·研究论文·

多壁碳纳米管/氯丁橡胶复合材料的应变感知特性研究

范正明[1,2],杨洋[1,2*],郭荣鑫[1,2],刘兴姚[1,2],刘荟[1,2],闫宏远[1,2]
(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)

摘要:通过多壁碳纳米管(MWCNT)共混改性氯丁橡胶(CR),得到了具有电阻-应变响应特性的复合材料。随着碳纳米管含量增加,材料的强度和刚度显著提升。MWCNT 含量的导电渗流阈值为 4.75 wt%,含量超过该值,MWCNT 在橡胶基体内部形成隧穿导电网络,材料具有导电能力。静态和循环载荷下材料的电阻-应变响应测试分析表明,当 MWCNT 含量为 8 wt%时,材料的电阻-应变响应灵敏系数 GF>418,体现出良好的应变感知特性。随着 MWCNT 含量增加,GF 值逐渐减小,同时电阻-应变响应的稳定性下降,并出现肩峰效应,证明过高的碳纳米管含量对导电网络随变形发生的破坏与重构产生不利影响。最终通过数字图像相关法(DIC)和电子遂穿效应理论模型,对上述电阻-应变响应机理进行了分析。

关键词:多壁碳纳米管; 氯丁橡胶; 电阻-应变响应; 大应变监测; 隧道效应

The Strain Sensing Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Chloroprene Rubber Composites

FAN Zheng-ming[1,2], YANG Yang[1,2*], GUO Rong-xin[1,2], LIU Xing-yao[1,2], LIU Hui[1,2], YAN Hong-yuan[1,2]
(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*)

Abstract: A composite with resistance-strain response characteristics was obtained by blending multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to modify chloroprene rubber (CR). With the increase of carbon nanotube content, the strength and stiffness of the material increased significantly. The conductive percolation threshold of MWCNT content is 4.75 wt%, and if the content exceeds this value, the MWCNT form a tunneling conductive network inside the rubber matrix, and thus the material has conductive ability. The resistance-strain response test analysis of the material under static and cyclic loading shows that when the content of MWCNT is 8 wt%, the resistance-strain response gauge factor GF>418, showing good strain sensing characteristics. With the increase of MWCNT content, GF value decreases gradually, and the stability of resistance-strain response decreases, and shoulder peak effect appears, which proves that excessive carbon nanotube content has an adverse effect on the damage and reconstruction of conductive network with deformation. Finally, the mechanism of above resistance-strain response was analyzed by digital image correlation (DIC) method and the theoretical model of electron tunneling effect.

Keywords: Multi-walled carbon nanotube; Chloroprene rubber; Resistance-strain response; Large strain monitoring; Tunneling effect

收稿:2022-04-30;**修回**:2022-06-06
基金项目:国家自然科学基金(11962009)
作者简介:范正明,男,硕士研究生,主要研究方向为纳米碳/橡胶复合材料传感特性研究
* **通讯联系人**:杨洋,男,教授,主要从事微纳米流体力学研究。E-mail:yangyang0416@kmust.edu.cn
doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.04.006

近年来,隔震橡胶支座被广泛地运用在工程结构领域,掌握其健康状况对工程结构安全性具有重要意义[1,2]。尽管金属和半导体等传统传感器已经被广泛使用,但固定方向传感、有限可拉伸性、低灵敏度、小应变范围和脆性等局限,限制其作为大变形橡胶支座服役状态监测用传感器[3,4]。而由聚合物基体和导电纳米填料组成的导电聚合物复合材料,具有良好的耐疲劳性、优异的应变传感行为、杰出的柔性和高度可拉伸性[5,6],在生物医学、柔性电子皮肤、人体运动检测和结构健康监测等方面具有显著的应用潜力[7~9],有望克服传统传感器的局限性,实现对隔震支座长期实时监测的目的。

导电聚合物复合材料导电填料和基体材料的选择影响复合材料的性能,且与应用领域息息相关。碳纳米管(CNT)具有轻质量、优异导电性能和力学性能等优点,在导电聚合物复合材料中是最具潜力的导电填料之一,尤其是多壁碳纳米管(MWCNT)[10~12]。氯丁橡胶(CR)是一种重要的合成弹性体,具有优异的耐候、耐老化、耐化学腐蚀和耐磨等性能[13]。CR 常被用做橡胶隔震支座的缓冲耗能材料,且能提高监测传感器与隔震支座间的兼容性和增强监测传感器的耐候性等性能,导电 CR 复合材料在隔震支座监测中具有其独特性[14]。近年来,研究者们对 CR 复合材料进行了大量的研究。Xu 等[15]采用静电吸附法和原位生长法制备了氧化石墨烯-氧化锌杂化材料(ZG),并制备了 ZG/CR 复合材料。在复合材料中 ZG 杂化物均匀分散在 CR 基体中,并与 CR 形成了强界面相互作用。Kong 等[16]使用碳纳米点作为交联剂和增强纳米填料制备了具有良好机械性能的 CR。制备的 CR 表现出优异的机械性能,拉伸应力高达 30 MPa,断裂伸长率高达 1353%。Choi 等[17]采用钨纳米粒子制备了钨纳米粒子/CR 复合材料,表明钨纳米粒子对 CR 的静态和循环力学性能具有很大的提升作用。Maya 等[18]用还原氧化石墨烯(RGO)增强 CR 制备了具有良好机械性能和介电性能的柔性导电纳米复合材料。制备的 RGO/CR 复合材料在低 RGO 含量下表现出良好的电导率。当 RGO 含量为 0.9 phr 时,复合材料的拉伸强度、拉伸模量和电导率分别比纯 CR 提高了 92%、75%和 103%。刘菲菲等[19]制备的炭黑/CR 复合材料表明,炭黑增强后的复合材料屈服强度和模量均得到明显提高,且力学性能在炭黑用量为 30 份(质量)时达到最佳。综上所述,对 CR 复合材料的研究主要集中在复合材料的机械性能上,对电阻-应变响应特性研究不充分,在动态响应机理解释方面更为欠缺,因此,有必要对 MWCNT/CR 导电复合材料传感特性和机理做进一步研究。

以橡胶为基体的导电聚合物复合材料的制备一般分为共混和硫化。根据共混时材料的物理状态,可分为机械共混法、溶液共混法、乳液共混法和原位聚合法[20]。肖同亮等[21]采用机械共混法制备了 CNTs/溶聚丁苯橡胶复合材料,随着 CNTs 用量的增大,复合材料的正硫化时间和焦烧时间缩短,硫化速率提高,力学、导热和导电性能明显改善。Liu 等[1]采用溶液法制备了具有电阻-应变敏感特性的 MWCNT/天然橡胶复合材料,渗流阈值仅为 3.5 wt%,该复合材料表现出良好的变形灵敏度(灵敏系数>27)、大的应变传感范围(>200%)和良好的稳定性。申锴泉等[22]以 CNTs 为防黏助剂,通过原位聚合法制备了 CNTs/乙丙橡胶复合材料,与导电炭黑相比,CNTs 的加入显著提高了复合材料的导电性能和拉伸强度。然而,机械共混法在混炼过程中 CNTs 易在橡胶基体中发生团聚,导致共混效果不佳。溶液共混法在除溶剂过程中,受温度和负压的影响,CNTs 易团聚[23],此外,有机溶剂的使用造成了对环境的污染。原位聚合法存在制备过程不易操作的问题。乳液共混法由于其高效、不需使用有机溶剂、节能和操作简单等特点,是制备 CNTs/橡胶复合材料的理想方法。如 Torres 等[24]采用乳液共混法制备了具有光滑表面的 MWCNT/天然橡胶复合材料,该复合材料实现了 50%的伸长率和 3.6±0.2 的灵敏系数,作者分析了其在可穿戴电子设备和结构健康监测领域的应用潜力。乳液共混法是将 CNTs 超声分散在水中,再加入橡胶胶乳混合均匀,通过絮凝、烘干和混炼制得橡胶复合材料。当采用乳液共混法制备不同品种的橡胶时,可能会因为橡胶品种的不同而在制备过程上存在一些差异。

本文以 MWCNT 为导电填料,CR 为基体,采用乳液共混法制备 MWCNT/CR 复合材料。通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)表征 MWCNT 在 CR 中的分散性,分析 MWCNT 含量对复合材

料力学性能和导电性能的影响，分析其电阻-应变响应重复性、耐久性和灵敏性，探讨加载速率和应变幅值对 MWCNT/CR 复合材料电阻-应变响应行为的影响。采用数字图像相关(DIC)法解释了“肩峰”现象与残余应变之间的关系，并从隧道效应理论出发，分析了复合材料在单轴应变作用下的电阻-应变响应机制。该研究将扩大 CR 弹性材料的应用领域和范围，为导电复合材料在隔震支座健康监测中应用提供新的参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

氯丁胶乳(CRL，牌号 SNL511A，固含量 50wt%)，济南德乔化工科技有限公司；MWCNT，长度 10～20 μm，外径 4～6 nm，比表面积 500～700 $m^2 \cdot g^{-1}$，纯度＞98%，中国成都有机化工有限公司；其余试剂十二烷基硫酸钠、氧化镁、氧化锌、硫磺、硬脂酸、*N*-异丙基-*N*′-苯基对苯二胺、*N*-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺均为市售，均未做进一步处理。

数控超声波清洗仪，KQ3200DE，昆山市超声仪器有限公司；双辊开炼机，LE-6175-A，宝轮精密检测仪器有限公司；电动压片机，BL-6170-A-50T，宝轮精密检测仪器有限公司；数字万用表：Agilent 34410A，上海信果电子科技有限公司；电子万能试验机：DDL10，长春试验机研究所有限公司；场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)：NOVA Nano SEM450，美国 FEI 有限公司；傅里叶红外光谱(FTIR)：Bruker Tensor 27，德国 Bruker 公司。

1.2 MWCNT/CR 复合材料的制备

采用乳液共混法制备了 MWCNT/CR 复合材料。制备过程如图 1 所示：①将 0.02 g 表面活性剂 SDS 溶于少量去离子水中，然后缓慢倒入 MWCNT 中，超声分散 10 min，得到稳定的 MWCNT 分散液。②将 CRL 与 0.025 g SDS 搅拌混合均匀，随后倒入 MWCNT 分散液中，充分搅拌混合，得到 MWCNT/CRL 混合液。③向混合液中缓慢加入质量分数 0.01 的氯化钙絮凝剂，得到 MWCNT/CR 絮凝物，用去离子水反复冲洗，得到 MWCNT/CR 絮凝胶体，如图 2(a)所示。④按照表 1 所示配方，通过两辊开炼机(转子的速度比为 1∶1.2)开炼混合其他硫化试剂。⑤在温度 150 ℃，压力 15 MPa 下硫化 15 min，得到 MWCNT/CR 复合材料，如图 2(b)所示。

1.3 分析与测试

1.3.1 SEM 分析

采用场发射扫描电子显微镜(NOVA Nano SEM450)对不同 MWCNT 含量的复合材料样品进行断面形貌分析，表征 MWCNT 在 CR 基体中的分散性。首先，试样用液氮冷冻脆断，获得需要

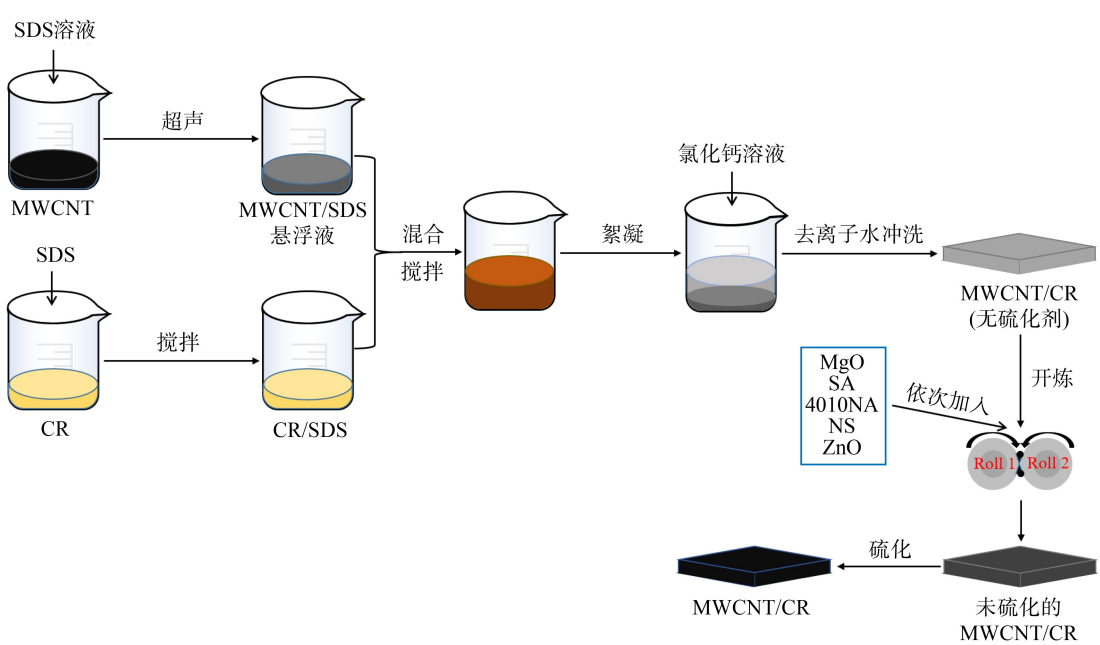

图 1 MWCNT/CR 复合材料制备示意图

Figure 1 Schematic illustration for preparing MWCNT/CR composites

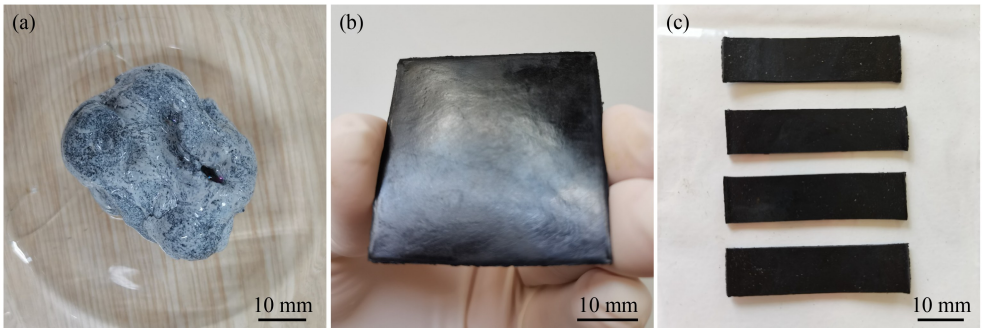

图 2　(a)MWCNT/CR 絮凝母胶,(b)硫化 MWCNT/CR 复合材料样品,(c)传感器样品的照片

Figure 2　Photographs of samples: (a) MWCNT/CR flocculation masterbatch, (b) specimen of a vulcanized MWCNT/CR composite, (c) sensor samples

表 1　多壁碳纳米管/氯丁橡胶复合材料的配方

Table 1　The formula of the MWCNT/CR composites

材料	符号缩写	用量/(wt%)
氯丁胶乳	CRL	100
多壁碳纳米管	MWCNT	变量
氧化镁	MgO	5
氧化锌	ZnO	4
硬脂酸	SA	2
N-异丙基-*N*′-苯基对苯二胺	4010NA	2
N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	NS	1.5
十二烷基硫酸钠	SDS	1.5

试验配方中的 MgO 和 ZnO 主要用于硫化 CR。

观察的断裂面,并对试样断面进行喷铂处理,以获得更好的场发射扫描电子显微镜图像。

1.3.2　力学性能测试

用电子万能试验机(DDL10),按照 GB/T 528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测量了哑铃状 MWCNT/CR 标准试样的力学性能,拉伸速率为 200 mm·min^{-1}。

1.3.3　电导率测试

为了测量 MWCNT/CR 复合材料的电导率,利用 34410A 型数字万用表(美国 Keysight 技术公司)对 MWCNT/CR 复合材料(尺寸为:40 mm×10 mm×1 mm)进行电性能测试。MWCNT/CR 复合材料的电导率公式:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RS} \tag{1}$$

式中,σ 为电导率,ρ 为电阻率,L 为复合材料的长度,R 为所测试样电阻,S 为复合材料截面积。

1.3.4　电阻-应变响应特性

试样固定在电子万能试验机上,测试长度为 20 mm,通过数字万用表对加载过程中的电阻进行采集[1],如图 3 所示。

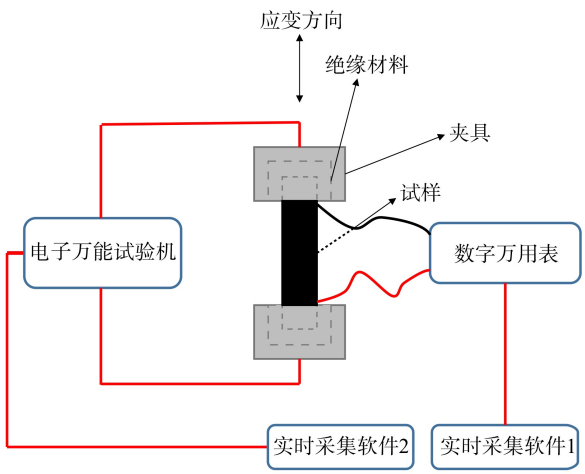

图 3　电阻-应变响应测试装置示意图

Figure 3　Schematic diagram of resistance-strain response test device

1.3.5　FTIR 分析

采用衰减全反射傅里叶红外光谱(Bruker Tensor 27)对 MWCNT 与 CR 间的界面相互作用和 MWCNT 在 CR 基体中的分散性进行分析,分辨率为 4 cm^{-1},波数范围 400～4000 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　MWCNT/CR 复合材料的力学性能

图 4 列出了 MWCNT/CR 复合材料各项力学性能测试结果。图 4(a)所示为不同 MWCNT 含量复合材料的应力-应变曲线,可以明显看出无论 MWCNT 含量如何,应力应变之间呈良好的线性关系,随着 MWCNT 含量的增加,曲线斜率升高,证明材料的刚度增加。复合材料的拉伸强度同样随 MWCNT 含量的增加而升高,如图 4(b)所示,

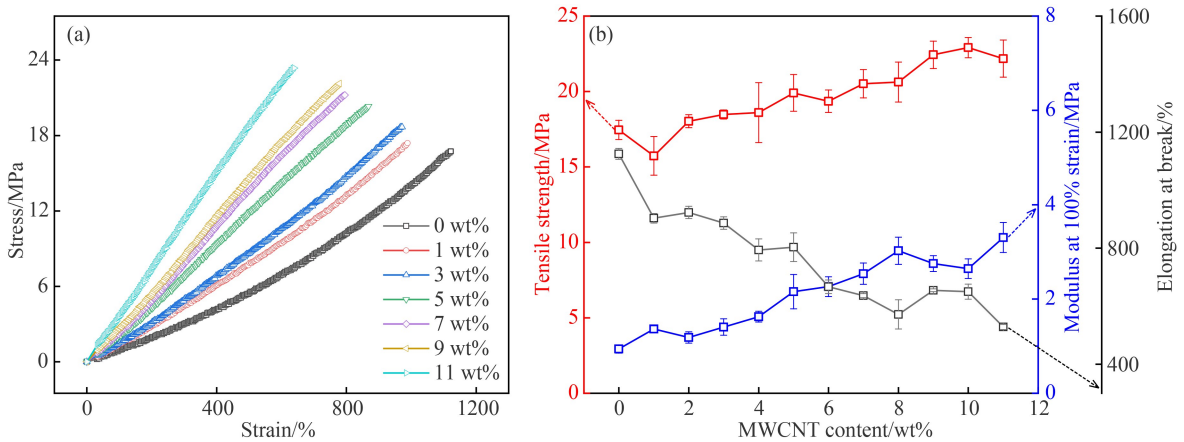

图 4 (a)不同 MWCNT 含量 MWCNT/CR 复合材料的应力-应变曲线;(b)复合材料的拉伸强度、模量和拉断伸长率作为 MWCNT 含量的函数

Figure 4 (a) The stress-strain curves of MWCNT/CR composites with various MWCNT contents; (b) The tensile strength, modulus and elongation at break of the composites as a function of MWCNT content

当 MWCNT 含量为 10 wt%时,拉伸强度高达 23.5 MPa,与纯 CR (16.7 MPa)相比提高了 40.7%。其主要原因是 MWCNT 在 CR 基体中分散均匀以及 MWCNT 与 CR 分子链之间的氢键作用增强,致使其分子链运动能力下降,材料刚度和强度升高。100%应变模量具有与拉伸强度类似的变化趋势,当 MWCNT 含量为 11 wt%时,模量提高到 3.3 MPa,与纯 CR (0.9 MPa)相比提高了 266.7%。而拉断伸长率随 MWCNT 含量的增加而逐渐降低,当 MWCNT 含量增加到 11 wt%时,拉断伸长率从 1225%下降到 628.4%。模量和拉断伸长率的变化是因为随着 MWCNT 含量的增加,MWCNT 与 CR 之间的接触面越多,物理缠结和界面作用越强,导致复合材料的刚度增加[1,25]。

2.2 MWCNT/CR 复合材料微观形貌及分散性

图 5 为不同 MWCNT 含量的 MWCNT/CR 复合材料 FE-SEM 图。2 wt% MWCNT 复合材料中 MWCNT 在 CR 基体中相对较少,如图 5(a)所示,导电填料非常稀疏(红色箭头所示微小白点),且 MWCNT 之间几乎处于相互分离的状态,没有形成导电网络。同时,跟其他文献相似,ZnO 或 MgO 等晶体状物质(图 5 中蓝色圆圈所示)被观察到[26]。图 5(b)所示的 5 wt%MWCNT 复合材料中,MWCNT 明显增多,但大部分 MWCNT 之间依旧处于分离状态,仅有一部分 MWCNT 形成了导电通路。当 MWCNT 含量增加到 9 wt%时,由图 5(c)观察到 MWCNT 在 CR 基体中均匀分散,相互之间的距离缩短,形成了较完整的导电网络。随着 MWCNT 含量进一步增加至 11 wt%,观察到 MWCNT 团聚体(图 5d 中绿色圆圈所示)。此外,从图 5 可以发现,当 MWCNT 含量为 2 wt%时,断面处的 ZnO 或 MgO 晶体颗粒较大,而当 MWCNT 的含量为 5 wt%以上时,晶体的尺寸明显减小,这是由于 MWCNT 不仅在 CR 基体中均匀分散,而且和 ZnO 或 MgO 混合过程中,易于穿插在 ZnO 或 MgO 聚集体之间,起到促进分散和细化晶粒的作用[26]。

采用 FTIR 进一步探讨 MWCNT/CR 复合材料中 MWCNT-CR 间的界面相互作用和 MWCNT 在 CR 基体中的分散性。图 6 展示了纯 CR 和 MWCNT/CR 复合材料在红外光谱波数 400~4000 cm^{-1} 内的吸光度曲线。从图中可以看出纯 CR 的特征峰分别出现在波数 2918.2、2850.7、1656.8、1435.0、1105.2 和 648.1 cm^{-1} 处,其波数位置分别由 CR 的 CH_2—不对称伸缩振动、CH_2—对称伸缩振动、C═C(1,4 反式)对称伸缩振动、邻接强电负性氯原子的 CH_2—反对称面内变形振动、C—Cl 伸缩振动和 C—Cl 伸缩振动引起。与 CR 相比 MWCNT/CR 复合材料在波数 2918.2 cm^{-1}(CH_2—不对称伸缩振动)、2850.7 cm^{-1}(CH_2—对称伸缩振动)、1656.8 cm^{-1}(C═C (1,4 反式)对称伸缩振动)和 1435.0 cm^{-1}(CH_2—反对称面内变形振动)处的特征峰发生了移动,尤其是 9 wt%复合材料。其中,5 wt%复合材料分别移动了 3.9、3.9、2 和 3.9 cm^{-1},9 wt%复合材料分

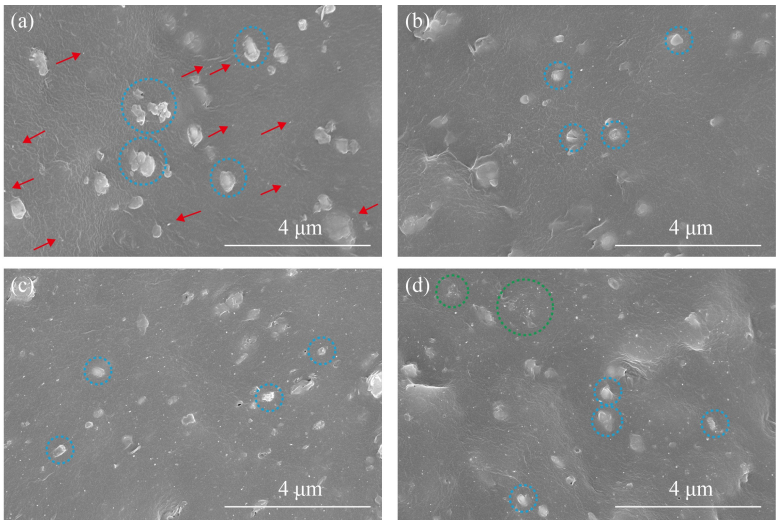

图 5　不同 MWCNT 含量复合材料的扫描电镜图像：(a) 2 wt% MWCNT；(b) 5 wt% MWCNT；(c) 9 wt% MWCNT；(d) 11 wt% MWCNT。红色箭头-MWCNT；蓝色圆圈- ZnO 或 MgO 晶体；绿色圆圈-MWCNT 团聚体

Figure 5　FE-SEM images of composites with different MWCNT contents: (a) 2 wt% MWCNT; (b) 5 wt% MWCNT; (c) 9 wt% MWCNT; (d) 11 wt% MWCNT. Red arrow represents MWCNT; blue circles represent ZnO or MgO crystallites; green circles represent aggregates of MWCNT.

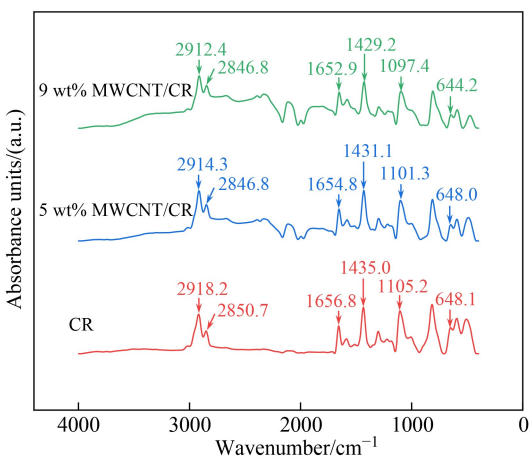

图 6　MWCNT/CR 复合材料傅里叶红外光谱图

Figure 6　FTIR spectra of MWCNT/CR composites

别移动了 5.8、3.9、3.9 和 5.8 cm^{-1}，说明随着 MWCNT 含量的增加，MWCNT 与 CR 的 CH—间的相互作用越强，进而表现出更好的界面相互作用。根据之前的研究工作[25]，MWCNT 的四个特征峰对应的波数分别为 3438.8、2916.6、1585.8 和 1111.1 cm^{-1}，将 MWCNT 掺入 CR 后，3438.8 cm^{-1} (OH—伸缩振动)特征峰发生了显著变化，表明 MWCNT 与 CR 间形成了氢键，从而解释了 MWCNT/CR 复合材料力学性能的提升。进一步观察发现，MWCNT/CR 复合材料中未见 MWCNT 的其他三个特征峰，说明 MWCNT 在复合材料中具有良好的分散性。

2.3　导电性能

图 7 所示为 MWCNT 含量与复合材料电导率之间的关系曲线。由于仪器量程的限制，只测试了电导率大于 2.67×10^{-8} $S\cdot cm^{-1}$ 的复合材料的电导率。当 MWCNT 含量小于 4 wt% 时，MWCNT 未能形成隧穿导电网络，处于绝缘状态。当 MWCNT 的含量大于 4 wt%时，材料电导率随着 MWCNT 含量的增加而急剧上升，出现渗流导电行为[27]，MWCNT 含量超过 8 wt%，电导率趋于平稳，MWCNT 含量超过 9 wt%时，电导率略有下降，这是由于 MWCNT 含量低于 9 wt%时，MWCNT 在基体中分散均匀(图 8a)。而当 MWCNT 含量介于 9 wt%～11 wt%之间时，在现有的分散条件下发生了 MWCNT 的部分团聚，但由于 MWCNT 含量没有进一步增加，无法达到团聚体与团聚体之间的堆叠或缠结(图 8b)，因此团聚体与团聚体之间无法形成隧穿效应，从而导致电导率的略微下降。若继续增加 MWCNT 含量，多出的 MWCNT 可能会分散在团聚体与团聚体之间，使团聚体与团聚体之间形成导电通路(图 8c)，此时电导率可能又出现上升趋势。根据隧道效应理论[28]，复合材料的电导率与导电填料之间的关系如下式所示：

$$\sigma=\sigma_0(\varphi-\varphi_c)^{\xi},\ \varphi>\varphi_c \qquad (2)$$

对(2)式左右两边取对数：

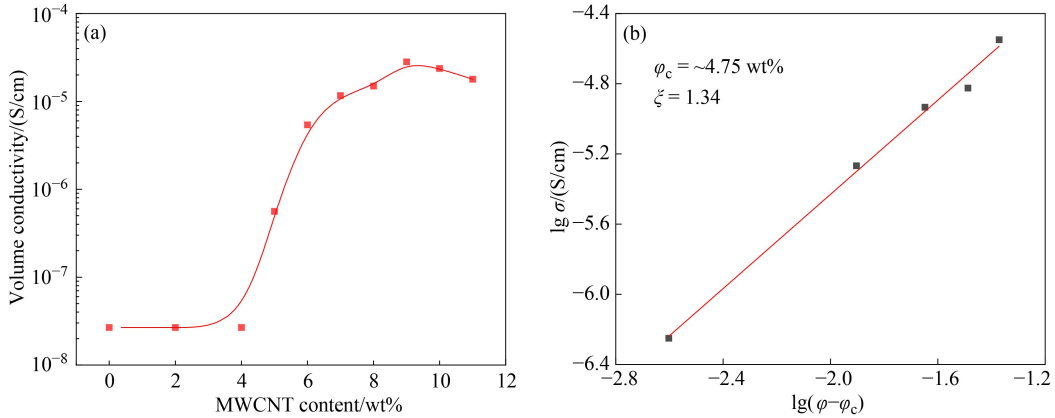

图 7 (a) MWCNT 含量与电导率的关系;(b) MWCNT/CR 复合材料的渗流阈值拟合曲线

Figure 7 (a) Relationship of the MWCNT contents *via* the conductivity; (b) Percolation threshold fitting curve of MWCNT/CR composites

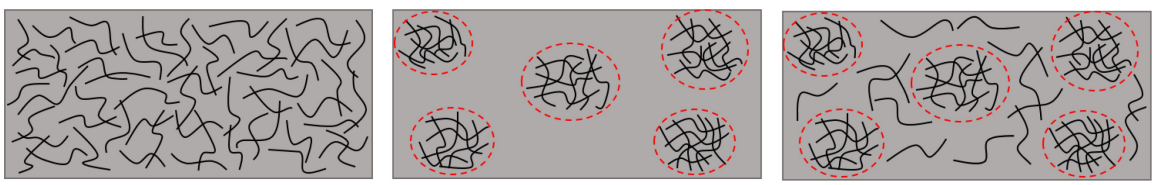

图 8 不同 MWCNT 含量复合材料的导电网络示意图:(a) MWCNT 含量低于 9 wt%;(b) MWCNT 含量介于 9 wt%~11 wt%;(c) MWCNT 含量高于 11 wt%。红色圆圈代表 MWCNT 团聚体。

Figure 8 Schematic diagram of conductive network of composites with different MWCNT contents: (a) MWCNT content is less than 9 wt%; (b) MWCNT content ranges from 9 wt% to 11 wt%; (c) MWCNT content is above 11 wt%. Red circles represent aggregates of MWCNT.

$$\lg\sigma = \lg\sigma_0 + \xi\lg(\varphi - \varphi_c) \quad (3)$$

式中,σ 为复合材料的电导率;σ_0 为比例因子(随填料和基体而变化的常数);φ 为 MWCNT 的含量;φ_c 为渗流阈值;ξ 值能反映 MWCNT 导电网络维度。

根据式(3),绘制 $\lg\sigma-\lg(\varphi-\varphi_c)$ 散点图,用最小二乘法拟合,如图 7(b)所示。可得复合材料的 MWCNT 含量渗流阈值 φ_c 为 4.75 wt%,ξ 为 1.34。据文献报道[29],二维和三维导电网络维度对应的 ξ 值分别为 1.3 和 2.0,说明 MWCNT/CR 复合材料内部形成的导电网络结构介于二维和三维之间。

2.4 电阻-应变响应特性

2.4.1 静态载荷作用下的电阻-应变响应行为

为了研究 MWCNT/CR 复合材料在静态拉伸载荷作用下的传感行为,图 9 列出了拉伸应变(应变为 100%,应变速率为 100 mm/min)与材料电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 的关系。其中 R_0 和 ΔR 分别为试样的初始电阻和拉伸变形时的电阻变化量。

在拉伸变形过程中,MWCNT 网络随变形增加而逐渐破坏,电子隧穿效应减弱[23]。因此,电阻随着应变的增加而增加。由图 9 可见 8 wt%、9 wt%和 10 wt% MWCNT 复合材料的 $\Delta R/R_0$ 随应变的增加先是呈缓慢增长,当应变增加到一定值后呈快速增长。这是因为在小应变范围内,MWCNT 导电网络比较密集,在拉伸过程中只发

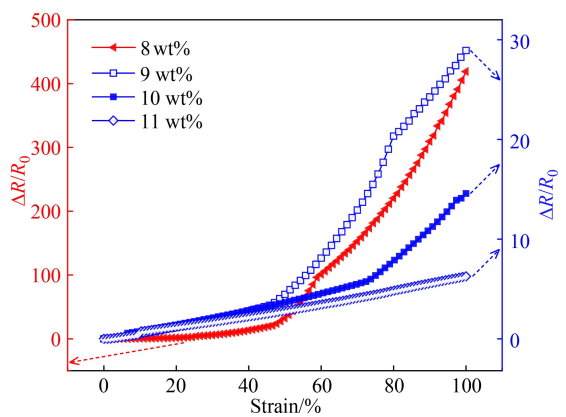

图 9 不同 MWCNT 含量的 MWCNT/CR 复合材料 $\Delta R/R_0$ 与外加应变之间的关系

Figure 9 $\Delta R/R_0$ as a function of the applied strain for MWCNT/CR composites with different MWCNT contents

生轻微变形。当应变大于一定值时,导电网络在拉伸过程中发生显著变形和破坏,导致电阻迅速增加。此外,在相同应变水平下,8 wt% MWCNT 复合材料的 $\Delta R/R_0$ 值高于 9 wt%、10 wt% 和 11 wt% MWCNT 复合材料。说明该含量下的 MWCNT 导电网络结构对变形敏感性最强,随变形发生的网络破坏最明显。

图 10 所示为不同 MWCNT 含量复合材料电阻变化灵敏系数(GF)与应变渗流阈值关系曲线。$GF=(\Delta R/R_0)/\varepsilon$,当 GF 值越大,电阻-应变响应灵敏度越高。可以看出,在 0～100% 的应变范围内,8 wt% MWCNT 复合材料的灵敏系数高达 418 ($\varepsilon=100\%$),9 wt%、10 wt% 和 11 wt% MWCNT 复合材料的 GF 值均低于该值,说明当 MWCNT 含量高于渗流阈值时,复合材料的电阻-应变响应灵敏度随着 MWCNT 含量的增加而降低,这是因为 MWCNT 含量较大时,导电网络密度大,形成的交联和隧穿路径数量较多,当发生应变时,网络破坏导致的 MWCNT 交联和隧穿路径减少不明显,电阻受变形影响降低[30,31]。11 wt% MWCNT 复合材料的 GF 值从 7.3 ($\varepsilon=10\%$)下降到 5.6 ($\varepsilon=40\%$)并随着应变的增加逐渐趋于稳定,这是由于 MWCNT 的含量为 11 wt%时,其内部已经形成稳定的导电网络。以上说明 MWCNT 的用量对复合材料的拉伸应变传感灵敏度有很大的影响。

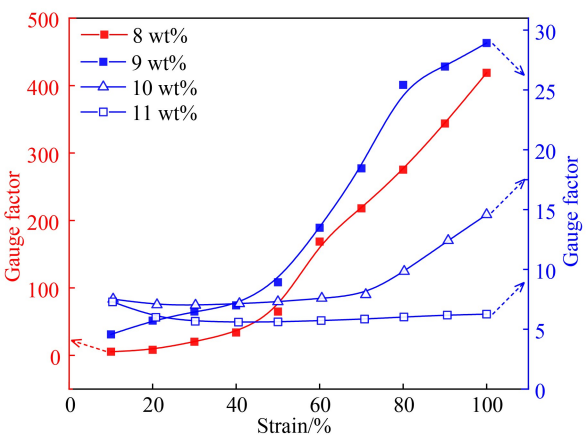

图 10　不同 MWCNT 含量的 MWCNT/CR 复合材料灵敏系数与外加应变之间的关系

Figure 10　GF as a function of the applied strain for MWCNT/CR composites with different MWCNT contents

2.4.2　MWCNT/CR 复合材料动态电阻-应变响应行为

MWCNT/CR 复合材料作为可靠的应变传感材料,除了具备高灵敏度和高拉伸性能之外,还需具有良好的动态应变传感性能。图 11 显示了 9 wt%、10 wt%和 11 wt% MWCNT 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 100 mm/min,应变幅值为 100%。从图中可以看出,在循环拉伸-释放过程中,9 wt% MWCNT 复合材料的 $\Delta R/R_0$ 值的变化保持稳定,且无肩峰效应,说明该材料电阻-应变响应稳定性较好。10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料在循环拉伸过程中,$\Delta R/R_0$ 幅值在初始阶段呈下降趋势,同时还有肩峰效应出现,主要原因是 MWCNT 含量过高,引发团聚,影响了循环荷载下导电网络的破坏和重建[32,33],同时由于基体的粘弹性[1,25]产生马林斯效应,进一步影响 MWCNT 的分散及导电网络的完整性。

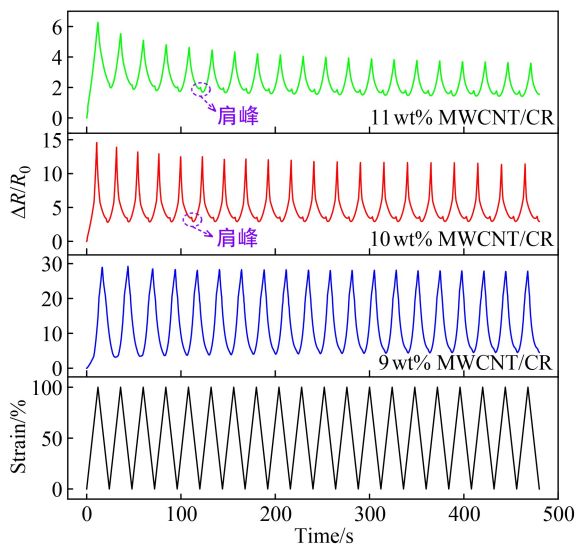

图 11　不同 MWCNT 含量复合材料在循环应变下的 $\Delta R/R_0$

Figure 11　$\Delta R/R_0$ under cyclic strain for composites with different MWCNT contents

为了研究不同应变幅值对动态电阻-应变响应行为的影响,图 12 列出了 9 wt%、10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料在应变幅值 40%、80%和 120%下的电阻响应。可以看出,不同幅值下,9 wt%、10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料呈现出较好的稳定性。表 2 显示了 9 wt%、10 wt%、11 wt% MWCNT 复合材料在不同应变幅值下的 $\Delta R/R_0$ 幅值变化范围和相应的 GF 值。随着应变幅值的增大,导电网络逐步得到调整,且填料间空隙增大,降低了电子的隧穿概率[34],导致 MWCNT/CR 复合材料的电阻增大,表明复合材

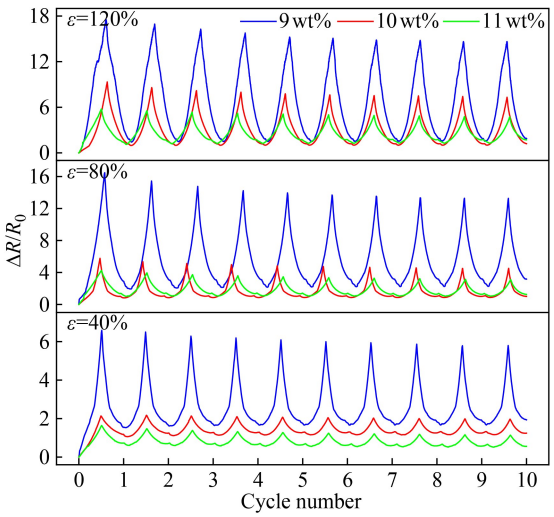

图 12 复合材料在不同应变幅值循环应变下的 $\Delta R/R_0$

Figure 12 The $\Delta R/R_0$ under cycle strain for composites with different strain amplitudes

料对拉伸应变有良好的敏感性，证实了 MWCNT/CR 复合材料在大应变（80%～120%）时，具有良好的电阻-应变响应传感特性。然而，GF 表现出与 $\Delta R/R_0$ 不同的变化规律，随着应变幅值的增加 GF 值呈现先增后降的现象。在相同应变幅值下，随着 MWCNT 含量的增加，电阻变化越小，GF 越小。该现象的出现与不同含量下 MWCNT 在 CR 基体中的分散性紧密相关。

图 13 列出了 9 wt% MWCNT 复合材料在不同加载速率下的电阻-应变响应行为（加载速率分别为：10、50、100、200、300、500 mm/min）。由图可见，当加载速率小于 50 mm/min 时，复合材料的 $\Delta R/R_0$ 幅值随着应变速率的增大而增大。这是由于较高的应变速率导致碳纳米管导电网络更多的被破坏，从而显示出更好的电阻响应。然而当加载速率大于 100 mm/min 时，复合材料的

表 2 9 wt%、10 wt%、11 wt%MWCNT 复合材料在不同应变幅值下的 $\Delta R/R_0$ 和 GF

Table 2 $\Delta R/R_0$ and GF of 9 wt%, 10 wt%, 11 wt% MWCNT composites under different strain amplitudes

MWCNT 含量	参数	应变幅值/%		
		40	80	120
9 wt%	$\Delta R/R_0$	5.8～6.6	13.3～16.5	14.6～17.5
	GF	14.5～16.5	16.6～20.6	12.2～14.6
10 wt%	$\Delta R/R_0$	2.0～2.1	5.7～7.0	7.3～9.3
	GF	5.0～5.3	7.1～8.8	6.0～7.8
11 wt%	$\Delta R/R_0$	1.1～1.6	3.0～4.3	4.7～5.8
	GF	2.8～4.0	3.8～5.4	3.9～4.8

$\Delta R/R_0$ 幅值随着应变速率的增大而略有减小，并在加载速率大于 300 mm/min 时趋于稳定。这可能是因为拉伸速率过大，导致复合材料在最大应变处时，由于结构变化稍有延迟，$\Delta R/R_0$ 的最大值相比低拉伸速率情况下会出现略低的情况。说明 MWCNT/CR 复合材料对加载速率也显示出较好的敏感性，即在加载速率为 50 和 100 mm/min 时表现出最好的电阻响应。另外，当加载速率小于 100 mm/min 时，复合材料的电阻响应表现出很好的稳定性，但是当加载速率大于 100 mm/min 时，随着加载速率的增加，$\Delta R/R_0$ 的下降趋势越明显。

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。因此本文对 9 wt%、10 wt%和 11 wt%MWCNT 复合材料进行了 100 次循环加载实验，应变幅值为 100%，应变速率为 100 mm/min，测试结果列于图 14。和前文所述一致，9 wt%MWCNT 复合材料的 $\Delta R/R_0$ 值保持稳定变化，显示出很好的电阻-应变响应稳定性、可重复性和单调性（图 14a 及其插图所示）。而 10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料在循环拉伸过程中，$\Delta R/R_0$ 在初始阶段不稳定，且存在明显的“肩峰”现象，并且随着循环次数的增加，“肩峰”现象更加明显，尤其是图 14(c)所示的 11 wt% MWCNT 复合材料。对比图 14(b)和 14(c)，10 wt% MWCNT 复合材料的 $\Delta R/R_0$ 在 40 个循环之后趋于稳定，而 11 wt% MWCNT 复合材料 $\Delta R/R_0$ 幅值随着循环次数的增加而逐渐减小，在 100 次循环周期内没有出现稳定阶段。这是因为在拉伸过程的初始阶段，马林斯效应[35]导致材料的变形本身不稳定，而导电网络的破坏和重建也随之表现出不稳定状态，通过多次加载-卸载循环

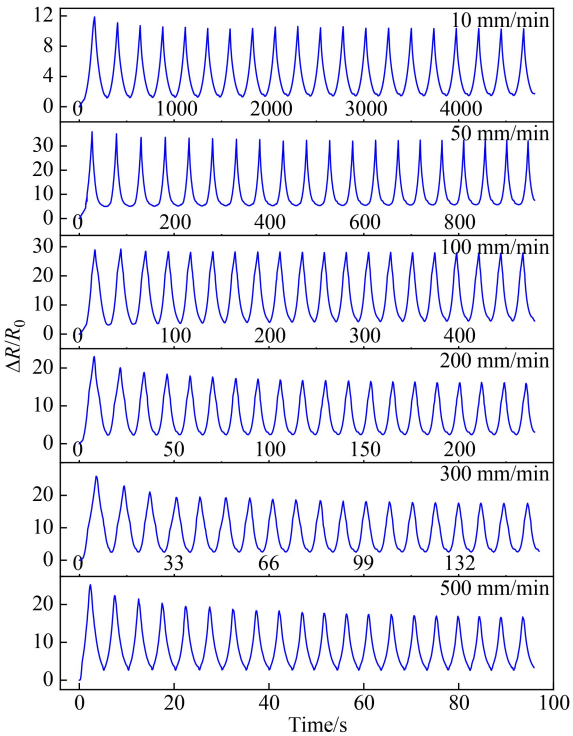

图 13　不同应变速率下复合材料在循环应变下的 $\Delta R/R_0$

Figure 13　$\Delta R/R_0$ of composites under cyclic strain at different strain rates

后，材料变形逐步恒定，导电网络的构建也更加完善，$\Delta R/R_0$ 变化趋于稳定，而大含量的 MWCNT 网络结构更复杂，网络中还存在团聚现象，所以该稳定过程需要的循环次数更多，$\Delta R/R_0$ 变化趋于稳定的周期更久。

为了更详细地描述“肩峰”现象与 MWCNT/CR 复合材料变形能力之间的关系，通过 DIC 方法研究了循环释放过程中 MWCNT/CR 复合材料至加载位移为零时的应变分布情况，如图 15(a)～15(c)所示，当释放至加载位移为零时，复合材料存在残余应变，而残余应变阻碍了导电网络的重建，并造成“肩峰”现象。图 15(a)表明，9 wt% MWCNT 复合材料的残余应变相较于图 15(b)所示的 10 wt% MWCNT 复合材料更小，而图 15(c)所示 11 wt% MWCNT 复合材料的残余应变最大，解释了 11 wt% MWCNT 复合材料的“肩峰”现象最明显的原因。

为进一步验证 MWCNT/CR 复合材料的长期监测能力，图 16 列出了 9 wt% MWCNT 复合材料在 500 mm/min 加载速率下，以 100%的应变幅值进行 3000 次拉伸-释放循环的电阻响应。如图

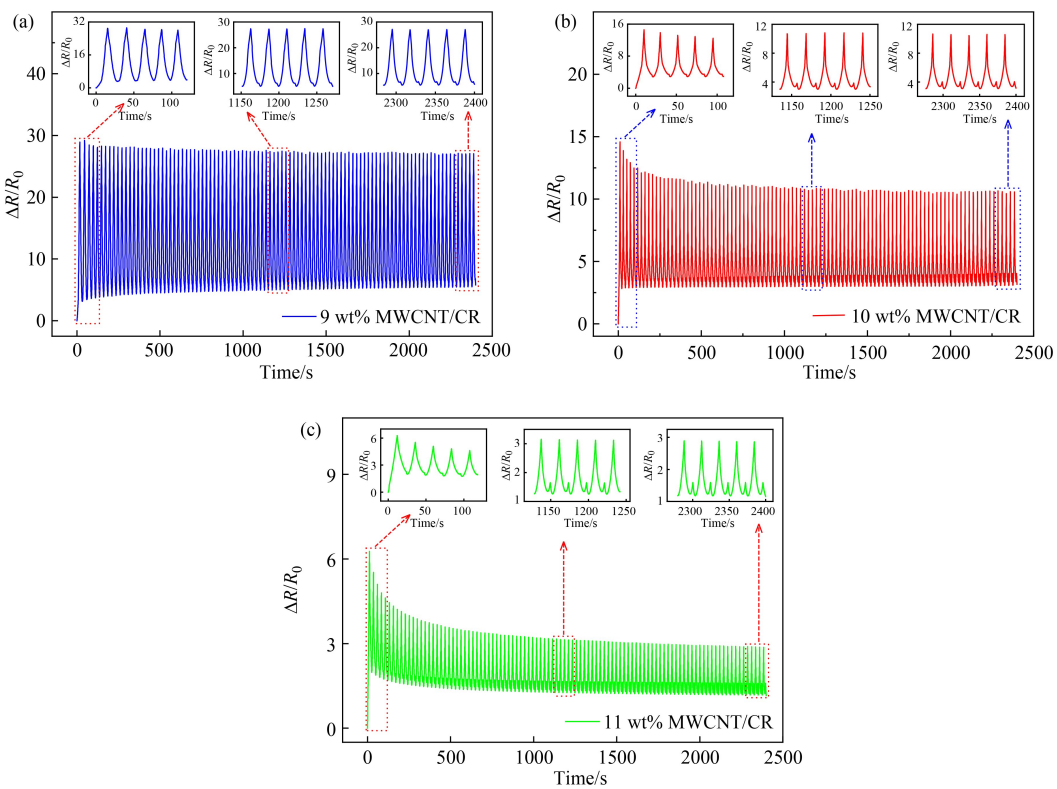

图 14　复合材料在最大应变为 100%，应变速率为 100 mm/min 循环应变下的 $\Delta R/R_0$：(a) 9 wt% MWCNT 复合材料；(b) 10 wt% MWCNT 复合材料；(c) 11 wt% MWCNT 复合材料

Figure 14　$\Delta R/R_0$ under cyclic strain for the composites with a maximum strain of 100% at a strain rate of 100 mm/min: (a) 9 wt% MWCNT composites; (b) 10 wt% MWCNT composites; (c) 11 wt% MWCNT composites

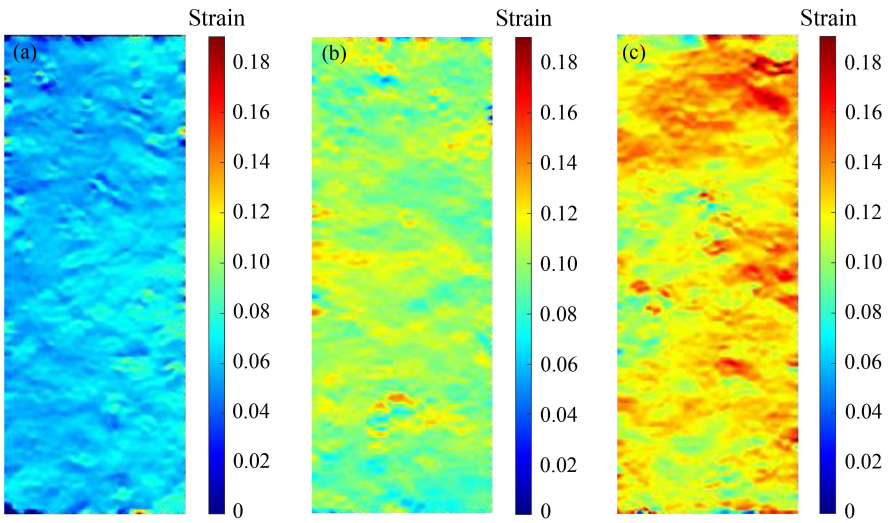

图 15 采用 DIC 法分析循环加载下释放 MWCNT/CR 复合材料至加载位移为零时的应变：(a) 9 wt% MWCNT 复合材料；(b) 10 wt% MWCNT 复合材料；(c) 11 wt% MWCNT 复合材料

Figure 15 DIC method was used to analyze the strain of MWCNT/CR composites released to zero loading displacement under cyclic loading: (a) 9 wt% MWCNT composite; (b) 10 wt% MWCNT composite; (c) 11 wt% MWCNT composite

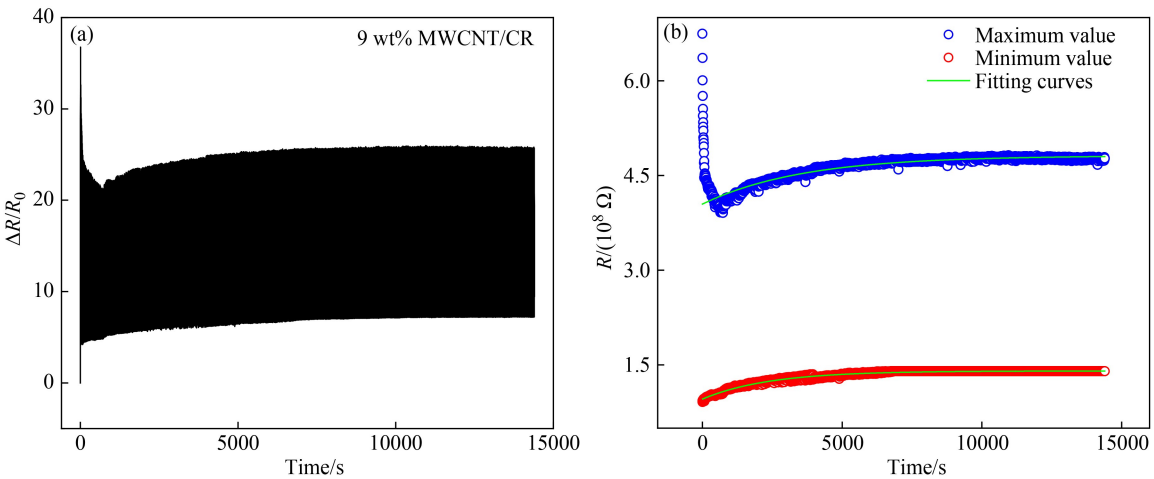

图 16 复合材料在 3000 次循环应变下的 $\Delta R/R_0$(a)和电阻(b)

Figure 16 $\Delta R/R_0$(a) and R(b) of composites under 3000 cyclic strains

所示，复合材料电阻-应变响应具有良好的耐久性。在循环初期，由于拉伸-释放过程中，MWCNT 导电网络的破坏与重建相互竞争和重排，导致 $\Delta R/R_0$ 呈现下降趋势。随着循环次数的增加，导电网络基本达到动态平衡，$\Delta R/R_0$ 逐渐趋于稳定。

2.5 电阻-应变响应机理

图 17(a)～17(c)所示为不同应变阶段 CR 基体中 MWCNT 导电网络的变化示意图。在初始阶段 MWCNT 导电网络如图 17(a)所示，此时 MWCNT 分子之间即存在交联接触点，也存在非接触点。其中大部分非接触点之间的距离满足电子隧穿导电条件，因此，无应变时 MWCNT/CR 复合材料的导电行为主要由电子隧穿效应引起。当复合材料被拉伸时(图 17b)，导致导电路径的断裂(如红色圆圈所示)和 MWCNT 分子之间隧穿距离的增加(如黑色圆圈所示)。同时，形成一些新的导电路径，如黄色圆圈所示。与初始阶段相比，施加应变造成导电网络中具有隧道效应的非接触点和具有接触效应的交联点的数量都减少，导电网络的破坏在加载过程中占主导地位，因此观察到复合材料的电阻大幅度增加。在卸载过程中，一些受损的导电网络恢复到初始状态，如图 17(c)

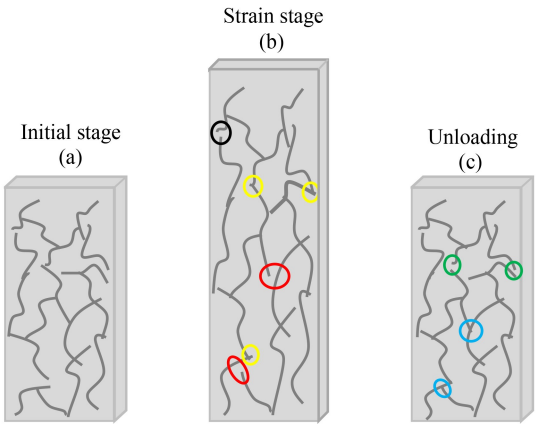

图 17　(a～c)MWCNT 导电网络在整个循环中变化的示意图。红色圆圈-破坏；黑色圆圈-隧穿距离增加；黄色圆圈-新的导电路径；绿色圆圈-非接触点；蓝色圆圈-接触点。

Figure 17　(a－c) Schematic illustration of the variation of the MWCNT conductive network throughout the cycle. Red circles, destruction, black circles, increase in tunneling distance reconstruction; yellow circles, new conductive path; green circles, noncontact points; blue circles, contact points.

所示，具有隧道效应的非接触点(如绿色圆圈所示)和具有接触效应的交联点(如蓝色圆圈所示)再次形成，导致复合材料的电阻降低。经过多次循环后，MWCNT 导电网络的形成和破坏达到平衡，复合材料的电阻最终保持稳定，稳定后的复合材料表现出良好的应变传感再现性。

由于力电响应的主要机制归就于电子在相邻碳纳米管之间的隧穿或跳跃[25]。因此，隧穿距离(TD)和导电路径(CP)的变化在机电响应中起着非常重要的作用。一些研究人员已经使用模型来理解纳米复合材料潜在的应变传感机制[32,36]。根据隧道理论导出的模型[37]，总电阻 R 可以用方程(4)和(5)表示：

$$R=\left(\frac{M}{N}\right)\left(\frac{8\pi hl}{3\gamma a^2 e}\right)\exp(\gamma l) \tag{4}$$

$$\gamma=\frac{4\pi^2\sqrt{2m\delta}}{h} \tag{5}$$

式中，M 为形成单个导电通路的粒子数；N 为导电路径数；h 为普朗克常数；l 为导电粒子间的最短距离；a^2 为有效横截面积；e 为电子电荷；m 为电子质量；δ 为相邻粒子间势垒的高度。

当施加单轴应变时，由于导电粒子的分离和相邻导电粒子之间间距的变化，电阻将会改变。间距 l 随所施加的应变 ε 产生线性变化，可表示为方程(6)：

$$l=l_0(1+E\varepsilon) \tag{6}$$

式中，ε 为复合材料样品的拉伸应变；l_0 为相邻粒子之间的初始距离；E 为常数。

由于在较大应变下电阻率的高增长率，假设导电路径的数量以更高的速度变化，因此可以表示为方程(7)：

$$N=\frac{N_0}{\exp(\alpha_1\varepsilon+\alpha_2\varepsilon^2+\alpha_3\varepsilon^3+\alpha_4\varepsilon^4)} \tag{7}$$

式中，α_1，α_2，α_3 和 α_4 是常数。

将方程(6)和(7)代入方程(4)得到方程(8)：

$$R=\frac{8\pi nhl_0}{2\gamma N_0^2 a^2 e^2}(1+E\varepsilon)\exp[\gamma l+(2\alpha_1+\gamma lE)\varepsilon+2\alpha_2\varepsilon^2+2\alpha_3\varepsilon^3+2\alpha_4\varepsilon^4]=S(1+E\varepsilon)\exp[N+(2\alpha_1+NE)\varepsilon+2\alpha_2\varepsilon^2+2\alpha_3\varepsilon^3+2\alpha_4\varepsilon^4] \tag{8}$$

式中，$S=\dfrac{8\pi nhl_0}{2\gamma N_0^2 a^2 e^2}$，$N=\gamma l$

通过使用理论模型(方程 8)拟合 8 wt%、9 wt%、10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料的 R-应变曲线，如图 18 所示。拟合参数和拟合优度(R^2)列于表 3 中。获得了理论模型和实验数据之间良好的一致性。这表明由隧道理论导出的方程(8)能够很好地描述实验数据。因此，当通过实验获得复合材料的电阻时，其应变可以根据理论模型获得，表明通过监测导电纳米复合材料的电响应来检测结构的健康状态具有很大的潜力。

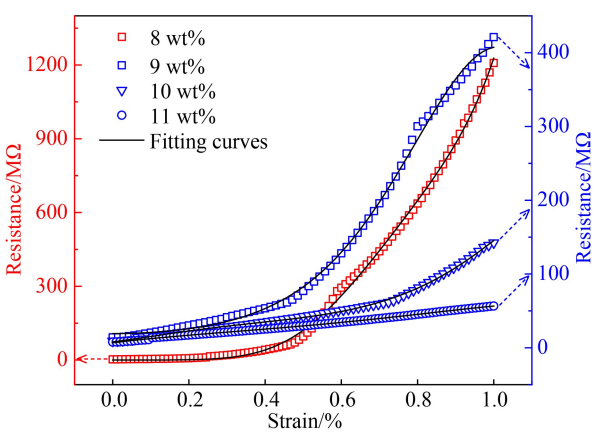

图 18　R 随应变变化的实验数据(红点和蓝点)和理论数据(黑实线)

Figure 18　Experimental date (red dots and blue dots) and theoretical data (black solid lines) of resistance as a function of strain

MWCNT/CR 复合材料在单轴拉伸应变下的 CP 和 TD 的变化采用理论公式(9)和(10)进行阐

表 3 通过方程(8)拟合 R-应变曲线获得的参数

Table 3 Parameters obtained by fitting R-strain curves with equation (8)

MWCNT 含量/(wt%)	S	E	N	α_1	α_2	α_3	α_4	R^2
8	0.08683	4.95232	−0.20107	9.14521	−3.27605	−4.82722	3.44000	0.99861
9	1.71843	1.42763	0.34009	2.89580	−0.01730	−0.99407	−0.00833	0.99824
10	2.39234	0.55273	1.21563	3.36313	−8.67503	9.97427	−3.77282	0.99846
11	3.95537	0.49850	0.78817	1.29720	−0.68914	−0.88427	0.82964	0.99993

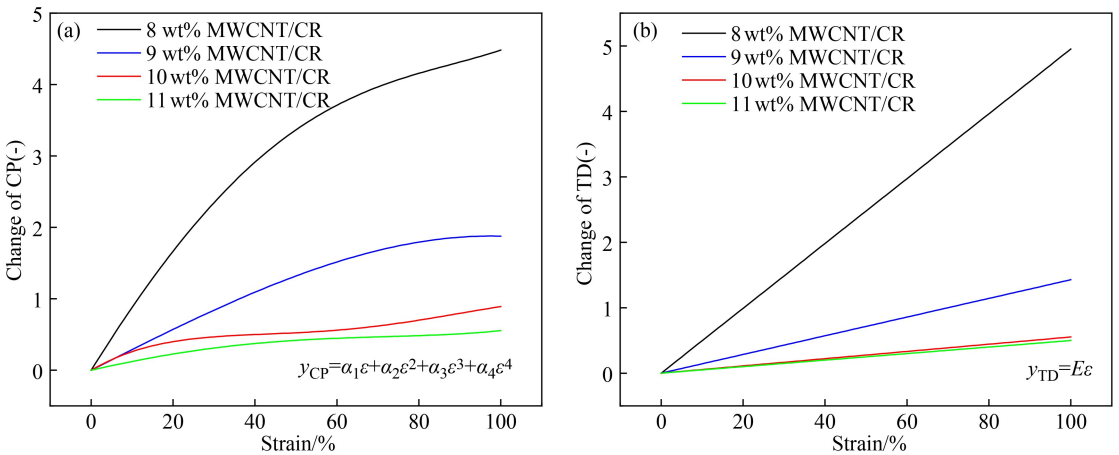

图 19 MWCNT/CR 复合材料导电路径(CP)(a)和隧道间距(TD)(b)的变化与应变的关系

Figure 19 Changes in the conductive pathways (a) and tunneling distance (b) as a function of strain for the MWCNT/CR composites

述,并使用表 3 中的拟合参数绘制。

$$y_{CP}=\alpha_1\varepsilon+\alpha_2\varepsilon^2+\alpha_3\varepsilon^3+\alpha_4\varepsilon^4 \quad (9)$$

$$y_{TD}=E\varepsilon \quad (10)$$

如图 19 所示,MWCNT/CR 复合材料 CP 和 TD 的变化随应变的增加而增大,揭示了 MWCNT/CR 复合材料电阻随应变的增加而增大的现象。此外,观察到 8 wt% MWCNT 复合材料的 CP 和 TD 的变化比 9 wt%、10 wt%和 11 wt% MWCNT 复合材料明显,表明其在应变下导电网络的变形更大。以上说明 8 wt% MWCNT 复合材料中密度较小的导电网络在应变下发生了较大的变形,从而表现出更强的电阻-应变响应和较高的应变灵敏度,这与实验结果相吻合。

3 结论

本文研究了多壁碳纳米管(MWCNT)/氯丁橡胶(CR)复合材料的力学性能和导电性能,以及复合材料在单轴应变和循环荷载下的电阻-应变响应行为。主要结论如下:

(1)通过乳液共混法成功制备了 MWCNT/CR 复合材料。MWCNT 均匀地分散在 CR 基体中,实现了较低的渗流阈值(~4.75 wt%)。

(2)MWCNT/CR 复合材料的强度和刚度得到了显著改善,拉伸强度在 MWCNT 含量为 10 wt%时,提高到 23.5 MPa,与纯 CR (16.7 MPa)相比提高了 40.7%。而当 MWCNT 含量为 11 wt%时,模量提高到 3.3 MPa,与纯 CR (0.9 MPa)相比提高了 266.7%。拉断伸长率从 1125%下降到 528%。

(3)MWCNT/CR 复合材料对大应变($\varepsilon>100\%$)表现出较高的敏感性(GF>418)。电阻-应变响应体现出可恢复性、稳定性和耐久性。

(4)通过 DIC 方法对“肩峰”效应机理的分析,证实了复合材料的残余应变阻碍了导电网络的重建,导致复合材料出现“肩峰”现象。

(5)基于 MWCNT 导电网络电子遂穿效应分析模型,解释了循环加载中 MWCNT 导电网络数量变化引起的应变传感行为。通过理论模型与实验结果的拟合,理论模型和实验数据之间良好的一致性,表明了该模型对 MWCNT/CR 复合材料

电阻-应变行为的实用性。

参考文献:

[1] Liu, X. Y.; Guo, R. X.; Lin, Z. W.; Yang, Y.; Xia, H. T.; Yao, Z. Resistance-strain sensitive rubber composites filled by multiwalled carbon nanotubes for structuraldeformation monitoring. *Nanomater. Nanotechnol.*, **2021**, 11, 1515734879.

[2] 熊高波, 杨仁猛, 邹清明. 基于液压传感技术的智能型隔震橡胶支座的性能研究. *预应力技术*, **2016**(2), 16-17.

[3] Qiu, A. D.; Li, P. L.; Yang, Z. K.; Yao, Y.; Lee, I.; Ma, J. A path beyond metal and silicon: polymer/nanomaterial composites for stretchable strain sensors. *Adv. Funct. Mater.*, **2019**, 29(17), 1806306.

[4] Park, J.; You, I.; Shin, S.; Jeong, U. Material approaches to stretchable strain sensors. *ChemPhysChem*, **2015**, 16(6), 1155-1163.

[5] Amjadi, M.; Kyung, K. U.; Park, I.; Sitti, M. Stretchable, skin-mountable, and wearable strain sensors and their potential applications: a review. *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, 26(11), 1678-1698.

[6] Vidya, Mandal, L.; Verma, B.; Patel, P. K. Review on polymer nanocomposite for ballistic & aerospace applications. *Mater. Today Proc.*, **2020**, 26, 3161-3166.

[7] Gao, Y.; Fang, X. L.; Tan, J. P.; Lu, T.; Pan, L. K.; Xuan, F. Z. Highly sensitive strain sensors based on fragmentized carbon nanotube/polydimethylsiloxane composites. *Nanotechnology*, **2018**, 29(23), 235501.

[8] Motealleh, A.; Dorri, P.; Kehr, N. S. Injectable polymer/nanomaterial composites for the fabrication of three-dimensional biomaterial scaffolds. *Biomed. Mater. Bristol Engl.*, **2020**, 15(4), 045021.

[9] Sam-Daliri, O.; Faller, L. M.; Farahani, M.; Roshanghias, A.; Oberlercher, H.; Mitterer, T.; Araee, A.; Zangl, H. MWCNT-epoxy nanocomposite sensors for structural health monitoring. *Electronics*, **2018**, 7(8), 143.

[10] Imtiaz, S.; Siddiq, M.; Kausar, A.; Muntha, S. T.; Ambreen, J.; Bibi, I. A review featuring fabrication, properties and applications of carbon nanotubes (CNTs) reinforced polymer and epoxy nanocomposites. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2018**, 36(4), 445-461.

[11] Thostenson, E. T.; Ren, Z. F.; Chou, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, **2001**, 61(13), 1899-1912.

[12] 白彦江, 李京超, 张茜, 周鑫磊, 卢咏来, 张立群. 碳纳米管束与炭黑并用对天然橡胶导热性能和动态力学性能的影响. *北京化工大学学报(自然科学版)*, **2020**, 47(4), 30-38.

[13] Ünügül, T.; Karaağaç, B. Vulcanization of chlorinated polyethylene/chloroprene rubber compounds at lower temperatures in the presence of reactive silanes. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2021**, 138(23), 50544.

[14] Maya, M. G.; Abraham, J.; Arif, P. M.; Moni, G.; George, J. J.; George, S. C.; Thomas, S. A comprehensive study on the impact of RGO/MWCNT hybrid filler reinforced polychloroprene rubber multifunctional nanocomposites. *Polym. Test*, **2020**, 87, 106525.

[15] Xu, Z. C.; Zheng, L.; Wen, S. P.; Liu, L. Graphene oxide-supported zinc oxide nanoparticles for chloroprene rubber with improved crosslinking network and mechanical properties. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2019**, 124, 105492.

[16] Kong, L. M.; Zhu, Y.; Huang, G. S.; Wu, J. R. Carbon nanodots as dual role of crosslinking and reinforcing chloroprene rubber. *Compos. Commun.*, **2020**, 22, 100441.

[17] Choi, J.; Quagliato, L.; Shin, J.; Kim, N. Investigation on the static and cyclic anisotropic mechanical behavior of polychloroprene rubber (CR) reinforced with tungsten nano-particles. *Eng. Fract. Mech.*, **2020**, 235, 107183.

[18] Maya, M. G.; George, S. C.; Jose, T.; Kailas, L.; Thomas, S. Development of a flexible and conductive elastomeric composite based on chloroprene rubber. *Polym. Test.*, **2018**, 65, 256-263.

[19] 刘菲菲, 廖珂锐, 王兆波. 炭黑增强氯丁橡胶硫化胶压缩 Mullins 效应的强化. *合成橡胶工业*, **2020**, 43(1), 38-42.

[20] 王锋, 郑聚成, 杨绮波. 碳纳米管/橡胶复合材料的研究进展. *弹性体*, **2015**, 25(6), 82-85.

[21] 肖同亮, 李培军, 赵树高. CB/CNTs/SSBR 与 SiO_2/CNTs/SSBR 复合材料的基本性能研究. *弹性体*, **2015**, 25(1), 58-62.

[22] 申锴泉, 李化毅, 王垚. 气相原位聚合制备碳纳米管/乙丙橡胶复合材料及其性能表征. *新型炭材料*, **2020**, 35(1), 73-79.

[23] Krainoi, A.; Kummerlöwe, C.; Nakaramontri, Y.; Vennemann, N.; Pichaiyut, S.; Wisunthorn, S.; Nakason, C. Influence of critical carbon nanotube loading on mechanical and electrical properties of epoxidized natural rubber nanocomposites. *Polym. Test.*, **2018**, 66, 122-136.

[24] Torres, R.; Venugopalarao, A.; Neckel, I.; Ramalingame, R.; Muller, C.; Kanoun, O. Strain sensor based on MWCNT-natural rubber composite for wearable electronics. *IEEE*, **2016**.

[25] Liu, X. Y.; Guo, R. X.; Li, R.; Liu, H.; Fan, Z. M.; Yang, Y.; Lin, Z. W. Effect of the processing on the resistance-strain response of multiwalled carbon nanotube/natural rubber composites for use in large deformation sensors. *Nanomaterials*, **2021**, 11(7), 1845.

[26] Mao, Y. Y.; Wen, S. P.; Chen, Y. L.; Zhang, F. Z.; Panine, P.; Chan, T. W.; Zhang, L. Q.; Liang, Y. R.; Liu, L. High performance graphene oxide based rubber composites. *Sci. Rep.*, **2013**, 3,2508.

[27] Marsden, A. J.; Papageorgiou, D. G.; Vallés, C.; Liscio, A.; Palermo, V.; Bissett, M. A.; Young, R. J.; Kinloch, I. A. Electrical percolation in graphene-polymer composites. *2D Mater.*, **2018**, 5(3), 32003.

[28] Ma, P. C.; Siddiqui, N. A.; Marom, G.; Kim, J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Compos. A Appl. Sci. Manuf.*, **2010**, 41(10), 1345-1367.

[29] Yang, H.; Yao, X. F.; Zheng, Z.; Gong, L. H.; Yuan, L.; Yuan, Y. N.; Liu, Y. H. Highly sensitive and stretchable graphene-silicone rubber composites for strain sensing. *Compos. Sci. Technol.*, **2018**, 167, 371-378.

[30] Lin, Y.; Dong, X. C.; Liu, S. Q.; Chen, S.; Wei, Y.; Liu, L. Graphene-elastomer composites with segregated nanostructured network for liquid and strain sensing application. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(36), 24143-24151.

[31] Yang, X. D.; Sun, L. Y.; Zhang, C.; Huang, B. C.; Chu, Y. T.; Zhan, B. W. Modulating the sensing behaviors of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene)/carbon nanotubes with low-dimensional fillers for large deformation sensors. *Compos. B Eng.*, **2019**, 160, 605-614.

[32] Liu, H.; Li, Y. L.; Dai, K.; Zheng, G. Q.; Liu, C. T.; Shen, C. Y.; Yan, X. R.; Guo, J.; Guo, Z. H. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(1), 157-166.

[33] Zhang, R.; Deng, H.; Valenca, R.; Jin, J. H.; Fu, Q.; Bilotti, E.; Peijs, T. Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading. *Compos. Sci. Technol.*, **2013**, 74, 1-5.

[34] Yang, H.; Yao, X. F.; Yuan, L.; Gong, L. H.; Liu, Y. H. Strain-sensitive electrical conductivity of carbon nanotube-graphene-filled rubber composites under cyclic loading. *Nanoscale*, **2019**, 11(2), 578-586.

[35] Bueche, F. Mullins effect and rubber-filler interaction. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, 5(15), 271-281.

[36] Duan, L. Y.; Fu, S. R.; Deng, H.; Zhang, Q.; Wang, K.; Chen, F.; Fu, Q. The resistivity-strain behavior of conductive polymer composites: Stability and sensitivity. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(40), 17085-17098.

[37] Zhang, X. W.; Pan, Y.; Zheng, Q.; Yi, X. S. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2000**, 38(21), 2739-2749.