

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.001

多壁碳纳米管-聚氨酯/聚丙烯复合材料 导电网络结构的演变与性能调控



分享本文

赵中国¹, 艾桃桃^{*1}, 刘国瑞², 吴佩军², 贾仕奎¹, 申思扬¹(1. 陕西理工大学 材料科学与工程学院 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 汉中 723000;
2. 咸阳宝石钢管钢绳有限公司, 咸阳 712000)

摘要: 为研究多壁碳纳米管(MWCNTs)和热塑性弹性对MWCNTs-聚氨酯/聚丙烯(MWCNTs-TPU/PP)复合材料结晶性能、导电性能、拉伸性能及外场响应行为, 通过溶液-熔融法制备了MWCNTs-TPU/PP复合材料。MWCNTs的引入能够提高MWCNTs-TPU/PP复合材料的导电性能和结晶性能, 导电逾渗值质量分数约为1.9wt%, 开始结晶温度从117.5°C提高到131.2°C。通过电阻仪和温控装置的联用在线表征了在不同热处理温度下导电网络的构建和破坏过程, 随着热处理温度从110°C提高到175°C, MWCNTs-TPU/PP复合材料的导电性能和结晶度得到改善; TPU的引入能够显著降低MWCNTs-TPU/PP复合材料对温度的反应时间从约10 min缩短到约3 min, 温度响应行为得到显著改善。通过拉伸数据分析表明, MWCNTs含量的增加能够提高MWCNTs-TPU/PP复合材料的拉伸强度和断裂伸长率, MWCNTs添加量为2.5wt%时, 复合材料的拉伸强度从~35 MPa提高到~47 MPa; 应变-电阻数据表明, TPU的引入能够改善MWCNTs-TPU/PP复合材料在循环拉伸过程中应变的可回复性和导电网络结构的稳定性。

关键词: 多壁碳纳米管; 聚丙烯; 导电复合材料; 温阻性能; 导电网络结构

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2021)03-0770-10

Evolution of conductive network and property regulation of multiwall carbon nanotubes-polyurethane/polypropylene composites

ZHAO Zhongguo¹, AI Taotao^{*1}, LIU Guorui², WU Peijun², JIA Shikui¹, SHEN Siyang¹(1. National and Local Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environment Technology, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;
2. Xianyang Bomco Steel Tube & Wire Pope Co., Ltd, Xianyang 712000, China)

Abstract: The crystallization, conductivity, tensile properties, and response behavior of multiwall carbon nanotubes-polyurethane/polypropylene (MWCNTs-TPU/PP) composites were prepared by solution -melting method and systematically investigated. The introduction of MWCNTs can improve the conductivity and crystallization properties of the MWCNTs-TPU/PP composites, in which the mass fraction of conductive percolation value is about 1.9wt% and the onset crystallization temperature is increased from 117.5°C to 131.2°C. Through the combination of resistance meter and temperature control device, the construction and destruction process of conductive network under different thermal treatment temperatures were characterized online. With the increase of thermal treatment temperature from 110°C to 175°C, the conductivity and crystallinity were improved. The introduction of TPU can significantly reduce the reaction time of MWCNTs-TPU/PP composites to temperature from about 10 min to about 3 min, and the temperature response behavior has been significantly improved. The analysis of tensile data shows

收稿日期: 2020-05-08; 录用日期: 2020-06-08; 网络首发时间: 2020-06-22 10:06:55

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200622.001>

基金项目: 陕西理工大学人才启动项目(SLGRQC2001)

通信作者: 艾桃桃, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为金属强韧化技术 E-mail: aitaotao0116@126.com

引用格式: 赵中国, 艾桃桃, 刘国瑞, 等. 多壁碳纳米管-聚氨酯/聚丙烯复合材料导电网络结构的演变与性能调控 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(3): 770-779.

ZHAO Zhongguo, AI Taotao, LIU Guorui, et al. Evolution of conductive network and property regulation of multiwall carbon nanotubes-polyurethane/polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(3): 770-779(in Chinese).

that the increase of MWCNTs content can improve the tensile strength and elongation at break of the MWCNTs-TPU/PP composites. When the addition amount of MWCNTs is 2.5wt%, the tensile strength of the MWCNTs-TPU/PP composites increases from ~35 MPa to ~47 MPa. The strain-resistance data shows that the introduction of TPU can improve the returnability of the strain and the stability of the conductive network structure in the process of cyclic tension.

Keywords: multiwall carbon nanotubes; polypropylene; conductive composites; resistivity-temperature performance; conductive network

高分子材料由于具有质轻、价廉、电气绝缘性能优越、加工方便和使用安全等特性，获得了飞速发展和广泛应用。高分子材料由于其优良绝缘性(体积电阻率约为 $1.0\times10^{15}\sim1.0\times10^{20}\Omega\cdot\text{cm}$)，便利人们生活的同时，也带来诸多麻烦，甚至灾难^[1-2]。因此，改变高分子材料的绝缘性具有重要的现实意义。与传统金属导电材料相比，聚合物基导电复合材料(CPCs)具有许多金属材料没有的特征，如耐化学物质腐蚀性好、易制造、质轻等优势，具有非常广泛的应用领域和发展前景^[3-7]。与传统CPCs中导电填料随机分布相比，具有隔离结构的CPCs中导电粒子选择分布于聚合物基体粒子界面有利于导电填料间搭接，促进更完善高效的导电网络形成，和获得更高的电导率和电磁屏蔽效能。

聚合物基导电复合材料在外界因素的刺激下会表现出不同外场响应行为，这种特性为其在敏感器件特别是高灵敏度传感器上的应用提供了理论基础。其中，在CPCs的外场响应行为研究中，对温度的灵敏性研究最多。研究者们^[8-9]通过在不相容共混体系内部构建隔离结构及温度场调控导电粒子的分布来促进导电性能的提高。如Xiu等^[9]发现无机纳米粒子在分散相内的选择性富集有利于不相容复合材料内部双逾渗导电网络结构的构建。在不影响聚乳酸/聚氨酯(PLA/TPU)不相容共混复合材料综合机械性能的前提下，通过炭黑(CB)在TPU相的选择性富集实现其导电性能和冲击韧性的同步提高。此外，导电性能的改善促进导电复合材料的外场响应行为。Trung等^[10]直接将聚(偏氟乙烯-三氟乙烯)聚合物与氧化石墨烯共混作为温敏材料，制备了具有半导体结构的温度传感器，可以区分出2℃的温度变化，具有很高的灵敏度。Zhang等^[11]将碳纳米管(CNTs)与TPU复合，以研究其在动态应变下的应变敏感行为，研究发现，CNTs含量为0.2wt%的导电复合材料在应变为5%的循环拉伸作用下具有很好的重复性和可回复性。当循环拉伸的最大应变为30%时，该复合材料的电阻响应曲线在循环拉伸的回复过

程中出现双峰，这是由于复合材料内部的导电网络在此过程中发生破坏和重建所致。这些研究主要集中于不同的加工方式及外场对单一复合材料导电性能的影响，但对多组分导电复合材料中温度和应变对导电网络的影响机制及导电结构的演变规律尚不明确。

本文通过溶液-熔融共混的方法制备了多壁碳纳米管(MWCNTs)-TPU/聚丙烯(PP)复合材料，通过DSC、SEM和自组装电阻仪等技术系统研究了MWCNTs和TPU的引入对PP导电复合材料结晶性能、导电性能及温度/应变-电阻响应行为的影响，该方法具有加工简单、易于大面积应用等诸多优势，该温敏材料在汽车配件、家电产品及产业仪表等领域具有广阔的市场前景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚丙烯(PP)，牌号T30S，熔体流动速率为2.3 g/10 min(230℃, 2.16 kg)，中国兰州石化公司生产；聚氨酯(TPU)，牌号DESMOPAN DP 9380AU DPS650，硬度值为80 A，HS含量为35%，熔体流动指数为26 cm³/10 min，科思创聚合物(中国)有限公司；多壁碳纳米管(MWCNTs)，外径为10~30 nm，长度为10~20 μm，中国科学院成都有机化学有限公司。

1.2 复合材料制备

为促进MWCNTs更好地分布于PP基体中，首先采用二甲苯溶解PP制备MWCNTs质量分数为10wt%的PP母料；然后采用转矩流变仪XSS300(上海科创橡塑机械设备有限公司)将母料与PP原料按照一定比例进行熔融共混，稀释得到共混物中含有不同MWCNTs质量分数的复合材料。实验中加工温度为200℃，转速为50 r/min，混合时间为5 min；同时，为研究第二分散相TPU对复合材料导电性能的影响，选取MWCNTs质量分数为2wt%的MWCNTs/PP共混物与不同质量分数的TPU进行熔融共混，得到MWCNTs-TPU/PP复

合材料，配比如表1所示。为防止热降解，混合时在共混物中添加0.1wt% 抗氧剂1010。

表1 多壁碳纳米管-聚氨酯/聚丙烯(MWCNTs-TPU/PP)复合材料的组分含量

Table 1 Component content of multiwall carbon nanotubes-polyurethane/polypropylene (MWCNTs-TPU/PP) composites

Sample	PP/wt%	MWCNTs/wt%	TPU/wt%
PP	100	0	0
MWCNTs/PP1	99	1	0
MWCNTs/PP2	98	2	0
MWCNTs/PP3	97.5	2.5	0
MWCNTs/PP4	97	3	0
MWCNTs/PP5	96	4	0
MWCNTs/PP6	95	5	0
MWCNTs-TPU/PP1	93	2	5
MWCNTs-TPU/PP2	88	2	10
MWCNTs-TPU/PP3	83	2	15
MWCNTs-TPU/PP4	78	2	20
MWCNTs-TPU/PP5	68	2	30
MWCNTs-TPU/PP6	48	2	50

1.3 测试与表征

采用DSC-1型梅特勒DSC进行非等温结晶的实验，称取5~10 mg样品，以10°C/min的速率升温至200°C，等温5 min，再以相同速率降温至40°C，得到样品的结晶和融化曲线。

导电性能测试：干燥后的样品在200°C下采用平板硫化机于10 MPa下热压成长度为5 cm、宽度为2 cm、厚度为0.5 mm的哑铃型样条；将纳米铜线嵌入哑铃型样条两端，并用导电银浆进行全面包覆，从而构成电极。采用绝缘电阻仪(TH2684A，常州同慧电子有限公司)连接纳米银线进行导电性能测试，每组取至少5个样品，电阻值取其平均值。

电导率 δ 计算公式为

$$\delta = 1/\rho \quad (1)$$

$$\rho = RS/L \quad (2)$$

式中： ρ 为电阻率； R 为测试所得电阻值； S 为材料横截面积； L 为材料长度。

采用实验室自制的电阻-温度测试系统(主要仪器：TH2684A型电阻仪，常州同慧电子有限公司；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，在不同温度热处理实验中，选取了4个不同的热处理温度(T_{end})分别为110°C、145°C、165°C和175°C，进行样品热处理，等温时间为50 min，同时采用电阻仪记录导电数据。

拉伸循环测试：实验中采用万能拉伸试验机(Instron 5567)对样条进行拉伸测试，拉伸速率为10 mm/min，测量5个样品，取其平均值。

循环拉伸-电阻测试：采用自组装的电阻仪和万能拉力试验机(Instron 5567)在线对样品进行循环拉伸-电阻测试，拉伸夹具为自制的绝缘夹具，表面用导电银浆涂覆，确保表面与样品表面良好接触。同时，将纳米铜线嵌入哑铃型两端并用导电银浆进行两端包覆，构成电极。循环拉伸实验程序：拉伸速率为0.5 mm/min，将样品的应变从0%拉伸到5%，然后再以相同的拉伸速率将样品的应变从5%回到0%，往复循环10次，同时用电阻仪在线记录循环拉伸过程中电阻的变化。

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)SEM观察导电粒子在基体中的分散状况。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 和 TPU 含量对 PP 导电性能的影响

图1为MWCNTs/PP复合材料的电导率。可以看出，MWCNTs/PP复合材料的导电性能随着MWCNTs含量的增加发生明显变化，当MWCNTs含量达到2.5wt%时，MWCNTs/PP复合材料的电导率出现急剧增大的现象，这种现象称为逾渗现象。当MWCNTs含量继续增加至5wt%时，MWCNTs/PP复合材料的电导率没有发生太大变化，基本趋于平缓，这主要是由于当MWCNTs含量较低时，无规分散于基体中的MWCNTs粒子不能形成贯穿于整个材料的导电通路，MWCNTs粒子间间距较大，发生隧道效应的几率也较低，从而MWCNTs/

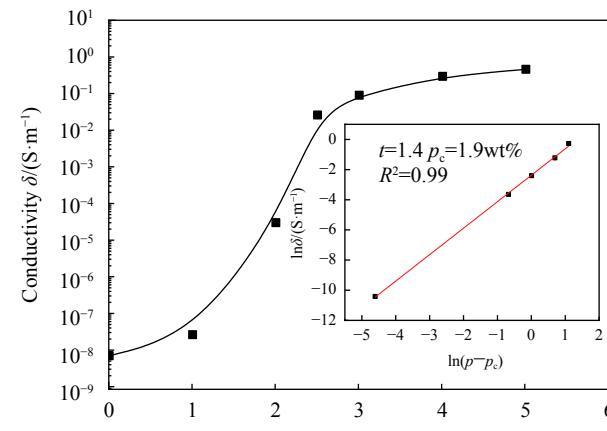


图1 MWCNTs/PP复合材料的电导率

Fig. 1 Conductivity of MWCNTs/PP composites

PP 复合材料导电性能较差；随着 MWCNTs 含量的增加，MWCNTs 粒子之间开始互相接触，形成导电通路，体系的电导率迅速增大，材料由绝缘体向半导体转变，最终变成导体。当 MWCNTs 含量超过逾渗阈值后，由于导电通路已经形成，MWCNTs 的增加对电导率影响减小，曲线上升缓慢。为研究导电高分子复合材料的逾渗值及导电网络的构建情况，利用经典的逾渗理论^[12-13]，材料的电导率 σ ($S \cdot m^{-1}$) 为

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (3)$$

式中： p 为材料的质量分数； p_c 为导电逾渗值； t 为与质量维数相关的系数。通过式(3)线性拟合得到 MWCNTs/PP 复合材料的逾渗值，如图 1 内插图所示，拟合得到 MWCNTs/PP 复合材料的逾渗阈值为 1.9wt%， t 为 1.4，表明复合材料形成了二维导电网络结构。

图 2 为 TPU 质量分数对 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电性能的影响 (MWCNTs 质量分数为 2wt%)。可以看到，当 TPU 含量低于 5wt% 时，MWCNTs-TPU/PP 复合材料的电导率逐渐减小，进一步增加 TPU 含量，电导率逐渐增大，当 TPU 质量分数超过 20wt% 时，MWCNTs-TPU/PP 复合材料电导率超过起始电导率，充分表明低含量 TPU 加入到共混体系时，破坏了连续性导电网络结构，而当 TPU 质量分数超过 20wt% 时，由于 PP 和 TPU 之间是不相容体系，表现出双逾渗结构，促进导电网络的构建。

2.2 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的微观形貌

图 3 为不同 MWCNTs 质量分数的 MWCNTs/

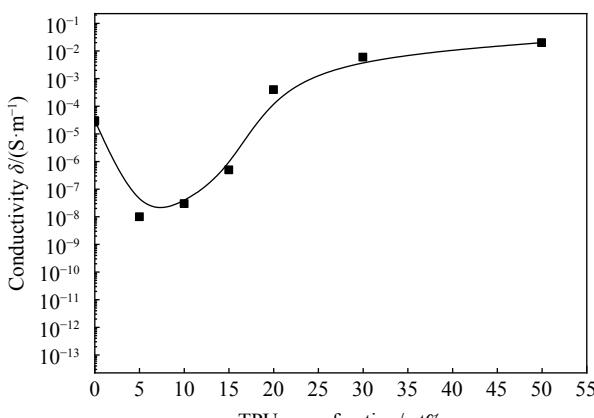


图 2 TPU 质量分数对 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电性能的影响
(MWCNTs 质量分数为 2wt%)

Fig. 2 Effect of TPU mass fraction on conductivity of MWCNTs-TPU/PP composites (Mass fraction of MWCNTs is 2wt%)

PP 复合材料的 SEM 图像，点状粒子为 MWCNTs 粒子。可以看到，MWCNTs 均匀分散于 PP 基体中，随着 MWCNTs 含量的逐渐增加，MWCNTs 粒子间的间距慢慢减小，由于 MWCNTs 分子之间存在较强的范德华力和 $\pi-\pi$ 键，极易发生不可逆的团聚现象，因此随着 MWCNTs 含量的进一步增加，MWCNTs 分布慢慢趋于密集并出现一定的团聚现象，如图 3 中标注所示，并构成了连续的导电网络结构，与 MWCNTs/PP 复合材料的导电性能相吻合。

图 4 为不同 TPU 质量分数的 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的 SEM 图像 (MWCNTs 质量分数为 2wt%)，其中插图为放大图像。可以发现，当 TPU 含量较低 (TPU 质量分数为 5wt%) 时，发现 MWCNTs 随机分布于 PP 基体中，如图 4 中放大图所示；并根据文献 [14] 的报道，MWCNTs 与 TPU 之间的表面能非常相近，具有较好的热力学亲和力，导致 MWCNTs 易于分布于 TPU 相内部，阻碍了导电网络结构的形成，导致导电性能降低。而随着 TPU 含量的进一步增加 (TPU 质量分数高于 20wt%)，

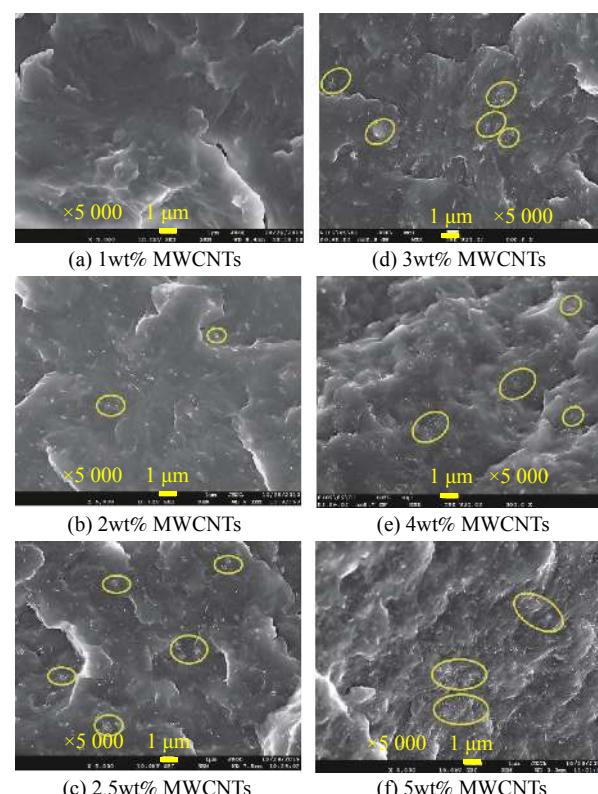


图 3 不同 MWCNTs 质量分数的 MWCNTs/PP 复合材料的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of MWCNTs/PP composites with different mass fraction of MWCNTs

TPU 与 PP 基体之间表现出明显的“海岛结构”，少量的 MWCNTs 逐渐在 TPU 相界面处聚集，相界面距离逐渐缩短，从而导致导电网络结构的形成，电导率出现增加趋势。当 TPU 质量分数为 50wt% 时，PP 和 TPU 表现出双连续结构，促进了导电网络的完善，此时 MWCNTs-TPU/PP 复合材料电导率达到最大。

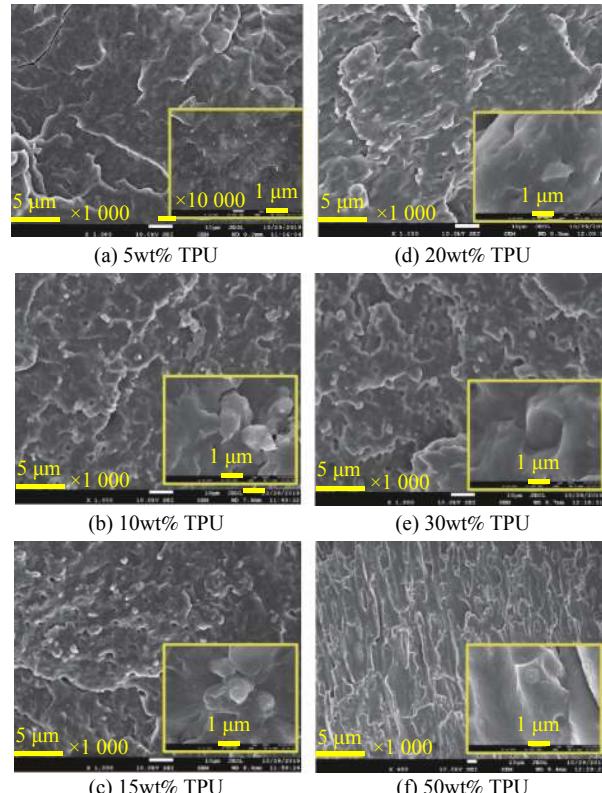


图 4 不同 TPU 质量分数的 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的 SEM 图像
(MWCNTs 质量分数为 2wt%)

Fig. 4 SEM images of MWCNTs-TPU/PP composites with different mass fraction of TPU (Mass fraction of MWCNTs is 2wt%)

2.3 MWCNTs 和 TPU 对 PP 结晶行为的影响

图 5 为 MWCNTs/PP 复合材料和 MWCNTs-TPU/PP 复合材料 (MWCNTs 质量分数为 2wt%) 的 DSC 曲线。从图 5(a) 可以看出，MWCNTs 的加入能够显著提高 PP 的开始结晶温度 (T_o) 和最大峰的结晶温度 (T_p)，其中 T_o 从约 117.5°C 提高到 131.2°C，这是由于 MWCNTs 具有较大的表面积，在降温过程中可起到良好的异相成核作用。随着 MWCNTs 含量的增加，MWCNTs/PP 复合材料的 T_o 和 T_p 逐渐向低温方向移动，这主要是由于：首先，MWCNTs 表面可作为 PP 的异相成核剂，促进成核点的形成；其次，在降温过程中，团聚的 MWCNTs 会阻

碍 PP 分子链的移动，抑制晶体结构的生长和成核效率的降低。两者处于相互竞争状态，共同作用导致 T_p 和 T_o 的降低。由图 5(b) 可以发现，TPU 的加入在一定程度上降低了 PP 的结晶温度，随着 TPU 含量的增加，抑制作用更加明显，这主要是由于 MWCNTs 能够更加亲和分布于 TPU 内部，虽然 TPU 也具有促进 PP 成核作用，降低了 MWCNTs 的异相成核效率高于 TPU 的成核效率，从而导致 PP 结晶温度降低。

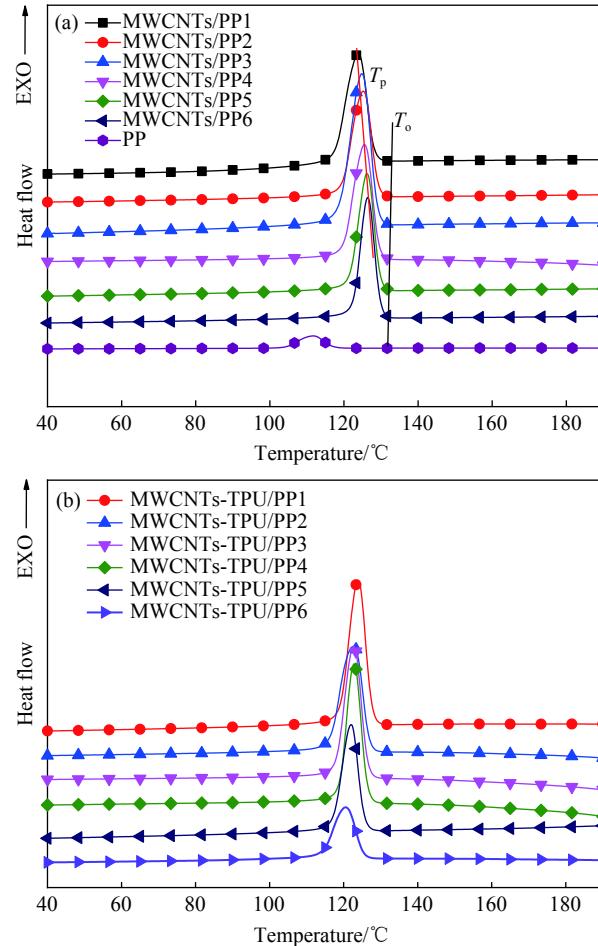


图 5 MWCNTs/PP 复合材料 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP 复合材料
(MWCNTs 质量分数为 2wt%) (b) 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of MWCNTs/PP composites (a) and MWCNTs-TPU/PP composites (Mass fraction of MWCNTs is 2wt%) (b)

2.4 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的力学性能

图 6 为 MWCNTs/PP 复合材料和 MWCNTs-TPU/PP 复合材料 (MWCNTs 质量分数为 2wt%) 的力学性能。可以发现，随着 MWCNTs 和 TPU 的加入，PP 复合材料的拉伸性能表现出不同的变化趋势。相对于纯 PP，MWCNTs/PP 复合材料 (MWCNTs 含量低于 3wt%) 的拉伸强度和断裂伸长

率出现不同程度的增加，且随着 MWCNTs 含量的增加，其拉伸强度和断裂伸长率不断提高。当 MWCNTs 含量超过 3wt% 时，MWCNTs/PP 复合材料拉伸强度和断裂伸长率迅速减小，并表现出脆性断裂现象，断裂伸长率不足 100%。此外，随着 MWCNTs 含量的增加，MWCNTs/PP 复合材料拉伸强度呈先减小后增大的现象。当 MWCNTs 含量低于 2.5wt% 时，MWCNTs 在 PP 基体内部随机分布，没有出现大面积团聚（如图 3 所示），MWCNTs 自身较好的补强和增韧作用及促进 PP 的结晶性能作用（如图 5(a) 所示），导致 MWCNTs 含量为 2.5wt% 的 MWCNTs/PP 复合材料拉伸强度从~35 MPa 提高到~47.5 MPa，断裂伸长率从~385% 提高到~500%。而随着 MWCNTs 含量的继续增加，当 MWCNTs 质量分数高于 3wt% 时，MWCNTs 在 PP 基本内部出现大范围的团聚（如图 3 所示），此时 MWCNTs 的增强作用减弱，MWCNTs 和基体之间的界面黏结力降低，造成大量的应力缺陷，从而导致 MWCNTs/PP 复合材料拉伸强度和断裂伸长率逐渐减小，甚

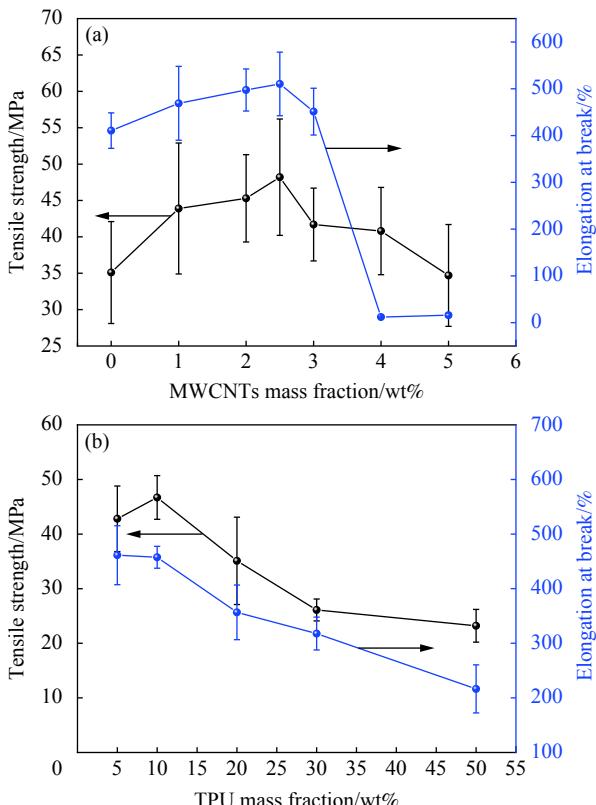


图 6 MWCNTs/PP 复合材料 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP 复合材料 (MWCNTs 质量分数为 2wt%) (b) 的力学性能

Fig. 6 Mechanical curves of MWCNTs/PP composites (a) and MWCNTs-TPU/PP composites (Mass fraction of MWCNTs is 2wt%) (b)

至出现脆性断裂现象。而 TPU 和 PP 基体之间是不相容状态，存在“海岛”结构，MWCNTs 易于分布于 TPU，降低 TPU 的增韧效果，从而导致 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的拉伸强度进一步减小，当 TPU 含量低于 20wt% 时，其拉伸强度和断裂伸长率没有发生显著变化，拉伸强度从~41.2 MPa 降低到~38.6 MPa，断裂伸长率从~415% 降低到~385%。当 TPU 含量进一步增加至 50wt% 时，MWCNTs-TPU/PP 复合材料拉伸强度和断裂伸长率显著减小，分别为~25 MPa 和~200%，这主要是由于随着 TPU 含量的增加，MWCNTs 在 TPU 内部含量增加，降低了热塑性弹性体 TPU 的增韧效果^[15]，且使 TPU 和 PP 的界面结合力减弱，内部缺陷增多，导致 MWCNTs-TPU/PP 复合材料综合性能下降。

2.5 应力载荷对 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电性能的影响

通过对结晶数据、导电性能数据和拉伸数据分析可知，TPU 质量分数为 20wt% 时，MWCNTs-TPU/PP 复合材料具有较好的结晶性能、拉伸性能和导电性能；此外，文献 [16-17] 报道导电含量在逾渗区附近的导电复合材料由于导电网络完善程度较低，因此对外场响应比较敏感。图 7 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料在循环拉伸作用下的应力-应变曲线。可知，在单个循环中，应力几乎随应变线性增加，先以 0.5 mm/min 的拉伸速率拉伸到最大应变(5%)，再以相同速率回到起始点。可以看出，MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料在多次循环拉伸过程中均存在滞后圈，这一现象是由于聚合物黏弹性行为引起的滞后现象所致^[18-20]。而 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料的滞后圈明显小于 MWCNTs/PP2 复合材料，这主要是由于热塑性弹性体的加入使复合材料具有较好的黏弹性能。

图 8 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料循环拉伸作用下的应变-电阻变化曲线。可以发现，在拉伸过程中，MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料中存在导电网络结构的构建和破坏，导致电导率的变化。单次循环过程中，MWCNTs/PP2 复合材料的电导率随应变的变化表现出先减小后增大的趋势。在整个循环过程中，最大电导率和最小电导率也表现出不同程度的增加趋势。这是由于纳米导电粒子之间的距

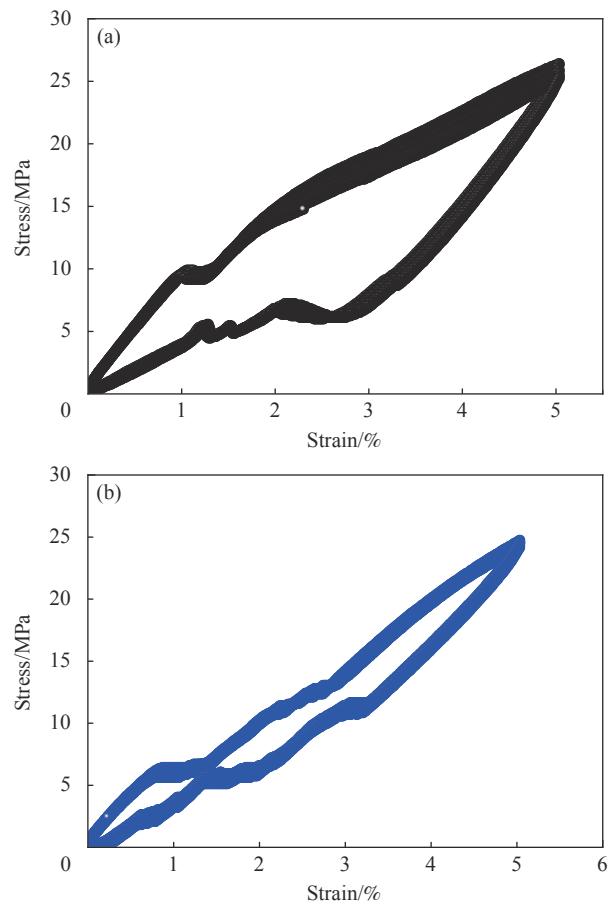


图 7 MWCNTs/PP2 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP4 (b) 复合材料在循环拉伸作用下的应力-应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of MWCNTs/PP2 (a) and MWCNTs-TPU/PP4 (b) composites under cyclic tension

离随着 PP 基体应变的增加而增大，随着 PP 基体应变的减小而减小，因此相邻纳米导电填料之间的轨道电阻在拉伸过程中逐渐增大，而在回复过程中逐渐减小。相对于 MWCNTs/PP2 复合材料，MWCNTs-TPU/PP4 复合材料在单次循环中也表现出类似变化，即电导率随应变变化先减小后增大。但 TPU 的引入使 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料具有良好的弹性回复性能，10 次循环拉伸过程中，电导率基本没有明显变化，表现出了良好的重复性。这是由于 TPU 自身具有良好的弹性性能，导致 MWCNTs 和 TPU 构成的导电网络结构在应变循环变化过程中不被破坏，易于重建，表明 TPU 的引入能够显著提高 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电性能的稳定和重复性。

2.6 热处理温度对 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电性能的影响

图 9 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料

复合材料的 DSC 曲线。图 10 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料在不同热处理温度下导电性能的变化曲线。可以发现，TPU 的加入对 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的融化温度没有太大影响，但融化热焓显著降低。在不同的退火温度

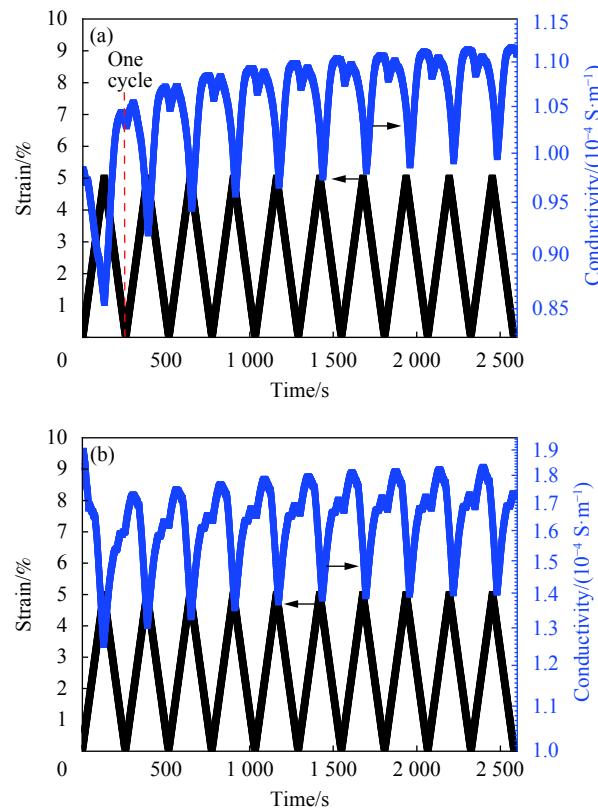


图 8 MWCNTs/PP2 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP4 (b) 复合材料在循环拉伸作用下的应变-电阻变化曲线

Fig. 8 Conductivity-strain curves of MWCNTs/PP2 (a) and MWCNTs-TPU/PP4 (b) composites under cyclic tension

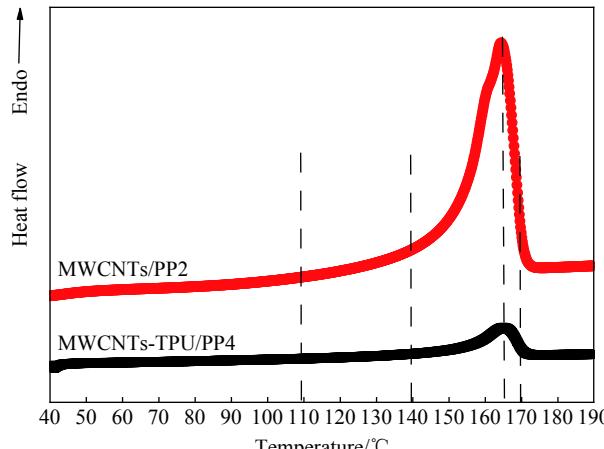


图 9 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of MWCNTs/PP2 and MWCNTs-TPU/PP4 composites

下，MWCNTs/PP2 电复合材料的电导率随热处理时间的增加先减小后增大，表明 MWCNTs/PP2 复合材料内部发生了导电网络的破坏和重建现象。当热处理温度为 110℃ 时，处理前后 MWCNTs/PP2 复合材料电导率基本没有改变，这是由于 PP 本身具有较高的结晶度。而当热处理温度高于 145℃ 时，PP 内部的不完善晶体结构开始融化，在等温结晶过程中可以再次形成结构比较完善、结构尺寸较大的晶体，这种晶体结构的形成存在“晶体排斥”现象，使 MWCNTs 分布于晶体的界面处，促进导电网络的构建。

由图 10 可知，在相同热处理温度下，TPU 的加入能够显著缩短 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的温度感应时间，从大约 10 min 缩短至约 3 min，表明 TPU 的引入能够提高 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的温敏响应行为。添加 TPU 的 MWCNTs-TPU/PP 复合材料在等温过程中导电性能变化浮动较小，“V”型现象逐渐消失，表现出单调递增

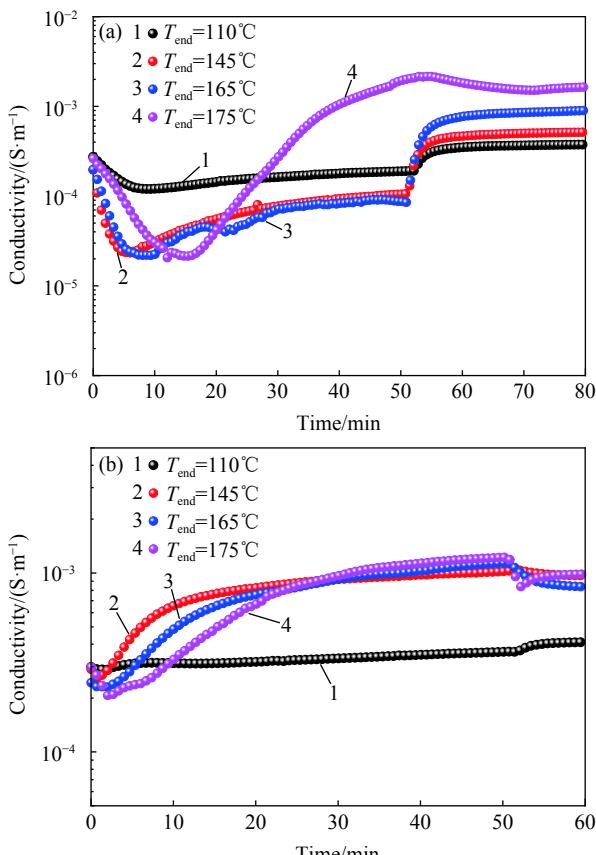


图 10 MWCNTs/PP2 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP4 (b) 复合材料在不同热处理温度下导电性能的变化曲线

Fig. 10 Conductivity changes of MWCNTs/PP2 (a) and MWCNTs-TPU/PP4 (b) composites at different thermal treatment temperatures

趋势，这些数据充分表明 TPU 的加入能够显著提高稳定、完善的导电网络构建，并能促进快响应、易回复导电复合材料的制备。

图 11 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料等温处理后的 DSC 曲线。可以发现，不同的热处理温度对 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料的融化行为具有不同的影响规律，随着热处理温度的升高，复合材料的融化温度逐渐向高温方向移动，表明在 PP 基体内部晶体结构逐渐完善。图 12 为 MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料在不同热处理温度下的相对结晶度和导电率。可以看出，随着热处理温度的升高（从 25℃ 升高到 165℃），MWCNTs/PP2 和 MWCNTs-TPU/PP4 复合材料的结晶度呈增大趋势，这是由于在等温过程中，不完善的晶体结构逐渐生长，

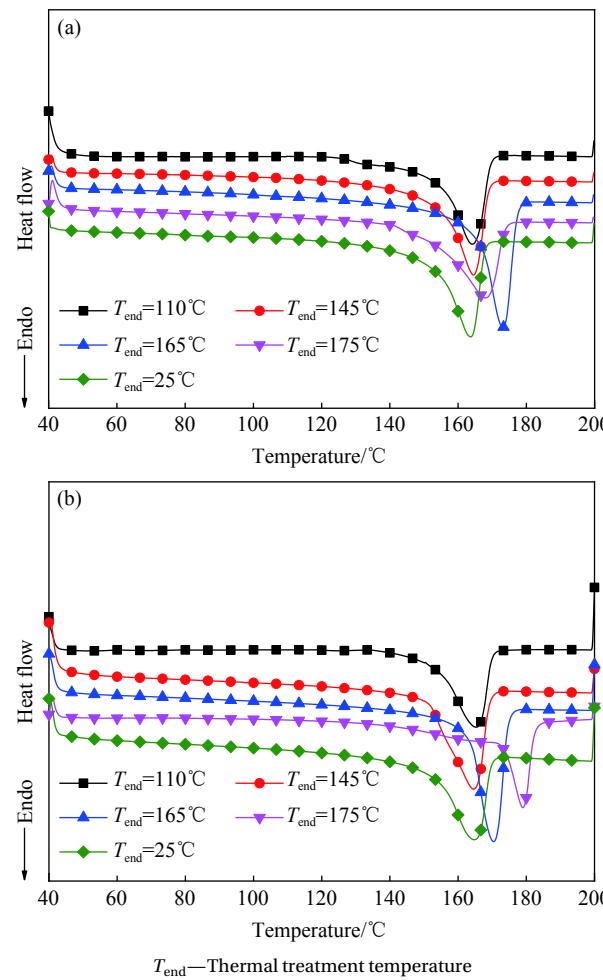


图 11 MWCNTs/PP2 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP4 (b) 复合材料等温处理后的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curves of MWCNTs/PP2 (a) and MWCNTs-TPU/PP4 (b) composites after thermal heat treatment

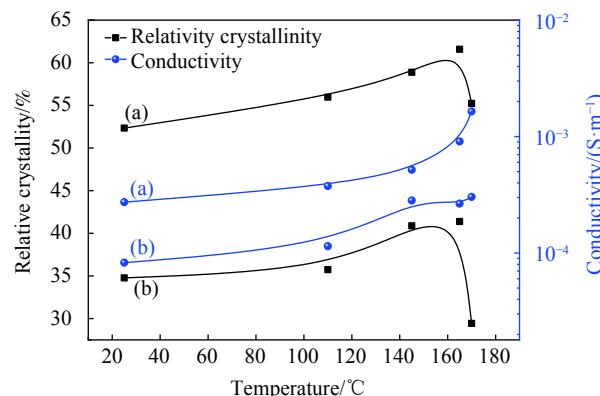


图 12 MWCNTs/PP2 (a) 和 MWCNTs-TPU/PP4 (b) 复合材料在不同热处理温度下的相对结晶度和导电率

Fig. 12 Relative crystallinity and conductivity of MWCNTs/PP2 (a) and MWCNTs-TPU/PP4 (b) composites at different thermal treatment temperatures

形成了完善稳定的晶体结构。同时，晶体结构与导电粒子之间存在“晶体体积排斥”效应^[21-22]，即晶体区域分为晶区和非晶区，导电粒子受到晶体结构的作用会分布于非晶区区域，导致区域导电网络的进一步完善，从而促进复合材料导电性能的提高。当温度继续增加至 175°C，复合材料完全融化，导电网络结构完全破坏，在等温过程中导电粒子由于受热力学作用发生重排，在迅速降温过程中，完善的导电网络结构能够得到保存，因此复合材料的导电性能会得到进一步提高。

3 结论

(1) 多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和聚氨酯 (TPU) 的引入能够显著改善聚丙烯 (PP) 基导电复合材料的导电性能，随着 MWCNTs 含量的增加，MWCNTs/PP 复合材料的导电性能逐渐提高，导电逾渗值为 1.9wt%；MWCNTs 的加入能够显著改善 PP 结晶性能，开始结晶温度和最大峰的结晶温度显著提高，开始结晶温度从 117.5°C 提高到 131.2°C，而 TPU 的引入在一定程度上降低了 MWCNTs 的异相成核作用，降低了 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的结晶温度。

(2) 随着热处理温度从 110°C 升高至 175°C，MWCNTs/PP 和 MWCNTs-TPU/PP 复合材料的导电性能和结晶度得到改善，随着结晶度的增大，复合材料的“晶体体积排斥”效应更加明显，进一步促进导电性能的改善；且 TPU 的引入能够显著缩短 MWCNTs-TPU/PP 复合材料对温度的反应时间，从约 10 min 缩短至约 3 min，温度灵敏性

得到显著提高；在循环拉伸试验中，TPU 的引入也能够显著提高 MWCNTs-TPU/PP 复合材料导电网络结构的稳定性和回复性。

参考文献：

- [1] SHI Y D, YU H O, LI J, et al. Low magnetic field-induced alignment of nickel particles in segregated poly(L-lactide)/poly(ϵ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites: Towards remarkable and tunable conductive anisotropy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 472-482.
- [2] LIU Y F, FENG L M, CHEN Y F, et al. Segregated polypropylene/cross-linked poly(ethylene-co-1-octene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold and dominated negative temperature coefficient effect: Towards electromagnetic interference shielding and thermistor[J]. *Composites Science & Technology*, 2018, 159: 152-161.
- [3] WANG P, ZHOU Y, XU P, et al. Effect of P[MPEGMA-IL] on morphological evolution and conductivity behavior of PLA/PCL blends[J]. *Ionics*, 2019, 25(6): 3189-3196.
- [4] MILLER C L, STAFFORD G, SIGMON N, et al. Conductive nonwoven carbon nanotube-PLA composite nanofibers towards wound sensors via solution blow spinning[J]. *IEEE Transactions on NanoBioscience*, 2019, 18(2): 244-247.
- [5] 蒋秋月, 李浚松, 廖霞. 热塑性聚氨酯/石墨烯气凝胶导电复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(8): 42-48.
- [6] JIANG Qiuyue, LI Junsong, LIAO Xia. Fabrication of thermoplastic polyurethane/graphene aerogel composites with high electrical conductivity[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(8): 42-48(in Chinese).
- [7] 赵梁成, 李斌, 武思蕊, 等. 功能三维石墨烯-多壁碳纳米管/热塑性聚氨酯复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(2): 242-251.
- [8] ZHAO Liangcheng, LI Bin, WU Sirui, et al. Preparation and properties of 3D graphene-multi walled carbon nanotube/thermoplastic polyurethane composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(2): 242-251(in Chinese).
- [9] 周浪, 王涛. 石墨烯/功能聚合物复合材料[J]. 复合材料学报, 2020, 37(5): 997-1014.
- [10] ZHOU Lang, WANG Tao. Graphene/functional polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(5): 997-1014(in Chinese).
- [11] PANG H, ZHANG Y C, CHEN T, et al. Tunable positive temperature coefficient of resistivity in an electrically conducting polymer/graphene composite[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(25): 251907.
- [12] XIU H, ZHOU Y, DAI J, et al. Formation of new electric dou-

- ble percolation via carbon black induced co-continuous like morphology[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(70): 37193-37196.
- [10] TRUNG T Q, TIEN N T, KIM D, et al. High thermal responsiveness of a reduced graphene oxide field-effect transistor[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(38): 5254-5260.
- [11] ZHANG R, DENG H, VALENCA R, et al. Strain sensing behaviour of elastomeric composite films containing carbon nanotubes under cyclic loading[J]. *Composites Science & Technology*, 2013, 74(1): 1-5.
- [12] FENG J, CHAN C M. Electrical properties of carbon black-filled polypropylene/ultra-high molecular weight polyethylene composites[M]//RUPPRECHT L. Conductive polymers and plastics. William Andrew, 1999: 219-224.
- [13] KIRKPATRICK S. Percolation and conduction[J]. *Review of Modern Physics*, 1973, 45(4): 574-588.
- [14] LAN Y, LIU H, CAO X, et al. Electrically conductive thermoplastic polyurethane/polypropylene nano-composites with selectively distributed graphene[J]. *Polymer*, 2016, 97: 11-19.
- [15] RYSZKOWSKA J. Quantitative image analysis of polyurethane/carbon nanotube composite microstructures[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(10): 1127-1132.
- [16] ESWARIAH V, BALASUBRAMANIAM K, RAMAPRABHU S. One-pot synthesis of conducting graphene-polymer composites and their strain sensing application[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(4): 1258-1250.
- [17] JIA X, ZHANG J, GAO W, et al. Preparation of chitosan/PLA blend micro/nanofibers by electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2009, 63(8): 658-660.
- [18] KU-HERRERA J J, AVILES F. Cyclic tension and compression piezo resistivity of carbon nanotube/vinyl ester composites in the elastic and plastic regimes[J]. *Carbon*, 2012, 50(7): 2592-2598.
- [19] OGASAWARA T, TSUDA T, TAKEDA N. Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2011, 71(2): 73-78.
- [20] SU J, ZHAO Z Z, HUANG Y, et al. Thermal oxidative and ozone oxidative stabilization effect of hybridized functional graphene oxide in silica filled solution styrene butadiene elastomer[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(42): 29423-29434.
- [21] ZHANG K, PENG J K, SHI U D, et al. Crystalline morphology of poly(L-lactide) by addition of high-melting-point poly(L-lactide) and its effect on the distribution of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(3): 7423-7437.
- [22] YESIL S, BAYRAM G. Effect of carbon nanotube surface treatment on the morphology, electrical, and mechanical properties of the microfiber-reinforced polyethylene/poly(ethylene terephthalate)/carbon nanotube composites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(2): 982-991.