

基于纳米导电碳黑的高灵敏度柔性应变传感材料的制备及其性能研究

张帆^{1*}, 邹隽珺¹, 宋楠¹, 王冰新², 王兰心²

(1. 交通运输部公路科学研究院, 北京 100088; 2. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要:为实现交通设施健康状态的智能在线监测, 针对目前传感材料所存在的问题, 以硅橡胶为基材, 碳黑为导电填料, 开展了性能稳定的高灵敏度碳黑/硅橡胶(CB/PDMS)复合柔性传感材料研究, 并探讨了其内部结构以及传感特性。结果表明, 所制备的CB/PDMS复合柔性传感材料具有典型的弹性体应力应变性能, 对压感信号的响应十分迅速, 对不同频率和不同压应力信号均可获得良好的监测精度和准确性。所制备的材料具有良好的长期稳定性和应变-电学关系特性。

关键词: 柔性传感材料; 智能监测; 导电碳黑; 硅橡胶

中图分类号: TP212.9; TQ333.93

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0124-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.028

Preparation of nano conductive carbon black-based highly sensitive flexible strain sensing materials and their properties

ZHANG Fan^{1*}, ZOU Jun-jun¹, SONG Nan¹, WANG Bing-xin², WANG Lan-xin²

(1. Institute of Highway, Ministry of Transport of the People's Republic of China, Beijing 100088, China;

2. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: With the development of transportation, public attentions have increasingly been paid to the health and safety of road and bridges. In order to realize online intelligent monitoring on the health state of traffic facilities and in the light of the existing problems of current sensing materials, a stable and highly sensitive CB/PDMS composite sensing material is developed with silicone rubber as substrate and carbon black as conductive fillings. The sample's internal structure and sensing properties are investigated. The results show that the as-prepared CB/PDMS composite flexible sensing material exhibits the stress-strain properties that typical elastomer owns, displays a quick response to pressure sensitive signals and can lead to high monitoring preciseness and accuracy to the signals with different frequencies and different compressive stress. The prepared material also shows excellent long-term stability and good stress-electrical relationship property.

Key words: flexible sensing materials; intelligent monitoring; conductive carbon black; silicone rubber

随着交通领域的快速发展, 道路、桥梁等交通工程的承载量以及养护和维修量日益增加^[1]。因此及时检测路面以及桥梁的健康状况、确保安全舒适的交通环境是道路、桥梁行业所面临的重要工作。传统的表面观察和估测方法难以在破损初期发现问题, 造成维修养护不及时, 而对微小破损变形的监测是解决这一难题的有效手段。因此高敏感度传感材料已成为研究热点^[2-4]。

目前, 光导纤维、形状记忆合金、压阻陶瓷和导电混凝土等材料在桥梁监测领域进行了应用尝试。但由于制备工艺复杂, 埋入光纤工程材料基体的性能会受到影响、形状记忆合金电阻与应变的线性关系较窄、压阻陶瓷韧性不足、导电混凝土材料可重复性不好等原因, 在智能交通中的应用受到很大限制^[5]。导电硅橡胶作为一种新型的传感材料, 其弹性好、导电性优良、灵敏度高, 从而倍受青睐, 作为优良的电子部件材料^[6], 其在航空、航天、电子电气、工业仪表、汽车、建筑和医疗等领域得到广泛的应用^[7]。

高分子导电材料制备过程中通常用金属粉末作为导电填料, 包括金、银、铜、镍、铁等。金和银等贵金属具有优异的导电特性和稳定性, 但价格昂贵, 使用范围受到限制, 非贵金属由于易被氧化而影响器件性能的稳定性^[7-8]。碳材料由于其优良的导电性和化学稳定性, 得到了广泛关注。但低结构石墨在混炼过程中易碎、分层, 因此所制备的高分子复合材料综合性能差。碳纤维、石墨烯、碳纳米管等材料性能良好, 但加工过程复杂、能耗大、成本高昂。相比之下, 碳黑价格低廉、易于加工、分散性好、化学性能稳定, 已成为应用最广、用量最大的导电填料^[7,9]。

研究表明, 导电硅橡胶的电阻-压力变化规律符合隧道效应理论模型^[10], 碳黑用量对硅橡胶材料的导电性能影响很大。当碳黑质量分数为 14% ~ 16% 时, 所制得的硅橡胶具有较好的压阻特性和重复性^[11]。表面氧化改性后碳黑粒子的分散性得到提高^[12], 添加纳米二氧化硅和纳米三氧化二铝也可增强其在橡胶基体中的分散作用, 从而获得导电性

收稿日期: 2017-12-03; 修回日期: 2018-05-08

基金项目: 交通运输部公路科学研究所基本科研业务费项目(2017-9006)

作者简介: 张帆(1986-), 女, 学士, 助理研究员, 主要研究方向为交通安全检测, 通讯联系人, f.zhang@rioh.cn。

好、压阻特性线性好的导电橡胶复合材料^[13]。

目前对炭黑/硅橡胶纳米复合材料的研究大多集中于材料本身导电填料用量、填料对导电性的影响等方面的研究,而对器件本身的响应特性、灵敏度等特性的研究还十分欠缺。因此,笔者以硅橡胶为基材,炭黑纳米材料为导电填料,制备了高灵敏度炭黑/硅橡胶(CB/PDMS)复合形变柔性传感材料,并探讨了其内部结构以及传感特性。

1 原料与方法

1.1 主要原材料

双组份硅橡胶(184),道康宁有限公司生产;导电炭黑,BP2000型,上海立升实业有限公司生产;甲苯,化学纯,北京化工厂生产。

1.2 导电硅橡胶复合材料的制备

复合膜材料采用真空铸膜工艺制造。首先,将1.0 g组分A和0.1 g组分B混合,并用甲苯稀释。然后将不同量的导电炭黑填料加入到上述PDMS混合物中,用搅拌器强力搅拌10 min,形成均匀混合液。将混合液注入聚四氟乙烯模具并置于真空箱中,在高真空度-0.099 MPa、室温(28℃)条件下除去气泡和溶剂。最后,置于烘箱中80℃下固化3 h。

复合材料的制备流程如图1所示。

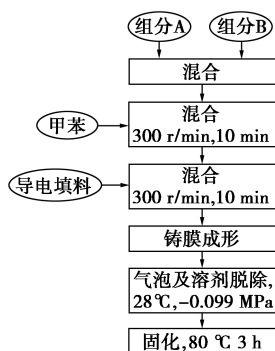


图1 导电硅橡胶复合材料制备流程

(上接第123页)

- [5] 范少文. ClO₂/UV 催化氧化酚醛废水的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2012.
- [6] 白小霞, 杨庆, 丁昀, 等. 催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 263-268.
- [7] 冯玥, 石文静, 谭德俊, 等. 活性炭催化臭氧氧化处理染料废水生化出水研究[J]. 环境科学学报, 2013, 33(10): 2724-2729.
- [8] 欧阳玉祝, 邹晓勇, 彭清静, 等. 活性炭吸附硅钨酸催化合成丁酸丁酯[J]. 化学世界, 2000, 41(12): 653-654.
- [9] Hu E L, Wu X B, Shang S M, et al. Catalytic ozonation of simulated textile dyeing wastewater using mesoporous carbon aerogel supported copper oxide catalyst[J]. Journal of Cleaner Production,

1.3 材料性能的测定与表征

1.3.1 材料表征

利用日本日立公司生产的SU8010场发射扫描电子显微镜观察并分析材料断面形貌特征。扫描断面采用液氮脆断的方法获取,并对断面进行喷金处理。利用数字万用表(UT33B, 0.1 Ω~20 MΩ)双探针法测量CB/PDMS复合材料的电阻。CB/PDMS复合材料的压缩性能采用万能试验机(UTM6503)进行测定。循环加压过程中的电学特性采用电化学工作站进行测定。

1.3.2 材料性能测试

CB/PDMS复合材料的压敏性能在万能试验机和电化学工作站组成的实验测试平台上进行测试,试样尺寸为10 mm×10 mm×0.5 mm。将试样水平放置在测试台上,并施加不同大小以及不同频率的机械压力,由控制软件记录作用力的大小和在1 V电压条件下试样中电流变化情况。

2 结果与讨论

2.1 CB/PDMS复合材料的蠕变特性

材料的蠕变直接影响材料电阻性能的稳定性,稳定的应力应变关系是保障传感器性能稳定的重要前提,直接影响传感器性能的长期可靠性。所制备的CB/PDMS材料的应力应变关系测定结果如图2所示。由图2可以看出,在压应力作用下,所制备的CB/PDMS复合形变传感材料具有典型的弹性体应力应变性能,在重复40次压应力实验过程中,所制备的材料在受压应力初期会发生少量的蠕变,之后表现出了良好的应力应变稳定性,说明通过对材料多次施加压力可以消除蠕变对材料电学性能的影响,这为传感器信号的稳定输出提供保障。后续研究所采用的材料均进行了消除蠕变处理。

2016, 112(5): 4710-4718.

- [10] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 79(3): 237-243.
- [11] Gu L, Zhang X W, Lei L C. Degradation of aqueous p-nitrophenol by ozonation integrated with activated carbon[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(18): 6809-6815.
- [12] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment[J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 61-72.
- [13] 杨德敏, 袁建梅, 夏宏. 羟基自由基抑制剂对臭氧氧化降解苯酚的影响[J]. 化工环保, 2014, 34(1): 24-27. ■

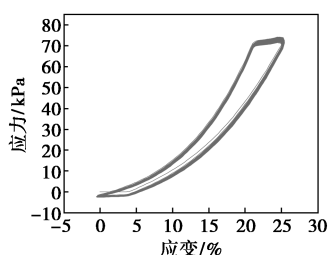


图 2 CB/PDMS 材料的应力应变关系
(循环施压 40 次)

2.2 CB/PDMS 材料的微观结构与逾渗阈值分析

导电炭黑填料质量分数对硅橡胶体电阻的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,当导电填料质量分数较低时,硅橡胶材料的体电阻很高;当炭黑的质量分数超过 5% 时,体电阻开始急剧下降;当炭黑质量分数达到 12% 以上时,体电阻的变化又趋缓慢。这是由于炭黑质量分数较低时,导电填料粒子在聚合物中相互接触很少,导电性较差,随着炭黑质量分数的增加,导电填料粒子相互靠近,当用量达到某一临界值(逾渗阈值)后,体系中的导电填料颗粒相互接触形成导电通道,电阻迅速下降。之后再增加炭黑用量,对导电性贡献减小。从图 3 中还可以看出,硅橡胶基材的逾渗阈值是炭黑质量分数为 12%,电阻率发生明显变化的区间为炭黑质量分数为 5%~12%。笔者主要研究硅橡胶压阻传感材料,用于后续性能分析的 CB/PDMS 复合材料的导电炭黑质量分数为 8%。CB/PDMS 材料的扫描电镜图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,导电炭黑粒子在橡胶基体内随机分布,8% 的添加量并没有出现大量团聚,分布比较均匀。

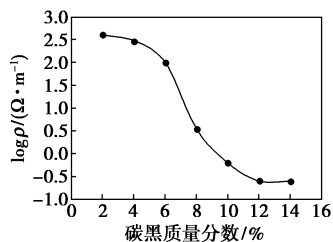


图 3 炭黑质量分数对 CB/PDMS 材料导电性的影响

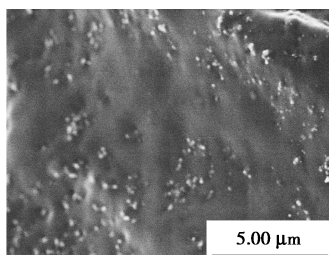


图 4 CB/PDMS 材料的扫描电镜图

2.3 CB/PDMS 复合材料对压感信号的敏感性

对外界刺激的响应速度是传感器材料的重要指标,也是影响其应用的重要参数。CB/PDMS 复合材料对压感信号的敏感性测定结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,所制备的材料对压力信号的响应为 80 ms 左右,对压力消失的响应时间为 65 ms 左右,表明该材料可以瞬间恢复到零态。CB/PDMS 复合材料对不同频率的压力信号的响应结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,施加不同频率的压力信号均可以获得良好的监测精度和准确性。因此,所制备的 CB/PDMS 复合材料对压感信号的响应十分迅速,完全可以用于公路桥梁的往复振动信号的测量以及交通工具所施加的快速变形信号的测定。

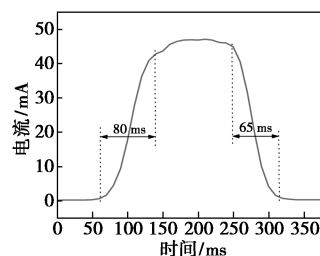
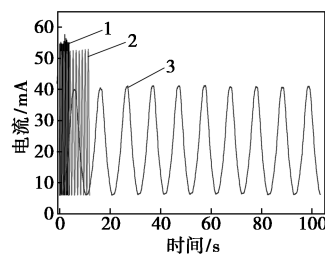


图 5 CB/PDMS 复合材料对压感信号的响应灵敏度



1—2.5 Hz; 2—1 Hz; 3—0.1 Hz

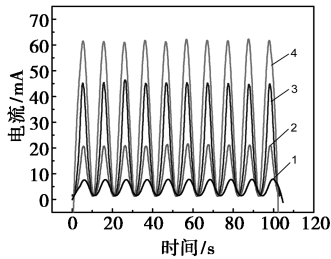
图 6 对不同频率的信号响应

注:固定应变为 25%,每种频率测试次数均为 10 次。

2.4 CB/PDMS 复合材料对不同应变的响应

由于交通设施中的压力信号强度经常会发生变化,从而导致敏感材料响应产生不同的应变值,因此要求传感器对不同压力信号强度具有相同的响应灵敏度。不同压应力所产生应变的传感材料响应曲线如图 7 所示。由图 7 可以看出,应变较小时,传感材料具有清晰的小的信号响应值;当受外力比较大时,材料产生较大的应变,信号响应强度明显增加,并且具有相同的高灵敏特性。应变为 25% 时的电阻响应值为应变 20% 时的 2 倍以上,应变 40% 时响应值为应变 20% 时的 3 倍以上。改变压应力频率的条件下[如图 6、图 8(b)所示],仍然保持了其高灵

敏度。利用该性能可以实现道路车辆的质量监测和桥梁弹性变形程度的实时监测。

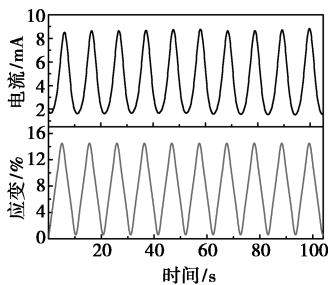


1—15%; 2—20%; 3—25%; 4—40%

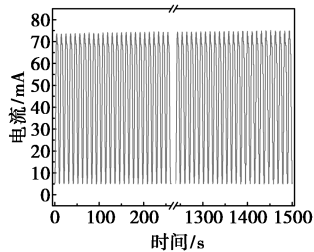
图7 不同压应变下信号响应的灵敏度
(压感信号频率 0.1 Hz)

2.5 CB/PDMS 复合材料对压感信号的稳定性

敏感材料在长期应用过程中要求响应信号稳定,不会由于长期运行而导致信号的减弱或发生变化。为此对所制备材料的稳定性进行了重复试验,结果如图8所示。由图8可以看出,材料的电流特性与应变关系并没有改变,说明具有良好的应变-电流特性对应关系。较高频率下的长时间运行结果表明[如图8(b)所示],其响应值仍然十分稳定。



(a) 频率为 0.1 Hz, 应变为 15%



(b) 频率为 1 Hz, 应变为 40%

图8 重复施压信号的响应

3 结论

(1)在压应力作用下,所制备的CB/PDMS复合形变传感材料具有典型的弹性体应力应变性能,通过反复进行压力脉冲处理可以消除蠕变对材料电学

性能的影响,保障传感器信号的稳定输出。

(2)硅橡胶基材的逾渗阈值是炭黑质量分数为12%,电阻率发生明显变化的区间为炭黑质量分数为5%~12%。导电炭黑粒子在基材中没有大量团聚现象,分布均匀。

(3)所制备的CB/PDMS复合材料对压感信号的响应十分迅速,所制备的材料对压力信号的响应为80 ms左右,对压力消失的响应时间为65 ms左右,对不同频率的压力信号均可以获得良好的监测精度和准确性。对不同压应力所产生的应变均具有高灵敏响应特性。

(4)所制备的材料具有良好的长期应变-电流特性对应关系,大量重复测定过程中的电流特性与应变关系没有发生改变,较高频率下的长时间运行响应值仍然十分稳定。

参考文献

- [1] 陈玉婷.道路桥梁养护管理中的问题与对策研究[J].工程建设与设计,2017,(13):232-233.
- [2] Wijesinghe B H M P, Zacharie S A, Mish K D, et al. Design and development of in situ fatigue sensors for structural health monitoring of highway bridges [J]. Journal of Bridge Engineering, 2013, 18 (4): 297-307.
- [3] Modares M, Waksanski N. Overview of structural health monitoring for steel bridges [J]. Practice Periodical on Structural Design and Construction, 2013, 18 (3): 187-191.
- [4] Culshaw B. The smart bridge of the future [J]. Advances in Science & Technology, 2008, 55: 187-198.
- [5] 朱清华.碳纤维/硅橡胶复合材料的拉敏特性及应用研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
- [6] 耿新玲,刘君,任玉柱,等.导电硅橡胶研究进展[J].航空材料学报,2006,26(3):283-288.
- [7] 王鹏宇,李斌,全旺贤,等.填料体系对导电硅橡胶导电-物理机械性能的影响及研究进展[J].化工新型材料,2014,42(2):3-5.
- [8] Thongruang W, Ritthichaiwong C, Bunnaul P, et al. Electrical and mechanical properties of ternary composites from natural rubber and conductive fillers [J]. Songklanakarin Journal of Science and Technology, 2008, 30 (3): 361- .
- [9] Jha V, Thomas A G, Bennett M, et al. Reversible electrical behavior with strain for a carbon black-filled rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 116 (1): 541-546.
- [10] 李斌,赵丽琼,王钰.炭黑填充粒子对导电硅橡胶压阻特性的影响[J].材料导报,2013,27(6):12-15.
- [11] 张凯,吴菊英,黄渝鸿,等.炭黑用量对硅橡胶压阻材料性能的影响[J].电子元件与材料,2012,31(2):22-25.
- [12] 仇月仙,李斌.导电橡胶复合材料压力传感特性研究[J].功能材料,2016,47(11):11105-11109.
- [13] 仇怀利,黄英,向蓓,等.炭黑/硅橡胶纳米复合材料的结构和压阻特性研究[J].仪表技术与传感器,2010,(4):1-3. ■