

· 研究论文 ·

聚碳酸酯/聚偏二氟乙烯/多壁碳纳米管/炭黑复合材料联用 填料对导电网络的构建及材料电性能的影响研究

刘玉洁 杨振华 聂聪 李一龙* 郑红娟*

(河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要: 为了探究导电填料对导电网络的构建, 以及不同种类和含量的导电填料对导电高分子复合材料(CPCs)电性能的影响, 选用多壁碳纳米管(MWCNTs)和炭黑(CB)作为导电填料, 聚碳酸酯(PC)和聚偏氟乙烯(PVDF)为高分子基体, 通过熔融共混制备双逾渗结构的PC/PVDF共混物复合材料。通过选择性刻蚀PC, 发现PC/PVDF质量比为40/60时形成共连续结构的CPCs; 通过热力学计算预测和扫描电镜观察发现MWCNTs和CB两种填料均选择性分散在PVDF相, 共连续结构和选择性分布导致CPCs的电逾渗阈值为0.03 wt%; 在相同MWCNTs填料量下, CPCs的电性能随着CB掺杂量的增加而增加, 这是因为掺杂的CB在导电网络中起到了桥接MWCNTs的作用; 同时利用光学显微镜定量分析了导电填料在基体中的分布, 随着CB含量的增加, 共连续结构没有发生变化, 但联用填料的团聚体面积呈现上升趋势。

关键词: 导电高分子复合材料; 选择性分布; 双逾渗结构; 填料联用

The Effect of Polycarbonate/Poly(vinylidene fluoride)/Multi-walled Carbon Nanotubes/Carbon Black Composite Co-fillers on the Construction of Conductive Networks and the Electrical Properties of Materials

LIU Yu-jie, YANG Zhen-hua, NIE Cong, LI Yi-long*, ZHENG Hong-juan*

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to investigate the effect of conductive fillers on the construction of conductive network and the effect of different types and contents of conductive fillers on the electrical properties of conductive polymer composites (CPCs), multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and carbon black (CB) were selected as conductive fillers, and polycarbonate (PC) and poly(vinylidene fluoride) (PVDF) were selected as polymer matrix. PC/PVDF blends with double percolation structure were prepared by melt blending. By selective etching of PC, it was found that CPCs with co-continuous structure were formed when the mass ratio of PC/PVDF was 40/60. It was found that MWCNTs and CB fillers were selectively dispersed in the PVDF phase by thermodynamic calculation and SEM observation. The co-continuous structure and selective distribution resulted in the electrical percolation threshold of 0.03 wt%. With the same amount of MWCNTs filler, the electrical properties of CPCs increased with the increase of CB content, because the doped CB played a role in bridging the MWCNTs in the conductive network. At the same time, the distribution of the conductive filler in the matrix was quantitatively analyzed by optical microscope. With the increase of CB content, the co-continuous structure did not change, but the aggregate area of the combined filler showed an increasing trend.

2023-05-13 收稿, 2023-06-28 录用, 2023-12-11 网络出版

基金项目: 2022 年度河南省科技研发计划联合基金 (基金号 222103810066), 2023 年度河南省教育厅重点科研项目 (项目号 23A430029), 2019 年度河南工业大学青年骨干教师培育计划, 河南工业大学科研启动基金 (基金号 2020BS036)

* 通信联系人: 李一龙, E-mail: li-yilong@haut.edu.cn; 郑红娟, E-mail: zhj6287@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.166

Keywords: Conductive polymer composites; Selective distribution; Double-percolated structure; Filler association

引用: 刘玉洁, 杨振华, 聂聪, 李一龙, 郑红娟. 聚碳酸酯/聚偏二氟乙烯/多壁碳纳米管/炭黑复合材料联用填料对导电网络的构建及材料电性能的影响研究. 高分子通报, 2024, 37(1), 105–113

Citation: Liu, Y. J.; Yang, Z. H.; Nie, C.; Li, Y. L.; Zheng, H. J. The effect of polycarbonate/poly(vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes/carbon black composite co-fillers on the construction of conductive networks and the electrical properties of materials. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(1), 105–113

作为一种典型的功能高分子复合材料, 导电高分子复合材料(CPCs)在工业领域的应用越来越广泛, 其中包括柔性传感器^[1,2]、健康监测装置^[3,4]、抗静电材料^[5]和电磁干扰屏蔽材料^[6-8]等。一般来说, CPCs是通过在绝缘聚合物基体中加入导电填料使其导电而制成的。为了实现导电性, 在整个聚合物基体必须具有良好的导电网络去传输电子, 因此需要一定量的导电填料(导电填料之间相互接触形成导电网络)^[9]。然而, 高填充量的导电填料往往会导致CPCs力学性能和加工性能的下降。因此在不影响其他性能的情况下, 获得优异的电学性能仍然是一个很大的挑战。在目前已发现不同维度的导电填料中, 炭黑(CB)是一种长径比较低的葡萄状纳米颗粒, 其较低的长径比导致制备其CPCs复合材料需要高含量的CB。其中多壁碳纳米管(MWCNTs)因其高长径比和在提高热、机械、电学等性能方面的优点而受到广泛关注^[10-12]。然而, 碳纳米管的缺点是它们在聚合物中的分散性差, 这是由于纳米管的纠缠和相邻纳米管之间的高范德华力^[13,14]。

就CPCs的电学性能而言, 不仅与导电填料的固有导电性有关, 还与导电填料在聚合物基体中的分散程度和分布状况有关。通常情况下, 由于高分子共混物亲和度的不同, 大多数聚合物共混物是不相容的, 从而导致宏观尺度上的相分离。因此, 聚合物共混界面能最小化的趋势促使导电填料选择性分布在能量最低聚合物组分中^[15,16]。要想实现共混复合材料能在较低填料含量下获得优异的导电性能, 需要控制MWCNTs在共混界面处形成3D导电网络^[17-19]。共连续结构也称为交错或互锁结构, 包括层状结构和互锁结构。嵌段共聚物当嵌段组分含量相接近时常形成这种结构。以嵌段共聚物为主要成分的聚合物共混物也容易形成这类形态, 是一种典型的共混结构, 具有较大的共混界面, 能很好地结合两组分的性^[20]。Ma等^[21]比较了MWCNTs/CB/环氧复合材料的导

电性, 其中MWCNTs含量固定为0.2 wt%, 与不同含量的CB混合形成混合填料网络。在相同填料填充量下, 与添加单个MWCNTs或CB的CPCs相比, 填料联用的CPCs具有最高的电导率; Ke等^[22]利用CB纳米粒子制备了PVDF/MWCNTs复合材料的导电网络结构, 当MWCNTs含量小于 ϕ_c (0.53 wt%)时, 添加CB可有效提高CPCs的导电性, 这说明炭黑颗粒参与了碳纳米管之间的桥接, 从而构建了更完善的导电网络。迄今为止, 国内外对PVDF材料已进行深入研究和报道, PVDF作为一种介电材料, 因为弹性、低重量、低导热性、高耐化学腐蚀性以及耐热性等多重优良性质, 被广泛应用于电池隔膜、航空航天、医疗器械等。然而, PVDF成本较高, 如何降低材料使用成本, 提高材料综合性能, 仍旧是当前的热点问题。PC作为一种常用的工程塑料, 具有良好的机械性能、耐热老化性、绝缘性、成型加工性等。PC价格低, 和PVDF混用后可以降低成本, 有效解决PVDF使用成本高昂的问题。我们发现, 以往的研究大多集中于单一基体或添加单一填料^[23,24], 鲜有在PC/PVDF基体中加入联用的填料来增强电性能的研究, 且联用填料体系在基体中的分散分布情况以及相应的电性能还未深入探究。

因此, 为探究导电填料对PC/PVDF共混物复合材料电性能的影响, 以更少的填料来实现更好的效果, 本文以PC/PVDF质量比设置为40/60时形成了良好的共连续结构; 应用MWCNTs/CB为混合填料, 采用熔融共混法制备了PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料, 并在PC/PVDF/MWCNTs的渗流阈值(即 f_c : 随着导电填料含量的增加, 复合材料的电导率会突然上升, 从绝缘体向导体转变, 这一值称为逾渗阈值, 在本文中为0.03 wt%)的基础上选择填充不同比例的MWCNTs/CB来研究导电网络密度对复合材料电性能的影响, 同时通过选择性刻蚀PC组分来观察导电填料的选择性分布对电性能影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

PC 原料 Makrolon 2205, 密度为 $1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔融指数 34 g/10min, 德国 MaterialScience AG 有限公司; PVDF 原料 Kynar 720, 密度为 $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔融指数 10 g/10min, 法国 Arkema S. A. 有限公司; 多壁碳纳米管: NC3100TM, 平均管径 9.5 nm, 平均管长 15 μm , 比利时 Nanocyl S. A. 公司; 炭黑: Printex XE2B, 纯度 $\geq 99\%$, 密度 100~400 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 平均颗粒大小 30~35 nm; 二氯甲烷: 分析纯, 福晨化学试剂有限公司。

混合扭矩流变仪, HAPROTM, RM200C, 哈尔滨哈普电气技术有限责任公司; 平板硫化机, XLB-350, 江都市开源实验机械厂; 场发射扫描电镜, FEI INSPECT F50, 美国 FEI 公司; 电阻率, 8009, Keithley Instruments 公司; 静电计, 6517A, 美国 Keithley Instruments 公司; 光学显微镜, BH2, 日本 OLYMPUS 公司; 相机, DP71, 德国 Olympus Deutschland GmbH 公司。

1.2 样品制备

PVDF、PC、MWCNTs 和 CB 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱中干燥 24 h, 除去水分。上述原料采用混合扭矩流变仪在 260 $^{\circ}\text{C}$ 下以 100 r/min 的转速进行 10 min 的密炼, 然后采用热压机模压 (260 $^{\circ}\text{C}$, 10 MPa, 5 min) 制备样品, 复合材料样品尺寸为直径 60 mm, 厚度 0.3 mm。不同填充比的 PC/PVDF/MWCNTs/CB 复合材料表示为 B_xN_y-z , 其中 $x:y$ 为 MWCNTs/CB 比例, z 为 MWCNTs 质量含量。如, BIN1-0.5 表示为 MWCNTs/CB 为 1:1, MWCNTs 含量为 0.5 wt%。

1.3 性能测试及结构表征

扫描电镜 (SEM) 测试与分析: 使用 nspect-F50 显微镜进行, 加速电压为 15 kV。将模压样品在液氮中进行脆断; 为了研究共混结构, 将断裂的样品浸入二氯甲烷 (DCM) 中 48 h, 选择性提取 PC 组分; 在制备的多孔复合材料断面上涂上一层薄薄的铂层。

光学显微镜测试与分析: 利用光学显微镜观察聚合物共混物中杂化填料的宏观分散状态。使用安装有金刚石刀的徕卡 RM 2265 显微刀从圆形薄膜上切割厚度为 5 μm 的薄片, 然后使用 BH2 光学显微镜结合 DP71 相机, 观察这些薄切口的分散状态; 通过计算未分散的纳米颗粒团聚体面积

与图像总面积的比值来确定混合填料团聚体面积比, 为了提高测量精度, 将直径小于 5 μm 的团聚体排除在外。

电导率测试与分析: 对于电阻率高于 $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ 的复合材料, 使用 Keithley 静电计 6517A 与 Keithley 8009 电阻率测试夹具 (含环形电极) 连接。对于电阻率低于 $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ 的复合材料, 使用四点探针测量从圆形薄膜上切下的条带。这些样品的尺寸被模压为 10 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0.3 mm, 样品两端涂上银膏, 以保证样品与电阻率计有良好接触。电导率 ρ 与试件尺寸有关, 可由公式 $\rho=RS/L$ 计算, 其中 R 为试样的体积电阻, S 为试样的截面积, L 为电极之间的长度。每个样品至少测量 5 个样品, 以保证测量精度。

2 结果与讨论

2.1 PC/PVDF/MWCNTs/CB 复合材料的形态表征

为了清楚地观察共混物的相形态, 使用扫描电镜对材料表面形貌进行分析。图 1 为 BIN1-0.5 样品刻蚀前后的表面图像。在刻蚀 PC 相前, 能够看出, 复合材料呈现经典的共连续形貌特征。例如图 1(a) 中 PC 相呈条状, 并与 PVDF 相互交联和穿插, 这说明材料在密炼过程中由海岛结构向共连续结构转变。经过选择性刻蚀 PC 相之后, 残余的 PVDF 相能够保存其稳定的相结构 (图 1b)。这证明了 PC/PVDF 在此比例下也能够形成共连续结构。

2.2 填料在聚合物中的选择性分布

一般来说, 填料在不相容聚合物共混物中的优先分布可以通过热力学计算的润湿系数来预测。表 1 列出了文献中 PVDF、PC、CB 和 MWCNTs 在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下的表面自由能。当填料为 MWCNTs 时, 通过计算润湿系数, 调和平均方程计算, $\omega_a = -2.91$, 说明 MWCNTs 更倾向于选择性地定位在 PVDF 相中。同时, 通过几何均值方程计算, $\omega_a = -2.48$, 得出 MWCNTs 会在 PVDF 相中优先分布; 当填料为 CB 时, 通过计算润湿系数, 调和平均方程计算, $\omega_a = -1.99$, 说明 CB 更倾向于选择性地定位在 PVDF 相中。同时, 通过几何均值方程计算, $\omega_a = -1.93$, 表现出 CB 也选择在 PVDF 相中的优先分布。

为了进一步验证导电填料的分布具体情况,

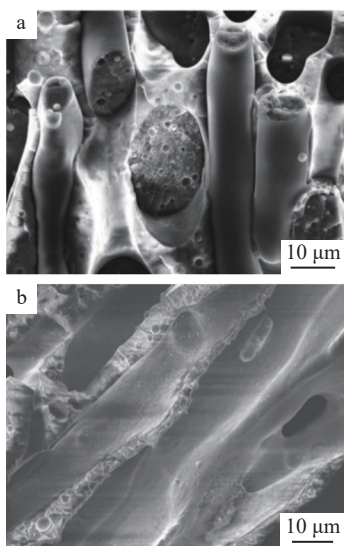


图1 B1N1-0.5 复合材料刻蚀PC相前后断裂表面的SEM图像:(a)刻蚀前;(b)刻蚀后

Figure 1 SEM images of fracture surface before and after B1N1-0.5 composite etching PC phase: (a) before etching and (b) after etching

表1 聚合物和MWCNTs在20 °C时的表面能

Table 1 Surface energy of polymer and MWCNTs at 20 °C

Material	γ (mJ/m ²)	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	Ref.
PVDF	30.3	23.3	7	
PC	41.65	40.28	1.37	[25]
MWCNTs	45.3	18.4	26.9	
CB	55	51	4	[26]

对复合材料进行电子扫描,图2为刻蚀后的多孔型B1N1-0.5复合材料在不同放大倍数条件下的SEM图片,刻蚀后观察PVDF的表面网络。与通过杨氏方程的热力学预测的结果一样,图2中MWCNTs/CB填料选择性地分散到PVDF的基体内和相表面。由图2(a)可观察到葡萄状的CB填料和管状的MWCNTs,且发现大量的CB聚集,相较而言,MWCNTs分散得更均匀,这种情况是由于MWCNTs具有较长的长径比,相对于CB不易发生团聚,而在图2(b)中每一团CB都是许多单个CB聚集而成的。同时能够发现导电填料之间相互桥接形成了导电网络,使复合材料在较低的含量下实现电逾渗现象。综上,复合材料中加入CB和MWCNTs这两种导电填料后,它们会选择性地均匀分布在PVDF基体内和相表面,相互桥接形成导电通路,使复合材料在较低的含量下实现电逾渗现象。

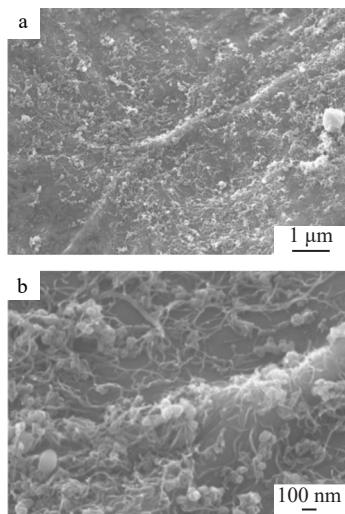


图2 (a,b)刻蚀后的B1N1-0.5 复合材料不同放大倍数条件下的SEM图片

Figure 2 (a, b) SEM images of the etched B1N1-0.5 composites under different magnification conditions

2.3 复合材料的导电网络形成

为了研究MWCNTs和CB的导电网络形成方式,对不同掺杂比例的PC/PVDF/MWCNTs/CB的形貌进行观察,图3为含有不同MWCNTs/CB比值的导电复合材料断口表面的刻蚀前的SEM图像。从B1N1-0.5共混基体中MWCNTs与CB的分散状态(图3a),可以看出MWCNTs在基体中分布均匀,同时,若干葡萄状的CB团簇也均匀分布在纠缠的纳米管上。当B2N1-0.5的MWCNTs/CB比增加到2:1时,可以观察到更多的CB团簇,很少看到未分散的杂化填料团簇,说明MWCNTs和CB团簇共同形成了导电网络(图3b)。B4N1-0.5的形貌如图3(c)所示,在断口处可以发现致密的CB团簇和MWCNTs。与低MWCNTs/CB掺杂比的复合材料相对比,B4N1-0.5的CB团簇面积显著增加,可以得出结论,B4N1-0.5中的导电网络是由混合填料共同形成的。图3(d)为B4N1-0.1的SEM图像,基体中可以看到几个CB团簇,由于MWCNTs含量很低,所以几乎找不到MWCNTs。即使B4N1-0.1的MWCNTs含量略高于渗流阈值含量,导电网络仍被认为是由MWCNTs和CB共同构成的,其中MWCNTs分散在其中,部分桥接CB簇。由此可以得出,复合材料的导电网络由MWCNTs和CB团簇两者共同形成,其中CB团簇均匀分布在基体的MWCNTs上,并与其他MWCNTs桥接。

为了更好地观察到MWCNTs/CB的分散情

况, 复合材料样品采取了光学显微镜(OM)来对填料的分散进行定量分析, 图4为不同掺杂比例MWCNTs/CB的PC/PVDF/MWCNTs/CB共混复合材料及其团聚面积比 A/A_0 的OM图像。如前所述, 在PC/PVDF共混物中, MWCNTs优先分布在PVDF组分中, 因此OM图像中的深色区域为混合填充PVDF相, 浅色区域为PC分量。对于PC/PVDF/MWCNTs-0.1, 观察到明显的共连续结构。同时, 由于MWCNTs含量低, A/A_0 值低至0.02%。随着CB含量的增加, 共连续结构没有发生变化, 但 A/A_0 值呈上升趋势: 从B1N1-0.1

的0.03%上升到B4N1-0.1的0.45%。这表明炭黑的加入可能导致填料团块的形成。对于含MWCNTs为0.5 wt%的复合材料, 不含CB的复合材料的 A/A_0 为0.53%, 这可以归因于高负载的MWCNTs。显然, 掺杂MWCNTs/CB的复合材料中存在较大的未分散的填料团块, B4N1-0.5的 A/A_0 为2.81%, 是B4N1-0.1的6倍。同时, 含有杂质MWCNTs/CB的PVDF相颜色变深, 说明聚合物链在初级团聚体中的浸润程度加深。CB填料含量低的复合材料更容易进入MWCNTs内部存在的空间, 从而形成更小的未分散的填料团块, 更

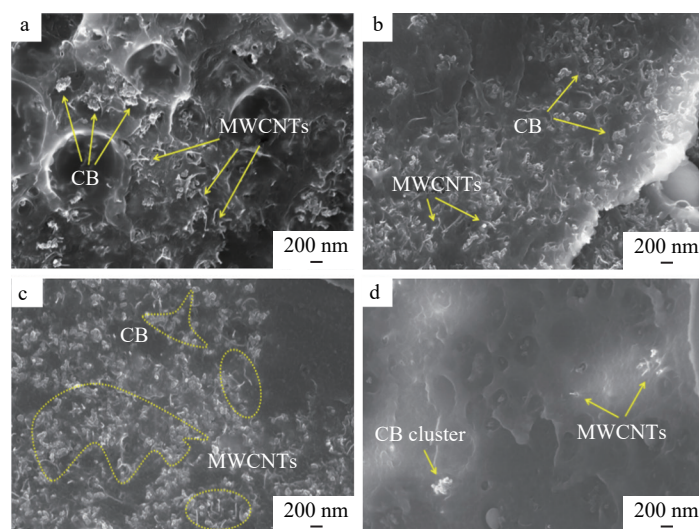


图3 刻蚀前复合材料断裂表面的SEM图像:(a) B1N1-0.5, (b) B2N1-0.5, (c) B4N1-0.5, (d) B4N1-0.1

Figure 3 SEM images of fracture surface of the composites before etching: (a) B1N1-0.5, (b) B2N1-0.5, (c) B4N1-0.5, (d) B4N1-0.1

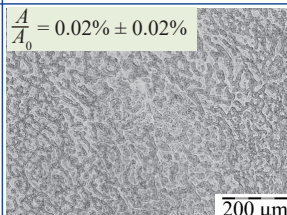
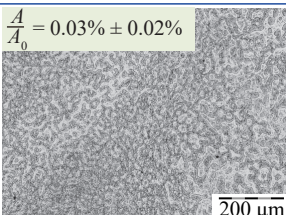
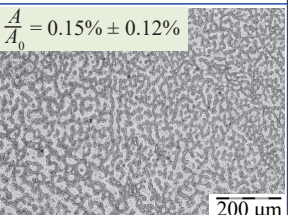
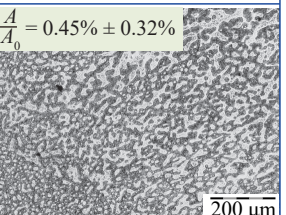
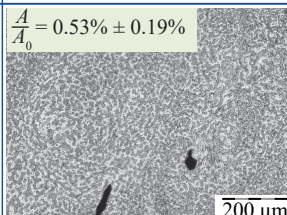
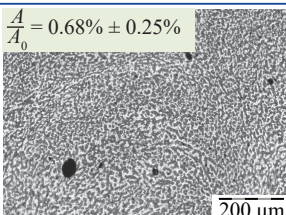
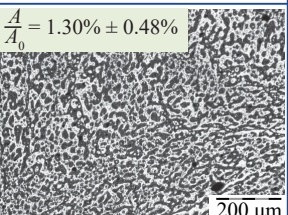
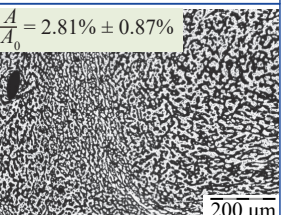
	ϕ	CB/MWCNTs=1	CB/MWCNTs=2	CB/MWCNTs=4
MWCNTs-0.1 wt%	$\frac{A}{A_0} = 0.02\% \pm 0.02\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 0.03\% \pm 0.02\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 0.15\% \pm 0.12\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 0.45\% \pm 0.32\%$ 
MWCNTs-0.5 wt%	$\frac{A}{A_0} = 0.53\% \pm 0.19\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 0.68\% \pm 0.25\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 1.30\% \pm 0.48\%$ 	$\frac{A}{A_0} = 2.81\% \pm 0.87\%$ 

图4 不同CB/MWCNTs比的PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料及其团聚面积比 A/A_0 的光学显微镜图像

Figure 4 Optical microscope images of PC/PVDF/MWCNTs/CB composites with different CB/MWCNTs ratios and their aggregate area ratio A/A_0

容易解聚^[27]。

2.4 复合材料的导电网络密度及其电学性能

CPCs的电导率和力学性能高度依赖于填料在基体中的含量。为了研究MWCNTs/CB杂化碳纳米填料对纳米复合材料电性能的影响,对不同填料负载下的电导率进行测定,如图5所示。首先,PC/PVDF/MWCNTs的体积电导率随MWCNTs的变化由图5(a)可知,纯的PC/PVDF共混物的电导率约为 5×10^{-15} S/cm;当MWCNTs含量为0.05 wt%时,PC/PVDF/MWCNTs复合材料的电导率急剧增加到约 10^{-7} S/cm。当MWCNTs添加量增加到0.1 wt%时,电导率达到 2×10^{-5} S/cm,电导率没有增加太多,这表明已构建一个良好的导电网络。之后,随着MWCNTs负载的增加,复合材料的导电性基本达到一个平台,说明在共混基体中相邻的纳米管已经相互重叠,形成了导电网络。利用经典渗流理论^[28],估计复合材料的渗流阈值,由式(1)计算得到:

$$\sigma = \sigma_0 (f - f_c)^t \quad (1)$$

其中 σ 为添加某一填料时复合材料的电导率, σ_0 是一个比例因子, f 为MWCNTs的体积分数, f_c 是渗流阈值, $f > f_c$, t 是一个依赖于导电网络维数的参数。绘制逾渗曲线并由非线性拟合函数拟合得到,PC/PVDF/MWCNTs的 f_c 为0.03 wt%。指数 t 估计为3.12(见图5a的插图),说明在CPCs中构建了三维导电网络。

在本研究中,MWCNTs被认为是在复合材料中形成导电网络的基本填料,在PC/PVDF/MWCNTs

的 f_c (0.03 wt%)的基础上,选取两个MWCNTs含量:0.1 wt%(略微高于渗流阈值)和0.5 wt%(高于流阈值较多),来作为掺杂的基本导电填料,并在此基础上联用CB,使CB与MWCNTs形成不同比例的联用填料体系。其中,由于PC/PVDF/MWCNTs-0.1 wt%的MWCNTs含量很接近渗流阈值,所以它是一种正在形成网络的复合材料,CB的加入起到辅助导电网络构建的作用,使导电网络具有较好的协同作用,材料电性能得到提升;而PC/PVDF/MWCNTs-0.5 wt%的MWCNTs含量高出于渗流阈值较多,所以CB的加入对提高复合材料的导电性并不明显(图5(b))。

为了研究MWCNTs/CB混合填料形成的导电网络,在复合材料中加入三种不同含量的CB作为第二导电填料,并将MWCNTs/CB混合比分别设置为1:1、2:1和4:1。与PC/PVDF/MWCNTs-0.1复合材料相比,加入CB后的B1N1-0.1的电导率变化不大。随着CB含量的进一步增加,B2N1-0.1和B4N1-0.1复合材料的导电率分别增加到了 6×10^{-5} 和 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这说明CB颗粒参与了MWCNTs网络通路的桥接。而PC/PVDF/MWCNTs-0.5的填料含量远高于 f_c ,电导率为 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,证明此时复合材料内部凭借已有的MWCNTs已形成了良好的导电网络,额外添加CB并不会显著提高复合材料的导电性。

为进一步揭示共混基体中导电网络的形成和分布,采用DCM提取PC组分,研究多孔复合材料的共混形貌。图6(a)和图6(b)分别为多孔PC/

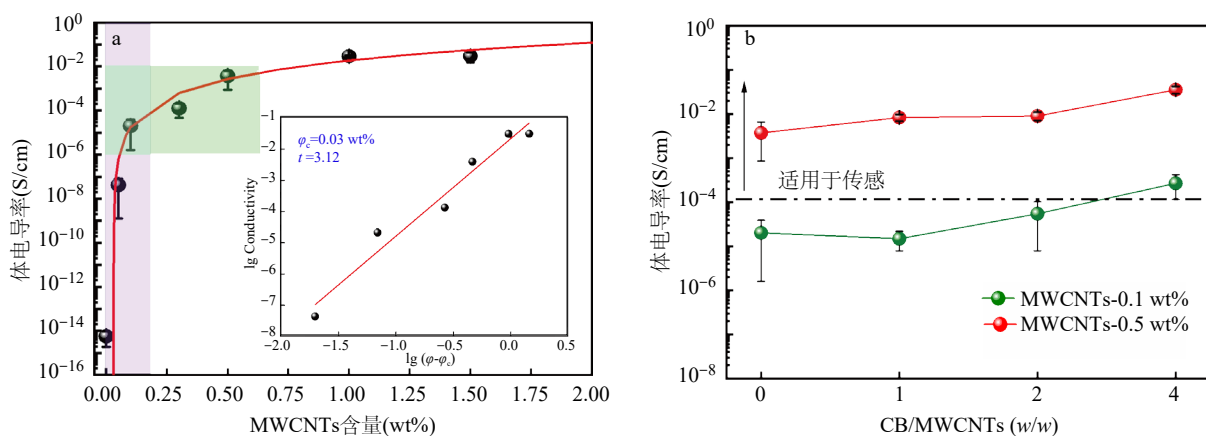


图5 (a) PC/PVDF/MWCNTs复合材料的体电导率与MWCNTs含量的关系;(b) PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料的体电导率与CB/MWCNTs比值的关系

Figure 5 (a) The relationship between the bulk conductivity of PC/PVDF/MWCNTs composites and the MWCNTs content; (b) The relationship between the bulk conductivity of PC/PVDF/MWCNTs/CB composites and the ratio of CB/MWCNTs

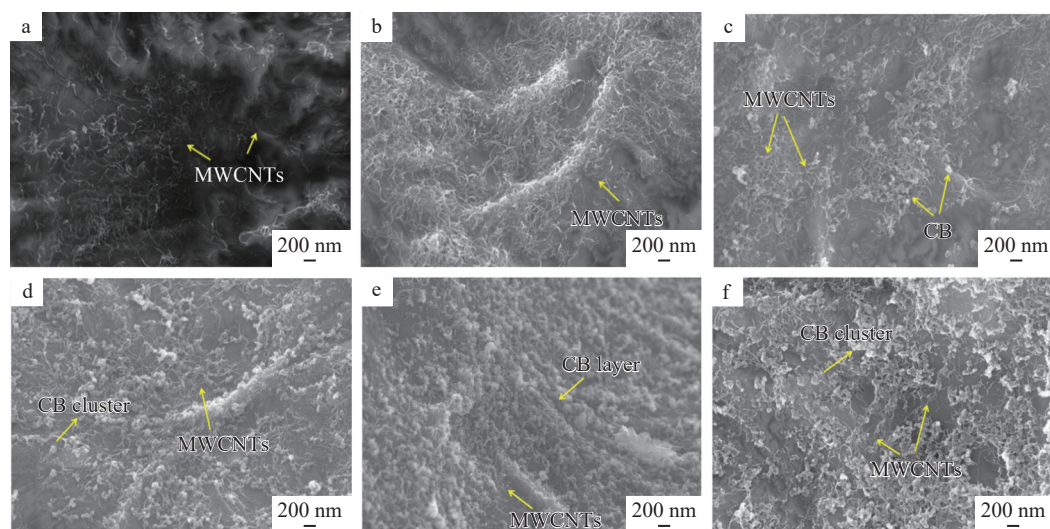


图6 DCM刻蚀PC组分后复合材料断口表面SEM图像:(a) PC/PVDF/MWCNTs-0.1, (b) PC/PVDF/MWCNTs-0.5, (c) B1N1-0.5, (d) B2N1-0.5, (e) B4N1-0.5, (f) B4N1-0.1

Figure 6 After the etching of PC components by DCM, SEM images of the fracture surface of the composite materials: (a) PC/PVDF/MWCNTs-0.1, (b) PC/PVDF/MWCNTs-0.5, (c) B1N1-0.5, (d) B2N1-0.5, (e) B4N1-0.5, (f) B4N1-0.1

PVDF/MWCNTs-0.1和PC/PVDF/MWCNTs-0.5复合材料的断口SEM形貌。图像表明：PC萃取后残留的PVDF组分表面保留有MWCNTs。残留的MWCNTs似乎在PVDF的界面上形成了导电网络。显然，PC/PVDF/MWCNTs-0.5的导电网络比PC/PVDF/MWCNTs-0.1复合材料的导电网络密度大，这是由于PC组分中填料含量高，MWCNTs从PC迁移到PVDF。BxNy-0.5多孔材料的断裂表面分别如图6(c)~6(e)所示。可以清楚地看到，CB团簇随着MWCNTs/CB比值的增加而增加。对于B1N1-0.5，CB颗粒填充到MWCNTs网络中。而对于B2N1-0.5和B4N1-0.5，更多的CB团簇开始相互接触，并与MWCNTs一起形成导电网络。对于B4N1-0.1的图像(图6f)，低MWCNTs含量使MWCNTs随机分散在PVDF组分表面，使大量的CB团簇桥接邻近的纳米管，在复合材料中形成导电网络。

3 结论

本文以PC和PVDF为基体，通过熔融共混制备双逾渗结构的PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料；同时利用共连续结构和导电填料的选择性分布形成3D导电网络。MWCNTs被认为是在复合材料中形成导电网络的基本填料，在以PC/PVDF/MWCNTs的 f_c (0.03 wt%)的基础上选择不同的MWCNTs/CB填充比，研究导电网络密度对复合

材料电性能的影响。同时通过选择性刻蚀PC组分来观察导电填料的选择性分布对电性能影响。具体结论如下：

(1)通过选择性刻蚀PC，发现PC/PVDF质量比为40/60时形成良好的共连续结构的CPCs。复合材料中加入CB和MWCNTs这两种导电填料后，它们会选择性均匀分布在PVDF基体内和相表面，且相互桥接形成导电通路，使复合材料在较低的含量下实现电逾渗现象，电逾渗阈值仅为0.03 wt%。

(2)在PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料中，填料量接近或等于渗流阈值时，如MWCNTs为0.1 wt%时，由于导电网络是由MWCNTs和CB共同参与形成的，掺杂的CB在导电网络中起到了桥接MWCNTs的作用，因此增加PC/PVDF/MWCNTs/CB复合材料中CB含量，可提高导电网络密度，进而增加材料电导率，使复合材料具有优异的电性能；填料量高于渗流阈值较多时，如MWCNTs为0.5 wt%时，由于已形成良好的导电网络，添加CB的含量以及提升MWCNTs/CB填充比对导电性影响不大。

参考文献

- 1 Dan, L.; Elias, A. L. Flexible and stretchable temperature sensors fabricated using solution-processable conductive polymer composites. *Adv. Healthc. Mater.*, **2020**, 9(16), 2000380.

- 2 Gao, J. F.; Wang, L.; Guo, Z.; Li, B.; Wang, H.; Luo, J. C.; Huang, X. W.; Xue, H. G. Flexible, superhydrophobic, and electrically conductive polymer nanofiber composite for multifunctional sensing applications. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 381, 122778.
- 3 Li, X. F.; Zhuang, Z.; Qi, D.; Zhao, C. J. High sensitive and fast response humidity sensor based on polymer composite nanofibers for breath monitoring and non-contact sensing. *Sens. Actuat. B*, **2021**, 330, 129239.
- 4 Zhang, S.; Huang, X. W.; Wang, D.; Xiao, W.; Huo, L. Y.; Zhao, M.; Wang, L.; Gao, J. F. Flexible and superhydrophobic composites with dual polymer nanofiber and carbon nanofiber network for high-performance chemical vapor sensing and oil/water separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(41), 47076–47089.
- 5 Choi, H. J.; Kim, M. S.; Ahn, D.; Yeo, S. Y.; Lee, S. Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre. *Sci. Rep.*, **2019**, 9, 6338.
- 6 Sushmita, K.; Formanek, P.; Krause, B.; Pötschke, P.; Bose, S. Distribution of carbon nanotubes in polycarbonate-based blends for electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2022**, 5(1), 662–677.
- 7 Yu, W. C.; Zhang, G. Q.; Liu, Y. H.; Xu, L.; Yan, D. X.; Huang, H. D.; Tang, J. H.; Xu, J. Z.; Li, Z. M. Selective electromagnetic interference shielding performance and superior mechanical strength of conductive polymer composites with oriented segregated conductive networks. *Chem. Eng. J.*, **2019**, 373, 556–564.
- 8 Wu, Y.; Wang, Z. Y.; Liu, X.; Shen, X.; Zheng, Q. B.; Xue, Q. A.; Kim, J. K. Ultralight graphene foam/conductive polymer composites for exceptional electromagnetic interference shielding. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(10), 9059–9069.
- 9 Deng, H.; Lin, L.; Ji, M. Z.; Zhang, S. M.; Yang, M. B.; Fu, Q. Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. *Prog. Polym. Sci.*, **2014**, 39(4), 627–655.
- 10 Spitalsky, Z.; Tasis, D.; Papagelis, K.; Galiotis, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35(3), 357–401.
- 11 Bal, S.; Samal, S. S. Carbon nanotube reinforced polymer composites—a state of the art. *Bull. Mater. Sci.*, **2007**, 30(4), 379–386.
- 12 Guo, Y. Q.; Ruan, K. P.; Shi, X. T.; Yang, X. T.; Gu, J. W. Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, **2020**, 193, 108134.
- 13 Ebbesen, T. W.; Lezec, H. J.; Hiura, H.; Bennett, J. W.; Ghaemi, H. F.; Thio, T. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, **1996**, 382(6586), 54–56.
- 14 Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, **1996**, 381(6584), 678–680.
- 15 Salehiyan, R.; Nofar, M.; Ray, S. S.; Ojijo, V. Kinetically controlled localization of carbon nanotubes in polylactide/poly(vinylidene fluoride) blend nanocomposites and their influence on electromagnetic interference shielding, electrical conductivity, and rheological properties. *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123(31), 19195–19207.
- 16 Li, Y. L.; Pionteck, J.; Pötschke, P.; Voit, B. Thermal annealing to influence the vapor sensing behavior of co-continuous poly(lactic acid)/polystyrene/multiwalled carbon nanotube composites. *Mater. Des.*, **2020**, 187, 108383.
- 17 Mao, C.; Zhu, Y. T.; Jiang, W. Design of electrical conductive composites: Tuning the morphology to improve the electrical properties of graphene filled immiscible polymer blends. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(10), 5281–5286.
- 18 Huang, J. R.; Mao, C.; Zhu, Y. T.; Jiang, W.; Yang, X. D. Control of carbon nanotubes at the interface of a co-continuous immiscible polymer blend to fabricate conductive composites with ultralow percolation thresholds. *Carbon*, **2014**, 73, 267–274.
- 19 Zhao, X. W.; Wang, H. T.; Fu, Z. A.; Li, Y. J. Enhanced interfacial adhesion by reactive carbon nanotubes: New route to high-performance immiscible polymer blend nanocomposites with simultaneously enhanced toughness, tensile strength, and electrical conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(10), 8411–8416.
- 20 Huang, J. R.; Fan, J. F.; Cao, L. M.; Xu, C. H.; Chen, Y. K. A novel strategy to construct co-continuous PLA/NBR thermoplastic vulcanizates: Metal-ligand coordination-induced dynamic vulcanization, balanced stiffness-toughness and shape memory effect. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 385, 123828.
- 21 Ma, P. C.; Liu, M. Y.; Zhang, H.; Wang, S. Q.; Wang, R.; Wang, K.; Wong, Y. K.; Tang, B. Z.; Hong, S. H.; Paik, K. W.; Kim, J. K. Enhanced electrical conductivity of nanocomposites containing hybrid fillers of carbon nanotubes and carbon black. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2009**, 1(5), 1090–1096.
- 22 Ke, K.; Pötschke, P.; Wiegand, N.; Krause, B.; Voit, B. Tuning the network structure in poly(vinylidene fluoride)/carbon nanotube nanocomposites using carbon black: Toward improvements of conductivity and

- piezoresistive sensitivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8(22), 14190–14199.
- 23 Li, Y.; Zheng, Y.; Pionteck, J.; Pötschke, P.; Voit, B. Tuning the structure and performance of bulk and porous vapor sensors based on co-continuous carbon nanotube-filled blends of poly(vinylidene fluoride) and polycarbonates by varying melt viscosity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(40), 45404–45419.
- 24 Li, L.; Zhang, M.; Ruan, W. Studies on synergistic effect of CNT and CB nanoparticles on PVDF. *Polym. Compos.*, **2015**, 36(12), 2248–2254.
- 25 Park, J. S.; Lee, S. M.; Joo, B. S.; Jang, H. The effect of material properties on the stick-slip behavior of polymers: A case study with PMMA, PC, PTFE, and PVC. *Wear*, **2017**, 378–379, 11–16.
- 26 Kim, J. H.; Hong, J. S.; Ahn, K. H. Design of electrical conductive poly(lactic acid)/carbon black composites by induced particle aggregation. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(42), 49295.
- 27 Kasaliwal, G. R.; Gödel, A.; Pötschke, P.; Heinrich, G. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. *Polymer*, **2011**, 52(4), 1027–1036.
- 28 Zhang, R.; Baxendale, M.; Peijs, T. Universal resistivity–strain dependence of carbon nanotube/polymer composites. *Phys. Rev. B*, **2007**, 76(19), 195433.