复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 4 期 8 月 2009 年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0041-06

多壁碳纳米管增强炭黑/聚丙烯导电复合材料导电行为

杨 波[1,2]，陈光顺[1]，李 姜[1]，郭少云*[1]

(1. 高分子材料与工程国家重点实验室，四川大学 高分子研究所，成都 610065；
2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心，绵阳 621900)

摘 要： 为了充分利用不同导电粒子的导电作用，在炭黑(CB)/聚丙烯(PP)导电复合体系中引入了多壁碳纳米管(CNTs)。研究发现：引入的 CNTs 分散在 CB 粒子间起到“桥梁”作用，使体系的导电性能得到明显改善，并且 CB∶CNTs 为19∶1时其协同导电效果最好，该复合体系出现逾渗现象，对应的导电填料体积分数明显降低。在导电填料总体积分数为 4.76%时，少量 CNTs 的引入就可使复合体系的体积电阻率从 10^9 Ω·cm 下降到10^5 Ω·cm；同时少量的 CNTs 能明显抑制炭黑/聚丙烯导电复合材料的正温度效应(PTC)，使 PTC 强度从 6.10 降低到 1.48，PTC 转变峰温度从 166℃升高到 174℃。少量的 CNTs 可以使 PP 的结晶温度提高 12℃，对 PP 结晶的成核作用比 CB 更加明显。复合体系力学性能随导电填料体积分数增加而明显降低，但因为体积电阻率一定时 CB-CNTs/PP 体系所需导电填料体积分数较 CB/PP 体系明显降低，因此少量 CNTs 的引入能够使复合体系的力学性能得到更大程度的保持。

关键词： 多壁碳纳米管；炭黑；聚丙烯；导电复合材料；导电行为

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Multi-wall carbon nanotubes enhanced conductive behaviors of CB/PP electrical conductive composites

YANG Bo[1,2], CHEN Guangshun[1], LI Jiang[1], GUO Shaoyun*[1]

(1. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: As a kind of fibrillar conductive filler, multi-wall carbon nanotubes (CNTs) are introduced into carbon black (CB)/polypropylene (PP) composites, so as to combine their different conductive mechanisms. The experimental results reveal that CNTs can form bridges between CB particles and result in a remarkable decrease of volume resistivity of CB/PP composites. CB∶CNTs = 19∶1 is the optimum proportion for CB-CNTs/PP composites. The conductive percolation threshold of CB-CNTs(19∶1)/PP composite is much lower than that of CB/PP composite. When the total volume fraction of the conductive filler is 4.76%, due to the addition of CNTs, the volume resistivity of the composites can decrease from 10^9 Ω·cm to 10^5 Ω·cm, the positive temperature coefficient (PTC) intensity of CB/PP composites also decreases from 6.10 to 1.48, and the peak temperature of PTC transition increases from 166℃ to 174℃. The crystallizing point of PP rises by 12℃ even if at a very low CNTs content due to CNTs' higher nucleation than CB. The mechanical properties of the composites remarkably decrease with an increase of CB or CB-CNTs filler volume fraction. To reach the same volume resistivity, the conductive filler volume fraction of CB-CNTs/PP composite is much lower than that of CB/PP composite, so the higher mechanical properties of CB-CNTs/PP composite can be maintained by the addition of CNTs.

Keywords: multi-wall carbon nanotubes; carbon black; polypropylene; electrical conductive composite; conductive behavior

随着电子工业及信息技术等产业的迅速发展，对具有导电功能的聚合物材料的需求越来越迫切。由于聚合物基导电复合材料具有质量轻、无锈蚀、易加工成各种复杂形状、尺寸稳定性好、电导率在

收稿日期： 2008-09-10；**收修改稿日期：** 2008-12-18
基金项目： 国家重点基础研究发展规划项目“973 计划”(2005CB623800)；国家自然科学基金(50603016)
通讯作者： 郭少云，教授，主要从事高分子力化学、高分子材料加工和复合改性研究 E-mail：nic7702@scu.edu.cn

较大范围内可调、易于大批量工业生产以及价格低等特点，因此在防静电、微波吸收、电磁屏蔽及电化学等领域具有广泛的用途[1-3]。在聚合物基体中添加导电功能体(如导电炭黑)是制备聚合物基导电复合材料的主要方法之一，但一般情况导电填料的填充量都比较大，致使聚合物的力学性能等降低较明显，因此降低导电填料的用量是导电复合材料科学研究的重要内容[4-6]。本文作者在以前的研究工作中发现，在 CB/PP 体系中引入极性第三组分 EAA 和尼龙，能导致炭黑的选择性分散并形成有利的形态结构，使复合体系的导电性能得到明显改善[7-8]。另外，有报道对纤维状结构的导电粒子与普通的导电炭黑粒子混用进行了研究，如廖明义及沈烈等人分别研究了 CNTs 和碳纤维对 CB 填充 PE 材料 PTC 效应的影响，发现在 CB/PE 体系中引入 CNTs 和碳纤维能明显提高体系的 PTC 强度[9-10]。但对 CNTs 和碳纤维提高体系 PTC 的强度的机制认识尚未深入，尤其是含量很低的 CNTs 对 CB/聚合物导电复合材料导电行为的影响尚未见报道。本文中较系统地研究了 CNTs 的引入对炭黑/聚丙烯导电复合材料电阻、电阻-温度行为的影响，对所发现的与前人结果不同的现象进行了合理解释。

1　实　验

1.1　主要原料

聚丙烯(PP)，牌号 T30S，熔体流动速率为 3.6 g/10 min，独山子石化公司；导电炭黑(CB)，牌号 E900，四川正好特种炭黑科技有限公司；多壁碳纳米管(CNTs)，中科院成都有机化学有限公司。

1.2　样品的制备

聚合物导电复合材料在转矩流变仪中制备，按质量比称取各组分，共混温度为 190℃左右，转速为 30 r/min，混炼 10 min 出料，然后在平板硫化机上(190℃、10 MPa)压制成 1 mm 厚片材供测试使用，并将铜网电极热压于试样的两相对侧面上。

1.3　样品的测试与表征

室温电性能测试：将 1 mm 厚的模压片材裁减成 80 mm×80 mm 的方形材料供电性能测试使用。室温电阻大于 $10^3\,\Omega$ 时采用上海精密科学仪器有限公司制造的 ZC46A 高阻计配以 ZC36 的电极进行测试，低于 $10^3\,\Omega$ 时采用广州半导体材料研究所的 SDY-4 型四探针测试仪进行测试。测试样品 3～4 个，取电阻平均值，计算出电阻率。

电阻-温度关系测试：采用实验室自制的电阻-温度测试系统(主要仪器：YD9820A 型程控绝缘电阻测试仪，常州扬子电子有限公司；WCY-SJ 程序升降温控制仪，南京桑力电子设备厂)测试复合材料的电阻-温度关系曲线，升温速率为 2℃/min。PTC 效应的强度(I_{PTC})定义为：$I_{PTC}=\log(\rho_{max}/\rho_i)$，$\rho_i$为室温时体系的电阻值，$\rho_{max}$为室温到 180℃ 温度范围内体系电阻的最大值。

扫描电镜(SEM)测试：将试样置于液氮中冷冻，然后迅速脆断，经真空镀金后采用 JSM-5900LV 型(日本)扫描电镜观察导电粒子在基体中的分散状况。

差示扫描量热测试(DSC)：在 NETZSCH DSC 204 型热分析仪上进行 DSC 测试。在氮气气氛中以 10℃/min 的速度从室温升到设定温度，停留 5 min 以消除热历史，再以相同的速度降至室温。

2　结果与讨论

2.1　添加 CNTs 对 CB/PP 复合材料导电性能的影响

首先比较了导电填料总体积分数 $\varphi_{CB\text{-}CNTs}=4.76\%$时，CB∶CNTs 以不同的体积分数比例填充到 PP 中得到的复合材料的体积电阻率(数量级)。从表 1 可以看到，添加了少量 CNTs 的各个配比复合体系的电阻率相比单一的 CB/PP 体系都有所下降，其中 CB∶CNTs=19∶1时，CB-CNTs/PP 复合体系的电阻率降低最明显，继续增大 CNTs 的比例，体系的电阻率反而升高。可见，复合导电填料中 CNTs 的比例过高并不利于提高材料的导电性，这是由于一方面 CNTs 的高表面活性使得其极易团聚，难以均匀分散；另一方面，虽然 CNTs 具有极高的长径比，可能实现远距离导电通路的连接，但是 CB 聚集体相互接触的近距离导电通路以及 CB 粒子的“桥接”作用才是整个体系的导电网络骨架，CB 含量的降低相比 CNTs 含量的增加对复合体系导电性的影响更大，CB 含量的过分降低不利于提高材料的导电性。因此，恰当地控制 CB 和 CNTs 的配比，充分实现复合导电填料的协同作用对于提高材料的导电性十分重要。考虑到 CNTs 价格昂贵，填充量大时还会带来分散和加工上的困难，为研究方便起见，在后面的实验中固定 CB∶CNTs=19∶1。

表 1　CB∶CNTs 体积比对 CB－CNTs/PP 复合体系体积电阻率的影响（$\varphi_{CB-CNTs}=4.76\%$）

Table 1　Effect of the volume ratio of CB∶CNTs on volume resistivity of CB－CNTs/PP composites（$\varphi_{CB-CNTs}=4.76\%$）

CB∶CNTs	φ_{CNTs}/%	φ_{CB}/%	Volume resistivity/(Ω·cm)
100∶0	0.00	4.76	10^{9}
24∶1	0.19	4.57	10^{6}
19∶1	0.24	4.52	10^{5}
14∶1	0.32	4.44	10^{7}
9∶1	0.48	4.27	10^{8}

图 1 对比了 CB/PP 体系、CB－CNTs(19∶1)/PP 体系和 CNTs/PP 体系的电阻率随导电填料体积分数变化的关系，并在表 2 列出了各种填充体系的电阻率数据。可以看出，在保持导电填料总体积分数不变的情况下，在导电填料中添加少量的 CNTs 能够明显降低复合材料的体积电阻率，CB－CNTs/PP 体系出现逾渗现象对应的导电填料体积分数较 CB/PP 体系明显降低，电阻率一定时 CB－CNTs/PP 体系的填料体积分数明显比 CB/PP 体系低。当导电填料总体积分数 $\varphi_{CB-CNTs}=4.76\%$ 时，CNTs－CB/PP 体系电阻率为 10^{5} Ω·cm，比 CB/PP 体系的 10^{9} Ω·cm 下降了4个数量级，而含相同体积分数 CNTs（$\varphi_{CNTs}=0.25\%$）的 CNTs/PP 体系的电阻率高达 10^{14} Ω·cm；CB－CNTs/PP 体系的体积电阻率降低到 18 Ω·cm 时填料的体积分数为 9.09%，而 CB/PP 体系的体积电阻率降低到 16 Ω·cm 时填料的体积分数为13.04%。可见采用 2 种导

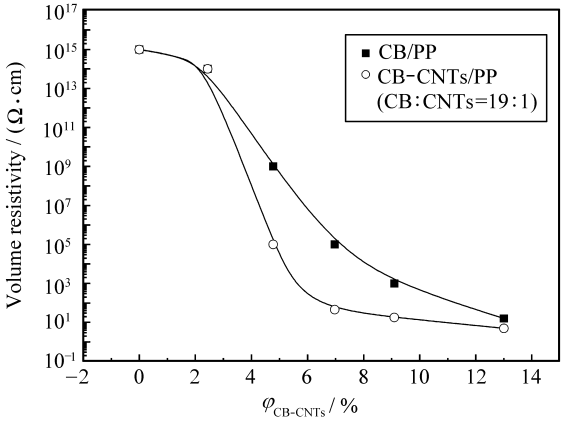


图 1　不同复合体系体积电阻率与填料含量的关系曲线

Fig. 1　Volume resistivity versus filler volume fraction for different composites

表 2　CB－CNTs 体积分数对复合体系体积电阻率的影响（CB∶CNTs＝19∶1）

Table 2　Effect of CB－CNTs volume fraction on volume resistivity of different composites（CB∶CNTs＝19∶1）

$\varphi_{CB-CNTs}$/%	φ_{CNTs}/%	φ_{CB}/%	Volume resistivity/(Ω·cm)
2.44	0.00	2.44	10^{14}
	0.12	2.32	10^{14}
4.76	0.00	4.76	10^{9}
	0.24	4.52	10^{5}
6.98	0.00	6.98	10^{5}
	0.35	6.63	46
9.09	0.00	9.09	10^{3}
	0.45	8.64	18
13.04	0.00	13.04	16
	0.65	12.39	5
0.25	0.25	0.00	10^{14}
0.50	0.50	0.00	10^{14}

电填料填充 PP 得到的复合材料的电性能要优于单独填充其中 1 种导电填料得到的复合材料的电性能，并且电阻率降低的情况并不是 2 种导电粒子单独作用结果的简单叠加，表明颗粒状的 CB 粒子与纤维状的 CNTs 在导电时能产生协同效应，有利于形成较好的导电网络。

在 CB－CNTs /PP 复合材料中存在 2 种填料的导电特性，纤维状的 CNTs 提供远程导电，颗粒状的 CB 不仅提供近程导电，而且还对相邻 CNTs 的搭接起到“桥接”作用。通过 2 种不同几何形状的填料协同作用在体系中形成了更加完善的导电网络结构，提高了复合材料的导电性。

2.2　CNTs 对 CB/PP 复合材料电阻-温度特性影响

图 2 为导电填料总体积分数 $\varphi_{CB-CNTs}=4.76\%$ 时 CB/PP 体系和 CB－CNTs/PP 体系的电阻-温度关系曲线。从图 2 可见，复合体系中引入 CNTs 后，CB－CNTs/PP 体系的 PTC 效应明显降低，经计算 PTC 强度从 CB/PP 体系的 6.10 降低到 CB－CNTs/PP 体系的 1.48，这与文献[9－10]的结果相反。这是因为 CB－CNTs/PP 体系的远程导电网络比 CB/PP 体系更完善，具有很高长径比的 CNTs 分散在 CB 粒子中间，当温度升高 CB 近程导电网络受到破坏的时候，CNTs 可以在离散的 CB 粒子间架起桥梁形成远程导电，同时 CNTs 的纤维状结

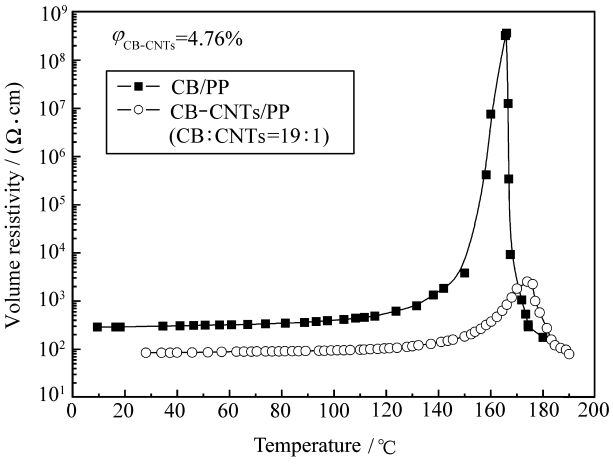


图 2　CB/PP 和 CB－CNTs/PP 复合体系的电阻-温度特性曲线

Fig. 2　Volume resistivity－temperature characteristic for CB/PP and CB－CNTs/PP composites

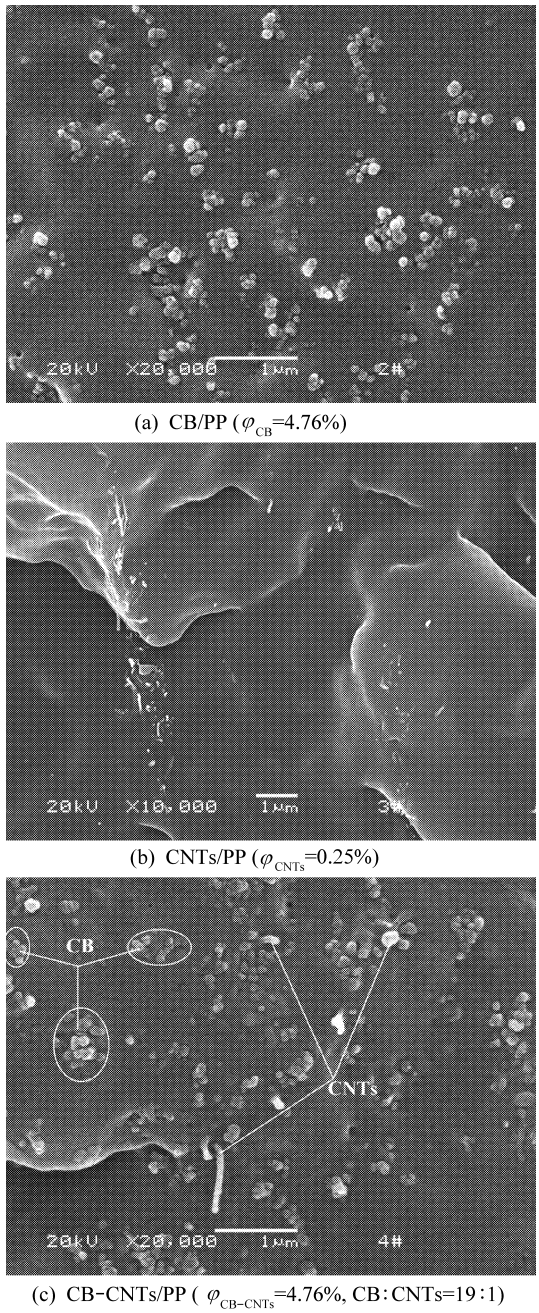
构能够部分抑制基体的膨胀，使导电网络因基体膨胀导致的破坏程度降低，因此 CB－CNTs/PP 体系电阻率上升较小，PTC 强度明显减小。由于 CNTs 远程导电的存在，复合材料导电网络的破坏需要更大的体积膨胀，加入 CNTs 以后，PTC 转变温度移向高温，从 CB/PP 体系的 166℃增至 CB－CNTs/PP 体系的 174℃。

2.3　CB/PP、CNTs/PP 及 CB－CNTs/PP 复合材料的形态结构

为了考察 CB 及 CNTs 在复合材料中的分散情况，对 CB/PP、CNTs/PP 及 CB－CNTs/PP 体系进行了脆断面的扫描电镜分析。图 3 为 CB/PP(φ_{CB}＝4.76%)、CNTs/PP (φ_{CNTs} ＝ 0.25%) 和 CB－CNTs/PP($\varphi_{CB-CNTs}$＝4.76%，CB∶CNTs＝19∶1)复合体系的扫描电镜照片。从图 3 可以看出，仅加入 CNTs 的复合体系，其填料粒子分散较差，即 CNTs 在 PP 基体中易团聚。对比 CB/PP 与 CB－CNTs/PP 2 个体系，可以发现 CB 在 PP 中的分散情况基本相同，但在 CB－CNTs/PP 体系中，CNTs 粒子分散在 CB 粒子中间，而且 CNTs 粒子的团聚得到改善，纤维状的 CNTs 粒子在 CB 团聚体间搭起了“桥梁”，有利于导电网络的形成。这也直观地证明了纤维状的 CNTs 粒子确实会在 CB 粒子之间起到“桥梁”作用，形成有利于提高复合体系导电性能的形态结构。

2.4　导电填料对 CB/PP、CNTs/PP 及 CB－CNTs/PP 复合体系结晶行为的影响

PP 为结晶聚合物，其复合体系结晶行为会受



(a) CB/PP (φ_{CB}=4.76%)

(b) CNTs/PP (φ_{CNTs}=0.25%)

(c) CB-CNTs/PP ($\varphi_{CB-CNTs}$=4.76%, CB∶CNTs=19∶1)

图 3　不同复合体系的电镜照片

ig. 3　SEM micrographs of the composites with different fillers

填料种类的影响，而复合体系结晶行为又会影响导电复合体系的导电性能。图 4 中为 CB/PP(φ_{CB}＝4.76%)、CNTs/PP (φ_{CNTs} ＝ 0.25%) 及 CB－CNTs/PP($\varphi_{CB-CNTs}$＝4.76%)复合体系的 DSC 结晶曲线，并在表 3 列出了对应的 DSC 数据。从图 4 及表 3 数据可见：在 CB/PP 中添加很少的 CNTs 就可大大提高聚合物的结晶温度，添加体积分数为 0.25%的 CNTs 可以使 PP 的结晶温度提高 12℃，

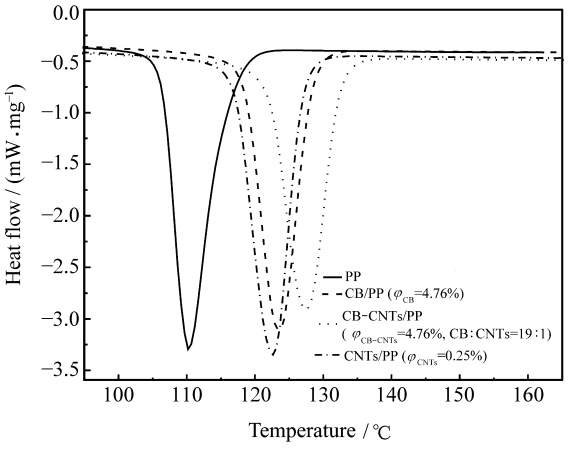


图 4　不同复合体系的 DSC 结晶曲线

Fig. 4　DSC crystallization curves of the composites with different fillers

添加体积分数为 4.76%的 CB 可使 PP 的结晶温度提高 13℃，但添加体积分数为 4.76%的 CB－CNTs(19∶1)则可使 PP 的结晶温度提高 17℃。可见 CNTs 对 PP 结晶的成核作用比 CB 更加明显，这可使共混复合体系在加工过程中形成的导电网络在冷却过程中较早固定下来，也有利于其导电性能的提高。从熔融热焓的变化情况看，尽管 CNTs 有较强的成核作用，但它的存在也将略微降低 PP 晶体的完善程度，因此相比较 CB/PP 体系，引入 CNTs 后复合体系中 PP 的熔融热焓有所降低。

表 3　各复合体系的 DSC 数据

Table 3　DSC results of the composites with different fillers

$\varphi_{CB-CNTs}$/%		T_{onset}/℃	T_{peak}/℃	T_{end}/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})
φ_{CB}	φ_{CNTs}				
0.00	0.00	115.8	110.2	106.4	113.7
4.76	0.00	128.3	123.5	118.4	123.4
4.52	0.24	132.4	127.4	122.1	120.6
0.00	0.25	127.0	122.6	117.0	119.1

2.5　导电填料体积分数对复合体系力学性能的影响

图 5 中为 CB/PP 及 CB－CNTs/PP 复合体系力学性能随填料体积分数增加而变化的曲线，可以看出在 PP 中引入 CB 或 CB－CNTs 后，复合体系的力学性能都呈下降趋势，填料体积分数越大，力学性能越低。这是因为 CB 及 CNTs 与 PP 极性不同，其与 PP 基体相容性差，在 PP 中引入的 CB 及 CNTs 会形成缺陷以及应力集中点导致复合材料力学性能降低。因为体积电阻率一定时 CB－CNTs /

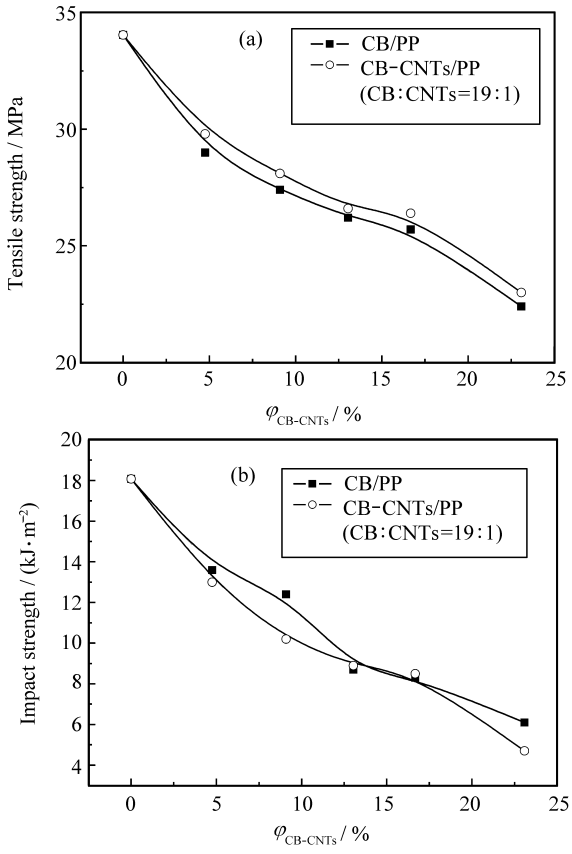


图 5　填料体积分数对不同复合体系力学性能的影响

Fig. 5　Effect of the filler volume fraction on the mechanical properties of different composites

PP 体系所需导电填料体积分数较 CB/PP 体系明显降低，所以少量 CNTs 的引入能够使复合体系的力学性能得到更大程度的保持，有利于导电复合体系的应用。

3　结　论

（1）导电性能测试证明，在导电填料体积分数一定时，采用 CB 和 CNTs 2 种导电填料填充 PP 得到的复合材料的电性能要优于单独填充其中 1 种导电填料得到的复合材料的导电性能，CB∶CNTs 的最佳比例为19∶1。导电填料总体积分数 $\varphi_{CB-CNTs}$ = 4.76%时，少量 CNTs 的引入就可使复合体系的体积电阻率从 10^9 Ω·cm 下降到10^5 Ω·cm，并使复合体系出现逾渗现象对应的导电填料体积分数明显降低。

（2）少量 CNTs 粒子的加入就能抑制复合材料的 PTC 效应，使复合材料的 PTC 强度从 6.10 减小到 1.48，且发生 PTC 转变的温度向高温方向移

动，从 CB/PP 体系的 166℃增至 CB－CNTs/PP 体系的 174℃。

（3）扫描电镜分析证实了 CNTs 粒子会分散在 CB 团聚体间，并形成“桥接”作用。

（4）添加很少的 CNTs 就可以显著提高 PP 的结晶温度，添加体积分数为 0.25％的 CNTs 可以使 PP 的结晶温度提高 12℃，添加体积分数为 4.76％的 CB 可以使 PP 的结晶温度提高 13℃，添加体积分数为 4.76％的 CB－CNTs(19∶1)可使 PP 的结晶温度提高 17℃，CNTs 对 PP 结晶的成核作用比 CB 更加明显，同时也将略微降低 PP 晶体的完善程度。

（5）复合体系的力学性能随导电填料体积分数的增加而明显降低。因为体积电阻率一定时 CB－CNTs/PP 体系所需导电填料体积分数较 CB/PP 体系明显降低，所以少量 CNTs 的引入能够使复合体系的力学性能得到更大程度的保持。

参考文献：

[1] Yu J, Zhang L Q, Rogunova M, Summers J, Hiltner A, Baer E. Conductivity of polyolefins filled with high - structure carbon black [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(4): 1799-1805.

[2] Li Fengkui, Qi Lanying, Yang Jiping, Xu Mao, Luo Xiaolie, Ma Dezhu. Polyurethane/conducting carbon black composites: Structure, electric conductivity, strain recovery behavior, and their relationships [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75(1): 68-77.

[3] Olivero D A, Radford D W. A multiple percolation approach to EMI shielding composites incorporating conductive fillers [J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1998, 17(8): 674-690.

[4] Grunlan Jaime C, Gerberich William W, Francis Lorraine F. Lowering the percolation threshold of conductive composites using particulate polymer microstructure [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(4): 692-705.

[5] Nogales A, Broza G, Roslaniec Z, Schulte K, Šics I, Hsiao B S, Sanz A, García-Gutiérrez M C, Rueda D R, Domingo C, Ezquerra T A. Low percolation threshold in nanocomposites based on oxidized single wall carbon nanotubes and poly (butylene terephthalate) [J]. Macromolecules, 2004, 37(20): 7669-7672.

[6] Hu Guangjun, Zhao Chungui, Zhang Shimin, Yang Mingshu, Wang Zhigang. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes [J]. Polymer, 2006, 47(1): 480-488.

[7] 杨　波，林聪妹，陈光顺，郭少云，导电炭黑在聚丙烯/极性聚合物体系中的选择性分散及其对导电性能的影响 [J]. 功能高分子学报，2007，19/20(3)：231-236.
Yang Bo, Lin Congmei, Chen Guangshun, Guo Shaoyun. Selective dispersion and conductivity of conductive carbon black composite in polypropylene/polar polymer systems [J]. Journal of Functional Polymers, 2007, 19/20(3): 231-236.

[8] 杨　波，陈晓浪，陈光顺，郭少云、导电炭黑填充 PP－EAA 复合材料的形态及电性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：78-83.
Yang Bo, Chen Xiaolang, Chen Guangshun, Guo Shaoyun. Morphology and conductivity of conductive carbon black filled PP－EAA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 78-83.

[9] 廖明义，李　雪，许　岩，李永峰，邱介山. CNT/CB 填充 PE 材料正电温度系数特性的研究 [J]. 合成树脂及塑料，2002，19(2)：4-7.
Liao Mingyi, Li Xue, Xu Yan, Li Yongfeng, Qiu Jieshan. The study on the PTC effect of CNT/CB filled PE composite [J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2002, 19(2): 4-7.

[10] 沈　烈，徐建文，益小苏，聚乙烯/炭黑/碳纤维复合材料阻温特性 [J]. 复合材料学报，2001，18(3)：18-21.
Shen Lie, Xu Jianwen, Yi Xiaosu. Resistivity temperature dependence of PE-carbon-black composites mixed with carbon fiber [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 18-21.