

炭黑填充聚丙烯/尼龙6/玻璃纤维复合材料的制备及表征

张雪薇, 吴 唯\*, 刘 江, 宗孟静子

(华东理工大学材料科学与工程学院, 中德先进材料联合研究中心, 上海 200237)

**摘 要:** 以聚丙烯(PP)和尼龙6(PA6)的共混物为基体材料, 以导电炭黑(CB)和玻璃纤维(GF)作为填料, 通过熔融共混的方法制备了导电复合材料。研究了GF和CB含量对复合材料热稳定性、导电性能、力学性能和形貌的影响。结果表明: CB粒子选择性分散在PA6树脂中, 同时PA6包覆在GF表面, 通过具有较大长径比的纤维相互搭接形成连续的网络结构, 从而显著降低了复合材料的逾渗阈值。在相同CB质量分数下(2%) PP/PA6/GF/CB的表面电阻率相对于PP/PA6/CB体系降低了5个数量级。此外, 引入GF后, 材料的热稳定性和拉伸强度都有所提高。

**关键词:** PP/PA6; 炭黑; 玻璃纤维; 导电网络

中图分类号: TB324

文献标志码: A

Preparation and Characterization of Carbon Black filled Polypropylene/Polyamide 6/Glass Fiber Composites

ZHANG Xue-wei, WU Wei\*, LIU Jiang, ZONG Meng-jing-zi

(Sino-German Joint Research Center of Advanced Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Carbon black (CB) filled polypropylene (PP) with surface resistivity of  $10^6$ - $10^9 \Omega$  is the ideal antistatic plastic material in electron-electric industry. However, the large amount of CB may have adverse effect on the mechanical properties and processing performance of the material. Carbon black (CB) and glass fiber (GF) were added to the mixture of polypropylene (PP) and polyamide 6 (PA6) through melt-blending process to fabricate a conductive composite with low electrical percolation threshold. The influence of the mass fraction of fillers towards thermal stability, electrical conductivity, mechanical properties and morphology were investigated. SEM results showed that CB particles were selectively dispersed in PA6 phases due to the good interaction and interfacial adhesion between CB and PA6. Meanwhile, the surface of GF was covered with PA6, and the GF with high aspect

收稿日期: 2018-06-22

作者简介: 张雪薇 (1992-), 女, 湖北潜江人, 博士, 主要研究方向为抗静电、导电聚合物复合材料。E-mail: villysion@163.com

通信联系人: 吴 唯, E-mail: [wuwei@ecust.edu.cn](mailto:wuwei@ecust.edu.cn)

ratio formed a continuous structure by interconnections, which greatly decreased the percolation threshold of the composite. Under the same mass fraction of CB (2 %), the surface resistivity of PP/PA6/GF/CB decreased by 5 orders of magnitude compared with PP/PA6/CB. In the PP/PA6/GF (mass fraction: 80/10/10) system, the thermal stability of the composites were improved because of the introduction of inorganic particles. Besides, GF formed a network structure inside the matrix, which hindered the movement of the PP and PA6 molecular chains and lowered the crystallization temperature. The dielectric constant, dielectric loss, and AC conductivity all showed an upward trend as the mass fraction of CB increased, and percolation occurred near 2%~3 % (mass fraction). With the increase of CB and GF mass fraction, the tensile strength of PP/PA6/GF/CB system gradually increased, and the elongation at break remained basically unchanged.

**Key words:** PP/PA6; carbon black; glass fiber; conductive network

导电高分子材料可分为结构型导电高分子材料和复合型导电高分子材料两大类。结构型导电高分子材料, 又称本征型导电高分子材料, 由于成型困难、刚性大、电性能不稳定及成本高等缺点, 限制了其应用范围。复合型导电高分子材料(Conductive Polymer Composites, CPCs)是指以高分子化合物为基体, 与各种导电物质(如碳系、金属、金属氧化物等), 经填充、复合、成型等方法制成的一类具有导电功能的高分子复合材料<sup>[1-6]</sup>。CPCs 具有质量轻、成本低、易于加工成型和批量生产等优点<sup>[5]</sup>, 因此广泛应用于抗静电材料、电磁屏蔽材料、传感器等方面<sup>[7-12]</sup>。在导电高分子材料中, 导电炭黑(CB)是最常用的导电填料, 然而炭黑与单一聚合物共混在达到导电性能要求时所需炭黑质量分数通常较高(15%~20 %), 会出现复合材料的加工性能变差, 表面电阻率不易精确控制以及粒子易脱落等缺陷<sup>[13]</sup>。因此, 如何降低导电炭黑的逾渗阈值是导电复合材料研究的重要方向。近年来有研究人员采用不相容的两相聚合物作为基体, 通过形成共连续结构<sup>[14-16]</sup>, 可以有效降低复合型 CPCs 中炭黑的填充量。

在炭黑填充双连续相结构复合材料的研究基础上, 还可以通过原位形成导电纤维的方法来降低 CPCs 的逾渗阈值。Dai 等<sup>[17]</sup>利用剪切和拉伸流场使得 CB 包覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物微纤维表面, 并制备导电 CB/PET/聚乙烯(PE)复合材料。结果表明, CB 粒子主要分布在纤维状的 PET 表面, 使得逾渗阈值降低至 3.8 vol%, 具有良好的导电性。Li 等<sup>[18]</sup>通过熔融混合法制备 CB 填充聚丙烯(PP)/环氧树脂/玻璃纤维(GF)导电复合材料, CB 颗粒分布在环氧树脂相中, 环氧树脂包覆在 GF 表面, 将 PP/环氧树脂/GF/CB 复合材料的逾渗阈值降低至 5 wt%。对于 PP 和 PA6 的共混工艺、力学性能和结晶性能等的研究已有广泛报道<sup>[19-20]</sup>, 也有少数研究者致力于提高合金材料的导电性能<sup>[21]</sup>, 但通过形成导电纤维来制备导电 PP/PA6 复合材料的研究却少有报道。

本课题组已成功制备了具有双连续相结构的 PP/PA6/CB 复合材料, 在此基础上<sup>[22]</sup>, 本文在 PP/PA6/CB 中加入了短玻璃纤维, 研究了 PP/PA6/GF/CB 复合材料的形态结构、表面电阻率和逾渗阈值。考察了 GF 和

CB 含量对 PP/PA6/GF/CB 复合材料的热稳定性、结晶和力学等性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及试剂

PP: 型号 T300, 中国石化上海石油化工股份有限公司; PA6: 型号 YH800, 湖南岳化化工股份有限公司产品; CB: 型号 VXC-72, 粒径约 30 nm, 比表面积约 254 m<sup>2</sup>/g, 美国 Cabot 公司; GF: 型号 ECS303W-3-H, 纤维直径(10±1) μm, 长度 3 mm, 重庆国际复合材料股份有限公司; 甲酸: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 十氢萘: w=99 %, 上海麦克林生化科技有限公司。

### 1.2 试样制备

首先将 PP、PA6、GF 和 CB 置于 100 °C 鼓风烘箱中干燥约 10 h; 然后将干燥好的各原料按一定比例 (m(PP):m(PA6):m(GF)=80:10:10) 预先混合均匀, 在密闭式混炼机 SU-70C (常州苏研科技有限公司) 中熔融共混 (共混温度为 230 °C, 转速为 60 r/min, 共混时间为 5 min); 最后将所制的试样 PP/PA6/GF/CB 置于模具中, 在 QLB-50 平板硫化机 (上海橡胶机械一厂) 上以 235 °C 预热 5 min 后, 在 10 MPa 压力下先热压 4 min, 再冷压 3 min 成型, 得到 1 mm 厚的试片。按标准裁制样条, 进行性能测试。PP/PA6/CB(90/10/x, x 为 CB 的质量分数)样品采用上述同样的方法进行制备。

### 1.3 测试与表征

采用德国 NOVOCONTROL 公司 CONCEBT 40 型宽频介电阻抗谱仪测试 PP/PA6/GF/CB 的介电常数、交流电导率和损耗因子, 样品尺寸为直径 30 mm 厚 1 mm 的圆片, 测试条件为室温, 频率范围为 10<sup>-1</sup>~10<sup>7</sup> Hz; 采用上海安标有限公司 ZC-36 型高绝缘电阻测量仪, 按 GB/T 1410-2006 测定表面电阻率, 测试温度和湿度保持在(20±2) °C 和(65±5) %, 测试电压为 250 V; 采用美国 TA 公司 DSC-Q200 型差示扫描量热仪测定所得复合材料的熔点、结晶温度和结晶度, 先称取 5 mg 左右的样品, 在 N<sub>2</sub> 气氛中, 以 20 °C/min 速率升温至 250 °C, 恒温 5 min, 接着以 10 °C/min 速率降温至 40 °C, 恒温 5 min, 最后以 10 °C/min 速率重新升温至 250 °C, 记录整个过程的热流曲线; 采用 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线多晶衍射仪来测试复合材料的晶型, 采用 CuKα射线, 以 6 °/min 的速率进行扫描, 扫描范围为 5 °~90 °; 采用德国耐驰仪器制造有限公司 NETZSCH STA 409-PC 型热重分析仪测定复合材料的热稳定性, 氮气氛围, 氮气流量为 80 mL/min。升温速率 10 °C/min, 温度范围为 40 °C-800 °C; 使用中国美特斯工业系统有限公司的 MTS E43 万能试验机对样条进行测试, 拉伸性能按照标准 GB/T 1040-2006 测试, 试验速度速率为 50 mm/min; 采用日本 HITACHI 公司 S-4800 型扫描式电子显微镜观察样品的微观结构, 测试前将样品喷金 1 min, 为了更直观地分析复合材料的形态, 用甲酸 (或十氢萘) 对部分试样的液氮淬断面进行刻蚀, 以除去复合材料中的 PA6 相 (或 PP 相)。

## 2 结果与讨论

## 2.1 抗静电性能分析

图1所示为PP/PA6/CB和PP/PA6/GF/CB复合材料体系表面电阻率与炭黑质量分数的关系。很显然,未添加炭黑的基材PP/PA6和PP/PA6/GF表现出高绝缘性,表面电阻率 $\rho_s$ 分别为 $8.05 \times 10^{15} \Omega$ 和 $4.04 \times 10^{15} \Omega$ 。随着炭黑含量的增加,材料的表面电阻率逐渐降低。与基体材料相比,PP/PA6/CB的表面电阻率下降幅度较小,PP/PA6/GF/CB下降程度较大。当 $w(\text{CB})$ 为4%时,PP/PA6/CB和PP/PA6/GF/CB的表面电阻率分别为 $3.48 \times 10^{13} \Omega$ 和 $5.03 \times 10^5 \Omega$ 。

抗静电性能确保材料表面具有一定的导电性,可降低由材料内部绝缘结构和表面缺乏亲水基团引起的静电荷。军事手册DOD-HDBK-263规定,抗静电材料的 $\rho_s$ 为 $10^9 \sim 10^{14} \Omega^{[23]}$ 。工业标准ANSI/EIA-541-1988(美国)和ANSI/ESD S541-200(美国)分别定义了具有 $10^5 \sim 10^{12} \Omega$ 和 $10^4 \sim 10^{11} \Omega$ 的表面电阻率的材料为静电耗散材料<sup>[24]</sup>。材料中抗静电性能的缺乏导致其在许多应用中受到限制。根据上述三个标准,当 $w_{\text{CB}}$ 为2%时,PP/PA6/GF/CB可达到抗静电材料的标准,PP/PA6/CB则还需更高( $w_{\text{CB}} > 4\%$ )。结果表明,CB的加入可提高复合材料的抗静电性能,GF的引入可以降低所需的炭黑含量,有利于导电网络的形成。

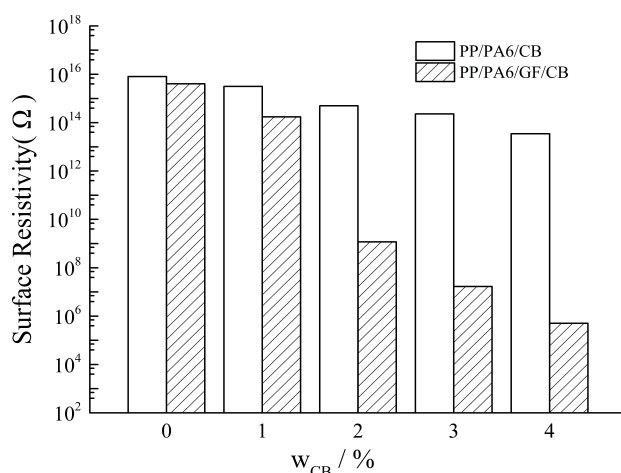


图1 PP/PA6/CB和PP/PA6/GF/CB复合材料的表面电阻率与CB质量分数的关系

Fig. 1 Surface resistivity versus CB mass fraction of PP/PA6/CB and PP/PA6/GF/CB composites

## 2.2 微观形貌分析

图2是PP/PA6/GF/CB复合材料( $w_{\text{CB}}=2\%$ )的液氮淬断面的SEM图,由图2(a)可以看出,在GF表面形成了一定的聚合物包覆层,通过甲酸刻蚀(图2(b))对比,可以判断GF表面的包覆层为PA6,这是由于熔融共混过程中PA6和玻璃纤维之间具备较强的亲和作用,且PA6具有良好的润湿性,对GF的附着力较强。

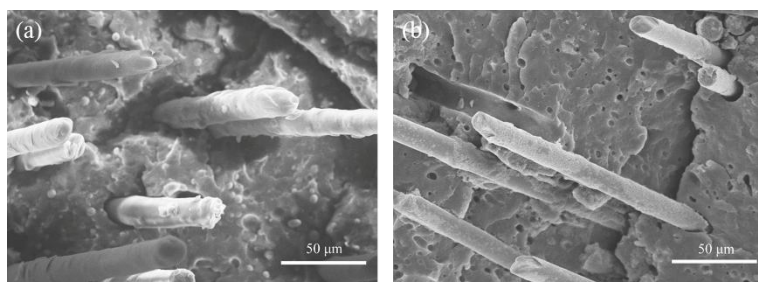


图 2 复合材料液氮淬断面的 SEM 图像

Fig. 2 SEM micrographs of cryo-fractured surfaces of PP/PA6/GF/CB composites

为了深入了解玻璃纤维在复合材料中的分散状态,利用十氢萘对材料中的 PP 相进行刻蚀并观察其 SEM 图,如图 3 所示。刻蚀后并没有出现裸露的 CB 颗粒,这表明 CB 基本上存在于 PA6 相而不是 PP 相中。PA6 包覆在 GF 表面, CB 颗粒存在于 PA6 相中,使玻璃纤维形成类导电纤维的形貌。由于玻纤具有较大的长径比,在体系中容易相互搭接,易于形成导电网络。当  $w_{CB}$  较少的时候,黏附在 GF 表面的 CB 颗粒分布均匀,相互之间间距较大,材料的表面电阻率较大。随着  $w_{CB}$  的逐渐增大, CB 粒子在连续的 PA6 相中达到逾渗阈值,通过 GF 间的连续搭接形成导电通路。因此,添加了 GF 的 PP/PA6/CB 复合材料可以在较低的  $w_{CB}$  下达到抗静电效果。

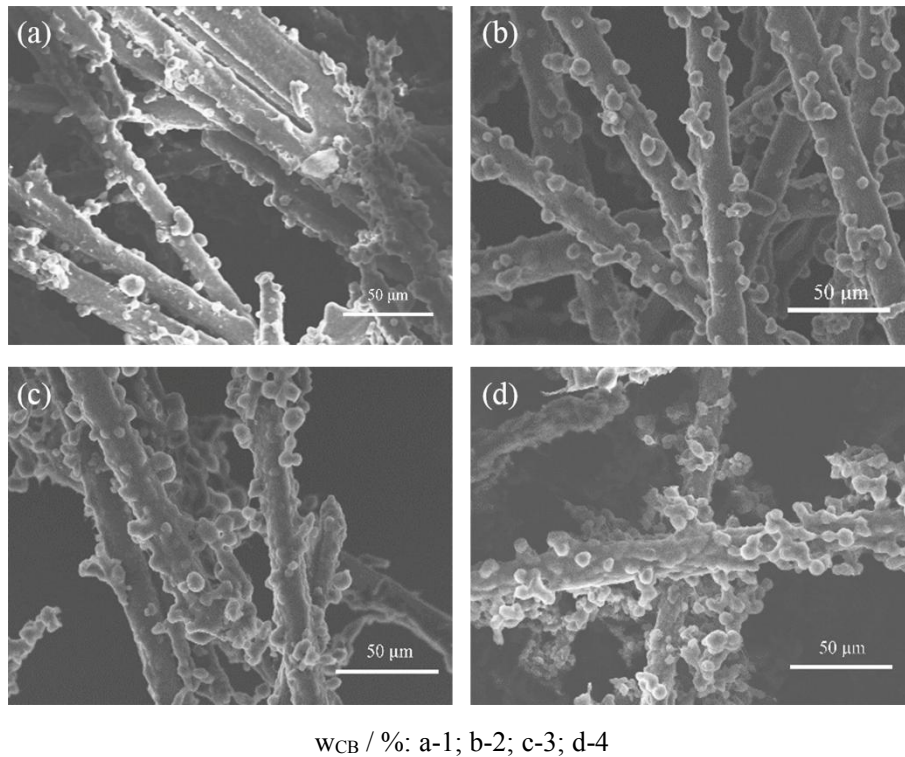


图 3 刻蚀 PP 相的 PP/PA6/GF/CB 复合材料液氮淬断面的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of cryo-fractured surfaces of PP/PA6/GF/CB after etching PP phase

### 2.3 介电性能分析

图 4(a)为 PP/PA6/GF/CB 复合材料在不同频率下的介电常数,随着  $w_{CB}$  增加,材料的介电常数不断增加,当  $w_{CB} < 2\%$  时,复合材料的介电常数变化不大,当  $w_{CB} > 2\%$  时介电常数急剧上升,这说明 CB 纳米粒子相互接触形成了逾渗网络。将导电填料加入到基体中,当材料处于电场中时,相当于在相邻的导电粒子间形成了微小的电容器,填料含量越高,“微电容器”数量越多,导致介电常数显著增加。图 4(b)为 PP/PA6/GF/CB 复合材料在不同频率下的介电损耗。对于导电粒子填充的复合材料,其介电损耗主要是由于复合材料电流渗漏引起的。由于电导率的增加,随着  $w_{CB}$  的增大,当  $w_{CB} = 3\%$  时,基体内部形成导电网络,产生漏导电

流, 使复合材料的介电损耗有明显的增加。图 4(c) 为不同 CB 含量的 PP/PA6/GF/CB 复合材料在不同频率下的交流电导率, 随着  $w_{CB}$  的增加, 复合材料的交流电导率逐渐增加, 从绝缘体逐渐转变为导体, 材料导电率发生逾渗现象, 复合材料中 CB 形成了完善的导电网络。

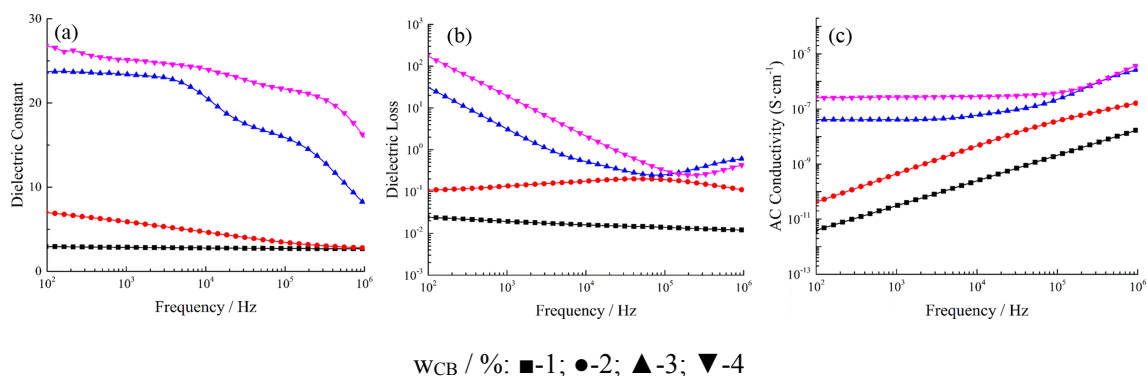


图 4 室温下频率对复合材料(a)介电常数(b)介电损耗及(c)电导率的影响

Fig. 4 Effect of frequency to dielectric constant, dielectric loss and electrical conductivity of PP/PA6/GF/CB composites at room temperature

## 2.4 热稳定性分析

图 5 所示为复合材料的 TG 曲线, 相应的热分解温度参数如表 1 所示。由 TG 曲线可知, PP 和各复合材料在 400~500 °C 有一个明显的热分解峰, 复合材料在此温度段发生分解。从表 1 可以看出, GF 和 CB 在高温下基本没有质量损失, 表明两者表面不存在易热降解的基团。纯 PP 经高温分解后剩余的质量非常小, 只有 0.2 %, 几乎为 0, 证明 PP 完全分解。加入 CB 和 GF 之后, 在 700 °C 的残炭率与无机物的添加量相当, 且初始分解温度  $T_{onset}$  (失重率为 10 % 时的分解温度) 和最大分解速率温度  $T_{max}$  都有一定程度的提高。在 PP/PA6/CB 体系中引入 GF 之后, PP/PA6/GF/CB(80/10/10/2) 的  $T_{onset}$  提高了 3 °C,  $T_{max}$  提高了 5 °C。因此, 玻璃纤维的引入可以有效提高材料的热稳定性。这主要是因为: (1) 玻璃纤维本身具有较好的热稳定性, 熔点一般高于 800 °C, 加入之后会使 PP/PA6/CB 的热稳定性有所增强; (2) 玻璃纤维在基体树脂中形成连续的网络构架, 与复合材料基体的界面存在强的相互作用, 从而在一定程度上也提高了 PP/PA6/CB 的热稳定性。

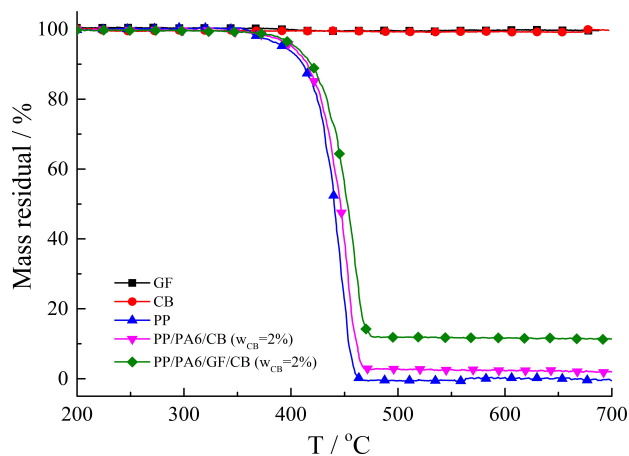


图 5 复合材料的热重曲线



Figure 5 TG curves of composites

表 1 N<sub>2</sub> 气氛下复合材料的热分解温度Table 1 Decompositon temperature of composites under N<sub>2</sub> atmosphere

Sample	T <sub>onset</sub> / °C	T <sub>max</sub> / °C	Residue / wt%
GF	-	-	99.6
CB	-	-	99.9
PP	411.3	448.2	0.2
PP/PA6/CB (w <sub>CB</sub> =2 %)	415.4	453.9	1.9
PP/PA6/GF/CB (w <sub>CB</sub> =2 %)	418.6	458.8	11.4

## 2.5 结晶性能分析

图 6 是复合材料的结晶和熔融曲线, 相应的结晶动力学参数如表 2 所示。从图 6(b)中可以发现曲线出现 2 个峰, 分别属于 PP 和 PA6 的熔融峰, 说明 PP 和 PA6 两者相容性较差, 复合材料呈现两相结构。PP/PA6/CB (w<sub>CB</sub>=2 %)中, PP 的结晶温度 T<sub>c</sub> 相对纯的 PP 提高了 6 °C, PA6 的结晶温度相对于纯 PA6 提高了 20 °C, 这是由于 PP 和 PA6 能互为对方的异相成核剂, 使得复合材料在较低的过冷度下就形成晶核, 开始结晶, 但 PP 的存在使得 PA6 的结晶变得不完善, 同时, CB 粒子分布在 PA6 中阻碍了 PA6 分子链的运动, 使 PA6 的结晶度  $\chi_c$  略有降低。由图 6(a)结晶曲线可以发现, 在 PP/PA6/CB (w<sub>CB</sub>=2 %)中引入 GF 之后, PP 的结晶温度降低了 3 °C, PA6 的结晶温度降低了 10 °C, 结晶度变化不大。GF 在基体内部形成网络结构, 阻碍了 PP 和 PA6 分子链的运动, 降低了分子链排入晶格的能力, 使其结晶需要在更低的温度下进行。

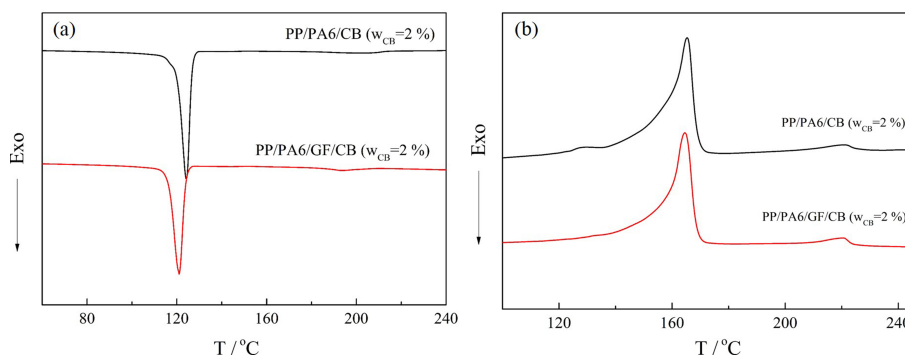


图 6 复合材料的 DSC 曲线: (a)结晶曲线 (b)熔融曲线

Figure 6 DSC curves of composites: (a) crystallization curves (b) melting curves

表 2 复合材料的熔融和结晶参数

Table 2 DSC melting and crystalline parameters of composites

Sample	PP			PA6		
	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\chi_c$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\chi_c$
Neat PP	118.4	164.1	52.4	/	/	/
Neat PA6	/	/	/	184.6	219.5	19.8
PP/PA6/CB ( $w_{CB}=2\%$ )	124.3	165.3	50.4	204.1	220.7	15.5
PP/PA6/GF/CB ( $w_{CB}=2\%$ )	121.0	164.5	51.6	193.4	220.5	16.3

2.6 XRD分析

图 7(a)为 CB、PP、PA6 和 PP/PA6 的 X 射线衍射谱图。从图中可以看出，CB 的 X 射线衍射峰的位置为  $25^\circ$  左右，PA6 主要在  $20.2^\circ$  和  $23.5^\circ$  处表现较为明显的衍射峰，对应 PA6 分子链 $\alpha$ -结晶相(200, 002, 220)晶面衍射峰<sup>[25]</sup>。同时，纯 PP 主要表现在  $13.9^\circ$ ， $16.8^\circ$ ， $18.4^\circ$ ， $20.8^\circ$  和  $21.6^\circ$  处，分别对应试样的 110, 040, 130, 111 和 131 晶面，属于常见的 $\alpha$ 单斜晶系，未观察到 $\beta$ 晶型，这主要是由于在热压的冷却过程中 PP 的快速结晶导致的<sup>[26]</sup>。对于 PP/PA6 和 PP/PA6/GF/CB 复合材料而言，其主要表现为和纯 PP 类似的衍射峰，并且 CB 质量分数的变化对 PP/PA6/GF/CB 复合材料的 X 射线的衍射峰的位置和大小也没有明显的影响，这就说明在复合材料中的结晶结构主要是受 PP 控制的。图 7(b)为 PP/PA6/GF/CB 复合材料的 X 射线衍射谱图，在 PP/PA6/GF/CB 复合材料的 X 射线衍射谱图上并没有观察到明显的 CB 的特征峰，这就说明 CB 在复合材料中是均匀分散的，没有发生明显的团聚现象。

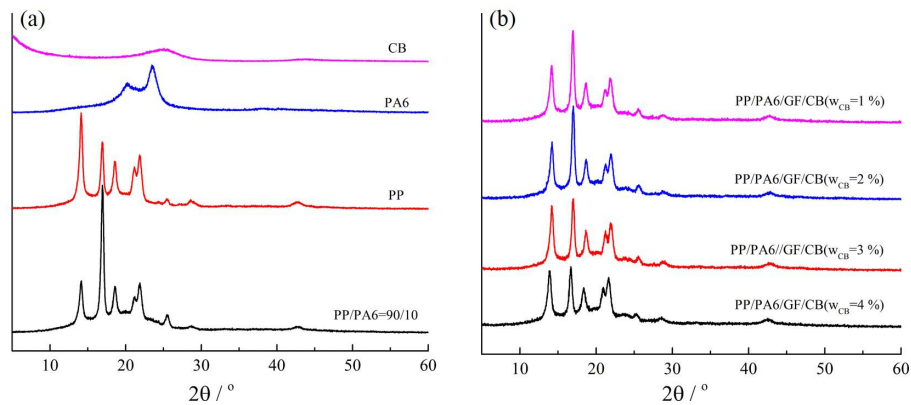


图 7 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD patterns of composites

2.7 力学性能分析

在 PP/PA6/CB 中加入 GF，形成了 PA6 包覆在 GF 表面、CB 优先分布在 PA6 中的独特结构。由表 3 可知，PP/PA6/GF/CB 中，随着  $w_{CB}$  的增加，PP/PA6/GF/CB 复合材料的拉伸强度逐渐增大。在相同  $w_{CB}$  下，增大复合材料 GF 的含量，复合材料的拉伸强度逐渐增大。这是由于 CB 和 GF 自身具备高强度，且与 PA6 存在较强的相互作用，使得 CB 和 GF 的引入，拉伸强度均有所增加，但是所有复合材料的断裂伸长率都在



( $7 \pm 1$ ) %, 可以认为填料的加入对复合材料的韧性影响较小, 所有材料都呈现脆性断裂。

表 3 复合材料的表面电阻率和力学性能

Table 3 Surface resistivity and mechanical properties of composites

Sample	Tensile strength /MPa	Elongation at break / %
PP/PA6/CB ( $w_{CB}=2$ %)	33.4	7.7
PP/PA6/GF/CB ( $w_{CB}=1$ %)	31.7	7.1
PP/PA6/GF/CB ( $w_{CB}=2$ %)	34.6	7.8
PP/PA6/GF/CB ( $w_{CB}=4$ %)	40.6	6.9

### 3 结 论

在PP/PA6/GF/CB复合材料中加入GF, 形成了PA6包覆GF表面、CB几乎都分布在PA6树脂中的独特结构。CB粒子可以通过GF的连续搭接, 使得PP/PA6/GF/CB复合材料中形成新的导电通路, 降低逾渗阈值。在相同导电炭黑含量下(2 wt%), 其表面电阻率相对于PP/PA6/CB体系降低了5个数量级。随着CB含量的增加, 介电常数、介电损耗和交流电导率都呈现上升的趋势, 在2-3wt%附近出现逾渗现象。PP/PA6/GF(80/10/10)体系中, 由于无机粒子的引入, 复合材料的热稳定性提高。GF在基体内部形成网络结构, 阻碍了PP和PA6分子链的运动, 使结晶温度降低, 结晶需要在更高的过冷度下进行。随着CB和GF含量的增加, PP/PA6/GF/CB体系的拉伸强度逐渐上升, 断裂伸长率基本保持不变。

### 参考文献:

- [1] BALBERG I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites[J]. Carbon, 2002, 40(2): 139-143.
- [2] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites[J]. Carbon, 2009, 47(1): 2-22.
- [3] XI Y, BIN Y, CHIANG C K, et al. Dielectric effects on positive temperature coefficient composites of polyethylene and short carbon fibers[J]. Carbon, 2007, 45(6): 1302-1309.
- [4] DENG H, LIN L, JI M, et al. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(4): 627-655.
- [5] 左立增, 方斌. PVDF-HDPE双相PTC材料的制备、结构与性能[J]. 功能高分子学报, 2014, 27(3):338-343.
- [6] 叶靖, 方建鹏, 张玲,等. 聚丙烯/碳纳米管复合材料的结构与导电性能:注塑工艺与膨胀石墨的影响[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2017, 43(5):606-613.

- [7] 张雄伟, 黄锐. 高分子复合导电材料及其应用发展趋势[J]. 功能材料, 1994, 25(6): 492-499.
- [8] LI C, LIANG T, LU W, et al. Improving the antistatic ability of polypropylene fibers by inner antistatic agent filled with carbon nanotubes[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(13-14): 2089-2096.
- [9] DHAWAN S K, SINGH N, RODRIGUES D. Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(2): 105-113.
- [10] KOTSILKOVA R, IVANOV E, BYCHANOK D, et al. Effects of sonochemical modification of carbon nanotubes on electrical and electromagnetic shielding properties of epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2015, 106: 85-92.
- [11] FELLER J F, LU J, ZHANG K, et al. Novel architecture of carbon nanotube decorated poly (methyl methacrylate) microbead vapour sensors assembled by spray layer by layer[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4142-4149.
- [12] KOBASHI K, VILLMOW T, ANDRES T, et al. Investigation of liquid sensing mechanism of poly (lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films[J]. Smart Materials and Structures, 2009, 18(3): 035008.
- [13] 包建成, 丁常楷. 炭黑填充抗静电聚丙烯的研究进展[J]. 国外塑料, 2009, 27(11): 35-39.
- [14] HUANG J, MAO C, ZHU Y, et al. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds[J]. Carbon, 2014, 73: 267-274.
- [15] MAITI S, SHRIVASTAVA N K, KHATUA B B. Reduction of percolation threshold through double percolation in melt-blended polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene/multiwall carbon nanotubes elastomer nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2013, 34(4): 570-579.
- [16] CHEN J, CUI X, SUI K, et al. Balance the electrical properties and mechanical properties of carbon black filled immiscible polymer blends with a double percolation structure[J]. Composites Science and Technology, 2017, 140: 99-105.
- [17] DAI K, ZHANG Y C, TANG J H, et al. Anomalous attenuation and structural origin of positive temperature coefficient (PTC) effect in a carbon black (CB)/poly(ethylene terephthalate) (PET)/polyethylene (PE) electrically conductive microfibrillar polymer composite with a preferential CB distribution [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(S1):E561-E570.
- [18] LI Y, WANG S, ZHANG Y, et al. Electrical properties and morphology of polypropylene/epoxy/glass fiber composites filled with carbon black[J]. Journal of applied polymer science, 2005, 98(3): 1142-1149.
- [19] 何孟文, 杨敏芬, 周岚,等. PA6/PP/PP-g-MAH 复合材料非等温结晶性能及可发泡性能研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(4):521-527.

- [20] 伍玉娇, 丁兴艳, 杨红军,等. PP/PA6复合材料力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(9):21-24.
- [21] 杨波, 林聪妹, 陈光顺,等. 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(3):231-236.
- [22] ZHANG X, LIU J, WANG Y, et al. Effect of polyamide 6 on the morphology and electrical conductivity of carbon black-filled polypropylene composites[J]. Royal Society open science, 2017, 4(12): 170769.
- [23] LI S, WANG J, LI Y, et al. Preparation and applications of the tertiary copolymer poly(ethylene glycol) methacrylate/methyl methacrylate/diethyl allylphosphonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(44).
- [24] ZHENG A, XU X, XIAO H, et al. Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(22):8861-8866.
- [25] 张兴祥, 于思聪, 刘海辉,等. 导电性MWCNTs/PA6复合材料制备与性能表征[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(3):11-15.
- [26] 焦旗, 田广华, 杨坚,等. 聚丙烯结晶性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015(7):109-113.