

多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯高介电常数复合材料的制备与性能

王金龙, 王文一*, 史菁元, 李艳玲, 高宁宁, 刘正鑫, 连伟涛

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘要: 为制备具有高介电常数的复合材料, 采用注射成型法制备了原始多壁碳纳米管(P-MWCNTs)/聚偏氟乙烯(PVDF)复合材料和石墨化多壁碳纳米管(G-MWCNTs)/PVDF 复合材料。然后, 对 P-MWCNTs 和 G-MWCNTs 进行了 Raman 光谱表征, 对 MWCNTs/PVDF 复合材料进行了断面形貌、力学性能和电学性能测试。结果表明: G-MWCNTs 比 P-MWCNTs 具有更高的纯度和结晶度, 两种不同的 MWCNTs 都能均匀分散在 PVDF 基体中, 添加 MWCNTs 会显著影响 PVDF 的力学行为。MWCNTs/PVDF 复合材料的介电性能随 MWCNTs 含量的增加而提高, 与 P-MWCNTs 相比, G-MWCNTs 有效降低了复合材料的渗流阈值。当频率为 100 Hz 时, 纯 PVDF 的介电常数为 7.0; 当 P-MWCNTs 的含量为 5wt% 时, 复合材料的介电常数为 23.8; 当 G-MWCNTs 的含量为 5wt% 时, 复合材料的介电常数高达 105.0。注射成型法制备的 MWCNTs/PVDF 复合材料仍保持相对较低的电导率, 进而导致复合材料的能量损耗较低, 对电荷存储应用具有重要意义。

关键词: 原始多壁碳纳米管; 石墨化多壁碳纳米管; 聚偏氟乙烯; 介电性能; 复合材料

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2015)05-1355-06

高介电常数聚合物基复合材料在电子和电机等行业中有着极为重要的作用, 因此提高电介质材料的介电常数非常有意^[1-3]。聚偏氟乙烯(Poly(Vinylidene Fluoride), PVDF)因其具有突出的介电性, 常被用来作为聚合物基体^[4-5]。多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)具有电导率高、较大的长径比和特殊的物理性质, 尤其是有较好的电性能和机械性能, 因此近年常被用作导电填料^[1-2]。已有研究表明 MWCNTs 可以大幅度提高复合材料的介电常数^[6-8]。Wang 和 Dang^[9]采用溶液混合和热压法制备了 MWCNTs 复合材料, 发现当 MWCNTs 体积分数为 2.0% 时, 复合材料的介电常数高达 300。Nam 等^[10]采用熔融混合法制备了 MWCNTs/PVDF 复合材料, 研究表明在渗流阈值(0.03)附近, 复合材料在低频下的介电常数可以达到 30。Yang 等^[3]采用溶液混合和热压法制备了 Ni-MWCNTs/PVDF 复合材料, 发

现在频率为 100 Hz、Ni-MWCNTs 的质量分数为 8% 时, 复合材料的介电常数高达 290。目前的研究工作主要集中于 MWCNTs 在基体中的分散性^[11]和与基体之间的界面粘结性^[3, 10]的相关方面, 关于 MWCNTs 自身结构和加工方法对复合材料的影响研究较少。此外, MWCNTs 电学性能的结构控制因素比较复杂, 其中杂质缺陷的存在对其导电性有很大的影响^[11-12]。

笔者选用原始多壁碳纳米管(Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes, P-MWCNTs)和石墨化多壁碳纳米管(Graphitized Multi-Walled Carbon Nanotubes, G-MWCNTs)作为填料, 采用注射成型法制备 MWCNTs/PVDF 复合材料, 通过改变复合材料中 MWCNTs 的含量, 使之趋近于复合体系的渗流阈值, 从而对比两种 MWCNTs/PVDF 复合材料的介电性能, 分析注射成型工艺对复合材料电学性能的影响。

收稿日期: 2014-11-24; 录用日期: 2014-12-26; 网络出版时间: 2015-01-09 11:36

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/doi/10.13801/j.cnki.fhclxb.20150109.001.html

基金项目: 国家自然科学基金(21206120); 化学工程联合国家重点实验室开放课题(SKL-ChE-14A03)

通讯作者: 王文一, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为碳纳米管复合材料。E-mail: wenyi-wang@hotmail.com

引用格式: 王金龙, 王文一, 史菁元, 等. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯高介电常数复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5): 1355-1360. Wang J L, Wang W Y, Shi J Y, et al. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride) high dielectric constant composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5): 1355-1360.

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料有:P-MWCNTs, 直径为 10~20 nm, 长度为 10~30 μm , 购于成都化学有机所; G-MWCNTs, 直径为 10~20 nm, 长度为 10~30 μm , 购于南京吉仓纳米公司; PVDF, 牌号为 301F, 购于美国苏威公司; N, N-二甲基乙酰胺 (Bimethylacetamide, DMAc), 分析纯, 购于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 MWCNTs/PVDF 复合材料的制备

首先, 将一定量的 P-MWCNTs 或 G-MWCNTs 在 DMAc 中用昆山市超声仪器有限公司的 KQ2200 型双频数控超声波清洗器超声分散 2 h; 其次, 加入一定量的 PVDF, 水浴加热, 于 60 $^{\circ}\text{C}$ 下先搅拌 4 h, 再搅拌 12 h, 再超声 2 h; 随后, 将混合溶液铺至平板玻璃上进行刮膜, 得到平板膜的厚度为 0.5 mm; 然后, 将已刮好的膜浸入蒸馏水中, 浸泡 3 天后取出样品, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 4 h; 最后, 在赛默飞世尔科技(中国)有限公司的 HAAKE MiniJet II 型注塑机上调整注射条件进行注射, 注射温度为 260 $^{\circ}\text{C}$, 模具温度为 100 $^{\circ}\text{C}$, 注射压力为 600 Pa, 维持压力为 300 Pa, 得到的样品为 $\varnothing 20.0 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的圆形样片。

1.3 测试与表征

Raman 谱图是表征 MWCNTs 缺陷的一种有效手段^[12-13], 因此使用 Raman 谱图来研究石墨化前后 MWCNTs 的结构变化。采用 DXR 型 Raman 光谱仪, 在 514 nm 的激发波长下通过测试不同碳纳米管试样 D 峰和 G 峰的变化来表征碳纳米管表面结构的变化。

采用日本日立公司的 HITACHI S-4800 型场发射电子扫描显微镜对试样的断面形貌进行表征和分析。测试前在液氮中对试样进行脆断, 随后将试样粘附在导电胶上进行喷金。

采用 CMT-4204 万能试验机对复合材料进行拉伸性能测试。实验过程中十字头的速度为 5 mm/min。通过拉伸性能测试得到弹性模量、拉伸强度和最大断裂伸长率这 3 个力学性能参数。

采用 BDS50 型介电谱仪进行 MWCNTs/PVDF 复合材料的电学性能测试, 将被测材料与备用电极做成三明治的被测试件, 测试频率为 $10^2 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MWCNTs 的结构

图 1 为 P-MWCNTs 和 G-MWCNTs 的 Raman 谱图, 图中: I_D/I_G 为 D 峰与 G 峰的强度之比。可见, 不同的 MWCNTs 均在 1 570 cm^{-1} 处和 1 335 cm^{-1} 处出现特征峰, 这两个峰分别是由剪切变形所引起的 G 峰和由扭曲变形所诱导的 D 峰。其中 G 峰为代表碳纳米管卷绕石墨片层的特征峰, D 峰为代表无定型石墨的特征峰。两峰峰强度之比可以作为一个衡量碳纳米管表面缺陷的标准, 该比值越大表明 MWCNTs 的表面缺陷越多^[14]。与 P-MWCNTs 的两峰峰强度之比(0.62)相比, G-MWCNTs 的两峰峰强度之比降低到 0.28, 表明高温石墨化处理除去了 MWCNTs 表面的一些无定型碳和杂质, 使得 MWCNTs 的表面缺陷减少, 增加了 MWCNTs 的纯度、结晶度和导电性。

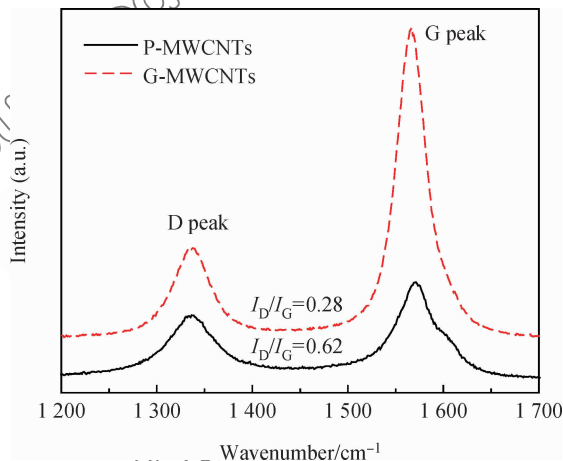
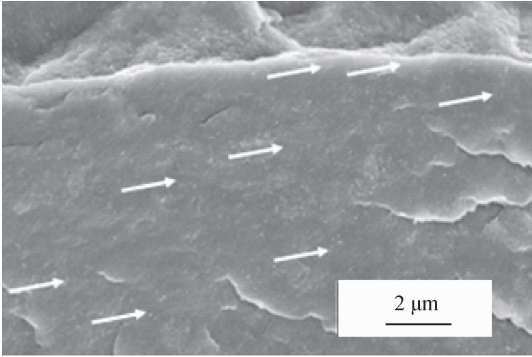


图 1 P-MWCNTs 和 G-MWCNTs 的 Raman 谱图

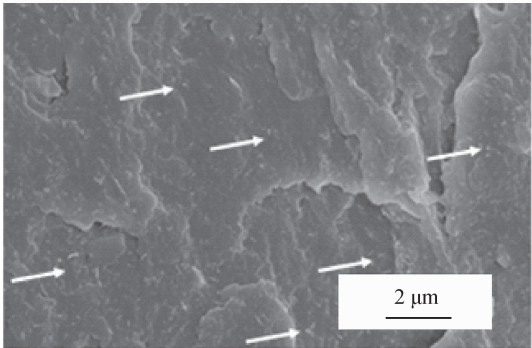
Fig.1 Raman spectra of P-MWCNTs and G-MWCNTs

2.2 MWCNTs 在基体中的分散性

图 2 为 5wt% P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 5wt% G-MWCNTs/PVDF 复合材料脆性断面的 SEM 照片。碳纳米管具有优异的导电性, SEM 照片中箭头所指的亮点和管状亮线即为碳纳米管, 超声的空化效应能够在空化气泡崩溃时产生极大的作用力, 这一作用力能够克服 MWCNTs 管间的范德华力, 因而能够实现 MWCNTs 团聚体的破碎和解缠结, 使两种 MWCNTs 均较为均匀地分散在聚合物基体中, 如图 2(a) 和图 2(b) 所示。研究表明 MWCNTs 的良好分散有助于复合材料电学性能的改善^[7, 11, 15]。然而, 使较高含量的 MWCNTs 完全均匀地分散在整个主体聚合物中是很难办到的, 本



(a) 5wt% P-MWCNTs/PVDF composites



(b) 5wt% G-MWCNTs/PVDF composites

图2 5wt% P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 5wt% G-MWCNTs/PVDF 复合材料脆性断面的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of brittle fracture surfaces of 5wt% P-MWCNTs/PVDF composites and 5wt% G-MWCNTs/PVDF composites

实验中 MWCNTs 的良好分散可能在基体的某一部分区域内实现。

2.3 MWCNTs 含量对复合材料性能的影响

2.3.1 力学性能

P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的力学性能如表 1 所示, 每

个数据均为 3 个样品测试值的平均值。可以很明显地看出, MWCNTs 的添加显著影响了 PVDF 的力学行为; 两种 MWCNTs 复合材料均显示出相近的变化趋势。与纯 PVDF 相比, MWCNTs/PVDF 复合材料拉伸强度和弹性模量先随 MWCNTs 含量的增加逐渐增加, 但当 MWCNTs 的含量超过一定的值时, 拉伸强度和弹性模量变化趋于稳定。

导致这种现象的原因可能是少量 MWCNTs 能比较均匀地分散在基体中, 与 PVDF 基体之间存在着很强的相互作用, 这种相互作用有利于复合材料受到的应力由聚合物基体转移到 MWCNTs 上, 从而使复合材料的拉伸强度提高。当 MWCNTs 含量达到一定值之后, MWCNTs 趋于团聚, 此时对应的是复合材料拉伸强度和弹性模量的最大值, 两种复合材料的拉伸强度分别提高了 28.5% 和 28.2%, 弹性模量分别增加了 63.4% 和 94.2%。添加的 MWCNTs 越多, MWCNTs 越容易团聚, 团聚的 MWCNTs 作为一个缺陷导致了应力集中, 反而使得复合材料的力学性能下降; 而单位面积内的 MWCNTs 的增多会使得复合材料的力学性能增加。两者对复合材料力学性能的影响相互抵消, 因此, 在这个值之后, 复合材料的拉伸强度和弹性模量趋于稳定。

断裂伸长率反映了材料的拉伸韧性。添加 MWCNTs 后, PVDF 的断裂伸长率降低。这是因为 PVDF 分子链吸附于 MWCNTs 表面上, 限制了聚合物分子链的运动, 外力载荷在由 PVDF 和 MWCNTs 之间的粘接界面传递到 MWCNTs 上的同时会产生应力集中, 从而导致断裂伸长率发生显著降低。

表 1 P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的力学性能						
Table 1 Mechanical properties of P-MWCNTs/PVDF composites and G-MWCNTs/PVDF composites						
MWCNTs content/wt%	P-MWCNTs/PVDF composites			G-MWCNTs/PVDF composites		
	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/MPa	Elongation at break/%
0	46.48	390.73	41.12	46.48	390.73	41.12
0.5	55.47	626.26	26.38	56.49	650.95	36.64
1.0	59.73	596.89	26.57	57.74	661.66	33.31
3.0	57.94	607.21	26.96	57.50	708.04	32.91
5.0	59.33	598.72	30.90	59.58	748.79	27.49
7.0	54.77	638.58	33.30	58.89	758.77	27.01

2.3.2 介电性能

室温且频率为 100 Hz 时, P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的介电常数与 MWCNTs 含量的关系如图 3 所示。可知, 随着 MWCNTs 含量的增加, 复合材料的介电常数显著增加。这种现象归因于纳米微电容器结构的形成和 Maxwell-Wagner-Sillars 界面极化效应^[16] 的增强。在外电场的作用下, 随 MWCNTs 含量的增加, 相界面增多, 单位面积内形成微型电容器的数量增多; 再者, 在两相界面处 MWCNTs 离域的 π 电子云为游离电子提供运动空间, 且吸电子基 F 基团强烈吸引这些电子, 从而加强了界面极化效应, 电介质中的电子或离子在界面处趋向于有序化; 此外, MWCNTs 在基体中的良好分散创造了很好的极化势头, 进而大量的自由电荷在界面处累积, 介电常数随 MWCNTs 含量增加而增加。对图 3 进行数据拟合, 得到两种 MWCNTs 的渗流阈值分别为 7wt% 和 4wt%。当频率为 100 Hz 时, 纯 PVDF 的介电常数为 7.0; 当添加 5wt% 的 P-MWCNTs 时, 复合材料的介电常数为 23.8; 当添加 5wt% 的 G-MWCNTs 时, 复合材料的介电常数高达 105.0。这归因于 G-MWCNTs 比 P-MWCNTs 具有更高的纯度、结晶度和导电性, 导致相对更多的电荷载体被储存在 MWCNTs 和 PVDF 界面层之间, 使得 G-MWCNTs/PVDF 复合材料在得到较高介电常数的同时, 保证了较低的渗流阈值。

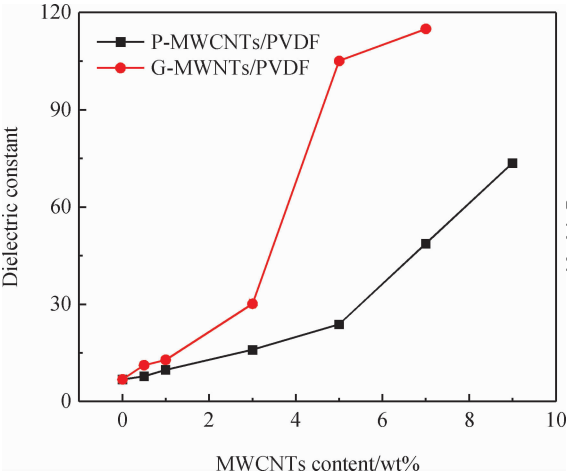


图 3 P-MWCNTs/PVDF 复合材料和 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的介电常数与 MWCNTs 含量的关系

Fig. 3 Relationship between dielectric constants of P-MWCNTs/PVDF composites and G-MWCNTs/PVDF composites and MWCNTs content

2.3.3 导电性能

图 4 为 100 Hz 下, 注射成型前后 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的电导率与 MWCNTs 含量的关系。研究发现, 复合材料的电导率随 MWCNTs 含量的增加而显著增加, 这种结果与导电网络的进一步形成相关(直流电导)。由图 4 可知, 当 MWCNTs 的含量达到 3wt% 时, 注射成型前的复合材料发生绝缘相向导电相的转变, 即发生渗流现象。该转变可描述为^[9]

$$\sigma_{\text{eff}} \propto \sigma_{\text{PVDF}} (f_c - f_{\text{G-MWCNTs}})^t \quad f_{\text{G-MWCNTs}} \leq f_c \quad (1)$$

式中: σ_{eff} 为复合体系的电导率; σ_{PVDF} 为 PVDF 绝缘体的电导率; f_c 为渗流阈值; $f_{\text{G-MWCNTs}}$ 为 G-MWCNTs 填料的体积分; t 为绝缘区域的临界因子。当 G-MWCNTs 的含量增加到 3wt% 时, 电导率增加了 7 个数量级, 根据式(1)通过拟合得到 $f_c = 0.03$, 此实验结果可与文献[9-10]中得到的结果相比。然而, 注射成型法制备的复合材料仍保持相对较低的电导率, 这归因于聚合物本身的固有性质, 在注射成型过程中聚合物发生取向, 导致 MWCNTs 被包覆在 PVDF 基体中, 使 MWCNTs 取向, 从而减少了 MWCNTs 与 MWCNTs 之间的相互接触点, 破坏了导电网络的形成^[17]; 再者, PVDF 层涂覆在 MWCNTs 的表面会进一步降低已均匀分散的 MWCNTs 的有效接触点。以上两种原因导致相邻 MWCNTs 之间的距离加大, 破坏了 MWCNTs 之间的导电通路, 导致复合材料的电导率相对较低。当 MWCNTs 的含量增加到 5wt% 时, 电导率达

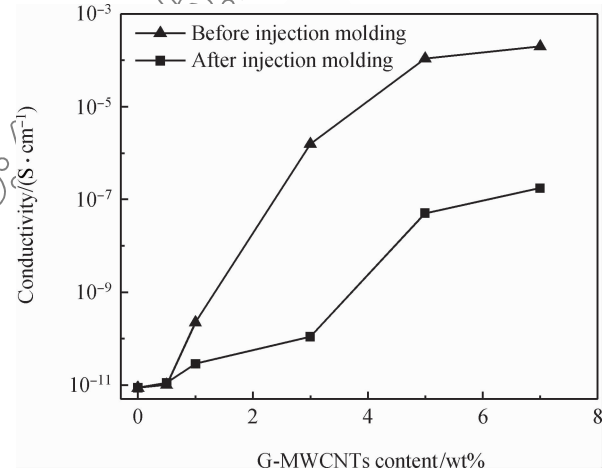


图 4 注射成型前后 G-MWCNTs/PVDF 复合材料的电导率与 MWCNTs 含量的关系

Fig. 4 Relationship between conductivity of G-MWCNTs/PVDF composites before and after injection molding and MWCNTs content

1.8×10^{-7} S/cm,较纯 PVDF 的电导率提高了 4 个数量级,呈现半导体性质,对实现多功能器件一体化、进一步拓宽其应用领域有重要意义^[18]。

2.4 频率对 G-MWCNTs/PVDF 介电损耗的影响

图 5 为不同 G-MWCNTs 含量的 G-MWCNTs/PVDF 复合材料介电损耗与频率的关系。可见,介电损耗随 G-MWCNTs 含量的增加而显著增加,这一结果由欧姆损耗和极化损耗两者决定,即在高填充含量下,游离电荷损耗增加。再者,在渗流阈值附近复合材料由绝缘体转变为导体,此时导电通路形成,在交变电场每半个周期循环下,自由电子有更多的自由路径移动。因此,在高填充含量下有更多的能量损耗。以上两个原因导致了更高的欧姆损耗,这与交变电场上能量损耗息息相关。此外,在高填充含量下,极化损耗增强也是引起介电损耗增加的重要原因。然而,与 da Silva 等^[16]制备的 MWCNTs/PVDF 复合材料相比,笔者制备的复合材料介电损耗相对较低,这是因为 MWCNTs 的取向破坏了导电网络的形成。较低的介电损耗对于电荷储存应用^[18-19]具有重要意义。

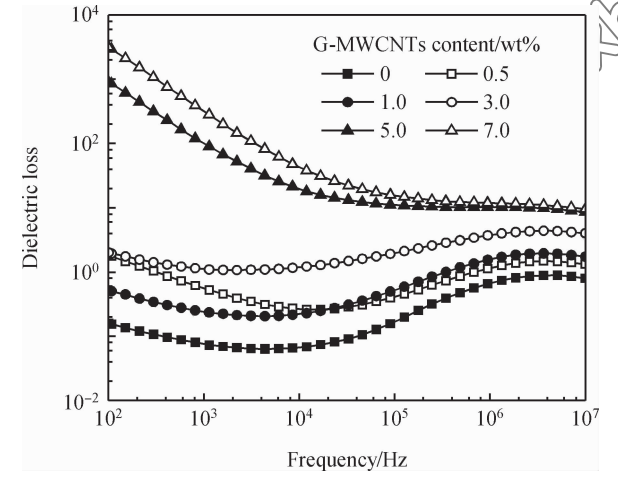


图 5 不同 G-MWCNTs 含量的 G-MWCNTs/PVDF 复合材料介电损耗与频率的关系
Fig. 5 Relationship between dielectric loss of G-MWCNTs/PVDF composites with different G-MWCNTs contents and frequency

3 结 论

(1) 添加多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)能够大幅度增加聚偏氟乙烯(Poly(Vinylidene Fluoride), PVDF)的介电常数,与原始多壁碳纳米管(Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes, P-MWCNTs)/PVDF 复合材

料相比,石墨化多壁碳纳米管(Graphitized Multi-Walled Carbon Nanotubes, G-MWCNTs)/PVDF 在具有较高介电常数的同时保证了较低的渗流阈值。这归因于 G-MWCNTs 比 P-MWCNTs 有更高的纯度、结晶度和导电性,导致相对更多的电荷载体被储存在 MWCNTs 和 PVDF 界面层之间。

(2) 注射成型后复合材料的电导率明显降低,从而减少了复合材料的介电损耗。这归因于聚合物本身的固有性质,在注射成型过程中聚合物发生取向,导致 MWCNTs 被包覆在 PVDF 基体中,使 MWCNTs 取向,从而减少了 MWCNTs 与 MWCNTs 之间的相互接触点,破坏了导电网络的形成,降低了复合材料的电导率。

参考文献:

[1] Wang L. Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube/polyvinylidene fluoride nanocomposites with high dielectric constant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005 (in Chinese).
王岚. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯高介电纳米复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2005.

[2] Yao S H. The relationship between microstructure control and dielectric properties of multi-walled carbon nanotube/polyvinylidene fluoride nanocomposites with high dielectric constant[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011 (in Chinese).
姚胜红. 碳纳米管/聚偏氟乙烯高介电纳米复合材料的显微结构控制与介电性能的关联[D]. 北京:北京化工大学,2011.

[3] Yang D D, Xu H P, Wang J R, et al. Nickel-multiwalled carbon nanotubes/polyvinylidene fluoride composites with high dielectric permittivity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130(5): 3746-3752.

[4] Li R. Preparation, morphology and properties of all-organic dielectric materials based on poly(vinylidene fluoride) [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010 (in Chinese).
李蕊. 基于 PVDF 的全有机介电材料制备、结构与性能[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.

[5] Shang J W, Zhang Y H, Lv F Z. Recent progress of high dielectric constant polymer composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2012(5): 87-92 (in Chinese).
尚继武,张以河,吕凤柱. 高介电常数聚合物基复合材料研究进展材料工程[J]. 材料工程,2012(5): 87-92.

[6] Zhang Y H, Li X Y, Wang Q, et al. Dielectric properties of a-MWNTs@PANI/sulfonated poly(aryletherketone) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(Suppl. 1): 134-137 (in Chinese).
张云鹤,李雪源,王琦,等. 聚苯胺包覆碳纳米管/聚芳醚酮

- 基高介电常数复合材料[J]. 复合材料学报, 2013, 30(增刊1): 134-137.
- [7] Guadagno L, Vivo B D, Bartolomeo A D, et al. Effect of functionalization on the thermo-mechanical and electrical behavior of multiwall carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2011, 49(6): 1919-1930.
- [8] Li X M, Xu X C, Yu W, et al. Electrical property of carbon nanotubes/polyphenylacetylene composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2006, 23(5): 70-75 (in Chinese). 李相美, 徐学诚, 余维, 等. 碳纳米管/聚苯乙炔复合材料的导电性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(5): 70-75.
- [9] Wang L, Dang Z M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold[J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(4): 1-3.
- [10] Nam Y W, Kim W N, Cho Y H, et al. Morphology and physical properties of binary blend based on PVDF and multi-walled carbon nanotube [J]. Macromolecular Symposia, 2007, 249(1): 478-484.
- [11] Kong K T S, Mariatti M, Rashid A A, et al. Effect of processing methods and functional groups on the properties of multi-walled carbon nanotube filled poly(dimethyl siloxane) composites[J]. Polymer Bulletin, 2012, 69(8): 937-953.
- [12] Zhang L L, Xu F F, Feng J W, et al. Effect of graphitization on the structures and conducting property of carbon nanotubes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(3): 535-538 (in Chinese). 张琳琳, 许钊钊, 冯景伟, 等. 石墨化对碳纳米管结构与电学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2009, 24(3): 535-538.
- [13] Saito R, Jorio A, Hafner J H, et al. Chirality-dependent G-band Raman intensity of carbon nanotubes[J]. Physical Review B, 2001, 64(8): 085312.
- [14] Cui L J, Geng H Z, Wang W Y, et al. Functionalization of multi-wall carbon nanotubes to reduce the coefficient of the friction and improve the wear resistance of multi-wall carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2013, 54: 277-282.
- [15] Kim Y J, Shin T S, Do Choi H, et al. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites[J]. Carbon, 2005, 43(1): 23-30.
- [16] da Silva A B, Arjmand M, Sundararaj U, et al. Novel composites of copper nanowire/PVDF with superior dielectric properties[J]. Polymer, 2014, 55(1): 226-234.
- [17] Arjmand M, Mahmoodi M, Park S, et al. An innovative method to reduce the energy loss of conductive filler/polymer composites for charge storage applications[J]. Composites Science and Technology, 2013, 78: 24-29.
- [18] 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.
- [19] Lu J, Wong C P. Recent advances in high-k nanocomposite materials for embedded capacitor applications [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2008, 15(5): 1322-1328.

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotubes/poly (vinylidene fluoride) high dielectric constant composites

WANG Junlong, WANG Wenyi*, SHI Jingyuan, LI Yanling,
GAO Ningning, LIU Zhengxin, LIAN Weitao

(Key Laboratory of Advanced Textile Composite of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to prepare high dielectric constant composites, pristine multi-walled carbon nanotubes (P-MWCNTs)/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites and graphitized multi-walled carbon nanotubes (G-MWCNTs)/PVDF composites were prepared by injection molded method. Then G-MWCNTs and P-MWCNTs were characterized by Raman spectroscopy, and the fracture morphologies, mechanical properties and electrical properties of MWCNTs/PVDF composites were measured. The results show that G-MWCNTs have higher purity and crystallinity than those of P-MWCNTs. Two kinds of different MWCNTs both disperse in the PVDF matrix uniformly. The addition of MWCNTs affects the mechanical behaviors of PVDF significantly. The dielectric properties of MWCNTs/PVDF composites enhance with the content of MWCNTs increasing. Compared with P-MWCNTs, G-MWCNTs reduce the percolation threshold of the composites effectively. When the frequency is 100 Hz, the dielectric constant of pure PVDF is 7.0; when the content of P-MWCNTs is 5wt%, the dielectric constant of composites is 23.8; when the content of G-MWCNTs is 5wt%, the dielectric constant of composites reaches up to 105.0. The MWCNTs/PVDF composites prepared by injection molded method remain relatively low conductivity, thus resulting in a lower energy loss and having great significances for the charge storage applications.

Keywords: pristine multi-walled carbon nanotubes; graphitized multi-walled carbon nanotubes; poly (vinylidene fluoride); dielectric properties; composites