http://pmse.scu.edu.cn

炭黑/石墨烯共混改性硅橡胶基复合材料电阻/应变响应特性优化

赵艳芳，杨 洋，万帮伟，丁天雨，沙 洵

（昆明理工大学 建筑工程学院 云南省土木工程防灾重点实验室 云南省绿色建造与智慧运维国际联合实验室，云南 昆明 650500）

摘要：导电弹性体复合材料在减隔震领域具有广泛的应用前景。然而，导电弹性体复合材料在电阻/应变响应特性中通常表现出肩峰现象，限制了其在实际工程中的应用。文中以炭黑（CB）和石墨烯（GR）共混改性硅橡胶（VMQ），分别通过阴、阳离子表面活性剂改性GR和CB，利用离子间静电引力产生协同效应，以自组装方式促进CB与GR分子交替分布，实现导电网络结构的均匀化和稳定化，消除肩峰现象，从而提高导电弹性体复合材料的稳定性。通过和单掺CB/GR及非自组装CB-GR /VMQ复合材料性能对比，发现自组装复合材料的渗透阈值最低(0.49%)，电阻/应变响应灵敏度最高(GF_{max}>8043.17)，应变感知范围最大(ε_{max}>200%)，信号稳定性最佳，且无肩峰现象，特别是在7000次循环加载实验后期展现出优异的电阻响应信号稳定性。根据扫描电镜的表征和渗流理论分析，自组装复合材料导电纳米粒子的均匀分布以及导电网络稳定的结构是其电阻/应变响应性能优异的主要原因，为大变形结构实现实时应变监测提供了理论支撑。

关键词：纳米炭黑；石墨烯；硅橡胶；电阻-应变响应；大应变监测

中图分类号：TQ333.93 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0111-13

导电弹性体复合材料在许多领域中已得到广泛应用，例如人体运动检测[1]、健康监测[2]、可穿戴电子产品[3]和电子皮肤[4]等。将不同维数的碳基材料，如零维炭黑（CB）[5,6]、一维碳纳米管（CNT）[7]或碳纤维[8]和二维石墨烯（GR）[2,9]或Mxene[10]掺入弹性基体中可构建导电网络。石墨烯因其良好的柔韧性、导电性、力学强度等优点，被广泛应用于柔性导电弹性体复合材料[11]。炭黑具有质轻、成本低、制造简单等优点[12]。甲基乙烯基硅橡胶（VMQ）因具有应变响应快、回弹性好、热稳定性好等优良性能，在执行器、传感器等领域被广泛用作柔性传感器的基体材料[13]。

Yang等[2]通过共凝聚态法制备了石墨烯/硅橡胶复合导电纳米复合材料，其复合材料虽然具有渗流阈值低（1.87%）、应变灵敏度高 (GF> 143)、应变传感范围大(ε> 170%)，且在循环加载过程中具有良好的可恢复性等优点，但其仍存在明显的肩峰现象。Zhang等[14]采用干燥混合法制备了碳纳米管与炭黑填料混合的硅橡胶复合材料，与单碳纳米管复合材料对比，CNT/CB复合材料可以形成更多的导电路径，CB的添加改善了CNT在复合材料中的分散性，使其具有优异的导电性能及力学性能，但在不同速率下的电阻/应变响应特性中出现了肩峰现象。Zheng等[15]采用溶液混合和铸造成型的方法制备了碳纳米管-炭黑/聚二甲基硅氧烷(PDMS)柔性应变传感器。结果表明，该传感器表现出高的拉伸性和宽的应变传感范围(约300%应变)，但在电阻/应变响应特性中存在明显的肩峰现象。Li等[16]采用双轴拉伸法制备了CNT/TPU复合材料，研究了不同CNT含量的复合材料的应变传感性能。结果表明，复合材料的电阻响应信号在不

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0039
收稿日期：2024-03-04
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52368043）
通讯联系人：杨洋，主要从事微纳米流体力学研究，E-mail: yangyang0416@kmust.edu.cn

同应变下呈现明显的肩峰现象。肩峰现象是指循环加载-卸载过程中的非单调电阻响应信号，主峰是拉伸应变到最大时的峰值，肩峰是应变释放后产生的峰值。非单调的电阻响应信号影响了电阻响应信号的重现性和耐久性，给实时监测带来困难，严重限制了应变传感器的实际应用。因此，消除肩峰现象，制备出高稳定性的导电弹性体复合材料对于隔震支座的损伤监测十分重要。

表面活性剂不仅可以有效降低表面张力，还可以有规律地排列。静电自组装是改善分散性和构建导电网络的方法之一，因其制备方法简单被广泛应用于复合材料的制备[17]。Lin等[18]通过石墨烯和天然橡胶胶乳的静电自组装制备出具有双互连导电网络的复合材料，从而实现了体积分数0.3%的超低渗阈值。Li等[19]通过静电组装制备的CB/CNTs/CTP复合材料孔隙率降低，与其他填料相比电阻率最低（44.8 μΩ/m），这是因为CB增强了CNTs与基体之间的相互作用，在复合材料中形成了一个整体的协同网络。综上所述，静电自组装法对构建导电网络具有独特的优势，因此拟采用GR和CB之间的自组装对其电阻/应变响应特性进行优化，从而消除肩峰现象，提高导电弹性体复合材料的稳定性。

本文制备了CB/VMQ，GR/VMQ，GR-CB/VMQ和静电自组装GR-CB /VMQ复合材料。利用SEM分析了复合材料中纳米填料的分散情况，采用FT-IR探讨了其界面相互作用。此外，系统研究了4种复合材料的导电性能和电阻/应变响应特性，采用GR与CB之间的自组装消除了复合材料的肩峰现象，同时建立了定量分析力电相应特性的理论模型。本文通过纳米填料的协同效应和自组装调控应变传感行为，有助于导电弹性体复合材料在大变形过程中对隔震支座的损伤监测。

1 实验部分

1.1 主要原料

甲基乙烯基硅橡胶：等级110-2，密度1.1 g/cm^3，相对分子质量6.2 × 10^5，南京东爵硅胶有限公司；高导电石墨烯(GE)：纯度>98%(质量分数)，片层直径>50 μm，层数<1%，中国科学院成都有机化学有限公司；导电炭黑：吸油值330 m^2/g，粒径12 nm，中国科学院成都有机化学有限公司；二氧化硅(SiO_2)：纯度>99.8%，比表面积为300 m^2/g，粒度7~40 nm，上海麦克林恩生化科技有限公司；羟基硅油(HPMS)：无色透明液体，密度为0.98 g/cm^3，安徽爱达硅油有限公司；过氧化二异丙苯(DCP)：分析纯，江苏强盛化工有限公司；乙酸乙酯(EA)：分析纯，天津市北辰方正试剂厂。

1.2 试样制备

采用溶液共混法制备CB-GR/VMQ复合材料。制备过程如Fig.1(a)所示。

在200 mL EA中加入CB和OP-10/CTAB阳离子表面活性剂，在100 W下超声1 h，得到均匀分散的

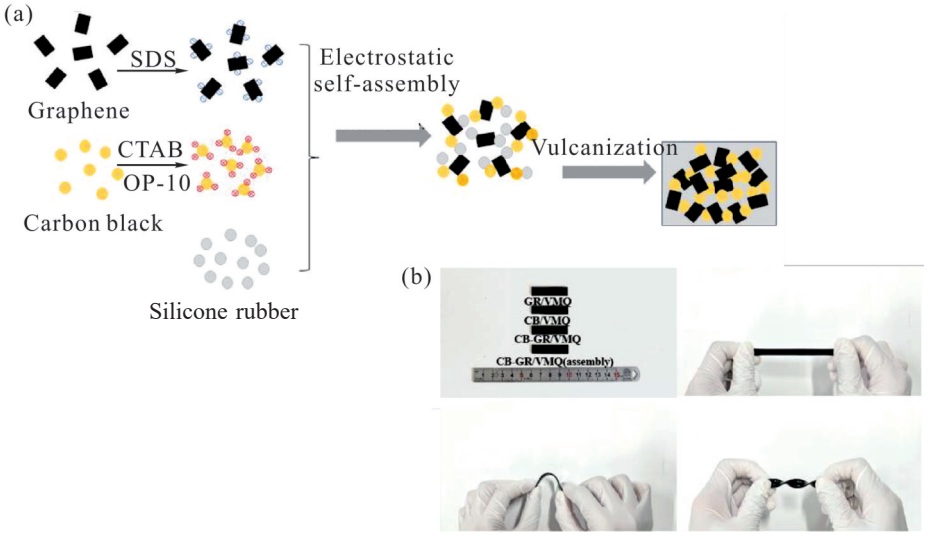


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the fabrication of the self-assembled conductive silicone rubber composites; (b) mage of composite material under original, stretching, bending and torsion

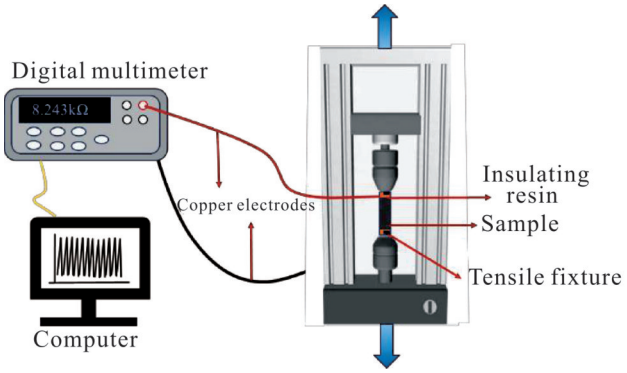


Fig. 2 Schematic diagram of the resistance-strain response test device

带正电荷的CB分散体。

GR与SiO_2、阴离子表面活性剂SDS混合在200 mL EA中,100 W超声1 h,得到均匀分散的带负电荷GR分散体。

将未硫化的4 g硅橡胶加入200 mL EA中,机械搅拌1 h,得到硅橡胶分散体。

将HPMS,CB,GR和硅橡胶分散体混合在一起,100 W下超声30 min,得到复合材料。

升高温度至50 ℃,DCP加入复合材料中,真空去除溶剂,将混合物在10 MPa,170 ℃硫化10 min,得到CB-GR/VMQ复合材料。复合材料中的VMQ为4 g,CB质量分数固定为2%,GR质量分数是变量,为0~4%,SDS与GR含量相同,OP-10和CTAB的质量分数为2%,SiO_2的质量分数为20%,HPMS的质量分数为4%,DBPMH的质量分数为2%。Fig.1(b)为复合材料在原始、拉伸、弯曲和扭转条件下的照片。

1.3 测试与表征

1.3.1 *形貌表征*:采用SEM(捷克TESCAN MIRA LMS)对炭黑和石墨烯在VMQ基体中的分散状态进行观察。首先,试样用液氮冷冻脆断,获得需要观察的断裂面,并对试样断面进行喷铂处理,观察其断面形貌及纳米填料的分散情况。利用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(Bruker Tensor 27, Bilericay Town City, 德国)分析炭黑、石墨烯与VMQ之间的界面相互作用,其波数范围为600~3200 cm^{-1}。

1.3.2 *电导率测试*:利用34410A型数字万用表(美国Keysight技术公司)对复合材料(尺寸为40 mm×10 mm×1 mm)进行电性能测试,取60 s的电阻值为平均值。复合材料的电导率公式如式(1)所示

$$\sigma = 1/\rho = L/RS \quad (1)$$

式中:σ——电导率;ρ——电阻率;L——复合材料的长度;R——所测试样电阻;S——复合材料横截面积。

1.3.3 *力学性能测试*:采用电子万能试验机(DDL10,长春试验机研究所有限公司)进行拉伸试验,测试复合材料的力学性能。拉伸速率为200 mm/min,测试3组实验数据取平均值。将试样固定在电子万能试验机上,进行动态循环加载下的电阻-应变响应试验,测试长度为20 mm,使用数字万用表采集试验中的电阻信号。实验测试装置原理图如Fig.2所示。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

Fig.3列出了CB/VMQ,GR/VMQ,CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料各项力学性能测试结果。Fig.3(a)为4种复合材料的应变-应力曲线。如图所示,当应变增大,应力随之增大。4种复合材料的应力-应变均呈良好的线性关系,曲线斜率越高,证明材料的刚度越强。Fig.3(b~c)展示了3种复合材料的拉伸强度、断裂伸长率,CB/VMQ复合材料的拉伸强度、断裂伸长率的最大值分别为6.118 MPa和997.98%,高于其他3种复合材料。GR/VMQ复合材料的拉伸强度、断裂伸长率较低。填料含量为1%时,自组装CB-GR /VMQ复合材料的拉伸强度、断裂伸长率最高,随着填料增加,GR与CB在VMQ基体中发生团聚现象,导致基体中出现缺陷,使复合材料的拉伸强度与断裂伸长率降低。Fig.3(d)显示了4

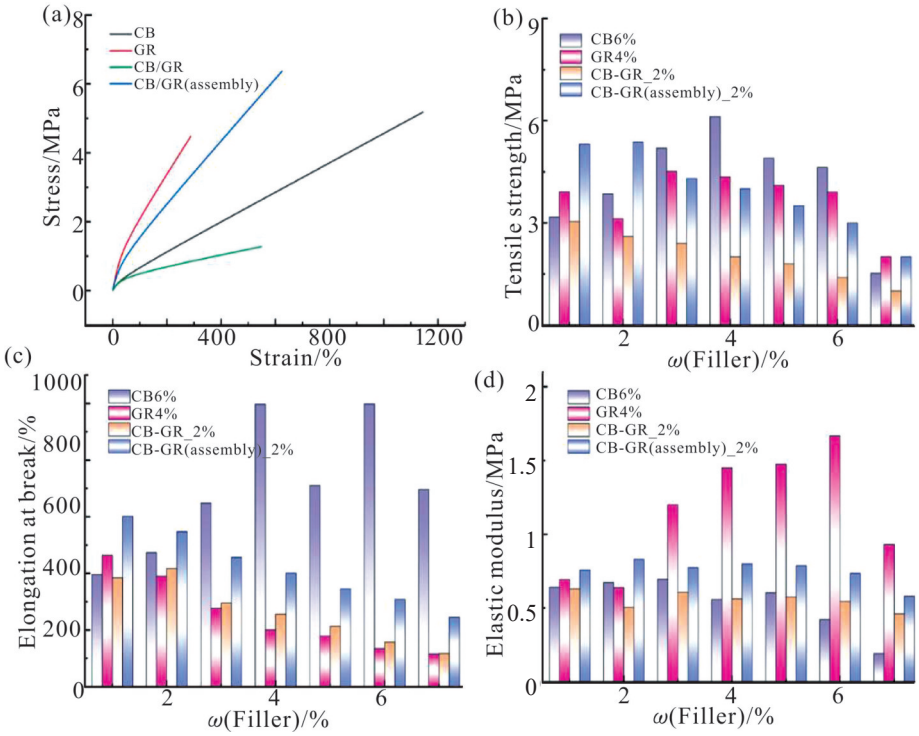


Fig. 3 (a) Stress- strain curves of CB/VMQ,GR/VMQ,CB- GR /VMQ and self- assembled CB- GR /VMQ composites; (b~d) tensile strength, elongation at break and elastic modulus of CB/VMQ, GR/VMQ, CB-GR /VMQ and self-assembled CB-GR /VMQ composites, respectively

种复合材料的弹性模量，随着导电填料含量增加，4种复合材料的弹性模量先升高后降低。CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料弹性模量最大值分别为0.69 MPa，1.67 MPa，0.63 MPa和0.83 MPa，表明这4种复合材料弹性与隔震橡胶相当，两类物质的物理相容性较好。

Fig.4(a~d)展示了CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料在50%应变下的3次循环应力-应变曲线。图中观察到第1个循环曲线(C1)中存在显著的滞回环，随着循环次数的增加，最大应力和滞后回线面积随之减小。滞后回线围成的面积代表复合材料能量损耗[20]，能量损耗越大导致复合材料的回弹性越差。CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料的滞后回线面积分别为S1，S2，S3和S4，如Fig.4(e~h)所示。明显看出，自组装CB-GR /VMQ复合材料的滞后回线面积最低。4种复合材料第1个循环(C1)的残余应变如Fig.4(e~h)所示。用$ER=\frac{\varepsilon-\varepsilon_R}{\varepsilon}$来评价复合材料恢复原状的能力，式中：$\varepsilon$——拉伸应变；$\varepsilon_R$——第1个循环后的残余应变。CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料的*ER*分别为89.18%，90.08%，92.66%和93.88%，表明自组装CB-GR /VMQ复合材料的回弹性最佳。

2.2 导电性能

CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料的体积电导率与纳米填料含量的关系如Fig.5所示。从图中可看出，随着纳米填料含量的增加，体积电导率也随之增加，表现出典型的渗流行为。在4种复合材料中，自组装导电复合材料具有最佳的导电性能。式(2)是基于渗流理论的电导率与纳米填料的定量关系[21]

$$\sigma=\sigma_0(\varphi-\varphi_c)^t \tag{2}$$

式中：σ——一定纳米填料含量下复合材料的体积电导率；σ_0——尺度因子；φ——纳米填料在导电复合材料中的质量分数；φ_c—导电复合材料的渗流阈值；t——临界电阻率因子，它和导电网络的维度有关(二维和三维网络的维度分别为t=1.3，t=2.0)[2]。

复合材料的φ_c和t值可由式(2)拟合。CB/VMQ，GR/VMQ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复

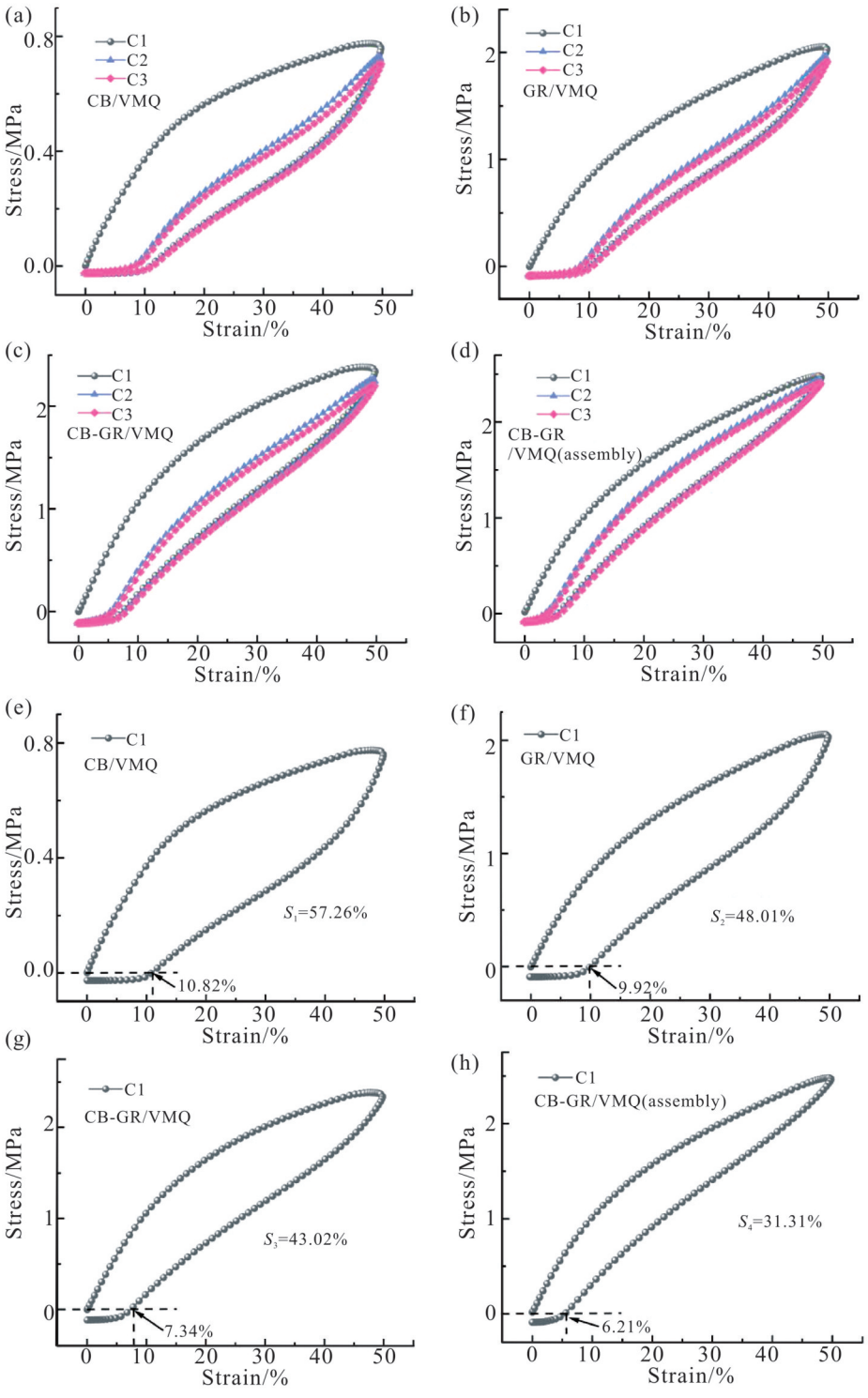


Fig. 4 (a~d) Cyclic stress-strain curves of CB/VMQ, GR/VMQ, CB-GR/VMQ and self-assembled CB-GR/VMQ composites at 50% strain ; (e~h) stress-strain curves of the four composites at the first cycle

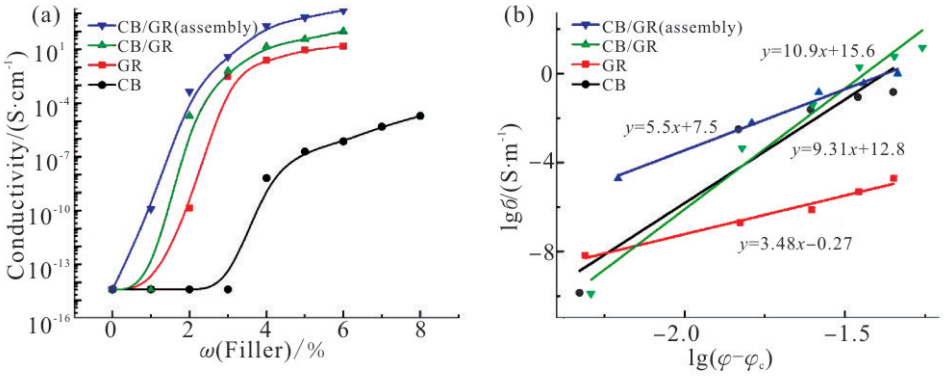


Fig. 5 (a) Volume conductivity of four composites; (b) fitting curves of seepage threshold of tour composites

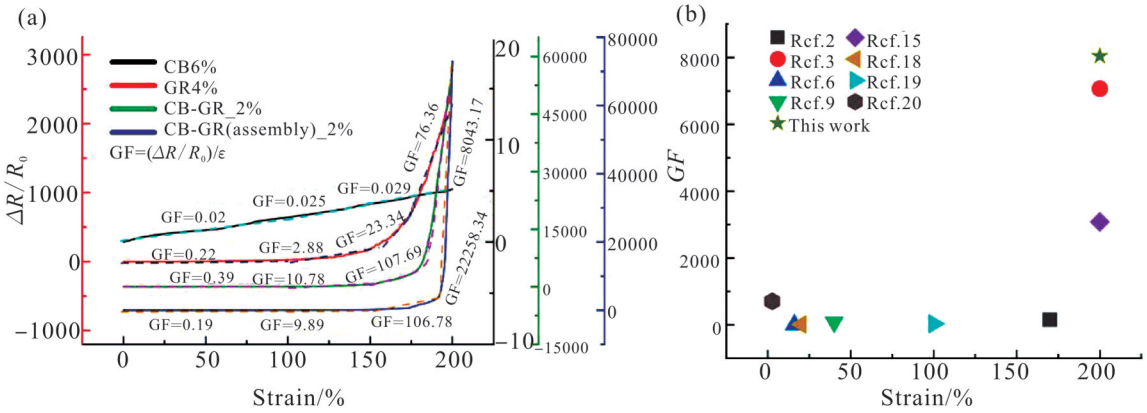


Fig. 6 (a) *GF* of four composites at 200% strain; (b) comparison of the maximum *GF* at the maximum strain of CB-G/VMQ composites with other previously reported strain sensors

合材料的渗透阈值分别为3.51%，1.53%，1.36%和0.49%。可以看出，CB和GR的自组装结构大大降低了渗流阈值，与其他3种复合材料相比，其渗透阈值分别降低了716%，312%和278%。说明CB的加入显著改善了GR的分散性，填料间的协同效应和自组装方法有助于建立更高效的导电网络。CB/VMQ，GR/VMQ，CB/GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料拟合数据之间的线性关系t分别为3.48，9.31，5.5和10.9。CB/VMQ，GR/VMQ ，CB-GR /VMQ和自组装CB-GR /VMQ复合材料均大于三维随机网络计算的t值，这表明复合材料中的填料之间形成了有序的导电网络[22]。

2.3 复合材料的应变传感行为

2.3.1 *静态荷载下的电阻-应变响应*：该传感复合材料的灵敏度用规范因子（*GF*）来表示，定义$GF=(\Delta R/R_0)/\varepsilon$，式中：$\Delta R$——试件的电阻变化量；$R_0$——初始电阻；$\varepsilon$——应变。Fig.6(a)显示了4种复合材料在200%应变下*GF*值的变化。*GF*值随着应变的增大而增大，说明应变越大，灵敏度越高。当应变超过150%时，*GF*显著增加，表明在高应变下复合材料的电阻响应非常灵敏。自组装CB-GR/VMQ复合材料*GF*最大值为8043.17。表明自组装复合材料的灵敏度最高。近年来应变传感器的最大*GF*值和应变范围如Fig.6(b)所示，表明本文中自组装CB-GR/VMQ导电复合材料作为应变传感器具有更大的应变传感范围和更高的灵敏度。

2.3.2 *动态荷载下的电阻-应变响应*：为了探究该复合材料在隔震结构监测中的应用前景，对纳米导电硅橡胶复合材料动态荷 载下的应变传感性能进行了系统研究。Fig.7(a~d)显示了CB/VMQ、GR/VMQ、CB-GR/VMQ和自组装CB-GR/VMQ复合材料在循环动态应变下$\Delta R/R_0$的响应，其中应变速率为200 mm/min，应变幅值为20%，30%和40%。在加载过程中，$\Delta R/R_0$随应变的增加逐渐增大，在卸载过程中，$\Delta R/R_0$随应变的变化单调递减。随着循环加载次数的增加，最大电阻先减小后逐渐稳定，这可能与聚合物

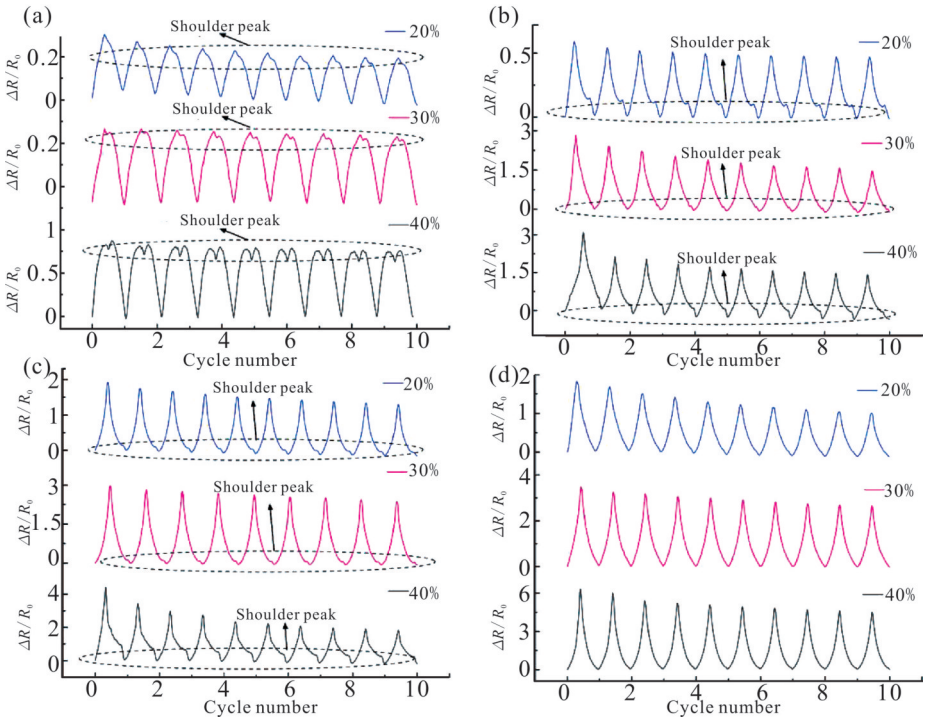


Fig. 7 (a~d) Resistance response signal of CB/VMQ, GR/VMQ, CB-GR/VMQ and self-assembled CB-GR/VMQ composites at strains of 20%, 30% and 40%, respectively

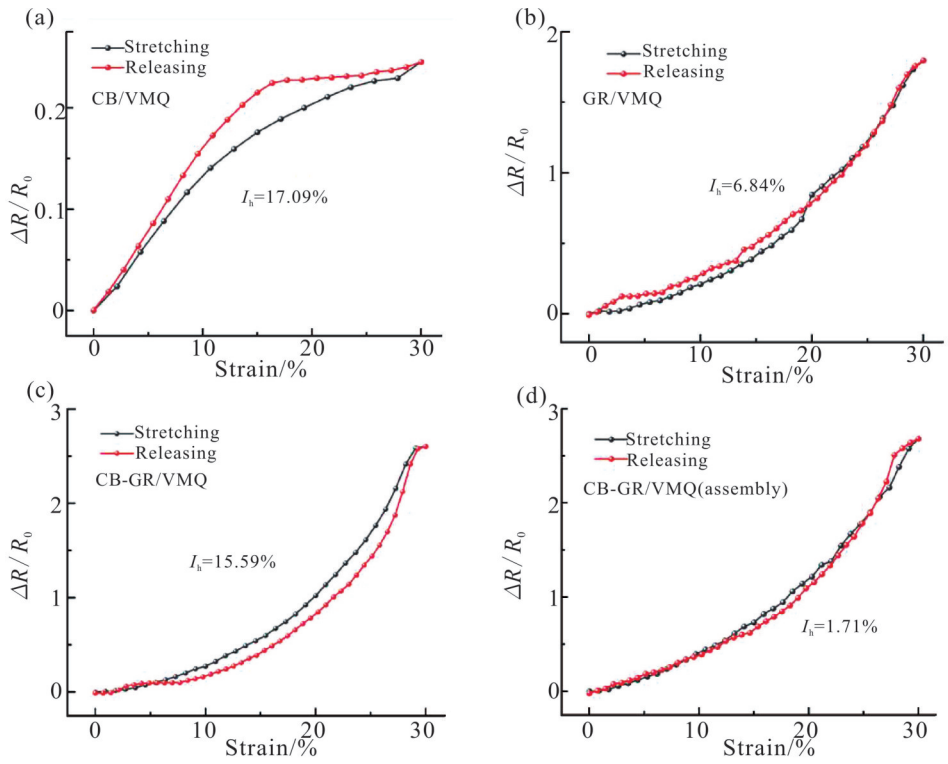


Fig. 8 (a~d) Rresponse resistance of CB/VMQ, GR/VMQ, CB-GR/VMQ and self-assembled CB-GR/VMQ composites at 30% strain for ten cycles, respectively

基体的黏弹性有关。CB/VMQ，GR/VMQ和CB-GR/VMQ复合材料在循环加载下的电阻响应表现出良好的稳定性，但与许多纳米复合材料一样，在这3种复合材料中也观察到明显的肩峰现象[23,24]。而自组装CB-GR/VMQ复合材料未出现肩峰现象[25]。循环加载过程中导电网络的破坏与重建之间的竞争和基体的黏弹性性质是肩峰现象的主要原因。综上所述，自组装CB-GR橡胶纳米复合材料拥有更好的分散性、更稳定的导电网络结构和电阻-应变响应，这可能是由于炭黑和石墨烯之间的协同作用和自组装作用使炭黑和石墨烯之间形成了一个更有序、更互补的导电网络。

为了解释肩峰现象，Fig.8展示了CB/VMQ、GR/VMQ、CB-GR/VMQ和自组装CB-GR/VMQ复合材料在30%应变下第10次循环荷载中的电阻-应变曲线。采用$I_H=\frac{|A_S-A_R|}{A_S}$评估复合材料滞后效应的区域面积，式中：$A_S$和$A_R$分别为电阻-应变曲线中拉伸与卸载的面积；$I_{H1}$，$I_{H2}$，$I_{H3}$和$I_{H4}$分别为CB/VMQ、GR/VMQ、CB-GR/VMQ和自组装CB-GR/VMQ复合材料拉伸-卸载过程中滞后效应的区域面积。如图所示，I_{H1}=12.56%，I_{H2}=6.84%，I_{H3}=15.59%，I_{H4}=1.71%。明显看出，自组装CB-GR/VMQ复合材料的I_{H4}远低于其他3种复合材料，I_H值越大滞后效应越明显，残余电阻越高，电阻响应信号恢复性越差。因此炭黑和石墨烯之间的协同作用和自组装作用形成的更紧密有序的导电网络，有助于减少滞后效应，从而消除肩峰现象。

综上所述，自组装CB/GR橡胶纳米复合材料具有良好的电阻-应变响应。在不同应变、不同速率及7000次循环荷载下的电阻-应变响应性能可以更加直观地说明问题。Fig.9(a)为自组装CB/GR橡胶纳米复合材料在200 mm/min的速率，10%~50%的应变值下，$\Delta R/R_0$在循环加载过程中的响应。可以看出在不同应变幅值下，自组装复合材料的电阻响应呈现出较好的稳定性，均无“肩峰”现象，表明该复合材料具有较稳定的导电网络。自组装复合材料在10%应变下的滞后效应较明显，随着应变的增加电阻逐渐增加并趋于稳定，滞后效应也有所改善。这可能是由于应变较小时，填料在基体中容易团聚，影响了循环荷载下导电网络的破坏和重建。Fig.9(b)为自组装复合材料在50%的应变，不同加载速率下的电阻-应变响应行为（加载速率分别为50 mm/min，100 mm/min，150 mm/min，200 mm/min和400 mm/min）。由图可见，不同速率下的自组装复合材料的电阻响应同样表现出良好的稳定性，随着速率增大，电阻也不断增大，当速率为400 mm/min时，电阻变化最为稳定，无明显的滞后效应，这可能是由于加载速率加快，导电网络破坏的时间减少，故网络破坏程度较轻。该复合材料在不同速率的循环加载过程中，均未出现“肩峰”现象，表明该复合材料具有较好的导电网络恢复性能。

在实际应用中，应变传感器的多次循环载荷作用下的稳定性是非常重要的，为进一步验证自组装

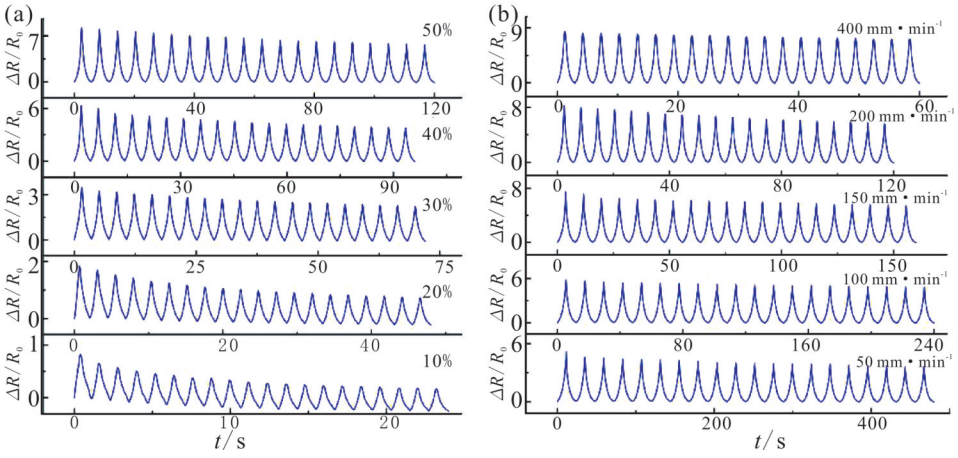


Fig. 9 (a) $\Delta R/R_0$ under cycle strain for self-assembled CB-GR/VMQ composites with different strain amplitudes; (b) $\Delta R/R_0$ of self-assembled CB-GR/VMQ composites under cyclic strain at different strain rates

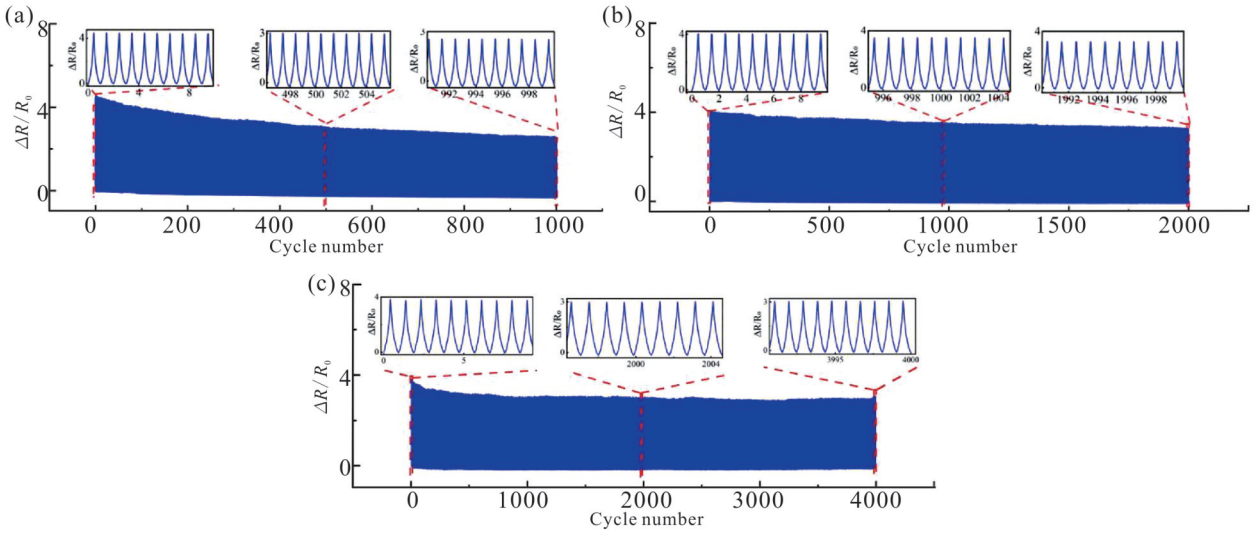


Fig. 10 (a~c) $\Delta R/R_0$ of the self-assembled CB-GR/VMQ composite at cyclic strains of 1000, 2000 and 4000, respectively

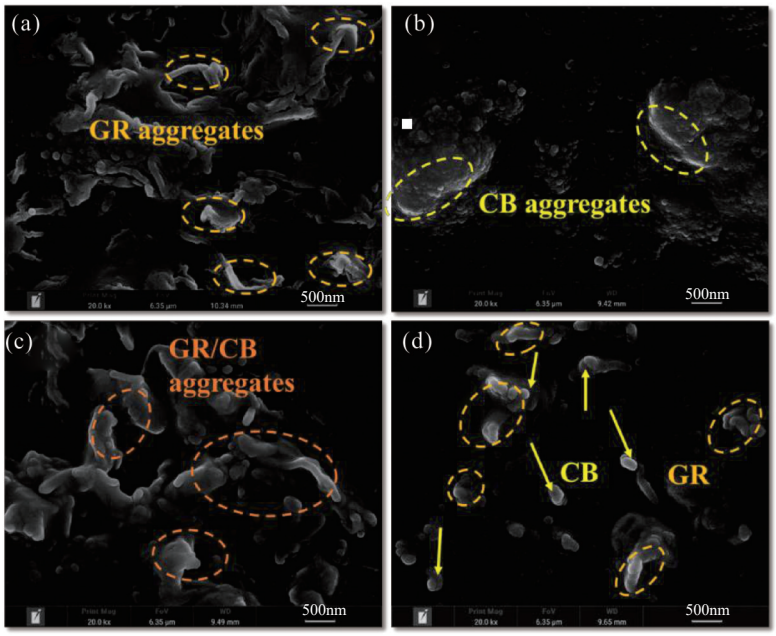


Fig. 11 SEM diagrams of composites: (a) CB/VMQ; (b) GR/VMQ; (c) CB-GR/VMQ; (d) self-assembled CB-GR/VMQ

CB-GR/VMQ复合材料的长期监测能力,Fig.10(a~c)列出了在200 mm/min加载速率下,以50%的应变幅值进行7000次循环加载试验,试验分为3个阶段,分别为1000,2000和4000次循环加载,间歇时间为1 h。在第1个循环周期内,拉伸-释放过程中填料导电网络的破坏与重建相互竞争和重排,导致$\Delta R/R_0$呈现明显的下降趋势。经过多次加载-卸载循环后,导电网络的构建逐步完善,$\Delta R/R_0$变化趋于稳定,如Fig.10(b)和Fig.10 (c)所示,在这2个阶段中电阻响应信号逐渐保持稳定,这是由于该复合材料受到预拉伸的影响[26]。从局部放大图可以看出,7000次循环荷载中未出现“肩峰”现象,表明自组装复合材料具有良好的耐久性、重复性和稳定性,具有连续监测应用的潜力。

2.4　复合材料的微观形貌及纳米填料分散状态

VMQ基体中填料的分散影响了复合材料的电导率和电阻/应变响应特性,为了证实CB和GR在硅橡胶基体中的实际分散形态,对4种复合材料和纳米填料进行SEM测试。图为CB/VMQ、GR/VMQ、CB-GR/VMQ和自组装CB-GR/VMQ复合材料的SEM

图像。如Fig.11(a)所示，石墨烯在基体中相互缠绕，并存在明显的团聚现象，这可能是由于石墨烯具有大的比表面积、强的范德华力以及聚合物基体的较高黏度而容易在聚合物复合材料中团聚。Fig.11(b)可以看出，CB呈现出典型的球形颗粒，并且炭黑也存在明显的团聚现象，是由于炭黑的渗流阈值较高，掺量过多导致团聚。Fig.11(c)表明，GR的加入促进了CB在橡胶基体中的分散，减少了团聚现象。如Fig.11(d)所示，在自组装CB-GR /VMQ复合材料中，由于OP-10/CTAB分子与SDS分子溶解后产生的阴阳离子相互吸引，致使GR与CB更加有规律的交替结合，颗粒状的CB均匀分布在片层GR表面及周围，形成均匀致密、结构稳定的导电网络，优化了电阻/应变响应特性，从而消除了肩峰现象。

采用FT-IR进一步探讨了复合材料的界面相互作用。如Fig.12(a)所示，所有的光谱在600~3200 cm^{-1}范围内得到。Si—CH_3和Si—C的伸缩振动在2962 cm^{-1}和659 cm^{-1}处。C—O—C弯曲振动产生了1257 cm^{-1}的峰值。在1006 cm^{-1}和1007 cm^{-1}处出现的峰归属于Si—O—Si的伸缩振动。从放大图中看出，4种复合材料的特征峰从1006 cm^{-1}移动到1005 cm^{-1}，这是由于纳米填料的剩余含氧基团与硅橡胶基体中的Si—O—Si基团形成了氢键，这促进了相容性，如Fig.12(b)所示。

2.5 应变传感机理

应变监测传感器需要对复合材料的电阻-应变响应机理进行分析和解释。Fig.13显示了拉伸卸载过程中复合材料中纳米填料的导电网络。Fig.13(a)为VMQ基体中填料的初始状态。从Fig.13(b)可以看出，随着应变的增加，导电路径减少，电阻增大。导电路径恢复，电导率上升，电阻减小，如Fig.13(c)所示。该模型量化了电阻-应变响应的关系，根据适用的理论[2]，在拉伸阶段，电阻随应变增加而增大，如式(3)~式(5)所示

$$N_1=N_0+\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m} \tag{3}$$

$$\rho\propto(N)^{-n_\varepsilon} \tag{4}$$

$$\frac{\Delta R}{R_0}=\frac{\rho}{\rho_0}(\varepsilon+1)^2-1=(\varepsilon+1)^2\left[\left(1+\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m}\right)^{-1}\right]^{-n_\varepsilon}-1 \tag{5}$$

式中：N_1——拉伸过程中每体积的粒子间连接的数量；N_0——每体积的粒子间连接的初始数量；m——与网络的分形结构相关的常数；ε_c——屈服应变的常数；n_ε——标度指数。在释放过程中，导电网络的断裂和破坏同时存在。一些受损的导电网络是不可逆的，导致电阻与初始值相比增加。由于粒子间连接和不可逆导电网络的复杂重构，粒子间连接数N_2的变化可用式(6)来描述

$$N_2(t)=N_0(k_1-k_2\exp(-Kt))=N_0(k_1-k_2\exp(-K\frac{\varepsilon}{\varepsilon'})) \tag{6}$$

式中：k_1,k_2和K——与粒子间连接重新形成过程相关的常数；$\dot{\varepsilon}$——应变速率。由式(4)~式(6)可知，释放阶段的$\frac{\Delta R}{R_0}$为

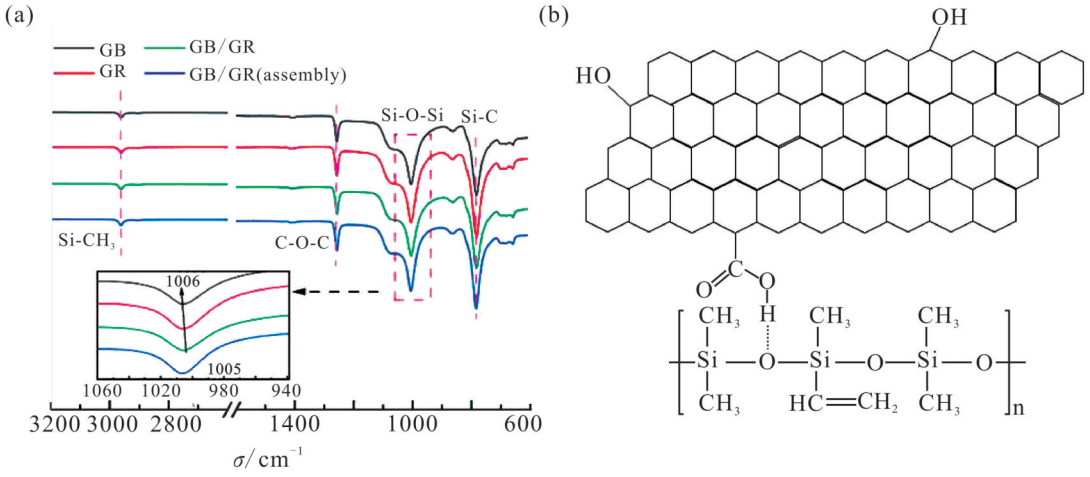


Fig. 12 (a) FT-IR spectra of CB/VMQ, GR/VMQ, CB-GR/VMQ and self-assembled CB-GR/VMQ composites; (b) schematic diagram of hydrogen bond interaction between silicone rubber matrix and filler

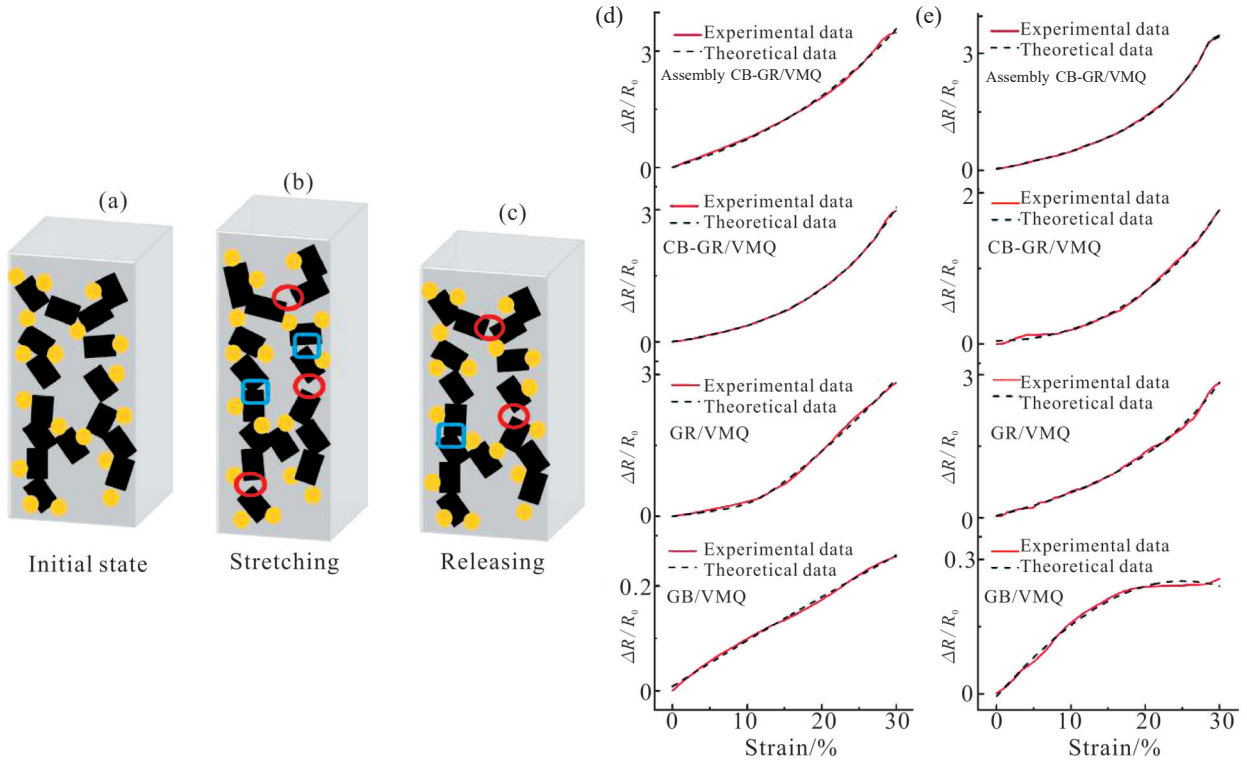


Fig. 13 (a~c) Schematic illustration of the change in conductive networks in the whole cycle: destruction (red ellipse) and reconstruction (blue rectangle); (d) resistance between experimental results and theoretical results of self-assembled CB-GR/VMQ, CB-GR/VMQ, GR/VMQ and CB/VMQ composites in tensile phase; (e) resistance between experimental and theoretical results of self-assembled CB-GR/VMQ, CB-GR/VMQ, GR/VMQ and CB/VMQ composites during unloading stage (black indicates theoretical prediction, red indicates experimental results)

Tab. 1 Parameters of four kinds of composites strain curves fitted

Composites	m	ε_c	n_ε	k_1	k_2	K
CB-GR(assembly)	1.798	4.089	48.299	1.302	1.346	79.108
CB-GR	0.957	9921.326	10642.219	1.001	1.011	0.183
GR	6.896	0.123	0.122	1.128	1.168	−1.071
CB	48.127	67.158	25.225	0.998	0.998	0.043

$$\frac{\Delta R}{R_0}=(\varepsilon+1)^2\left[\left(1+\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_c}\right)^{2m}\right)^{-1}+k_1-k_2\exp\left(-K\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)\right]^{-n_\varepsilon}-1 \quad (7)$$

该模型揭示了循环的电阻-应变关系。2种复合材料在整个循环过程中电阻的实验结果和理论预测如Fig.13(d)和Fig.13(e)所示，相关的拟合参数见Tab.1。

对于CB/VMQ、GR/VMQ、CB-GR/VMQ和自组装CB-GR/VMQ复合材料，m值的变化说明4种复合材料的导电网络存在显著差异。$n_\varepsilon/\varepsilon_c$随着填料不同而变化，这与$GF$值的变化规律相一致。导电网络结构粒子之间的重构过程受到k_1，k_2和K的影响，从而导致电阻-应变响应的变化。

3　结论

本文采用阴、阳离子表面活性剂改性GR和CB，以自组装方式使CB与GR分子交替分布以优化导电弹性体复合材料的电阻/应变响应特性，实现导电网络结构的均匀化和稳定化，消除复合材料的肩峰现象，从而提高复合材料的稳定性。CB和GR自组装形成的导电网络之间的协同作用大大降低了逾渗阈值，降低了278%。同时，自组装CB-GR/VQM复合材料具有很高的应变灵敏度(GF_{max}>8043.17)和较大

的应变传感范围(ε_{max}>200%)。与CB/VMQ，GR/VMQ和CB-GR/VMQ复合材料相比，自组装CB-GR/VMQ复合材料在电阻应变-响应性能中均未出现明显的“肩峰”现象，表现出良好的应变传感稳定性和重复性，具有单调响应性，同时解释了肩峰现象的机理。此外，建立了复合材料的电阻-应变响应分析模型，该模型能够较好地描述拉伸和卸载过程中电阻与应变之间的关系，验证了模型的实用性和可靠性。不仅为高性能应变传感器的开发提供了实验依据，也为导电复合材料的设计和优化提供了理论指导，具有广阔的应用前景。显示了其作为智能监测应变传感器的巨大潜力。

参考文献：

[1] Ge J, Sun L, Zhang F R, *et al*. A stretchable electronic fabric artificial skin with pressure-, lateral strain-, and flexion-sensitive properties[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 722-728.

[2] 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.

[3] Si Y, Chen S, Li M, *et al*. Flexible strain sensors for wearable hand gesture recognition: from devices to systems[J]. Advanced Intelligent Systems, 2022, 4: 2100046.

[4] Wang X, Dong L, Zhang H, *et al*. Recent progress in electronic skin[J]. Advanced Science, 2015, 2: 1500169.

[5] Zheng S, Deng J, Yang L, *et al*. Investigation on the piezoresistive behavior of high-density polyethylene/carbon black films in the elastic and plastic regimes[J]. Composites Science and Technology, 2014, 97: 34-40.

[6] Li B, Zhang S, Zhang L, *et al*. Strain sensing behavior of FDM 3D printed carbon black filled TPU with periodic configurations and flexible substrates[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 74: 283-295.

[7] Kang I, Schulz M J, Kim J H, *et al*. A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring[J]. Smart Materials and Structures, 2006, 15: 737-748.

[8] Scholle P, Sinapius M. A review on the usage of continuous carbon fibers for piezoresistive self strain sensing fiber reinforced plastics [J]. Journal of Composites Science, 2021, 5: 96.

[9] Zhan Y, Hao S, Li Y, *et al*. High sensitivity of multi-sensing materials based on reduced graphene oxide and natural rubber: the synergy between filler segregation and macro-porous morphology[J]. Composites Science and Technology, 2021, 205: 108689.

[10] Yang X, Wu F, Xu C, *et al*. A flexible high-output triboelectric nanogenerator based on MXene/CNT/PEDOT hybrid film for self-powered wearable sensors[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 928: 167137.

[11] Yang H, Xue T, Li F, *et al*. Graphene: diversified flexible 2D material for wearable vital signs monitoring[J]. Advanced Materials Technologies, 2019, 4: 1800574.

[12] Fu R, Zhao X, Zhang X, *et al*. Design strategies and applications of wearable piezoresistive strain sensors with dimensionality-based conductive network structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 140467.

[13] Zeng Y, Tang L. Improved dielectric and mechanical properties in $Ti_3C_2T_x$ MXene-MoS_2/methyl vinyl silicone rubber composites as flexible dielectric materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 948: 169733.

[14] Zhang J, Liu X, Feng H, *et al*. Conductive, sensing stable and mechanical robust silicone rubber composites for large-strain sensors[J]. Polymer Composites, 2021, 42: 6394-6402.

[15] Zheng Y, Li Y, Dai K, *et al*. A highly stretchable and stable strain sensor based on hybrid carbon nanofillers/polydimethylsiloxane conductive composites for large human motions monitoring[J]. Composites Science and Technology, 2018, 156: 276-286.

[16] Li J, Xiang D, Su P, *et al*. High-performance flexible strain sensors prepared by biaxially stretching conductive polymer composites with a double-layer structure[J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106548.

[17] Han B, Zhang L, Sun S, *et al*. Electrostatic self-assembled carbon nanotube/nano carbon black composite fillers reinforced cement-based materials with multifunctionality[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 79: 103-115.

[18] Lin Y, Liu S, Chen S, *et al*. A highly stretchable and sensitive strain sensor based on graphene–elastomer composites with a novel double-interconnected network[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 6345-6352.

[19] Li J, Li H, Gao G, *et al*. Improving the performance of carbon/graphite composites through the synergistic effect of electrostatic self-assembled carbon nanotubes and nano carbon black[J]. Ceramics International, 2022, 48: 36029-36037.

[20] Cui X, Jiang Y, Xu Z, *et al*. Stretchable strain sensors with dentate groove structure for enhanced sensing recoverability[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 211: 108641.

[21] Huang J C. Carbon black filled conducting polymers and polymer blends[J]. Advances in Polymer Technology, 2002, 21: 299-313.

[22] Ciselli P, Zhang R, Wang Z, *et al*. Oriented UHMW-PE/CNT composite tapes by a solution casting-drawing process using mixed-solvents[J]. European Polymer Journal, 2009, 45: 2741-2748.

[23] Huang L, Chen J, Xu Y, *et al*. Three-dimensional light-weight piezoresistive sensors based on conductive polyurethane sponges coated with hybrid CNT/CB nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2021, 548: 149268.

[24] Harea E, Datta S, Maloch J, *et al*. Novel perspectives on self-monitoring internal rubber failure using piezoresistivity[J]. International Journal of Fatigue, 2023, 175: 107825.

[25] Yang H, Yuan L, Yao X, *et al*. Monotonic strain sensing behavior of self-assembled carbon nanotubes/graphene silicone rubber composites under cyclic loading[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108474.

[26] Wang H, Yang L, Zhang X, *et al*. Effect of different prestretching index and preloading on actuation behaviors of dielectric elastomer actuator[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 4064-4073.

Optimization of Resistance/Strain Response Characteristics of Carbon Black/Graphene Blend Modified Silicone Rubber Matrix Composites

Yanfang Zhao, Yang Yang, Bangwei Wan, Tianyu Ding, Xun Sha

(*Faculty of Civil Engineering and Mechanics, Yunnan Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, International Joint Laboratory for Green Construction and Intelligent Maintenance of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China*)

ABSTRACT: Conductive elastomer composites have a wide application prospect in the field of vibration reduction and isolation. However, conductive elastomer composites usually exhibit shoulder peak phenomena in the resistance/strain response characteristics, which limits their application in practical engineering. In this work, carbon black (CB) and graphene (GR) were blended to modify silicone rubber (VMQ). GR and CB were modified with negative and cationic surfactants respectively. The electrostatic attraction between ions was used to generate synergistic effect, and the alternating distribution of CB and GR molecules was promoted by self-assembly. The conductive network structure is homogenized and stabilized, and the acromion phenomenon is eliminated to improve the stability of the conductive elastomer composite. By comparing the properties of single-doped CB/GR and non-self-assembled CB-GR/VMQ composites, it is found that the self-assembled composites have the lowest permeability threshold(0.49%), the highest resistance/strain response sensitivity(GF_{max}>8043.17), the largest strain sensing range(ε_{max}>200%), the best signal stability, and no acromion phenomenon. In particular, it shows excellent resistance response signal stability at the end of 7000 cycle loading experiment. According to SEM characterization and seepage theory analysis, the uniform distribution of conductive nanoparticles and stable conductive network structure of self-assembled composite materials are the main reasons for their excellent resistance/strain response performance, and provide theoretical support for real-time strain monitoring of large deformation structures.

Keywords: nano carbon black; graphene; silicone rubber; resistance-strain response; large strain monitoring