

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.001

聚苯乙烯/碳纳米管/纳米黏土导电复合材料的制备及性能

张汉杰¹, 王秋峰², 魏浩然¹, 王杰¹, 徐益升¹, 范传杰¹

(1. 华东理工大学化工学院, 上海 200237; 2. 南通君江材料科技有限公司, 江苏南通 226000)

摘要: 为了考察纳米黏土(NC)的引入对碳纳米管(CNTs)在聚苯乙烯(PS)树脂基体中分散的影响,使用 NC 作为非导电填料,通过熔融共混工艺制备了 PS/CNTs/NC 导电复合材料,探讨了 NC 与 CNTs 的含量及密炼时间对 PS/CNTs/NC 复合材料导电性能和力学性能的影响规律。扫描电子显微镜分析表明 NC 的加入减少了 CNTs 在 PS 基体中的团聚现象,并促使 CNTs 在较低添加量下形成了导电网状结构。复合材料的电阻率表征结果表明,在相同的 CNTs 含量下随着复合材料中 NC 含量的增加,体系电阻率呈现出逐渐减小趋势,并且在低 CNTs 添加量下,NC 的引入促使体系电阻率降低的现象更明显,随着密炼时间的增加,体系电阻率呈现进一步减小的现象;力学性能表征结果表明,PS/CNTs/NC 复合材料的拉伸性能总体上随着 CNTs 和 NC 含量的增加而增大,并且随着密炼时间的增加,复合材料拉伸强度最高可增加 50.2%。NC 与 CNTs 的质量比为 1:1 时,可获得具有良好导电性能的复合材料。

关键词: 导电聚合物复合材料;聚苯乙烯;碳纳米管;导电网络

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0001-08

Preparation and properties of polystyrene/carbon nanotubes/nanoclay conductive composites

ZHANG Hanjie¹, WANG Qiufeng², WEI Haoran¹, WANG Jie¹, XU Yisheng¹, FAN Chuanjie¹

(1. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Nantong Junjiang Material Technology Co., Ltd., Nantong 226000, China)

Abstract : In order to investigate the effects of introducing nanoclay on the dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in polystyrene (PS) resin matrix, PS/CNTs/nanoclay conductive composites were prepared by melt blending process using nanoclay as a non-conductive filler. The impact rules of nanoclay and CNTs contents, along with mixing time, on the electrical and mechanical properties of PS/CNTs/nanoclay composites were explored. Scanning electron microscopy analysis show that the incorporation of nanoclay reduces the aggregation of CNTs in the PS matrix and induces the formation of a conductive mesh structure of CNTs at a lower addition amount. Characterization of the electrical resistivity of the composites indicates that, at the same CNTs content, the electrical resistivity of the system gradually decreases with the increasing nanoclay content in the composites, particularly at low CNTs content, the introduction of nanoclay leads to a more pronounced reduction in electrical resistivity. Additionally, with an increase in mixing time, the electrical resistivity of the system shows a further decrease. Mechanical properties characterization results reveal that the tensile strength of the PS/CNTs/nanoclay composite generally increases with the rise in both CNTs and nanoclay contents. Moreover, with an increase in mixing time, the tensile strength of the composite can be enhanced by 50.2%. When the mass ratio of nanoclay and CNTs is 1:1, a composite with good conductivity can be obtained.

Keywords : conductive polymer composite ; polystyrene ; carbon nanotubes ; conductive network

相较于传统聚合物材料,导电聚合物材料(CPCs)展现出独特的优势,包括耐腐蚀、质量轻、成本低、易加工等特点,这使得 CPCs 在电子、能源、医疗、航空航天、汽车工业等领域具有广泛的应用前

景^[1-2]。随着社会对抗静电、电磁屏蔽材料性能要求的不断升高,CPCs 作为一种新型材料展现出巨大的应用潜力。CPCs 的导电性能主要依赖于导电填料,如碳系材料、金属及金属氧化物填料等。然而,传

通信作者: 范传杰,博士,主要从事聚合物基复合材料成型与加工

收稿日期: 2023-11-22

引用格式: 张汉杰,王秋峰,魏浩然,等.聚苯乙烯/碳纳米管/纳米黏土导电复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(2):1-8.

ZHANG Hanjie, WANG Qiufeng, WEI Haoran, et al. Preparation and properties of polystyrene/carbon nanotubes/nanoclay conductive composites[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 1-8.

统的填料如炭黑和球形金属颗粒具有较低的长宽比,因此需要高比例的填料含量(质量分数10%~40%)才能达到较好的导电性能,这显著增加了材料的加工难度和成本。因此,具有高长宽比的填料如碳纳米管(CNTs)或石墨烯片(GNPs)是更为有利的选择。同时,为了保证低填充量来降低成本以及保留高分子材料本身的力学性能,这就需要将导电填料均匀地分散在聚合物基体中^[3-4]。

CNTs是一种具有高长宽比的纳米材料。它是由碳原子以六角形结构排列而成的管状结构,类似于卷曲的薄片。这种特殊的结构赋予了CNTs出色的电学和热学性能,因此分散在聚合物基体中的CNTs更易形成导电网络,以CNTs作为导电填料制备的复合材料渗流阈值通常低于5%,在某些体系中甚至低于1%^[5]。然而,由于CNTs表面静电力或范德华力的作用,CNTs在聚合物材料中往往处于团聚状态^[6-7]。不均匀的分散会导致材料局部电阻率的不稳定性和力学性能的不均衡,从而降低材料整体性能^[8]。为了解决这个难题,研究人员做过多种尝试,例如使用熔融共混法、机械共混法、乳液共混法、有机改性或酸改性以及不同聚合物基体共混等技术手段来改善CNTs在树脂基体中的分散。上述方法中,采用乳液共混会使用大量的有机溶剂,这显然不符合绿色发展理念,并且也不具备大规模工业化应用前景。而使用有机物或者强酸对CNTs进行改性,不仅会产生大量实验废液,加工步骤同样繁琐。虽然不同种类的聚合物共混可以有效降低导电填料添加量,但是聚合物界面处的填充会大大增加应力中心,这严重影响了CPCs的力学性能。综上所述,在不影响材料原本自身的导电性能和力学性能的情况下,制备低渗流阈值的CPCs仍是一个巨大的挑战^[9]。

渗流是指当导电粒子的体积分数增加到某一临界值时,其电阻率陡降,从绝缘体转变为导体的现象,相应的导电粒子体积分数的临界值即称为渗流阈值。近年来,为了降低渗流阈值,一些研究人员探索了导电填料/非导电填料共混复合材料^[10-12]。非导电填料如黏土已经被用于改善CNTs在树脂基体中的分散状态。纳米黏土(NC)是一种纳米级二维层状材料,具有高比表面积和优异的化学稳定性,这使得它成为一种理想的纳米分散剂,有望解决CNTs在树脂基体中分散性差的问题^[13]。在之前

的研究中,有多位研究人员已经对此做过尝试,如Al-Saleh等^[14]采用熔融混合的方法制备了聚丙烯/有机黏土/CNTs复合材料,有机黏土的加入降低了体系的混合扭矩,这使得CNTs的长宽比得以保留,从而促使了渗流阈值的降低。Chen等^[15]通过熔融共混制备了聚碳酸酯/聚偏氟乙烯/CNTs/有机黏土四元共混复合材料,可以明显观察到高添加量的黏土对CNTs选择性定位的阻碍作用,即CNTs会优先分布在黏土不存在的空间中。同样,Palza等^[16]的研究也发现,蒙脱土的加入会切断CNTs簇与CNTs簇之间的联系,说明了蒙脱土会影响CNTs在树脂基体中的分布。然而之前的研究大多集中于聚丙烯、聚乙烯等结晶型高分子材料,对聚苯乙烯(PS)体系研究较少。PS是一类无定形高分子树脂,拥有较好的刚性及硬度,但强度、导电性较差^[16],其在导电载带、防静电薄膜等领域有广泛的应用,如何有效改善CNTs在PS基体中的分散,对提高PS导电防静电性能有着巨大的应用和基础研究意义。

笔者通过将NC和CNTs复配来改善PS/CNTs复合材料的导电性能和力学性能,系统研究NC的引入对PS/CNTs复合体系导电性能和力学性能的影响规律,采用转矩流变仪通过熔融共混工艺制备了不同CNTs和NC比例及不同密炼时间的PS/CNTs/NC复合材料,以探究NC的引入对PS/CNTs复合材料的微观形貌、导电性能和力学性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS:HIPS622,上海赛科石油化工有限公司;

NC:Nanomer[®] 1.31PS,主要成分为蒙脱土,表面经过硅烷和胺类改性,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;

CNTs:CMT-80,南通君江材料科技有限公司。

1.2 主要仪器和设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机:100T,江苏省无锡市中凯橡塑机械有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Nova NanoSEM 450,美国FEI公司;

四探针电阻率测试仪:RTS-8,广州四探针科技

有限公司;

体积电阻率测试仪:ST2643,苏州晶格电子有限公司;

电子万能试验机:CMT4204,深圳新三思实验设备有限公司。

1.3 试样制备

采用熔融共混法制备PS/CNTs/NC复合材料,将不同质量分数的CNTs (0%~5%),NC (0%~5%)与PS在转矩流变仪中进行密炼(在没有说明的情况下CNTs与NC质量比默认为1:1),密炼温度为190℃,转速为50 r/min,在5 min和10 min两种不同的密炼时间下进行混合(在没有说明的情况下密炼时间默认为5 min)。以 C_xN_y 来代表不同添加量的CNTs和NC,例如C1N2表示CNTs质量分数为1%,NC质量分数为2%。电阻率测试样品在190℃,10 MPa,5 min条件下模压成型,然后冷却至室温,样品形状为圆形板材,低阻值样品尺寸参数为直径50 mm、厚度1.5 mm,高阻值样品尺寸参数为直径90 mm、厚度1.5 mm。拉伸性能测试样品通过热压法制备而成,将制备的复合材料放在拉伸样条模具中于190℃,20 MPa的条件下模压5 min,然后冷却至室温,每个配方制备5个样条进行拉伸性能试验。

1.4 测试与表征

电阻率测试:采用四探针电阻率测试仪在室温下对样品进行电阻率测量,在每个样品上取5个点进行测试。采用体积电阻率测试仪在室温下测量电阻率在 $10^6 \Omega \cdot m$ 以上的高电阻率样品。

微观结构形貌测试:使用场发射SEM对样品的液氮脆断径向表面进行分析,测试前将样品真空喷金处理90 s,设备电压设置为5 kV。

力学性能测试:拉伸性能按照GB/T 1040.2-2006测试,拉伸速率为2 mm/min,对相同处理条件下的样条,取5根进行测试,之后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 NC的引入对PS/CNTs电阻率的影响

图1为CNTs和NC的微观形貌SEM照片。由图1看出,原始的CNTs为长条状,以团簇形式存在,NC为片层状。图2显示NC含量对固定CNTs填充量的PS/CNTs/NC复合材料电阻率的影响。从图2可以看出,复合材料的电阻率随着NC含量的增加而逐渐减小。具体而言,在CNTs质量分数为0.5%的体系中,当NC质量分数达到0.5%时,电阻率下

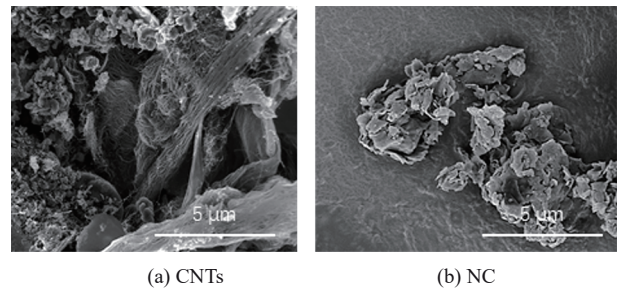


图1 CNTs与NC的SEM照片($\times 10\,000$)

Fig. 1 SEM photos ($\times 10\,000$) of CNTs and NC

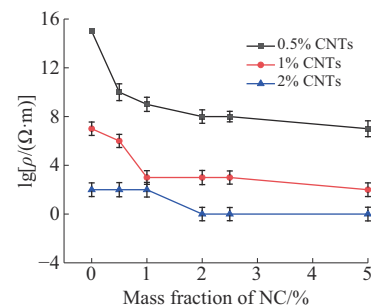


图2 NC含量对固定CNTs质量分数的PS/CNTs/NC复合材料电阻率(ρ)的影响

Fig. 2 Influence of NC contents on electrical resistivity (ρ) of PS/CNTs/NC composite with fixed CNTs mass fraction

降到 $10^{10} \Omega \cdot m$ 。然而,随着NC含量的继续增加,并没有观察到更大幅度的电阻率下降,这一规律同样出现在CNTs质量分数分别为1%和2%的体系中。因此NC与CNTs存在最佳的投料比。当NC添加量少于CNTs添加量时,NC无法实现对CNTs的有效分散,电阻率下降并不明显。当NC含量高于CNTs时,过多的NC对体系的电阻率的影响程度降低。以上研究结果表明,当NC添加量与CNTs添加量相同时,NC对CNTs的分散效果最好,此时体系的电阻率降低幅度最大。从图2可以看出,在CNTs与NC质量比为1:1时,和未加入NC相比,随着体系中CNTs含量的增加,NC的引入对降低体系电阻率的效果也在逐渐减弱,这是因为提高CNTs含量会促进复合材料内部导电网络的形成,在拥有复杂导电网络的复合材料中,添加NC难以继续形成更程度的导电通路,因此NC的添加在高CNTs含量的体系中对电阻率的影响较小,这一观察结果与已有的文献规律一致^[17]。

图3显示了CNTs与NC(质量比1:1)复配时NC的引入对复合材料电阻率的影响。从图3可以看出,未添加NC,在CNTs含量较低时(质量分数为0.5%),复合材料中并未形成导电网络,这时CNTs在基体内以孤岛形式存在,电阻率与未添加CNTs

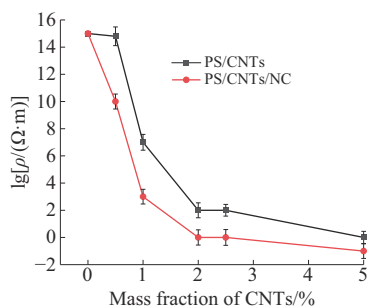


图3 PS/CNTs 和 PS/CNTs/NC 复合材料的电阻率(ρ) (CNTs 与 NC 的质量比为 1:1)

Fig. 3 Electrical resistivity (ρ) of PS/CNTs and PS/CNTs/NC composites (mass ratio of CNTs and NC is 1:1)

相比基本无变化,但是在加入 NC 之后,添加质量分数为 0.5% CNTs 的 PS/CNTs/NC 体系的电阻率下降至 $10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ 。随着体系中 CNTs 含量的进一步增加,两个体系电阻率均出现大幅度下降,和 PS/CNTs 相比,NC 的引入对体系电阻率的降低幅度更大。然而随着 CNTs 含量的继续增加,两个体系的电阻

率逐渐达到平衡,继续增大 CNTs 和 NC 的含量,虽然在一定程度上能够继续增加导电网络,但是对整体导电通路的影响有限,因此电阻率并未出现更大幅度的下降,所以在质量分数为 2% 及以上的 CNTs 和 NC 的体系中,继续增大 CNTs 和 NC 含量,体系的电阻率变化较小。

图 4 为 PS/CNTs 和 PS/CNTs/NC 液氮脆断面的 SEM 图像。从图 4 可以看出,在未添加 NC 的 PS/CNTs 体系中(见图 4a、图 4b 和图 4c),当添加质量分数为 0.5% 的 CNTs 时,体系中未观察到明显的 CNTs 网络结构,CNTs 以孤岛形式分布在基体中,并未形成导电网络。继续增加 CNTs 质量分数至 1% 时,体系中出现明显的 CNTs 团聚区域,但也显示出一定程度的网状结构,此时,电阻率达 $10^7 \Omega \cdot \text{m}$,表明材料内部形成了一定的导电网络。在加入质量分数为 2% CNTs 的体系中,明显观察到了更为复杂的 CNTs 导电网络。在加入 NC 的 PS/CNTs/NC 体系

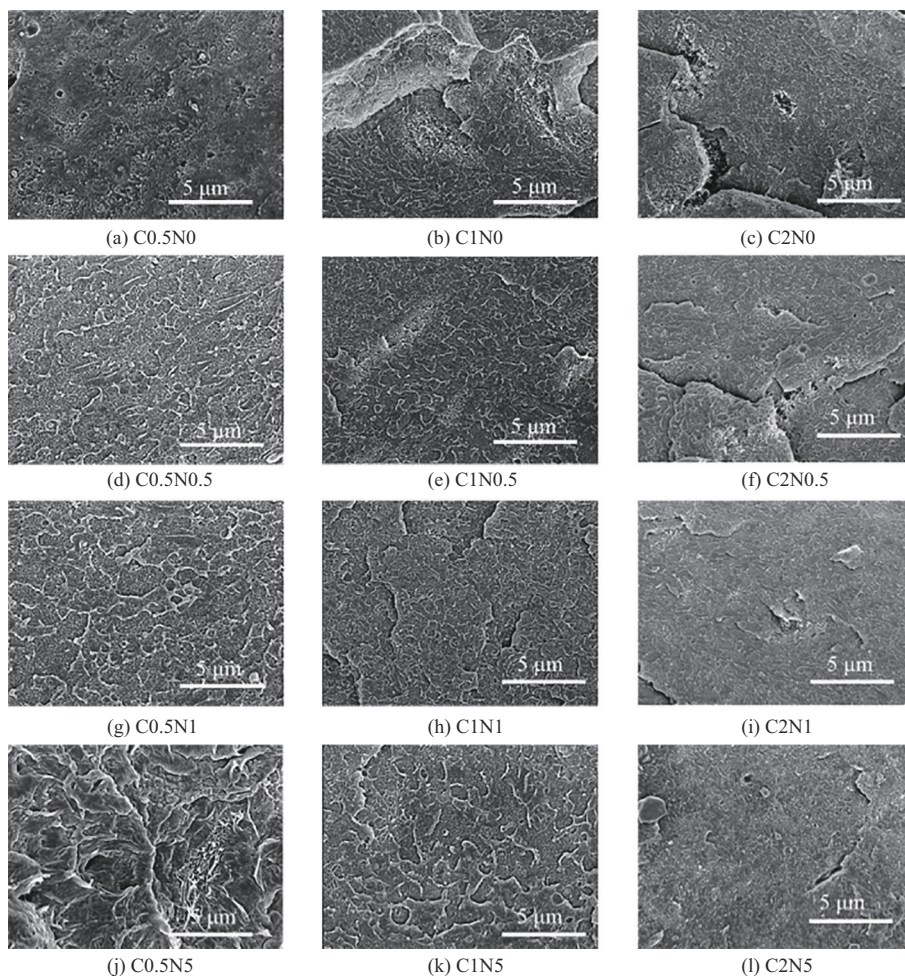


图4 PS/CNTs 与 PS/CNTs/NC 的断面 SEM 图(5 000 倍)

Fig. 4 Cross-section SEM images of PS/CNTs and PS/CNTs/NC ($\times 5\,000$)

中,当NC质量分数为0.5%时(见图4d~图4f),从图4d和图4e可以观察到体系中已经有导电网络的形成,这表明NC的引入改善了CNTs在体系中的分布,并在基体中形成导电通路,促使电阻率下降。在图4g中,继续增大NC的质量分数至1%,并未观察到导电网络的明显变化。但是当NC质量分数增至5%时,从图4j中可以观察到少量的CNTs的团聚体,这说明较高的NC添加量会导致CNTs重新团聚。因此,对于添加质量分数0.5% CNTs的复合材料体系,NC质量分数为0.5%是最佳的添加量选择,即CNTs与NC的质量比为1:1。

另外,从图4e可以看出,在CNTs质量分数为1%的情况下,NC含量不高时仍可观察到部分CNTs的团聚体,表明此时,添加质量分数0.5%的NC不足以完全打散CNTs团聚体;继续增加NC质量分数至1%,在图4h中几乎没有观察到CNTs的团聚体;当NC质量分数增加至5%时(如图4k所示),从图4k中可以观察到部分的CNTs团聚体。从图4可以看出,在CNTs与NC质量比为1:1时,NC可以对CNTs起到良好的分散,促使CNTs在基体中形成良好的导电网络。对于高CNTs添加量(质量分数为2%)的体系,在未加入NC时已形成较为复杂的导电网络,持续增加NC添加量未带来明显变化,说明在高CNTs填充量下,NC对CNTs分散的影响并不显著。

2.2 NC的引入对PS/CNTs力学性能的影响

图5展示了NC含量对固定CNTs填充量的复合材料拉伸性能的影响。由图5a可以看出,随着NC添加量的增加,复合材料的拉伸强度都有所增加。这是因为当CNTs以团聚体形式存在于PS中时,受到外力作用时,它们可能会与PS基体剥离或自身开裂,成为应力集中点,从而降低了材料的拉伸强度。然而,当团聚体减少时,复合材料在受到外力作用时,均匀分散的CNTs形成的网状结构能够帮助抵抗外力作用,从而增强复合材料的拉伸强度。因此,复合材料的拉伸强度直接受到基体中分散的CNTs的影响。在质量分数为0.5%和1%的CNTs体系中,拉伸强度随着NC含量的增加有明显的上升趋势,这也印证了分散程度越来越高的CNTs所形成的网络结构在抵抗外力作用时起到关键作用,但是在质量分数为2%的CNTs体系中并未出现这一趋势,这表明该体系中已经形成了一定程度的CNTs网络,能够在外力作用时起到一定的作用,并

且随着NC含量的增加,拉伸强度基本保持不变,这也表明NC含量对于高CNTs添加量的复合材料影响较小。

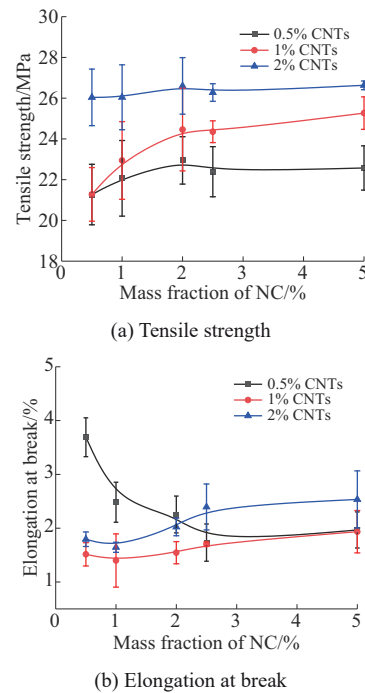


图5 NC含量对固定CNTs质量分数的PS/CNTs/NC复合材料拉伸性能的影响

Fig. 5 Influence of NC contents on tensile properties of PS/CNTs/NC composite with fixed CNTs mass fraction

由图5b可以看出,当CNTs质量分数为1%和2%时,复合材料的断裂伸长率基本保持不变。然而,当CNTs质量分数为0.5%时,随着NC含量的增加,复合材料的断裂伸长率下降了约48.7%。这可能是因为CNTs填充量较低,且随着NC含量的增加,材料内部出现了“填料滑动”现象形成了空腔^[18-19],在相应的液氮脆断面观察中,可以看到NC与PS基体之间存在微小空隙,所以导致了应力集中,进而使得断裂伸长率出现了明显的下降。

图6显示了CNTs与NC(质量比1:1)复配时NC的引入对复合材料拉伸性能产生的影响。由图6a可以看出,对于未添加NC的体系,在低CNTs含量下,复合材料拉伸强度并未发生明显变化,当CNTs质量分数高于2.5%时,拉伸强度有了明显的提高,这在一定程度上表明了CNTs对PS基体的增强作用。然而在CNTs质量分数大于2%的体系中,通过引入NC,复合材料的拉伸强度增加幅度更加明显。这表明NC的引入促使CNTs在PS基体中分散,使其能够在外力作用下吸收大量的能量,从而显著提高了复合材料的拉伸强度。图6b显示NC的引入并

未对复合材料断裂伸长率有明显的影响,随着CNTs添加量的增加,断裂伸长率显示出下降的趋势,这表明填料与聚合物基体之间产生了较多的应力中心导致了复合材料断裂伸长率的降低。

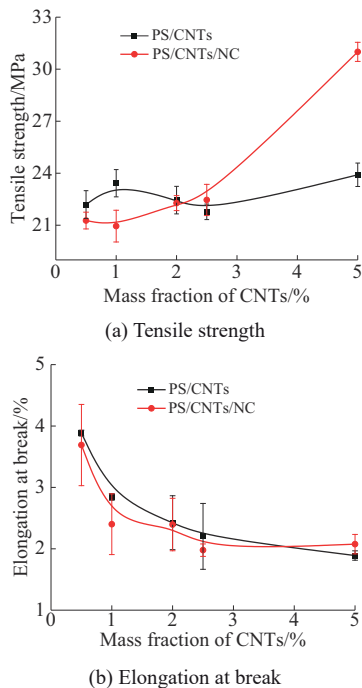


图6 PS/CNTs和PS/CNTs/NC复合材料的拉伸性能(CNTs与NC的质量比为1:1)

Fig. 6 Tensile properties of PS/CNTs and PS/CNTs/NC composites (mass ratio of CNTs and NC is 1:1)

2.3 密炼时间对PS/CNTs/NC电阻率的影响

图7显示了密炼时间对CNTs与NC质量比为1:1的PS/CNTs/NC复合材料电阻率的影响。从图7可以看出,CNTs的质量分数为0.5%且密炼时间为5 min时,复合材料的电阻率为 $10^{10} \Omega \cdot m$ 。然而,随着密炼时间的延长,电阻率逐渐降至 $10^9 \Omega \cdot m$ 。当CNTs质量分数增至1%时,PS/CNTs/NC体系的电阻率下降至 $10^3 \Omega \cdot m$ 。将密炼时间延长至10 min后,复合材料的电阻率进一步降至 $1.54 \Omega \cdot m$,电阻率的急剧下降表明了两个体系均已达到了渗流阈值。此外,在不同CNTs/NC含量的体系中,密炼时间的延长均有助于CNTs的均匀分散,进一步促进了导电网络的形成。

图8显示了密炼时间为10 min时CNTs与NC质量比为1:1的复合材料液氮脆断面SEM图。由图8可以看出,随着密炼时间增加到10 min,形成的网状结构也更加明显。在CNTs质量分数为0.5%时(见图8a、图8b),体系中已经形成了较为明显的网状结构。从图8也可以看出,NC的引入影响了CNTs

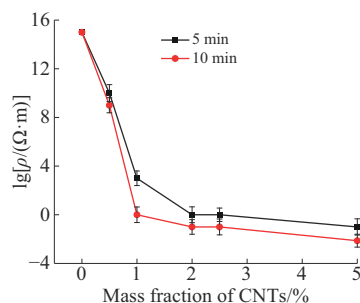


图7 密炼时间对PS/CNTs/NC复合材料电阻率(ρ)的影响(CNTs与NC的质量比为1:1)

Fig. 7 Influence of mixing time on electrical resistivity (ρ) of PS/CNTs/NC composites (mass ratio of CNTs and NC is 1:1)

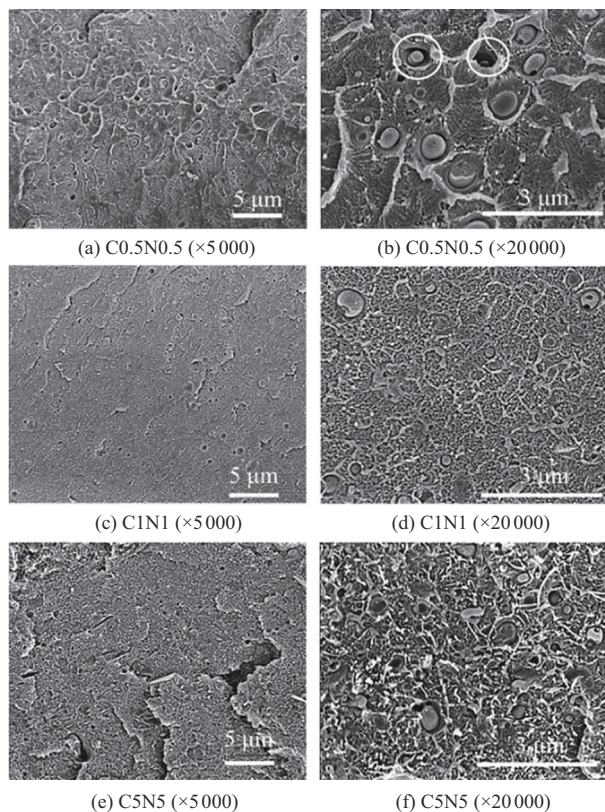


图8 密炼时间为10 min的PS/CNTs/NC的断面SEM图

Fig. 8 Cross-section SEM images of PS/CNTs/NC composites with mixing time of 10 minutes

在PS基体中的分布,CNTs分布在NC颗粒周围。随着CNTs和NC质量分数提高至1%,体系中的细小NC颗粒和CNTs在基体中共同形成了更多更复杂的网状结构(见图8c和图8d)。在较高填充量下,这种网状结构比低填充量时更加显著(图8e),这表明随着CNTs和NC的填充量等比例提高,材料内部并未因高填充量形成CNTs团聚体。当密炼时间为10 min时,NC颗粒的直径变得更小,这使得NC在基体中能够更好地分布,使得CNTs难以团聚。然而,继

续增大CNTs和NC的填充量(图8e和图8f),虽然形成了更程度的导电通路,但宏观电阻率仅下降了1个数量级。这表明在CNTs质量分数为1%时已经达到渗流阈值,内部形成了复杂的网状导电结构,继续增大填料添加量并未产生明显的影响。

2.4 密炼时间对PS/CNTs/NC力学性能的影响

图9为密炼时间对CNTs与NC质量比为1:1的PS/CNTs/NC复合材料拉伸性能的影响。从图9a可以看出,不同密炼时间下拉伸强度呈现出相似的变化规律,随着密炼时间的增加,复合材料的拉伸强度增加,最高可提升50.2%,这表明密炼时间的延长可以有效改善CNTs/NC在PS基体中的分散,从而降低了内部应力集中,使形成的CNTs网络结构能够有效吸收作用在材料上的能量。从图9b可以看出,密炼时间对PS/CNTs/NC复合材料的断裂伸长率影响不大。

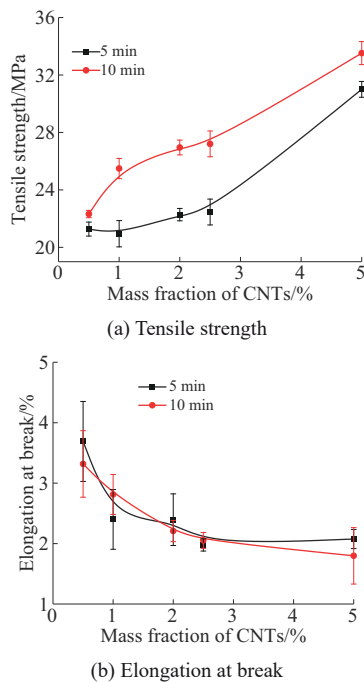


图9 密炼时间对PS/CNTs/NC复合材料拉伸性能的影响(CNTs与NC的质量比为1:1)

Fig. 9 Influence of mixing time on tensile properties of PS/CNTs/NC composites (mass ratio of CNTs and NC is 1:1)

3 结论

采用熔融共混的方法成功制备了PS/CNTs/NC复合材料。NC的引入改善了CNTs在PS基体中的分散,从而显著降低了复合材料的渗流阈值和电阻率,并提高了复合材料的拉伸强度。微观形貌表征结果显示,适量NC的引入抑制了PS中CNTs团聚体的形成,促进了CNTs在PS基体中的均匀分散。

同时随着密炼时间的增加,NC的粒径降低,有助于进一步促进CNTs导电网络的形成,并能明显提升复合材料拉伸强度。NC与CNTs存在一个最佳的混合比例,在两者质量比为1:1时,NC的引入可以有效地促使CNTs在PS基体中形成良好的导电网络。

参考文献

- [1] LI J, LI Y F, SONG W, et al. Boosting interfacial solar steam generation by three-dimensional bilayer cellulose aerogels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 650:339–349.
- [2] ZHAO Y, SHEN T Y, ZHANG M Y, et al. Advancing the pressure sensing performance of conductive CNT/PDMS composite film by constructing a hierarchical-structured surface[J]. *Nano Materials Science*, 2023, 5(4):343–350.
- [3] 赵静静, 张晓黎, 孙宝家, 等. PLA/CNTs微发泡复合材料的制备[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(12):104–109.
ZHAO Jingjing, ZHANG Xiaoli, SUN Baojia, et al. Preparation of microcellular foamed PLA/CNTs composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(12):104–109.
- [4] 花蕾. 长、短碳纳米管改性PCL柔性复合材料[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(4):21–28.
HUA Lei. Long, short carbon nanotubes modifying the polycaprolactone flexible composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(4):21–28.
- [5] 邱健, 姜治伟, 邢海平, 等. 具有隔离结构的聚丙烯/碳纳米管复合材料的制备及电磁屏蔽性能[J]. *应用化学*, 2020, 37(8):904–911.
QIU Jian, JIANG Zhiwei, XING Haiping, et al. Preparation and electromagnetic shielding properties of polypropylene/carbon nanotubes composites with segregated structure[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2020, 37(8):904–911.
- [6] 张鹏飞, 寇开昌. EP/CFDSF/CNTs复合材料的力学性能和电学性能[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(4):17–21.
ZHANG Pengfei, KOU Kaichang. Mechanical and electrical properties of EP/CFDSF/CNTs composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(4):17–21.
- [7] 李风, 张密, 于洲, 等. EP/MWCNTs复合材料的制备及其压阻性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(10):14–23.
LI Feng, ZHANG Mi, YU Zhou, et al. Preparation of EP/MWCNTs composites and their piezoresistive properties[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(10):14–23.
- [8] GONG X, LIU J, BASKARAN S, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(4):1 049–1 052.
- [9] 徐井利, 王丹勇, 陈以蔚, 等. 聚合物/CNTs复合材料制备及其力学性能影响因素[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(4):91–95.

- XU Jingli, WANG Danyong, CHEN Yiwei, et al. Preparation and influence factors of mechanical properties of polymer/carbon nanotubes composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(4): 91–95.
- [10] BAO H D, GUO Z X, YU J. Effect of electrically inert particulate filler on electrical resistivity of polymer/multi-walled carbon nanotube composites[J]. *Polymer*, 2008, 49(17): 3 826–3 831.
- [11] ARAO Y, YUMITORI S, SUZUKI H, et al. Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 55: 19–26.
- [12] BAO S P, LIANG G D, TJONG S C. Positive temperature coefficient effect of polypropylene/carbon nanotube/montmorillonite hybrid nanocomposites[J]. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2009, 8(6): 729–736.
- [13] AL-SALEH M H. Effect of clay addition on the properties of carbon nanotubes-filled immiscible polyethylene/polypropylene blends[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2015, 54(10): 1 259–1 266.
- [14] AL-SALEH M H. Clay/carbon nanotube hybrid mixture to reduce the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites[J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 149: 34–40.
- [15] CHEN J, LU H Y, YANG J H, et al. Effect of organoclay on morphology and electrical conductivity of PC/PVDF/CNT blend composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2014, 94: 30–38.
- [16] PALZA H, REZNIK B, WILHELM M, et al. Electrical, thermal, and mechanical characterization of poly(propylene)/carbon nanotube/clay hybrid composite materials[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012, 297(5): 474–480.
- [17] 马伊, 赵振伦, 柳碧波, 等. 永久抗静电聚苯乙烯的制备及其性能[J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(9): 21–26.
- MA Yi, ZHAO Zhenlun, LIU Bibo, et al. Preparation and properties of permanent antistatic polystyrene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2023, 51(9): 21–26.
- [18] KIM D, SRIVASTAVA S, NARAYANAN S, et al. Polymer nanocomposites: Polymer and particle dynamics[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(42). DOI:10.1039/c2sm26325d.
- [19] LI Z, LI X, SUN C, et al. Effect of nanoparticles on fibril formation and mechanical performance of olefinic block copolymer (OBC)/polypropylene (PP) microfibrillar composites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(89): 86 520–86 530.