

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.003

CNTs 表面包覆 PPy 对 PVC 复合材料电导率的影响^{*}

付海, 杨庆宇, 代前飞, 龚维

(贵州师范大学材料与建筑工程学院, 贵阳 550025)

摘要:为促进碳纳米管(CNTs)更为有效地应用于聚合物抗静电复合材料,采用原位聚合在CNTs表面生成聚吡咯(PPy)包覆层得到CNT-PPy,其组成通过傅立叶变换红外光谱分析和热重分析确认。CNT-PPy作为导电剂添加到聚氯乙烯(PVC)中制备PVC/CNT-PPy复合材料,对比分析PVC/CNT-PPy复合材料电导率的变化规律可得:PPy修饰CNTs可降低PVC/CNT-PPy复合材料中CNTs的逾渗阈值;当PPy包覆层在CNT-PPy中质量分数约为51.1%,CNT-PPy在复合材料中的质量分数为3%时,制得PVC复合材料的电导率可达到 10^{-7} S/cm量级。由此可知,CNTs表面可控的PPy修饰量对PVC/CNTs复合材料抗静电性能起到显著的提升作用,为CNTs作为高性能导电剂应用提供更多的空间。

关键词: 聚氯乙烯;碳纳米管;抗静电;聚吡咯

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0010-04

Effects of Carbon Nanotube Coated with Polypyrrole on Polyvinyl Chloride Composites' Conductivity

Fu Hai, Yang Qingyu, Dai Qianfei, Gong Wei

(School of Material and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to explore practical application of carbon nanotubes (CNTs) as novel conductive fillers in the field of composite materials. CNTs coated with polypyrrole (PPy) (CNT-PPy) using the method of in-site polymerization. The composition was tested by FTIR, and the weight fraction of PPy on the CNTs surface was calculated according to the TG. Then CNT-PPy were introduced into polyvinyl chloride (PVC) composites as a conductive additive. Determinations of electrical conductivity indicate that the CNT-PPy decreases the electrical conductive percolation threshold of the PVC composite. Moreover, when the content of PPy in the CNT-PPy is about 51.1% and the content of CNT-PPy in the composite is 3wt%, the volume conductivity reached 10^{-7} S/cm. Therefore, controllable PPy modification on CNTs surface can improve the anti-static performance of PVC/CNTs composite obviously, which indicates the CNTs exhibits great potential to be used as high-performance conductive materials in many fields.

Keywords: polyvinyl chloride; carbon nanotube; anti-static; polypyrrole

近年来随着聚合物材料在工业、民生等领域广泛的应用,由于其高的绝缘性能导致在使用中容易积聚电荷而产生静电,以至于引起火灾、爆炸及损坏电子部件,因此研究、开发及生产具有抗静电性能的聚合物材料成为复合材料领域中一个重要方向^[1]。消除聚合物材料产生静电的根源在于如何将静电荷迅速泄漏、减少积聚。解决途径主要有两条:一是表面导通,二是本体导通。表面导通是通过在聚合物材料表面涂覆或内部添加小分子抗静电剂,形成表面导电层达到防静电的目的。本体导通途径属于聚合物材料的永久性防静电技术,与导电剂的开发和优化相关,对于本体导通的聚合物材料是在树脂基体中掺混导电剂来实现的^[2-3]。

作为通用塑料的聚氯乙烯(PVC)应用在化工^[4]、煤矿^[5-6]、电子电器生产企业^[7-8]中对抗静电性能

有迫切的需求。碳纳米管(CNTs)作为新型的导电性添加剂,其突出的长径比在复合导电添加剂的结构设计中有着重要意义^[9-10]。导电高分子包括聚乙炔、聚吡咯(PPy)和聚苯胺等一系列含有共轭结构的高分子材料,具有类似碳材料的导电性,其在能源电极材料、光电器件、电磁屏蔽和隐身技术中有着诱人的应用前景。当其添加到聚合物基体树脂中可赋予聚合物复合材料以新的特性^[11]。导电高分子材料作为导电剂相比碳系的电导率较低,目前导电高分子材料多用于碳系导电剂的表面修饰,进一步可

^{*} 贵州省科技厅联合基金项目(黔科合LH字[2014]7042号),贵州省科技创新人才团队建设(黔科合人才团队[2014]4006号)

联系人:付海,副教授,博士,主要从事功能聚合物复合材料的制备与应用研究

收稿日期:2016-12-26

作为导电型修饰剂的同时增强与树脂基体间的相容性^[12-13]。笔者在 CNTs 表面实现 PPy 的可控制备,将其作为 PVC 的导电功能添加剂,衡量该修饰层对 PVC/CNTs 复合材料导电性能的影响,充分发挥其作为导电型界面增容剂的双重效果,利于 CNTs 在聚合物抗静电复合材料中发挥更高的效能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CNTs: 直径 20~50 nm, 纯度 $\geq 95\%$, 长径比 ≥ 100 , 深圳纳米港有限公司;

吡咯、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS): 分析纯, 上海阿拉丁试剂有限公司;

聚氯乙烯 (PVC): SG-5, 上海氯碱化工公司;
复合稳定剂等助剂: 市售。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 分析仪: Tensor27 型, 德国布鲁克公司;

同步热分析仪: STA449F3 型, 德国耐驰公司;

高绝缘电阻测量仪: PC40 型, 上海安标电子有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): KYKY22800B 型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

透射电子显微镜 (TEM): H-800 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

称取 2 mL 的吡咯加入 150 mL 浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液中, 将烧瓶放置于冰浴中持续搅拌 10 min, 随后将 2.1 g 过硫酸铵溶解在 5 mL 的 1 mol/L 的盐酸溶液, 针管滴加完毕, 保持冰浴在剧烈搅拌下反应 24 h, 将反应物抽滤洗涤干燥得到聚吡咯 (PPy)。采用以上步骤分别加入 CNTs 与吡咯 (质量比分别为 1:1 和 1:5) 制得 PPy 包覆 CNTs (CNT-PPy) 样品, 依次记作 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5。

PVC 复合材料的基础配方中包括 PVC 树脂、加工助剂和导电剂。加工助剂质量分数为 3%, 导电剂的质量分数 0%~15%。以 CNTs, PPy, CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 为导电剂制得 PVC 复合材料, 分别记作 PVC/CNTs, PVC/PPy, PVC/CNT-PPy-1 和 PVC/CNT-PPy-5 复合材料。PVC 复合材料的制备工艺为将 PVC 及各种配合剂经过两辊开炼机充分混炼后出片, 再经过模压制成 2 mm 的薄片待用。

1.4 测试与表征

FTIR 测试: 采用溴化钾压片, 在红外灯下烘烤 10 min 后进行测试, 仪器扫描范围 4000~550 cm^{-1} , 分辨率为 0.2 cm^{-1} 。

热重 (TG) 分析: 在 30 mL/min 的氮气气氛下, 以 5 K/min 的升温速率, 从室温升至 800℃。

体积电导率按 MT113-1995 测试, 测试环境湿度 50%, 测试样条长度 50 mm, 宽度 10 mm, 厚度 2 mm。

SEM 表征: 将样品在乙醇溶液中分散后滴于导电玻璃表面, 样品经室温干燥后使用导电胶粘贴于样品台上, 喷金处理后观察样品形貌并拍照。

TEM 表征: 将 CNTs 样品超声分散于乙醇溶液中 10 min, 取上层液滴于铜网后, 采用 TEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PPy 和 CNT-PPy 的 FTIR 分析

图 1 是 PPy 和 CNT-PPy-5 样品的 FTIR 谱图。由图 1 看到, 两条谱线存在诸多大致相同的特征吸收峰。PPy 样品的谱图中位于 966 cm^{-1} 和 785 cm^{-1} 吸收峰证明吡咯单体发生聚合反应后得到了 PPy 材料^[14]。PPy 样品谱图中位于 1547 cm^{-1} 和 1469 cm^{-1} 的吸收峰是由吡咯环的对称和不对称振动模式引起的。同时 1184 cm^{-1} 和 907 cm^{-1} 处的吸收峰是 PPy 经离子掺杂后所表现出来的。PPy 与 CNT-PPy-5 样品的谱图对比发现, PPy 的特征吸收峰均有对应, 但由于包覆到 CNTs 表面后, 对其特征吸收峰的峰位置会影响, 产生偏移, 根据谱图显示基本证明了 CNT-PPy-5 样品中存在 PPy, 但两者复合后的微观形态需通过 SEM 照片进一步分析。

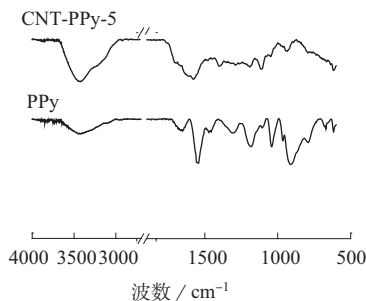


图 1 PPy 和 CNT-PPy-5 样品的 FTIR 谱图

2.2 PPy 和 CNT-PPy 的 SEM 分析

为对比 PPy 作为导电剂和 CNTs 修饰剂对 PVC 复合材料电导率的影响, 实验制备了 PPy, 其化学结构通过 FTIR 分析与 CNTs 表面修饰物一致。其微观形貌如图 2 所示。图 2 中 PPy 样品呈现颗

粒状形态,颗粒大小约为 $1\ \mu\text{m}$,互相之间粘连比较明显。从整个 SEM 照片中观察,团聚现象表现得较为明显。这种微观结构状态与聚合物常用的炭黑类似,当其作为导电剂使用时,不易在较少的添加量下实现较高的电导率量级。

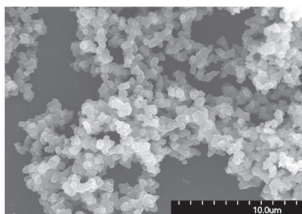
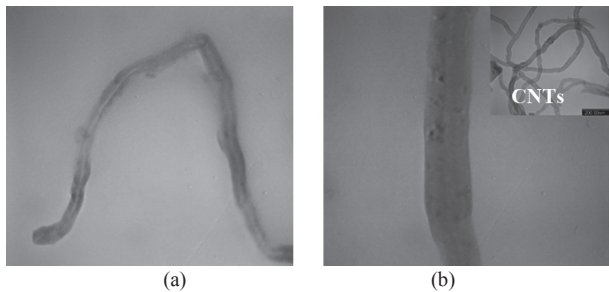


图2 PPy 的 SEM 照片

图3是 CNT-PPy 样品的 TEM 照片。从图3可以观察到, CNTs 的外壁清晰,作为管状结构的空心现象明显。图3a中 CNT-PPy-1 样品照片,当 CNTs 表面包覆有 PPy 时, CNT-PPy-1 中的 CNTs 在 TEM 照片下由于表面有聚合物的存在使得 CNTs 的表面轮廓变得模糊,但其典型的中空管状的结构仍可辨认。由图3b可以发现, CNT-PPy-5 样品中 CNTs 的外壁均匀地包覆了一层厚厚的聚合物,使得 CNTs 的中空结构变得难以辨识,并且 CNTs 的管径较 CNT-PPy-1 样品显著增大。因此,通过对比 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 样品的 TEM 照片可以确认, CNTs 表面均匀的包覆不同厚度的 PPy 层,其中 CNT-PPy-5 样品中 CNTs 表面包覆层的厚度明显较大。



(a) a—CNT-PPy-1 ; b—CNT-PPy-5

图3 CNT-PPy 样品的 TEM 照片

2.3 CNT, PPy, CNT-PPy 的热失重分析

图4为 CNT, CNT-PPy-1, CNT-PPy-5 和 PPy 样品的 TG 曲线。由图4可以观察到, CNTs 在氮气气氛下的热失重速率较为缓慢,表现为其热失重曲线下降较为平缓,在温度为 800°C 时 CNTs 的质量保持率为 96.4%。PPy 样品在 800°C 时的质量保持率仅为 18.9%,因此分析 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 样品的失重主要来源于其中所含 PPy。由此可以分别计算出 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 样品 CNTs 表面

的 PPy 质量分数约为 12.3% 和 51.1%。由于 CNTs 在 800°C 下的失重率很小,可以认为 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 样品中 PPy 的质量分数分别约为 12.3% 和 51.1%。

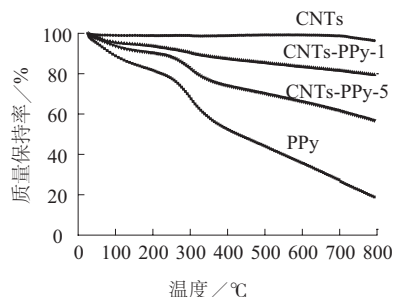


图4 CNT, CNT-PPy-1, CNT-PPy-5 和 PPy 样品的 TG 曲线

2.4 PVC 复合材料的体积电导率

使用 PPy 修饰 CNTs, 相比 CNTs 在制备 PVC 复合材料时与基体具有更好的界面相容性,可以促进 CNTs 均匀地分散于树脂基体内,形成导电通路,且 CNTs 表面的修饰层具有导电特性,相比无导电特性的有机修饰材料,可与 CNTs 共同作为导电添加剂提高复合材料导电性能^[15]。

图5为制得 PVC/CNTs 和 PVC/PPy 复合材料的体积电导率与 CNTs, PPy 含量的关系。

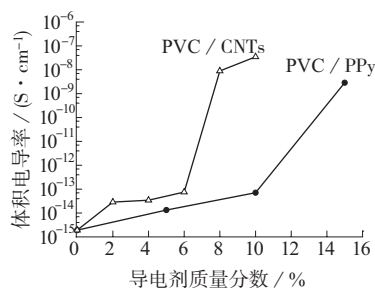


图5 PVC/CNTs 和 PVC/PPy 复合材料的体积电导率

从图5可以看到,两种 PVC 复合材料的体积电导率数值均随着导电剂的含量的增加而增大。PVC 复合材料的体积电导率在导电剂某一浓度时发生了较大的改变,这种现象被称为逾渗效应,此时导电剂的添加量被称为逾渗阈值^[16]。对于 PPy 作为导电剂时,从体积电导率数据结合前面 PPy 的 SEM 照片团聚现象可以发现,其在 PVC 基体内部分散达到连通网络所需的质量分数较多,当其质量分数为 15% 时可以达到抗静电性能所需的电导率量级。而 CNTs 质量分数达到 8% 时, PVC/CNTs 复合材料均能达到 10^{-7} S/cm 的电导率数量级,达到抗静电的要求。因此从图5可知, PVC/CNTs 复合材料中导电剂 CNTs 的逾渗阈值在 6%~8%。

图6为 PVC/CNT-PPy-1 和 PVC/CNT-PPy-5

复合材料的体积电导率与 CNT-PPy 含量的关系。从图 6 可以看出, PVC/CNT/PPy 复合材料的体积电导率均出现了突跃现象, 当 CNT-PPy-1 质量分数为 4% 时其电导率提高到 10^{-7} S/cm, 而 PVC/CNT-PPy-5 样品的电导率在 CNT-PPy-5 质量分数为 3% 时即可达到 10^{-7} S/cm 量级, 随着 CNT-PPy-5 质量分数的增加 PVC/CNT-PPy-5 样品的电导率变化不显著, 因此可以得出 CNTs 表面修饰 PPy 后, 可以降低 PVC 复合材料中 CNTs 的逾渗阈值, CNT-PPy-5 由于其表面 PPy 修饰层厚, 在基体中更容易形成搭接网络, 从而进一步降低复合材料发生的逾渗现象时所需要的导电剂添加量。

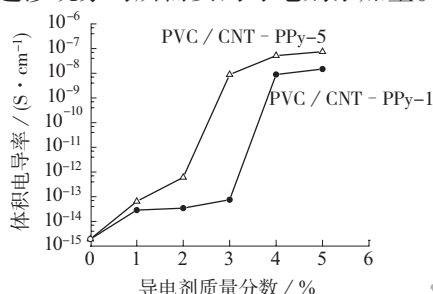


图 6 PVC/CNT-PPy-1 和 PVC/CNT-PPy-5 复合材料的体积电导率

结合 PVC/CNT-PPy 复合材料的电导率变化规律分析 CNTs 表面包覆 PPy 层后影响复合材料电导率的机理, 图 7 为 PVC/CNT-PPy 复合材料电导率变化原理图。PPy 修饰于 CNTs 表面, 有助于其作为导电剂在基体中形成更多的导电路径, 提高复合材料的电导率。CNTs 表面 PPy 修饰层厚度的进一步增加有利于提供更宽的导电路径, 从而在 CNTs 搭接形成导电通路之后, 进一步提高复合材料的电导率。

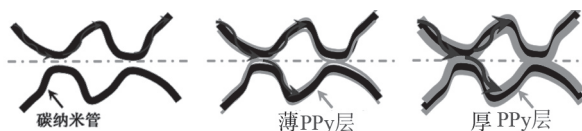


图 7 PVC/CNT-PPy 复合材料电导率变化原理图

3 结论

(1) 在 CNTs 表面得到厚度可控的 PPy 修饰层, 通过 TG 分析 CNT-PPy-1 和 CNT-PPy-5 样品中 PPy 质量分数约为 12.3% 和 51.1% ;

(2) 在 PVC/CNT-PPy 复合材料中, CNTs 表面修饰 PPy 有助于 CNTs 在更小的添加量下发生逾渗效应, 当 CNT-PPy-5 质量分数为 3% 时 PVC/CNT-PPy-5 复合材料的体积电导率可达到 10^{-7} S/cm 量级。

参考文献

- [1] 李闯. 高分子材料抗静电技术及应用研究 [J]. 橡塑技术与装备, 2016, 42(10):69-70.
Li Chuang. Technology and application of antistatic polymer materials[J]. Rubber / Plastics Technology and Equipment, 2016, 42(10):69-70.
- [2] Zdenko S, Dimitrios T, Konstantinos P, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(3):357-401.
- [3] 蒋杰, 孙连强, 徐战, 等. 高分子材料用抗静电剂的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2016, 116(2):1-4.
Jiang Jie, Sun Lianqiang, Xu Zhan, et al. Progress in study of antistatic agent used for high molecular material[J]. Plastics Additives, 2016, 116(2):1-4.
- [4] 曹新鑫, 罗四海, 张鹏飞, 等. 聚氯乙烯树脂抗静电改性的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(10):181-183.
Cao Xinxin, Luo Sihai, Zhang Pengfei, et al. Research progress in the antistatic modification of poly(vinyl chloride)[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(10):181-183.
- [5] 马建华, 郑化安, 付东升, 等. 煤矿瓦斯抽采管道用抗静电阻燃 PVC 复合材料研究进展 [J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(9):1-5.
Ma Jianhua, Zheng Huanan, Fu Dongsheng, et al. Research progress in antistatic and flame-retardant pvc composites for coal mine gas extraction pipes[J]. Polyvinyl Chloride, 2014, 42(9):1-5.
- [6] 杨思元. 煤矿井下用 PVC 抗静电性能影响因素的分析 [J]. 煤炭技术, 2015, 34(6):289-290.
Yang Siyuan. Analysis of influencing factors of antistatic properties of PVC used in underground coal mine[J]. Coal Technology, 2015, 34(6):289-290.
- [7] Wang Han, Xie Guiyuan, Fang Minghe, et al. Electrical and mechanical properties of antistatic pvc films containing multi-layer graphene[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 79(9):444-450.
- [8] 刘一, 袁亚如, 刘兵. 抗静电聚氯乙烯的制备与研究 [J]. 绿色包装, 2016(4):35-37.
Liu Yi, Yuan Yaru, Liu Bing. Preparation and research of antistatic polyvinyl chloride[J]. Green Packaging, 2016(4):35-37.
- [9] Maziyar S, Hassan S. Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes[J]. Materials Science and Engineering, 2014, 64(1):doi:10.1088/1757-899X/64/1/012001.
- [10] Li Kedi, Zhang Chen, Du Zhongjie, et al. Preparation of Humidity-responsive antistatic carbon nanotube / PEI nanocomposites[J]. Synthetic Metals, 2012, 162(23):2010-2015.
- [11] 张云鹤, 李雪源, 王琦桐, 等. 聚苯胺包覆碳纳米管 / 聚芳醚酮基高介电常数复合材 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(S1):134-137.
Zhang Yunhe, Li Xueyuan, Wang Qitong, et al. Dielectric proper-

PET-F5 均具备结晶能力。在相同的升温速率下, PET-F1 和 PET-F5 结晶放热焓和结晶度均低于纯 PET。

(2) Jeziorny 法可较好地应用于计算纯 PET 及共聚酯的非等温结晶动力学参数。Jeziorny 法表明冷结晶速率随升温速率的增加而增加,升温速率增大有利于加快结晶,但结晶能力会下降。

(3) 含氟链段的加入破坏了纯 PET 的链段结构规整性,从而降低了 PET 的结晶能力。

参考文献

- [1] 刘海明,王向东,刘伟,等.聚对苯二甲酸乙二醇酯扩链体系的结晶动力学[J].塑料,2014,43(1):41-48.
Liu Haiming, Wang Xiangdong, Liu Wei, et al. Crystallization kinetic of chain extended poly(ethylene terephthalate)[J]. Plastics, 2014,43(1):41-48.
- [2] 张忠厚,冯丽,何领好,等. PBT/PET 阻燃材料的非等温结晶动力学[J].塑料,2014,43(3):103-106.
Zhang Zhonghou, Feng Li, He Linghao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PBT / PET flame retardant materials[J]. Plastics, 2014,43(3):103-106.
- [3] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)[J]. Science, 2016, 351(6301):1196-1199.
- [4] Xiong J, Jin Y, Shentu B, et al. Preparation and fluorine enrichment behavior of fluorinated polyester[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2013, 10(5):621-629.
- [5] 孟楷,翟丽鹏,胡兆麟.含氟改性聚酯的合成及应用前景[J].合成技术及应用,2015,30(4):34-38.
Meng Kai, Zhai Lipeng, Hu Zhaolin. Advance in synthesis and applications of fluorinated polyesters[J]. Synthetic Technology and Application, 2015, 30(4):34-38.
- [6] Gu Zixu, Zhang Mingzu, He Jinlin, et al. Surface energy and surface reorganization of perfluorohexylethyl methacrylate / n-alkyl(meth)acrylate copolymers[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 502:159-167.
- [7] Yao Wenqiang, Li Yongjun, Huang Xiaoyu. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties[J]. Polymer, 2014, 55(24):6197-6211.
- [8] Ni Bo, Dong Xuehui, Chen Ziran, et al. "Clicking" fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane onto polymers: A modular approach toward shape amphiphiles with fluorinated molecular clusters[J]. Polym Chem, 2014, 5(11):3588-3597.
- [9] Zhang Junping, Wang Aiqin, Seeger S. Nepenthes pitcher inspired anti-wetting silicone nanofilaments coatings: preparation, unique anti-wetting and self-cleaning behaviors[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(8):1074-1080.
- [10] Smirnov P V, 张文光. 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换反应[J]. 国外纺织技术, 1985(4):18-20.
Smirnov P V, Zhang Wenguang. Transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol[J]. Foreign Textile Technology, 1985(4):18-20.
- [11] 何正锋. 新型共聚酯(PARSTER®)的连续聚合生产技术[J]. 合成纤维, 2014, 43(8):12-14.
He Zhengfeng. Continuous polymerization technology of new co-polyester (PARSTER®)[J]. Synthetic Fiber in China, 2014, 43(8):12-14.
- [12] Wei Peng, Cakmak M, Chen Yuwei, et al. The influence of bisphenol AF unit on thermal behavior of thermotropic liquid crystal copolyesters[J]. Thermochimica Acta, 2014, 586(8):45-51.
- [13] 刘伯林, 金剑. 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯及其制备方法. CN, 104629027A[P]. 2015-05-20.
Liu Bolin, Jin Jian. Preparation of poly(ethylene terephthalate) copolymer: CN, 104629027A[P]. 2015-05-20.
- [14] Jiang Zhaohui, Jin Jian, Xiao Changfa, et al. Effect of high content of carbon black on non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Bulletin, 2011, 67(8):1633-1648.
- [15] 姜涛, 王菲, 吴全才. 改性 PET 共聚酯的非等温结晶行为[J]. 塑料, 2015, 44(5):101-104.
Jiang Tao, Wang Fei, Wu Quancai. Non-isothermal crystallization behavior of modified PET copolyester[J]. Plastics, 2015, 44(5):101-104.
- [16] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1142-1144.

(上接第 13 页)

- ties of a-MWNTs@PANI / sulfonated poly(aryl ether ketone) composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2013, 30(S1):134-137.
- [12] Li Xiaohu, Du Zhongjie, Zhang Chen, et al. Preparation of polyaniline grafted multiwalled carbon nanotubes and conductive application in polyetherimide[J]. Polymers Advanced Technologies, 2013, 24(2):151-156.
- [13] 朱隰磊. 导电 / 抗静电聚合物纳米复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Zhu Yilei. Preparation and properties of conductive / anti-static

- polymer nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [14] Zhang Jintao, Zhao X S. Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(9):5420-5426.
- [15] Mamunya Y, Boudenne A, Lebovka N, et al. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9):1981-1988.
- [16] Bauhofer W, Kovacs J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10):1486-1498.