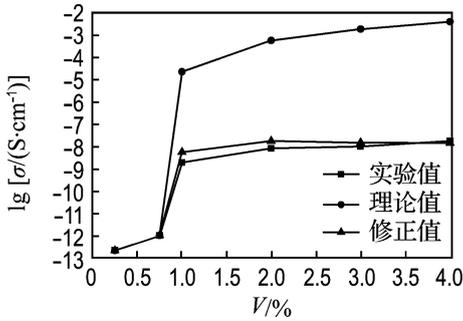


图5 理论值与实验值的比较

Fig. 5 Comparison of theoretical predictions and experimental results

K 表征的是复合导电材料体系中未考虑的影响因素,而且与纤维掺量相关。如前述分析,影响导电纤维沥青混合料电导率的因素中,填料的电导率、掺量、形状和分布的影响(以 F 引入)在理论公式中均有体现,但填料本身的物性和与基体的相互作用对电导率的影响并未涉及,为此引入网络因子 n ,其可直接反映复合材料体系中导电纤维物性(主要是柔顺性)和与基体的相互作用(主要是亲附性)的影响,即衡量导电纤维在基体中不受约束地伸展并均匀分散形成导电网络链的受阻程度,也是对前述导电纤维偏刚性假设的进一步校正。因此 n 大小与导电纤维掺量有关,是个变量。对于一定的复合体系,导电填料最大的填充量为 F ,在此范围内不同的体积掺量 V ,将对应相应的网络因子参数。即 n 值大小与 V 占 F 的百分比有关,因此可确定比例系数 K 表达式为 $K = (V/F)^n$ 。最理想的情况是填料完全为刚性,可以自由地以单分散形式均匀分散到基体中,此时 $n = 0$ 。通常情况下 $V/F < 1, n > 0$,说明复合体系的实际电导率与理论值相比偏小, n 偏离越大,说明填料受蜷曲缠结、相互抱团和与基体粘结等阻碍越大,在基体中越难以形成相应掺量下的理想导电网络链;相反, n 偏离越小,形成理想导电网络链的可能性越大。而当导电纤维填料完全不能正常伸展,以大分子链蜷曲成团球状混入基体时, V/F 可能大于 1,此时 $n < 0$,但此时讨论 n 值的大小并没有实际意义,因以近似球状混入的填料,不但导电改性效果不能正常发挥,而且力学性能改善也很有限,最重要的是成本将大幅增加。

综上,修正后电导率的理论公式为

$$\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_f - \sigma_c} = \left(\frac{V}{F}\right)^n \left(\frac{V - V_c}{F - V_c}\right)^t \quad (4)$$

上式即为“海岛-网络”模型的电导率理论计算公式。将复合导电纤维沥青混合料的电导率数据代入式(4)中进行计算,结果当质量分数为 0.2%、0.4%、0.6% 和 0.8% 时, n 分别为 3、5、7 和 9。如图 5 所示经修正后的理论曲线与实测值吻合很好。可见纤维掺量越大, n 偏离越大,说明虽然大掺量下更易得到较高电导率的沥青混合料,但同时体系中由于导电纤维物性和与基体相互作用的影响所致的蜷曲缠结和相互抱团等现象引入的电导率损失所占的比例也相对越大,实测值偏离理论电导率的程度亦越大。实验范围内网络因子与纤维质量分数间成线性关系。这说明以纤维为导电填料的复合材料体系中,随着纤维掺量的增大,电导率会随之增加,但同时也要克服相应的形成导电网络受阻程度越来越强的问题。

综上所述,对于形成了“海岛-网络”模型的导电复合材料体系,可以从以下几方面采取措施,以提高复合体系的电导率。一是提高导电纤维填料的电导率;二是提高导电纤维掺量;三是提高纤维的长径比;四是将导电纤维进行偏刚性处理;五是寻找更易形成网络链的掺混方式。

4 结 论

(1) 复合导电纤维沥青混合料电导率提高了 5 个数量级,上渗流阈值为 0.2%。导电沥青混合料具有明显的压敏性,电导率随着压力增大先快后慢逐渐增大,最后趋于导电纤维的电导率。

(2) 提出了导电纤维沥青混合料两相体系的“海岛-网络”模型。考虑到填料在基体中形成导电网络链的难易程度,引进网络因子 n ,结合渗流导电理论,建立了导电纤维沥青混合料的电导率方程。

参考文献:

- [1] WU S P, MO L T, SHUI Z H, *et al.* Investigation of the conductivity of asphalt concrete containing conductive fillers [J]. *Carbon*, 2005, **43**:1358-1363

- [2] 吴少鹏,高 博,邱 健,等. 沥青基路用传感器材料的试验研究 [J]. 华中科技大学学报(城市科学版), 2008, **25**(2):11-14
- [3] 唐祖全,钱觉时,杨再富. 导电混凝土研究进展 [J]. 重庆建筑大学学报, 2006, **28**(6):135-139
- [4] 张 鸿,王立久. 聚苯胺复合导电纤维沥青混凝土的制备研究 [J]. 公路, 2008(12):174-178
- [5] 张 鸿,王立久. 聚苯胺复合导电纤维沥青混凝土的性能研究 [J]. 中外公路, 2008, **28**(6):27-31
- [6] 余永宁,刘国权. 体视学——组织定量分析的原理与应用 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1989
- [7] WU S P, MO L T, SHUI Z H. Piezoresistivity of graphite modified asphalt-based composites [J]. **Key Engineering Materials**, 2003, **249**:391-395
- [8] CLINGERMAN M L, KING J A, SCHULZ K H, *et al.* Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites [J]. **Journal of Applied Polymer Science**, 2002, **83**(6):1341-1356
- [9] SUMITA M, ASAI S, MIYADERA N, *et al.* Electrical conductivity of carbon black filled ethylene-vinyl acetate copolymer as a function of vinyl acetate content [J]. **Colloid & Polymer Science**, 1986, **264**(3):212-217
- [10] WBER M, KAMAL M R. Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites [J]. **Polymer Composites**, 1997, **18**(6):711-725
- [11] 张 鸿. 聚苯胺复合导电纤维的制备与应用基础研究 [D]. 大连:大连理工大学, 2008
- [12] VILCAKOVA J, SAHA P, QUADRAT O. Electrical conductivity of carbon fibers/polyester resin composites in the percolation threshold region [J]. **European Polymer Journal**, 2002, **38**(12): 2343-2347

Conductivity mechanism of asphalt concrete with PANI/PP compound conductive fiber

ZHANG Hong^{*1,2}, WANG Li-jiu¹, ZHAO Shan-yu¹, LIU Hui¹

(1. School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. School of Chemical Industry and Materials, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: In order to inspect the damage and manage the intelligent system to prolong the life of asphalt concrete pavement, a new electric conductive function concrete material functionalized with polyaniline/polypropylene (PANI/PP) compound conductive fiber as the electric conduction phase was investigated. The press susceptibility experiment of the asphalt concrete indicates that the constant electric conductivity of concrete increases with the press increasing and the acceleration declines with time and the electric conductivity finally reaches that of compound fiber. The mechanism of the electric conduction of the asphalt concrete is explained by using electric channels and tunnel effect in which a net factor, n is introduced, which indicates the capability of conductive net formation in the concrete. Based on the percolation conductive theory, a conductivity equation of conductive fiber bituminous mixture is established and the scope of corresponding parameter is determined.

Key words: compound conductive fiber; asphalt concrete; conductivity mechanism