复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第31卷 第4期 8月 2014年
Vol. 31 No. 4 August 2014

文章编号：1000-3851(2014)04-0880-08

不同纳米填料填充聚偏氟乙烯基复合材料的介电松弛行为

王龙飞，张俊伟，李 光，葛祥才，滕谋勇，李玉超*

（聊城大学 材料科学与工程学院，聊城 252059）

摘 要： 以绝缘性 $BaTiO_3$、半导性 SiC 和具有导电性的纳米石墨片(GNP)为填料，采用溶液法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基复合材料，着重研究了具有不同性质的填料对 PVDF 基复合材料介电行为的影响。结果表明：随着不同纳米填料用量的增加，PVDF 基复合材料的介电常数都有增大的趋势，尤其是添加半导性 SiC 和导电性 GNP 对 PVDF 基复合材料介电性能改善的效果最明显，其影响程度可由 $\varepsilon'-\varepsilon''$ 曲线获知；当 SiC 和 GNP 含量高于渗流阈值后，其高频松弛峰趋于平直；采用介电模量的形式可以很好地描述材料在频率依赖下的松弛行为，其松弛激活能随着填料用量的增大而降低，表明填料的加入促进了 PVDF 基复合材料的极化。

关键词： $BaTiO_3$；SiC；纳米石墨片；聚偏氟乙烯；介电松弛；复合材料

中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Dielectric relaxation behavior of PVDF-based composites filled with different nanofillers

WANG Longfei, ZHANG Junwei, LI Guang, GE Xiangcai, TENG Mouyong, LI Yuchao*

(School of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) based composites filled with insulating $BaTiO_3$, semiconductive SiC and conductive graphite nanoplatelet (GNP) were fabricated by simple solution mixing process. The effects of different nanofillers on the dielectric behavior of PVDF-based composites were mainly investigated. The results show that the dielectric constant of PVDF-based composites is found to increase with the increasing of all nanofiller contents, particularly for the composites with semiconductive SiC and conductive GNP fillers. The dielectric relaxation behavior of SiC/PVDF and GNP/PVDF composites can also be verified via $\varepsilon'-\varepsilon''$ plot, where the relaxation peaks of PVDF-based composites at high frequency region tend to be straight when the content of SiC and GNP reaches the percolation threshold. In addition, the form of dielectric modulus can well describe the relaxation behavior of the PVDF-based composites. The relaxation activation energy reduces with the increasing of nanofiller content, which indicates that the addition of the nanofiller improves the polarization of PVDF-based composites.

Keywords: $BaTiO_3$; SiC; graphite nanoplatelet; polyvinylidene fluoride; dielectric relaxation; composites

近年来，随着信息、电力和电子工业的快速发展，某些电器设备需要在高频条件下使用，如高速计算机、手机等，需要一种质轻、介电常数高且具有优异力学性能和加工性能的材料[1-2]。然而，单一成分的材料很难实现其介电性能与力学性能的完美组合。例如，压电陶瓷材料具有很高的介电常

收稿日期： 2013-06-20；**录用日期：** 2013-11-23；**网络出版时间：** 2013-11-29 10:51
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20131129.1051.010.html
基金项目： 山东省中青年科学家科研奖励基金(BS2011CL012，BS2012CL009)；山东省自然科学基金(ZR2011EL006)；聊城大学大学生科技文化创新基金(SF2013012)
通讯作者： 李玉超，博士，副教授，研究方向为高分子材料。 E-mail：liyuchao@lcu.edu.cn

引用格式：王龙飞，张俊伟，李 光，等. 不同纳米填料填充聚偏氟乙烯基复合材料的介电松弛行为[J]. 复合材料学报，2014，31(4)：880-887. Wang Longfei, Zhang Junwei, Li Guang, et al. Dielectric relaxation behavior of PVDF-based composites filled with different nanofillers [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(4): 880-887.

数，但其脆性大，不利于加工；聚合物材料柔性好，易于加工，但介电常数低[3-4]。因此，研究具有高介电常数且兼有理想力学强度的聚合物材料具有重要的学术意义和研究价值[5]。

传统上，人们通过向聚合物中添加高介电常数的陶瓷粉末，如 $BaTiO_3$、$PbTiO_3$[6-7]，以获得具有高介电常数的材料。然而，加入 50wt% 含量的陶瓷填料，介电常数仅为 50 左右，这极大削弱了聚合物材料的力学性能和本身的柔性，限制了其应用；研究发现，在聚合物基体中添加少量导电填料，如碳纳米管、金属粉末或石墨等，很少导电填料即可获得具有较高介电常数且轻质的复合材料，因此该法受到了人们的广泛重视[8-10]。

在这些研究中，不同填料对提高聚合物材料介电常数的机制是不同的，对聚合物材料介电松弛行为的影响也有很大差异。本文中拟选取绝缘性 $BaTiO_3$、半导性 SiC 和导电纳米石墨片(GNP)为填料，将其填充到聚偏氟乙烯(PVDF)基体中制备纳米填料/PVDF 介电复合材料。着重研究不同填料对 PVDF 基复合材料介电性能的影响，讨论了各种 PVDF 基复合材料的介电松弛行为。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

PVDF(Kynar 740)购置于 Atofina Chemical Inc 公司；$BaTiO_3$ 和 β-SiC 分别由 Nanostructured 公司和 Amorphous Materials 公司提供；GNP 由膨胀石墨(青岛海达石墨有限公司，KPL 9835)超声处理获得；N，N-二甲基甲酰胺(DMF，Sigma-Aldrich，>99%)直接用作 PVDF 的良溶剂。PVDF、$BaTiO_3$、β-SiC 和 GNP 的物理性质见表 1。

表 1 聚偏氟乙烯(PVDF)、$BaTiO_3$、β-SiC 和纳米石墨片(GNP)材料的物理性质

Table 1 Physical properties of PVDF, $BaTiO_3$, β-SiC and graphite nanoplatelet (GNP)

Parameter	PVDF	$BaTiO_3$	β-SiC	GNP
Density/(g·cm^{-3})	1.78	5.85	3.22	2.25
Purity/%	-	99.6	97.5	-
Average size/nm	-	85-128	44-55	30-60
SSA/(m^2·g^{-1})	-	8-12	70-90	16-20
VFI/(g·(10 min)$^{-1}$)	1.1	-	-	
Melting point/℃	168	1 625	2 970	3 570
Aspect ratio	-	-	-	300-500

Note: SSA—Specific surface area; VFI—Viscous flow index.

1.2 纳米填料/PVDF 介电复合材料的制备与表征

溶液法制备纳米填料/PVDF 介电复合材料。首先，将 PVDF 预先溶解在 DMF 溶剂中；然后，将不同填料按一定比例添加到 PVDF 的溶液中，超声分散均匀；最后，80 ℃下蒸发溶剂并于 220 ℃下压制成产品。

用扫描电子显微镜(SEM)观察复合材料的形貌；利用 XRD 衍射仪测定材料的结构，XRD 扫描速度为 3 (°)/min；用阻抗分析仪(Agilent Model 4294，50～10^6 Hz)在不同温度下表征材料的介电松弛行为。

2 结果与讨论

2.1 纳米填料/PVDF 介电复合材料的结构和形貌

图 1 为不同填料填充的纳米填料/PVDF 介电复合材料的 SEM 图片。可知，溶液法可使填料均匀分散在 PVDF 基体中。图 2 为不同填料填充的纳米填料/PVDF 介电复合材料的 XRD 谱图，其中，18.5° 和 20°是 α-PVDF 的特征峰，45°、60°、26.6°峰分别为 $BaTiO_3$、β-SiC 和 GNP 的特征峰。此外，β-PVDF 的特征峰(20.5°)并未出现，表明纳米填料的加入并没有引起从 α-PVDF 到 β-PVDF 的相变。

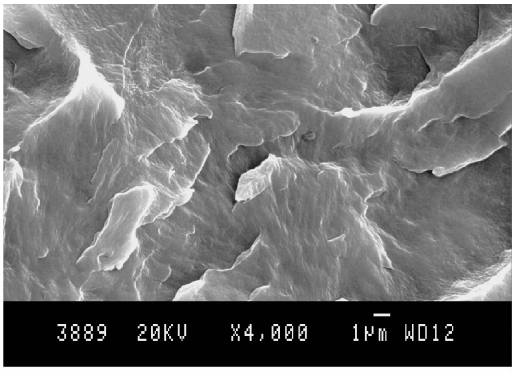
2.2 纳米填料/PVDF 介电复合材料的介电性能

图 3 显示了 $BaTiO_3$、SiC、GNP 填充的 PVDF 基复合材料的介电性能，其中，ε'为介电常数实部。

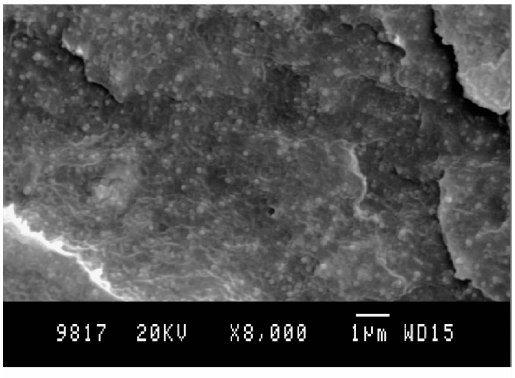
图 3(a)描述了 $BaTiO_3$/PVDF 体系介电性能随 $BaTiO_3$ 含量的变化曲线，发现其介电常数随着 $BaTiO_3$ 含量的增加而增加；当加入 60wt% 的 $BaTiO_3$ 时，介电常数达到 31.4，而介电损耗 tan δ 几乎保持不变。

图 3(b)为 SiC/PVDF 体系介电性能随 SiC 含量的变化曲线，其介电常数的变化与 $BaTiO_3$/PVDF 体系有着相同的趋势，但其介电常数有了很大的提高。当 SiC 含量为 60wt%时，SiC/PVDF 体系的介电常数高达 5 600，是 $BaTiO_3$(60wt%)/PVDF 的 200 倍。然而，SiC/PVDF 体系的介电损耗随着 SiC 含量的增加变化较大[10]，这是由于半导性 SiC 的加入促进了电荷的积累。

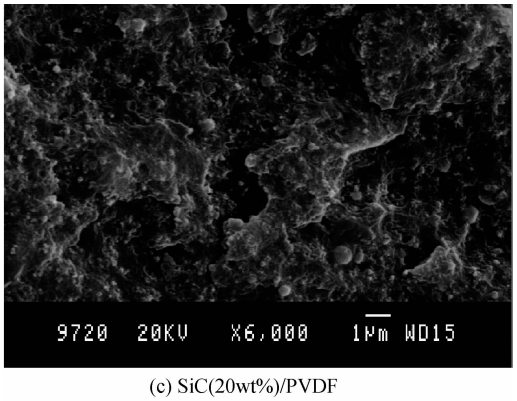
图 3(c)为 GNP/PVDF 体系介电性能随 GNP 含量的变化曲线，当 GNP 的含量小于 1.5wt% 时，其介电常数和介电损耗变化并不大，但当填料含量达到渗滤阈值(>2.0wt%)后，其介电常数和介电损耗显著增加，表明 GNP 导电通道形成。



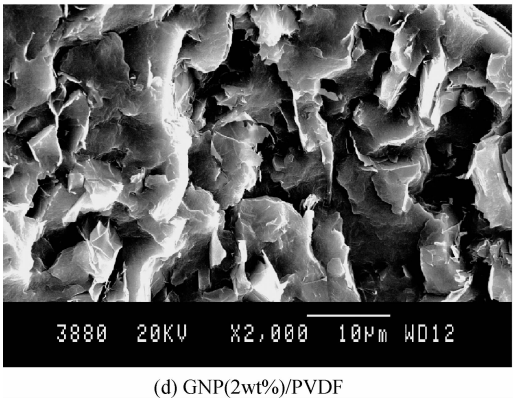
(a) PVDF



(b) $BaTiO_3$(20wt%)/PVDF



(c) SiC(20wt%)/PVDF



(d) GNP(2wt%)/PVDF

图 1　不同填料填充的纳米填料/PVDF 介电复合材料的 SEM 照片

Fig. 1　SEM images of nanofiller/PVDF composites filled with different nanofillers

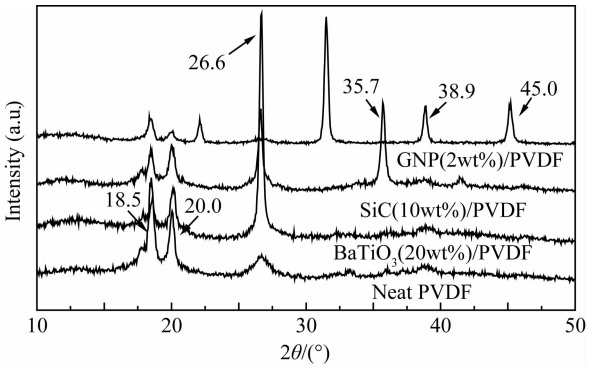


图 2　不同填料填充的纳米填料/PVDF 介电复合材料的 XRD 谱图

Fig. 2　XRD patterns of nanofiller/PVDF composites filled with different nanofillers

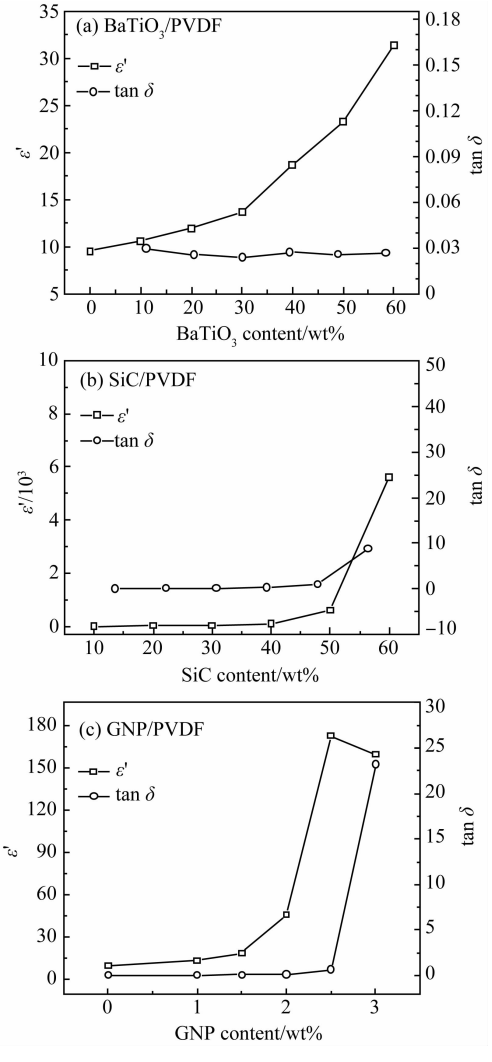


图 3　不同填料填充的纳米填料/PVDF 复合材料在 1 kHz 频率下的介电性能

Fig. 3　Dielectric properties of nanofiller/PVDF composites filled with different nanofillers at 1 kHz

2.3 纳米填料/PVDF 介电复合材料的介电松弛

图 4、图 5、图 6 分别为 $BaTiO_3$/PVDF，SiC/PVDF 和 GNP/PVDF 复合体系的介电松弛行为曲线，其中 ε''为介电常数的虚部，研究发现，材料在高频区范围内都存在有明显的松弛峰，其半径随着填料的增加而增大。产生这种现象的原因，一是由于 PVDF 偶极子的取向，二是由于填料的加入促进了电荷在表面的聚集，这就是所谓的表面极化作用(即 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)效应)[11-12]。

与 $BaTiO_3$/PVDF 体系相比，随着半导性 SiC 和导电性 GNP 含量的增加，SiC/PVDF 体系和 GNP/PVDF 体系的松弛曲线变得越来越不明显，特别是在高含量低频区处。图 5 表明，当 SiC 含量达到 60wt%时，松弛峰消失，$\varepsilon'-\varepsilon''$曲线趋于平直。类似的行为也可以在GNP/PVDF体系中观察到

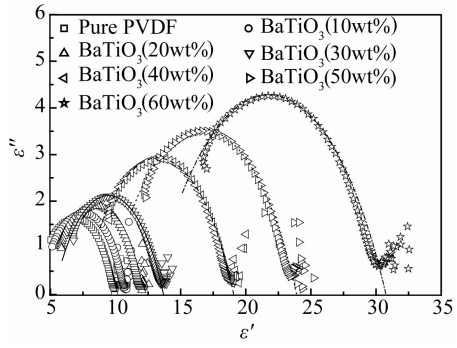


图 4 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料的 $\varepsilon'-\varepsilon''$曲线

Fig. 4 $\varepsilon'-\varepsilon''$ curves of $BaTiO_3$/PVDF composites

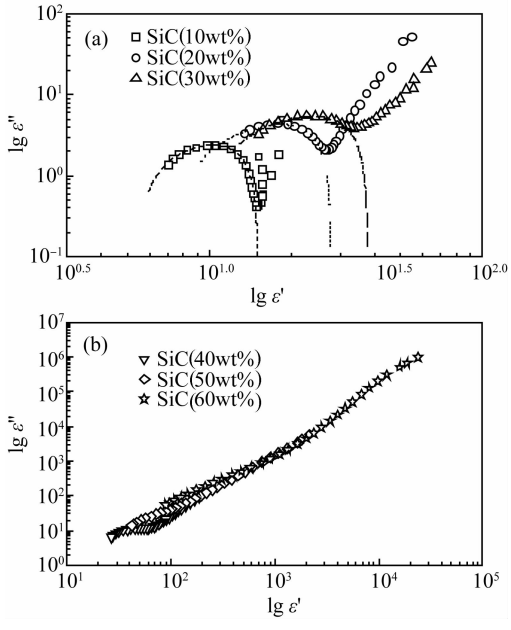


图 5 SiC/PVDF 复合材料的 $\varepsilon'-\varepsilon''$曲线

Fig. 5 $\varepsilon'-\varepsilon''$ curves of SiC/PVDF composites

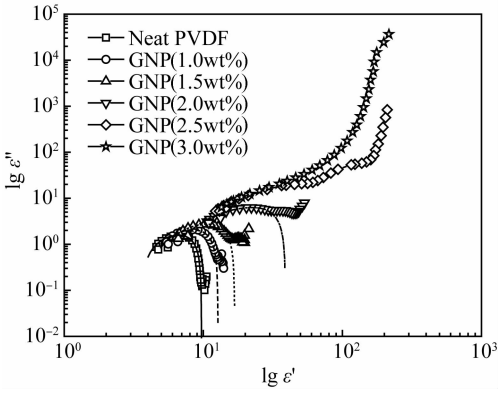


图 6 GNP/PVDF 复合材料的 $\varepsilon'-\varepsilon''$曲线

Fig. 6 $\varepsilon'-\varepsilon''$ curves of GNP/PVDF composites

(见图 6)。当 GNP 的含量高于渗流阈值后，松弛峰消失，这是由于导电填料网络的形成造成了较大的介电损耗。

高频区的松弛过程可以用 Cole-Cole 方程来描述[13]：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+(i\omega\tau)^{(1-\alpha)}} \quad (1)$$

式中：$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$，$\varepsilon_s$ 为静态低频介电常数；ε_∞ 为高频介电常数极限；τ 为松弛时间；α 为谱图的谱宽。

该方程可以很准确地描述聚合物的介电松弛行为，其关系可以从图 4～图 6 的模拟曲线看出。所得参数如表 2 所示，对于所有体系，其指数 α 随着填料含量的增加而增加，而在 SiC/PVDF 和 GNP/

表 2 由 Cole-Cole 方程决定的 $BaTiO_3$/PVDF、SiC/PVDF 和 GNP/PVDF 复合体系的实验参数

Table 2 Parameters determined from the Cole-Cole equations for $BaTiO_3$/PVDF, SiC/PVDF and GNP/PVDF

Sample	ε_0	ε_∞	α	τ_0/(10^{-8} · s)
PVDF	10.1	3.7	0.393	5.09
$BaTiO_3$(10wt%)/PVDF	10.9	4.1	0.394	5.75
$BaTiO_3$(20wt%)/PVDF	12.1	4.6	0.400	5.42
$BaTiO_3$(30wt%)/PVDF	13.7	5.2	0.406	5.21
$BaTiO_3$(40wt%)/PVDF	19.1	7.4	0.408	5.02
$BaTiO_3$(50wt%)/PVDF	23.9	9.4	0.421	4.88
$BaTiO_3$(60wt%)/PVDF	30.8	12.8	0.433	4.22
SiC(10wt%)/PVDF	15.1	5.4	0.416	4.96
SiC(20wt%)/PVDF	27.9	7.4	0.497	2.67
SiC(30wt%)/PVDF	38.4	9.5	0.539	8.49
GNP(1.0wt%)/PVDF	12.7	4.1	0.431	6.03
GNP(1.5wt%)/PVDF	16.8	4.4	0.472	7.66
GNP(2.0wt%)/PVDF	39.0	5.6	0.539	16.50

Note: ε_0 — Static low frequency permittivity; ε_∞ — High frequency permittivity; τ_0 — Relaxation time of the medium; α — The exponent.

PVDF 体系中的增加更为明显。此外，随着$BaTiO_3$含量的增加，其松弛时间会有轻微的下降，这表明 PVDF 偶极子的取向需更少的时间。而 SiC/PVDF 和 GNP/PVDF 体系与 $BaTiO_3$/PVDF 体系相差很大，如表 2 所示，GNP/PVDF 体系的松弛时间随着 GNP 含量的增加而增加，且在渗流阈值附近的增加最大。对于 SiC/PVDF 体系，其松弛时间先像 $BaTiO_3$/PVDF 体系那样降低，而后又像 GNP/PVDF 体系那样升高。这是由于在高含量下，SiC 形成的导电网络促进了 PVDF 偶极子的取向。因此，我们认为导体填料的加入可以明显改善聚合物基体的介电松弛行为，降低其介电松弛时间。

2.4　纳米填料/PVDF 介电复合材料的等温介电松弛

与等温结晶过程类似，可在不同的温度下测定材料的介电松弛行为对温度的依赖性，温度与频率对 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料 ε' 和 ε'' 的影响如图 7 所示，在 $BaTiO_3$/PVDF 体系中，ε' 和 ε'' 都随着温度的增加而增加，尤其是在低频区。然而，图 7(c)～图 7(f)不能清楚地描述 $BaTiO_3$ 的加入对 PVDF 介电行为的影响。因此，引入了介电模量的概念，介电模量的概念由 MacCrum 等[14]第一次提出，定义为

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - \mathrm{i}\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \mathrm{i}\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + \mathrm{i}M'' \tag{2}$$

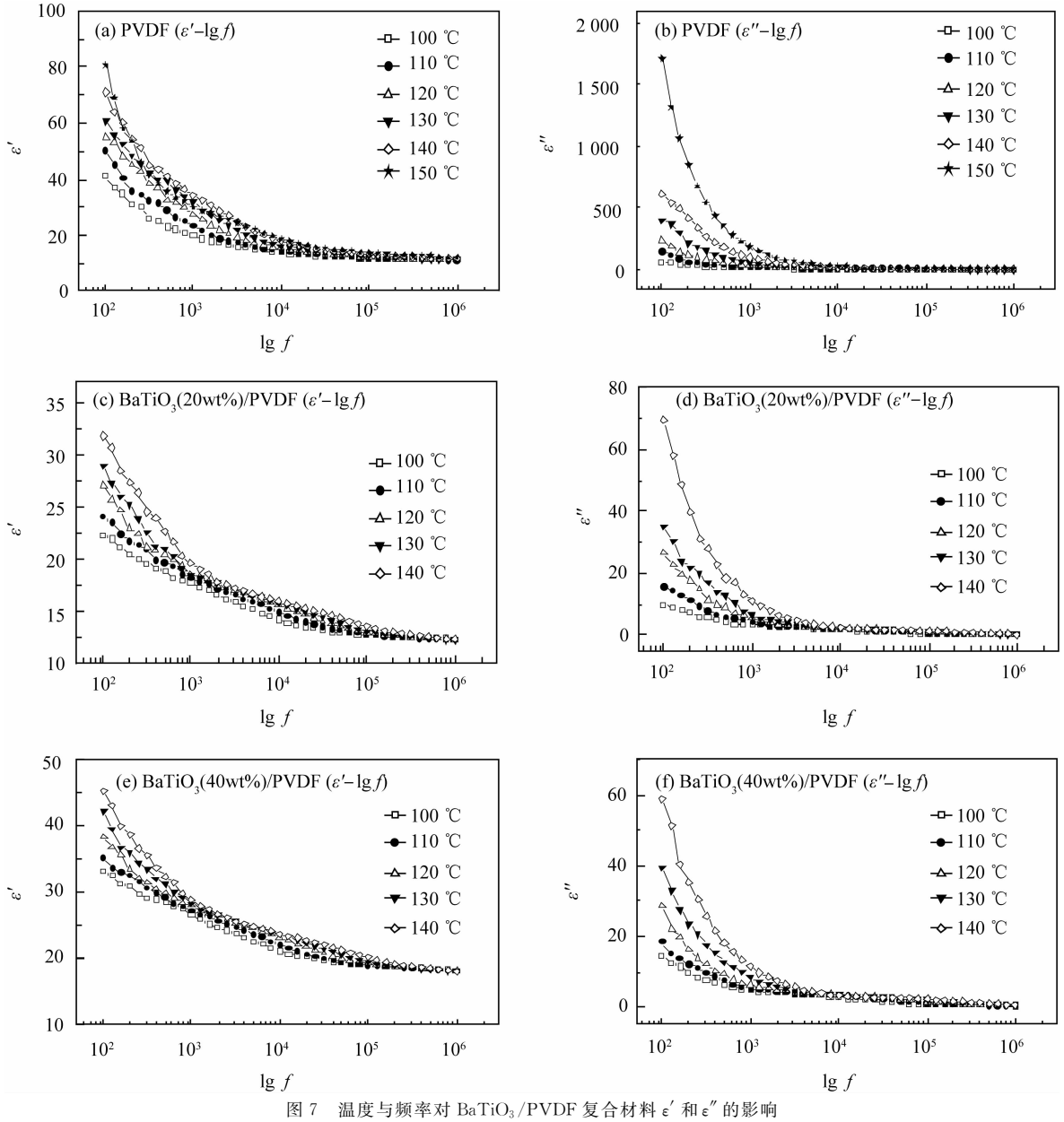


图 7　温度与频率对 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料 ε' 和 ε'' 的影响

Fig. 7　Effects of temperature and frequency on ε' and ε'' of $BaTiO_3$/PVDF composites

式中：M' 为介电模量的实部；M'' 为介电模量的虚部。介电模量可以很好地表示松弛过程的频率依赖性，尤其在低频区，可以很好地表征高聚物的介电松弛行为。如图 8(a)～图 8(f)所示，随着温度的升高，松弛峰逐渐移向高频区。另外，随着 $BaTiO_3$ 的加入，复合材料的松弛峰受到了抑制，其中 M'' 的变化尤为明显(见图 8(b)、图 8(d)和图 8(f))。与纯 PVDF 相比，$BaTiO_3$/PVDF 体系在低频和高频下分别表现出 2 个松弛区。

图 9 显示了温度和频率对 SiC/PVDF 复合材料介电模量的影响。与 $BaTiO_3$/PVDF 体系相反，随着 SiC 含量的增加，其松弛峰并没有被抑制反而转向高频区。这是由于半导性的 SiC 含有大量的载流子，有助于材料的极化。

图 10 为温度和频率对 GNP/PVDF 复合材料介电模量的影响。可见，随着 GNP 含量的增加，PVDF 的松弛峰被抑制，这表明导电填料的存在明显影响了 PVDF 的松弛过程。此外，还可以看出，在每一个松弛峰的右侧产生了一个新的松弛峰。该现象完全不同于 $BaTiO_3$/PVDF 体系(见图 8)和 SiC/PVDF 体系(见图 9)。在渗流阈值以上，该松弛严重扭曲(见图 10(d))。因此，介电模量可以很好地表示复合材料在渗流阈值以下的松弛行为。

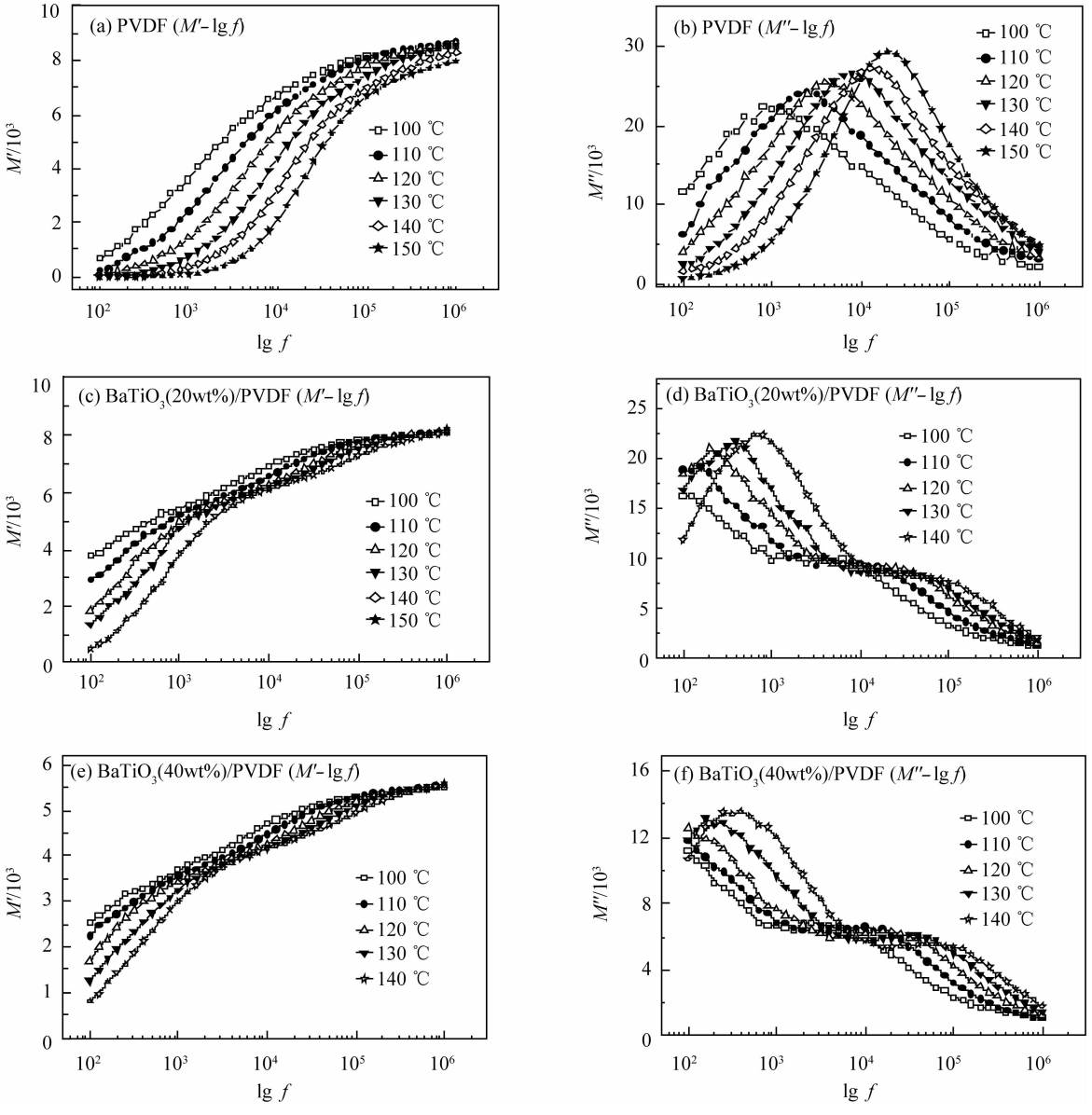


图 8　温度和频率对 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料介电模量的影响

Fig. 8　Effects of temperature and frequency on dielectric modulus of $BaTiO_3$/PVDF composites

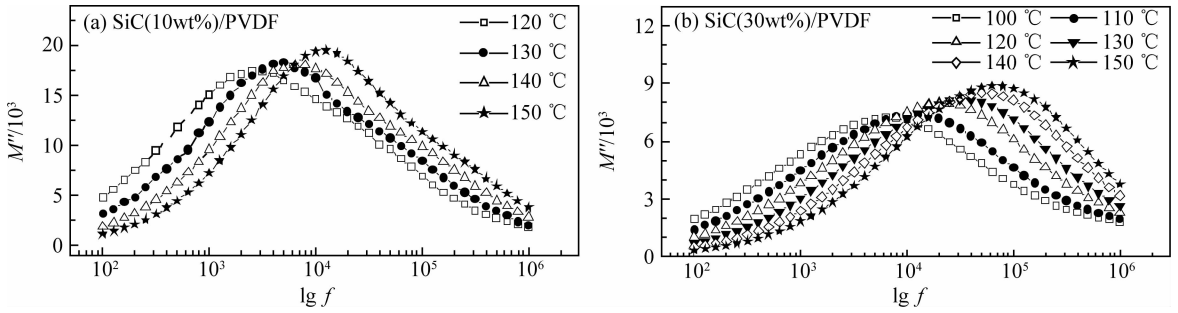


图 9　温度和频率对 SiC/PVDF 复合材料介电模量的影响

Fig. 9　Effects of temperature and frequency on dielectric modulus of SiC/PVDF composites

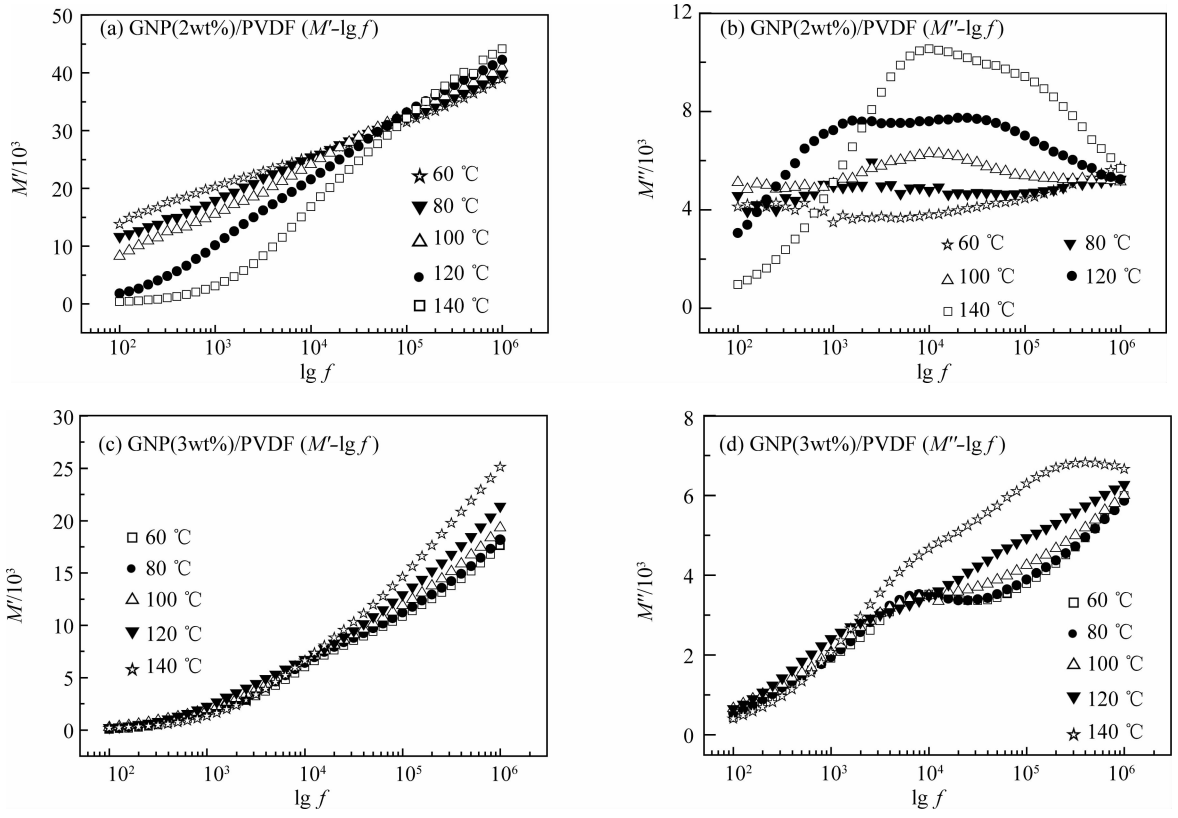


图 10　温度和频率对 GNP/PVDF 复合材料介电模量的影响

Fig. 10　Effects of temperature and frequency on dielectric modulus of GNP/PVDF composites

Arrhenius 方程可以很好地描述复合材料的等温松弛行为：

$$f = f_0 \exp(-\frac{E_b}{RT}) \tag{3}$$

式中：f 为峰值频率；f_0 为一常数；E_b 为松弛激活能；R 为气体常数；T 为热力学温度。

图 11 为由 Arrhenius 方程所确定的 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料频率与温度的关系曲线。可见，$BaTiO_3$/PVDF 体系的 $\ln f$ 与 $1/T$ 呈直线关系。由此确定的松弛激活能如表 3 所示。发现，E_b 随着 $BaTiO_3$ 含量增加而降低，而 SiC/PVDF 体系的激活能的降低更加明显。

表 3　PVDF、$BaTiO_3$/PVDF 和 SiC/PVDF 复合材料的松弛激活能

Table 3　Relaxation activation energies of PVDF, $BaTiO_3$/PVDF and SiC/PVDF composites

Material	Activation energy/eV
Neat PVDF	77.14±4.57
$BaTiO_3$(20wt%)/PVDF	69.42±0.93
$BaTiO_3$(40wt%)/PVDF	66.01±5.05
SiC (10wt%)/PVDF	72.13±1.41
SiC (30wt%)/PVDF	61.71±3.11

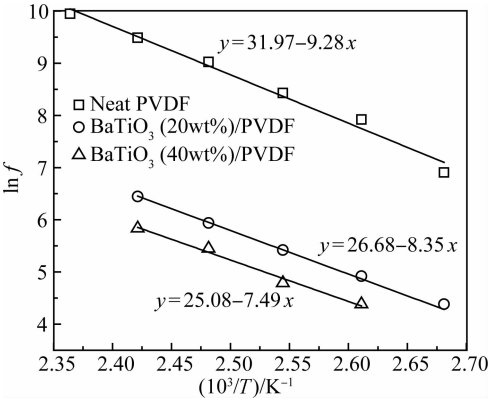


图 11 由 Arrhenius 方程所确定的 $BaTiO_3$/PVDF 复合材料 $\ln f$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 11 Arrhenius plots of the peak frequency $\ln f$ versus $1/T$ for $BaTiO_3$/PVDF composites

3 结 论

选用绝缘性 $BaTiO_3$、半导性 SiC 和导电纳米石墨片(GNP)为填料，采用溶液法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)基复合材料。

(1) 不同纳米填料填充的 PVDF 基复合材料表现出完全不同的介电行为。其中，$BaTiO_3$/PVDF 体系的介电常数随着填料含量的增加而呈指数增加，介电损耗基本不变；而 SiC/PVDF 体系的介电常数呈指数变化的同时，其介电损耗也呈指数增大；对于 GNP/PVDF 体系，其介电常数和介电损耗在渗流阈值附近都急剧增加。

(2) 不同体系显示出不同的介电松弛行为，介电模量可以很好地描述材料的介电松弛现象，其激活能随着填料含量的升高而降低，尤其是添加具有导电性的 GNP 填料的体系。

参考文献：

[1] Chiang C K, Popielarz R. Polymer composites with high dielectric constant [J]. Ferroelectrics, 2002, 275(1): 1-9.

[2] Stoller M D, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. Nano Letters, 2008, 8(10): 3498-3502.

[3] Arbatti M, Shan X, Cheng Z Y. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant [J]. Advanced Materials, 2007, 19(10): 1369-1372.

[4] 王树彬，徐廷献，韩杰才，等. PZT/PVDF 压电复合材料的制备及其性能研究 [J]. 复合材料学报，2000，17(4)：1-5.
Wang Shubin, Xu Tingxian, Han Jiecai, et al. Preparation and properties of piezoelectric composites of PZT/PVDF [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2000, 17(4): 1-5.

[5] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites [J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660-723.

[6] Tang H X, Lin Y R, Andrews C, et al. Nanocomposites with increased energy density through high aspect ratio PZT nanowires [J]. Nanotechnology, 2011, 22(1): 015702.

[7] Dang Z M, Zheng Y, Xu H P. Effect of the ceramic particle size on the microstructure and dielectric properties of barium titanate/polystyrene composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110(6): 3473-3479.

[8] 王 岚，党智敏. 碳纳米管填充的高介电常数聚合物基复合电介质材料 [J]. 电工技术学报，2006，21(4)：24-28.
Wang Lan, Dang Zhimin. Carbon nanotube filled polymer-based dielectric composites with high dielectric constant [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006, 21(4): 24-28.

[9] Li Y C, Tjong S C, Li R K Y. Electrical conductivity and dielectric response of poly(vinylidene uoride)-graphite nanoplatelet composites [J]. Synthtic Metals, 2010, 160(17-18): 1912-1919.

[10] Dang Z M, Zhang Y H, Tjong S C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites [J]. Synthetic Metals, 2004, 146(1): 79-84.

[11] Asami K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy [J]. Progress in Polymer Science, 2002, 27(8): 1617-1659.

[12] Mdarhri A, Khissi M, Achour M E, et al. Temperature effect on dielectric properties of carbon black filled epoxy polymer composites [J]. The European Physical Journal Applied Physics, 2008, 41(3): 215-220.

[13] Muhammad A J E, Joy P A, Kurian P, et al. Synthesis of nickel-rubber nanocomposites and evaluation of their dielectric properties [J]. Materials Science and Engineering: B, 2009, 156(1): 24-31.

[14] MacCrum N G, Read B E, Williams G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids [M]. New York: Wiley, 1967: 617.