

还原氧化石墨烯-SBA/PMMA 复合材料的制备及介电性能

江学良¹, 郭文文¹, 张晓宇¹, 游峰^{*1}, 邓梦君², 姚楚¹

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院 湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073;

2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007)

摘 要: 采用乳液聚合法制备苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(SBA), 通过熔融共混法制备了还原氧化石墨烯/SBA-聚甲基丙烯酸甲酯(rGO-SBA/PMMA)复合材料。采用 FTIR、TGA、动态力学分析对复合材料进行了结构表征, 并对其进行了介电性能测试。结果显示, rGO 的加入能够提高 SBA 的玻璃化转变温度。同时, 也可以提高 rGO-SBA 复合材料的热稳定性。rGO 的加入显著提高了 rGO-SBA 复合材料的介电常数。在 rGO-SBA 复合材料中, 其渗流阈值在 1.17wt%~2.0wt% 之间, 当 rGO 含量为 1.17wt% 时, rGO-SBA 复合材料具有高的介电特性。在 rGO-SBA/PMMA 复合材料中, 当 SBA 含量为 13wt% 及 rGO 含量为 0.52wt% 时, 在频率为 1 000 Hz 处其介电常数可达到 8.79, 且介电损耗低至 0.37, 进一步表明了 rGO-SBA/PMMA 复合材料具有高介电低损耗的特性。

关键词: 还原氧化石墨烯; 苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物; 复合材料; 介电常数; 介电损耗

中图分类号: TB332; TM215.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2019)03-0578-06

Preparation and dielectric properties of reduced graphene oxide-SBA/PMMA composites

JIANG Xueliang¹, GUO Wenwen¹, ZHANG Xiaoyu¹, YOU Feng^{*1}, DENG Mengjun², YAO Chu¹

(1. Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and New Materials, School of Material Science and Engineering,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd.,

Zhuzhou 421007, China)

Abstract: Styrene butyl acrylate copolymer (SBA) was prepared by emulsion polymerization. The reduced graphene oxide-SBA/polymethyl methacrylate (rGO-SBA/PMMA) composites were fabricated through melt blending method. The structure of the rGO-SBA/PMMA composite was characterized by FTIR, TGA and dynamic mechanical analysis, and the dielectric properties of the composites were tested. The results show that the addition of rGO can increase the glass transition temperature of SBA. At the same time, it can enhance the thermal stability of rGO-SBA composites. Moreover, the addition of rGO significantly increases the dielectric constant of the rGO-SBA composites. rGO-SBA composite possesses the property of high dielectric. For rGO-SBA/PMMA composites, when the SBA content is 13wt% and the rGO content is 0.52wt%, the dielectric constant can approach to 8.79 and the dielectric loss is as low as 0.37 at 1 000 Hz, which further shows that the rGO-SBA/PMMA composites have the characteristics of high dielectric constant and low dielectric loss.

Keywords: reduced graphene oxide; styrene-butyl acrylate copolymer; composites; dielectric constant; dielectric loss

近年来,随着电子工业的飞速发展,电子产品逐渐向小型化、高储能的方向发展。相对于铁电陶

瓷聚合物复合材料,导电颗粒/聚合物复合材料作为一类介电材料,仅需添加少量的导电填料就能获

收稿日期: 2018-03-30; 录用日期: 2018-06-02; 网络出版时间: 2018-06-14 10:12

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180613.002>

基金项目: 湖北省自然科学基金(2017CFB289)

通讯作者: 游峰, 博士, 讲师, 研究方向为聚合物纳米复合材料 E-mail: youfeng.mse@wit.edu.cn

引用格式: 江学良, 郭文文, 张晓宇, 等. 还原氧化石墨烯-SBA/PMMA 复合材料的制备及介电性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(3): 578-583.

JIANG Xueliang, GUO Wenwen, ZHANG Xiaoyu, et al. Preparation and dielectric properties of reduced graphene oxide-SBA/PMMA composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(3): 578-583 (in Chinese).

得高介电常数且保持良好的力学性能。目前导电颗粒/聚合物复合材料的研究存在两个需要有待解决的问题,分别是降低渗流阈值及介电损耗。

石墨烯是一种具有二维蜂窝状结构的新型碳材料,其所具有的独特结构,赋予其优异的性能,如:力学性能(强度达 130 GPa、杨氏模量为 1 100 GPa、断裂强度为 125 GPa)、电学性能(常温下,其电子迁移率为 $0.2 \times 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 是 Si 的 100 倍,电阻率仅约为 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$,电导率为 6 000 S/cm)。因此,石墨烯常用作聚合物基体的导电填料,在聚合物基体中添加少量的石墨烯就可以显著提高聚合物基体的介电常数^[1],为制备高介电高分子复合材料提供一种新的途径。

文献[2]报道发现,利用乳液聚合的方法可以在聚合物基体中添加少量的石墨烯就可获得具有高介电性能的石墨烯/聚合物复合材料。本文以还原氧化石墨烯(rGO)为导电填料,采用乳液聚合法制备得到苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(SBA)乳液,并利用 rGO 与 SBA 间的非共价键 π - π 结合效应使其吸附在共聚物的表面,从而提高 SBA 的介电性能,并将这种具有高介电常数的 rGO-SBA 复合物添加至聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)基体中,利用非共价键 π - π 结合效应使 rGO 选择性分散在 SBA 基体,从而在 PMMA 基体中添加少量 rGO 就可显著提高其介电性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

苯乙烯(St),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;水合肼,分析纯,北京化工厂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),LP-3601,宝胜高分子材料有限公司;石墨,粒径为 50~74 μm (200~360 目),国药集团北京试剂公司。

1.2 氧化石墨烯(GO)分散液的制备

采用天然石墨(65 μm)通过改进的 Hummers 法^[3],制备得到 GO,将其超声处理得到 GO 分散液。

1.3 rGO-SBA 复合材料的制备

用 25wt% NaOH 溶液将纯化后的 St 和 BA 加入 0.2wt%~0.5wt% pH 缓冲剂(NaHCO_3)、0.5wt%~4wt% 乳化剂(十二烷基磺酸钠)和 30wt%~34wt% 引发剂(过硫酸铵),在水浴加热

80℃和 N_2 保护下通过乳液聚合反应 4 h 后,制备得到 SBA 乳液^[4-5];取适量 SBA 乳液溶于一定量的 GO 分散液中,滴加少量的水合肼还原 GO,得到 rGO,水浴加热到 90~95℃,使其在 N_2 保护的条件下,经机械搅拌,反应 4~5 h,采用 5wt%~10wt% CaCl_2 或 KCl 对其乳液进行破乳,经烘干后可得到 rGO-SBA 颗粒。

取一定量的 rGO-SBA 颗粒,放在指定模具中,在 160℃下,预热 10 min,再在 15 MPa 压力下保压 5 min,最后冷压 5 min,可制得 rGO-SBA 复合材料。

1.4 rGO-SBA/PMMA 复合材料的制备

取一定量的 rGO-SBA 颗粒和 PMMA 颗粒,使用哈克转矩流变仪在温度 180℃,转速为 50 r/min 下,混炼 8 min,经热压,得到 rGO-SBA/PMMA 复合材料。

1.5 材料的测试与表征

采用 Nicolet 公司 Nexus670 型 FTIR,将待测样品在 60℃下真空干燥,取少量试样与纯 KBr 研细混匀,置于模具中,在 15 MPa 压力下保压 2 min 后压制成薄片,进行测试。

采用德国耐驰公司的 STA409PC 型同步热分析仪对待测样品进行 TGA 测试,使温度从室温升高到 800℃,升温速率设定为 10℃/min,在 N_2 的氛围下测定样品的质量变化。

采用美国 TA 公司的 Q800 型动 DMA 测量复合材料的动态力学性能。测试条件:拉伸模式,频率为 1 Hz,负荷为 5 N,温度范围为 -45~120℃,升温速率为 3℃/min。

将制得的复合材料样片用砂纸打磨、抛光、测试其厚度和直径,然后在样片两面均匀涂上一层厚度适中的导电银胶,并置于鼓风干燥箱烘干(50℃),用万用电表检测样片两面是否导通。将样品放置在美国 Agilent 4294A 型阻抗分析仪的两个电极之间,在室温条件下利用阻抗分析仪对复合材料进行测试,测试频率范围为 $10^3 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 rGO-SBA 复合材料的结构

图 1 为 GO、SBA 及 rGO-SBA 复合物的 FTIR 图谱。可知,GO 的 FTIR 谱线上,在 3444 cm^{-1} 处存在由 -OH 伸缩振动形成的宽峰,在 1735 cm^{-1} 处存在由 $\text{C}=\text{O}$ (-COOH) 伸缩振动峰,在

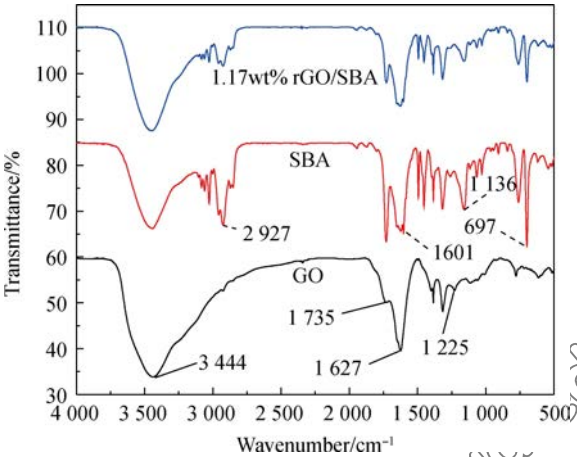


图1 氧化石墨烯 (GO)、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(SBA)及还原氧化石墨烯(rGO)-SBA 复合物的FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of graphene oxide (GO), styrene butyl acrylate copolymer (SBA) and reduced graphene oxide (rGO)-SBA

1 627 cm⁻¹ 处有 C—OH 的弯曲振动峰, 在 1 225 cm⁻¹ 处存在环氧官能团的伸缩振动峰^[6]。SBA 的 FTIR 特征峰^[7-9], 在 2 927 cm⁻¹ 处存在苯环的特征振动峰, St 在 1 601 cm⁻¹ 处存在苯环骨架的伸缩振动峰及 697 cm⁻¹ 处存在乙烯基的弯曲振动峰, BA 在 1 735 cm⁻¹ 处存在 C=O 的伸缩振动峰及在 1 136 cm⁻¹ 处存在 C—O 的伸缩振动峰, 这些特征峰的存在表示 SBA 已成功合成。在 rGO-SBA 中出现了 SBA 和 rGO 的红外峰, 其中在 3 400 cm⁻¹ 处移向高波数, 说明体系中由于 GO 的还原其—COOH 被消除。

2.2 rGO-SBA 复合材料的热稳定性

图2 为 GO、SBA 及 rGO-SBA 复合材料的

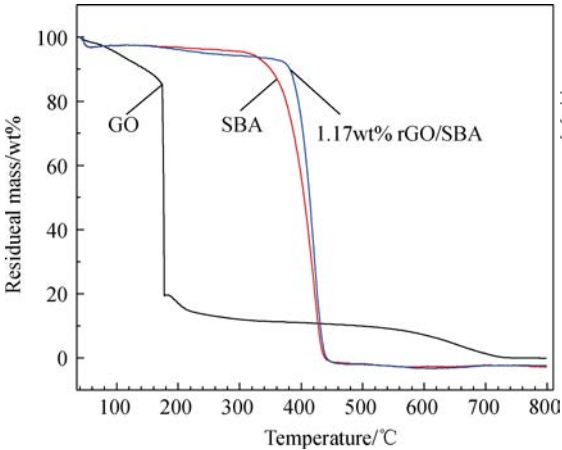


图2 GO、SBA 及 rGO-SBA 复合物的 TGA 曲线

Fig.2 TGA curves of GO, SBA and rGO-SBA

TGA 曲线。可知, GO 的 TGA 曲线主要有三个阶段的质量损失。在温度为 174℃ 以下时, 该阶段的质量损失为 15%, 主要是由于 GO 中所吸附的水所导致。在温度为 174~225℃ 时, 该阶段的质量损失为 56%, 其质量损失主要是 GO 表面的含氧官能团受热分解所致。在温度为 525~728℃ 时, 其质量损失主要是由 GO 的 C 骨架分解所致。可以看出, SBA 在接近 282℃ 开始分解, 在 340℃ 左右其分解速率达到最大, 达到 494℃ 时 SBA 几乎完全分解^[10-11]。与 SBA 相比, rGO-SBA 复合物的热分解温度有明显改善, 其分解温度提高了 60℃, rGO-SBA 复合物在接近 342℃ 才开始分解, 在 380℃ 左右其分解速率达到最大, 达到 516℃ 时 rGO-SBA 复合物几乎完全分解。其热稳定性的提高主要是由于在 rGO-SBA 复合物中加入了 1.17wt% 的 rGO, rGO 的加入能够提高复合物的热稳定性^[12]。

2.3 rGO-SBA 复合物的动态力学性能

图3 为不同 rGO 含量的 rGO-SBA 复合物的损耗因子。其曲线存在两个明显的独立损耗峰^[13], 分别可对应 BA 和 St 段的玻璃化转变温度(T_g), 其 T_g 如表 1 所示。可以看出, rGO 的加入能够提高 SBA 的 T_g。这是由于 rGO 能与 SBA 的 St 段形成 π-π 非共价键叠合效应^[14], 阻止了 SBA 链段的运动, 这种相互作用可以提高 rGO 与 SBA 的界面相互作用, 从而改善 rGO 在 SBA 基体中的分散。当 rGO 的含量增大时, SBA 中的聚苯乙烯段 T_g 出现下降, 这可能是由于在 rGO-SBA 复合物中 rGO 的含量达到逾渗阈值, 超过 2wt% 后, 过多的 rGO 不能与聚苯乙烯段产生非共价键相互作用。

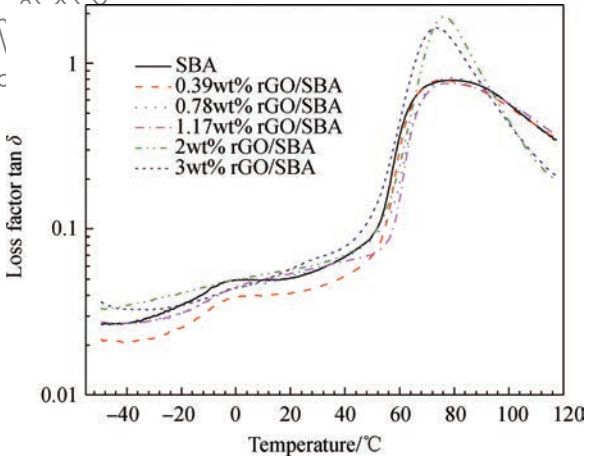


图3 不同 rGO 含量的 rGO-SBA 复合物的损耗因子

Fig.3 Loss factor tanδ of rGO-SBA with different rGO contents

表 1 rGO-SBA 复合物的玻璃化转变温度 T_g

Table 1 Glass transition temperature T_g of rGO-SBA

Mass fraction of rGO/wt%	T_g (butyl acrylate)/°C	T_g (styrene)/°C
0	-4.0	75.0
0.39	-3.5	76.5
0.78	-3.0	77.5
1.17	-2.5	78.0
2	-2.0	76.5
3	-1.0	75.0

2.4 rGO-SBA/PMMA 复合材料的介电性能

2.4.1 rGO-SBA 复合物的介电性能

图 4 为在不同频率下 rGO 含量对 rGO-SBA 复合物介电常数的影响。在频率接近 1 000 Hz 时, rGO-SBA 复合物介电常数接近指数降低, 是由于电偶极子在外电场的作用下, 具有朝向外电场方向运动的趋势^[15-16]。在高频区域, 电场方向的周期性变化很快, 使电偶极子不会较多地聚集在电场方向上, 因此由电荷累计的极化降低, 导致其介电常数降低^[17]。

可知, 在 rGO 含量为 0.39wt% ~ 1.17wt% 时, rGO-SBA 复合物的介电常数随着 rGO 含量的增加逐渐增加, 主要是由于 rGO 具有高电导率, 随着 rGO 含量的增加, 其体系中电偶极子数增多, 使纳米颗粒间形成导电通路^[18], 从而有助于其介电常数的提高。当 rGO 含量达到 2wt% 时, rGO-SBA 复合物的介电常数随 rGO 含量增加而降低, 可知其渗流阈值在 1.17wt% ~ 2wt% 之间。因此, 当 rGO 含量为 1.17wt% 时, 在频率为 1 000 Hz 处 rGO-SBA 复合物的介电常数最高可达 78.11, 相比

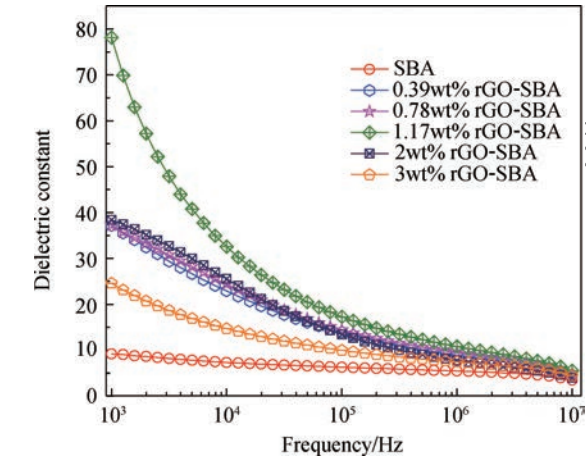


图 4 不同频率下的 rGO-SBA 复合物的介电常数
Fig. 4 Dielectric constant of rGO-SBA with different rGO contents under different frequency

SBA 的介电常数提高了近 8 倍。

图 5 为在不同频率下 rGO 含量对 rGO-SBA 复合物介电损耗的影响。在外电场作用时, rGO-SBA 复合物体系中的电偶极子将会产生局部运动, 这个过程需要克服摩擦做功, 消耗了一部分电能并转化为热能, 从而产生介电损耗。可以看出, rGO-SBA 复合物的介电损耗随频率的升高逐渐降低。由于随着频率的升高, 电偶极子随外场反转, 在低频阶段时, 这些电偶极子跟得上电场变化, 故而运动引起的介电损耗较大; 在高频阶段时, 电偶极子无法跟上电场方向变化的速度, 产生弛豫, 故使其介电损耗降低。当 rGO 的含量达到 2wt% 时, 接近其渗流阈值, 在 rGO-SBA 复合物体系中已经形成了较完善的导电网络, 产生了漏导电流, 使其介电损耗有明显的增加, 在频率为 1 000 Hz 处 rGO-SBA 复合物的介电损耗达到 9.43。

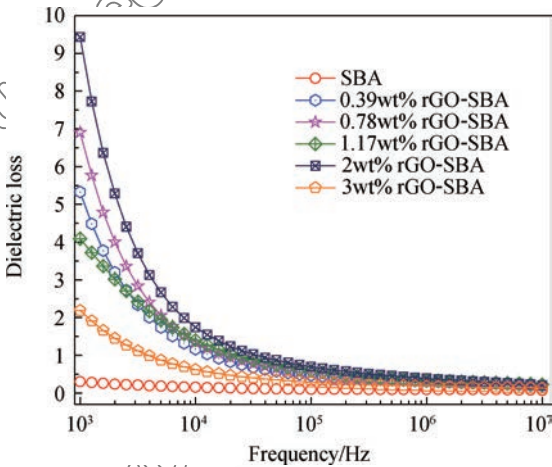


图 5 不同频率下的 rGO-SBA 复合物的介电损耗
Fig. 5 Dielectric loss of rGO-SBA with different rGO contents under different frequency

2.4.2 rGO-SBA/PMMA 复合材料的介电性能

图 6 为在不同频率下 rGO 含量对 rGO-SBA/PMMA 复合材料介电常数的影响。可知, rGO-SBA/PMMA 复合材料的介电常数受到 rGO 含量和 SBA 含量的影响, 而且其随频率的升高而逐渐降低。在 SBA 含量为 7wt% 的 rGO-SBA/PMMA 复合材料中, 当 rGO 含量为 0.21wt% 时, 其在频率为 1 000 Hz 处的介电常数最高, 可达 5.57, 是 PMMA 介电常数的 1.29 倍。在 SBA 含量为 13wt% 的 rGO-SBA/PMMA 复合材料体系中, 当 rGO 含量为 0.52wt% 时, 其介电常数最高, 为 8.79, 是 PMMA 介电常数的 2.04 倍。

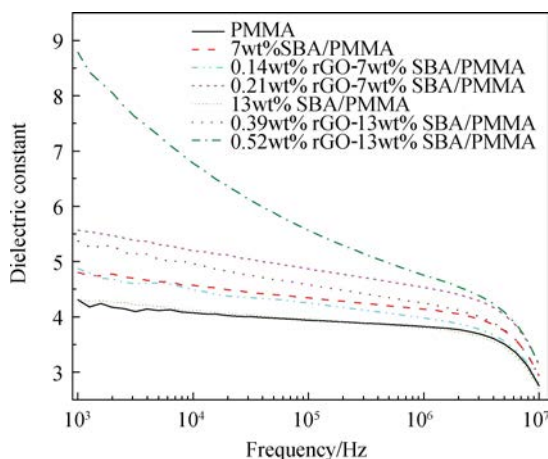


图6 频率对 rGO-SBA/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合材料介电常数的影响

Fig.6 Dielectric constant of rGO-SBA/polymethyl methacrylate (PMMA) composites with different rGO contents under different frequency

图7为 rGO-SBA/PMMA 复合材料的结构示意图。可以看出,在 rGO-SBA/PMMA 复合材料中,PMMA 基体相中分布着 SBA, rGO 通过与 SBA 的非共价键相互作用选择性地分散在 SBA 相中,另外 SBA 中的 BA 与 PMMA 有较好的相容性,在 SBA 中引入 rGO,相当于在其中引入了许多的微电容器^[19-20],从而可进一步解释在 PMMA 复合材料中加入少量的 rGO 可以提高其介电常数的现象。

从上面的结果可知, rGO-SBA 复合物的介电常数高但介电损耗大,为降低复合物的介电损耗,在 PMMA 相中加入 rGO-SBA 复合物,制备得到 rGO-SBA/PMMA 复合材料,以获得较低介电损耗的复合材料。图8为在不同频率下 rGO 含量对 rGO-SBA/PMMA 复合材料介电损耗的影响。可

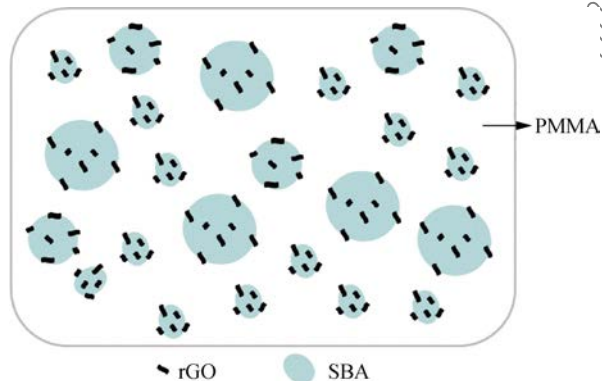


图7 rGO-SBA/PMMA 复合材料的结构示意图

Fig.7 Structure diagram of rGO-SBA/PMMA composites

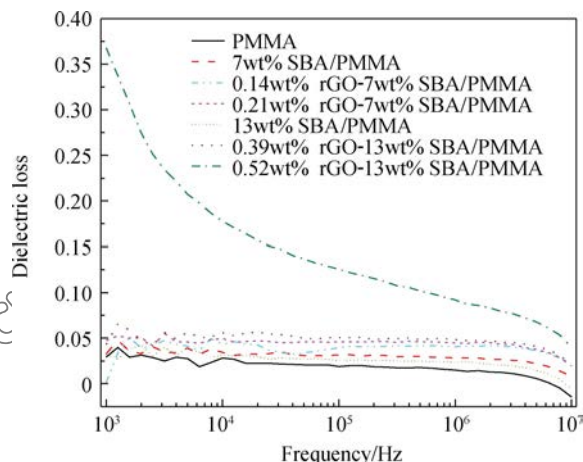


图8 频率对 rGO-SBA/PMMA 复合材料介电损耗的影响

Fig.8 Dielectric loss of rGO-SBA/PMMA composites with different rGO contents under different frequency

知, rGO-SBA/PMMA 复合材料的介电损耗随频率的升高而逐渐降低,其介电损耗受 SBA 含量和 rGO 含量的影响。在 rGO-SBA/PMMA 复合材料中,除了 rGO 含量为 0.52wt% 的组分,其介电损耗均低于 0.05,表明复合材料具有较低的介电损耗。当 rGO 的含量达到 0.52wt% 时,使 rGO-SBA/PMMA 复合材料内部形成较完善的导电通路,导致其直流电流增大,而使其介电损耗明显提高,在频率为 1 000 Hz 处其介电损耗达到了 0.37。

3 结 论

采用乳液聚合法制备苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(SBA),通过熔融共混法制备得到了还原氧化石墨烯-SBA/聚甲基丙烯酸甲酯(rGO-SBA/PMMA)复合材料。

(1) 氧化石墨烯(GO)、rGO-SBA 复合物的热重分析结果显示, rGO 的加入能够明显提高 rGO-SBA 复合物的热分解温度,提高其热稳定性。

(2) rGO-SBA 复合物的动态力学性能分析结果显示, rGO 的加入能够提高 SBA 中苯乙烯和丙烯酸丁酯段的玻璃化转变温度。

(3) rGO-SBA 复合物及 rGO-SBA/PMMA 复合材料的介电性能分析结果显示,在 rGO-SBA 复合物中,当 rGO 含量为 1.17wt% 时,在频率为 1 000 Hz 处其介电常数高达 78.11。在 rGO-SBA/PMMA 复合材料中,当 SBA 含量为 13wt%, rGO 含量为 0.52wt% 时,在频率为 1 000 Hz 处其介电常数最高为 8.79,且介电损耗低至 0.37,进一步表明了 rGO-SBA/PMMA 复合材料具有高介电低损

耗的特性。

参考文献:

- [1] CHEN T, QIU J, ZHU K, et al. Poly(methyl methacrylate)-functionalized graphene/polyurethane dielectric elastomer composites with superior electric field induced strain[J]. *Materials Letters*, 2014, 128(8): 19-22.
- [2] ZHANG W L, LIU Y D, CHOI H J. Graphene oxide coated core-shell structured polystyrene microspheres and their electrorheological characteristics under applied electric field[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2014, 21(19): 6916-6921.
- [3] SANG D K, WEN L Z, CHOI H J. Pickering emulsion-fabricated polystyrene-graphene oxide microspheres and their electrorheology[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(36): 7541-7546.
- [4] ZHOU L, LIU G, WU Y, et al. The synthesis of core-shell monodisperse P(St-MAA) microspheres and fabrication of photonic crystals structure with tunable colors on polyester fabrics[J]. *Fibers & Polymers*, 2014, 15(6): 1112-1122.
- [5] MIRZATAHERI M, KHAMISABADI S, SALIMI A. Characterization of styrene-co-butyl acrylate/Cloisite Na⁺, nanocomposite film synthesized via soap free emulsion polymerization[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99: 274-281.
- [6] PARK N, LEE J, MIN H, et al. Preparation of highly conductive reduced graphite oxide/poly(styrene-co-butyl acrylate) composites via miniemulsion polymerization[J]. *Polymer*, 2014, 55(20): 5088-5094.
- [7] ÖZDEMİR M, ALP M Ö, AYTAÇ A, et al. A study of the properties of paper sized with styrene-butyl acrylate copolymers[J]. *Acta Physica Polonica*, 2017, 132(3-II): 1098-1101.
- [8] CHENG S, ZHAO W, WU Y. Optimization of synthesis and characterization of oxidized starch-graft-poly(styrene-butyl acrylate) latex for paper coating[J]. *Starch*, 2015, 67(5-6): 493-501.
- [9] ROBERGE S, DUBÉ M A. Infrared process monitoring of conjugated linoleic acid/styrene/butyl acrylate bulk and emulsion terpolymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(26): 43574.
- [10] DUAN Y. Novel preparation of Fe₃O₄/styrene-co-butyl acrylate composite microspheres via a phase inversion emulsion process[J]. *Colloid & Polymer Science*, 2017, 295(10): 1757-1763.
- [11] RAY N K, GUNDABALA V. Synthesis and characterization of titanium dioxide encapsulated poly(styrene-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) nanocomposite latex[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 111: 93-98.
- [12] CHAKRABORTY I, SHUKLA A, BOSE A. Core-shell rubbery fillers for massive electrical conductivity enhancement and toughening of polystyrene-graphene nanoplatelet composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(23): 10555-10560.
- [13] REN L, LI Y, ZHANG M, et al. Toughness, dynamic mechanical property, and morphology of polyvinylchloride/acrylonitrile-styrene-butyl acrylate blends[J]. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2016, 22(1): 43-50.
- [14] ZOU X, SHUAI W, JASENSKY J, et al. Molecular interactions between graphene and biological molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(5): 1928-1936.
- [15] 王金龙, 王文一, 史普元, 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 MWNT/PVDF high dielectric constant composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(5): 1355-1360 (in Chinese).
- [16] 李琳, 周振功, 张明福, 等. PST-PT/PVDF 复合材料的制备及介电性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 21(3): 69-72.
- LI L, ZHOU Z G, ZHANG M F, et al. Preparation and dielectric properties of PST-PT/PVDF composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 21(3): 69-72 (in Chinese).
- [17] MISHRA M K, MOHARANA S, BEHERA B, et al. Surface functionalization of BiFeO₃: A pathway for the enhancement of dielectric and electrical properties of poly(methyl methacrylate)-BiFeO₃ composite films[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2017, 11(1): 82-91.
- [18] WANG Y, HAN Z. Higher electrical conductivity of carbon black/polystyrene composites by selective localization of carbon black[C]//International Conference on Electrical Materials and Power Equipment. Xi'an: IEEE, 2017: 254-257.
- [19] HU W, ZHANG S N, NIU X, et al. An aluminum nanoparticle-acrylate copolymer nanocomposite as a dielectric elastomer with a high dielectric constant[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(9): 1658-1666.
- [20] WANG Z, HAN N M, WU Y, et al. Ultrahigh dielectric constant and low loss of highly-aligned graphene aerogel/poly(vinyl alcohol) composites with insulating barriers[J]. *Carbon*, 2017, 123: 385-394.