

改性炭黑对水性聚氨酯涂膜导电性的影响

尹 媛¹, 张 斌¹, 韩 建^{1,2*}, 苏娟娟^{1,2}

(1. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018; 2. 浙江省产业用纺织材料制备技术重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要: 采用原位乳液合成法, 以炭黑 (CB) 为芯材、聚氨酯 (PU) 为壁材, 制备聚氨酯改性的炭黑粒子 (CB-PU)。通过 FTIR、TG、SEM、EDS 等对样品进行了表征。结果表明, 炭黑粒子表面成功包覆了聚氨酯层, 改性后粒子粒径约为 50~250 nm, 改性粒子中聚氨酯质量分数为 58.7%, CB-PU 在水中的均匀分散性与稳定性相比 CB 明显提高。将改性前、后炭黑粒子与水性聚氨酯 (WPU) 涂料复合得到不同 CB 或 CB-PU 含量的导电涂料 (CB/WPU、CB-PU/WPU), 经涂覆、烘干得到导电膜材。结果显示, 由于 CB-PU 在涂膜中分散性的提高, 增大了涂料中导电粒子的网络密度和网络强度, CB-PU/WPU 涂膜的导电性能显著提高; 当保持体积电阻率约为 $3.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 时, 涂膜中 CB 的含量由 CB/WPU 中的 12% (以 PU 的质量为基准, 下同) 下降到 CB-PU/WPU 中的 6%。涂膜力学测试表明, 纯 WPU 涂膜的断裂伸长率为 487.5%, CB-PU/WPU 涂膜为 485.5%, 而 CB/WPU 涂膜则下降到 335.3%。

关键词: 炭黑; 改性; 水性聚氨酯; 导电性; 纺织染整助剂

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)06-1049-06

Effect of Modified Carbon Black on the Conductivity of Waterborne Polyurethane Coated Films

YIN Yuan¹, ZHANG Bin¹, HAN Jian^{1,2*}, SU Juan-juan^{1,2}

(1. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Provincial Key Lab. of Industrial Textile Materials & Manufacturing Tech., Hangzhou 310018, Zhejiang, China)

Abstract: Carbon black (CB) was used as core material and polyurethane (PU) was used as shell material to prepare modified carbon black (CB-PU) particles by in situ emulsion synthesis method. The sample was characterized by FTIR, TG, SEM and EDS. The results showed that the polyurethane was successfully coated on the surface of CB. The particle size of CB-PU was about 50~250 nm, and the content of polyurethane in CB-PU was about 58.7%. Moreover, the dispersity and stability of CB-PU in water were better than that of CB. Subsequently, the CB or CB-PU was added into waterborne polyurethane (WPU) coating, and the conductive membranes CB/WPU and CB-PU/WPU were obtained via coating and drying. It was found that the CB-PU could uniformly disperse in WPU film, which greatly increased the density and intensity of the conductive network of conductive particles in coatings, thus leading to a remarkable increase in the conductivity of coating. In addition, when the volume resistivity was maintained about $3.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, the mass fraction of CB in the CB/WPU film was 12% (based on the mass of PU, the same below), while that in CB-PU/WPU film was only to 6%. The mechanical measurements of films revealed that the breaking elongation of WPU film was 487.5%, that of CB-PU/WPU film was 485.5%, and that of CB/WPU coat film dropped to 335.3%.

Key words: carbon black; modification; waterborne polyurethane; conductivity; dyeing and finishing auxiliaries

Foundation item: Zhejiang Province Key Science & Technology Innovation Team (2011R50003)

随着工业的发展及人们环保意识的不断增强,越来越多的研究者投入到环境友好型材料的开发中,而水性聚氨酯(WPU)作为一类以水为溶剂,挥发性有机物含量低,具有极大的价格优势,且安全环保的高分子材料,成为近年来市场追逐的焦点^[1-2]。

水性聚氨酯由于成膜性好、能赋予织物柔软、丰满的手感,改善织物耐磨性、抗皱性、回弹性和耐热性等^[3-5],可广泛应用于纺织功能性整理。但水性聚氨酯为绝缘体,其在导电织物中的应用受到诸多限制。许多研究者在水性聚氨酯涂料中添加导电填料,赋予涂层一定的导电性能^[6-9]。然而,常用的导电剂一般为无机物,与树脂的相容性差、添加量较大、对涂层性能的影响较大^[10-12]。因此,制备一种在水性聚氨酯中分散性好、导电性能好的导电填料成为新的研究趋势。

导电炭黑(CB)是常见的导电填料之一,其表面积越大,越易形成导电网络,材料的导电性越好。可将导电CB用于WPU导电性能的提高^[13-15],但比表面积大的粒子间具有较强的内聚力,在基体中易于团聚,难以均匀分散,阻碍导电网络的形成。近年来,为改善炭黑在涂料中的分散性,提高涂料的导电性能,科研工作者们进行了大量研究,其中,在炭黑改性方面的研究尤为引人注目。目前,常用的改性方法有许多种,例如,对炭黑进行高温氧化处理以增加其比表面积,利用偶联剂、表面活性剂等表面改性以防止炭黑粒子的聚集等^[16-18]。但这些方法亦存在着改性反应时间较长、工艺过程不易控制、对设备要求高,及污染环境等问题^[19]。本文以基体树脂聚氨酯对CB进行表面包覆改性,无需添加助剂,工艺与设备简单,无污染,同时又能提高导电粒子在涂料中的分散性,可有效促进其在涂料中导电网络的形成,使其导电性能得到充分的发挥^[20-21]。

本文采用原位乳液合成法,以炭黑(CB)为芯材、聚氨酯(PU)为壁材,成功制备出表面均匀包覆聚氨酯的改性炭黑粒子,并将其与水性聚氨酯进行溶液复合,得到CB-PU/WPU导电涂料,深入探讨了改性前、后CB的结构变化及其对导电膜材的导电性能的影响。通过粒子表面改性,可在一定程度上改善导电粒子在聚氨酯基体树脂中的分散性与分散稳定性,此类复合导电涂料可应用于纺织品的导电功能性整理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

炭黑(CB, Vulcan XC-72, 平均粒径 30 nm),

美国 Carbot 公司, 聚乙烯醇-1799 (PVP, 乳化剂, 相对分子质量 1700, 醇解度 99%), 聚乙二醇(PEG), 乙二醇(扩链剂), 上海阿拉丁试剂有限公司, 吐温-80 (Tween-80, 乳化剂), 异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI, $C_{12}H_{18}N_2O_2$), 三乙烯二胺(催化剂), 上海麦克林生化科技有限公司, 水性聚氨酯(WPU, 固含量 35%, 广州冠志化工有限公司)。

索式提取器(BSXT-06 型, 上海豫明仪器有限公司), 傅里叶红外光谱仪(FTIR, 5700 型, 美国 Nicolet 公司), 热重分析仪(TG, PYRIS1 型, 美国 Perkin-Elmer 公司), 扫描电子显微镜(FE-SEM, vltra55 型, 德国 Carl Zeiss SMT Pte Ltd), X 射线能量散射光谱仪(EDS, S-4100 型, 日本 Hitachi 公司), 马尔文激光粒度仪(Mastersizer 2000 型, 英国 Malvern 公司), 光学显微镜(OM, Beion F6 型, 上海北昂科学仪器有限公司), PC68 型高阻计(上海第六电表厂), 万能试验机(Instron-3369 型, 美国 Instron 公司)。

1.2 制备

采用CB为芯材,以IPDI为硬段,加入PEG与催化剂三乙烯二胺后,发生界面聚合反应,最后添加扩链剂乙二醇使产物扩链,最终形成具有核-壳结构的CB-PU粒子。具体实验过程如下:

称取PVP 2.5 g 倾入三口烧瓶中,热水溶解,冷却至常温后加入 2.5 g Tween-80 搅拌乳化,再加入CB 4.5 g, 搅拌并超声分散 10 min, 缓慢滴加 8.0 g IPDI, 搅拌 10 min, 然后将 9.0 g PEG 和 0.02 g 三乙烯二胺缓慢滴加到上述反应液中, 15 °C 下搅拌反应 30 min, 加入 5.0 mL 乙二醇, 升温至 75 °C 搅拌反应 1.5 h。反应结束后, 用去离子水抽滤洗涤, 再将上述改性粒子以索式提取器进行抽提(浸提介质为丙酮, 抽提时间为 72 h), 抽提之后的粒子依次以丙酮、无水乙醇, 以及去离子水反复洗涤至滤液呈中性, 将样品在 75 °C 干燥箱中干燥 24 h, 即得到聚氨酯表面包覆改性的炭黑(CB-PU), TG 测试得出, CB 的质量分数为 38.0%。

称取计量WPU, 加入改性前、后炭黑(CB 加入量为 1.0%、2.5%、5.0%、8.0%、12.0%、16.0%) [以PU质量为基准, $m(PU)=m(\text{水性聚氨酯}) \times 0.35$], 低速搅拌均匀后, 涂覆在聚四氟乙烯模具上, 60 °C 干燥 12 h 后制得导电涂膜CB/WPU及CB-PU/WPU。

1.3 性能测试

1.3.1 傅里叶红外光谱仪(FTIR)测试

采用溴化钾压片法, 以FTIR对改性前、后CB样品进行测试, 扫描范围为 600~4000 cm^{-1} , 分辨率

为 6 cm^{-1} , 扫描次数为 64。

1.3.2 热重 (TG) 分析

样品 5~8 mg, 氮气气氛, 流速为 $2.0 \times 10^{-2}\text{ L/min}$, 升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 温度范围为 $25\sim 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.3.3 扫描电镜 (SEM) 分析

将改性前、后的 CB 超声分散在乙醇溶液中, 采用 SEM 观察样品形貌。

1.3.4 能谱仪 (EDS) 分析

采用 EDS 测试样品表面元素的能谱, 放大倍数 1 000。

1.3.5 粒径分析

在同种分散介质中超声分散同等时间, 采用激光粒度分析仪测试样品粒径分布。

1.3.6 导电性能分析

将添加改性前、后 CB 的导电涂料制得导电涂膜, 采用 PC68 型高阻计测试涂膜导电性能。

1.3.7 力学性能分析

采用万能试验机, 按照 GB/T 13022—1991 方法, 测试涂膜的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 炭黑改性前、后结构分析

将改性前、后样品在室温下进行红外光谱测试, 得到改性前、后 CB 的红外谱图见图 1。

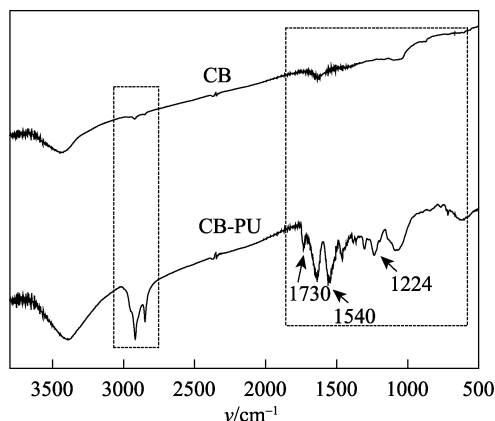


图 1 改性前、后炭黑的红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CB and CB-PU

由图 1 可以看出, CB 在 343 和 1620 cm^{-1} 处出现了吸收峰, 分别为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 的弯曲振动峰, 这些含氧官能团的存在为聚氨酯包覆改性提供了反应位点。CB-PU 粒子在 $3200\sim 3640\text{ cm}^{-1}$ 间峰变宽。这是因为 3300 cm^{-1} 处出现仲胺 $-\text{NHR}$ 的 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动峰; CB-PU 粒子在 2910 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{H}$ 的对称伸缩振动峰, 2860 cm^{-1} 处有 $\text{C}-\text{H}$ 的反对称伸缩振动峰; 在 2370 cm^{-1} 处无 $-\text{NCO}$ 的振动峰, 说明异氰酸酯中 $-\text{NCO}$ 参与了反应; 在 1730 cm^{-1} 左

右为氨基甲酸酯的羰基吸收峰; 1640 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰; 1540 cm^{-1} 左右为聚氨酯的酰胺 II 带 $\text{N}-\text{H}$ 的变形振动吸收峰; 1224 cm^{-1} 左右为酯基中 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰。以上结果表明, 在改性制备过程中, 异氰酸酯 (IPDI) 中的 $-\text{NCO}$ 通过与醇类 $-\text{OH}$ 反应, 生成 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 。且采用此方法合成的聚氨酯包覆层为化学接枝包覆结构, 炭黑表面的含氧官能团参与了聚氨酯的合成反应。

CB 表面聚氨酯包覆改性的程度可以通过热失重进行分析。将适量改性前、后的 CB 在氮气氛围下进行 TG 测试, 结果见图 2。

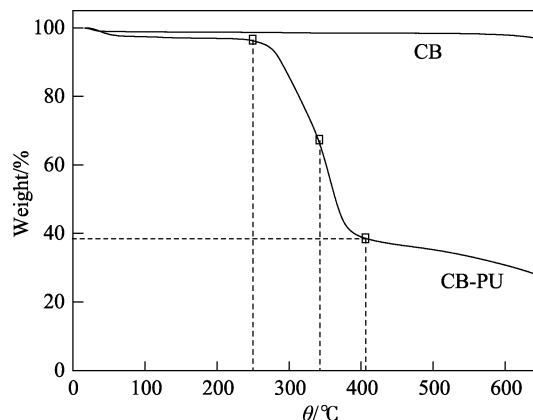


图 2 改性前、后 CB 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curves of CB and CB-PU

由图 2 可以看出, 将 CB 从室温升到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的过程中, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个明显的失重峰, 主要是试样中所含的游离水分及少量含氧官能团的失重, 有 1.5% 的质量损失。CB-PU 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前为粒子中游离水分, 以及材料内部小分子产生的热失重, 失重率约为 3.3% ; 粒子从 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始出现大幅度失重, 在 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现最大失重, 到 $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ 总失重为 62% , 其中, $260\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是聚氨酯分子中硬段中氨基甲酸酯和脲键基团的热分解区域, $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 主要为聚氨酯分子中软段的热分解区域。聚氨酯由 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始热分解, 到 $405\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚氨酯成分基本完全分解^[22], 由此可计算得出, CB-PU 中聚氨酯质量分数约为 58.7% , CB 质量分数约为 38.0% 。TG 测试表明, 改性粒子中存在聚合物。

通过 SEM 测试观察粒子表面形貌, 图 3a、b 为 CB 改性前 (a)、后 (b) 的 SEM 图 (放大倍数为 10000 倍); 由图 3a、b 可以看出, CB 粒子经过分散后依然存在较大聚集体, 团聚体表面粗糙、形状大小不规整, 团聚体间疏松结构不均匀, 粒子之间间距也不同, 在稀释后的分散液中 (图 3a 中小图), CB 粒子依然呈聚集状态, 聚集体形态不规则, 无法看到单个分散的 CB 粒子; 由图 3b 可以看出, 图中为分散均匀的单个粒子, 粒子团聚与连接现象较少,

单个粒子粒径约为 50~250 nm, 由稀释后的 SEM 图 (图 3b 中小图) 可以看出, CB 粒子已经被聚氨酯包裹, 包覆后粒子形态为较规整的球形, 粒子的尺寸增大明显。

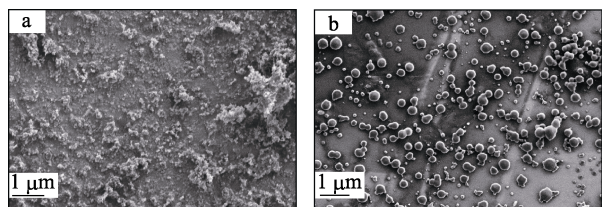


图 3 CB 改性前(a)、后(b)的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of CB(a) and CB-PU (b)

对粒子进行 EDS 元素分析, 得到 CB 改性前 (图 4a)、后 (图 4b) 的 EDS 谱图。

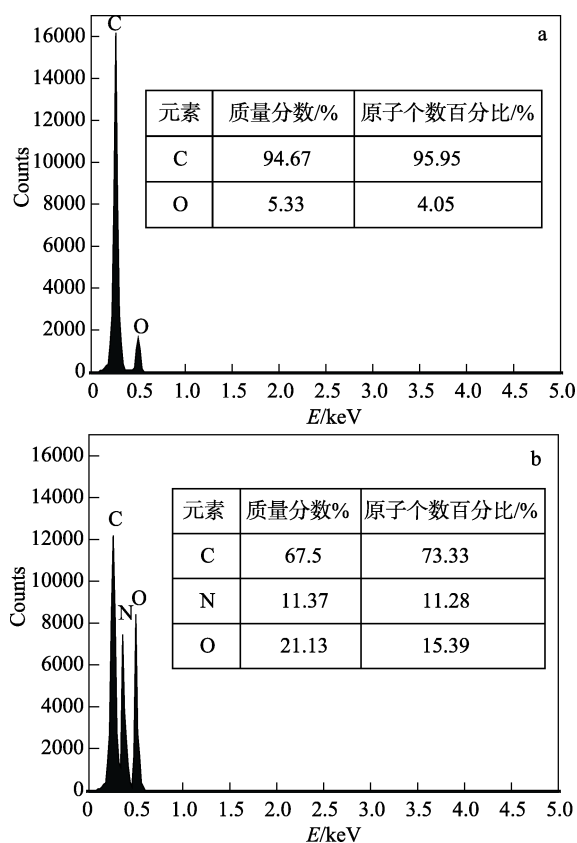


图 4 CB 改性前(a)、后(b)的 EDS 图
Fig. 4 EDS spectra of CB(a) and CB-PU(b)

由图 4a、b 可以看出, 除 C 元素外, CB 粒子中还含有 O 元素, 这是因为 CB 表面含有少量的含氧官能团; 相较于 CB 粒子, CB-PU 粒子谱图中 O 元素含量增加, 且增加了 N 元素的特征峰, 这是因为 CB 经过聚氨酯改性后, 表层存在聚氨酯的特征基团—CO—NH—, 故谱图中 O 元素含量增多, 并出现了 N 的特征峰。这进一步证明, CB 粒子表面包覆了聚氨酯层。

将改性前、后 CB 的分散液进行粒径分布测试, 粒径分布情况见图 5。

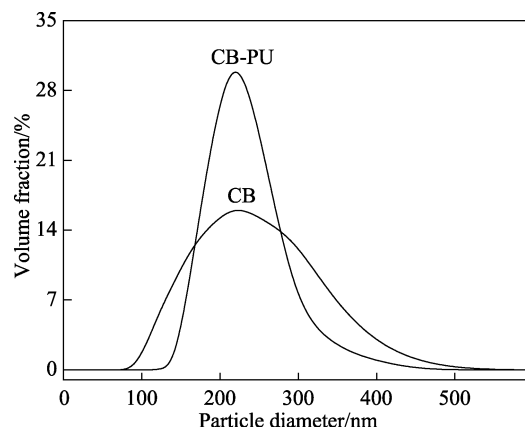


图 5 改性前、后 CB 的粒径分布
Fig. 5 Particle size distribution of CB and CB-PU

由图 5 可以看出, CB 粒径主要分布在 100~450 nm, 且粒径分布较宽, 而原料 CB 的粒径为 30 nm, 这是由于 CB 在分散介质中大量团聚, 所以导致其粒径测试结果偏大; 而改性后 CB-PU 的粒径分布较窄, 主要分布在 150~350 nm, 平均粒径约为 218 nm, 这与 SEM 显示结果一致。表明经过改性后, CB-PU 粒子粒径变大, 且其在介质中分散均匀性优于 CB。

将 CB 与 CB-PU 超声分散在去离子水中, 静置 30、60、720 min 后, 观察两者在水中的分散情况, 结果见图 6。

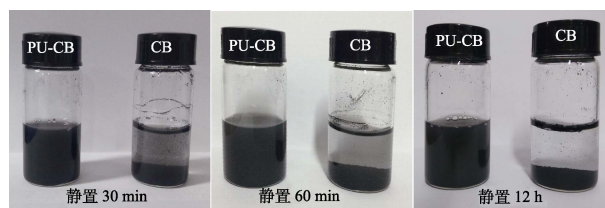


图 6 改性前、后炭黑的分散效果图
Fig. 6 Dispersion effect of CB and CB-PU

如图 6 所示, 静置 30 min 后, 未改性 CB 分散液已产生部分沉淀、分层, 即 CB 在水中团聚沉降; 而 CB-PU 分散液处于稳定状态; 60 min 后, CB-PU 分散液仍较稳定、无分层, 而 CB 分散液中 CB 已沉淀、出现明显分层; 静置 720 min 后, CB-PU 分散液仍无明显分层, 而 CB 分散液中 CB 已完全沉淀。这表明 CB 经改性后, 粒子间的范德华力减弱, 同时, CB 粒子的表面性质发生了改变, 提高了粒子在水溶液中的分散性与分散稳定性。

CB 与 CB-PU 在水中超声分散后, 以光学显微镜 (OM) 放大 400 倍观察粒子在水中的状态, 结果见图 7。

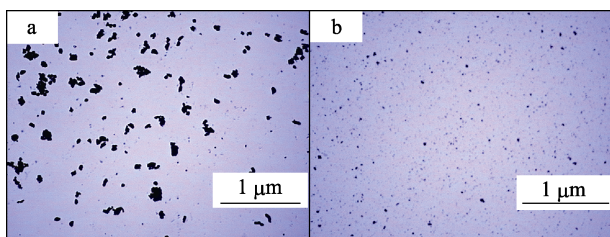


图7 (a) CB、(b) CB-PU 的光学显微镜图
Fig. 7 Optical micrographs of CB (a) and CB-PU (b)

由图7可以看出, CB 粒子在水中大量团聚, 炭黑团聚后产生较大尺寸颗粒, 分散不均, 而聚氨酯包覆后的 CB 团聚体较少, 分散均匀, 聚集的 CB-PU 尺寸小, 团聚较少, 颗粒分散较为均匀。

2.2 炭黑改性前、后对水性聚氨酯涂膜性能的影响

纯水性聚氨酯膜材为绝缘体, 电阻约为 $7 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。炭黑用以提高复合材料的导电性能时, 需在复合材料的基体内部形成一种由炭黑粒子组成的空间导电网络结构, 这些网络结构由炭黑粒子的彼此接触, 或者当粒子间的距离足够小时, 形成的电子传导通道组成, 从而可提高复合材料的导电性能^[23]。

导电回路的形成有导电无限网链和热力学理论界面效应两种理论。前者认为, 当高聚物体系中的填料浓度达到某一临界值后, 体系内的填料会形成一个导电无限网链, 使自由电子载流子从高聚物的这一端流到另一端, 从而使绝缘体变成了半导体或导体。后者则认为, 合成树脂基体与导电填料之间的界面效应在涂料的制备过程中会使体系出现界面能过剩现象。随着导电填料的增加, 过剩界面能不断增大, 当体系过剩界面能达到一定程度时, 导电粒子开始形成导电网络, 宏观上表现为体系的电阻率突降。导电回路形成后如何导电主要有导电通道、隧道效应、场致发射 3 种机理。在导电填料添加较多时, 导电通道起主要作用; 而在导电填料含量较低时, 隧道效应与场致发射起主要作用^[23]。

将涂料浇注成膜材, 测试涂膜的电阻率, CB 和 CB-PU 的含量对涂膜体积电阻率的影响见图8。

由图8中 CB 曲线可以看出, 在导电粒子含量较低时, 涂膜电阻率较大。这是由于在较低含量下, 导电粒子大部分都被乳液包覆, 其导电机制主要是隧道效应与场致发射。由添加 CB-PU 的涂膜电阻率曲线可以看出, 当导电粒子的含量小于 8% 时, 随其添加量的增加, 涂膜体积电阻率呈下降趋势; 当添加量为 8% 时, 涂膜体积电阻率达到最小值, 为 $2.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$; 而添加 CB 的涂膜的体积电阻率在 CB 含量低于 12% 时, 其体积电阻率亦呈快速下降趋势, 当 CB 含量为 12% 时达到最小, 为 $3.3 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, 而达到与添加 CB 涂膜相同的体积电阻率时, CB-PU 涂膜中 CB 的添加量仅为 6%。由图8还可看出,

CB-PU 涂膜的体积电阻率下降幅度较大; 继续增大添加量时, 涂膜体积电阻率突然增加, 添加 CB-PU 涂膜的体积电阻率增加幅度比添加 CB 的涂膜小。这是由于添加量较小时, 随粒子含量增加, 达到临界浓度^[24], 粒子相互接触形成导电网络, 其体积电阻率出现大幅度下降; 在添加量较大时, 导电粒子在涂膜中难以相互接触形成导电网络, 出现团聚现象, 使得涂膜导电能力减弱, 而 CB-PU 在涂膜中均匀分散性比 CB 优异, 故体积电阻率增大速率较为缓慢。

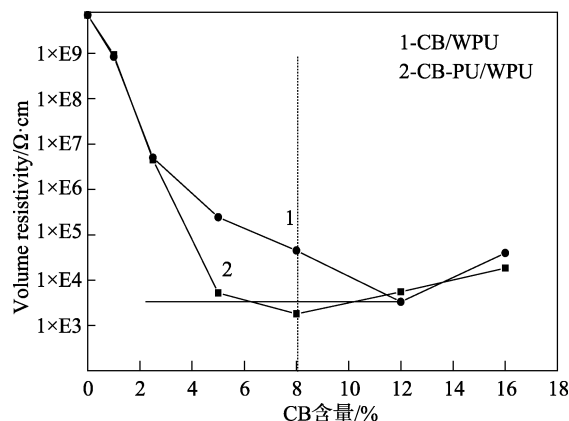


图8 改性前、后 CB 含量对涂膜的体积电阻率的影响
Fig. 8 Effect of CB and CB-PU on the volume resistivity of coatings

纯 WPU 膜材与添加 8% 改性前、后 CB 导电涂膜的拉伸应力-应变曲线见图9。由图9可以看出, 添加 CB 使得涂膜的断裂强度、断裂伸长率骤减。与纯 WPU 涂膜相比, 添加 CB-PU 的膜材断裂伸长率几乎没有损失, 断裂强度减小幅度较大, 而添加 CB 的涂膜断裂强度损失较 CB-PU 小, 但断裂伸长率大幅减小。可见, CB 的添加赋予 WPU 导电性能的同时, 对其力学性能产生了破坏作用。与 CB 相比, CB-PU 的添加有助于增强涂膜韧性, 使其断裂伸长率基本保持不变。其原因是, 改性后的 CB 粒

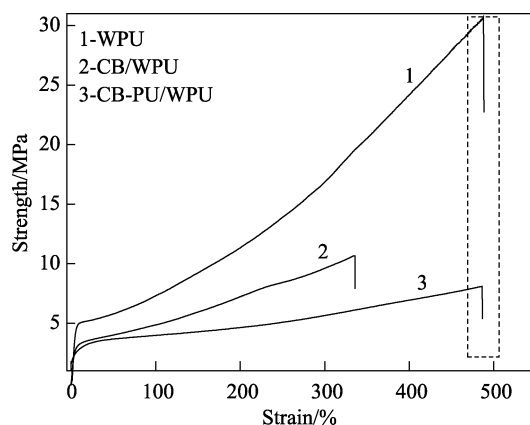


图9 添加 8% 改性前、后 CB 对涂膜力学性能的影响
Fig. 9 Effect of CB and CB-PU (content 8%) on the mechanical properties of coatings

子表面包覆有聚氨酯链段,与 CB 相比,CB-PU 与聚氨酯的相容性更强,在聚氨酯介质中分散得更均匀。另外,随着改性炭黑的加入,涂膜中的刚性链段相对减少,故涂膜的拉伸强度减小,断裂伸长率增加^[25]。

添加 CB、CB-PU 的 WPU 涂膜断面形貌见图 10。从图 10 可以看出,CB/WPU 涂膜的断面粒子分散性较差,并出现大量团聚,断面粗糙不整,而加入 CB-PU 的涂膜断面出现褶皱,这是炭黑包覆在聚合物基体中特有的形貌,是由聚氨酯包覆层与基体相容导致的。此外,从 CB-PU/WPU 涂膜的断面可以看出,CB-PU 与聚氨酯基体界面相容性好,没有出现明显的 CB 堆积团聚现象。表明 CB-PU 在 WPU 中具有良好的分散性。

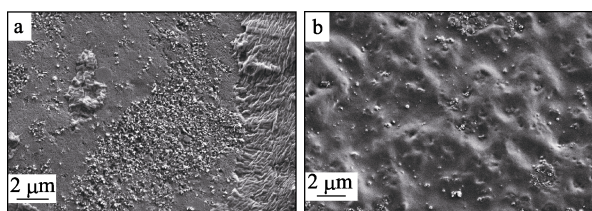


图 10 添加 CB (a)、CB-PU (b) 涂膜的断面 SEM 图
Fig. 10 SEM images of the cross section of coating films with CB (a) and CB-PU (b)

3 结论

(1) 采用原位乳液合成方法,以炭黑为芯材、聚氨酯为壁材,制得表面均匀包覆聚氨酯的炭黑粒子,改性后粒子粒径变大,团聚现象减少。

(2) 通过分散实验证实,炭黑经过聚氨酯包覆后,在水及水性聚氨酯涂料中的均匀分散性和分散稳定性提高,粒子团聚减少。

(3) 涂膜的导电性能与力学性能测试结果表明,在保持涂膜体积电阻率相同的情况下,CB-PU/WPU 涂膜中填料添加量比 CB/WPU 涂膜中填料添加量大减少,且前者最小体积电阻率小于后者;同时,改性后 CB 粒子可提高涂膜的拉伸应变性能,但对涂膜的断裂强度有一定损伤。

综上所述,与 CB 导电填料相比,CB-PU 粒子具有在基体中分散性优异、分散稳定等优点,而且适用于水性涂料体系,符合涂料环保、多功能化的发展趋势。

参考文献:

- [1] Hao Jiesong, Zhao Zhuzhang. Investigation of the tribological properties of polyfluorax/polyurethane composite coating filled with nano-SiC or nano-ZrO₂ [J]. Materials Science and Engineering, 2006, 42(1): 59-65.
- [2] Yang Jianjun (杨建军), Zhang Jianan (张建安), Wu Qingyun (吴庆云). New research progress in the modification technology of waterborne polyurethane resin used for the manufacture of synthetic

- leather[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2013, 30(3): 241-247.
- [3] Nobel Karludwing. Waterborne polyurethane[J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 32(1/2/3/4): 131-136.
- [4] Qin Wen (秦文), An Qiufeng (安秋风), Zhao Jie (赵洁), et al. Synthesis of polyurethane modified amino silicone fabric finishing agent and its application[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 30(5): 623-626.
- [5] V Duecoffre, W Diener, C Flosbach, et al. Emulsifiers with high chemical resistance, a key to high performance waterborne coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 34(1/2/3/4): 200-205.
- [6] Lin Qiang (林强), Shi Yangyang (石阳阳), Song Haifeng (宋海峰). Preparation and properties of waterborne polyurethane/modified conductive carbon black composite[J]. China Plastic Industry (塑料工业), 2015, 53 (8):124-128.
- [7] E Andreoli, K S Liao, A Cricini, et al. Carbon black instead of multiwall carbon nanotubes for achieving comparable high electrical conductivities in polyurethane-based coatings[J]. Thin Solid Films, 2014, 550(1): 558-563.
- [8] Chen Shilong (陈世龙), Luo Yuanfang (罗远芳), Wei Yong (魏勇), et al. Preparation of Ag nanochain and its application for polyurethane based flexible conductive composites[J]. Acta Materiae Composites Sinica (复合材料学报), 2016, 33(7): 1416-1422.
- [9] Mu Xiang (牟翔). Study on filled composite conductive paints and its conductivity[D]. Chengdu (成都): University of Electronic Science and Technology of China (电子科技大学), 2014.
- [10] Li Jian (李坚), Zhang Bin(张斌). Emulsion copolymerization of TDI-HPA and butane acrylate [J]. Polyurethane Industry (聚氨酯工业), 1996, (1): 24-26.
- [11] Chen Lizhu (陈丽珠), Huang Hong (黄洪), Chen Huanqin (陈焕钦). Progress of waterborne polyurethane and its application [J]. Coatings Technology Abstracts (涂料技术与文摘), 2008, 29(5): 13-16.
- [12] Xu Jun (许均), Zeng Xingrong (曾幸荣). New development in the study of conducting coating and a new way to prepare conducting coatings[J]. Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用), 2003, 32(4): 40-45.
- [13] M Hussain, YH Choa, K Niihara. Conductive rubber materials for pressure sensors[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(6): 525-527.
- [14] Cao Qinghua (曹清华), Meng Qingrong (孟庆荣), Jia Weican (贾伟灿), et al. Conductive composites of high surface area carbon black/polypropylene coatings technology abstracts[J]. Acta Materiae Composites Sinica (复合材料学报), 2012, 29(12): 60-64.
- [15] M Narkis, G Lidor, A Vaxman, et al. New injection moldable electrostatic dissipative (ESD) composites based on very low carbon black loadings[J]. Journal of Electrostatics, 1999, 47(4): 201-214.
- [16] Huang Pengbo (黄鹏波), Du Shiguo (杜仕国), Yan Jun (闫军), et al. Effects of coupling agents on conductivity of carbon black conductive paints[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2005, 33(1): 49-51.
- [17] Liu Yali (刘亚莉), Zhang Qiuyu (张秋禹), Zhou Yanyang (周艳阳), et al. Advances in polymer modified carbon black[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2013, 33(7): 38-42.
- [18] Fu Wen (付文), Liu Anhua (刘安华), Li Jianxiang (李建雄), et al. Progress on modification of carbon black aqueous dispersion stability[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐通报), 2012, 31(4): 905-908.
- [19] Ye Chaoxian, Li Hongqiang1, Cai Aman, et al. Progress of application of inorganic nano-particles modified with coupling agents in waterborne coatings[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2009, 39(7): 64-67.
- [20] M Narkis, A Ram, F Flashner. Polyethylene/carbon black switching materials[J]. Journal of Applied polymer Science, 1978, 22(4): 1163-1165.
- [21] Ji Xiaoyong (季小勇), Li Hui (李惠), Ou Jinping (欧进萍). Influence of the dispersion of carbon black on the resistivity and electromechanical properties of carbon black filled epoxy matrix conductive composites[J]. Acta Materiae Composites Sinica (复合材料学报), 2009, 26(9): 39-46.
- [22] Wang Jianlong (王建龙), Wang Zhengxiang (王正祥), Xue Jiwu (薛继武). Preparation and characterization of polyester waterborne polyurethane[J]. Journal of Hunan University of Technology (湖南工业大学学报), 2013, 27(2): 11-15
- [23] Wang Peng (王鹏), Ding Tianhuai (丁天怀), Xu Feng (徐峰), et al. Piezoresistivity of conductive composites filled by carbon black particles[J]. Acta Materiae Composites Sinica (复合材料学报), 2004, 21(6): 34-38.
- [24] R B Rosner. Conductive materials for ESD applications: an overstress[J]. IEEE Transactions on Device & Materials Reliability, 2001, 1(1): 9-16.
- [25] Du Weining (杜卫宁), Huang Kai (黄凯), Li Zhengjun (李正军). The effect of modified nano-carbon black waterborne colorant paste/PU mass ratios on the properties of coating films [J]. West Leather (西部皮革), 2015, 37(12): 8-19.