

# 用于复合式柔性触觉传感器的导电复合材料研究<sup>\*</sup>

赵 兴<sup>1</sup>, 黄 英<sup>1,2</sup>, 仇怀利<sup>1</sup>, 刘 平<sup>1</sup>

(1. 合肥工业大学 应用物理系, 安徽 合肥 230009;

2. 中国科学院 合肥智能机械研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘 要:** 根据目前不同导电填料的导电橡胶导电机理的分析, 理论分析了填加炭黑和石墨的导电橡胶所具有的压阻效应与电阻温度效应, 由 GEM 模型获得填加炭黑的导电橡胶压阻计算模型, 由层积模型获得填加石墨的导电橡胶电阻温度计算模型, 并对其理论模型进行了验证。通过实验得出以炭黑和石墨作为主要导电填料的导电橡胶可用于复合式柔性触觉传感器的压力与温度的检测。

**关键词:** 触觉传感器; 复合式; 压力; 温度

**中图分类号:** TP212.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2010)02-0189-04

## 1 引言

随着机器人技术发展, 触觉传感器的研究引起了人们的更多关注。通过触觉可获知目标物体多种的物理信息, 如目标物体的形状、抓取目标物体时的夹持力、滑动及目标物体的表面温度等信息。目前触觉传感器的多功能化(含多功能复用)是触觉传感器的一种发展趋势。复合式传感器有多个功能, 即一个传感器可以检测两个或两个以上的参数<sup>[1]</sup>。获取触觉测量信息必须使触觉传感器与物体接触, 且接触面积越大, 获取的信息量就越多。因此柔性触觉传感器也已成了近年来触觉传感技术发展的研究趋势<sup>[2]</sup>。

本文主要研究的是一种以硅橡胶作为基体材料, 分别添加不同的碳系导电填料制备的导电复合材料—导电橡胶。这种导电复合材料既保持柔韧性, 又分别具有压阻效应与电阻温度效应。通过理论分析和实验验证这类导电材料可用于复合式柔性触觉传感器的敏感材料, 用于压力与温度的检测。

## 2 理论分析

### 2.1 压阻效应

介绍的这种以硅橡胶作为基体材料, 添加碳系导电填料制备的导电复合材料, 又称为导电橡胶。导电橡胶具有电阻应变效应, 且与常用的导电材料相比具有价格便宜、设计简单, 及易于实现多点测量等优点。Ishigure 等人的研究表明<sup>[3]</sup>, 低弹性模量基体材料(如硅橡胶)可以制备具有良好压敏性能的导电橡胶。又

由于液体硅橡胶具机械强度高、弹性好, 符合耐久性 & 接触压力测量等使用性能要求, 可选作为柔性导电橡胶的基体材料。导电填料是根据需要选择合适的种类、形状和用量。选用具有高导电性的纳米级碳黑材料作为导电填料, 在 1/2~ 1/5 的用量时就能达到一般导电碳黑的效果。这是因为粒子尺寸在 0.1~ 100nm 之间的纳米物质比表积极大, 呈现量子尺寸效应。纳米炭黑是以枝状纳米粒子链聚集体的形式分散于橡胶基体中的。炭黑粒子与橡胶分子的物理和化学作用很强, 形成网络结构的能力更强, 可在一定程度上保证了导电材料的柔韧性。同时, 纳米级导电炭黑具有密度小、成本低、在 高分子材料中易分散、易加工, 还可以通过控制其填充量及加工方法等在一定的范围内获得不同导电性等诸多优点。选用的 CB3100 导电碳黑作为导电填料, 制备成型后的样品具有较好的柔韧性和导电性能。作为柔性接触压力测量的导电橡胶的导电粒子含量必须控制在适宜的体积分数范围内, 即正好处于在发生隧道效应穿透几率迅速上升前的水平, 这样胶体在压力下发生一定的形变时, 受压部分的导电粒子含量增大, 则受压部分的电阻减小, 使导电材料可进行压力检测。一般而言, 掺入导电填料的胶体基本上可以看作是一个电阻  $R$ , 在不受力的情况下, 材料中的导电粒子彼此不接触, 颗粒间存在聚合物隔离层, 使导电颗粒中自由电子的定向运动受到阻碍, 电流无法通过。当胶体受力时, 导电粒子被迫彼此接近, 就会形成导电粒子网络, 从而呈现出导电性。随着外力的变化改变了胶体中导电粒子分布, 从而改变了材料的电阻  $R$ , 使这种导电胶体具有了压力敏感特性<sup>[4]</sup>。

McLachlan 等人提出了用于解释颗粒填充型复合材料的通用有效介质模型(GEM)<sup>[5]</sup>, 对于导电填料的体积分数在渗滤阈值附近的复合材料来说, 它的电阻率可表示为:

$$\rho_m = \rho_i \left( \frac{1 - \phi_c}{\phi - \phi_c} \right)^t \quad (1)$$

式中  $\rho_m$  是导电复合材料的体电阻率,  $\rho_i$  是导电填料的体电阻率,  $\phi$  是导电颗粒在复合材料中的体积分数,  $\phi_c$  是渗流通道形成时导电填料的临界体积分数即临界渗流阈值。

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60672024); 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007A A04Z220)

收到初稿日期: 2009-05-18

收到修改稿日期: 2009-09-07

通讯作者: 黄 英

作者简介: 赵 兴 (1986-), 男, 安徽人, 在读硕士, 师承黄英教授, 从事电子功能材料与传感器的研究。

M. Hussain 等人认为该 GEM 模型是目前比较适用于分析填充式碳黑/硅橡胶体系的压力传感器模型的电学和力学特性的模型<sup>[6]</sup>。

在压力作用下复合材料发生弹性变形,导电颗粒相互间距离减小,形成导电通道(隧道),提高了复合材料的导电性,其电阻随压力增加而减小,表现出明显的“电阻负压力系数”效应。该过程可以用图 1 近似地说明。

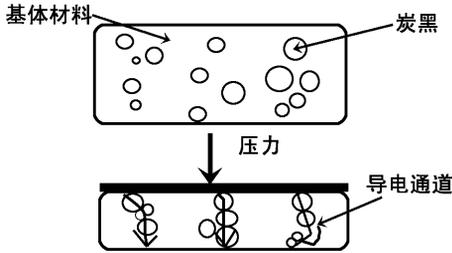


图 1 导电通道在压力作用下的形成过程

Fig 1 Formation of conductive paths in composite under pressure

由 GEM 模型可以推导出炭黑填充型导电复合材料的压阻计算模型<sup>[7]</sup>:

$$R = R_0 \left( \phi_0 - \phi_c \right)^{-1} \left( \phi_0 e^{\frac{1-\nu}{E} P} - \phi_c \right)^{-1} e^{\frac{1-\nu}{E} P} \quad (2)$$

式中  $R_0$  为零载荷下实验样品的电阻值,  $\phi_0$  为零载荷下炭黑在复合材料中的体积分数,  $\phi_c$  是炭黑的体积分数的临界阈值,  $E$  是复合材料的弹性模量,  $\nu$  是复合材料的泊松比,  $P$  为该复合材料所受压力。

## 2.2 温度效应

用于触觉传感器的导电复合材料的电阻温度效应目前学术界研究较少。台湾大学 L. C. Tsao 等人利用聚二甲硅氧烷(PDMS)作为基体材料,石墨作为导电填料,制作用于类人皮肤的柔性温度传感器的敏感材料。有研究发现相比炭黑与碳纤维,石墨作为填料的导电复合材料具有更好的电阻温度效应<sup>[8]</sup>。

同样可用硅橡胶作为导电橡胶基体材料。根据导电橡胶的 SEM 图,石墨导电应属于直接接触导电,而炭黑应是“导电通道”学说与微观的量子力学的“电子隧穿”两种导电机理的综合,炭黑在橡胶基体中有聚集现象,更说明其导电机理的复杂性,有直接接触导电部分,也有隧道导电部分。从填充有粉末导电填料的导电机理分析,温度对导电橡胶的电阻的影响主要有两个方面:一是由于橡胶体受热将产生膨胀,使导电粒子间隙增宽,从而影响电导率;另一方面由于升温产生热扰动,使得间隙中的电场发生变化,电子热激活增强,粒子间的电子跃迁的几率上升导致电阻率出现下降。据此分析:因为导电机理的不同,石墨作为导电橡胶填料其温度电阻效应主要以热膨胀为主,主要表现出:正温度系数(PTC)特性。该过程可以用图 2 近似地说明。炭黑作为填料的导电橡胶电阻温度效应主要以热膨胀和隧道效应为主,交叉出现:正温度系数(PTC)特性和负温度系数(NTC)特性。由于导电机理的单

性,随温度变化,石墨作为填料的导电橡胶电阻相比炭黑作为填料的导电橡胶电阻变化单调,更适合用作温度传感器的敏感材料。

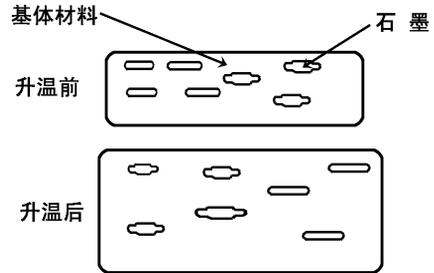


图 2 导电橡胶(石墨作为填料)热膨胀过程

Fig 2 The hot inflation of conductive rubber (graphite as filler)

谢泉等人根据 P. Sheng 等人的电子隧道效应理论,得到电阻随温度变化的关系可用下式来表示:

$$\rho = \rho_0 \exp \left( \frac{M \omega}{T + N} \right) \quad (3)$$

式中:

$$M = \frac{A e_0^2}{8 \pi k}, N = \frac{A e_0^2}{4 \pi^2 x^2} x = \sqrt{\frac{4 m V_0}{h^2}}$$

而  $e_0$ 、 $V_0$ 、 $h$ 、 $k$ 、 $m$  皆为常数。所以电阻率主要受炭黑粒子之间的平均间隙  $\omega$  和温度  $T$  的共同影响。在此由电子隧道效应理论得出电阻率  $\rho$  与温度  $T$  之间的关系表示该导电复合材料具有 NTC 特性。

Rajagopal 等在提出层积模型的基础上,推导出了导电复合材料电阻率  $\rho$  与温度  $T$  关系式<sup>[9]</sup>:

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = 2J \frac{T - T_0}{E^2} \quad (4)$$

式中  $\rho_0$  为  $T_0$  时的电阻率;  $J$ 、 $E$  也给出了相应的计算公式:

$$J = 3v R^3 V_f [2D(6CV_{fc} + V_f)]^{-1} \quad (5)$$

$$E = \rho_0 l V_{fc} [12(2 - V_{fc})(V_f - V_{fc})]^{-1} \quad (6)$$

式中,  $v$  是导电填料在绝缘区的体积扩散系数,  $R$  是层积模型每个单元的半径,  $V_f$  是导电区导电填料的体积分数,  $D$  是导电粒子的平均直径,  $C$  是导电区与绝缘区导电填料的体积比,  $V_{fc}$  是导电区导电填料的体积分数的临界值,  $\rho_0$  是导电填料的电阻率,  $l$  是层积模型中每个单元的边长。上述电阻率  $\rho$  与温度  $T$  关系表示出导电复合材料的 PTC 特性。

但是石墨作为导电填料,其导电性没有纳米级炭黑导电性理想。同时,石墨在橡胶基体中为均匀分布,没有聚集,对橡胶产生钉扎作用,阻碍橡胶产生形变。用石墨作为主要导电填料,再添加相对少量炭黑可提高材料的导电性。降低石墨的用量,也可以尽可能小的影响高分子母体本身的力学性质,保持材料的柔性。

据此分析,用炭黑与石墨作导电填料得到的导电橡胶在一定条件下具有压阻效应与电阻温度效应。通过综合考虑两种导电填料最佳的填充比例得到两种具有显著敏感特征的导电复合材料,可应用于制备复合

### 3 实验

#### 3.1 样品制备

原材料为 CB3100 导电炭黑、ECP-GR 导电石墨粉、有机溶剂(synthetic isoparaffinic hydrocabon)、单组分室温硫化硅橡胶(RTV)。将称量好的炭黑和石墨分别加入有机溶剂充分分散,再添加液态硅橡胶进行溶液共混,最后进行固化成形。

本次实验制作两组样品, A 组:只掺有炭黑的导电橡胶,质量比分别是 A1:6%, A2:8%, A3:10%; B 组:混合掺有石墨与炭黑的导电橡胶,石墨质量比都是 25%,炭黑质量比分别是 B1:1%, B2:2%, B3:3%, B4:4%, B5:5%。其中经实验测得 B1 与 B2 不导电。

#### 3.2 样品测量

分别对上述两组样品进行不同正压力与不同温度下的电阻率的测量。将样品通过 2 个电极引出,加载不同压力  $\Delta P = 5N$ ,由万用表测得不同正压力下的样品电阻。再将样品置于高低温试验箱中,将温度变化设置为每次升高  $\Delta T = 5^\circ C$ ,保持恒温  $\Delta t = 5min$ ,测得不同温度下的样品电阻。最后计算得到归一化电阻率。

### 4 结果和讨论

#### 4.1 压阻效应实验结果及讨论

分别对两组样品施加正压力,进行加载实验,测试每个样品在不同加力点的电阻值,每个点的测量均在达到压缩量后 30s 读数。图 3(a) 与(b) 分别表示出了两组样品相对电阻率与所加压力之间的关系。

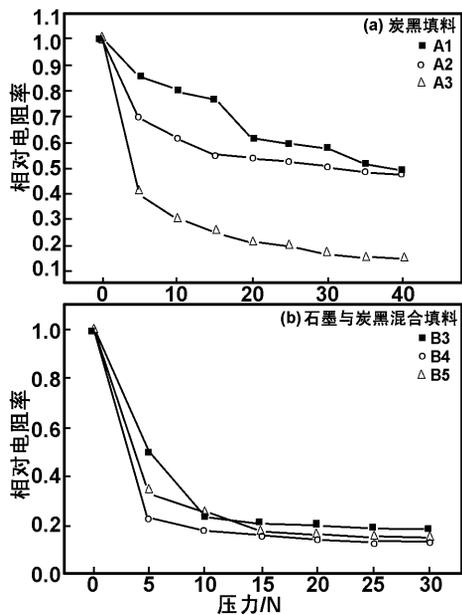


图 3 导电橡胶(炭黑填料)和(石墨与炭黑混合填料)的压阻特性

Fig 3 Piezoresistive properties of conductive rubber (carbon black as filler) and (graphite and carbon black as mixing filler)

由图 3(a) 中可以看出, 3 条曲线变化趋势基本一致, 均随着压力的增加, 相对电阻率值减小, 可认为当压力逐渐增大时, 随着炭黑粒子之间的相互接触机会的逐渐增多, 导电通道相应增加, 表现为相对电阻率减小。由图 3(b) 则可以看出 B 组样品的在加载之后相对电阻率近似不变。由于初次加载时, 样品与电极的接触电阻显著减小, 表现出加载之初相对电阻率明显下降。之后又由于石墨导电应属于直接接触导电, 且在橡胶基体中为均匀分布, 没有聚集, 其相对电阻率受压力变化较小。

#### 4.2 温度效应实验结果及讨论

将两组样品分别置于高低温试验箱中, 进行电阻温度效应加载实验, 测试每个样品在不同温度的电阻值, 每个点的测量值均是在恒温 5min 后读数。图 4 (a) 与 (b) 分别表示出了两组样品相对电阻率与所加温度之间的关系。

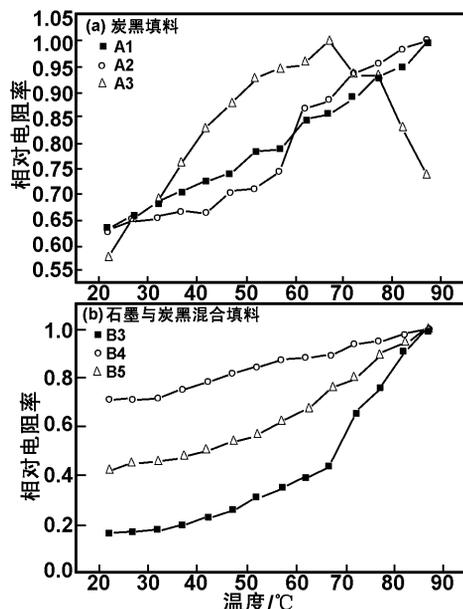


图 4 导电橡胶(炭黑填料)和(石墨与炭黑混合填料)的电阻温度特性

Fig 4 Relative resistivity temperature characteristic of pressure sensitive conductive rubber (carbon black as filler) and (graphite and carbon black as mixing filler)

由图 4(a) 看出 A1、A2 及 A3 的相对电阻率变化并不一致, 且 A3 先出现 PTC 特性之后又出现 NTC 特性。图 4(b) 所示 3 条曲线变化趋势相同, 统一表现出 PTC 特性。关于电阻随温度变化的机理, 主要与导电橡胶的导电机理有关。炭黑应是两种导电机理的综合, 有直接接触导电部分, 也有隧道导电部分; 而石墨导电应属于直接接触导电。可认为因为导电机理的不同, A 组样品中炭黑作为导电橡胶填料其电阻温度效应主要以热膨胀和隧道效应为主, 交叉出现 PTC 与 NTC 特性。由于石墨作为主要填料的导电橡胶其电阻温度效应主要以热膨胀为主, B 样品表现出单调的

PTC 特性。

## 5 结 论

由 GEM 模型与层级模型分析,并结合实验研究了导电复合材料的组分配比对压阻效应和电阻温度效应的影响关系。理论和实验结果表明,以炭黑作为导电填料的导电橡胶可获得较为显著的压阻效应。以石墨作为导电填料的导电橡胶可获得较好的电阻温度效应,且压阻效应相对不明显。因此通过综合考虑两种导电填料最佳的填充比例得到两种具有显著敏感特征的导电复合材料,可应用于制备复合式柔性触觉传感器。

### 参考文献:

- [1] Engel J, Chen J, Fan Z, et al. [J]. *Sensors and Actuators*, 2005, 117: 50-61.  
 [2] Lumelsky V J, Shur M S, Wagner S, et al. [J]. *IEEE Serr*

*sors Journal*, 2001, 1(1): 41-51.

- [3] Ishigure Y, Iijima S, et al. [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34(12): 2979-2985.  
 [4] 黄 英, 高 峰, 仇怀利, 等. [J]. *功能材料*, 2008, 39(2): 117-180.  
 [5] McLachlan C S, Blasiewicz, Newnham R E. [J]. *Journal of American Ceramic Society*, 1990, 73(8): 217-2203.  
 [6] Hussain M, Choa Y H, Niihara K. [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20: 525-527.  
 [7] 王 鹏, 丁天怀, 徐 峰. [J]. *复合材料学报*, 2004, 12: 34-38.  
 [8] Tsao L C, Cheng M Y, Chen I L, et al. *Flexible Temperature Sensor Array Using Electroresistive Polymer for Humanoid Artificial Skin*. *Transducers & Eurosensors [C]*. France: Lyon, 2007. 2287-2290.  
 [9] Rajagopal C, Satyam M. [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 11: 5536-5542.

## Investigation on conductive composites materials for multi-functions flexible tactile sensors

ZHAO Xing<sup>1</sup>, HUANG Ying<sup>1,2</sup>, QIU Hua-li<sup>1</sup>, LIU Ping<sup>1</sup>

(1. Department of Applied Physics, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Hefei Institute of Intelligence Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** According to the conductive theoretical analysis of conductive rubber with different fillers, we analysed the piezoresistive characteristics and temperature resistance characteristics of the conductive rubber in which carbon black and graphite as filler. When we regard carbon black as filler, we got the piezoresistive calculation model of the conductive rubber by the GEM model. When graphite as filler, we got the temperature resistance calculation model of the conductive rubber by layer model. What's more, we demonstrate the validity of the theoretical models. Based on these experiments we think that the conductive rubber in which carbon black and graphite as main filler can be used as sensitive materials of multi-functions flexible tactile sensors which can be used for measuring pressure and temperature.

**Key words:** tactile sensor; multi-functions; pressure; temperature

(上接第 188 页)

## The study on preparation and properties of porous glass based bone cement compounded with catgut thread

WANG Huiyu<sup>1</sup>, ZHOU Nai<sup>1</sup>, YAO Weifang<sup>2</sup>, HUANG Weirhai<sup>1</sup>

(1. Material Science and Engineering Institution of Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Orthopaedics Department of Shanghai Xinhua Hospital, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The dentritic channel conformation which is created by mannitol and catgut thread compounded with bone cement could induce deeply growth of new bone cells. In this study, the concentration of calcium ions is determined by method of EDTA. The surface and structure of long channel is investigated by three-dimensional microscopic analysis and SEM. The results show that the dissolution of catgut thread could promote growth of HAP. In 1.5 time concentration of SBF, the dissolution phenomenon of thread is not distinct in the prime stage, and at 15d, the dissolution reaches at peak phase. After 30d, the dentritic channel conformation is created in the matrix of bone cement.

**Key words:** glass based bioactive bone cement; hydroxyapatite (HAP); catgut thread; dentritic channel; biocompatibility