

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.027

聚合物导电复合材料的设计与制备研究进展

孟非然¹, 郑骏驰^{2,3}, 孟征^{2,3}, 孙兆懿^{2,3}, 钱晶^{2,3}, 苏昱^{2,3}, 舒帮建^{2,3}, 安峻莹^{2,3}

(1. 航天推进技术研究院, 西安 710100; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 3. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要: 首先归纳了聚合物导电复合材料的导电机理, 进而归纳了此类材料的微观结构设计思路, 并且列举了金属与碳系导电填料应用在聚合物导电复合材料中的最新研究进展。目前, 以改善材料导电性为主要目标, 兼顾考虑材料的力学性能, 通过设计导电填充体系的微观结构, 筛选导电填料类型, 调整制备工艺, 可实现各类功能性聚合物导电复合材料的开发设计。而进一步降低复合材料中导电填料的导电逾渗阈值, 提高聚合物导电复合材料制备工艺实用性也是近年来研究的热点。

关键词: 聚合物; 导电复合材料; 导电填料; 导电逾渗阈值

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0157-07

Research Progress in Design and Preparation of Polymer Conductive Composites

Meng Feiran¹, Zheng Junchi^{2,3}, Meng Zheng^{2,3}, Sun Zhaoyi^{2,3}, Qian Jing^{2,3}, Su Yu^{2,3}, Shu Bangjian^{2,3}, An Junying^{2,3}

(1. Academy of Aerospace Propulsion Technology, Xi'an 710100, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China; 3. Beijing Aerospace Chemical Engineering Co., Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: The conductive mechanism of polymer conductive composites and the strategies for designing the microstructure of polymer conductive composites were summarized. The latest research progress of metal and carbon based conductive fillers in polymer conductive composites were listed. Nowadays, in order to improve the conductivity, considering mechanical properties, the development and design of various functional polymer conductive composites can be realized by designing the microstructure of conductive filling system, selecting appropriate conductive filler and adjusting the preparation process. Furthermore, reducing the conductive percolation threshold of conductive fillers and improving the preparation process practicability for polymer conductive composites are also the research hotspots in recent years.

Keywords: polymer; conductive composite; conductive filler; conductive percolation threshold

聚合物材料因其成本低、密度小、耐腐蚀、易加工等优异特性, 自问世以来便受到人们的广泛关注, 随着聚合物材料的日渐丰富, 传统的金属、陶瓷、木材等材料在许多应用领域中被聚合物材料所取代^[1-2]。在众多性能特征中, 电器绝缘性是多数聚合物材料所共有的特性, 该性能是聚合物材料能够在电缆、插头等通电部位广泛使用的重要保证, 但同时也造成了聚合物材料易于积聚静电, 在易燃易爆产品、电子电路等领域难以直接使用。

为解决上述问题, 研究者针对可导电聚合物材料进行了长期的研究, 通过实验验证, 研究者普遍认同体积电阻低于 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的聚合物为聚合物导电材料; 根据应用方向, 又能够细分出用于抵抗静电作用的抗静电

聚合物材料 (体积电阻率 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$), 用于电极及电路制件的半导体聚合物材料 (体积电阻率 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$), 以及用于电磁屏蔽及导体的导电聚合物材料 (体积电阻率低于 $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$)^[3]。在材料开发方面, 20 世纪 70 年代以后, 研究者陆续开发出以聚乙烯、聚吡咯、聚苯胺和聚噻吩为代表的结构型导电聚合物^[4]。这类聚合物的结构中都含有共轭长链, 使离域的 π 电子在聚合物分子链中自由迁移, 由此实现材料的结构导电^[5]。这类材料合成所需原料来源广泛, 具有能量密度高、电压特性好等特点, 目前主要作为各种二次电池的电极和固体电解质使用^[4]。但是结构型导电聚合物也具有造价昂贵、加工处理困难、化学稳定性较差等问题, 因此应用领域受到一定限制。

通信作者: 郑骏驰, 博士, 高级工程师, 从事高分子材料研发工作

收稿日期: 2021-05-28

引用格式: 孟非然, 郑骏驰, 孟征, 等. 聚合物导电复合材料的设计与制备研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 157-163.

Meng Feiran, Zheng Junchi, Meng Zheng, et al. Research progress in design and preparation of polymer conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 157-163.

相比而言,将导电填料通过不同的复合技术与聚合物材料混合,以此制备出具有一定导电性的聚合物导电复合材料则更为简单易行,材料成本也更加低廉,与此相关的研究开展地更为广泛^[6]。更为重要的是,聚合物导电复合材料的基体可根据实际性能需要,选择任意聚合物,而复合材料中导电填料的种类与添加量也可任意调整,以此形成可在较大范围调整力学性能、加工性能及导电性能的聚合物复合材料,可满足不同应用需求,更符合生产生活的实际需要^[7-8]。

笔者归纳了聚合物导电复合材料的设计及制备思路,总结了常见导电助剂在聚合物导电改性中的应用情况,分析了聚合物导电复合材料的设计思路,为聚合物导电复合材料的推广与应用提供了一定的借鉴与参考。

1 聚合物导电复合材料的导电机理

在聚合物复合材料的研究中,研究者发现由聚合物导电复合材料中导电填料添加量变化引起的材料电阻率变化存在一个普遍规律,即当导电填料添加量较低时,材料电阻率几乎不随导电填料添加量提高而降低,但是当导电填料添加量增加到某特定值时,再少量增加导电填料即可使材料的电阻率下降数个数量级,当导电填料添加量进一步增加超过又一特定值后,复合材料的电阻率再次趋于稳定,填料添加量的进一步增加不再能显著改善材料的电阻率^[9]。这种复合材料中导电填料添加量与材料电阻率之间的S型曲线关系被称作是导电逾渗现象,而某一导电填料添加量达到特定值后电阻率开始显著下降的点则为导电逾渗阈值^[10]。导电逾渗理论对聚合物导电复合材料的开发具有重要的指导意义,该理论描述的是一个宏观现象,导致这一现象的微观结构因素以及相应机理已被详细论述。

为研究导电逾渗现象的机理,研究者借助物理导电通路及化学电子跃迁等基础原理,依次提出了聚合物复合材料中导电填充物之间完全接触、间距较小及有一定距离时,实现材料内电流传递的理论模型,即对应导电通路理论、电子隧道效应理论以及场致发射理论^[11]。

其中,导电通路理论是最为传统的理论,该理论认为导电填充物添加量较低时,填料间相互被聚合物层隔离,不能相互接触,此时材料的电阻率很高。当导电填充物添加量提高到一定程度后,便能够接触形成导电网络,复合材料中由此构成了电子传输通道,材料的电阻率也因此开始显著下降。当导电填充物添加量上升到一定程度后,材料中电子传输通道趋于饱和,对应的电阻率也就不再显著变化^[12]。导电通路理论基于电流物理传导机理,很好地将导电逾渗宏观现象与材料微观结构的变化实现对应,为聚合物导电复合材料的微观结构优化设计提供了理论指导。但是,研究者在进一步研究中发现,聚合物复合材料总是在导电填充物添加量达

到构建导电通路所需理论添加量之前,便发生了电阻率的突变,这说明聚合物基体中导电填充物未完全紧密接触时导电功能也能实现,这也意味着导电通路理论存在不完善之处。

研究者在导电通路理论的基础上,借助化学电子跃迁理论,进一步提出当导电填充物之间的间距较小时,存在于导电填充物原子结构外层的电子能够在吸收一定能量后,跨越势垒发生跃迁,在不完全接触的导电填充物颗粒间相互转移,从而形成隧道电流,实现导电,这也就是电子隧道效应理论^[13]。

除上述理论外,研究者还发现,在较高外电场作用或更高环境温度下,聚合物复合材料中导电填充物添加量较低时也有导电现象,分析认为,导电填充物颗粒间因较强的外部作用,形成了相互间的强电场,由此使电子能够不断自一个颗粒发射跃迁到一定距离之外的另一个颗粒上,这一复合材料中电子在外部强作用下通过发射跃迁而出现电流的现象被称为场致发射理论^[14]。

以上理论依次对应揭示了导电填充物之间完全接触、间距较小及有一定距离时的导电机理,综合解释了导电逾渗现象存在的物理结构基础,也解释了聚合物导电复合材料不同条件下实现电流通路构建的原因,这些理论为聚合物导电复合材料的微观结构优化设计提供了理论指导。

2 聚合物导电复合材料的微观结构设计

对聚合物导电复合材料的导电机理解析可知,增加导电填料添加量是实现聚合物导电的关键因素。但是,导电填料的大量使用必然导致材料加工性变差,也使材料的整体成本上升,还会使材料的部分力学性能受到损害。因此,有关聚合物导电复合材料的研究经常集中在尝试降低材料的导电逾渗阈值,以设计低填充、高导电的聚合物导电复合材料。而对聚合物复合材料内导电填料的微观分布状态进行控制与设计是研究者公认的实现上述目标的关键。具体在填料方面,研究集中在利用导电填料微观结构间的协同效应,实现在构建聚合物中导电通路时产生互补作用,以此降低整体的导电逾渗阈值;而在基体方面,研究集中在为基体引入能够挤压导电填料分散空间的新体系,以此迫使导电填料相互搭接形成网络,从而提升导电填料的作用效果。

2.1 导电填料协同设计

从微观结构上看,典型导电填料的形态结构包括长纤维(碳纤维)、短纤维(碳纳米管)、颗粒(炭黑、银)、片层(石墨烯)等,这为利用不同结构间的相互搭接,实现聚合物中导电通路的高效构建提供了原材料方面的基础。

Huang Ying等^[15]根据导电通路及电子隧道效应理论,利用蒙特卡罗方法,进行炭黑-碳纳米管双组分填充聚合物复合材料内部颗粒分散状态的3D模拟仿真模型构建与计

算。研究者将该模拟研究结果与扫描电子显微镜观测到的结果结合,发现炭黑与碳纳米管双组分填充的聚合物导电复合材料中,碳纳米管起到搭接的“线”作用,为材料内部构建长距导电通道,而聚集的炭黑起到区域性的“点”作用,为材料内短距离的电荷移动提供通路。进一步研究中,设定炭黑添加量由 0 开始按固定比例增加,模拟计算该条件下材料内导电通路形成时所需的碳纳米管添加量,由此得到了一条非线性的曲线,据此确认炭黑-碳纳米管间的导电协同作用。研究者还模拟计算确认,协同效应的强弱由碳纳米管的长径比及炭黑聚集体和碳纳米管的直径比而决定,导电逾渗阈值随碳纳米管的长径比提高而降低,随着炭黑与碳纳米管直径比的提高而增大。

Wu Chen 等^[16]同样采用三维蒙特卡罗模拟方法研究了碳纳米管与石墨烯纳米片填充聚合物复合材料中的非线性协同增强导电效应。研究者基于隧道理论,建立了圆柱形的碳纳米管和盘状石墨烯纳米片填充复合材料的三维随机分布模型。从结果上看,碳纳米管和石墨烯纳米片的不同形态结构导致其导电网络构建方式不同,由此出现两者的非线性协同增强导电效应。进一步研究表明,在碳纳米管与石墨烯纳米片单独使用所制备的导电复合材料导电逾渗阈值相似情况下,将两种填料混杂使用,且控制碳纳米管的长度小于石墨烯纳米片的直径,此时聚合物导电复合材料更容易表现出非线性协同增强导电效应。

宁南英等^[17]将炭黑和碳纳米管并用用在有机硅弹性体材料中,通过双填充导电网络结构调节,制备出导电填料用量较低、电阻率低、循环拉伸导电稳定性好的导电弹性体材料。其研究表明,炭黑与碳纳米管并用,且加入的体积分数分别为 1.8% 与 1.2% 时,材料的体积电阻率可达到 $271 \Omega \cdot \text{cm}$ 。更为重要的是,在上述体积分数下,炭黑与碳纳米管并用填充弹性体材料在 50% 应变下材料的电阻变化 $\Delta R/R_0$ (拉伸状态下电阻变化量/初始状态下电阻) 可低至 2.1,经 10 次拉伸循环后的 30% 应变电阻变化 $\Delta R/R_0$ 可达到 1.3 (1 为最理想值),这意味着该弹性体复合材料的导电稳定性出色。进一步研究中,研究者证实了较低用量的炭黑与碳纳米管可在有机硅弹性体中构建强力的双导电网络,材料拉伸状态下,碳纳米管连接相对分散的炭黑颗粒,以此维持聚合物的导电通路,在反复拉伸-回复后,炭黑与碳纳米管能够持续构建强力的双导电网络,这是该聚合物导电复合材料电阻率较低且循环拉伸后的导电稳定性一直较好的重要原因。

2.2 基体新体系引入设计

理论上,引入能够挤压导电填料在基体中分散空间的新体系都能够有效降低聚合物复合材料的导电逾渗阈值,这

意味着可将不相容聚合物、惰性填料、甚至诱导结晶聚合物等体系尝试引入聚合物导电复合材料中,以达到挤压导电填料分散空间的目的。

Wang Jun 等^[18]通过添加山梨醇钠和控制冷却速率,研究了控制结晶对聚丙烯/碳纳米管复合材料导电性能的影响。研究发现,山梨醇钠的引入可以提高聚丙烯的结晶温度和结晶度,但对导电性的影响很小。相比之下,以 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度缓慢冷却聚丙烯能够显著提高材料电导率,并且使材料中添加碳纳米管的导电逾渗阈值从质量分数 0.75% 降低到质量分数 0.36%。这种影响归因于碳纳米管对聚丙烯结晶成核作用的减弱和缓慢冷却引发更大晶粒形成,从而使大部分碳纳米管被排斥到非晶相以形成选择性分布的网络结构,即为晶体诱导体积排斥效应。

李胤等^[19]使用螺杆挤出机,以尼龙为基体、炭黑为导电填料、马来酸酐接枝聚丙烯为增韧组分,通过熔融共混的方法制备复合材料。研究者将炭黑的质量分数固定为 7.5%,并将配方中马来酸酐接枝聚丙烯的质量分数由 0% 逐步提升至 30%,从结果上看,随着马来酸酐接枝聚丙烯用量增多,材料的韧性与导电性同步提升。其中,加入质量分数 30% 马来酸酐接枝聚丙烯的材料体积电阻率可达 $2.66 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,相比于未添加的尼龙复合材料体积电阻率降低 3 个数量级。研究者认为,在聚合物基体体系中,尼龙相对于马来酸酐接枝聚丙烯具有更低的黏度和更强的极性,这意味着炭黑更倾向于在尼龙相中分布。由此,通过马来酸酐接枝聚丙烯对基体空间的占据,挤压了炭黑的分布空间,迫使其在尼龙相中更好地搭接成导电网络。

3 使用不同种类导电填料制备聚合物导电复合材料的研究现状

3.1 金属导电填料

近年来关于使用金属导电填料制备聚合物导电复合材料的研究发散性较强,故分别综述了近年来研究人员使用液态金属与传统导电金属制备聚合物导电复合材料的相关进展。

(1) 液态金属。

液态金属是一类熔点在常温 (25°C) 附近的合金或单质,其中,镓 (Ga) 基液态金属因其突出的低黏度、高导电、无辐射、低毒性特性而被众多研究者尝试将其作为导电组分引入到聚合物导电复合材料中^[20]。

将液态金属与弹性体基体复合制备可变形的聚合物导电复合材料是一个重要的研究方向。Yu Zhe 等^[21]使用液体金属合金制备了一种复合弹性导体。该材料具有 $1.34 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 的电导率,薄层电阻为 $17.59 \text{ m}\Omega$,材料断裂伸长率可达 116.86%,这意味着材料兼具良好的导电性和

较高的可拉伸性。此外,该材料在大形变拉伸中还具有优异的导电稳定性。在 116.86% 应变下,电阻变化率 $[(\Delta R/R_0) \times 100\%]$ 仅有 4.305%,该变化率相比此前研究的其它复合弹性导体的变化率小 2~5 个数量级。

Huang Yanan 等^[22]将镓锡合金液态金属使用超声处理并引入 3- 巯基丙酸进行改性,制备了纳米液态金属颗粒。将该颗粒涂覆在聚多巴胺改性的三维聚氨酯海绵上,然后进行烧结,制备了高强度可拉伸的导体材料。该材料的电导率最高可达 478 S/cm,且在 50% 的应变下电阻变化率仅为 2%。

赵琪^[23]将镓锡合金液态金属填充到三维开孔聚氨酯海绵中,再使用硅橡胶对填充后的聚氨酯海绵进行封层,以此设计出高导电的弹性体复合材料。该材料的拉伸强度可达 1.11 MPa,断裂伸长率可达 419%,拉伸弹性模量为 0.22 MPa,且材料电导率为 1.87×10^6 S/cm,在 250% 应变下,电阻变化率为 453%。在该材料设计中,聚氨酯海绵的三维开孔泡孔可以实现对镓锡合金的支撑,形成导电网络的骨架,而合金的流动性则确保材料形变时导电网络依然连续。

(2) 传统导电金属。

传统导电金属包括铝、银、铜、不锈钢等,因其电导率较高、不染色基体等特点,而在导电要求高、颜色浅的复合材料制品中使用^[24]。

Zhang Xiaoyun 等^[25]使用氯化铜为原料,加入葡萄糖还原,以十八胺为模版剂,制备出直径 50 nm、长度可达数百微米的铜纳米线。进一步对其还原处理,可制备得到电阻均匀的铜纳米线膜。将所得的铜纳米线膜嵌入到使用 *N,N'*-(4,4'- 亚甲基二苯基) 二甲马来酰亚胺交联的聚氨酯表面后即制备了具有自修复特征的聚氨酯/铜纳米线材料。该材料的表面电阻可达 22.3 Ω ,波长 550 nm 光的透光率达 66.5%,材料破坏后可在 120℃ 下经 3 min 恢复 98% 的表面电阻,经 5 min 可完成裂纹修复,且在 5 次自修复后表面电阻依然能得以保持。这项研究为开发高级柔性透明导体材料提供了一种简单的方法。

Fang Fang 等^[26]在银纳米线与聚酰亚胺衬底层之间引入聚苯胺,以降低两相材料间势垒高度,增强了体系的电子隧穿效应,从而制备出兼具良好导电性和力学性能的聚酰亚胺/银纳米线层状结构复合薄膜材料。结果数据表明,在质量分数低至 20% 的聚酰亚胺含量下,该方法制备的材料电导率可达 1000 S/cm,提升 8.7 倍,而拉伸强度保持在 75 MPa,保持率可达 95%。

姚瑶^[27]使用银氨溶液进行化学还原,同时引入二次镀银工艺,制备出镀银铜粉,该方法将银的抗迁移性提高近百

倍,同时改善了铜粉的导电性与抗氧化性,以此实现两种金属粉体优异特性的结合。将该镀银铜粉加入到端羧基丁腈橡胶增韧的环氧树脂中,配合使用偶联剂 KH550 和表面处理剂戊二酸,最终制备得到了填料质量分数达 82.5%,体积电阻率为 $0.912 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 的高导电复合材料。

3.2 碳系导电填料

碳系填料包括炭黑、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维等,近年来,从碳纳米管到石墨烯一直是材料领域研究的热点,以碳系导电填料的种类区分,对近年来的最新研究进行综述。

(1) 炭黑。

炭黑是一种低密度的无定形纳米颗粒,其成本低,电导率相对较高,在聚合物中易于添加,是目前制备各类聚合物导电复合材料时最常使用的碳系导电填料。近年来关于炭黑在聚合物导电复合材料的研究多集中于利用新工艺或新结构设计及降低材料导电逾渗阈值方面^[28]。

Hong Rui 等^[29]依托 3D 打印中的选择性激光烧结法设计了尼龙 12/炭黑复合材料。该研究首先采用超声液相辅助吸收沉积法制备了中位粒径低于 70 μm 的炭黑包覆尼龙 12 粉末,进而使用选择性激光烧结进行成型。相比于模压成型,采用两步法选择性激光烧结工艺可使复合材料添加炭黑的导电逾渗阈值从质量分数 4.3% 降低到质量分数 0.87%,且当炭黑质量分数达到 2% 时,样品的电导率可提升至 2.05×10^{-4} S/m。此外, D. P. Schmitz 等^[30]也将使用炭黑的聚合物导电复合材料与 3D 打印成型进行结合。在其研究中,将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)与质量比 1:1 的炭黑及碳纳米管在密炼机中熔融共混后,使用同向双螺杆挤出机制备出 ABS 丝材,进而获得熔融沉积成型(FDM)的原料。当加入的炭黑-碳纳米管混杂填料的质量分数为 3% 时,结合 FDM 工艺制备的样件的电导率可达 10^{-3} S/cm。

胡正勇等^[31]将硅烷偶联剂 KH550 改性后的炭黑与聚氯乙烯熔融共混,制备了满足商业用途的电力屏蔽材料。研究者在材料开发过程中探究了炭黑加入量对材料力学性能、体积电阻率、电磁屏蔽性能及热性能的影响,确认炭黑质量分数达 25% 时可以在材料中形成完善的导电通路,由此使材料的体积电阻率降低至 $8 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下,且材料的电磁屏蔽性能达到 40 dB。此外,当炭黑质量分数达 25% 时,该材料也具有最好的拉伸强度,可达 26.5 MPa。

周明博等^[32]利用静电纺丝工艺,制备了尼龙 6 纤维网络,之后将其在炭黑分散液中超声处理,实现炭黑颗粒在尼龙 6 纤维上的均匀覆盖,以此形成完善的导电通路。在此基础上,通过热压成型的方法将负载炭黑的尼龙 6 网络复合到高密度聚乙烯材料中,制备出新型导电聚乙烯材料。由该方法所制备的材料电阻率在炭黑体积分数仅为 2.5% 时就开始

显著下降,其导电逾渗阈值仅为简单混合制备的导电聚乙烯材料的 40% 左右。而本研究中尼龙 6 纤维网是炭黑的载体,其结构均匀度及在聚乙烯中的含量也显著影响材料整体的导电性。

(2) 碳纤维。

碳纤维的导电性不如其它碳系导电填料,但是碳纤维为聚合物材料提供导电特性的同时,还赋予了材料优异的强度与模量,这使其在高强度聚合物导电复合材料中具有独特的应用价值。近年来的研究中,进一步通过工艺及结构设计,同时提升聚合物/碳纤维复合材料的导电性与强度是一大热点^[33]。

C. Unterweger 等^[34]研究了纤维长度和纤维含量对注塑短碳纤维增强聚丙烯复合材料的力学和导电性能的影响。研究表明,随着碳纤维重均长度在 100~350 μm 范围内提升,注塑所得复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、缺口冲击强度和电导率都对应线性上升。而纤维含量对复合材料的力学性能与导电性影响更为显著,测试表明,含有体积分数 15% 碳纤维填充的聚丙烯材料的拉伸强度为 98 MPa,拉伸弹性模量为 14.4 GPa,电导率为 10^{-2} S/cm。

Xing Di 等^[35]将湿法抄造与热压技术相结合,首先开发出具有超薄、柔性等特征的短切碳纤维材料,之后将该材料进行表面敏化与活化后,对其表面化学镀镍,控制镀镍时间可以得到性能不同的镀镍复合物。进一步,将上述得到的镀镍复合物与聚碳酸酯薄膜二次热压后,制备得到可应用于微型化电子设备的超薄、柔性导电复合材料。当短切碳纤维镀镍处理时间达到 40 min 时,材料性能最佳,此时材料的电导率为 376.6 S/cm,电磁屏蔽效能可达 72.7 dB,拉伸强度为 63.8 MPa。

B. K. Choi 等^[36]使用质量分数 92% 的羧甲基纤维素、3% 的聚乙烯醇与 5% 的碳纤维结合湿法铺制成型工艺,制备了一种复合纸材料。经测试,该材料的电导率可达 13.84 S/cm,拉伸强度可达 11.5 MPa。同时,该材料还具有 0.915 的辐射率和 3.53×10^2 W/m² 的辐射能量,这意味着该材料可为便携式设备、汽车、地板材料和医疗保健产品提供实电加热解决方案。

(3) 碳纳米管。

碳纳米管是一类具有极高长径比的空心纳米碳材料,其不但具备极为优异的导电性,还具有低密度、高导电性、高增强性等优异特性。近年来的研究中,研究者更加关注利用碳纳米管的优异特性,以进一步降低聚合物导电复合材料的导电逾渗阈值,同时赋予材料良好的力学性能^[37]。

孙书情等^[38]在使用熔融共混法制备聚氨酯/碳纳米管复合材料过程中,添加了偶联增容改性剂(YY-502B)。因

其改善碳纳米管分散的作用,复合材料的电导率会随偶联增容改性剂用量的增多而增大,当碳纳米管质量分数为 10%,YY-502B 质量分数为 2% 时,其电导率可达 5.2 S/mm,是未添加时的 2.36 倍。此外,该材料还具有较好的力学性能,其拉伸强度可达 23.8 MPa,断裂伸长率可达 316.4%、撕裂强度可达 23.6 N/mm。Zheng Yanjun 等^[39]同样将碳纳米管与聚氨酯复合,以此制备得到了导电逾渗阈值仅为 0.28% 的聚合物导电复合材料,这比使用炭黑制得聚氨酯导电复合材料所具有的 1% 的导电逾渗阈值降低 70% 以上。

Liu Wei 等^[40]提出了一种原位微纤维化和微纤维聚结相结合的策略,具体方法包括熔融拉伸和压缩退火工艺,诱导聚苯乙烯的纤维化并促使其聚结,以构建聚丁烯/聚苯乙烯/多壁碳纳米管三元体系稳定的双逾渗网络。在压缩退火处理条件下,纤维间聚结形成互连网络,从而产生优良的导电性能,以此实现在多壁碳纳米管质量分数为 1% 时,材料体积电阻率降至 $4.6 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

沈芳等^[41]采用机械球磨法对石墨与碳纳米管混合填料进行预处理,之后采用热压成型的方法制备以聚乙烯为基体的聚合物导电复合材料。石墨与碳纳米管的用量对材料的电阻率影响显著,尤其是碳纳米管,在固定石墨质量分数为 15% 的情况下,碳纳米管质量分数由 0% 提升至 5%,则复合材料电阻率能够下降三个数量级。研究还表明,将石墨烯与炭黑混合后,在 50℃ 下,以 150 r/min 的速度,进行 60 min 球磨后,材料的体积电阻率能够达到最低 $1.36 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(4) 石墨烯。

石墨烯是碳原子通过 sp^2 杂化形成的一种具有二维晶格结构的新型碳材料,其少量加入聚合物中就能显著提升材料的导电性、强度、阻隔性能。近年来,基于石墨烯制备高性能、功能性聚合物复合材料的研究广泛开展^[42]。

关芳兰等^[43]将对位芳纶纤维活化后与氧化石墨烯溶液混合进行反应,制备得到石墨烯负载的纤维,该纤维可用于与环氧树脂复合制备热固性导电复合材料。对该材料进行测试表明,当复合材料中纤维质量分数固定为 30% 时,材料的电导率会因纤维负载石墨烯的用量提升而显著提高,当负载石墨烯质量分数达到 5% 时,材料电导率可达 10^{-1} S/m。同时,复合材料由于纤维上石墨烯的引入,其强度与模量会有 20% 以上的提升。A. R. Moghaddam 等^[44]在环氧树脂中共混加入由化学插层法制备得到的石墨烯,通过测试固化后的材料性能发现,该材料在石墨烯质量分数达到 1.5% 时,电导率即可上升至 0.5 S/m。

T. Nezakati 等^[45]将石墨烯引入多面体聚倍半硅氧烷(POSS)与聚己内酯(PCL)(POSS-PCL)复合材料内,制备出具有超导电逾渗阈值的聚合物纳米复合材料。研究结果表

明,当该材料中石墨烯质量分数达到 0.08% 时,材料电导率便会显著提升,而与未加石墨烯的 POSS-PCL 材料相比,石墨烯质量分数为 4% 时,电导率提高了 9 个数量级,达到 $9.34 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。此外,研究还表明,与未加石墨烯的 POSS-PCL 相比,在 POSS-PCL/石墨烯材料上培养的神经细胞显示出更高的代谢活性,这意味着本研究所开发的材料在神经组织工程方面具有重要应用价值。

4 结语

聚合物导电复合材料的设计以导电机理为指导,结合巧妙的导电结构设计、导电填料筛选及具体的制备工艺而实现。近年来的研究中,将石墨烯、碳纳米管等新兴导电填料与接枝处理、溶液共混、激光烧结等新工艺结合,制备具有更贴近于最佳导电通路理论模型的聚合物导电复合材料是一大热点。同时,研究者也越来越关注为压力传感器、穿戴产品、透明制件等新产品开发满足特殊性能要求的聚合物导电复合材料。近年来有关聚合物导电复合材料的研究虽然取得了众多具有鲜明创造性的成果,然而,部分新型导电填料价格昂贵、新设计制备工艺不易实现工业化等问题依然制约了新型聚合物导电复合材料的工业化生产与应用,这也是未来需要关注的问题。

参考文献

- [1] Nabilah A M R, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(14): 9262-9273.
- [2] Shurooq S A, et al. Materials Today: Proceedings, 2021, 42(5): 2469-2474.
- [3] 侯婷婷. 尼龙 6 导电复合材料的结构控制与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2017.
Hou Tingting. Structure control and characterization of nylon 6 conductive composite [D]. Taiyuan: North University of China, 2017.
- [4] Christopher I I. Synthetic Metals, 2021, 273. doi:10.1016/j.synthmet.2020.116674.
- [5] Lyu Lingyun, et al. Organic Electronics, 2020, 78. doi:10.1016/j.orgel.2020.105615.
- [6] Zhang Qiyang, et al. Composites Science and Technology, 2019, 179: 106-114.
- [7] Kil T, et al. Composite Structures, 2021, 268. doi:10.1016/j.compstruct.2021.114002.
- [8] Wang Yang, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 143. doi:10.1016/j.compositesa.2021.106325.
- [9] Sengun P, et al. Powder Technology, 2020, 374: 214-222.
- [10] Lv Zhen, et al. Composites Communications, 2021, 25. doi:10.1016/j.coco.2021.100685.
- [11] 刘月. 石墨烯填充型复合导电材料电渗流特性仿真计算研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020.
Liu Yue. Simulation and calculation of the electroosmosis characteristics of graphene filled composite conductive materials [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020.
- [12] Kane S, et al. Advanced Powder Technology, 2021, 32(3): 702-709.
- [13] Polley M H, et al. Rubber Chemistry and Technology, 1957, 30(1): 170-173.
- [14] Dolan W W. Physical Review, 1953, 91(3): 510-511.
- [15] Huang Ying, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(32). doi:10.1002/app.46517.
- [16] Wu Chen, et al. Computational Materials Science, 2021, 194. doi:10.1016/j.commatsci.2021.110458.
- [17] 宁南英, 等. 科学通报, 2018, 63(34): 3677-3686.
Ning Nanyang, et al. Chinese Science Bulletin, 63(34): 3677-3686.
- [18] Wang Jun, et al. Composites Part B: Engineering, 2020, 183. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107663.
- [19] 李胤, 等. 工程塑料应用, 2021, 49(1): 44-48.
Li Yin, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 44-48.
- [20] Ning Nanyang, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 179. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107492.
- [21] Yu Zhe, et al. Advanced Electronic Materials, 2018, 4(9). doi:10.1002/aclm.201800137.
- [22] Huang Yanan, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(51): 48321-48330.
- [23] 赵琪. 液态金属/硅橡胶功能性弹性体复合材料的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
Zhao Qi. Preparation and properties of liquid metal / silicone rubber functional elastomer composites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [24] Karimi-Chaleshtori R, et al. Materials Today Chemistry, 2021, 21. doi:10.1016/j.mtchem.2021.100496.
- [25] Zhang Xiaoyun, et al. Materials Research Bulletin, 2017, 90: 175-181.
- [26] Fang Fang, et al. Composites Science and Technology, 2018, 156: 144-150.
- [27] 姚瑶. 基于镀银铜粉填料的高导电复合材料的制备与性能研究 [D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
Yao Yao. Research on preparation and properties of electrically conductive adhesives based on silver coated copper powder [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2020.
- [28] Macías-García A, et al. Heliyon, 2020, 6(6). doi:10.1016/j.heliyon.2020.e04024.
- [29] Hong Rui, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 176. doi:10.1016/j.compositesb.2019.107214.
- [30] Schmitz D P, et al. Materials Today Communications, 2018, 15: 70-80.
- [31] 胡正勇, 等. 塑料科技, 2021, 49(6): 28-31.
Hu Zhengyong, et al. Plastics Science and Technology, 2021,

- 49(6):28–31.
- [32] 周明博,等. 高分子材料科学与工程,2019,35(11):150–154,160.
Zhou Mingbo, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 2019,35(11):150–154,160.
- [33] Mizukami K, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2021,143.doi:10.1016/j.compositesa.2021.106274.
- [34] Unterweger C, et al. Composites Science and Technology,2020,188.doi:10.1016/j.compscitech.2020.107998.
- [35] Xing Di, et al. Carbon,2018,132:32–41.
- [36] Choi B K, et al. Synthetic Metals,2021,273.doi:10.1016/j.synthmet.2021.116708.
- [37] Xavier P A F, et al. Journal of Solid State Chemistry,2021,300.doi:10.1016/j.jssc.2021.122232.
- [38] 孙书情,等. 合成材料老化与应用,2020,49(6):42–44.
Sun Shuqing, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 49(6):42–44.
- [39] Zheng Yanjun, et al. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing,2017,101:41–49.
- [40] Liu Wei, et al. Composites Science and Technology,2018,154:45–52.
- [41] 沈芳,等. 应用化工,2019,48(5):126–129.
Shen Fang, et al. Applied Chemical Industry,2019,48(5):126–129.
- [42] Chen Binling, et al. Applied Surface Science,2018,428(1):1018–1028.
- [43] 关芳兰. 石墨烯/环氧树脂复合材料的导电、导热及力学性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2017.
Guan Fanglan. Preparation of graphene / epoxy composites and their electrical, thermal and mechanical properties[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology,2017.
- [44] Moghaddam A R, et al. Progress in Organic Coatings,2019,136.doi:10.1016/j.porgcoat.2019.105223105223.
- [45] Nezakati T, et al. Materials Science and Engineering: C,2019,104. doi:10.1016/j.msec.2019.109915.
-
- (上接第 149 页)
- [6] 郝权,蒋曙光,位爱竹,等. 锥形量热仪在火灾科学研究中的应用[J]. 能源技术与管理,2009(1):72–75.
Hao Quan, Jiang Shuguang, Wei Aizhu, et al. Application of cone calorimeter in research of fire science[J]. Energy Technology and Management,2009(1):72–75.
- [7] 周慧婷,尤飞,胡源,等. HIPS 阻燃复合材料三元潜在火灾危险性评价[J]. 安全与环境学报,2017(3):868–872.
Zhou Huiting, You Fei, Hu Yuan, et al. 3-D potential fire hazard assessment of the high impact polystyrene burst-resistant composites[J]. Journal of Safety and Environment,2017(3):868–872.
- [8] Scharrel B, Hull T R. Development of fire-retarded materials- Interpretation of cone calorimeter data[J]. Fire and Materials,2007,31(5):327–354.
- [9] Seidi F, Movahedifar E, Naderi G, et al. Flame retardant polypropylenes:A review[J]. Polymers,2020,12(8).doi:10.3390/polym12081701.
- [10] 王立春,孙青,柏璐,等. 无卤阻燃 ABS 复合材料的研究[J]. 现代塑料加工应用,2021,33(2):8–10.
Wang Lichun, Sun Qing, Bai Lu, et al. Study on halogen-free flame retardant ABS composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications,2021,33(2):8–10.
- [11] Cao Xilei, Yang Yunyun, Luo Hang, et al. High efficiency intumescent flame retardancy between Hexakis (4-nitrophenoxy) cyclotriphosphazene and ammonium polyphosphate on ABS[J]. Polymer Degradation and Stability,2017,143:259–265.
- [12] Kim W, Hoang D, Vorh H, et al. Synthesis, flame retardancy, and thermal degradation behaviors of novel organo-phosphorus compounds derived from 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)[J]. Macromolecular Research,2016,24(1):66–73.
- [13] Chen Xingyou, Cai Xufu. Synthesis of poly(diethylenetriamine terephthalamide) and its application as a flame retardant for ABS[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry,2016,125(1):313–320.
- [14] 李毅伟. 有机硅阻燃剂的制备及对 ABS 阻燃性能的研究[D]. 厦门:厦门大学,2012.
Li Yiwei. Preparation of organosilicon flame retardant and study on the flame retardant property of ABS[D]. Xiamen:Xiamen University,2012.
- [15] 秦仕千,罗涛,张志业,等. 添加型阻燃剂在 ABS 树脂中的应用[J]. 塑料工业,2020,48(10):8–12.
Qin Shiqian, Luo Tao, Zhang Zhiye, et al. Application of additive flame retardant in ABS resin[J]. China Plastics Industry,2020,48(10):8–12.
- [16] Bahadir M. Halogenated flame retardants as sources for pops in the environment[J]. Fate Persistent Organic Pollutant in the Environ, 2007,3:229–237.