复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第3期 6月 2013年
Vol. 30 No. 3 June 2013

文章编号：1000-3851(2013)03-0051-05

基于炭黑填充导电橡胶的力敏传感器的灵敏度

刘 平[1,2]，黄 英*[1,3]，刘秀梅[3]，蔡文婷[3]，李锐琦[3]，王大月[3]

（1. 中国科学院 合肥智能机械研究所，合肥 230031；2. 中国科学技术大学 自动化系，合肥 230027；
3. 合肥工业大学 电子科学与应用物理学院，合肥 230009）

摘 要： 以通用有效介质理论为基础，给出了炭黑填充导电橡胶（炭黑/橡胶）的力敏传感器灵敏度计算方程。采用该方程并结合形变和压阻效应，分析了影响力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度的主要参数。结果表明：炭黑体积分数是影响力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度的主要参数。当炭黑体积分数在临界体积分数附近时，力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度为 0.1～11.5 MPa^{-1}，其敏感机制主要为压阻效应。当炭黑体积分数在渗流区时，灵敏度为 0.2～3.6 MPa^{-1}，其敏感机制还与接触压力的大小有关，压力较小时，主要为压阻效应；压力较大时，主要为应变效应。若炭黑体积分数在传导区，灵敏度为 0.3～1.7 MPa^{-1}，其敏感机制主要为应变效应。

关键词： 复合材料；灵敏度；压力；炭黑；导电橡胶；柔性触觉传感器

中图分类号： TB332；TP212 **文献标志码：** A

Mechanical sensitivity of pressure-sensitive sensor based on conductive rubber filled by carbon black

LIU Ping[1,2], HUANG Ying*[1,3], LIU Xiumei[3], CAI Wenting[3], LI Ruiqi[3], WANG Dayue[3]

(1. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Department of Automation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;
3. School of Electronic Science & Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: An equation of mechanical sensitivity of pressure-sensitive sensor based on conductive rubber filled by carbon black (CB) was given by general effective media theory. According the equation, mechanical sensitivity was studied by the strain effect, the piezoresistive effect and major parameters of the composite. It concludes that the volume fraction of CB has a great impact on mechanical sensitivity. When the volume fraction of CB is close to the critical volume fraction, the scope of sensitivity is 0.1 - 11.5 MPa^{-1}, and the piezoresistive effect is the main sensitive mechanism. When the volume fraction of CB is within the percolation zone, the scope of sensitivity is 0.2 - 3.6 MPa^{-1}, and sensitive mechanism is related to the pressure, i. e. when the pressure is kept at a low value, the piezoresistive effect plays a main role, whereas the pressure is kept at a high value, the strain effect would play a main role. When the volume fraction of CB is within the conductive zone, the scope of sensitivity is 0.3 - 1.7 MPa^{-1}, and the strain effect is the main sensitive mechanism.

Keywords: composite; mechanical sensitivity; pressure; carbon black; conductive rubber; flexible tactile sensor

导电填料填充绝缘基体的复合材料，尤其是以导电填料填充高分子基体的复合材料已成为材料研究领域的重要研究课题之一。导电炭黑/橡胶作为新型功能材料，具有良好的柔性，以及制作工艺简单，低成本等特点，用于测量压力时，压力导致导电炭黑/橡胶的体积压缩会同时改变其电阻率 ρ 和电阻几何系数 κ（长度 L 与横截面积 S 的比值），导电炭黑/橡胶最终呈现出“正/负电阻-压力系数”（positive/negative pressure coefficient of resistance，P/NPCR）[1-5]。根据传感器静态特性理论，灵敏度是评价传感器性能的重要指标，通过建立灵敏度计算模型可以获得影响灵敏度的关键参数。目前，国内外学者大都是通过实验现象分析填料种类的选取、填料体积分数、母体的处理等对导电炭

收到初稿日期： 2012-06-06；**收到修改稿日期：** 2012-10-10；**网络出版时间：** 2013-01-11 10:36:00
网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130111.1036.002.html
基金项目： 国家自然科学基金(61072032)
通讯作者： 黄 英，博士，教授，主要从事敏感材料和传感技术研究 E-mail：hf.hy@163.com

黑/橡胶灵敏度的影响[6-8]。本文作者根据王鹏等[8]利用通用有效介质理论(general effective media theory，GEM)推导得出的导电炭黑/橡胶电阻-压强计算模型，结合传感器静态特性分析理论[9]，得出压力敏感导电炭黑/橡胶的灵敏度计算公式。通过该灵敏度公式，分析了填料体积分数以及形变效应与压阻效应对导电炭黑/橡胶灵敏度的影响。

1　实验部分

GD-401 型室温硫化硅橡胶，四川自贡中昊晨光化工研究所；CB3100 型炭黑，瑞士 SPC 公司，粒径约 30 nm，电阻率为 8.0×10^{-3} Ω·cm，表观密度为 0.128 g/cm^3，吸油值为 3.8 mL/g。将按体积分数配好的炭黑填料置于模型(圆柱状)中，加入石油醚，采用上海生析超声仪器有限公司 FS-150 型超声波分散仪将炭黑填料分散；然后加入硅橡胶(硅橡胶的添加质量为 1.5 g)，再次分散后置于恒温箱中室温(25 ℃)干燥 48 h，脱模后得样品。样品呈圆片，半径约为 17.5 mm，厚度约为 2 mm。用美国 FEI 公司生产 Sirion 200 型号扫描电镜分析形貌。用台湾固纬公司 GDM-8145 型数字万用表对炭黑体积分数为 26%～34%(增量为 2%)的导电炭黑/橡胶进行实验，测得其在室温下的初始电阻。力学特性测试采用济南鑫光 LDW-02A 型数显式电子拉力试验机。

2　炭黑填充导电橡胶的压力灵敏度模型

Mclachlan 等[10-11]提出描述多数两相复合材料电导率与填料体积分数之间关系的 GEM 方程：

$$\frac{(1-\varphi)(\sigma_1^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_1^{1/t}+A\sigma^{1/t}}+\frac{\varphi(\sigma_f^{1/t}-\sigma^{1/t})}{\sigma_f^{1/t}+A\sigma^{1/t}}=0 \tag{1}$$

式中：$A=(1-\varphi_c)/\varphi_c$，$\varphi$ 是填料的体积分数，φ_c 是渗流体积分数；σ、σ_1、σ_f 分别是复合材料、基体、填料的导电率；t 是渗流系数。令基体的导电率为零，$\rho=1/\sigma$，$\rho_f=1/\sigma_f$，式(1)简化为

$$\rho=\rho_f\left(\frac{1-\varphi_c}{\varphi-\varphi_c}\right)^t \tag{2}$$

若炭黑颗粒的电阻率和体积与压力无关，以及在较小的压力下(<2 MPa)，炭黑填充导电橡胶的泊松比(ν)和弹性模量(E)的变化很小。基于以上假设，王鹏等[8]推导得出电阻率-压强、电阻几何系数-压强、电阻-压强计算模型为

$$\frac{\rho}{\rho_0}=(\varphi_0-\varphi_c)^t\left[\varphi_0\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)-\varphi_c\right]^{-t} \tag{3}$$

$$\frac{\kappa}{\kappa_0}=\exp\left(-\frac{1+2\nu}{E}P\right) \tag{4}$$

$$\frac{R}{R_0}=\frac{\rho\kappa}{\rho_0\kappa_0}=(\varphi_0-\varphi_c)^t\left[\varphi_0\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)-\varphi_c\right]^{-t}\times\exp\left(-\frac{1+2\nu}{E}P\right) \tag{5}$$

式中：ρ_0、φ_0、κ_0、R_0 为无外力加载时的导电炭黑/橡胶电阻率、炭黑体积分数、电阻几何系数、电阻；E 为弹性模量；P 为压强；ν 是导电炭黑/橡胶的泊松比。分析式(3)～式(5)，并结合传感器静态特性理论中的灵敏度分析方法，推导得出压力敏感导电炭黑/橡胶的电阻率灵敏度 G_κ、电阻几何系数灵敏度 G_ρ、电阻灵敏度 G_R 如下：

$$G_\rho=\frac{|\mathrm{d}\rho|}{\rho_0\mathrm{d}P}=(\varphi_0-\varphi_c)^t\left[\varphi_0\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)-\varphi_c\right]^{-t-1}\times\varphi_0 t\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)\left(\frac{1-2\nu}{E}\right) \tag{6}$$

$$G_\kappa=\frac{|\mathrm{d}\kappa|}{\kappa_0\mathrm{d}P}=\exp\left(-\frac{1+2\nu}{E}P\right)\left(\frac{1+2\nu}{E}\right) \tag{7}$$

$$G_R=\frac{|\mathrm{d}R|}{R_0\mathrm{d}P}=(\varphi_0-\varphi_c)^t\left[\varphi_0\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)-\varphi_c\right]^{-t}\times\exp\left(-\frac{1+2\nu}{E}P\right)\left(\frac{1+2\nu}{E}\right)+\varphi_0 t\exp\left(\frac{-4\nu}{E}P\right)\times\left(\frac{1-2\nu}{E}\right)(\varphi_0-\varphi_c)^t\left[\varphi_0\exp\left(\frac{1-2\nu}{E}P\right)-\varphi_c\right]^{-t-1} \tag{8}$$

式中：G_ρ、G_κ、G_R 分别为单位压力引起导电炭黑/橡胶的电阻率、电阻几何系数、以及电阻的相对变化，G_ρ、G_κ、G_R 之间存在如下关系：

$$G_R=\frac{|\mathrm{d}R|}{R_0\mathrm{d}P}=\frac{\kappa|\mathrm{d}\rho|}{R_0\mathrm{d}P}+\frac{\rho|\mathrm{d}\kappa|}{R_0\mathrm{d}P}=\frac{\kappa|\mathrm{d}\rho|}{\rho_0\kappa_0\mathrm{d}P}+\frac{\rho|\mathrm{d}\kappa|}{\rho_0\kappa_0\mathrm{d}P}=\frac{\kappa}{\kappa_0}\frac{|\mathrm{d}\rho|}{\rho_0\mathrm{d}P}+\frac{\rho}{\rho_0}\frac{|\mathrm{d}\kappa|}{\kappa_0\mathrm{d}P}=\frac{\kappa}{\kappa_0}G_\rho+\frac{\rho}{\rho_0}G_\kappa \tag{9}$$

3　结果与讨论

3.1　炭黑填充导电橡胶的电阻-压强模型的验证

根据 $\varphi_0=26\%$、28%导电炭黑/橡胶样品的初始电阻率和式(2)，计算得到炭黑填充橡胶的渗流体积分数 $\varphi_c=25.5\%$，渗流系数 $t=2.4$。将 ρ_f、φ_c、t 代入式(2)，可得 GEM 模型下的理论渗流曲线。图 1 为理论和实验下导电炭黑/橡胶的初始电阻率与炭黑体积分数的关系。可见，理论渗流曲线与实验数据吻合程度较高。导电炭黑/橡胶样品的微观形貌图见文献[12]，随着炭黑体积分数的增加，基体中填料网络化的程度增强，导电炭黑/橡胶的电阻率降低。

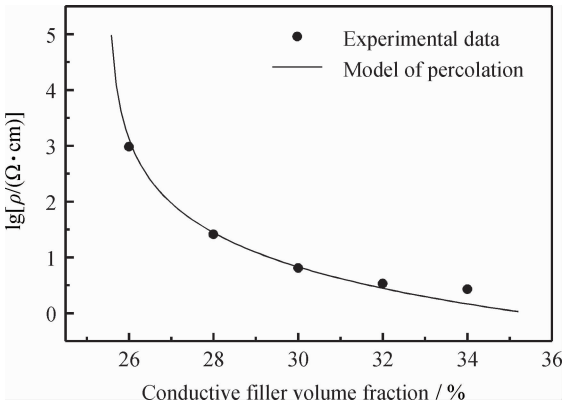

图 1　导电炭黑/橡胶电阻率与炭黑体积分数的关系

Fig. 1　Resistivity vs filler volume fraction of the conductive carbon black/rubber composite

黄英等[12-13]指出当炭黑体积分数接近渗流体积分数时，GEM 模型的适应程度高。故将接近渗流体积分数的导电炭黑/橡胶样品用作后续实验，参数见表 1。样品 S1 处在渗流区，样品 S2、S3 处在传导区。图 2 为导电炭黑/橡胶的电阻-压强计算模型与实验数据的比较。可见，在填料分布均匀、体积分数接近渗流体积分数等边界条件下，计算模型与实验数据吻合较好，表现出一致的“负电阻-压力系数”变化规律[8, 13]。

表 1　实验用导电炭黑/橡胶样品的参数

Table 1　Parameters of the carbon black/rubber composite

Sample	m/g	φ_0/%	ν	E/MPa
S1	1.5	26	0.49	1.23
S2	1.5	28	0.49	1.45
S3	1.5	30	0.493	1.66

m—Mass of rubber; φ_0—Volume fraction of filler; ν—Poisson's ratio; E—Elastic module.

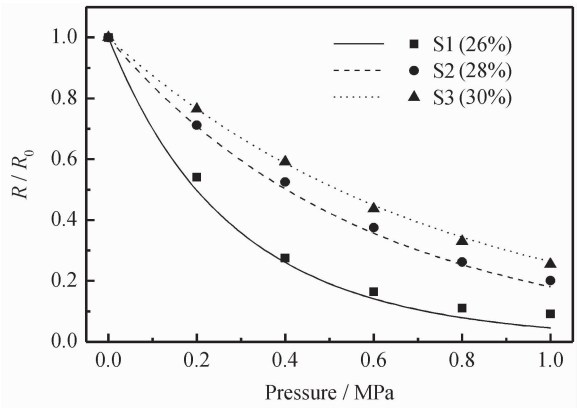

图 2　不同炭黑体积分数的导电炭黑/橡胶电阻-压强计算模型与实验数据比较

Fig. 2　Negative pressure coefficient of resistance of the conductive carbon black/rubber composite with different volume fractions of filler resulted from experimental data and model curve

3.2　炭黑填充导电橡胶的压力灵敏度

图 3 为导电炭黑/橡胶的电阻率-压强、电阻几何系数-压强曲线。炭黑体积分数增加使填料间距减小以及导电炭黑/橡胶的泊松比增大，填料有效体积分数的变化量随着压强增大而减小，从而 ρ/ρ_0 随着压力的增大而减小、随着炭黑体积分数增加而增大并趋近于 1。

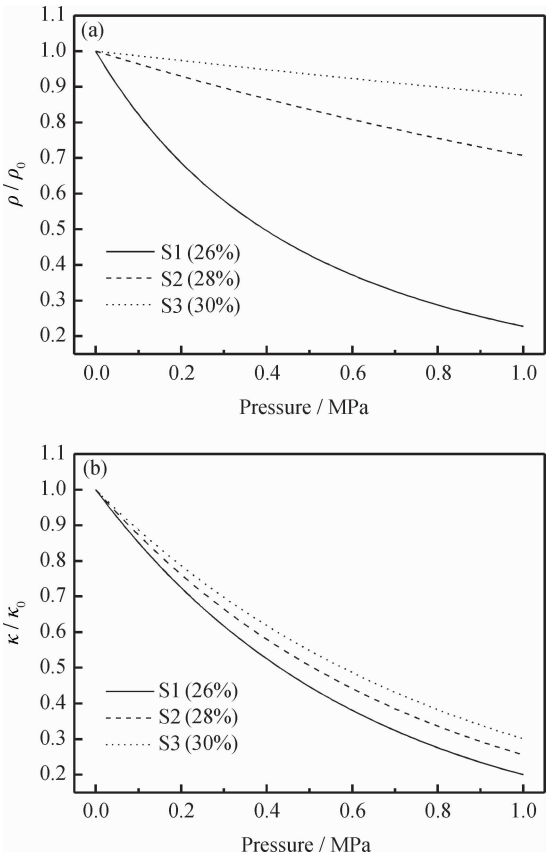

图 3　不同炭黑体积分数的导电炭黑/橡胶压力特性

Fig. 3　Pressure characteristic of the conductive carbon black/rubber with different volume fractions of filler

导电炭黑/橡胶具有近似不可压缩的性质，在压力的作用下，导电炭黑/橡胶会发生轴向缩短和径向扩张，炭黑体积分数增加会使导电炭黑/橡胶轴向压缩和径向扩张的能力减弱，从而 κ/κ_0 与压力负相关、与炭黑体积分数正相关。与描述压阻效应的 ρ/ρ_0 不同，κ/κ_0 为形变效应，对于填料体积分数的变化敏感程度较低，变化较小。

图 4 为不同炭黑体积分数的导电炭黑/橡胶的灵敏度曲线。可见，无外加压力场时，随着炭黑体积分数的增加，电阻灵敏度 G_R 逐渐远离电阻率灵敏度 G_ρ 并向电阻几何系数灵敏度 G_κ 曲线靠近，同时，G_ρ、G_κ、G_R 的初始值均呈现不同程度的减小，

电阻率灵敏度 G_ρ 的初始值从 2.0 MPa^{-1} 减小至 0.1 MPa^{-1}，电阻几何系数 G_κ 的初始值从 1.6 MPa^{-1} 减小至 1.2 MPa^{-1}，电阻灵敏度 G_R 的初始值从 3.6 MPa^{-1} 减小至 1.3 MPa^{-1}。

当炭黑体积分数增加时，填料网络密度的增加使填料有效体积分数的变化量减小，弹性模量的增大使导电炭黑/橡胶轴向压缩和径向扩张能力减弱。

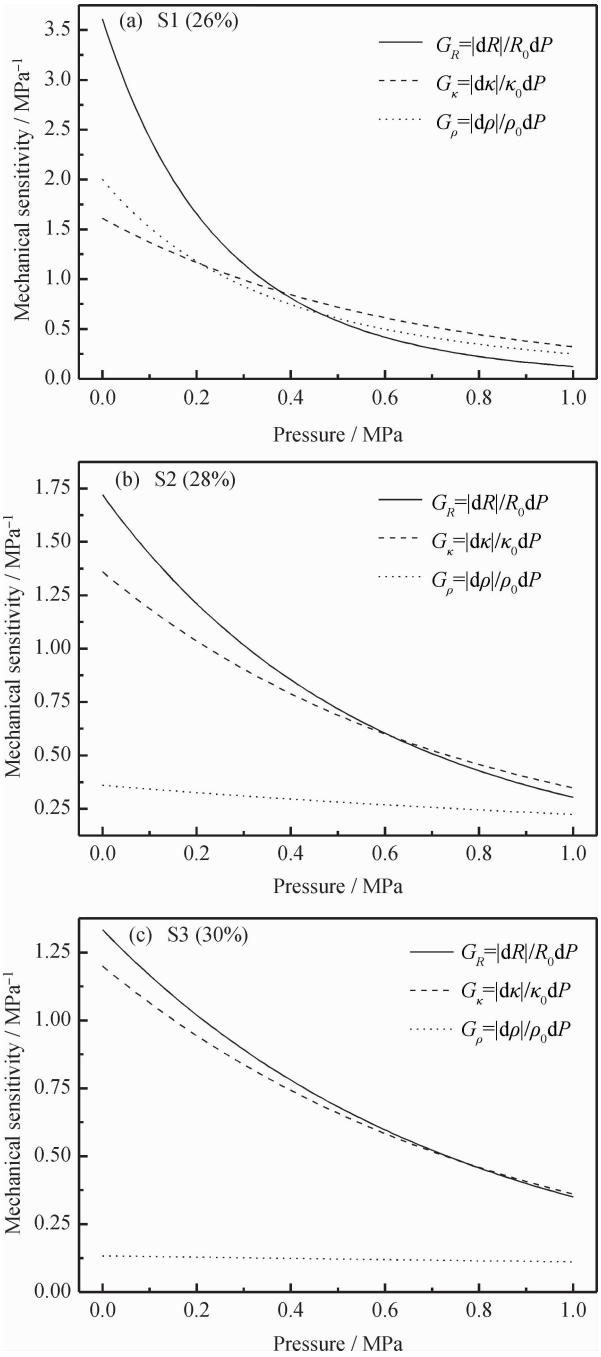

图 4　不同炭黑体积分数的导电炭黑/橡胶灵敏度曲线

Fig. 4　Mechanical sensitivity curves of the conductive carbon black/rubber composite with different volume fractions of filler

导电炭黑/橡胶的初始电阻所在区域从渗流区向传导区转变。分析图 3 和图 4，随着炭黑体积分数的增加，ρ/ρ_0 由非线性变化转为线性变化，且变化率逐渐减小，ρ/ρ_0 趋于 1，$d\rho/\rho_0 dP$（即 G_ρ）趋于 0，G_R 曲线将逐渐远离 G_ρ 曲线，并向 G_κ 曲线靠近。该现象表明当炭黑体积分数较大时，力敏导电炭黑/橡胶灵敏度为 0.3～1.7 MPa^{-1}，其电阻减小的主要原因是其自身电阻几何系数的减小，敏感机制为应变效应。

如前所述，导电炭黑/橡胶电阻率的变化主要是由于外加压力改变填料有效体积分数，当填料体积分数为 26%时，导电炭黑/橡胶的电阻处在渗流区，填料网络密度较低，电阻率对填料体积分数的变化十分敏感，随着炭黑体积分数增加，其电阻转入传导区，导电炭黑/橡胶的电阻率对体积分数变化的敏感程度急剧减弱；压力作用使导电炭黑/橡胶发生形变，导电炭黑/橡胶电阻几何系数减小，作为宏观效应，形变效应对填料体积分数的微小变化敏感程度较弱。因此，如图 4 所示，随着炭黑体积分数的增加，G_ρ 的初始值变化较大，G_κ 的初始值变化相对较小。

对填料体积分数处于临界体积分数附近的导电炭黑/橡胶作理论分析，假设炭黑体积分数为 25.6%，由于与样品 S1 的炭黑体积分数较为近似，可认为其泊松比和弹性模量与样品 S1 一致，得出其灵敏度曲线如图 5。可以看出，当炭黑体积分数接近临界体积分数时，G_R 与 G_ρ 曲线接近，与 G_κ 曲线相距较远，此时导电炭黑/橡胶灵敏度为 0.1～11.5 MPa^{-1}，电阻减小的主因是电阻率减小，其敏感机制为压阻效应。上述分析表明，填料体积分数对力敏导电炭黑/橡胶的敏感机制有重大影响。

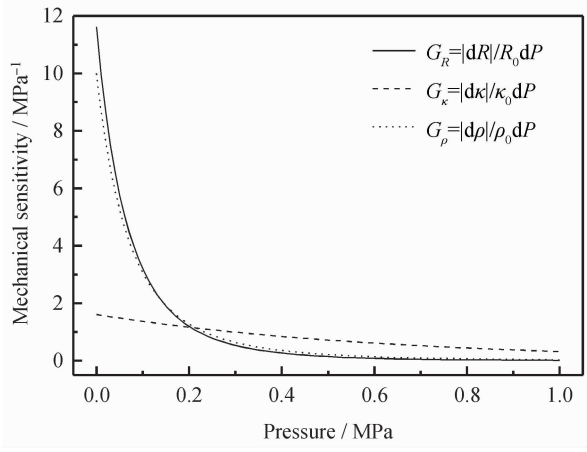

图 5　炭黑体积分数为 25.6%的导电炭黑/橡胶灵敏度曲线

Fig. 5　Mechanical sensitivity curves of the carbon black/rubber composite with 25.6% volume fraction of carbon black

此外，在图 4(a)中，当压力较小时，G_R 曲线与 G_ρ 曲线较为接近，与 G_κ 曲线较远；随着压力的逐渐增大，G_R 曲线与 G_ρ 接近程度增强，与 G_κ 曲线的背离程度减弱；G_ρ 曲线与 G_κ 曲线在压强等于 0.2 MPa处存在相交点。该结果表明，当填料体积分数处在渗流区时，力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度为 0.2～3.6 MPa^{-1}，其敏感机制与外加压力的大小有关。当压力较小时，敏感机制主要为压阻效应；随着压力逐渐增大，其敏感机制主要为应变效应。由于压力增大使压阻效应以及形变效应减弱，导电炭黑/橡胶的电阻灵敏度均随着压力的增大而减小。

4　结　论

（1）若炭黑体积分数在临界体积分数附近时，电阻率的变化对“负电阻-压力系数”效应有较大影响。力敏导电炭黑/橡胶的电阻灵敏度为 0.1～11.5 MPa^{-1}时，其敏感机制主要为压阻效应。

（2）若炭黑体积分数在渗流区，电阻率和电阻几何系数的变化均对“负电阻-压力系数”效应存在较大影响。力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度为 0.2～3.6 MPa^{-1}时，其敏感机制与压力大小有关。当压力较小时，敏感机制主要为压阻效应；随着压力逐渐增大，其敏感机制向应变效应转变。

（3）若炭黑体积分数在传导区，电阻几何系数的变化对“负电阻-压力系数”效应具有较大影响。力敏导电炭黑/橡胶的灵敏度为 0.3～1.7 MPa^{-1}时，其敏感机制主要为应变效应。

（4）为了提高传感器的灵敏度，可选用靠近渗流体积分数的导电粒子填充体积分数，由于传感器最终是否能够实际应用，是多项技术指标的综合，因此在考虑提高导电炭黑/橡胶力灵敏度的同时，还应该考虑稳定性、线性特性等各项性能的综合表现。

参考文献：

[1] Yang Y J, Cheng M Y, Chang W Y, et al. An integrated flexible temperature and tactile sensing array using PI-copper films [J]. Sensors and Actuators A, 2008, 143: 143-153.

[2] Shimojo M, Namiki A, Ishikawa M, et al. A tactile sensor sheet using pressure conductive rubber with electrical-wires stitched method [J]. IEEE Sensors Journal, 2004, 4(5): 589-596.

[3] Sornette D, Vanneste C. Dynamics and memory effects in rupture of thermal fuse networks [J]. Physical Review Letters, 1992, 68(5): 612-615.

[4] Saleem A, Frormann L, Iqbal A. Mechanical, thermal and electrical resistivity properties of thermoplastic composites filled with carbon fibers and carbon particles [J]. Journal of Polymer Research, 2007, 14: 121-127.

[5] Mukherjee C D, Bardhan K K, Heaney M B. Predictable electrical breakdown in composites [J]. Physical Review Letters, 1999, 83(6): 1215-1218.

[6] Huang Y, Liu P, Zhang Y G, et al. Piezoresistive characteristic of conductive rubber for flexible tactile sensor [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2011, 26(3): 443-448.

[7] 谢　泉，刘让苏，徐仲榆，等. 白炭黑和炭黑含量对导电硅橡胶拉敏特性影响的研究[J]. 高分子材料科学与工程，1998，14(1)：94-97.
Xie Quan, Liu Rangsu, Xu Zhongyu, et al. Influence of the content of the white carbon black and carbon black on the pulling sensitive characteristic of the conductive silicon rubber [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 1998, 14(1): 94-97.

[8] 王　鹏，丁天怀，徐　峰，等. 炭黑填充型导电复合材料的压阻计算模型及实验验证[J]. 复合材料学报，2004，21(6)：34-38.
Wang Peng, Ding Tianhuai, Xu Feng, et al. Piezoresistivity of conductive composites filled by carbon black particles [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(6): 34-38.

[9] 刘迎春，叶湘滨. 传感器原理设计与应用[M]. 长沙：国防科技大学出版社，2006：60-61.
Liu Yingchun, Ye Xiangbin. The principle of design and application for sensor [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2006: 60-61.

[10] Mclachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. Electrical resistivity of composites [J]. Journal of American Ceramic Society, 1990, 73(8): 2187-2203.

[11] Blaszkiewicz M, Mclachlan D S, Newnham R E. The volume fraction and temperature dependence of the resistivity in carbon black and graphite polymer [J]. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(6): 421-425.

[12] 黄　英，刘　平，廉　超，等. 炭黑填充导电橡胶的温度传感器灵敏系数[J]. 复合材料学报，2012，29(3)：30-35.
Huang Ying, Liu Ping, Lian Chao, et al. Sensitive coefficient of temperature sensor based on conductive rubber filled by carbon black [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(3): 30-35.

[13] 刘　平，黄　英，廉　超，等. 炭黑填充导电橡胶的力敏传感器灵敏系数[J]. 复合材料学报，2012，29(1)：16-20.
Liu Ping, Huang Ying, Lian Chao, et al. Sensitive coefficient of pressure-sensitive sensor based on conductive rubber filled by carbon black [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2012, 29(1): 16-20.