

基于纳米导电炭黑和碳纤维材料的柔性拉伸传感材料响应特性的研究

王兰心¹, 王冰新¹, 申纹静¹, 封德金¹, 邹隽珺², 樊永明^{1*}

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083;

2. 交通运输部公路科学研究院, 北京 100088)

摘要: 导电硅橡胶作为敏感材料具有良好的柔韧性和电阻变形特性。以聚二甲基硅氧烷橡胶为基材, 通过加入导电材料纳米炭黑、碳纤维, 制备了炭黑/PDMS、碳纤维/PDMS 复合柔性导电材料, 研究了材料的微观形态、渗流过程特性和拉伸-电阻率变化响应特性, 以及材料微观结构变化与电阻特性的构效关系。结果表明, 复合材料的渗流阈值为 4%、用量超过 12% 后, 复合材料的体积电阻率变化减小。复合材料的质量分数为 12% 时, 炭黑/PDMS 体积电阻为 $10^{-0.55} \Omega \cdot m$, 碳纤维/PDMS 体积电阻率为 $10^{0.82} \Omega \cdot m$ 。炭黑/PDMS 复合材料对拉伸形变具有优良的响应特性, 体积电阻变化率对伸长率的响应灵敏度可达 266.7。碳纤维/PDMS 复合材料的灵敏度低于炭黑/PDMS 灵敏度, 材料对拉伸形变均有十分迅速的响应速度, 且性能稳定。炭黑/PDMS 材料响应值 $\Delta\rho/\rho$ 约为碳纤维/PDMS 材料的 4 倍, 是良好的传感器材料。

关键词: 炭黑/PDMS; 碳纤维/PDMS; 柔性导电材料; 拉伸传感材料

中图分类号: TB332; TP212

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0154-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.10.034

Response characteristics of flexible tensile sensing materials based on nano conductive carbon black and carbon fiber

WANG Lan-xin¹, WANG Bing-xin¹, SHEN Wen-jing¹, FENG De-jin¹,
ZOU Jun-jun², FAN Yong-ming^{1*}

(1. College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Institute of Highway, the Ministry of Transport of China, Beijing 100088, China)

Abstract: Carbon black/polydimethylsiloxane (PDMS) and carbon fiber/PDMS composite flexible conductive materials are prepared through adding conductive nano carbon black and carbon fiber respectively into PDMS rubber substrate material. Studies are performed on the micro-morphology, seepage process characteristics and tensile-resistivity response characteristics of the prepared materials, and the relationship between the changes in micro-morphology of materials and resistivity characteristics. The results show that the threshold values of seepage for both composites are 4% and the change in volume resistivity of the composites decreases when the dosage of conductive fillers exceeds 12%. As the content of conductive fillers is 12%, the volume resistances of carbon black/PDMS and carbon fiber/PDMS are around $10^{-0.55} \Omega \cdot m$ and $10^{0.82} \Omega \cdot m$, respectively. Carbon black/PDMS composites have excellent response characteristics to tensile stress, with a response sensitivity of volume resistance changing rate to elongation being 266.7. The sensitivity of carbon fiber/PDMS composites is lower than that of carbon black/PDMS. Both carbon black/PDMS and carbon fiber/PDMS display a rapid response to tensile deformation and stable performance. The response value $\Delta\rho/\rho$ of carbon black/PDMS material is 4 times of carbon fiber/PDMS material, which is promising for its application as sensor material.

Key words: carbon black/PDMS; carbon fiber/PDMS; flexible conductive material; tensile sensing material

对桥梁结构进行长期、实时监测, 并根据实时数据对应变、挠度、裂缝和频率等对结构健康状态做出评估^[1]。而对桥梁健康状态的监测需要精确、实时的监测系统对数据进行采集、分析和处理。

导电硅橡胶复合材料作为一种新型的传感材料, 近年来已成为功能导电高分子材料的重要成员^[2-4], 其弹性和导电性良好, 检测灵敏度高, 且抗电磁干扰, 倍受学者青睐。导电硅橡胶复合材料是

将导电填料(碳纤维、炭黑、石墨粉、金属微粒等)填充在不导电的硅橡胶基体中所获得的柔性复合材料。导电硅橡胶作为敏感材料可进行多种力或变形的测量, 具有良好的柔韧性和电阻变形特性^[5]。炭黑不仅是橡胶的补强填料, 而且是橡胶的着色剂, 是一种微观结构、粒子形态和表面性能都极为特殊的碳素材料, 本身具有价格低、性能稳定、不易氧化, 而且可以根据不同的导电要求在较大范围内调节电阻

收稿日期: 2018-02-11; 修回日期: 2018-08-09

作者简介: 王兰心(1997-), 女, 本科生, 研究方向为高分子材料, 913033889@qq.com; 樊永明(1962-), 男, 博士后, 教授, 研究方向为制浆造纸工艺、生物质新材料, 通讯联系人, fanyym@bjfu.edu.cn。

率^[7]。由于碳纤维特殊的几何形状,碳纤维导电复合材料不仅具有导电功能,而且保持了高分子材料轻质、耐用、易成型、成本低、强度高特性,使碳纤维复合材料成为热门研究方向^[8-10]。目前,国内外关于硅橡胶复合材料性能的研究报道多集中于压敏材料,而对拉伸敏感特性及其应用的研究还较少,在道路桥梁等交通工程领域利用硅橡胶复合材料采集拉敏信息并进行健康状况监测的报道更加鲜见。

笔者以聚二甲基硅氧烷橡胶为基材原料,通过加入导电材料炭黑、碳纤维,制备了炭黑/PDMS、碳纤维/PDMS 复合材料,研究了柔性导电复合材料的微观形态、渗流过程特性和力学特性,考察了材料拉伸-电阻率变化响应特性以及微观结构变化与电阻特性的构效关系。

1 实验方法

1.1 试剂及仪器

双组份硅橡胶 PDMS, 型号 184, 组分 A 为 PDMS 主体组分, 组分 B 为固化剂; 导电炭黑, 天津亿博瑞化工有限公司生产, 电阻率 $\rho = 0.12 \Omega \cdot m$; 碳纤维, 海宁安捷复合材料有限责任公司生产, 电阻率 $\rho = 0.26 \Omega \cdot m$; PETF 模具, 自制。KQ-300DE 型数控超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; 旋蒸仪, RE-5002 型, 北京瑞成伟业仪器设备有限公司生产。

1.2 材料制备

PDMS 与固化剂按 10:1 质量比合并溶于甲苯中, 随后将不同比例的碳纤维和导电炭黑加入其中, 超声分散与机械搅拌交替处理 15 min, 达到物料均匀混合。以导电材料质量相对于 PDMS 质量计算添加量。将混合物浇筑于聚四氟乙烯模具中, 然后放入真空干燥箱, 在压力为 -0.98 MPa 和常温条件下真空处理 2 h, 以除去气泡和溶剂, 然后将其置于烘箱中于 80°C 硫化 4 h。固化成型后取出样品, 裁切样品尺寸为 $45 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$ 左右, 测试前样品尺寸用游标卡尺和千分尺进行精确测量。

1.3 测试与表征

1.3.1 复合材料微观形貌观察

复合材料用液氮冷冻后脆断, 喷金后利用美国 FEI 公司生产的 Sirion200 型扫描电子显微镜观察复合材料的断面微观形貌。

1.3.2 复合材料电阻测试

在样品两端连接铜片, 利用数字电表 (UT33B) 测定电阻, 并根据公式 $\rho = RS/L$ 计算体积电阻率。

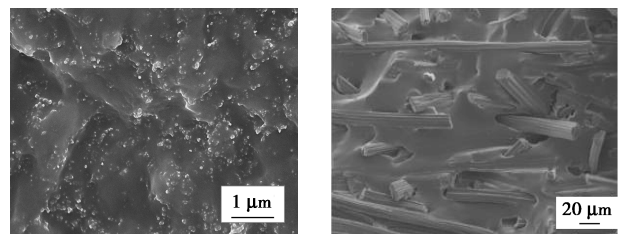
1.3.3 复合材料敏感度测试

将试样夹在万能试验机 (UTM6503 型, 深圳三思纵横公司生产) 样品夹中间进行往复拉伸, 夹具间距 10 mm, 采用电化学工作站 (CHI600E 型, 北京吉特普伦生物技术有限公司) 记录位移过程中通过材料的电流, 计算体积电阻率对拉伸位移变化的响应, 测试时间为 10 h。

2 结果与讨论

2.1 复合材料微观结构分析

12% 的炭黑和 12% 的碳纤维填充橡胶复合材料液氮脆断面的 SEM 扫描电镜图如图 1 所示。



(a) 炭黑质量分数为 12%

(相对 PDMS)

(b) 碳纤维质量分数为 12%

(相对 PDMS)

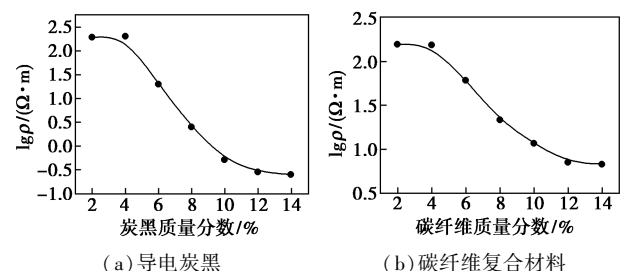
图 1 复合材料横截面扫描电镜图

从图 1(a) 中可以看出, 导电炭黑填料颗粒呈不规则圆形球体, 在 PDMS 硅橡胶基体中分散较均匀, 导电填料颗粒的直径大约 $30 \sim 80 \text{ nm}$, 与文献 [11] 中报道的炭黑颗粒直径相当。基体中部分导电炭黑颗粒有团聚现象而不是单独粒子的分散状态存在, 聚集体颗粒团构成了这种复合材料基本微观结构, 这与文献 [12] 中的报道一致。

从图 1(b) 中可以看出, 碳纤维为柱状, 直径近似, 纤维长度并不均一, 但在基体中分散较均匀, 但当 PDMS 发生形状改变时碳纤维之间依旧可以有很好的接触机会。因此, 除了隧道效应之外, 导电碳纤维之间的接触并形成通路是碳纤维 PDMS 复合材料导电的原因之一^[12]。

2.2 导电硅橡胶复合材料渗流过程分析

添加导电炭黑和碳纤维复合材料的渗流曲线如图 2 所示。



(a) 导电炭黑

(b) 碳纤维复合材料

图 2 导电硅橡胶复合材料渗流曲线

从图 2 中可以看出,当掺入填料的质量分数超过 4%时,2 种复合导电材料的电阻率均急剧下降。但掺入填料的质量分数超过 12%后,导电性能变化较为缓慢。这种现象符合渗流理论^[13-14]。当导电材料质量分数低于渗流阈值时,导电粒子之间的距离较大,粒子之间的电子难以产生跃迁,复合材料表现出较大的电阻率,复合材料仅靠隧道效应导电。在渗流区也就是在斜率变化较大的区域,随着导电材料质量分数的不断增加,粒子间间距减小,导电粒子间产生接触,形成稳定导电通路,隧道效应叠加导电通路致使导电性迅速增加^[15-17]。从图 2(a)和图 2(b)中可以看出,渗流区电阻率下降的跨度可达 2 个数量级以上。进一步增加导电填料质量分数,由于导电通道已经形成,复合材料的体积电阻率变化明显减小。这种贯穿体系的导电网络的形成依赖于基体的自身特性、导电粒子的物理特性以及加工条件等。虽然掺加碳纤维的复合材料的趋势与掺加炭黑情况基本相同,但由于单根纤维碳质量远大于单个炭黑粒子,因此在质量分数相同的条件下,导电碳纤维之间的距离更大,碳纤维之间所形成导电通路远少于炭黑,电子更加难以在相邻的 2 根纤维之间发生跃迁^[18]。因此,质量分数相同时,添加碳纤维的复合材料电阻高于添加炭黑。质量分数为 12%时,炭黑/PDMS 复合材料电阻为 $10^{-0.55} \Omega \cdot m$,碳纤维/PDMS 复合材料的电阻率为 $10^{0.82} \Omega \cdot m$ 。

2.3 复合材料对形变灵敏度

炭黑/PDMS 和碳纤维/PDMS 复合材料的应变—体积电阻率变化率的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出,炭黑/PDMS 复合材料对拉应力具有优良的响应特性。在伸长率较低时,电阻变化率对伸长率的响应 K_1 达到 266.7;在较高伸长率区域,其响应灵敏度略有下降, K_2 为 115.4,如表 1 所示。

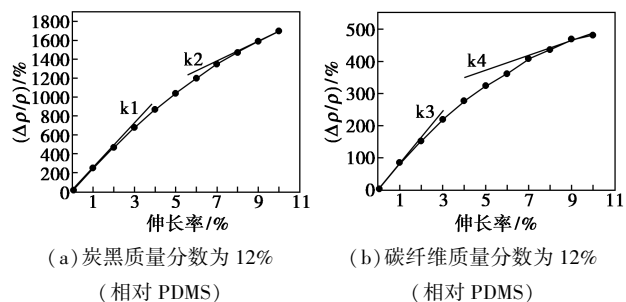


图 3 导电复合材料的体积电阻变化率与伸长率的关系

表 1 复合材料电阻率变化率对材料伸长率的响应灵敏度

复合材料	K1	K2	K3	K4
炭黑/PDMS	266.7	115.4	—	—
碳纤维/PDMS	—	—	75.0	28.3

注:导电填料: $m(\text{炭黑})/m(\text{PDMS}) = 12\%$, $m(\text{碳纤维})/m(\text{PDMS}) = 12\%$ 。

对比图 3(a)和图 3(b)发现,碳纤维/PDMS 复合材料的灵敏度低于炭黑/PDMS 灵敏度,在较低伸长率区域其灵敏度 K_3 为 75.0,伸长率较大时灵敏度为 28.3。产生这种差异与 2 种导电填料的特性有关。拉伸过程中导电复合材料中导电粒子分布状态变化情况如图 4 所示。由图 4 可以看出,通常炭黑视为球粒状外形,而碳纤维为细长纤维状。从图 3(a)中可以看出,由于粒状导电材料为点接触,当受到外力时,微小的伸长率即可导致材料中球形粒子所形成的接触导电通道迅速减少,其体积电阻率对粒子位移形成迅速的反应,因此其灵敏度高。而碳纤维导电材料较长,虽然纤维之间同样是点接触,受拉过程中,不排除部分纤维相互接触而形成导电通路的纤维之间存在接触式滑动,虽然纤维之间发生位移,但部分纤维之间导电通路性仍然存在,所以影响了导电通路断开速度,因此低于添加球形炭黑粒子的复合材料的灵敏度。但碳纤维与基体材料之

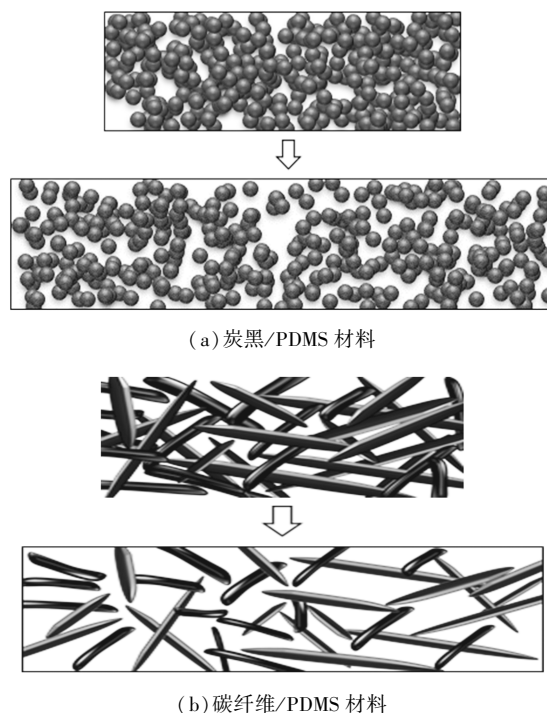


图 4 拉伸过程中导电复合材料中导电粒子分布状态变化示意图

间为线性接触,因此碳纤维/PDMS 复合材料材料在具有力敏导电性的同时,还具有良好的力学性能。导电复合材料的拉伸模量如表 2 所示。从表 2 中可以看出,碳纤维/PDMS 的拉伸模量为炭黑/PDMS 复合材料的近 6 倍,因此在传感器与其他应用器件一体化制作的应用领域具有很好的应用前景。

表 2 导电复合材料的拉伸模量

	$m(\text{导电填料}):m(\text{PDMS})/\%$	拉伸弹性模量/MPa
碳纤维/PDMS	12	5.14
炭黑/PDMS	12	0.88

2.4 复合材料的形变电阻响应特性

将万能力学试验机和电化学工作站组成测量形变电阻响应特性装置,测试了导电橡胶的拉伸变形电阻特性,分析了复合材料对受拉变形的响应特性。由于受拉后材料中分布的导电粒子间距增加,导电通路减少,材料电阻将明显变大。因此,为使材料对拉伸变形具有良好的响应特性,选用渗滤区末端导电性高的试样作为测试对象。测试之前,通过反复拉伸消除内部蠕变^[19],使复合材料在弹性区域内稳定工作,以减少误差,增加信号的可重复性。导电复合材料的拉敏电阻响应速度测试结果如图 5 所示。

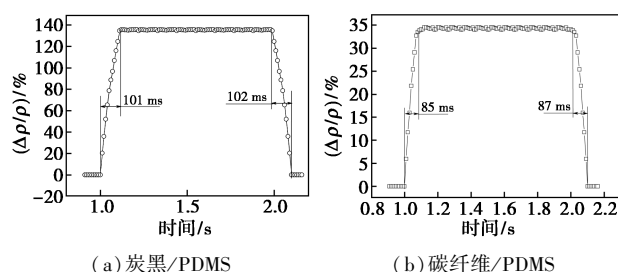


图 5 复合材料的拉伸响应速度

由图 5 可以看出,复合材料对拉伸和回复过程响应十分迅速,而且拉伸与回复响应信号对称,说明材料对拉伸变形具有优良的响应特性,这对建筑物以及桥梁弹性变形的实时监测十分重要。比较图 5 (a)及图 5(b)可以看出,所制备的 2 种材料的响应速度略有不同。碳纤维/PDMS 复合材料的响应速度较炭黑/PDMS 快,碳纤维/PDMS 的响应时间为 85~90 ms,炭黑/PDMS 的响应时间为 105~106 ms。这是由于纤维状碳材料与橡胶基体的结合面较大,材料弹性模量大,变形速度快,因此有较快响应速度。而炭黑作为粒状填料对橡胶材料原有的弹性变形以及恢复过程的影响相对较小,从而响应速度略低于碳纤维/PDMS 复合材料。

按固定伸长率为 0.5% 检测了复合材料形变电阻变化率的响应特性,结果如图 6 所示。由图 6 可以看出,炭黑/PDMS 和碳纤维/PDMS 复合材料的电阻率变化率对拉伸形变均有优良的响应特性。经多次重复响应值未发生变化,性能十分稳定。从图 6 还可以看出,炭黑/PDMS 复合材料的响应幅度即电阻率变化 $\Delta\rho/\rho$ 约为碳纤维/PDMS 的 4 倍,是良好的传感器材料。碳纤维/PDMS 复合材料也具有相同的响应特性,但响应值相对较小,这是由碳纤维/PDMS 本身特性所决定的。

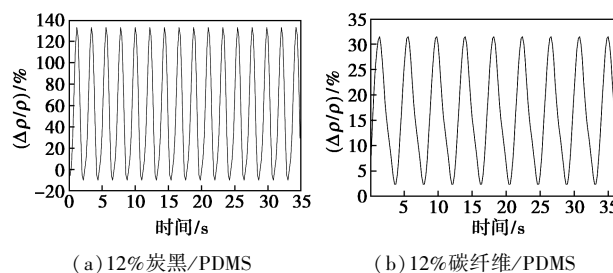


图 6 导电复合材料对拉伸形变的响应特性

3 结论

(1) 导电炭黑填料颗粒呈不规则圆形球体,碳纤维为柱状,2 种复合材料中的导电填料在 PDMS 硅橡胶基体中分散较均匀。

(2) 复合导电材料的渗流阈值为 4%,当质量分数超过 12% 后,复合材料的体积电阻率变化减小。质量分数为 12% 时,炭黑/PDMS 复合材料电阻率为 $10^{-0.55} \Omega \cdot \text{m}$,碳纤维/PDMS 复合材料的电阻率达到 $10^{0.82} \Omega \cdot \text{m}$ 。

(3) 炭黑/PDMS 复合材料对拉应力具有优良的响应特性,在伸长率较低时电阻率变化对伸长率的响应灵敏度达到 266.7。碳纤维/PDMS 复合材料的灵敏度为 75.0,低于炭黑/PDMS 灵敏度。

(4) 炭黑/PDMS 和碳纤维/PDMS 复合材料的电阻率变化率对拉伸形变均有十分迅速的响应速度,性能稳定。炭黑/PDMS 复合材料响应值高于碳纤维/PDMS,约为其电阻率变化 $\Delta\rho/\rho$ 的 4 倍,是良好的传感器材料。

参考文献

- [1] 邓勇军. 基于长期监测的钢筋混凝土梁结构疲劳应力特征指标研究[D]. 重庆:重庆交通大学,2015.
- [2] Karuthedath C B, Fikri U, Ruf F, et al. Characterization of carbon black filled PDMS-composite membranes for sensor applications [C]//Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, 2017, 753:18-27.

(下转第 159 页)

较好的功能性。

1 实验

1.1 实验药品

嵌段聚醚 OXAB-505、吊白块、马来酸酐、过硫酸铵、双氧水、醋酸乙烯酯、NaOH。

1.2 实验设备

电热套、四口烧瓶、电动搅拌器、蠕动泵、水泥砂浆搅拌机。

砂浆减水率测定方法:采用 GB/T 8077—2000《混凝土外加剂匀质性试验方法》中所述的砂浆减水率的测定方法。

1.3 实验步骤

在装有温度计、搅拌器的玻璃反应容器中,装入适量水、部分马来酸酐和嵌段聚醚 OXAB-505,搅拌下加热到 30℃ 使其溶解,然后加入双氧水和酯类物质,接着在 1 h 内滴加剩余马来酸酐和过硫酸铵水溶液,同时在 2 h 内滴加吊白块水溶液。滴加完毕后,升温到 50℃ 熟化 10 min,降温至 40℃,用 30% 的氢氧化钠溶液中和至 pH 为 5~6。即得到黄色减水剂成品。

2 结果与讨论

2.1 马来酸酐物质的量对减水剂应用性能的影响 固定其他摩尔比不变,改变马来酸酐物质的量。

掺量均为 0.2% 的条件下,测试其对水泥砂浆性能的影响,结果如图 1、图 2 所示。

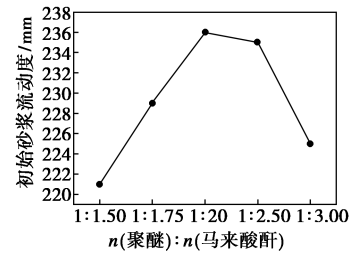


图 1 马来酸酐物质的量与初始砂浆的关系

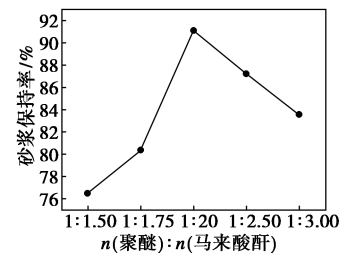


图 2 马来酸酐物质的量与砂浆保持率的关系

由图 1 可以看出,随着马来酸酐物质的量的增加,初始砂浆流动度先增加后降低,在聚醚与马来酸酐的摩尔比为 1:2 时达到最优。这是因为增加马来酸酐物质的量就是增加减水剂分子上的羧基含量。而当羧基物质的量增加时有利于减水剂分子在水泥颗粒表面的锚固,从而使初始砂浆增加。但是当马来酸酐物质的量继续增加时,同时也增加了聚醚侧

(上接第 157 页)

[3] Dusek J, Triantafyllou M, Woo M E, et al. Carbon black-PDMS composite conformal pressure sensor arrays for near-body flow detection [C]//OCEANS 2014-TAIPEI. IEEE, 2014, 1-7.

[4] Baby K C, Fikri U, Schwesinger N. Resistive characterization of soft conductive PDMS membranes for sensor applications [C]//Sensors Applications Symposium (SAS), 2016 IEEE.

[5] 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, (3): 283-288.

[6] 万梅香. 导电高分子 [J]. 高分子通报, 1999, (3): 50-56.

[7] 李跃, 任文坛, 张勇, 等. 橡胶/炭黑导电复合材料的压阻效应研究进展 [J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 123-125, 131.

[8] 于杰, 王继辉, 王钧. 碳纤维/树脂基复合材料导电性能研究 [J]. 武汉理工大学学报, 2005, (5): 24-26.

[9] Lee J, Kwon H, Seo J, et al. Conductive fiber-based ultrasensitive textile pressure sensor for wearable electronics [J]. Advanced Materials, 2015, 27(15): 2433-2439.

[10] 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.

[11] 叶宏, 杜中杰, 张晨, 等. 炭黑填充 PDMS 渗透蒸发优先脱醇膜的制备研究 [J]. 膜科学与技术, 2006, (4): 27-31.

[12] 殷金英, 郑宇浓, 周真. 煤与生物质燃烧生成碳黑团聚物的形态分析 [J]. 安全与环境学报, 2017, 17(1): 338-340.

[13] 宋国君, 孙晋立. 碳纤维/橡胶复合材料电性能研究 [J]. 山东纺织工学院学报, 1995, (1): 1-5.

[14] 廖波, 王英杰. 炭黑/硅橡胶导电复合材料微观结构及其导电特性 [J]. 功能材料, 2014, 45(2): 2040-2043.

[15] Dong Xianming, Luo Ying, Xie Lina, et al. Conducting property of carbon black filled poly(ethylene glycol)/poly(methyl methacrylate) composites as gas-sensing materials [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(4): 2322-2328.

[16] 杨敏, 刘清亭, 张荣, 等. ABS/不锈钢纤维/石墨导电复合材料的导电特性 [J]. 功能材料, 2015, 46(12): 12127-12130, 12135.

[17] Das N C, Chaki T K, Khastgir D, et al. Electromagnetic interference shielding effectiveness of conductive carbon black and carbon fiber-filled composites based on rubber and rubber blends [J]. Advances in Polymer Technology, 2001, 20(3): 226-236.

[18] 黄钰. 基于炭黑/硅橡胶柔性复合压敏导电胶的稳定性研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.

[19] 林松, 高庆, 李映辉, 等. 丁基橡胶粘弹性材料的非线性蠕变行为 [J]. 机械工程材料, 2007, (7): 35-37, 41.

[20] 王震方, 刘肖凡, 黄杰. 现役钢筋混凝土桥梁挠度计算方法 [J]. 建材世界, 2012, 33(2): 81-83. ■