

炭黑环氧树脂复合材料力电性能研究

余倩倩^{1,2}, 邓佳芃^{1,2}

(1. 工程结构性能演化与控制教育部实验室(同济大学), 上海 200092; 2. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092)

摘要: 本文对炭黑环氧树脂复合材料力电性能展开试验研究。变量包括炭黑掺量和制备流程, 研究其对环氧树脂导电性能、力学性能和力电性能的影响, 并采用扫描电镜对炭黑分散形态进行表征。结果表明: 添加丙酮可有效增加环氧树脂流动性, 延长有效搅拌时间, 从而促进炭黑分散增加导电路径, 提高导电性能。对于 8% 炭黑掺量的复合材料, 添加丙酮可使电阻率降低 8 000 倍左右。随着炭黑掺量的增加, 复合材料电阻率降低, 4% 时导电性提高较为明显。炭黑的掺入导致复合材料抗拉强度降低, 但掺量与抗拉强度变化量之间无明显关系。随着拉伸应变的增加, 复合材料电阻增大, 且电阻变化率与应变有较好的对应关系。电镜扫描结果表明: 炭黑以网络结构的形式存在于环氧树脂中, 网络结构由炭黑团聚和环氧树脂间隙组成; 随炭黑掺量的增加, 网络结构更加密集。

关键词: 炭黑; 环氧树脂; 导电性能; 力学性能; 力电性能

中图分类号: TU398+.9

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2022)02-0228-09

Electromechanical properties of carbon black/epoxy resin composites

YU Qianqian^{1,2}, DENG Jiapeng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Performance Evolution and Control for Engineering Structures (Ministry of Education),
Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: This paper presents an experimental study on electromechanical properties of carbon black/epoxy resin (CB/EP) composites. Effects of the content of carbon black and manufacture procedures on electrical, mechanical and electromechanical properties of CB/EP composites were investigated. In addition, the dispersion morphology of carbon black was characterized by scanning electron microscope (SEM). Results showed that adoption of acetone could be used to increase fluidity of the epoxy and to extend the effective stirring time, leading to better dispersion of carbon black and consequently increased conductive paths. For the composite with the CB content of 8%, adding acetone effectively reduced the resistivity about 8 000 times. Conductivity of the composite gradually increased with the CB content, with the minimum resistivity observed in the case with the CB content of 4%. Presence of carbon black exhibited a detrimental effect on the tensile strength which deserves future work. In terms of electromechanical properties, change in resistance of the composite samples proportionally increased with the tensile strain, indicating a potential feasibility of monitoring of stress/strain state of the composites. SEM photos showed that CB exists in epoxy resin in the form of network structures, which was composed of carbon black agglomeration and epoxy resin gap. The network structures became denser as the content of CB increased.

Key words: carbon black; epoxy; electrical conductivity; mechanical property; electromechanical property

近年来, 向环氧树脂中添加导电填料使其具备导电性的方法得到了广泛的研究, 导电填料包括碳纳米管、炭黑、石墨烯等^[1-3]。该类环氧树脂基复合材料制备较为方便, 添加量较少即可对环氧树脂性能有较大的改善。复合材料的力学、电学等性能与导电填料在其中的分散形态有关, 而

分散形态随掺量不同而变化, 同时与填料添加方法、搅拌时间等制备过程有关^[4-5]。根据填料的性质, 导电复合材料的制备方法有所差异, 丙酮作为溶剂常用于碳纳米纤维与环氧树脂混合^[6-7], 而在炭黑/环氧树脂制备中较为少见。利用导电填料改善绝缘材料导电性的方法广泛用于各个行业,

收稿日期: 2021-04-01

修改稿日期: 2021-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(51878485)、上海市青年科技启明星计划(19QC1400400)

第一作者: 余倩倩(1987—), 女, 博士, 副教授, 主要从事结构性能提升、新材料和新型结构的研究。E-mail: qianqian.yu@tongji.edu.cn

在土木工程中应用的目标主要集中于结构性能监测^[8-9]，比如将导电填料添加到环氧树脂中制备成嵌入式传感器以监测混凝土构件的应变，或添加到基于纤维增强复合材料(FRP)的加固或新结构体系中形成导电网络使其具备损伤自感知性能^[10]。因此需要对导电复合材料的力电性能进行研究，以实现通过监测电阻变化判断结构内力、变形等状态的目的。

复合材料中炭黑含量与电阻率关系的研究较为普遍。超过渗流阈值后，电阻率随炭黑含量的增加在一定范围内急剧降低，后趋于平缓^[5,11]。焦剑等^[12]对添加炭黑后的环氧树脂力学性能展开试验研究，发现复合材料的拉伸强度等力学性能开始时随掺量的增加提高，掺量为 2% 时达到极值而后下降；卢学峰等^[11]研究炭黑添加量与复合材料弯曲强度和硬度的关系时得到了类似的结果。Ferreira A 等^[13]对采用碳纳米纤维环氧树脂复合材料进行了压阻特性研究，应变值较低时，电阻变化率与应变有较好的线性关系，较高时近似指数变化。季小勇等^[1]对炭黑环氧树脂复合材料施加压力荷载，研究其力电性能。由于压力方向上炭黑聚集体间距的减小，电阻率随应变的增加而减小。

炭黑含量较高时很难在环氧树脂中较好分散，通常采用偶联剂可以改善炭黑之间的团聚^[1,8]，但采用丙酮降低树脂稠度在炭黑复合材料制备中不常见。相比偶联剂会存留在复合材料里可能影响材料特性，丙酮可以通过加热等方式去除。对炭黑改善环氧树脂绝缘性的研究较多，但对炭黑环氧树脂复合材料的力学性能及力电性能研究尚待进一步深入。

本文对炭黑环氧树脂复合材料力电性能展开试验研究。变量包括炭黑掺量和制备流程，研究其对环氧树脂导电性能、力学性能和力电性能的影响，并采用电镜扫描对炭黑在环氧树脂中的分散形态进行表征。

1 试件制备与测试

1.1 试件设计

采用三种尺寸试件分别测试材料的导电性能、力学性能和力电性能。导电测试试件为一长方体，尺寸为 30 mm×30 mm×60 mm，见图 1(a)，浇筑前预埋间隔 20 mm 铜网电极。力学性能测试试件参考 GB/T 2568—1995 规范，采用标准拉伸试件

尺寸，平行段截面尺寸为 10 mm×4 mm，见图 1(b)。力电性能测试试件由导电试件经机械加工成，厚度为 7 mm，见图 1(c)。

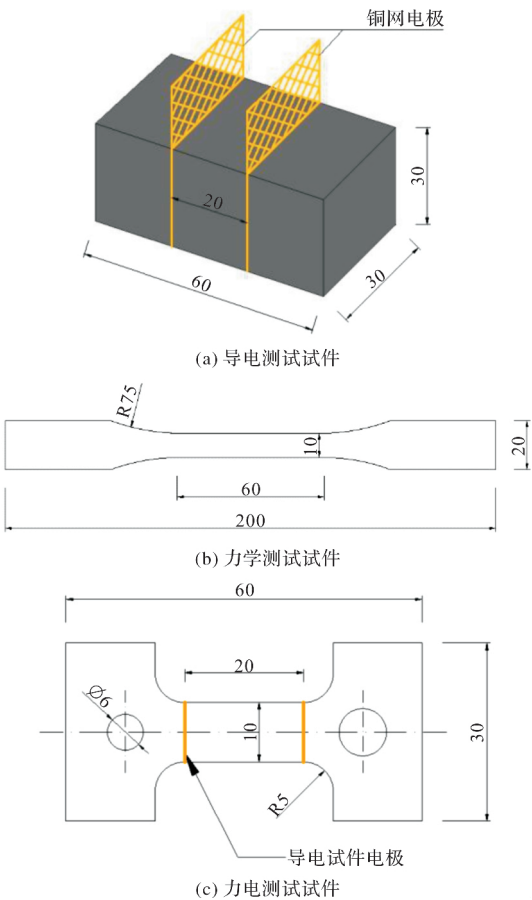


图 1 试件形状与尺寸(单位: mm)

Fig. 1 Specimen configuration and dimensions/mm

1.2 试验材料

环氧树脂采用 IVA-8029-2A 型树脂，固化剂采用 IVA-B 固化剂，环氧树脂和固化剂比例为 2 : 1。炭黑采用美国 CABOT 公司开发的一种超高导电炭黑，型号为 BLACK PEARLS 2000，该产品具有超高导电性、易分散等特点，主要技术指标如表 1。分散用的丙酮采用分析纯丙酮。

表 1 炭黑主要技术指标

Tab. 1 Main specification of carbon black

直径/ nm	DBP 吸油值/ [cm ³ · (100 g) ⁻¹]	比表面积 /(m ² · g ⁻¹)
15	330	1 500

1.3 试件制备

共制备 10 个导电性能测试试件，其中 4 个同时用于加工力电测试试件。共制备 5 组力学性能测试试件。试验中考虑炭黑掺量、丙酮添加量等变量，其中，炭黑掺量为炭黑与环氧树脂和固化剂

总量的质量比, 丙酮添加量为丙酮与环氧树脂质量比. 导电测试试件变量及结果列于表 2, 力学测试试件变量及结果列于表 3.

表 2 导电(力电)测试试件及结果

Tab. 2 Summary of resistivity (electromechanical) tests

试件编号	测试内容	炭黑掺量 wt/%	丙酮添加量 wt/%	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
R-C0-A0	导电	0	0	—
R-C6-A0	导电	6	0	2.84E6
R-C8-A0	导电	8	0	4.50E7
R-C6-A12	导电	6	12	6.85E4
R-C8-A12	导电	8	12	9.85E6
R-C2-A10	导电/力电	2	10	1.77E5
R-C3-A10	导电/力电	3	10	1.68E5
R-C4-A10	导电/力电	4	10	3.53E4
R-C6-A20	导电/力电	6	20	1.78E4
R-C8-A20	导电	8	20	5.39E3

表 3 力学测试试件及结果

Tab. 3 Summary of mechanical tests

试件编号	炭黑掺量 wt/%	丙酮添加量 wt/%	抗拉强度 /MPa	弹性模量 /MPa	极限延伸率 /%
M-C0-A0	0	0	53.52	2 903	4.80
M-C2-A10	2	10	30.01	2 394	1.51
M-C3-A10	3	10	36.88	2 375	2.33
M-C4-A10	4	10	46.62	2 906	3.46
M-C6-A20	6	20	24.58	1 921	1.99

具体采用如下步骤制备试件(图 2), 制备完毕的试件如图 3 所示.

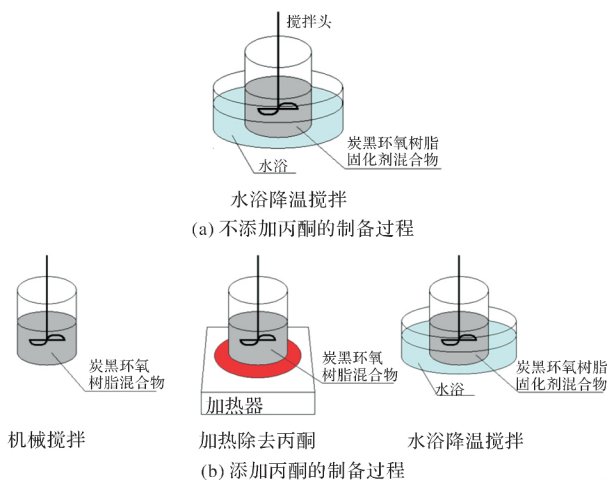


图 2 材料制备过程

Fig. 2 Specimen preparation



(a) 导电测试试件



(b) 力学测试试件



(c) 加工好并焊接电极的力电测试试件

图 3 试件照片

Fig. 3 Prepared specimens

(1)不添加丙酮试件的制备过程: 首先称取一定质量环氧树脂和固化剂, 并将设计掺量炭黑的 2/3 加入树脂, 1/3 加入固化剂, 分别搅拌均匀, 再将二者混合, 先低速搅拌 1 min, 然后在水浴降温条件下用 IKA RW20 搅拌器以 500 r/min 搅拌 10 分钟, 将上述炭黑/环氧树脂混合料倒入模具, 在烘箱中 50 ℃ 固化 2 h, 养护 48 h.

(2)添加丙酮试件的制备过程: 首先称取一定质量环氧树脂和固化剂, 将设计添加量的丙酮加入环氧树脂搅拌均匀, 再加入设计掺量炭黑, 先低速搅拌 1 min 然后用 IKA RW20 搅拌器以 500 r/min 搅拌 15 min, 加热至去除丙酮后水浴降温, 最后加入固化剂, 并水浴条件下以 500 r/min 搅拌 5 min, 将上述炭黑/环氧树脂混合料倒入模具, 在烘箱中 50 ℃ 固化 2 h, 养护 48 h. 拉伸试件延长养护时间至一周.

1.4 测试方法

导电测试采用方形导电试件(如图 1a), 利用导电试件预埋间距 20 mm 的铜网作为电极, 使用 FLUKE112 万用表测试试件的电阻.

力学测试采用标准拉伸试件(如图 1b)在中机试验电子万能试验机上进行, 采用位移控制加载(2 mm/min), 安装 50 mm 标距的引伸计用以记录应变.



图4 导电性能测试

Fig. 4 Test set-up of resistivity



图5 力学性能测试

Fig. 5 Test set-up of machinal properties

将导电试件机加工成用于力电测试的试件, 如图1(c), 铜网处焊接电极. 力电试验在 Instron 5969 万能试验机上进行, 将加工好的试件用销钉固定在绝缘夹具上, 以 0.5 mm/min 加载, 应变由全自动引伸计测得, 标距 10 mm; 加载过程中, 对试件焊接的电极, 采用 FLUKE112 万用表测试电阻. 加载至拉断.

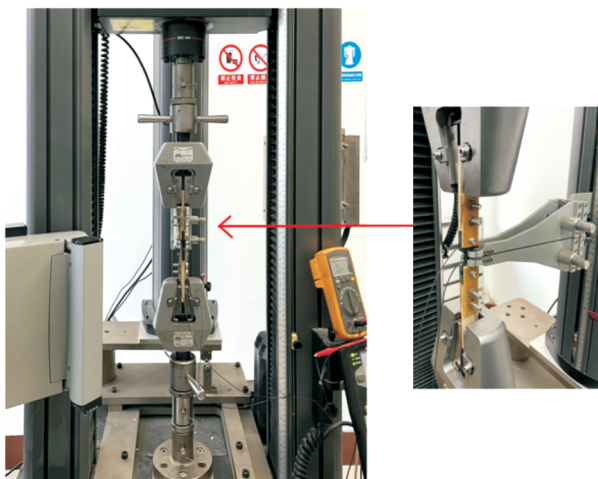


图6 力电性能测试过程

Fig. 6 Test set-up of electromechanical properties

采用 ULTRA PLUS 场发射扫描电子显微镜 (ZEISS 公司) 对试件拉伸断口进行观测.

2 试验结果与讨论

共进行 10 个导电试件的导电性能测试, 5 组不同掺量标准试件的拉伸力学性能测试, 和其中 4 个导电试件加工成的力电试件的力电性能测试. 具体试件参数及试验结果列于表 2 和表 3.

2.1 丙酮添加和炭黑掺量对复合材料导电性能的影响

2.1.1 丙酮添加量对复合材料导电性能的影响

6% 和 8% 炭黑掺量的复合材料试件的电阻率随丙酮添加量的变化如图 7.

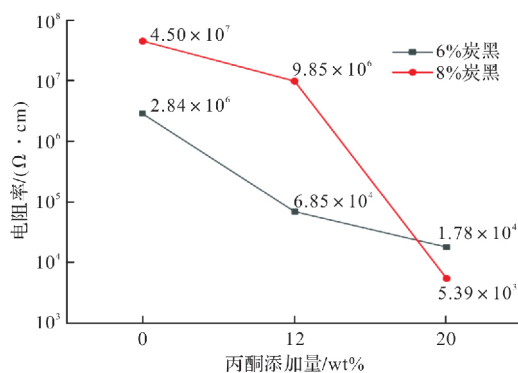


图7 6%和8%炭黑掺量丙酮添加量对电阻率的影响

Fig. 7 Effect of acetone content on resistivity of carbon black/epoxy resin (CB/EP) composite

从图 7 中可以看出, 添加丙酮可以明显改善试件的导电性能. 随炭黑掺量的增加, 炭黑与环氧树脂混合料的流动性变差, 难以有效进行搅拌. 未添加丙酮的制备过程中, 固化剂与炭黑和环氧树脂一起搅拌, 起到一定稀释作用, 但效果不明显. 加入丙酮后, 环氧树脂流动性明显变好, 但炭黑掺量较多至 6% 以上时, 少量的丙酮在搅拌过程中很快挥发, 搅拌时间不够充足, 需要加入比炭黑掺量少时更多的丙酮才能保证有效搅拌时长, 从而使炭黑在环氧树脂中分布相对更为均匀. 相比未添加丙酮的方法, 添加 12% 丙酮和添加 20% 丙酮, 对于 6% 含量炭黑的复合材料, 电阻率下降了 40 倍和 160 倍左右, 对 8% 含量炭黑的复合材料, 则下降了 5 倍和 8 000 倍左右.

2.1.2 炭黑掺量对复合材料导电性的影响

不同炭黑掺量, 复合材料试件的电阻率变化如图 8.

对于质量掺量在 2%~8% 之间的炭黑/环氧树脂复合材料, 电阻率在 $10^3 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 之间. 随

着炭黑掺量的增加,电阻率逐渐降低。

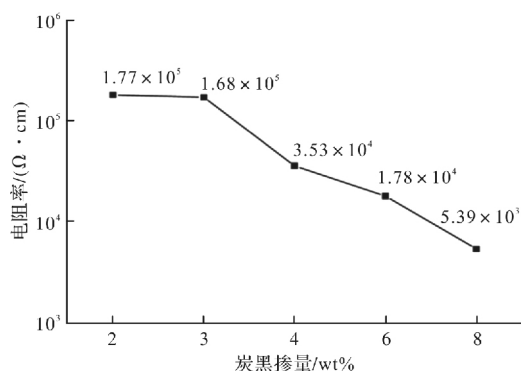


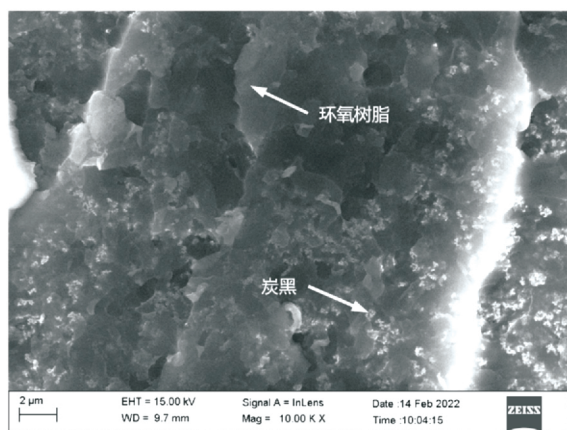
图8 不同炭黑掺量对复合材料电阻率的影响

Fig. 8 Effect of CB content on resistivity of CB/EP composite

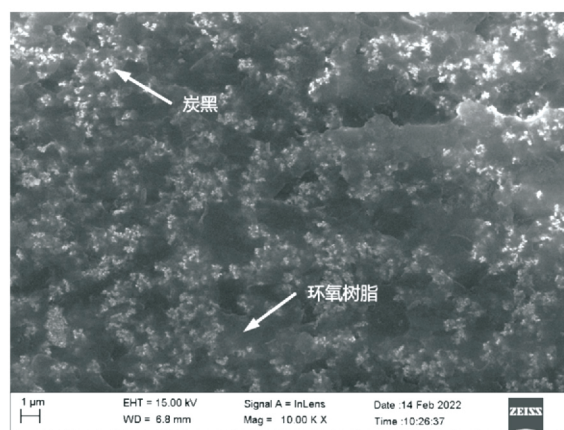
图9展示了不同炭黑掺量试件断口扫描电镜结果。随炭黑掺量的增加,炭黑密度明显增加,再添

加足量丙酮,保证炭黑相对均匀分布在环氧树脂中的条件下,炭黑掺量的增加有助于在环氧树脂中建立更多的导电通路,增强导电性能^[5]。

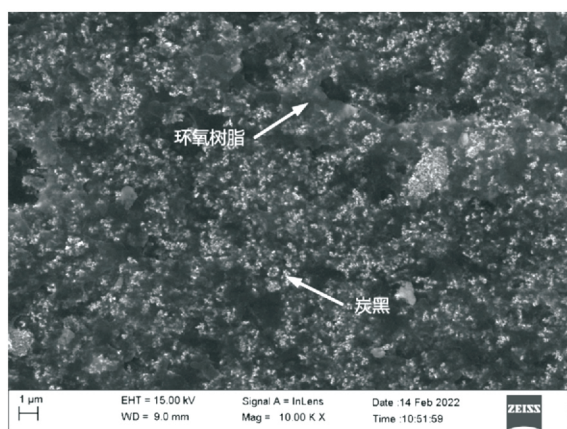
当炭黑掺量从3%增加到4%,电阻率下降80%,其他掺量之间变化不大。复合材料中电子需要跃过炭黑聚集体间的环氧树脂而导电^[11],可能是由于3%掺量时,存在大量超过电子可以跃过的间距,图9(b)与图9(a)相比较大的间距明显减少,说明到4%掺量时这部分间隙的数量明显减小,导电网络明显完善。掺量超过4%后,随掺量增加电阻率下降幅度减小。从图9(c)和图9(d)可以看出在添加更多炭黑时,炭黑以更多更大团聚的形式出现,导电通路的增加幅度减小。



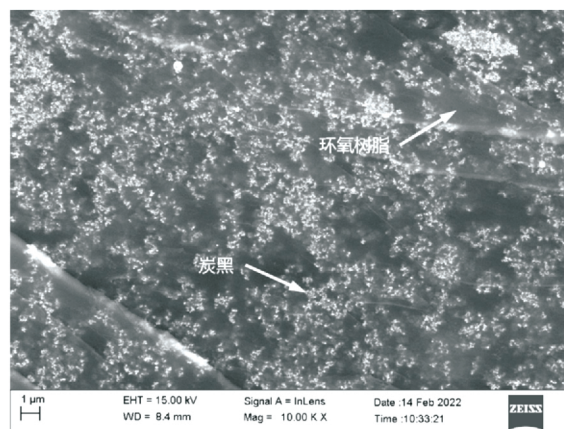
(a) 3%炭黑(R-C3-A10试件)



(b) 4%炭黑(R-C4-A10试件)



(c) 6%炭黑(R-C6-A20试件)



(d) 8%炭黑(R-C8-A20试件)

图9 不同炭黑掺量试件断口的SEM照片(1 000倍)

Fig. 9 SEM photos of fractured surfaces of different CB content specimens (10 kX)

2.2 炭黑/环氧树脂复合材料力学性能及电性能

2.2.1 炭黑添加对复合材料强度的影响

选取碳黑含量0%、2%、3%、4%和6%的混合材料制备标准拉伸试件,受拉应力-应变如图10。各试件抗拉强度、弹性模量及极限延伸率列于表3。

不同炭黑含量样品,抗拉强度和极限延伸率都低于纯环氧树脂,且变化量与炭黑添加量之间没有明显关联。此类炭黑的添加对复合材料并没有强化作用,考虑到炭黑在树脂中分布的不均匀性,材料的强度主要来自环氧树脂的强度。通过不同炭黑含量样品应力-应变曲线对比,应力-应变

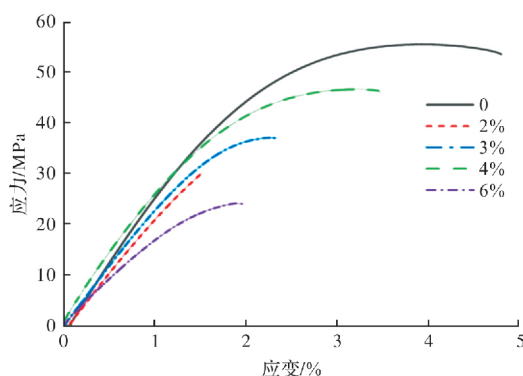


图 10 不同炭黑掺量试件应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of different specimens with different contents of CB

规律相似, 弹性模量没有明显区别, 进一步证明材料的力学性能可能只与环氧树脂相关. 环氧树脂的致密度及炭黑分散的均匀性决定了材料的力学性能.

从上述结果中可以看出, 虽然炭黑的添加使得环氧树脂的电阻率有所降低, 但同时环氧树脂抗拉强度和弹性模量也有较大影响, 在后续研究中可选取有效改善环氧树脂导电性且对力学性能影响较小的导电材料种类及掺量展开进一步研究.

2.2.2 不同炭黑掺量复合材料的力电性能

使用标准拉伸样品, 通过接触法或在表面黏贴电极的方式都难以测量到电阻. 所以选择不同炭黑含量的预埋电极导电测试试件, 通过机械加工方法制备用于力电性能测量的样品. 试件在试验机上拉至破坏. 由于导电试件预埋电极时铜网在树脂固化前位置难以固定, 部分加工得到的力电测试试件的电极不对称, 因而力电测试中试件在中间铜网处断裂(如图 11 所示), 故极限应力较拉伸试验偏低. 力电测试试件形状非标准试件, 应变值仅作参考. 试验结果绘于图 12, 图中电阻变化率为 $\Delta R/R_0$, ΔR 为某应变状态下电阻与初始电阻 R_0 的差值.



图 11 力电试件断裂照片

Fig. 11 Fractured specimen of electromechanical tests

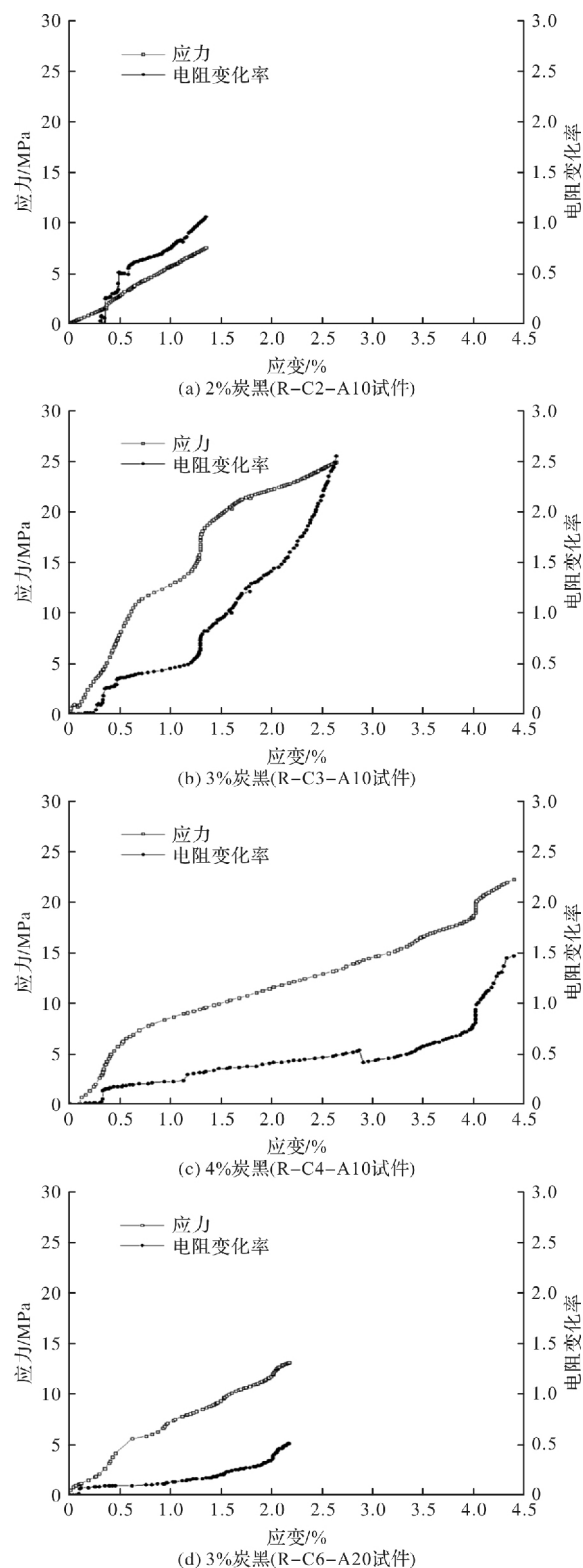


图 12 不同炭黑掺量试件应力-应变-电阻变化率曲线

Fig. 12 Resistance and stress versus strain in specimens with different contents of CB

通过以上试验结果证明, 对于不同炭黑含量的样品: (1) 应力-应变有近似的线性关系; (2) 电阻率随应变增加而增加, 同时与应变有一定的对应关系; (3) 电阻变化率在一些应变条件下, 出现了突变.

图13为添加20%丙酮制备的8%炭黑掺量试件50 000倍扫描电镜照片。单个炭黑颗粒的直径很小,在30 nm左右,比表面积较大容易团聚,炭黑在环氧树脂中以团聚构成的网状结构存在,团聚间的环氧树脂间隙很小,在电子发生隧道击穿范围内发生导电^[4]。整个复合材料的电阻是若干个炭黑间的环氧树脂间隙链电阻以串并联的方式形成的,炭黑环氧树脂复合材料力电特性取决于环氧树脂间隙大小^[14],拉伸过程中,炭黑团聚相互运动,间距增大,引起电阻率增加。

相比2%和3%炭黑掺量的试件,4%和6%掺量的试件电阻变化率随应变变化幅度较小。根据隧道效应理论,间距在电子可以击穿范围内增加时,电阻值增大,超过后不能形成导电通路。对于2%和3%试件,炭黑团聚间距较大,拉伸后,较多导电通路失效,而掺量达到4%和6%时,间隙仍在击穿范围内,仅少部分通路失效,电阻率变化较为平缓。较小应变范围内,电阻率发生突变的原因可能是,样品中有大块不连续分布的炭黑团聚,拉伸过程中突然分离,导致导电通路大量减少,电阻异常增加。

值得注意的是,将炭黑环氧树脂复合材料用于工程实践需要有明确的电阻率—应变关系,未来将展开进一步的研究工作,为相关经验公式提供数据基础。

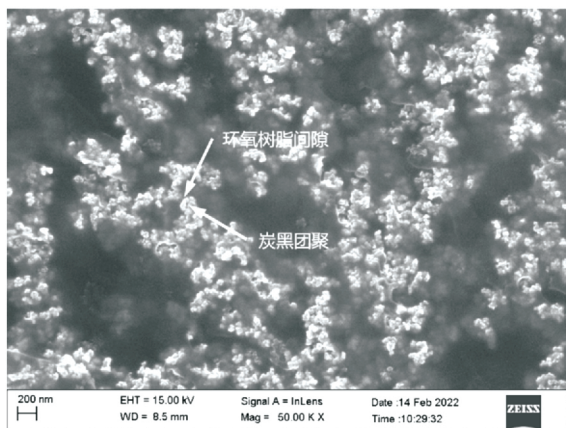


图13 8%炭黑掺量试件(R-C8-A20 试件)
SEM 照片(50 000 倍)

Fig. 13 SEM photo the specimen with CB
content of 8% (50 kX)

3 与已有文献的比较分析

3.1 不同掺量炭黑对导电性能的影响

焦剑等^[12]对炭黑掺量与导电性能的关系进行了研究,有关文献12与本文的炭黑型号、炭黑掺

量与电阻率测试结果如表4所示。

本文采用BLACK PEARLS 2000 炭黑,掺量在2%~8%之间,电阻率从 177×10^3 减小到 $5.39 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$,3%增加到4%时导电性有明显提高,6%之后电阻率下降趋势变缓。焦剑等^[12]采用N220 炭黑,对2%到20%质量分数的复合材料电阻率进行测量,掺量为5%时仍保留绝缘性,增加至10%时,电阻从 10^{15} 数量级降到 10^{10} (单位 $\Omega \cdot \text{cm}$),到20%时电阻率达到 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表4 炭黑掺量对导电性能的影响比较

Tab. 4 Effect of CB content on conductivity compared to existing literature

	本文	焦剑等 ^[12]
炭黑型号	BLACK PEARLS 2000 炭黑	N220 炭黑
炭黑掺量 wt/%	2~8	2~20
电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	$177 \times 10^3 \sim 5.39 \times 10^3$	$10^{15} \sim 10^8$

3.2 导电材料的添加对力学性能的影响

焦剑等^[12]对炭黑掺量与复合材料力学性能的关系也进行了研究,另外 carbon nanofiber(CNF)也是常见的改善环氧树脂导电性的材料,Bal S^[15]在对CNF/环氧树脂复合材料的研究中提到了掺量对力学性能的影响。有关文献12和文献15与本文的导电材料、掺量及力学性能变化如表5所示。

本文对纯环氧树脂和掺量为2%到6%之间的试件进行测试,添加炭黑的复合材料的抗拉强度均小于纯环氧树脂。焦剑等^[12]的研究中指出随着炭黑含量的增加,复合材料拉伸强度增加,掺量为2%时拉伸强度达到极值,相比纯环氧树脂提高了30%左右,之后随掺量增加强度降低。Bal S^[15]的研究结果表明,CNF掺量为0.5%、0.75%和1%时,弯曲模量分别提高了33%、60%和49%。

对于上述复合材料力学性能的差异,可能与导电材料种类及制备方法有关。未来可以研究不同导电材料对复合材料力学性能的影响。

表5 导电材料对力学性能影响比较

Tab. 5 Effect of conductive material on mechanical properties compared to existing literature

	本文	焦剑等 ^[12]	Bal S ^[15]
导电材料	BLACK PEARLS 2000 炭黑	N220 炭黑	CNFs
掺量 wt/%	0~6	0~10	0.5~1
复合材料力学性能变化	抗拉强度降低50%	抗拉强度提高30%	弯曲模量增加60%

3.3 复合材料的力电性能

季小勇等^[1]对不同直径炭黑制备的复合材料进

行了受压状态下的力电性能研究，王永帅^[10]对 CNF/环氧树脂复合材料进行了压敏性能测试。有关文献 1 和文献 10 与本文的导电材料、测试状态和电阻率变化范围如表 5 所示。

本文对超导炭黑复合材料进行了拉伸状态下的力电性能研究，随应变增加，电阻增加，到拉断时，电阻率可达原始值的 2.5 倍。季小勇等^[1]的研究表明对于直径较小的特导电炭黑，电阻变化率与应变之间没有明显关系，而直径较大的喷雾炭黑，随应变增加，电阻降低，应变达到 1% 时，电阻率减小了 20% 到 30%。在王永帅^[10]的研究中，CNF/环氧树脂试件受压后电阻率降低，电阻率变化率随着施加的应变的增加而线性增加到一定值后减小，对于填充 0.29 vol% 和 0.58 vol% CNF 的传感器，电阻率最多减小 37% 和 50%，分别对应于 1.25% 和 1.5% 的应变。

表 6 力电性能比较

Tab. 6 Electromechanical properties compared to existing literature

	本文	季小勇等 ^[1]	王永帅 ^[10]
	BLACK		
导电材料	PEARLS	喷雾炭黑	CNF
	2000 炭黑		
测试状态	拉伸	压缩	压缩
电阻率变化	拉断时，电阻率可达原始值的 2.5 倍	应变达到 1% 时，电阻率减小了 20%~30%	电阻率最多减小 50%，对应 0.58vol% 传感器应变为 1.5% 的情况

4 结论

本文制备了 2%~8% 五种掺量的复合材料导电试件进行导电性能测试，并对使用不同丙酮添加量制备的 6% 和 8% 试件进行比较。对纯环氧树脂和 2%、3%、4% 和 6% 四种掺量的标准拉伸试件进行了力学性能测试。并对 2%、3%、4% 和 6% 四种掺量导电试件进行加工用于力电性能测试。根据上述试验得到了以下结论：

(1) 在环氧树脂中添加合适的炭黑在采用适量丙酮进行有效分散时可以获得良好的导电特性，且电阻率随掺量增加而降低；

(2) 本文所采用的超导炭黑，添加量在 2% 到 6% 之间时对复合材料没有强化作用，强度可能由于炭黑团聚产生薄弱面有所降低，其他力学性能与纯环氧树脂接近；

(3) 炭黑环氧树脂导电复合材料的电阻变化与

变形有较好的对应关系，有工程应用的前景。

5 致谢

感谢中国科学院上海有机化学研究所李维实研究员和许子文研究助理对研究工作提供的指导和帮助，感谢同济大学王楚涵同学在试验中提供的帮助。

参考文献 References

[1] 季小勇，李惠，欧进萍. 不同直径炭黑环氧树脂基复合材料力电性能及其机理[J]. 复合材料学报，2007，24(4): 13-21.
JI Xiaoyong, LI Hui, OU Jinping. Electro-mechanical properties and mechanism of carbon black filled epoxy-based composites, Acta Materiae Compositae Sinica 2007, 24(4): 13-21.

[2] AHMED S, THOSTENSON E T, SCHUMACHER T, et al. Integration of carbon nanotube sensing skins and carbon fiber composites for monitoring and structural repair of fatigue cracked metal structures [J]. Composite Structures, 2018, 203: 182-192.

[3] 李丽丽，李青，肖文刚，等. 石墨烯/环氧树脂纳米复合材料的研究进展[J]. 复合材料科学与工程，2021，5: 110-119
LI Lili, LI Qing, XIAO Wengang, et al. Research progress in graphene/epoxy resin nanocomposites[J]. Composites Science and Engineering, 2021, 5: 110-119.

[4] 季小勇，李惠，欧进萍. 炭黑分散状态对炭黑/环氧树脂导电复合材料电阻率和力电性能的影响[J]. 复合材料学报，2009，26(5): 39-46.
JI Xiaoyong, LI Hui, OU Jinping. Influence of the dispersion of carbon black on the resistivity and electromechanical properties of carbon black filled epoxy matrix conductive composites. Acta Materiae Compositae Sinica, 2009, 26(5): 39-46.

[5] 宋文超，季铁正，李博，等. 炭黑/环氧树脂复合材料导电行为的研究[J]. 中国胶粘剂，2010，19(10): 15-19.
SONG Wenchao, JI Tiezheng, LI Bo, et al. Study on electric conductivity behavior of carbon black/epoxy resin composite. China Adhesives, 2010, 19(10): 15-19.

[6] BAL S. Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites [J]. Materials & Design, 2010, 31: 2406-2413.

[7] 栾静繁，张爱波，赵纯颖，等. 嵌段共聚物非共价修饰碳纳米管/环氧纳米复合材料的性能[J]. 高分子材料科学与工程，2012，28(11): 72-75 .
LUAN Jingfan, ZHANG Aibo, ZHAO Chunying, et

- al. Properties of block copolymer noncovalently modified multi walled carbon nanotubes/epoxy nano-composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(11): 72-75.
- [8] ZHANG X W, PAN Y, ZHENG Q, et al. Piezoresistance of conductor filled insulator composites[J]. Polymer International, 2001, 50(2): 229-236.
- [9] WANG Y L, CHANG R J, CHEN G P. Strain and damage self-sensing properties of carbon nanofibers/carbon fiber-reinforced polymer laminates [J]. Advances in Mechanical Engineering, 2017, 9(2): 1-11.
- [10] 王永帅. 碳纳米纤维改性复合材料的应变和损伤演化自感知性能研究[D]. 辽宁:大连理工大学, 2019.
- WANG Yongshuai. Strain and damage evolution self-sensing properties of composites modified by carbon nanofibers. Liaoning: Dalian University of Technology, 2019.
- [11] 卢学峰, 南雪莉, 何玲, 等. 原位聚合法制备环氧树脂/纳米炭黑复合导电材料的性能研究[J]. 新技术新工艺, 2010(4): 49-51.
- LU Xuefeng, NAN Xueli, HE Ling, et al. Research on properties of epoxy / nano-carbon black conductive composite prepared by in-situ polymerization[J]. New Technology & New Process, 2010(4): 49-51.
- [12] 焦剑, 曲忠先, 丁美平, 等. 纳米炭黑/环氧树脂复合材料的性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(12): 15-18.
- JIAO Jian, QU Zhongxian, DING Meiping, et al. Study on nano-meter carbon black / epoxy resin composite[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(12): 15-18.
- [13] TALLMAN T N, GUNGOR S, WANG K W, et al. Damage detection via electrical impedance tomography in glass fiber/epoxy laminates with carbon black filler[J]. Structural Health Monitoring, 2015, 14(1): 100-109.
- [14] FERREIRA A, CARDOSO P, KLOSTERMAN D, et al. Effect of filler dispersion on the electromechanical response of epoxy/vapor-grown carbon nanofiber composites[J]. Smart Materials and Structures, 2012, 21(7): 075008.
- [15] BAL S. Experimental study of mechanical and electrical properties of carbon nanofiber/epoxy composites [J]. Materials & Design (1980-2015), 2010, 31(5): 2406-2413.

(编辑 沈 波)

(上接第 219 页)

- [4] ZHOU L Z, ZHENG Y, YU Y, et al. Experimental study of mechanical and fresh properties of HVFA-SCC with and without PP fibers[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267(Januray18):1-15.
- [5] ZHENG Y, ZHOU L, XIA L, et al. Investigation of the behaviour of SCC bridge deck slabs reinforced with BFRP bars under concentrated loads[J]. Engineering Structures, 2018, 171:500-515.
- [6] 肖建庄, 廖清香, 张青天, 等. 海水海砂再生混凝土与玻璃纤维增强塑料筋黏结性能[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2018, 46(7):884-890.
- XIAO Jianzhuang, LIAO Qingxiang, ZHANG Qingtian, et al. Bond behavior between seawater sea-sand recycled aggregate concrete and glass-fiber-reinforced polymer bars[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2018, 46(7):884-890 .
- [7] PARVIZI M, NOËL M, VASQUEZ J, et al. Assessing the bond strength of glass fiber reinforced polymer (GFRP) bars in portland cement concrete fabricated with seawater through pullout tests[J]. Construction and Building Materials, 2020, 263(1):1-13.
- [8] ZHENG Y, ZHOU N, ZHOU L, et al. Experimental and theoretical study of bond behaviour between FRP bar and high-volume fly ash-self-compacting concrete [J]. Materials and Structures, 2021, 54(1):1-17.
- [9] ACI Committee. Guide test methods for fiber-reinforced polymer (FRP) composites for reinforcing or strengthening concrete and masonry structures; ACI 440-3R-12 [S]. Farmington Hills: American Concrete Institute, 2012.
- [10] 郭恒宁. FRP 筋与混凝土粘结锚固性能的试验研究和理论分析[D]. 南京:东南大学, 2006.
- GUO hengning. Experimental study and theoretical analysis on bond and anchorage properties of FRP tendons concrete [D]. Nanjing: Southeast University, 2006.
- [11] TIGHIOUART B, BENMOKRANE B, GAO D. Investigation of bond in concrete member with fibre reinforced polymer (FRP) bars [J]. Construction and Building Materials, 1998, 12(8):453-462.
- [12] Soares S, Freitas N, Pereira E, et al. Assessment of GFRP bond behaviour for the design of sustainable reinforced seawater concrete structures[J]. Construction and Building Materials, 2020, 231:1-17.

(编辑 沈 波)