

Investigation on Piezoresistive Effect of Pressure-Sensitive Conductive Composite Materials

Wen Zhao, Lu-hai Li *, Zhi-qing Xin, Xiao-jun Tang, Peng Du

Lab of Printing&Packaging Material and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing, 102600, China
e-mail liluh6@yahoo.com.cn

Abstract: Pressure-sensitive conductive composite materials have good pressure sensitivity and conductivity. There are so many potential applications in intelligent packaging. In this article, we discussed the difference and relation between pressure-sensitive conductive materials and typical conductive materials; what is more, the definition and the principle of piezoresistive effect are also included. The piezoresistive effect has been divided into two parts by resistance and pressure: positive piezoresistive effect and negative piezoresistive effect, respectively. The application of the two effects is also discussed. In our laboratory, we have prepared pressure-sensitive conductive microcapsules, in which Ag particles are as the core, the size of as prepared microcapsules is around 100 μ m, with the pressure effect, the microcapsules show excellent pressure sensitivity and conductivity.

Keywords: Pressure-sensitive Conductive Materials; Piezoresistive Effect; Microcapsules; Intelligent Packaging

压敏导电复合材料压阻效应的研究

赵文, 李路海*, 辛智青, 唐小君, 杜鹏

北京印刷学院印刷包装材料与技术重点实验室, 北京 中国 102600
e-mail liluh6@yahoo.com.cn

摘 要: 压敏导电复合材料由于具有良好的压力敏感性和电导性在智能包装领域具有广泛应用的潜力。而压阻效应是压敏导电材料的基础。本文论述了压敏导电材料和普通导电材料的差异和联系, 进一步阐述了压阻效应的含义和原理。根据电阻和压力的关系, 压阻效应分为正压阻效应和负压阻效应。从压阻效应开关型和电阻型的两种表现形式出发, 讲述了压敏导电材料在包装领域中的应用。以 Ag 颗粒作为核, 我们制备了粒径在 100 μ m 的压敏导电微胶囊, 通过压力作用, 它们表现出了优异的压敏特性和导电性能。

关键词: 压敏导电材料; 压阻效应; 微胶囊; 智能包装

1 引言

压敏导电材料是指导电性能随着外加压力的变化而变化的材料, 即材料具有一定的压力敏感特性。它是在基体材料(一般为绝缘材料)中加入高导电材料制备而成的, 属于复合材料。压敏导电复合材料不仅具有本身基体材料的性能, 还有许多独特的电性能, 被广泛应用于各种电子器件, 例如电视、相机、手表的触摸控制

开关, 以及作为机器人、智能臂的触觉传感器等^[1]。

智能包装是指对环境因素具有“识别”和“判断”功能的包装, 它可以识别和显示包装空间的温度、湿度、压力以及密封的程度、时间等一些重要参数。从严格意义上讲, 智能包装应该属于功能包装的一部分。可以利用压敏导电材料的压敏特性来实现智能包装的“识别”和“判断”的功能。

2 压阻效应及其机理

一般导电材料的导电特性用材料的电阻率来衡

资助信息: 北京市教委重点科研项目暨北京市自然科学基金(B类)项目(KZ200910015001); 北京市属高等学校人才强教深化计划资助项目-创新人才(2009)资助项目(PHR, IHLB)(PXM2009-014223-077341); (PHR200909124)以及印刷包装材料与技术北京市重点实验室开放课题(KF201010)。

量,而压敏导电材料的电阻率与外加压力存在一定关系,呈现压阻效应。当施加外力时,复合材料产生形变,微观结构发生变化,引起导电填料聚集态的变化,使材料的导电率发生改变^[2]。在一定导电填料含量范围内,复合材料的电导率随填料含量增加变化不连续。当导电填料达到一定值时,导电粒子在基体材料中的分散状态发生了突变,即形成了导电渗滤网络,此时材料的电导率会放声突变。发生此临界转变所需的最小导电填料的体积分数称为渗滤阈值。当导电填料的含量越接近渗滤阈值时,复合材料的导电率对外力的响应越敏感。

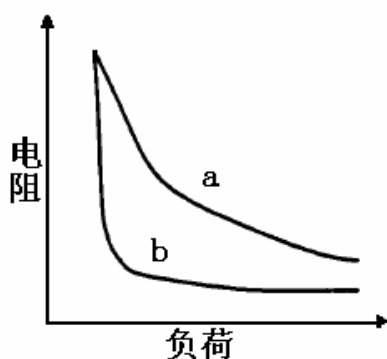


图1 压阻效应的两种表现

Fig.1 The two forms of piezoresistive effect, a is the resistance type and b is the on-off type

压敏导电材料的压阻效应表现为两种形式如图1所示,第一种如图1中曲线a,材料的电阻值随着外力的变化而变化,即电阻型;第二种如图1中曲线b,材料在一定压力范围内呈高电阻状态,当压力达到某一值后电阻急剧下降,表现低电阻状态,即开关型^[3]。

3 压阻效应分类

压阻效应分为两类,一种为正压阻系数效应,材料电阻率随着外力的增加而增加;另一种为负压阻系数效应,材料电阻率随着外力的增加而减小。有些复合材料既有正压阻系数效应又有负压阻系数效应。例如HDPE/GP复合材料,在低压时呈现负压阻系数效应,当压力超过某一临界值后,又呈现正压阻系数效应如图2所示。负压阻系数效应是由于机械变形导致导电通路的建立,而正压阻系数效应与导电通路的破坏有关^[4]。

导电填料的含量在一定范围内,临界压力随填料含量的增大而升高,而基体变形的性质(高弹变形和

塑性变形)不能唯一决定临界压力的大小。当填料含量太低或太高时,复合材料一般只出现正压阻系数效应或负压阻系数效应。陈玲等制备的硅橡胶/纳米石墨复合材料在压缩过程中只出现了正压阻系数效应。填料含量和导电网络本身结构是影响复合材料在受压过程中压阻特性的主要因素^[5]。

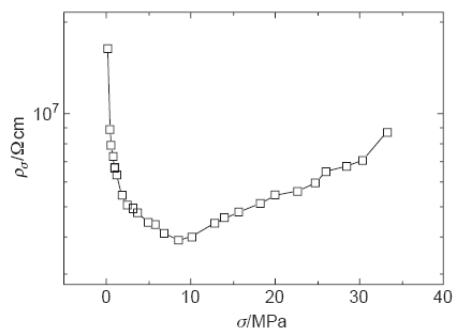


图2 HDPE/GP复合材料的压阻效应

Fig.2 The piezoresistive effect of HDPE/GP composites

4 压阻效应的应用

4.1 开关型压阻效应的应用

开关型压敏效应的压敏导电材料,不仅符合开关的基本要求,且具有弹性、耐磨性、耐震性、易弯曲、无火花发生、抗腐蚀等优点,可用于防爆开关、控制开关、脚踏开关和报警开关等。

崔丕昆介绍压敏导电橡胶的各种特性,以及其应用于开关中的情况和开关性能。图3表示压敏导电橡胶

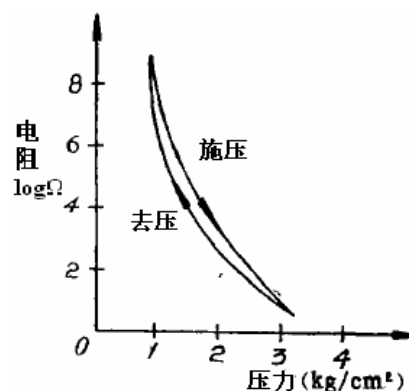


图3 压敏导电橡胶在施压与去压时的压阻行为

Fig.3 The piezoresistive behavior of pressure-sensitive conductive rubber, under pressure adding and in pressure removing

胶在施压和去压过程中的压阻行为,外力在1Kg/cm²后电阻以指数形式下降,且存在滞后性。压

敏导电橡胶制成的开关灵敏度高,使用寿命长,开关寿命前后的性能变化小,在震动、冲击条件下稳定性好,耐化学性强^[6]。

蒋修治利用导电橡胶以及结构设计,使电缆具有开关特性,开发出压敏型电缆传感器。从图4可看出,在接近5N的低负载作用下电极间电阻从绝缘状态急剧地变化到10Ω以下,体现出优异的开关特性。加外力时,传感器发生变形,使电极间电阻急剧降低而检测出压力。这种压敏型电缆传感器用于汽车电动滑移门、电动后背门的防夹等^[7]。

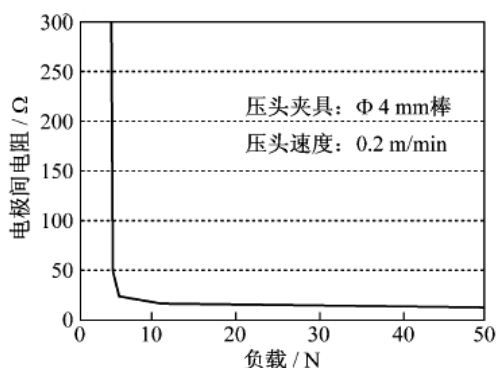


图4 压敏型电缆的压阻特性
Fig.4 The piezoresistive characteristic of pressure-sensitive cable

4.2 电阻型压阻效应的应用

传统的力敏传感器的测量方法是利用弹性材料的形变和位移来表示。随着微电子技术的发展,利用压敏导电材料的压阻效应,把力的变化转换成电阻的变化,已研制出体积小、质量轻、灵敏度高的力敏传感器,广泛用于压力、加速度等物理力学量的测量。

黄英等基于压力敏感导电橡胶的柔性多维阵列触觉传感器的研究,制备了硅橡胶/炭黑复合材料,分析复合材料的导电性和压阻行为以及影响因素,并在此基础上设计出柔性多维阵列触觉传感器。该成果可望推动仿生机器人和服务机器人的发展,为传感器技术、人工智能等领域的交叉研究提供了一种新思路^[2]。

本实验室利用微胶囊技术研制的压敏导电材料,可在较低的压力下实现压阻效应。由银粉、甲苯和酚醛树脂组成的油相,作为微胶囊的核,阿拉伯树胶(分散剂)和水作为分散介质,经搅拌乳化形成水包油,再加入固化剂的水溶液,通过界面聚合形成微胶囊。通过金相显微镜观察微胶囊的形貌如图5所示,使用

激光粒度仪测量微胶囊粒径,粒度分布约在100 μm左右如图6所示。施压之前,由于微胶囊壁为环氧树脂,不导电;施加一定的压力下,微胶囊破裂,包覆银浆流出,实现电路的导通如图7所示。此方法省去寻找传统导电材料的渗流阈值的问题,且未来可通过改变环氧树脂的交联程度,制备出不同壁厚的微胶囊,实现在不同压力下有不到电到导电的变化。

5 总结

压敏导电复合材料因具有不同特点的压阻效应,在触摸控制开关,微机电系统、微型传感器等领域有广泛的使用。目前,对压敏导电复合材料的研究主要集中于可逆的压阻特性,但是对永久性压敏导电复合材料(即不可逆的压阻特性)的研究较为少见。而微胶囊型压敏导电材料,一旦达到某一压力值,微胶囊破裂,变为导电后,其压敏性能就被破坏,实现不可逆的压阻特性。永久性压敏导电复合材料可用于智能包装中的安全包装,起到警示和防伪作用,扩展了压敏导电复合材料的应用范围。

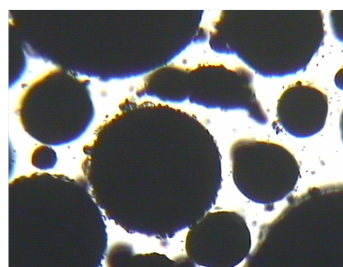


图5 金相观察的包银微胶囊的形貌
Fig.5 The morphology of microcapsules observed by Metallurgical Microscope

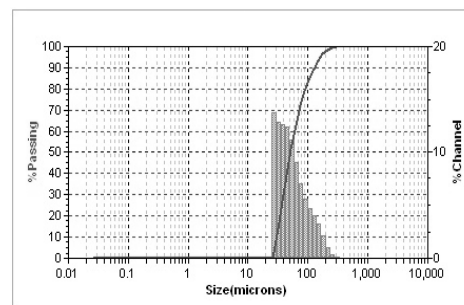


图6 激光粒度仪测得包银微胶囊的粒度分布图
Fig.6 The size distribution of microcapsules by Laser Particle Size Analyzer

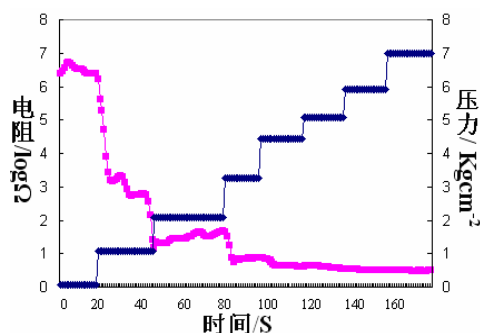


图7 微胶囊型压敏导电材料的压阻特性
Fig.7 The piezoresistive characteristic of micro-capsule pressure-sensitive conductive materials

6 致谢

感谢北京市教委重点科研项目暨北京市自然科学基金(B类)项目(KZ200910015001),北京市属高等学校人才强教深化计划资助项目-创新人才(2009)资助项目(PHR, IHLB)(PXM2009-014223-077341), (PHR200909124)以及印刷包装材料与技术北京市重点实验室开放课题(KF201010)的资助。

References (参考文献)

[1] Ying Huang, Panfeng Huang, Min Wang, et al. The Finite Ele-

ment Analysis Based on ANSYS Pressure-Sensitive Conductive Rubber Three-Dimensional Tactile Sensor[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 1195-1202.

[2] Ying Huang. Research on Flexible Multi-dimensional Array Tactile Sensor Based on Pressure Sensitive Conductive Rubber[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2008.

黄英. 基于压敏导电橡胶的柔性多维阵列触觉传感器研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2008.

[3] WANG Bin, XIAO Zhao-ran. Pressure-sensitivity Test of Pressure Sensitive Conductive Rubber[J]. Science Technology and Engineering, 2008, 8(13): 3689-3691.

王彬, 肖昭然. 压敏导电橡胶的压敏性测试[J]. 科学技术与工程, 2008, 8(13): 3689-3691.

[4] Qing Zheng, Yihu Song, Xiaosu Yi. Piezoresistive properties of HDPE/graphite composites[J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(1): 35-37.

[5] Ling Chen. STUDY OF NONLINEAR CONDUCTION BEHAVIOR OF SILICONE RUBBER/ GRAPHITE NANOSHEET COMPOSITES UNDER PRESSURE FIELD[D]. Fujian: Huaqiao University, 2006.

陈玲. 硅橡胶/纳米石墨薄片复合材料在压力场作用下导电非线性研究[D]. 福建: 华侨大学, 2006.

[6] Pikun Cao. The application of Pressure Sensitive Conductive Rubber in the switch[J]. Electromechanical Components, 1984(1): 9-11, 26.

崔丕昆. 压敏导电橡胶在开关中的应用[J]. 机电元件, 1984(1): 9-11, 26.

[7] Xiuzhi Jiang. The application of rubber material in pressure-sensitive cable sensor[J]. World Rubber Industry, 2007, 34(6): 38-40.

蒋修治. 橡胶材料在压敏型电缆传感器上的应用[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(6): 38-40.