



## 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料压阻传感特性实验分析及理论预测

刘兴姚 郭荣鑫 杨洋 范正明 王洋

### Experimental analysis and theoretical prediction to piezoresistance sensing characteristics of multiwalled carbon nanotubes/natural rubber composite

LIU Xingyao, GUO Rongxin, YANG Yang, FAN Zhengming, WANG Yang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.007>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 柔性可拉伸硅橡胶@多壁碳纳米管/硅橡胶可穿戴应变传感纤维

Flexible stretchable and highly sensitive silicone rubber@multiwalled carbon nanotubes/silicone rubber wearable strain sensing fibers

复合材料学报. 2020, 37(8): 2045–2054 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200103.002>

#### 电场诱导多壁碳纳米管有序排列对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料性能的影响

Effect of aligned multiwalled carbon nanotubes induced by electric field on properties of multiwalled carbon nanotubes/epoxy resin composites

复合材料学报. 2018, 35(9): 2387–2396 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171207.002>

#### 硅烷化多壁碳纳米管/硅橡胶复合材料的制备和介电性能

Preparation and dielectric properties of silanized multi-walled carbon nanotubes/silicone rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1675–1683 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.004>

#### 全氟辛基季胺碘化物改性碳纳米管对天然橡胶胶乳性能的影响

Effect of trimethyl-1-propanaminium iodide modified carbon nanotube on properties of natural rubber latex

复合材料学报. 2017, 34(12): 2841–2845 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170313.002>

#### 环氧天然橡胶改性石墨烯-炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能

Preparation and properties of epoxidized natural rubber modified graphene-carbon black/natural rubber composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1667–1674 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191125.002>

#### 酸化处理多壁碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料性能

Properties of acid treated multi-walled carbon nanotubes/cyanate ester resin composites

复合材料学报. 2018, 35(11): 2973–2978 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180326.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.007

# 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料 压阻传感特性实验分析及理论预测



分享本文

刘兴姚<sup>1,2</sup>, 郭荣鑫<sup>1,2</sup>, 杨洋<sup>\*1,2</sup>, 范正明<sup>1,2</sup>, 王洋<sup>3</sup>

(1. 昆明理工大学 建筑工程学院, 昆明 650500; 2. 云南省土木工程防灾重点实验室, 昆明 650500;

3. 北京科技大学 材料工程与科学学院, 北京 100083)

**摘要:** 为实现对隔震支座工作性能的有效监测, 采用开炼法制备了多壁碳纳米管 (MWCNT)/天然橡胶 (NR) 复合材料, 研究了该复合材料在恒应变和间歇加载下的电阻-应变响应行为。结果表明: MWCNT/NR 复合材料电阻-应变响应稳定性、重复性、单调性、对称性及“肩峰”效应依赖恒应变载荷; 随着间歇时间的增加电阻变化幅值趋于稳定, 所建立的理论模型能有效预测该幅值变化。不同脱层形式下 MWCNT/NR 复合材料表现出不同的压阻行为, 采用 Digimat 和 Workbench 解释了其响应机制。基于 MWCNT 导电网络和橡胶材料黏弹性, 一个能够完整表征和预测循环电阻-应变响应的数学模型被提出和验证, 模型拟合结果与实验结果高度吻合, 为实现 MWCNT/NR 复合材料的工业应用奠定理论基础。

**关键词:** 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料; 电阻-应变响应; 恒应变; 间歇载荷; 理论模拟

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)01-0232-12

## Experimental analysis and theoretical prediction to piezoresistance sensing characteristics of multiwalled carbon nanotubes/natural rubber composite

LIU Xingyao<sup>1,2</sup>, GUO Rongxin<sup>1,2</sup>, YANG Yang<sup>\*1,2</sup>, FAN Zhengming<sup>1,2</sup>, WANG Yang<sup>3</sup>

(1. Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. Yunnan Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Kunming 650500, China; 3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** A multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)/natural rubber (NR) composite was prepared by two-roll method to achieve effective monitoring for the working performance of isolation bearings. The resistance-strain response behaviors of MWCNT/NR composites under constant strain and interval loading were studied. The results show that the stability, repeatability, monotonicity, symmetry and ‘shoulder peak’ effect of the resistance-strain response are depended on the constant strain loading. The variation amplitude of resistance tends to be stable with the increase of interval time, and the change of the amplitude of resistance can effectively be predicted via the theoretical model established. The piezoresistance behaviors for MWCNT/NR composite under different delamination forms show distinct characteristic, and the response mechanism is explained by Digimat and Workbench. A mathematical model that can completely characterize and predict the dynamic resistance-strain response was established and verified based on viscoelasticity of NR and conductivity network of MWCNT. The analytical results obtained by mathematical model are in good agreement with the experimental results, which lay a theoretical foundation for the industrial application of MWCNT/NR composites.

**Keywords:** multiwalled carbon nanotubes/natural rubber composites; resistance-strain response; constant strain; interval loading; theoretical simulation

收稿日期: 2021-12-08; 修回日期: 2022-01-09; 录用日期: 2022-01-12; 网络首发时间: 2022-01-20 20:28:01

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220120.007>

基金项目: 国家自然科学基金 (11962009)

National Natural Science Foundation of China (11962009)

通信作者: 杨洋, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为智能土木工程材料和结构健康监测技术 E-mail: yangyang0416@kust.edu.cn

引用格式: 刘兴姚, 郭荣鑫, 杨洋, 等. 多壁碳纳米管/天然橡胶复合材料压阻传感特性实验分析及理论预测 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 232-243.

LIU Xingyao, GUO Rongxin, YANG Yang, et al. Experimental analysis and theoretical prediction to piezoresistance sensing characteristics of multiwalled carbon nanotubes/natural rubber composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 232-243(in Chinese).

隔震支座作为建筑物减隔震系统的重要组成部分,其服役性能演化关系着人们的生命财产安全<sup>[1-2]</sup>,其健康监测成为亟待解决的问题。传统传感器因变形小等特点<sup>[3-4]</sup>难以满足隔震支座的大变形监测。导电聚合物复合材料结合导电填料高导电性和聚合物基体的大变形等特性,具有满足大变形监测的潜力。经统计,目前,导电聚合物复合材料主要应用于生物医学领域<sup>[5-11]</sup>,缺乏在隔震支座领域的应用研究。碳纳米管因其优异导电性能和大长径比<sup>[12-13]</sup>,是导电聚合物复合材料首选填料之一,天然橡胶作为隔震支座最常用橡胶材料,克服了传感材料与隔震支座间的兼容性问题<sup>[14]</sup>,是隔震支座健康监测用传感材料的理想选择。

导电聚合物复合材料压敏特性是其作为压敏传感器的重要基础,区别于拉伸荷载的变形机制<sup>[15]</sup>。目前,研究者们主要关注在人体步态监测、机器人等压力较小领域应用的泡沫状和多孔状导电聚合物复合材料的制备<sup>[15-16]</sup>,而对兼备良好传感性能和承压能力的导电固体橡胶复合材料的研究较少,传感机制不清,且压缩初始状态常为零载荷状态,对于长期处于受压状态的隔震支座缺乏参考性。因此,探究导电聚合物复合材料不同状态下的压敏行为对推动智能传感材料的发展和扩大应用领域具有现实意义。此外,由于基体材料的黏弹性,传感材料在服役过程中常常受非连续性载荷作用,掌握其传感行为对提高监测准确性具有重要作用。关于间歇荷载作用下复合材料压敏响应特性的相关研究鲜有报道,且对其导电网络变化机制和电阻变化幅值预测尚未报道。

导电聚合物复合材料电阻-应变关系的量化是其实现工程应用的关键。一直以来,研究者们从导电通路理论<sup>[17]</sup>和隧穿理论<sup>[18]</sup>出发,研究导电复合材料的导电特性。虽然已有文献对导电聚合物复合材料电阻-应变响应行为机制进行数值模拟和理论模型的研究,但大多基于隧穿效应理论对单向拉伸下电阻-应变响应行为机制进行表征<sup>[19-20]</sup>,对循环作用下的电阻-应变响应数学模型的建立及其机制的分析鲜有报道。Yang等<sup>[21]</sup>建立了描述整个拉伸加卸载过程中力电特性的分析模型,仅表征了在较小应变作用下与实验结果的高吻合度。由于压缩与拉伸形变的差异,为了阐明压敏行为机制和实现循环电阻-应变响应行为预测,有必要建立能够完整量化压缩加卸载过程的数学模型。

本文对恒应变作用下多壁碳纳米管(MWCNT)/

天然橡胶(NR)复合材料的压阻传感行为进行研究,并分析不同约束下MWCNT/NR复合材料的压阻传感特征,同时探讨MWCNT/NR复合材料在模拟嵌入隔震支座后的压阻传感响应情况,基于Digimat和Workbench有限元方法建立代表性体积单元分析其导电网络变化机制。分析和预测间歇压缩荷载作用下的电阻变化行为,结合导电网络的破坏-重构和基体材料的黏弹特性,建立能完整表征循环压缩荷载下的电阻-应变响应数学模型。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

天然胶乳(NRL,固含量60wt%)购自正茂石化有限公司。多壁碳纳米管(MWCNT,长10~20 μm,直径4~6 nm,比表面积500~700 m<sup>2</sup>/g,纯度>98%)购自中国科学院成都有机化学有限公司。其他试剂(硫磺、氧化锌、硬脂酸、防老化剂(4010NA)、促进剂(NS)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等)均为市售。所有原材料均未做进一步处理。

### 1.2 试样制备

本文采用开炼法制备MWCNT/NR复合材料(该工艺及MWCNT/NR复合材料微观形貌及分散性在文献[22]中已报道),其过程如下:首先,混合搅拌CTAB和NRL,得到混合均匀的CTAB/NRL混合液;其次,将已用去离子水润湿的MWCNTs与CTAB/NRL混合液在开炼机上进行混合,控制混合温度为(35±5)°C,硫化剂缓慢加入,并开炼混合;最后,将开炼后的MWCNT/NR混合物在(155±5)°C、10MPa下硫化10min,得到MWCNT/NR导电复合材料。在分析了试样厚度和MWCNT含量对复合材料灵敏性和有效传感应变影响的基础上,本文选择厚度3mm、MWCNT含量4wt%的MWCNT/NR复合材料进行研究。为了便于测试,所有试样裁剪成尺寸为20mm×20mm×3mm,通过导电银胶对试样的上下表面与铜片进行粘结,采用焊锡方法引出测试导线,如图1所示。

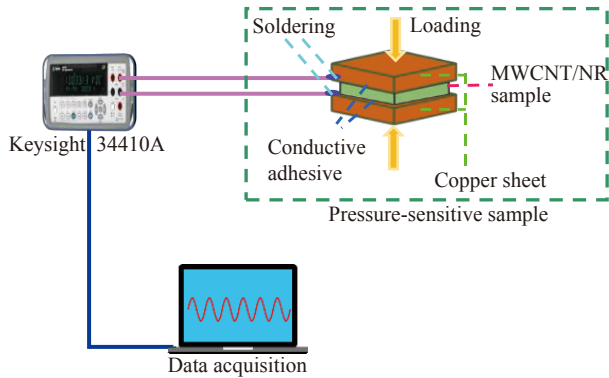
### 1.3 测试方法

采用多功能试验机(UTM-30,澳大利亚IPC Global)进行加载。为了测量MWCNT/NR复合材料的导电性,数字万用表(Keysight 34410A,是德科技)和两线法被用于电阻数据的采集,如图1所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MWCNT/NR复合材料电阻-应变响应行为

研究MWCNT/NR复合材料在不同恒应变(0%、



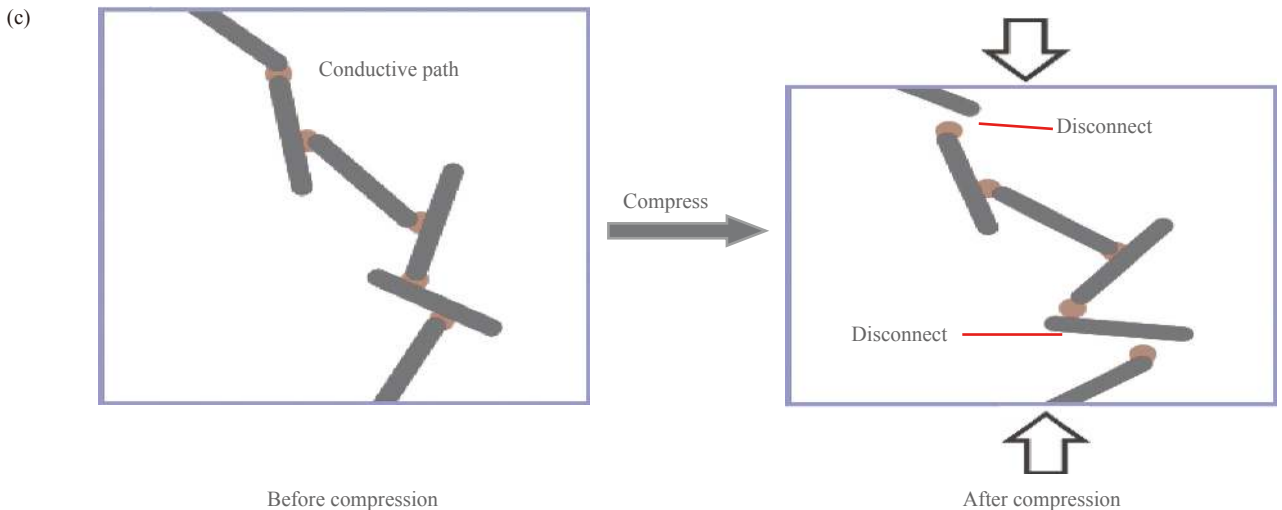
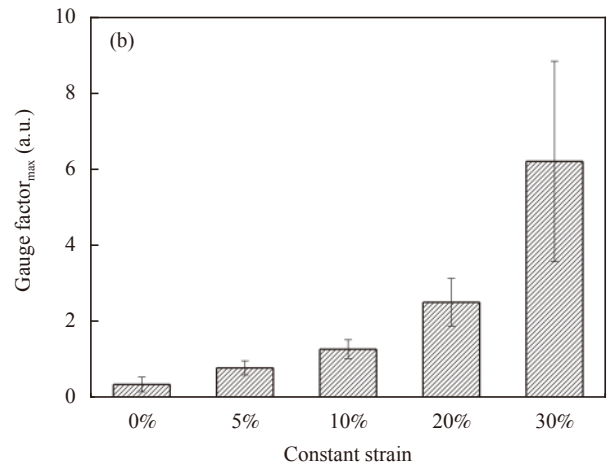
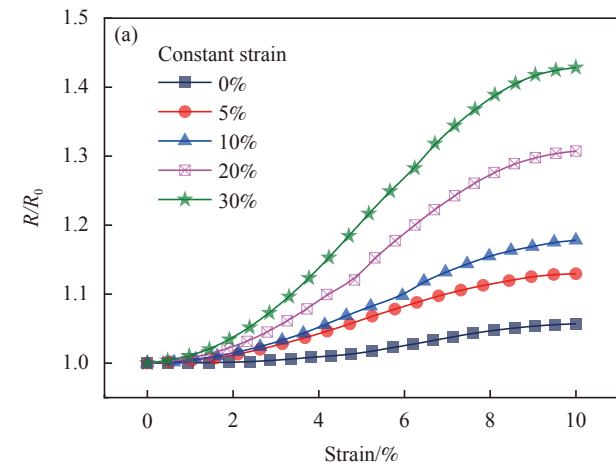
MWCNT—Multiwalled carbon nanotubes; NR—Natural rubber

图1 压敏测试系统

Fig.1 Testing system of compression sensitive

5%、10%、20%、30%)下电阻-应变响应(图2(a)), MWCNT/NR 复合材料表现出正压阻效应。相同应

变和加载速率下,恒应变越大,  $R/R_0$  越大 ( $R$  和  $R_0$  分别表示在各压缩应变和加载起始状态下 MWCNT/NR 复合材料的电阻值)。为量化表征其电阻-应变响应灵敏度,引入灵敏系数(GF),  $GF = (\Delta R/R_0)/\varepsilon$ , 其中,  $\Delta R/R_0$  为复合材料在压缩应变  $\varepsilon$  下的电阻值变化分数,并分析 GF 最大值与恒应变的关系,如图2(b)所示,表明该复合材料灵敏度随着恒应变的增加逐渐增大。恒应变越大,单位应变下 MWCNT/NR 复合材料内部导电网络变化越大, MWCNT 取向和隧穿距离增大(图2(c))。有限元模拟结果表明上下表面被约束的 MWCNT/NR 复合材料,受压呈双向拉伸状态,导电网络双向移动(图3),且导电网络双向间距的增大占据主导。后文将通过理论模型进一步阐述电阻-应变响应机制。



$R$ —Resistance values of composites under loading strain;  $R_0$ —Initial resistance value

图2 多壁碳纳米管(MWCNT)/天然橡胶(NR)复合材料在不同恒应变下的电阻-应变响应(a)、最大灵敏系数(b)和机制示意图(c)

Fig.2 Resistance-strain response under different constant strain (a), maximum gauge factor (b) and mechanism diagram (c) of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT)/natural rubber (NR) composite



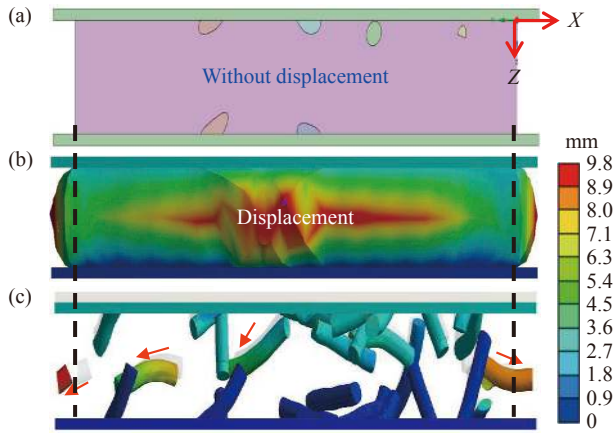


图3 MWCNT/NR 压缩形变及导电网络变化: (a) 位移前; (b) 位移后; (c) 导电网络位移轨迹 (灰色阴影表示位移前导电网络结构; 红色箭头表示位移较大的 MWCNT)

Fig. 3 Compressive deformation and change of conductive network of MWCNT/NR composite: (a) Without displacement; (b) After displacement; (c) Displacement trajectory of conductive network (Gray shadow represents the structure of conductive network without displacement; Red arrow represents the MWCNT with large displacement)

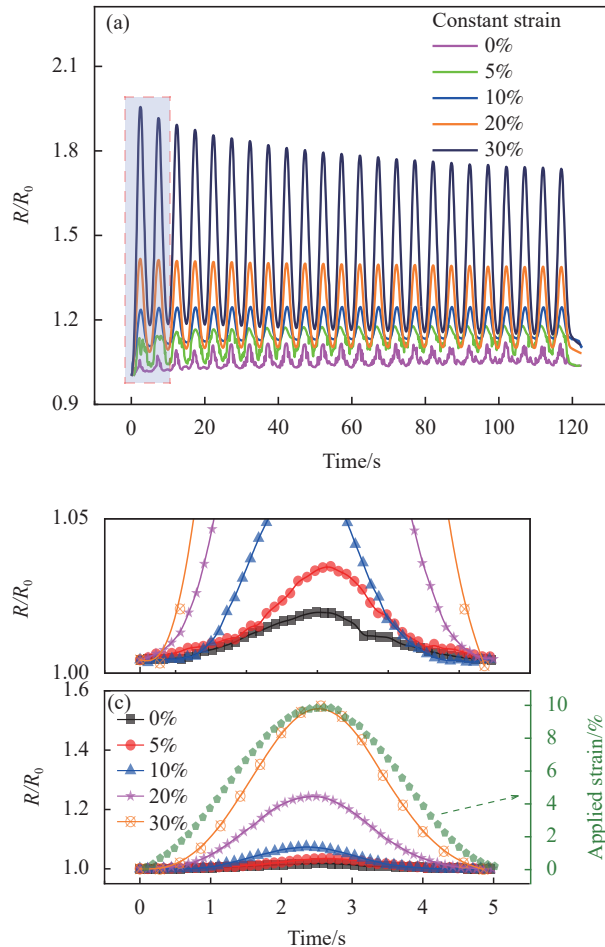
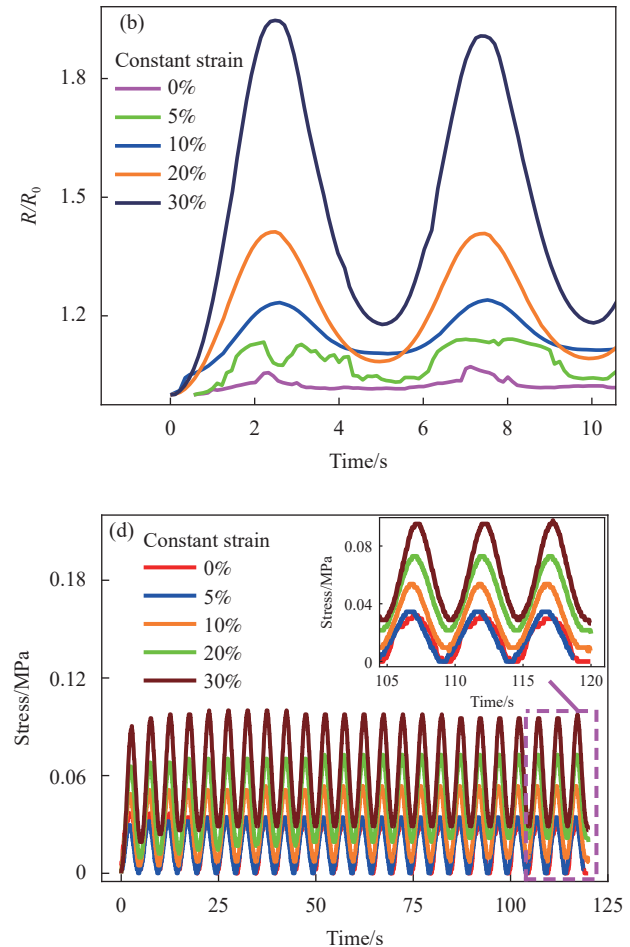


图4 MWCNT/NR 复合材料动态电阻-应变响应 ((a)-(c)) 和应力-时间曲线 (d)

Fig. 4 Dynamic resistance-strain response ((a)-(c)) and stress-time curve (d) of MWCNT/NR composites

## 2.2 恒应变下 MWCNT/NR 复合材料动态压阻传感特性

MWCNT/NR 复合材料在动态压缩应变 10%、频率 0.2 Hz 下的电阻-应变响应如图 4 所示。图 4(a) 和图 4(b) 展示了恒应变下 MWCNT/NR 复合材料循环电阻-应变响应行为。在 0% 恒应变下,  $R/R_0$  幅值随着加载循环的进行先增大后逐渐趋于稳定。伴随恒应变的增加, 表现出最佳的力电响应稳定性、重复性和单调性 (恒应变 10% 和 20%)。恒应变 30% 下,  $R/R_0$  幅值随循环次数增加逐渐下降, 可能归因于大恒应变下, 填料与基体间的界面破坏随后形成新的界面及新的额外导电网络。图 4(c) 展现了第 25 个循环 (应变 10%) 时压缩-释放电阻-应变响应行为, 恒应变作用消除电阻-应变响应“肩峰”现象, 提升其加-卸载对称性和可量化性, 表现出良好的电阻-应变响应规律性。恒应变作用下, 橡胶基体材料持有反向张力 (图 4(d)), 使 MWCNT/NR 复合材料导电网络受到类似于双



向“负泊松比”结构的作用，削弱橡胶复合材料的应变滞后效应，增强了导电网络的回复能力，消除“肩峰”效应。

### 2.3 间歇加载传感特性及其机制

为了探讨间歇加载对复合材料导电网络回复和电阻-应变响应的影响，对 MWCNT/NR 复合材料在恒应变 0% 和 10% 下进行如图 5(a) 所示的间歇加载，间歇加载时间分别为 5 s、10 s、30 s、1 min、5 min、10 min、30 min、1 h、3 h、5 h。分析了 MWCNT/NR 复合材料  $R/R_0$  峰(谷)值与间歇时间的变化关系(图 5(b))。随着间歇时间的增加， $R/R_0$  逐渐趋于稳定。较短间歇时间下，由于黏弹性基体材料的应变滞后效应， $R/R_0$  变化难以稳定，尤其在恒应变 10% 下。随着间歇时间的增加，导电网络逐渐回复并趋于稳定，且新导电路径的形成使  $R/R_0$  谷值逐渐低于其初始值 1。

为了揭示间歇时间下导电网络回复机制和实现其电阻幅值预测，基于导电路径数量与电阻的关系，进行模型的建立。基于经典的 Smoluchowski 化学动力学理论，给出导电网络数量变化分数随时间的演化<sup>[23]</sup>，如下式所示：

$$\frac{R_{N_t}}{R_{N_0}} \propto \frac{N(t)}{N(0)} = F(t) \quad (1)$$

式中： $R_{N_0}$ 和 $R_{N_t}$ 分别表示各间歇时间起始点导电网络数量 $N(0)$ 和时间 $t$ 时导电网络数量 $N(t)$ 对应的复合材料电阻值； $F(t)$ 表示间歇时间 $t$ 时复合材料导电网络数量分数。

忽略不同导电填料在间隔时间内的迁移率差异，仅考虑相同动力学常数 $K_{ij}$ 下导电网络的重构率。因此，Smoluchowski 速率方程可以简化为一级动力学方程<sup>[23-24]</sup>：

$$\frac{d[F(t)]}{dt} = K_{ij}F(t) \quad (2)$$

积分得：

$$F(t) = F(\infty) - [F(\infty) - F(0)]\exp(-K_{ij}t) \quad (3)$$

式中， $F(\infty)$ 和 $F(0)$ 分别是平衡状态和每个间隔开始时间的导电网络数量分数。通常， $K_{ij}$ 可由下式进行预估<sup>[25]</sup>：

$$K_{ij} = c_1 \frac{kT}{\eta} \quad (4)$$

式中： $c_1$ 是给定系统的常数； $k$ 为 Boltmann 常数； $T$ 为温度； $\eta$ 为基体黏度。

在导电网络的回复过程中，应引入聚合物基

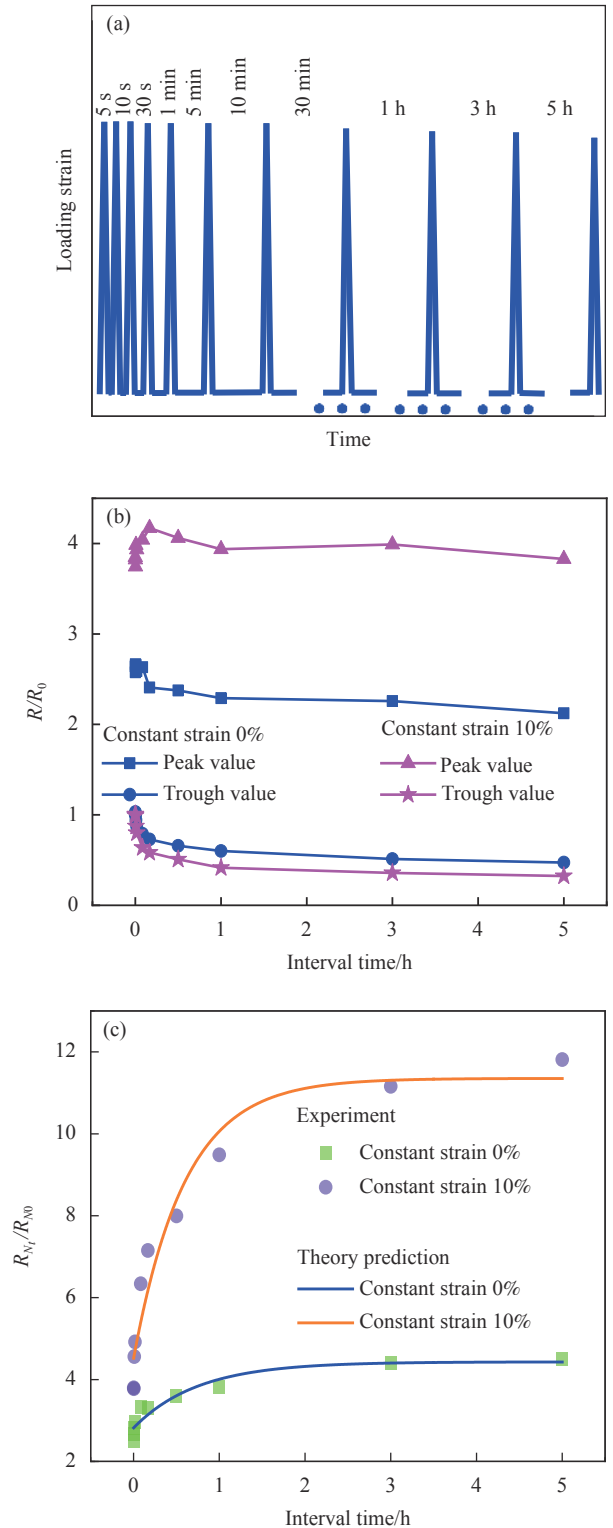


Fig. 5 Schematic diagram (a), sensing response (b) and results predicted by the theoretical model (c) of MWCNT/NR composites

体的延迟时间 ( $\tau_{p0}$ ) 对回复率的影响:

$$\tau_{p0} = c_2 \frac{\eta_0}{kT} \quad (5)$$

式中:  $\eta_0$  是零剪切速率黏度;  $c_2$  是与与聚合物基体的缠结摩尔质量和分子量分布相关的常数。

将式 (5) 代入式 (4) 得到<sup>[26]</sup>:

$$K_{ij} = \frac{c_1 c_2}{\tau_{p0}} \quad (6)$$

$K_{ij}$  是与  $\tau_{p0}$  相关的动力学常数。因此, 假设在间隔时间内, 也存在一个可以用来描述导电网络回复的延迟时间  $\tau_0$ :

$$\tau_0 = \frac{\tau_{p0}}{c_1 c_2} \quad (7)$$

因此, 可将式 (3) 在  $t=t_p$  时重新表述为如下形式:

$$F(t_p) = F(\infty) + [F(0) - F(\infty)] \exp(-t_p/\tau_0) \quad (8)$$

结合式 (1)、式 (3) 和式 (8), 得到:

$$\frac{R_{Nt}}{R_{N0}} = \delta F(\infty) + \delta [F(0) - F(\infty)] \exp(-t_p/\tau_0) \quad (9)$$

简化式 (9) 为

$$\frac{R_{Nt}}{R_{N0}} = \alpha + \beta \exp(-t_p/\tau_0) \quad (10)$$

式中:  $\alpha$  和  $\beta$  分别为  $\delta F(\infty)$  和  $\delta [F(0) - F(\infty)]$ ; 引入  $\delta$  作为电阻与导电网络数量之间的相关系数。

根据上述理论模型有效预测不同间歇时间下的电阻变化幅值, 预测值与实验结果吻合较好, 如图 5(b) 所示。理论预测结果清晰表明, 随着间歇时间的延长, 电阻幅值变化逐渐趋于稳定, 意味着长间歇时间下, 导电网络逐渐回复并保持稳定, 从而电阻幅值变化保持恒定。

#### 2.4 不同约束下 MWCNT/NR 复合材料压阻传感特性

MWCNT/NR 复合材料受外围约束 (图 6(a)) 和上下橡胶层影响 (图 6(b)) 仍表现出明显的电阻-应变响应, 且具有良好的稳定性和重复性, 尤其在恒应变 20% 作用下。体现出 MWCNT/NR 复合材料在隔震支座监测中的应用可行性, 但与图 4 相比较, 电阻-应变响应行为发生明显改变。

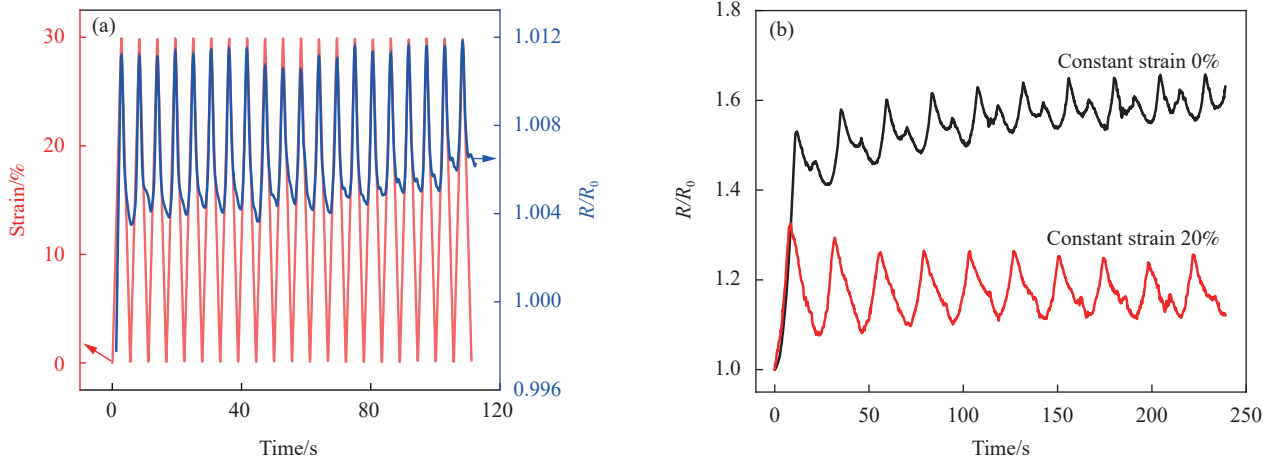


图 6 外围橡胶层 (a) 和上下橡胶层 (b) 作用下 MWCNT/NR 复合材料传感特性

Fig. 6 Sensing property of MWCNT/NR composite circumscribed by outer rubber (a) and upper and lower rubber layers (b)

进一步评价 MWCNT/NR 复合材料在隔震支座脱层 (脱层: 橡胶层与相连接的钢板层脱粘) 检测及信息反馈方面的潜力, 模拟采用层替式 (传感复合材料代替支座某一橡胶层, 上下连接钢板作为导电电极) 嵌入橡胶隔震支座的 MWCNT/NR 复合材料在不同恒应变和脱层情况下的电阻-应变响应 (应变幅值 30%、加载速率 20 mm/min), 其结果列于图 7。图 7(a) 和图 7(a') 为 MWCNT/NR 复合材料在恒应变 0% 和下脱层状态下的电阻-应变响应行为, 出现显著的负压敏现象, 且因接触面脱离而难以获得有效电阻。10% 恒应变下,

MWCNT/NR 复合材料表现出明显的负压敏行为和稳定的“肩峰”现象 (图 7(b))。同样在下脱层状态, 恒应变幅值为 20% 时, 压缩和释放阶段都存在明显的“肩峰”现象, 电阻-应变响应单调性和对称性降低,  $R/R_0$  幅值稳定性下降 (图 7(c))。相同应变下, 上下脱层导致“肩峰”逐渐增大, 超越第一峰 (图 7(d))。随着恒应变的增加, “肩峰”完全淹没第一峰, 占据主导 (图 7(e))。表明 MWCNT/NR 复合材料具有反馈隔震支座脱层的潜力。

采用 Digimat 和 Workbench 建立含 MWCNT

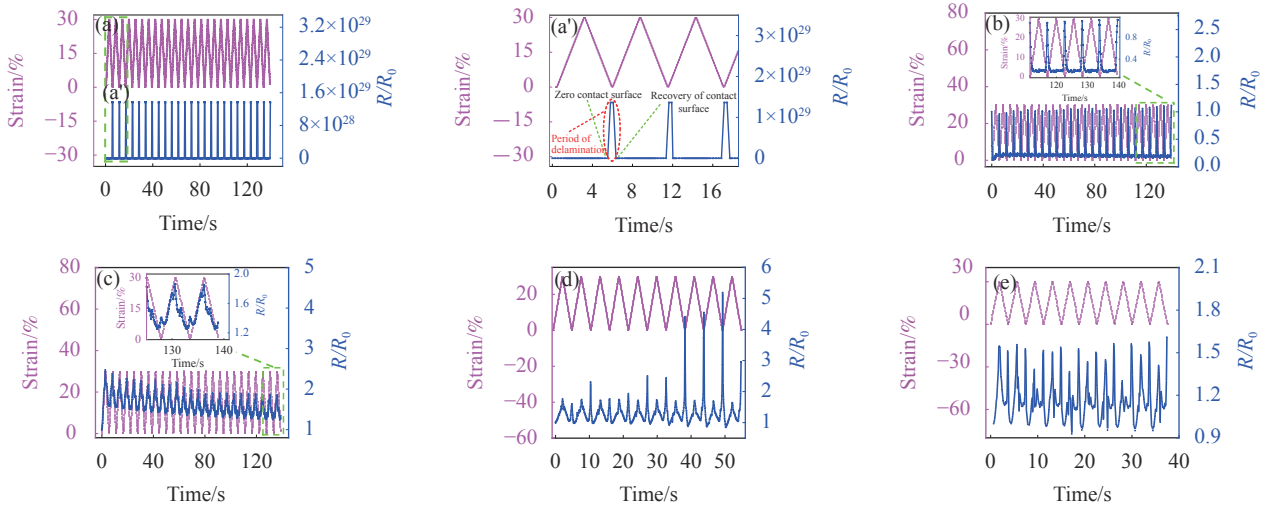


图7 不同脱层形式下 MWCNT/NR 复合材料传感行为: ((a)、(a')) 恒应变 0%，下脱层; (b) 恒应变 10%，下脱层; (c) 恒应变 20%，下脱层; (d) 恒应变 20%，上下脱层; (e) 恒应变 30%，上下脱层

Fig. 7 Sensing behavior of MWCNT/NR composite at different delamination forms: ((a), (a')) Constant strain 0%, bottom delamination; (b) Constant strain 10%, bottom delamination; (c) Constant strain 20%, bottom delamination; (d) Constant strain 20%, top and bottom delamination; (e) Constant strain 30%, top and bottom delamination

导电网络的代表性体积单元，分析不同脱层下 MWCNT/NR 复合材料变形和导电网络变化形式，如图 8 所示。下脱层时，复合材料在压缩应变下呈双轴拉伸状态，下部随应变而发生位移(图 8(b))，引起下部导电网络更大变形。提取分析 X 向边部和中部 MWCNT 相对位移发现，边部 MWCNT 沿 X 向位移占据主导，且间距逐渐增大，中部 MWCNT 相互靠近(图 8(c) 和图 9)，正是 MWCNT/NR 复合材料呈正压敏行为的主要原因。图 9(a) 插图表明，下脱层低变形(低 Step end time)下 MWC-

NT 边部和中部相对位移均向 Z 向相互靠近，表明在低应变下(恒应变 0% 和 10%)，电阻-应变响应的负压敏现象。上下均脱层时，约束减弱甚至丧失，复合材料及其内部导电网络显著地向四周变形，呈现双向应变效应(图 8(d)-8(f))，释放过程中，复合材料上下接触面逐渐减小，导电网络发生剧烈重建，加剧“肩峰”现象(图 7(d)、图 7(e))的形成。

### 2.5 循环加载电阻-应变响应机制分析与预测

量化 MWCNT/NR 复合材料的电阻-应变关系

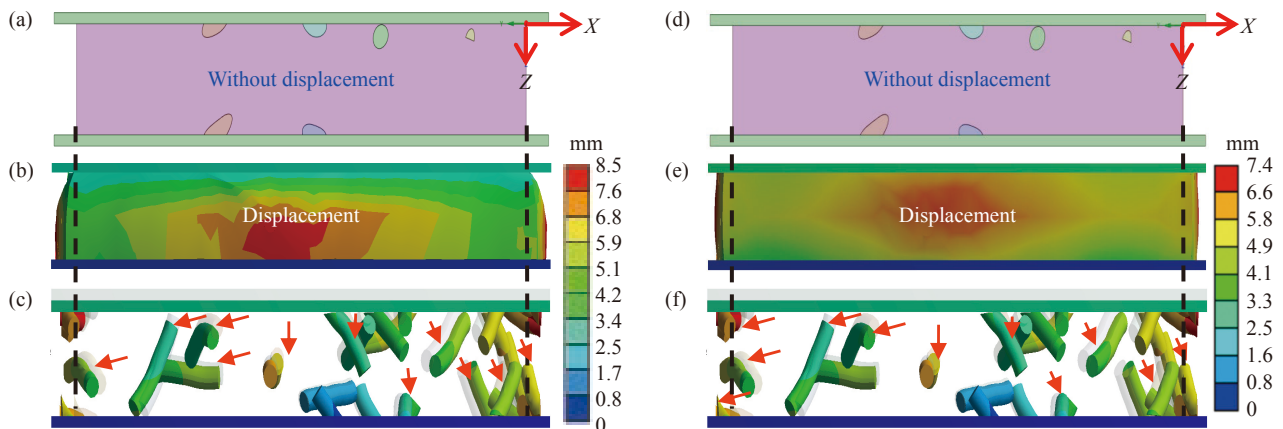


图8 不同脱层形式下 MWCNT/NR 复合材料变形及导电网络变化: ((a)-(c)) 下脱层; ((d)-(f)) 上下脱层 (灰色阴影表示位移前导电网络结构; 红色箭头表示位移较大的 MWCNT)

Fig. 8 Deformation and conductivity network changes of MWCNT/NR composites under different delamination forms: ((a)-(c)) Bottom delamination; ((d)-(f)) Top and bottom delamination (Gray shadow represents the structure of conductive network without displacement; Red arrow represents the MWCNT with large displacement)



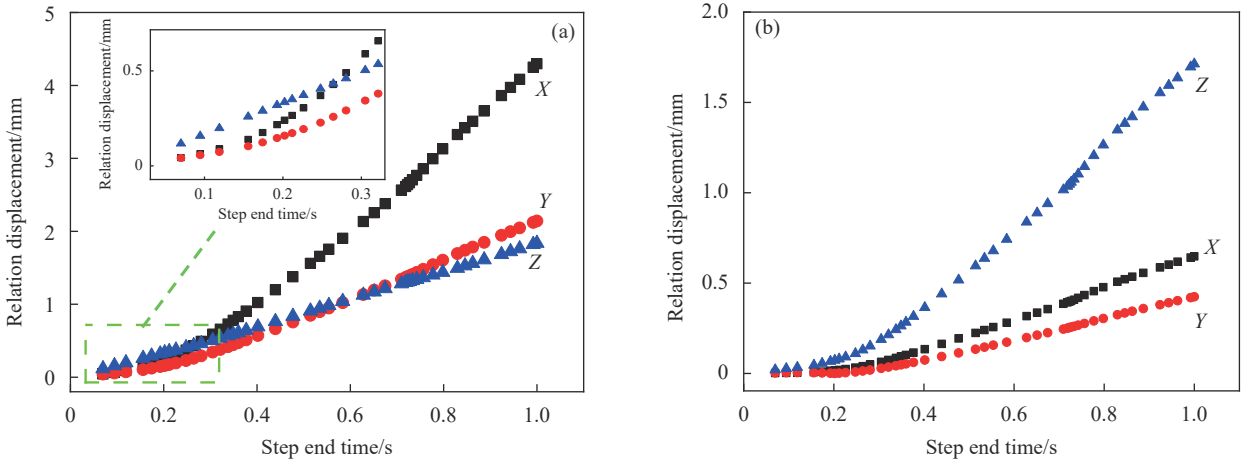


图9 下脱层 MWCNT/NR 复合材料不同位置的 MWCNT 间相对位移与加载历程曲线: (a) 试样外围; (b) 试样中部

Fig. 9 Curves of relative displacement between MWCNT at different location and loading process for MWCNT/NR composite under bottom delamination: (a) Sample periphery; (b) Sample center

对其应用中电阻-应变响应预测的实现具有重要意义,也是传感器实现定量测量和评价的重要依据。为了描述恒应变作用下 MWCNT/NR 复合材料循环作用下的力电响应机制和量化电阻-应变关系,建立如下数学模型。

导电复合材料电阻变化主要归因于导电网络的变化,基于 Krauss 模型,单位体积粒子间相互连接数  $N_1(\varepsilon)$  定义如下<sup>[27]</sup>:

$$N_1(\varepsilon) = \frac{N_0}{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m}} \quad (11)$$

式中:  $N_0$  为单位体积初始相互连接数;  $\varepsilon$  为所提供应变;  $\varepsilon_c$  为常数,常被看作屈服应变;  $m$  为导电网络分形结构相关的参数。

在大变形下,假设导电网络在黏性变形阶段,单位体积粒子数  $N_2(\varepsilon)$  随时间线性增加<sup>[27]</sup>:

$$N_2(\varepsilon) = k_2 t = k_2 \varepsilon / \dot{\varepsilon} \quad (12)$$

式中:  $k_2$  为与基体属性和导电网络相关的常数;  $t$  为加载时间;  $\dot{\varepsilon}$  为应变速率。

导电网络在形变过程中,部分团聚体或网络结构被拉离,形成不可逆破坏。同时,由于材料的黏弹性,导电网络的破坏与重构伴随着整个循环过程。根据 Smoluchowski 公式,采用下列公式来描述导电网络在形变过程中的破坏与重构间的复杂数量变化  $N_3(\varepsilon)$  关系<sup>[21]</sup>:

$$N_3(\varepsilon) = N_0 (\eta_1 - \eta_2 e^{-k \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}}}) \quad (13)$$

式中,  $\eta_1$ 、 $\eta_2$  和  $k$  为与导电网络破坏与重构相关的常数。

考虑卸载段,由于橡胶材料的固有弹性,具

有类似加载段导电网络的变化,因此加卸载段导电网络总数量  $N(\varepsilon)$  均可由  $N_1(\varepsilon)$ 、 $N_2(\varepsilon)$ 、 $N_3(\varepsilon)$  构成。

$$N(\varepsilon) = N_1(\varepsilon) + N_2(\varepsilon) + N_3(\varepsilon) \quad (14)$$

类似于渗流理论公式,电阻率与导电网络数量关系如下:

$$\rho \propto (N(\varepsilon))^{-n_\varepsilon} = (N_1(\varepsilon) + N_2(\varepsilon) + N_3(\varepsilon))^{-n_\varepsilon} \quad (15)$$

结合式 (11)~式 (15) 有

$$\rho = \rho_0 \left[ \left( 1 + \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^{2m} \right)^{-1} + \zeta \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} + \eta_1 - \eta_2 e^{-k \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}}} \right]^{-n_\varepsilon} \quad (16)$$

式中:  $\rho$  为电阻率;  $\rho_0$  为零应变时的电阻率;  $n_\varepsilon$  为缩放指数;  $\zeta = k_2 N_0$ 。

应变与导电粒子空间间距关系采用参数  $E$  来调谐,导电粒子空间间距变化表达式如下:

$$L = L_0 (1 + E\varepsilon) \quad (17)$$

式中,  $L$ 、 $L_0$  分别为导电粒子空间变化距离和初始距离。

根据橡胶材料的体积不变性和电阻与电阻率关系:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{\rho}{\rho_0} (E\varepsilon + 1)^2 \quad (18)$$

结合式 (16) 和式 (18), 得到:

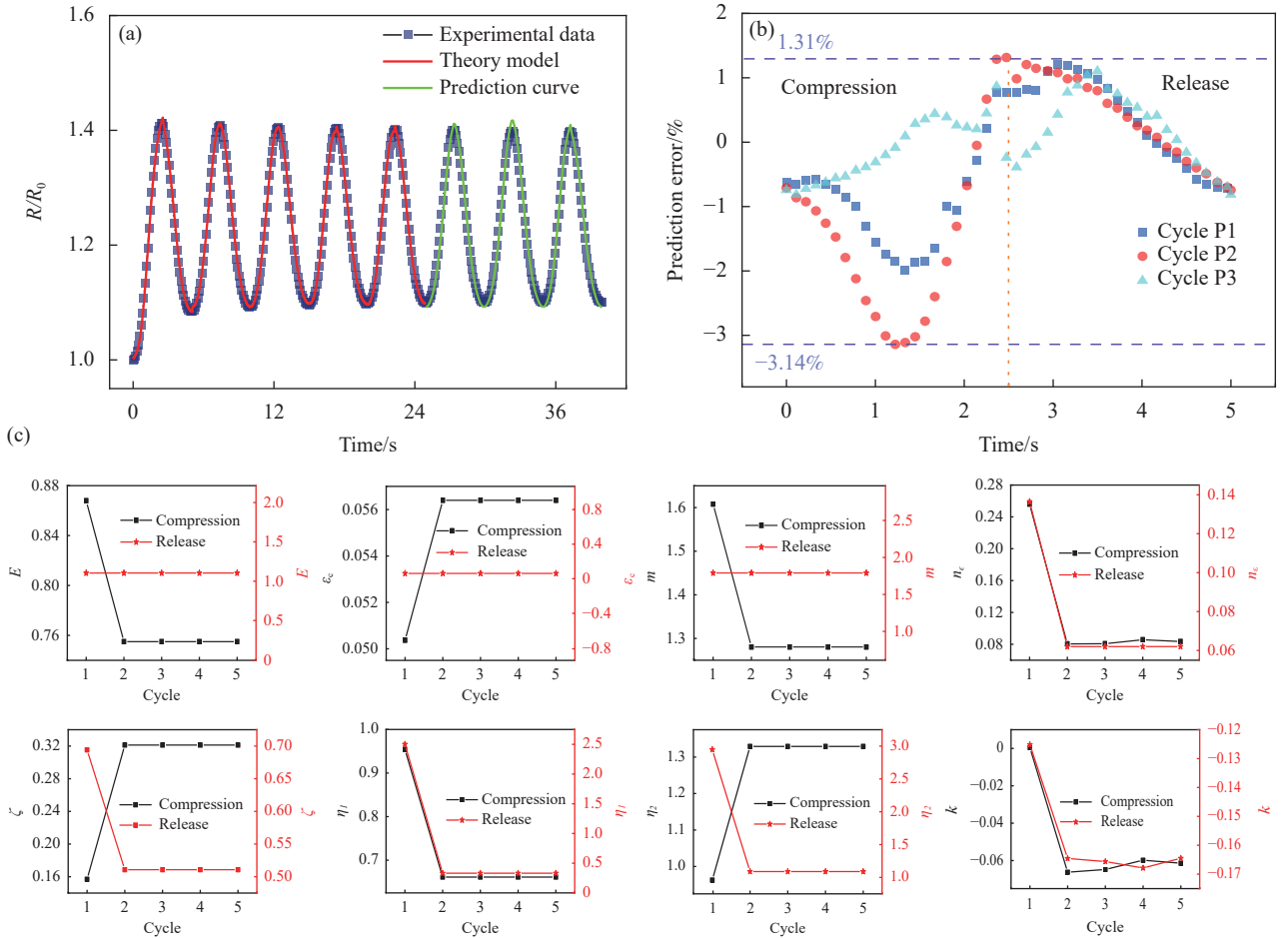
$$\frac{R}{R_0} = (E\varepsilon + 1)^2 \left[ \left( 1 + \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_c} \right)^{2m} \right)^{-1} + \zeta \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}} + \eta_1 - \eta_2 e^{-k \frac{\varepsilon}{\dot{\varepsilon}}} \right]^{-n_\varepsilon} \quad (19)$$

式中,  $R$ 、 $R_0$  分别表示应变  $\varepsilon$  和  $\varepsilon_0$  时的电阻值。

实验结果与理论模型 (式 (19)) 进行拟合,结果如图 10(a) (红色曲线) 所示。理论与实验结果完

美吻合，相对应的拟合参数列于图 10(c) 中， $m$  值的变化表明，在压缩和释放过程中，导电网络结构存在一定的差异，且在第一个循环后，压缩和释放过程中拟合参数逐渐稳定，表明导电网络结构均分别保持稳定，实现了参数的确定。通过

理论模型拟合所得参数对实验结果进行预测，验证了理论模型的合理性和准确性，如图 10(a) 中绿色曲线所示，其预测最大误差为 3.14% (图 10(b))，建立了能完整描述 MWCNT/NR 复合材料压缩循环力电响应的数学模型。



$E$ —Tuning parameter;  $\epsilon_c$ —Yield strain;  $m$ —Parameter related to fractal structure of conductive network;  $n_e$ —Exponential scale;  $\zeta$ — $k_2 N_0$ ,  $k_2$ —Constant related to matrix properties and conductive network,  $N_0$ —Number of initial conductive networks per unit volume;  $\eta_1, \eta_2$  and  $k$ —Constants associated with the destruction and reconstruction of the conductive network

图 10 MWCNT/NR 复合材料的理论模型与实验拟合结果及其预测曲线 (a)、模型预测误差分布 (b)、模型拟合参数 (c)

Fig. 10 Fitting result of theoretical model and experiment and its prediction curves (a), prediction error distribution (b), fitting parameters (c) of model of MWCNT/NR composite

### 2.6 不同恒应变下导电网络变化机制

为了探讨导电网络的变化机制，建立解析模型。根据隧穿理论模型<sup>[28-29]</sup>，总电阻  $R$  为：

$$R = \left(\frac{N}{U}\right) \left(\frac{8\pi h l}{3\gamma a^2 e^2}\right) \exp(\gamma l) \quad (20)$$

$$\gamma = \frac{4\pi^2 \sqrt{2m\xi}}{h} \quad (21)$$

式中： $N$ 为形成单个导电路径的粒子数； $U$ 为导

电路径总数； $h$ 为 Planck 常数； $l$ 为相邻导电粒子间最短距离； $a^2$ 为有效横截面积； $e$ 为电子电荷； $m$ 是电子质量； $\xi$ 为相邻粒子间势垒的高度。

当施加单轴应变时，由于相邻导电粒子之间的分离导致电阻发生改变。分离空间距离  $l$  随施加的应变  $\epsilon$  线性变化，表示为<sup>[30]</sup>：

$$l = l_0(1 + V\epsilon) \quad (22)$$

式中： $l_0$ 是相邻粒子之间的初始距离； $V$ 为常数。

大应变下电阻率的增加率较高，假设导电通

路数量以更高的速率变化, 可表示为

$$U = \frac{U_0}{\exp(\beta_1\varepsilon + \beta_2\varepsilon^2 + \beta_3\varepsilon^3 + \beta_4\varepsilon^4)} \quad (23)$$

式中:  $\beta_1$ 、 $\beta_2$ 、 $\beta_3$ 、 $\beta_4$  均为常数;  $U_0$  为初始导电路径总数。

将式 (22) 和式 (23) 代入式 (20) 得到:

$$R = \frac{8\pi n h l_0}{2\gamma U_0^2 a^2 e^2} (1+V\varepsilon) \exp[\gamma l + (2\beta_1 + \gamma l V)\varepsilon + 2\beta_2\varepsilon^2 + 2\beta_3\varepsilon^3 + 2\beta_4\varepsilon^4] = M(1+V\varepsilon)\exp[\delta + (2\beta_1 + \delta V)\varepsilon + 2\beta_2\varepsilon^2 + 2\beta_3\varepsilon^3 + 2\beta_4\varepsilon^4] \quad (24)$$

式中:  $M = \frac{8\pi n h l_0}{2\gamma U_0^2 a^2 e^2}$ ;  $\delta = \gamma l$ ;  $n$  为初始导电粒子数。

电阻归一化为  $\Delta R/R_0$ :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R}{R_0} - 1 = (1+V\varepsilon) \exp[(2\beta_1 + \delta V)\varepsilon + 2\beta_2\varepsilon^2 + 2\beta_3\varepsilon^3 + 2\beta_4\varepsilon^4] - 1 \quad (25)$$

根据图 2(a) 单轴压缩作用下电阻-应变响应实验结果, 对上述理论模型 (式 (25)) 进行拟合分析, 其拟合参数如表 1 所示。根据拟合参数, 表征不同恒应变作用下 MWCNT/NR 复合材料在单轴应变作用下的导电通路 (CP) (式 (26)) 和隧穿距离 (TD) 的变化 (式 (25))<sup>[9]</sup>, 如图 11 所示。

$$y_{CP} = \beta_1\varepsilon + \beta_2\varepsilon^2 + \beta_3\varepsilon^3 + \beta_4\varepsilon^4 \quad (26)$$

$$y_{TD} = V\varepsilon \quad (27)$$

表 1 公式 (25) 的拟合参数

Table 1 Fitting parameters of equation (25)

Constant strain	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$	$\beta_4$	$V$	$\delta V$	Goodness of fit
0%	0.024	1.149	10.918	-125.490	-0.114	-0.412	0.99
5%	0.106	-5.376	101.476	-456.155	-0.125	-1.689	0.99
10%	0.063	-9.600	358.092	-2 333.490	-0.145	-0.868	0.99
20%	0.049	6.538	408.723	-3 570.640	-0.376	-0.262	0.99
30%	-0.256	50.409	72.143	-2 806.220	-0.517	0.989	0.99

Notes:  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ —Parameters related to the number of conductive paths;  $V$  and  $\delta$ —Constant.

CP 随应变增加的变化趋势与图 2(a) 实验结果相一致。恒应变越大, CP 变化速率越大, 意味着在相同应变作用下, 导电网络数量减少越快, 电阻变化越明显。同样, TD 随恒应变量的增加变化

速率越快, 对复合材料  $R/R_0$  幅值的增加贡献越大, 表明压缩应变作用下, 导电网络数量和隧穿间距变化率随着恒应变的增长而增大, 贡献于更强的电阻变化幅值和更高的灵敏度。

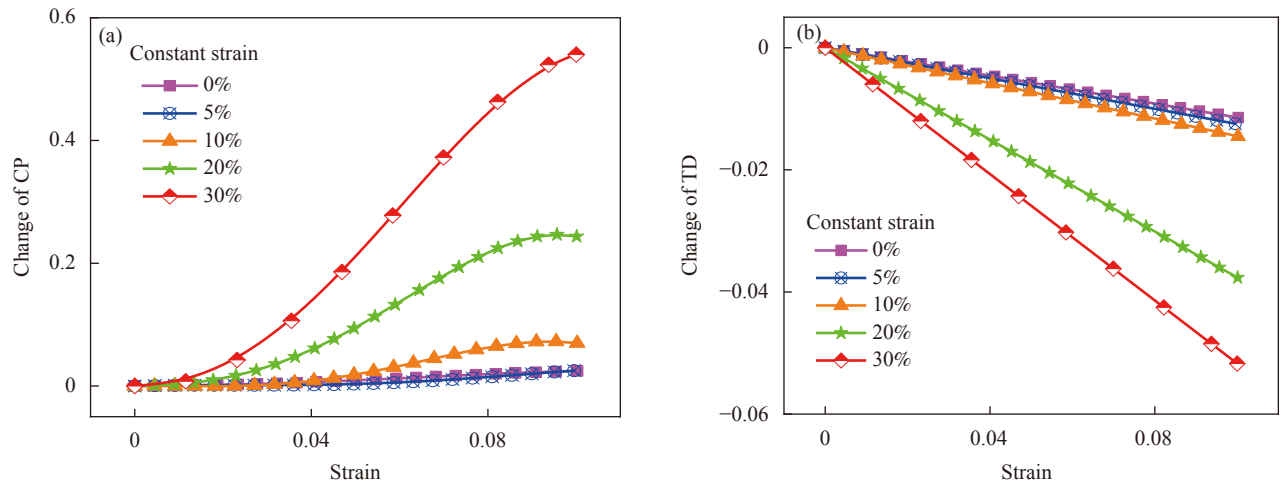


图 11 不同恒应变下 MWCNT/NR 复合材料导电通路 (CP) (a) 和隧穿距离 (TD) (b) 的变化

Fig. 11 Change of conductive paths (CP) (a) and tunneling distance (TD) (b) of MWCNT/NR composite under different constant strain

### 3 结论

(1) 恒应变作用提高了多壁碳纳米管 (MWC-

NT)/天然橡胶 (NR) 复合材料电阻-应变响应稳定性、重复性、单调性和对称性, 消除了“肩峰”现

象, 提升了 MWCNT/NR 复合材料连续监测隔震支座的潜力。

(2) 电阻变化幅值随着间歇时间延长趋于稳定, 较短间歇时间由于基体材料应变滞后影响导电网络的快速恢复, 电阻变化幅值难以稳定。提出并验证间歇时间与电阻变化幅值关系的数学理论模型。

(3) 不同约束状态下, MWCNT/NR 复合材料电阻-应变响应反馈出明显的差异, MWCNT/NR 复合材料在隔震支座脱层检测和信息反馈方面具有较大潜力。有限元方法形象解释了各约束下 MWCNT/NR 复合材料导电网络变化机制。

(4) 基于碳纳米管间连通性和橡胶材料黏弹性, 建立一个能够完整表征压缩循环过程电阻-应变响应的数学模型。理论模型与实验结果高度吻合, 各模型参数在第二循环周期后逐渐稳定, 实现了对循环加载作用下 MWCNT/NR 复合材料电阻-应变响应的预测。

#### 参考文献:

- [1] MARKOU A A, OLIVETO G, ATHANASIOU A. Response simulation of hybrid base isolation systems under earthquake excitation[J]. *Soil Dynamics and Earthquake Engineering*, 2016, 84: 120-133.
- [2] HU K, ZHOU Y, JIANG L, et al. A mechanical tension-resistant device for lead rubber bearings[J]. *Engineering Structures*, 2017, 152: 238-250.
- [3] KANG D, PIKHITSA P V, CHOI Y W, et al. Ultra-sensitive mechanical crack-based sensor inspired by the spider sensory system[J]. *Nature*, 2014, 516(7530): 222-226.
- [4] LI X, CUI Q, LIU Y, et al. An effective scheduling scheme for CoMP in heterogeneous scenario[C]//2012 IEEE 23rd International Symposium on Personal, Indoor and Mobile Radio Communications-(PIMRC). Sydney: IEEE, 2012: 870-874.
- [5] O'DRISCOLL D P, MCMAHON S, GARCIA J, et al. Printable G-putty for frequency- and rate-independent, high-performance strain sensors[J]. *Small*, 2021, 17(23): 2006542.
- [6] TANG X, YANG W, YIN S, et al. Controllable graphene wrinkle for a high-performance flexible pressure sensor[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(17): 20448-20458.
- [7] WANG J, LIU Y, WANG S, et al. Molybdenum disulfide enhanced polyacrylamide-acrylic acid-Fe<sup>3+</sup> ionic conductive hydrogel with high mechanical properties and anti-fatigue abilities as strain sensors[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125692.
- [8] XU K, WANG Y, ZHANG B, et al. Stretchable and self-healing polyvinyl alcohol/cellulose nanofiber nanocomposite hydrogels for strain sensors with high sensitivity and linearity[J]. *Composites Communications*, 2021, 24: 100677.
- [9] YANG G, TIAN M Z, HUANG P, et al. Flexible pressure sensor with a tunable pressure-detecting range for various human motions[J]. *Carbon*, 2021, 173: 736-743.
- [10] PARK J, LEE Y, HONG J, et al. Giant tunneling piezoresistance of composite elastomers with interlocked microdome arrays for ultrasensitive and multimodal electronic skins[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4689-4697.
- [11] WANG Y, WANG L, YANG T, et al. Wearable and highly sensitive graphene strain sensors for human motion monitoring[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(29): 4666-4670.
- [12] ZHAN Y, MENG Y, LI Y. Electric heating behavior of flexible graphene/natural rubber conductor with self-healing conductive network[J]. *Materials Letters*, 2017, 192: 115-118.
- [13] THOSTENSON E T, REN Z, CHOU T W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: A review[J]. *Composites Science and Technology*, 2001, 61: 1899-1912.
- [14] LIU X, GUO R, LIN Z, et al. Resistance-strain sensitive rubber composites filled by multi-walled carbon nanotubes for structural deformation monitoring[J]. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 2021, 11: 1-13.
- [15] LIU H, DONG M, HUANG W, et al. Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultra-high compressibility for piezoresistive sensing[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(1): 73-83.
- [16] CHO H, LEE H, LEE S, et al. Reduced graphene oxide-based wearable and bio-electrolyte triggered pressure sensor with tunable sensitivity[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(12): 17702-17710.
- [17] KIRKPATRICK S. Percolation and conduction[J]. *Review of Modern Physics*, 1973, 45(4): 574-588.
- [18] EZQUERRA T A, KULESCZA M, BALTA-CALLEJA F J. Electrical transport in polyethylene-graphite composite materials[J]. *Synthetic Metals*, 1991, 41(3): 915-920.
- [19] YANG X, SUN L, ZHANG C, et al. Modulating the sensing behaviors of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)/carbon nanotubes with low-dimensional fillers for large deformation sensors[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 160: 605-614.
- [20] SELVAN N T, ESHWARAN S B, DAS A, et al. Piezoresistive natural rubber-multiwall carbon nanotube nanocomposite for sensor applications[J]. *Sensors and Actuators A*:



- Physical*, 2016, 239: 102-113.
- [21] YANG H, YAO X, ZHENG Z, et al. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing[J]. *Composites Science and Technology*, 2018, 167: 371-378.
- [22] LIU X, GUO R, LI R, et al. Effect of the processing on the resistance-strain response of multiwalled carbon nanotube/natural rubber composites for use in large deformation sensors[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(7): 1845.
- [23] WU G, ASAI S, ZHANG C, et al. A delay of percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(3): 1480-1487.
- [24] CAO Q, SONG Y, TAN Y, et al. Thermal-induced percolation in high-density polyethylene/carbon black composites[J]. *Polymer*, 2009, 50(26): 6350-6356.
- [25] ALLEN P E M, PATRICK C R. Polymer chemistry: Kinetics and mechanisms of polymerization reactions. Applications of physicochemical principles[J]. *Science*, 1975, 187(4181): 1071-1072.
- [26] GRAESSLEY W W. The entanglement concept in polymer rheology[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1974.
- [27] BOLAND C S, KHAN U, RYAN G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2016, 354(6317): 1257-1260.
- [28] ZHANG X, PAN Y, ZHENG Q, et al. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2015, 38(21): 2739-2749.
- [29] SIMMONS J G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film[J]. *Journal of Applied Physics*, 1963, 34(6): 1793-1803.
- [30] SHENG P, SICHEL E K, GITTLEMAN J I. Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites[J]. *Physical Review Letters*, 1978, 40(18): 1197-1200.