



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109661195 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201780054147.0

(22)申请日 2017.09.11

(30)优先权数据

16188296.4 2016.09.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/072730 2017.09.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/046725 EN 2018.03.15

(71)申请人 贺利氏德国有限两合公司

地址 德国哈瑙

(72)发明人 S·希布利 H·斯皮希特

C·诺伊曼 T·沃纳

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

代理人 张蓉珺 林柏楠

(51)Int.Cl.

A61B 5/00(2006.01)

B82Y 15/00(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

G01L 1/18(2006.01)

G01L 1/20(2006.01)

H01B 1/24(2006.01)

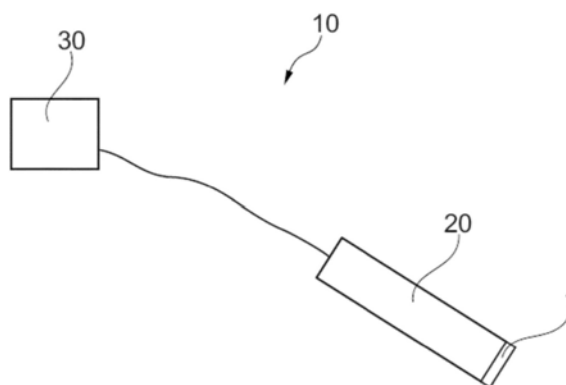
权利要求书2页 说明书8页 附图5页

(54)发明名称

压阻材料

(57)摘要

本发明涉及压阻材料、包含这样的压阻材料的检测单元、和制造这样的压阻材料的方法。还描述了该压阻材料或该检测单元的若干用途。该压阻材料包含碳组分和弹性体组分的配混物。碳组分包含含大孔的碳粒子。弹性体组分包含聚合物链。碳粒子中的至少一些大孔被聚合物链穿入以在碳粒子之间形成压阻互连。



1. 压阻材料 (1), 其包含下列组分的配混物:
 - 碳组分 (2), 和
 - 弹性体组分 (3),其中碳组分 (2) 包含含大孔的碳粒子 (4),
其中弹性体组分 (3) 包含聚合物链 (5), 且
其中碳粒子 (4) 中的至少一些大孔被聚合物链 (5) 穿入以在碳粒子 (4) 之间形成压阻互连。
2. 根据权利要求1的材料, 其中碳粒子 (4) 高度多孔, 具有在 0.7 至 $3.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的总孔隙体积。
3. 根据权利要求1或2的材料, 其中碳粒子 (4) 中的大孔互连并具有在 50 至 1000nm 之间的尺寸。
4. 根据前述权利要求的材料, 其中碳粒子 (4) 中的大孔具有在 0.6 至 $2.4\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的大孔体积。
5. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳粒子 (4) 进一步包含具有在 10 至 50nm 之间的尺寸和在 0.05 至 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的中孔体积的中孔。
6. 根据前述权利要求之一的材料, 其中将碳组分 (2) 石墨化到在 60 至 80% 之间的石墨化程度。
7. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳粒子 (4) 基本不含尺寸小于 2nm 的微孔。
8. 根据前述权利要求之一的材料, 其中通过聚合物链 (5) 实现碳粒子 (4) 之间的压阻互连, 所述聚合物链 (5) 配置为在压阻材料 (1) 受到压缩荷载时重排使得在碳粒子 (4) 之间形成电通路从而降低压阻材料 (1) 的电阻。
9. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳组分 (2) 在弹性体组分 (3) 中的量接近突增界限 (P) 或在突增界限 (P) 内。
10. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳组分 (2) 在弹性体组分 (3) 中的量在 1 至 30 重量%之间, 优选在 15 至 26 重量%之间。
11. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳粒子 (4) 具有在 1 至 $100\mu\text{m}$ 之间, 优选在 5 至 $20\mu\text{m}$ 之间的尺寸 d_{50} 。
12. 根据前述权利要求之一的材料, 其中聚合物链 (5) 仅穿入大于填充阈值的孔隙, 并且其中所述填充阈值在 60 至 250nm 之间。
13. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳组分 (2) 具有在 1.6 至 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 之间的密度。
14. 根据前述权利要求之一的材料, 其中碳组分 (2) 具有在 5 至 $500\text{m}^2/\text{g}$ 之间的比表面积。
15. 根据前述权利要求之一的材料, 其中弹性体组分 (3) 包含橡胶和/或有机硅。
16. 根据前一权利要求的材料, 其中橡胶是苯乙烯丁二烯橡胶或乙烯丙烯二烯橡胶。
17. 根据权利要求15的材料, 其中所述弹性体组分的有机硅具有在 10Pa s 至 2000Pa s 之间的粘度。
18. 检测单元 (10), 其包含:
 - 检测元件 (20), 和
 - 加工元件 (30),其中检测元件 (20) 由根据前述权利要求之一的压阻材料 (1) 制成, 且

其中加工元件(30)被配置为将通过压阻材料(1)检测到的电阻降低加工成施加到压阻材料(1)上的压缩荷载的值。

19.根据前述权利要求之一的材料或检测单元用于探针以检测探针相对于周围介质的力、压力、运动和/或振动的用途。

20.根据前一权利要求的用途,其中所述探针是配置为检测0.02N至10N的力的导管尖端。

21.根据权利要求19的用途,其中所述探针是配置为检测40mmHg至200mmHg的血压的血压传感器。

22.根据权利要求19的用途,其中所述探针是配置为检测机械接触的人工皮肤组件。

23.制造压阻材料(1)的方法,其中所述方法包括下列步骤:

-将弹性体组分(3)和碳组分(2)混合成混合物,其中弹性体组分(3)包含聚合物链(5)且碳组分(2)包含含大孔的碳粒子(4),和

-固化所述混合物以使碳粒子(4)中的至少一些大孔被聚合物链(5)穿入以在碳粒子(4)之间形成压阻互连。

24.根据前一权利要求的方法,其进一步包括在1400至3000°C之间,优选在2300至2600°C之间,将碳组分(2)石墨化的步骤。

压阻材料

发明领域

[0001] 本发明涉及压阻材料、包含这种压阻材料的检测单元、和制造这种压阻材料的方法。还描述了该材料和该检测单元的若干用途。

[0002] 发明背景

[0003] 传统压阻材料,例如MEMS压力传感器中所用的传统压阻材料,具有局限性,特别是在它们的灵敏度方面。例如,当用于医疗领域时,几乎不能使用由传统压阻或压电材料制成的装置,因为它们不提供足够的灵敏度和挠性,而且相当大,并因此使例如医疗部件变硬。

[0004] 发明概述

[0005] 因此,可能需要提供改进的压阻材料,其能够形成具有改进的灵敏度的压阻装置。

[0006] 通过独立权利要求的主题解决本发明的问题;其中在从属权利要求中包含进一步的实施方案。应该指出,下面描述的本发明的各方面也适用于压阻材料、包含这样的压阻材料的检测单元、制造这样的压阻材料的方法以及该压阻材料或该检测单元的所述用途。

[0007] 根据本发明,提出一种压阻材料。所述压阻材料包含碳组分和弹性体组分的配混物(compound)。碳组分包含含大孔的碳粒子。弹性体组分包含聚合物链。碳粒子中的至少一些大孔被聚合物链穿入(infiltrated)以在碳粒子之间形成压阻互连。

[0008] 术语“压阻”可被理解为是当对压阻材料施加机械应力时压阻材料发生电阻率变化。机械应力可以是弹性荷载、等压荷载或单向压缩荷载。机械应力可以是力、压力、运动、振动、加速和伸长的至少一种。

[0009] 术语“压阻互连”可被理解为是将碳组分和弹性体组分互连以形成具有压阻效应的配混物材料。这意味着,当对碳组分和弹性体组分的配混物施加机械应力时,该配混物表现出其电阻率变化,特别是电阻率的降低和电导率的提高。

[0010] 碳组分和弹性体组分之间的互连包含弹性体组分的聚合物链穿入碳粒子内的大孔中。

[0011] 碳粒子的大孔的尺寸因此可适应弹性体组分的聚合物前体的尺寸。这意味着,聚合物乳液粒子的直径在大孔的直径范围内。该互连可进一步包括通过聚合物链连接至少一些碳粒子。碳粒子和聚合物链之间的这种刚性机械互连能使该材料在弹性压缩后基本完全几何复原。

[0012] 该互连的压阻基于当压阻材料受到压缩荷载时碳组分的碳粒子之间的聚合物链重排和松弛的事实。该重排和松弛能在导电碳粒子之间形成电通路并因此降低压阻材料的电阻。

[0013] 换言之,根据本发明的压阻材料可以是包含被多孔碳粒子填充的弹性体的材料以构成在受到压力时表现出电阻的负变化的电阻式传感器的一部分。

[0014] 因此,本发明涉及具有至少一个下列优点的压阻材料:有可能形成表现出优异灵敏度的压阻装置、有可能形成极小的压阻装置、有可能形成柔性压阻装置、和有可能形成具有大测量或检测范围、对温度的小依赖性和/或极好松弛行为的压阻装置。此外,根据本发明的压阻材料可容易和廉价地制造,可以所有种类的形状和尺寸制造(例如通过3D和传统

打印、拉制、模制、注射成型、绘涂 (painting)、喷涂、丝网印刷、涂布等) 并可在制造过程中通过例如调节弹性体组分的物理性质调整其弹性模量、挠性等。

[0015] 术语“碳组分”可被理解为包含具有开孔和大孔的碳粒子的组分。术语“大孔”可被理解为具有通过例如压汞法 (Hg porosimetry) 测得的在50至1000nm之间的尺寸的孔隙。该碳粒子可高度多孔。术语“高度多孔”可被理解为具有在 0.7 至 $3.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间, 优选在 0.9 至 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的总孔隙体积。

[0016] 术语“弹性体组分”可被理解为包含弹性体 (其是弹性聚合物) 的组分。弹性体的分子结构可被想象成“意大利面和肉丸 (spaghetti and meatball)”结构, 其中肉丸代表交联。弹性源自长链自己重新配置以分配外加应力的能力。共价交联确保在移除机械应力时弹性体恢复其原始配制。

[0017] 术语“聚合物链”可被理解为在单体之间的共价键合的连接以形成网络。在压阻材料的无荷载状态下聚合物链可能阻碍碳粒子之间的电导性。当对压阻材料施加荷载 (例如机械压力) 时, 可能压缩聚合物链且导电碳粒子可能互相接触以实现压阻材料的电导性。

[0018] 术语“穿入 (infiltrated)”可被理解为聚合物链刺入 (penetrate) 碳粒子的孔隙中。聚合物链也可刺穿碳粒子的孔隙并由此将几个碳粒子互相连接。

[0019] 在一个实例中, 碳粒子中的大孔具有由在50至1000nm范围内的孔尺寸计算的在 0.6 至 $2.4\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的大孔体积, 优选在 0.8 至 $2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。这样大的大孔体积能被弹性体组分的聚合物链填充并由此固定聚合物链。

[0020] 在一个实例中, 碳粒子进一步包含具有在 0.05 至 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 之间, 优选在 0.1 至 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$ 之间的中孔体积的中孔。术语“中孔”可被理解为具有通过例如压汞法测得的在2至50nm之间的尺寸的孔隙。

[0021] 在一个实例中, 将碳组分石墨化。术语“石墨化”可被理解为通过暴露于升高的温度 (例如在 1400 至 3000°C 之间) 而引发石墨碳的形成。在石墨化过程中, 微孔倾向于消失, 中孔重排, 大孔保持不变。结果获得包含具有大量大孔的碳粒子的石墨化多孔碳组分。大孔可互相连接。碳组分中的石墨形成导致提高的电导率。碳组分的石墨化在此可在 1400 至 3000°C 之间, 优选在 2300 至 2600°C 之间进行。

[0022] 在一个实例中, 将碳组分石墨化到在60至80%之间的石墨化程度, 优选到超过70%的石墨化程度。石墨化程度 g 可基于石墨基面水平 (basal levels) 的测得距离 d_{002} 计算: $g = (344\text{pm} - d_{002}) / (344\text{pm} - 335.4\text{pm})$ 。

[0023] 小距离 d_{002} 值因此与高石墨化程度相关。

[0024] 在一个实例中, 碳粒子基本不含微孔 (其可被理解为具有小于 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 的微孔体积)。术语“微孔”可被理解为具有通过氮气吸附 (BET) 测得的小于2nm的尺寸的孔隙。

[0025] 在一个实例中, 碳组分在弹性体组分中的量接近突增界限 (percolation threshold)。接近是指在突增界限的区域内, 在没有经受荷载时在压阻材料中只存在少数导电通路。但是, 如果对压阻材料施加荷载, 则弹性体组分被压缩且导电碳粒子互相接触。出现进一步的导电通路, 因此提高压阻材料的电导率。因此, 在接近突增界限时, 对压力的敏感度极高。在突增界限的区域外, 不存在压阻材料的电导率突变。

[0026] 在一个实例中, 碳组分在弹性体组分中的量在1至30重量%之间, 优选在15至26重量%之间。

[0027] 在一个实例中,碳粒子具有在1至100 μm 之间,优选在5至20 μm 之间的尺寸d50。

[0028] 在一个实例中,聚合物链仅穿入大于填充阈值的孔隙。例如,填充阈值在60至250nm之间,优选在60至150nm之间。

[0029] 在一个实例中,碳组分具有通过氦比重瓶法测得的在1.6至2.26g/cm³之间,优选在2.0至2.26g/cm³之间的真密度。

[0030] 在一个实例中,碳组分具有在5至500m²/g之间,优选在10至70m²/g之间的比表面积。在此根据BET (Brunauer-Emmett-Teller) 测量比表面积。

[0031] 在一个实例中,弹性体组分包含橡胶和/或有机硅(silicone)。橡胶可以是苯乙烯丁二烯橡胶、乙烯丙烯二烯橡胶等。当例如根据DIN53019测量时,弹性体组分的有机硅可具有在10Pa s至2000Pa s之间的未固化状态下粘度。

[0032] 根据本发明,还提出一种检测单元。所述检测单元包含检测元件和加工元件。检测元件包含如上所述的压阻材料。检测元件可以是探针、导管尖端、血压传感器、人工皮肤组件等。加工元件被配置为将通过所述压阻材料检测到的电阻降低加工成施加到所述压阻材料上的压缩荷载的值。加工元件可以是模拟数字转换器。

[0033] 根据本发明,还提出如上所述的材料或检测单元的若干用途。一般而言,所述材料或所述检测单元可替代所有技术领域中的所有种类的弹性体组分而不影响机械行为。

[0034] 在一个实例中,该材料或检测单元用于探针以检测探针相对于周围介质的力、压力、运动和/或振动。此外,有可能检测力、压力、运动、振动等的变化。此外,有可能检测加速或伸长或它们的变化。周围介质可以是气体、液体或固体。其可以是骨、组织、器官、血液和/或类似物。当使用几个探针时,也有可能检测力、压力、运动、振动等的发生位置或变化。

[0035] 在一个实例中,该探针是配置为检测力的导管尖端。该力可在0.02N至10N的范围内。这样的导管尖端可用于避免在(例如经过血管)移动(气囊)导管时损害周围介质以助于导引导管经过周围介质等。

[0036] 例如,该探针是消融电极(ablation electrode)的一部分以允许更好地控制消融参数。

[0037] 在一个实例中,该探针是配置为检测血压的血压传感器。血压可在40mmHg至200mmHg的范围内。这样的血压传感器可用于例如辅助在调节或运行过程中的起搏器,或表征血管收缩。

[0038] 例如,该探针被配置为检测器官(例如肺和/或心脏)的运动,例如检测睡眠呼吸暂停。例如,该探针被配置为用作用于例如人体运动检测的应变传感器。

[0039] 在一个实例中,该探针是人工皮肤、肌肉或毛发组件。例如,皮肤组件可配置为检测触觉。

[0040] 例如,该探针是智能纺织品或服装(例如糖尿病袜或脉搏测量服装)的一部分。在所有情况下,可以通过例如挤出、丝网印刷或借助刮刀将该探针施加到例如弹性体基底上。例如,该探针是脉搏测量装置(例如智能手表)的一部分。

[0041] 例如,该探针是可穿戴柔性拉伸传感器(wearable flexible stretch sensor)的一部分。例如,该探针是用于检测施加在例如骨骼(特别是足部)的应变(stain)的应力计的一部分。该探针可集成到运动器材,例如橄榄球或冰球头盔中以检测例如头部撞击的严重程度。

[0042] 例如,该探针是用于例如抓握仪器(gripping instrument)的触觉传感器的一部分。

[0043] 根据本发明,还提出一种制造压阻材料的方法。其包括下列步骤:

[0044] a) 将弹性体组分和碳组分混合成混合物,其中所述弹性体组分包含聚合物链且所述碳组分包含含大孔的碳粒子,和

[0045] b) 固化所述混合物以使碳粒子中的至少一些大孔被聚合物链穿入以在碳粒子之间形成压阻互连。

[0046] 所述弹性体组分可以是液体或乳液并可由至少一种,优选两种液体亚组分制成。

[0047] 在一个实例中,所述方法进一步包括在1400至3000°C之间,优选在2300至2600°C之间将碳组分石墨化的步骤。在该实例中,在混合步骤之前引入石墨化步骤。

[0048] 例如,所述方法进一步包括借助例如挤出或丝网印刷将所述混合物成型为要制造的产物的预定形状的步骤。这可在固化步骤前进行。固化可以在200°C下进行例如4小时。例如,所述方法进一步包括电接触固化产物的步骤。

[0049] 应该理解的是,根据独立权利要求的压阻材料、包含这样的压阻材料的检测单元、制造这样的压阻材料的方法、和压阻材料或检测单元的所述用途具有类似和/或相同的优选实施方案,特别如从属权利要求中定义。应该进一步理解的是,本发明的优选实施方案也可以是从属权利要求与各自的独立权利要求的任何组合。

[0050] 本发明的这些和其它方面从下述实施方案中显而易见并参考下述实施方案阐释。

[0051] 试验方法

[0052] 如果对特定参数没有规定试验方法,则必须采用本领域中已知的标准试验方法。这特别应该是根据公布日期最接近本申请的提交日期的相应DIN和/或ISO规定的试验方法。如果没有规定测量条件,则应该采用根据IUPAC标准的标准条件(SATP条件),其是298,15K的温度和100kPa的绝对压力。

[0053] 孔隙体积和孔尺寸(pore size)

[0054] 多孔材料的比孔容是被空洞占据的材料自由体积。

[0055] 借助根据ISO 15901-1(2005)标准的压汞法测定碳粒子的孔隙体积和孔尺寸。根据这种方法,水银作为不润湿液体在高压下和对着探针的表面张力压入多孔材料的孔隙。由于压入所需的力与孔尺寸成反比,这种方法能够测定样品的累积总孔隙体积和孔尺寸分布。

[0056] 所用孔度计是用于低压测量(直至4巴)的“ThermoFisher Scientific PASCAL 140”和用于高压测量(直至4000巴)的“ThermoFisher Scientific PASCAL 440”。这两个仪器都借助具有75nm的标准化孔直径的多孔玻璃正方块(squares)(获自 **Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Institut für Technische Chemie**) 校准。使用Washburn方法,对实际温度校正水银密度。对于表面张力,设定0,484N/m的值,对于接触角,设定141,1°的值。样品量在30至40mg之间。在测量开始前,试验样品在真空中在0.01kPa的绝对压力下在120°C下干燥24小时。

[0057] 比表面积

[0058] 根据DIN ISO 9277:1995标准,借助根据Brunauer、Emmet和Teller方法(BET方法)的吸附测量法测定碳组分的比表面积。

[0059] 所用仪器是“Quantachrome NOVA-3000”，其根据SMART方法(具有适应性速率定量给料的吸附(sorption with adaptive rate dosing))工作。所用参考材料是Alumina SARM-13和SARM-214,两者都由该仪器的制造商提供。测定氮气的饱和蒸气压(N₂ 4.0)并将试验样品在真空下在200℃下干燥1小时。在冷却后,测定试验样品的重量并随后通过抽空至200毫巴的绝对压力脱气。在形成吸附分子的单层和多层的压力范围内,由根据Brunauer、Emmet和Teller的多吸附等温线(BET等温线)测定比表面积(BET-SSA)。

[0060] 粒度分布

[0061] 借助根据ISO 13320的分散样品的激光衍射测定碳粒子的粒度和粒度分布。

[0062] 所用仪器是Mastersizer 3000 (Malvern),其使用He-Ne激光器、蓝光LED和湿分散单元以在环境温度(23℃)下测量。将湿分散单元调节到80%的超声输出,并且水充当分散剂。使用该装置软件21CFR用形状因数1测定粒度分布的d50值。

[0063] d50值被定义为没有达到累积粒子体积的50%的粒度(粒度的中值)。

[0064] 密度

[0065] 使用根据DIN 66137-2(2004年12月)的“Thermo Pycnomatic ATC”用氦气作为样品气体通过气体比重瓶法测定碳组分的沉积密度。

[0066] 样品重量为 0.5 ± 0.1 g,使用大约 7.5cm^3 的泡孔(cell)体积,大约 20cm^3 的参考体积,12sec的平衡delta时间和 20.0°C 的温度,2巴压力。在测量前,样品在真空下在 200°C 下干燥1小时。

[0067] 石墨化程度

[0068] 石墨基面水平(basal level)距离d002通过X-射线衍射测量并基于Scherrer方程计算。

[0069] 然后基于石墨基面水平(basal levels)的测得距离d002计算碳粒子的石墨化程度 $g:g = (344\text{pm} - d002) / (344\text{pm} - 335.4\text{pm})$ 。

[0070] 电导率和突增界限

[0071] 为了测定压阻材料的突增界限,制造具有不同浓度的碳组分的分散体样品。在各碳粒子浓度下,由该分散体制造4个压制材料的条状(strand-like)探针。为了测定突增界限,根据下列方法测定探针的电导率。

[0072] 借助具有镀金表面的电极向探针施加电流并测量探针的电压降。基于该测量值和施加的电流,测定探针的电阻和因此电导率(S/cm)。大于 1S/cm 的测量值被评定为“导电”。

[0073] 在发现造成导电的碳粒子浓度后,制造具有类似粒子浓度的另外的分散体,并相应地测定电导率。

[0074] 填充阈值

[0075] 用扫描电子显微镜“FEI Nova NanoSEM 450”通过扫描电子显微术(SEM)测定碳粒子的填充阈值。

[0076] 基于扫描电子显微镜的数字标尺(digital scale)测定未被弹性体组分填充的孔隙的尺寸(长度和/或直径)。

[0077] 附图简述

[0078] 下面参照附图描述本发明的示例性实施方案:

[0079] 图1显示根据本发明的检测单元的一个实例的示意图。

- [0080] 图2示意性和示例性显示根据本发明的压阻材料的一个实施方案。
- [0081] 图3显示示例性碳组分的粒度分布。
- [0082] 图4显示示例性碳粒子的孔尺寸分布。
- [0083] 图5显示压阻材料的电导率vs碳浓度的示意性概览。
- [0084] 图6显示制造根据本发明的压阻材料的方法的一个实例的基本步骤。
- [0085] 图7显示突增界限。
- [0086] 图8显示在提高的荷载下检测到的电阻。
- [0087] 图9显示在血压的线性提高下检测到的电阻。
- [0088] 实施方案详述
- [0089] 图1示意性和示例性显示根据本发明的检测单元10的一个实施方案。检测单元10包含检测元件20和加工元件30。
- [0090] 加工元件30可以是模拟数字转换器。加工元件30将通过压阻材料1检测到的电阻降低加工成施加到压阻材料1上的压缩荷载的值。
- [0091] 检测元件20可以是探针、导管尖端、血压传感器、人工皮肤组件等。检测元件20包含压阻材料1。
- [0092] 图2示意性和示例性显示根据本发明的压阻材料1的一个实施方案。图2a显示无荷载或压力的压阻材料1。图2b显示在等压荷载或压力下的压阻材料1。图2c显示在单轴荷载或压力下的压阻材料1。
- [0093] 如图2a中所示,压阻材料1包含碳组分2和弹性体组分3的配混物。碳组分2包含含大孔(未显示)的多孔碳粒子4。弹性体组分3包含预加应力的聚合物链5。聚合物链5穿入碳粒子4中的大部分大孔。此外,大部分碳粒子4通过聚合物链5连接。
- [0094] 如图2b和2c中所示,压阻材料1的压阻性基于当压阻材料1受到压缩荷载(在图2b中为等压,在图2c中为单轴)时碳组分2的碳粒子4之间的聚合物链5重排和松弛的事实。该重排和松弛能在碳粒子4之间形成电通路并因此降低压阻材料1的电阻。
- [0095] 弹性体组分3在此是有机硅前体。
- [0096] 碳组分2包含具有开孔的高度多孔碳粒子4。碳粒子4的孔隙包含尺寸在50至1000nm之间的大孔。图3显示示例性的碳组分2的粒度分布。碳组分2的碳粒子4主要在1至20 μm 之间。图4显示示例性的碳粒子4的孔尺寸分布。大孔的总孔隙体积在此为 $2.1\text{cm}^3/\text{g}$ 并通常在 0.7 至 $2.5\text{cm}^3/\text{g}$ 之间。碳粒子4进一步包含尺寸在2至50nm之间的中孔。
- [0097] 在此,聚合物链5仅穿入大于在60至250nm之间的填充阈值的孔隙。未填充小的大孔和中孔。由于该材料的石墨化,基本不存在微孔。
- [0098] 该材料中的碳组分2的量接近突增界限P,其在此为18重量%。
- [0099] 图5显示无外部荷载的压阻材料1的电导率vs碳浓度的示意性概览。该曲线显示在突增界限P的区域内该材料的电导率的变化。在突增界限P的区域上方和下方,不存在该材料的电导率突变。
- [0100] 当受到荷载时,弹性体组分3被压缩,因此不再阻碍实际导电的碳粒子4之间的接触。在碳粒子4之间出现导电通路。当压阻材料1中的碳组分2的量接近突增界限P时,导电通路的出现导致压阻材料1的电导率突增。容易检测到电导率的突增。因此,在接近突增界限P时,对压力的敏感度极高。在突增界限P的区域外,不存在压阻材料1的电导率突变。

[0101] 图6显示制造根据本发明的压阻材料1的方法的步骤的示意性概览。该方法包括下列步骤：

[0102] -在第一步骤S1中，将一种或多种弹性体组分3和碳组分2混合成混合物，其中弹性体组分3包含聚合物链5且碳组分2包含含大孔的碳粒子4。

[0103] -在第二步骤S2中，固化所述混合物以使碳粒子4中的至少一些大孔被聚合物链5穿入以在碳粒子4之间形成压阻互连。

[0104] 步骤S1还可包含与固化剂混合。固化剂也可以是弹性体组分。

实施例

[0105] 作为弹性体组分，使用双组分硅Elastosil LR 3003/10 (Wacker Chemie AG)。Elastosil LR 3003/10的两种亚组分都是液体和高粘的($\eta=74.000\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

[0106] 作为碳组分，使用大孔碳Porocarb HG3 Fine Grain (Heraeus)。Porocarb HG3 Fine Grain具有 $57\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $4\mu\text{m}$ 的粒度 d_{50} 。

[0107] 将碳组分分开分散在弹性体组分的两种亚组分中。这借助轧制机进行。然后将这两种都被碳组分填充的亚组分1:1混合以获得压阻材料。

[0108] 将该压阻材料成型为板形状和棒形状并在炉中在 200°C 下固化4小时。

[0109] 为了检测突增界限，制造具有不同浓度的碳粒子的压阻材料的几个样品并在没有任何外力/压力的情况下测量它们的电导率。结果显示在图7中。以18重量%的碳粒子浓度开始，检测电导率。在18重量%至19重量%之间的碳粒子浓度下检测到电阻的最大变化($2503\text{k}\Omega$)。以21重量%的碳粒子浓度开始，没有检测到电阻的显著变化。

[0110] 对压阻材料的样品施以单向和等压压力试验。借助压模进行单向压力试验。借助压力室进行等压压力试验。通过万用表(例如Agilent 34401a)监测电阻。

[0111] 图8显示在提高的荷载下检测到的电阻。区域I显示在施加荷载前的电阻。在区域II中，开始施加荷载且电阻降低。在0至4N之间的荷载下，电阻的负变化合计为 $614\text{k}\Omega$ 。区域III显示在将样品卸载时的峰和在将样品卸载后的电阻降低。区域IV显示电阻回到其初始值。

[0112] 图9显示在血压突增下检测到的电阻。血压的突增导致检测到的压阻材料的电阻的显著变化，这因此表现出对压力变化的高敏感性。

[0113] 作为弹性体组分，也可使用胶乳乳液分散体Lanxess S-62F。Lanxess S-62F包含68重量%的苯乙烯丁二烯橡胶并具有 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的标称密度。作为碳组分，仍可使用碳改性Porocarb HG3 Fine Grain (Heraeus)。

[0114] 在另一实施例中，将210克Porocarb HG-3FG添加到1162克Lanxess S-62F中以获得21重量%的碳浓度。将该混合物搅拌15分钟。在进一步搅拌过程中，在 60°C 下加入70克稀硫酸(pH 3)与1.4克聚合季胺(例如Perchem 503)。SBR胶乳粒子凝结并沉淀。通过离心分离液相。

[0115] 结果获得SBR橡胶配混物材料。其通过Brabender混合机B50进一步搅拌到 100°C 的温度并冷却至 50°C 。加入2.5克过氧化二枯基(Sigma-Aldrich)以引发交联。该混合物再在Brabender混合机中在 60°C 下搅拌，从混合机中取出并成型为样品以如上所述测试。

[0116] 必须指出，参照不同主题描述了本发明的实施方案。特别地，一些实施方案参照方

法型权利要求描述,而另一些实施方案参照装置型权利要求描述。但是,本领域技术人员从上文和下文的描述会得知,除非另行指明,除属于一类主题的特征的任何组合外,本申请也被认为公开了与不同主题相关的特征之间的任何组合。但是,可组合所有特征,以提供大于特征的简单相加的协同效应。

[0117] 尽管在附图和上文的描述中已图解和详细描述了本发明,但这样的图解和描述应被视为说明性或示例性而非限制性的。本发明不限于所公开的实施方案。由附图、本公开和从属权利要求书的研究,本领域技术人员在实施所要求保护的发明时可理解和实施对所公开的实施方案的其它变动。在权利要求中,词语“包含”不排除其它要素或步骤,且不定冠词“a”“an”不排除复数。单个加工器或其它单元可能履行权利要求中列举的几个项目的功能。某些措施列举在互相不同的从属权利要求中的事实并不意味着不能有利地使用这些措施的组合。权利要求中的任何参考符号不应被解释为限制其范围。

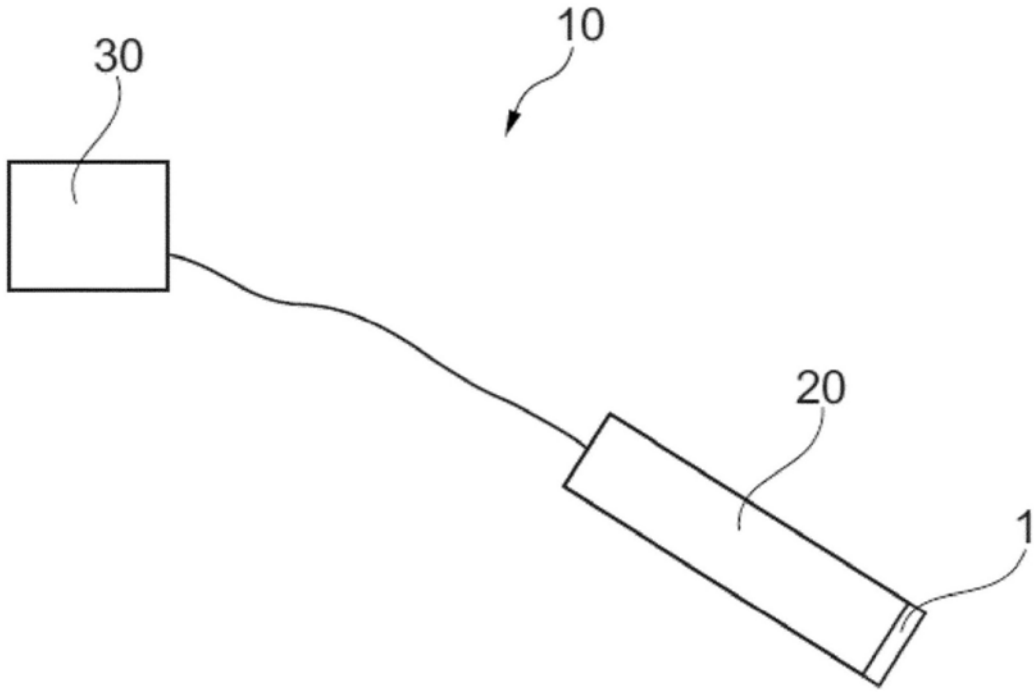


图1

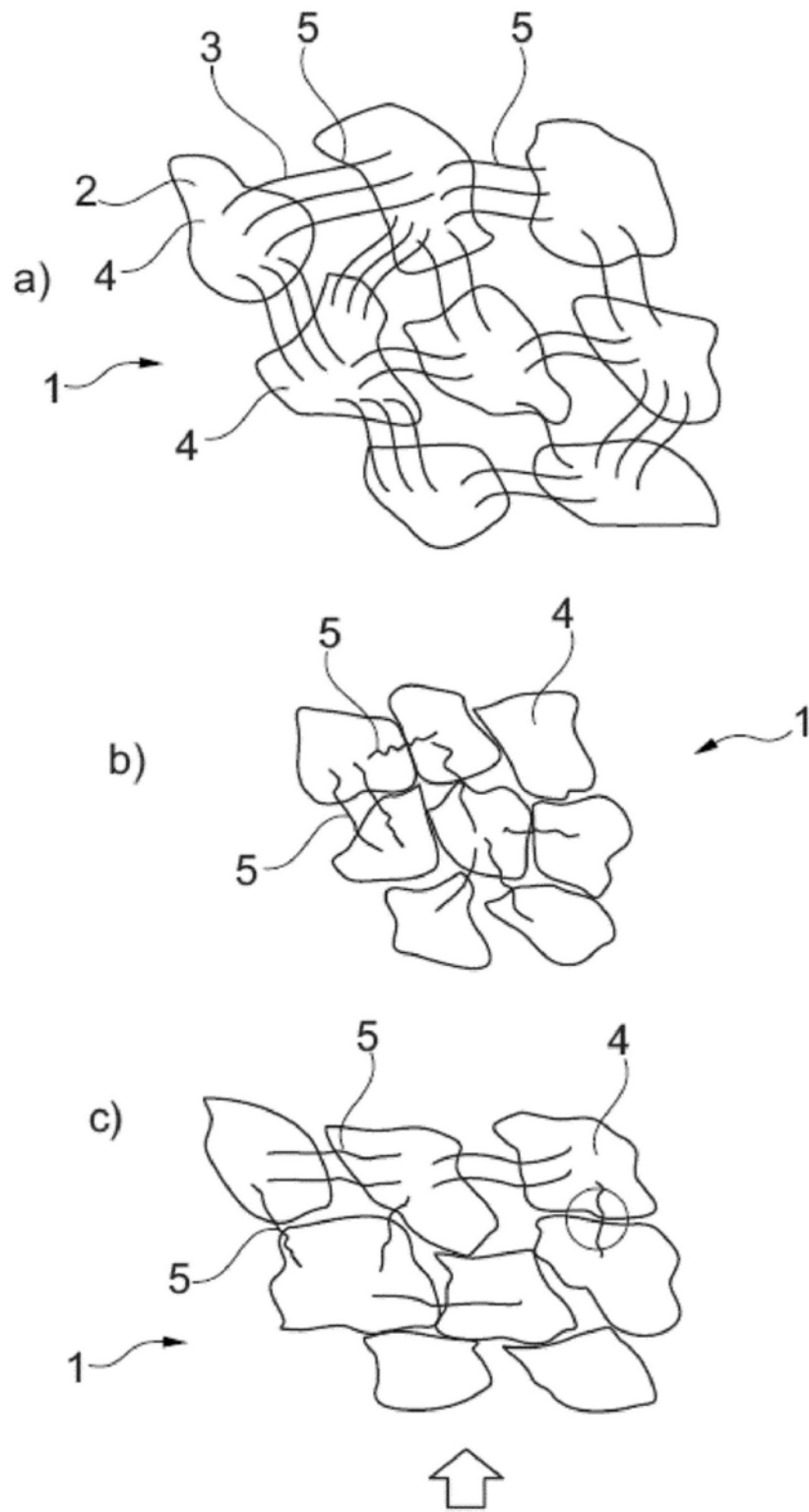


图2

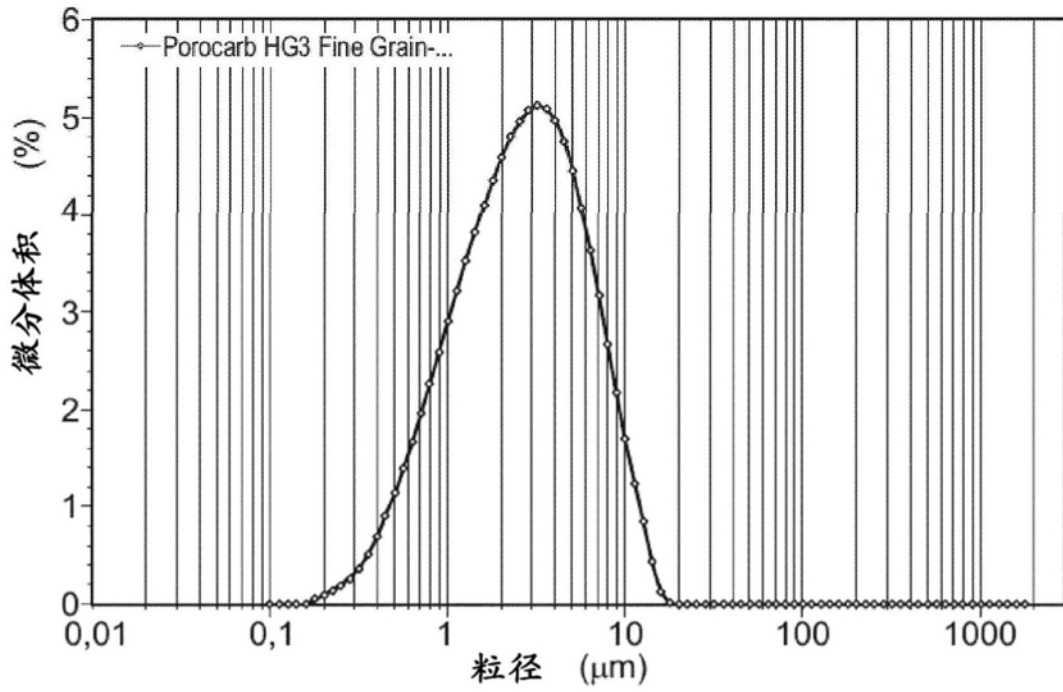


图3

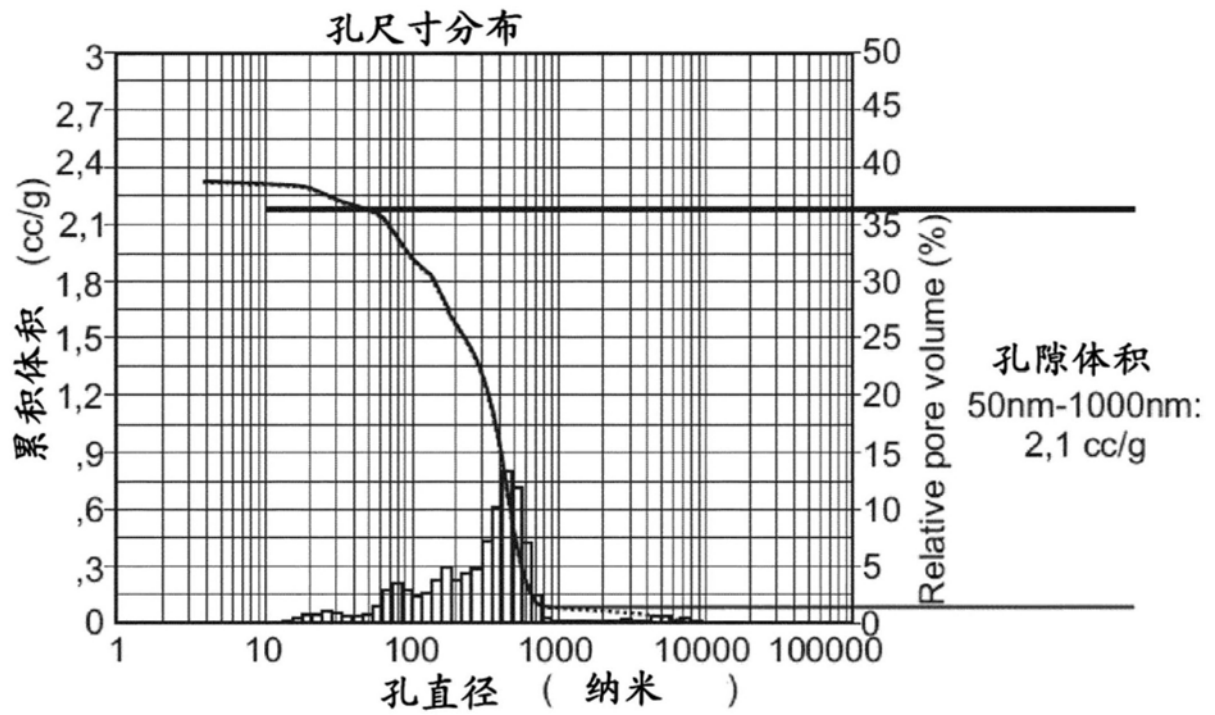


图4

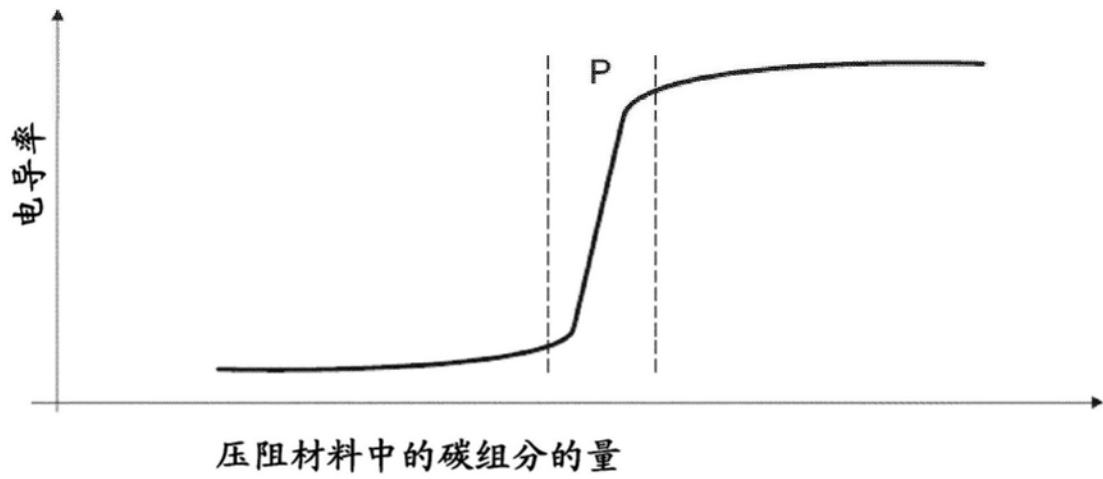


图5

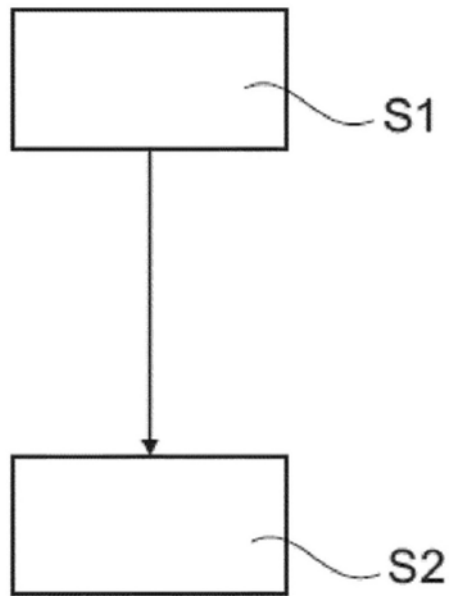


图6

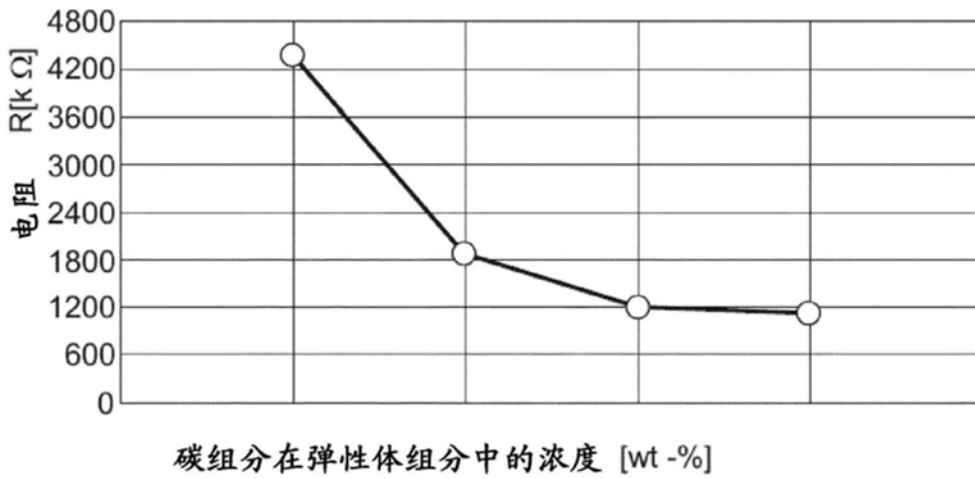


图7

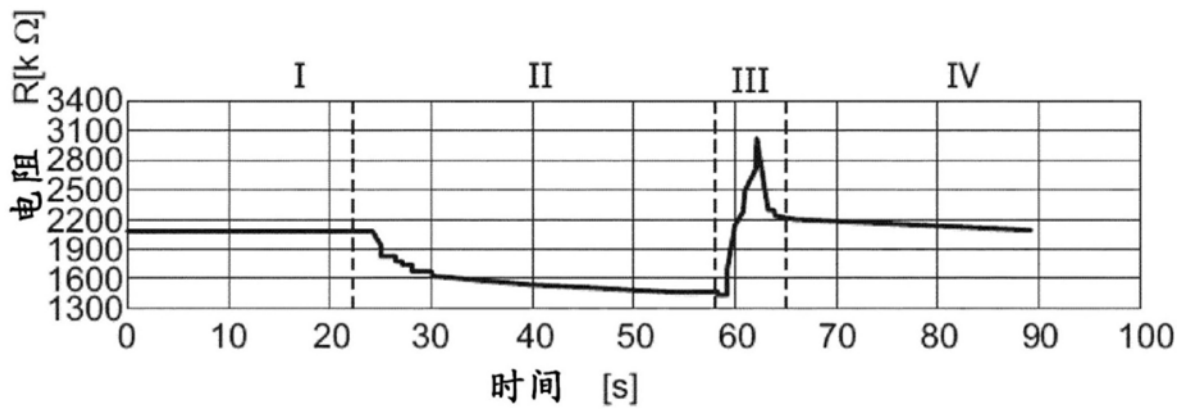


图8

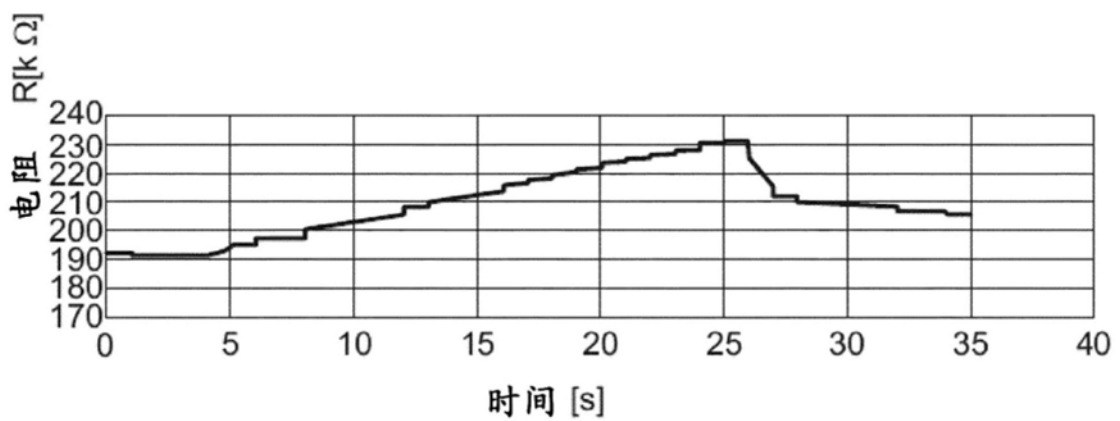


图9

专利名称(译)	压阻材料		
公开(公告)号	CN109661195A	公开(公告)日	2019-04-19
申请号	CN201780054147.0	申请日	2017-09-11
[标]申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限两合公司		
申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限两合公司		
当前申请(专利权)人(译)	贺利氏德国有限两合公司		
[标]发明人	C·诺伊曼 T·沃纳		
发明人	S·希布利 H·斯皮希特 C·诺伊曼 T·沃纳		
IPC分类号	A61B5/00 B82Y15/00 C08J3/24 G01L1/18 G01L1/20 H01B1/24		
CPC分类号	H01B1/24 A61B5/0215 A61B5/6843 A61B5/6852 A61B2562/0247 A61B2562/0261 C08J3/24 C08J2309/06 C08J2383/04 G01L1/18 G01L1/20 G01L9/0054		
优先权	2016188296 2016-09-12 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及压阻材料、包含这样的压阻材料的检测单元、和制造这样的压阻材料的方法。还描述了该压阻材料或该检测单元的若干用途。该压阻材料包含碳组分和弹性体组分的配混物。碳组分包含含大孔的碳粒子。弹性体组分包含聚合物链。碳粒子中的至少一些大孔被聚合物链穿入以在碳粒子之间形成压阻互连。

