

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.007

聚偏氟乙烯 / 酸化多壁碳纳米管复合材料的制备及性能

陈林, 郭怡, 黄欢, 严磊, 肖文强, 卞军, 马素德

(西华大学材料科学与工程学院, 汽车高性能材料及成形技术四川省高校重点实验室, 成都 610039)

摘要:以聚偏氟乙烯 (PVDF) 为基体, 以酸化多壁碳纳米管 (MWCNTs-COOH) 为功能性纳米填料, 通过熔融共混法制备了不同 MWCNTs-COOH 含量的 PVDF / MWCNTs-COOH 复合材料。分别采用傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、X 射线衍射 (XRD), 差示扫描量热 (DSC), 扫描电子显微镜 (SEM)、拉伸性能、硬度及维卡软化点温度测试对复合材料结构、微观形貌、力学性能、熔融与结晶行为及耐热性能等进行了测试和表征。FTIR 测试表明, MWCNTs 被混酸成功酸化成 MWCNTs-COOH, 有利于增强 PVDF 与 MWCNTs-COOH 之间的界面相互作用。XRD 测试表明, 随着 MWCNTs-COOH 的加入促进了 PVDF 的 β 晶的生成。SEM 分析表明, 当 MWCNTs-COOH 质量分数为 1.0% 时, MWCNTs-COOH 被 PVDF 包覆并均匀地分散到基体中。DSC 测试表明, MWCNTs-COOH 的加入提升了复合材料的结晶温度、熔融温度和结晶度。当 MWCNTs-COOH 质量分数为 1.0% 时, PVDF / MWCNTs-COOH 复合材料的拉伸强度可达到 60.2 MPa, 较纯 PVDF 提高了 10.5%, 断裂伸长率、邵氏 A 硬度和维卡软化点温度分别为 124%, 82.7 和 161℃。

关键词:聚偏氟乙烯; 多壁碳纳米管; 酸化; 熔融共混; 力学性能; 熔融与结晶行为; 硬度; 耐热性能

中图分类号: TQ332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0038-06

Preparation and Properties of PVDF / MWCNTs-COOH Composites

Chen Lin, Guo Yi, Huang Huan, Yan Lei, Xiao Wenqiang, Bian Jun, Ma Sude

(Key Laboratory of Automobile High Performance Materials & Forming Technology in Sichuan Provincial Universities,

School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract : Polyvinylidene fluoride (PVDF) was used as matrix and acidified multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) as functional nanomaterials, PVDF / MWCNTs-COOH composites with different MWCNTs-COOH contents were prepared by melt blending. FTIR, XRD, DSC, SEM, tensile properties, hardness and Vicat softening point temperature test were used to characterize the structure, micro-morphology, mechanical properties, melting-crystallization behavior and heat resistance of the composite. FTIR tests shows that MWCNTs are acidified successfully by mixed acid, which is beneficial to enhance the interfacial interaction between PVDF and MWCNTs-COOH. XRD test reveals that the addition of MWCNT-COOH promotes the formation of β crystal of PVDF. SEM analysis shows that when the mass fraction of MWCNTs-COOH is 1.0%, MWCNTs-COOH is coated by PVDF and thus homogeneously dispersed into the PVDF matrix. DSC test shows that the addition of MWCNTs-COOH increases the crystallization temperature, melting temperature and crystallinity of the composites. When the mass fraction of MWCNTs-COOH is 1.0%, the tensile strength of PVDF / MWCNTs-COOH composite reaches 60.2 MPa, which is 10.5% higher than that of the pure PVDF. The elongation at break, the Shore A hardness and Vicat softening point temperature reach 124%, 82.7 and 161℃, respectively.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; multi-walled carbon nanotubes ; acidification ; melt blending ; mechanical property ; melting and crystallization behavior ; hardness ; heat resistance

基金项目: 汽车高性能材料及成形技术四川省高校重点实验室开放研究基金项目 (SZjj2017-066), 四川省教育厅科研项目 (17ZB0422), 国家级大学生创新创业训练计划项目 (201810623007, 201710623098), 四川省青年科技创新研究团队项目 (19CXTD0050), 创新创业环境下“大材料学科”专业综合改革与建设实践教学团队项目 (05050028)

通讯作者: 卞军, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为聚合物基结构与功能复合材料 E-mail : bianjun2003@163.com

收稿日期: 2018-10-22

引用格式: 陈林, 郭怡, 黄欢, 等. 聚偏氟乙烯 / 酸化碳纳米管复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1) : 38-43.

Chen Lin, Guo Yi, Huang Huan, et al. Preparation and properties of PVDF / MWCNTs-COOH composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1) : 38-43.

聚偏氟乙烯 (PVDF) 因其具有良好的机械加工性能、高的介电常数、优良的耐化学腐蚀性,以及优良的抗紫外线性能和耐候性等优点而被广泛应用于石油化工、电子电气和氟碳涂料等领域^[1-5]。但纯的 PVDF 受到结晶度、分子量及其分布、分子链的规整性以及晶型种类等的影响^[6], PVDF 的各项性能往往受限在一定范围内,特别是在微电子、超级电容、嵌入式电容器等领域的应用受到限制,因此对 PVDF 进行改性有助于拓展其在相关领域的应用。已有研究表明^[7-9],在 PVDF 中添加纳米增强相制备 PVDF 基复合材料,通过对复合材料微观结构及界面的调控能显著改善复合材料的力学性能及电、热性能,从而拓宽 PVDF 在微电子、超级电容等领域的应用。S. Ansari 等^[10]以热还原的氧化石墨为增强相,通过溶液共混法制备了 PVDF/功能化石墨烯片 (FGS) 复合材料,研究发现 FGS 的添加有利于 PVDF 中的 β 相的生成,对其在电学领域的应用起到了促进作用。M. Mackey 等^[11]以聚碳酸酯 (PC) 为增强相,通过熔融共混法制备聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP)/PC 复合材料,研究发现,高电击穿强度的 PC 有利于提高复合材料的击穿强度。李欣等^[12]以自制的氧化石墨烯 (GO) 为增强相,再通过溶剂蒸发法制备了 PVDF/GO 复合膜,研究发现,当 GO 质量分数为 0.4% 时,复合膜的拉伸强度达到最大值,GO 比表面积大,表面粗糙,同时附带很多极性基团,其与 PVDF 之间有较强的相互作用力,有利于提高复合膜的力学性能。

碳纳米管 (CNTs) 是由六边形的环状碳原子组合成的具有特殊的一维中空结构的管状物,其径向尺寸可达纳米级,长度为微米级,长径比可达到 $10^4 \sim 10^6$ ^[13-14]。根据碳原子层数的不同 CNTs 可分为单壁碳纳米管 (SWNTs) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs)。SWNTs 由单层碳原子卷曲而成,直径约为 0.6~2.0 nm,结构单一,对称性好,且缺陷少。MWCNTs 则是由多层碳原子卷曲而成,由于具有物理结构和化学结构的不均匀性而表现出一定的活性,两类 CNTs 在电学、光学、力学方面都有优良表现,一直是纳米复合材料的理想填料,尤其在力学方面其具有很高的弹性模量和拉伸强度,其弹性模量与金刚石相差无几,将其作为 PVDF 的增强相和功能相是理想的选择。但 SWNTs 合成相对困难,成本较高,故笔者采用 MWCNTs。王辉等^[15]以酸化 CNTs 和 PVDF 为原料,采用相转换法制备 PVDF/

酸化 CNTs 复合膜,研究发现,酸化 CNTs 的加入改善了复合膜的水通量。王薇等^[16]采用非溶剂致相分离法制备了 PVDF/酸化 MWCNTs (MWCNTs-COOH) 中空纤维超滤膜,研究发现,当 MWCNTs-COOH 的质量分数为 0.03% 时,复合材料的纯水通量达到最大 669.64 L/(m²·h),较纯 PVDF 膜提高 45.75%。G. S. Kumar 等^[17]以 MWCNTs-COOH 和 PVDF 为原料,通过熔融共混法制备了 PVDF/MWCNTs-COOH 复合材料,当 MWCNTs-COOH 体积分数为 0.13% 时,介电常数可达到 217。

目前,系统研究 MWCNTs-COOH 含量对 PVDF/MWCNTs 复合材料力学、热学和结晶性能的影响,并尝试建立复合材料结构与性能关系的研究还鲜见报道。笔者以 MWCNTs-COOH 为功能性纳米填料,通过熔融共混法制备了不同 MWCNTs-COOH 含量的 PVDF/MWCNTs-COOH 复合材料,分别对复合材料的结构、微观形貌、力学性能、熔融结晶行为及耐热变形性能进行了测试和表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDF: FR904, 上海三爱富有限公司;

MWCNTs: 外径 20~40 nm, 深圳纳米港有限公司;

浓硫酸、浓硝酸: 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

混炼机: HL-200 型, 吉林大学科教仪器厂;

平板硫化机: XLB 型, 青岛亚东橡胶机有限公司;

冲片机: XCS-101-200 型, 承德精密试验机有限公司;

电子拉力万能试验机: CMT104 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

邵氏硬度计: SLX 型, 温州山度仪器有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 200PC 型, 德国耐驰公司;

热变形维卡软化点试验机: ZWK-1302-A 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet380 型, 美国 Nicolet 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: DX2500 型, 丹东方圆仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6510LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 MWCNTs-COOH 的制备

取 3 g MWCNTs 置于 500 mL 三口烧瓶中,加入 100 mL 浓硫酸和浓硝酸(体积比 3:1)混合液,超声 40 min,于 60℃ 恒温搅拌 8 h,抽滤,用去离子水洗涤至中性,于 80℃ 干燥至恒重,即得到 MWCNTs-COOH。

1.4 复合材料的制备

采用熔融共混法制备 PVDF/MWCNTs-COOH 复合材料。MWCNTs-COOH 的质量分数分别为 0%,0.25%,0.5%,1.0% 和 2.0%。PVDF 和 MWCNTs-COOH 按对应比例配置好置于烧杯中,混合均匀后在混炼机中进行熔融共混。熔融共混温度为 180℃,共混时间为 15 min,转速恒定为 50 r/min。再通过平板硫化机热压成型,热压温度为 180℃,热压时间为 15 min,保温时间为 15 min。最后通过冲片机裁成哑铃型拉伸试样。

1.5 性能测试及表征

FTIR 分析:以溴化钾压片法表征 MWCNTs 酸化前后官能团变化。

XRD 分析:管电压为 40 kV,电流为 200 mA,Cu 靶, K_{α} 射线,扫描温度为室温,扫描范围为 5°~60°。

DSC 分析:在氮气保护下先将样品从室温以 10℃/min 升温至 190℃,保温 5 min,再以 10℃/min 降温至室温,恒温 5 min,又以 10℃/min 升温至 190℃。按式(1)计算结晶度(X_c)^[18]。

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \psi} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——样品的熔融焓, J/g;

ΔH_0 ——PVDF 完全结晶时的熔融焓,其数值为 104.6 J/g^[19];

ψ ——PVDF 在复合材料中所占比例。

SEM 测试:观察前对样品断面喷金处理,喷金时间为 30 s。

拉伸性能按照 GB/T 1040-2006 测试,室温,拉伸速度为 50 mm/min。每个样品测试 5 个试样并取平均值。

邵氏 A 硬度按照 GB/T 531-1999 测试。

维卡软化点温度按照 GB/T 1633-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 MWCNTs 和 MWCNTs-COOH 的 FTIR 谱图。

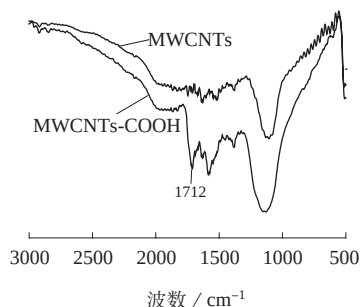
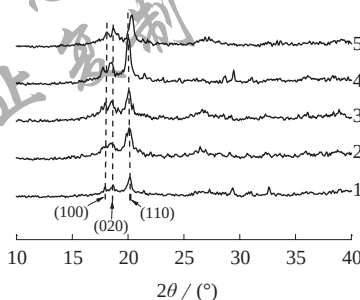


图 1 MWCNTs 和 MWCNTs-COOH 的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出, MWCNTs-COOH 在 1712 cm⁻¹ 处出现了明显的 C=O 伸缩振动峰,而 MWCNTs 的 FTIR 谱图中没有出现,证明 MWCNTs 经过混酸处理后,成功酸化并带上了活性基团—COOH。

2.2 XRD 分析

图 2 为不同 MWCNTs-COOH 质量分数的 PVDF/MWCNTs-COOH 复合材料的 XRD 谱图。



MWCNTs-COOH 质量分数: 1—0%; 2—0.25%; 3—0.5%; 4—1.0%; 5—2.0%

图 2 不同 MWCNTs-COOH 质量分数的 PVDF/MWCNTs-COOH 复合材料的 XRD 谱图

PVDF 是一种半结晶性的聚合物,其中主要包括非极性的 α 相和极性的 β 相。据文献[20]报道, PVDF 的 XRD 谱图中 2θ 为 18° 和 18.6° 分别对应 PVDF 的 α 相的 (100), (020) 晶面衍射峰,而 2θ 为 20.1° 对应 PVDF 的 β 相的 (110) 晶面衍射峰。由图 2 可以看出,随着 MWCNTs-COOH 含量的添加,复合材料位于 2θ 为 20.1° 的衍射峰强度明显增强,这说明随着 MWCNTs-COOH 的加入在一定程度上有利于 PVDF 的 β 晶型的生成,这可能归因于在熔融过程中,具有纳米直径和高长径比的 MWCNTs 对 PVDF 分子链形成极性构型有促进作用。当 MWCNTs-COOH 质量分数为 2% 时复合材料的特征衍射峰强度略低于 MWCNTs-COOH 质量分数为 1% 时复合材料的特征衍射峰,但仍然较纯 PVDF 的强,而且峰位置往右偏移,这表明高填料含量对复

合材料的结晶具有促进作用。

2.3 熔融与结晶行为分析

图3为不同MWCNTs-COOH质量分数的PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的DSC曲线,表1为相应的DSC测试数据。

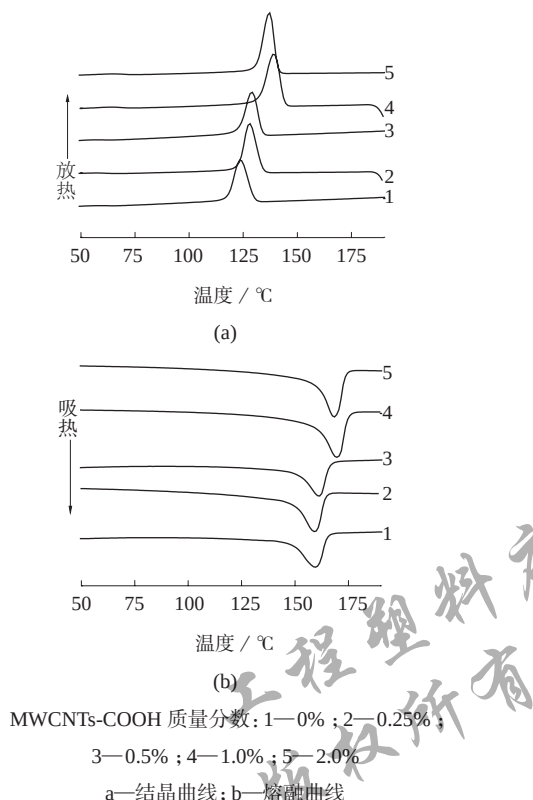


图3 不同MWCNTs-COOH质量分数的复合材料的DSC曲线

表1 不同质量分数MWCNT-COOH的复合材料的DSC测试结果

MWCNTs-COOH 质量分数/%	$T_{cp}/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c/$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_{mp}/$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/$ $(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c/$ %
0	123.9	36.59	159.6	29.76	28.5
0.25	127.9	37.10	159.3	31.89	30.6
0.5	128.9	37.40	161.3	31.30	30.1
1.0	139.2	46.07	169.5	45.36	43.8
2.0	137.0	44.28	168.3	44.24	43.2

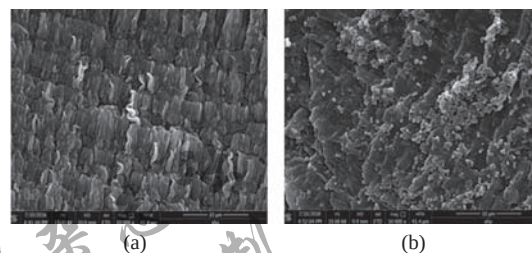
注: T_{cp} 代表结晶温度, ΔH_c 代表结晶焓, T_{mp} 代表熔融温度, ΔH_m 代表熔融焓, X_c 代表结晶度。

从图3a可以看出, PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的结晶峰逐渐向高温移动, 当填料MWCNTs-COOH的质量分数为1.0%时, 复合材料的结晶温度相对于纯PVDF提高了15.3 $^{\circ}\text{C}$, 结晶峰变宽。从图3b可明显看出, 随着MWCNTs-COOH加入量的增加, 复合材料的熔融温度逐渐上升, 当填料MWCNTs-COOH的质量分数为1.0%时, 复合材料的熔融温度可达169.5 $^{\circ}\text{C}$, 比纯PVDF提高了9.9 $^{\circ}\text{C}$ 。这主要归因于PVDF结晶过程中, 加入的MWCNTs-COOH起到异相成核剂的作用, PVDF

在MWCNTs-COOH上异相成核, 提高了PVDF的结晶性能。由表1可以看出, 当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时, 复合材料的结晶度从纯PVDF的28.5%提高到43.8%, 该结果也与XRD研究结果相一致, 复合材料结晶温度和熔融温度的提高表明, MWCNTs-COOH的加入改善了复合材料的耐热性能。

2.4 SEM分析

图4是纯PVDF和MWCNTs-COOH质量分数为1.0%的PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的SEM照片。



a—纯PVDF; b—MWCNTs-COOH质量分数为1.0%的复合材料

图4 纯PVDF和MWCNTs-COOH质量分数为1.0%的复合材料的SEM照片

从图4a可以看出, 纯PVDF经过熔融共混时的螺杆剪切力作用, 分子排列相对规整, 但受螺杆定向剪切力作用, 分子链出现取向, 表现出明显的层状结构, 基体间结合力不强, 影响材料的力学性能。由图4b可以看出, 由于MWCNTs-COOH上的一COOH与PVDF间的分子间作用力的存在, 使得复合材料的层状结构明显改善, 基体结合力加强。当添加质量分数1.0%的MWCNTs-COOH时, MWCNTs-COOH被PVDF包覆成球状颗粒分布在基体上, 这也与文献[21]报道一致。

2.5 拉伸性能分析

图5为不同MWCNTs-COOH质量分数的PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的拉伸强度和断裂伸长率。

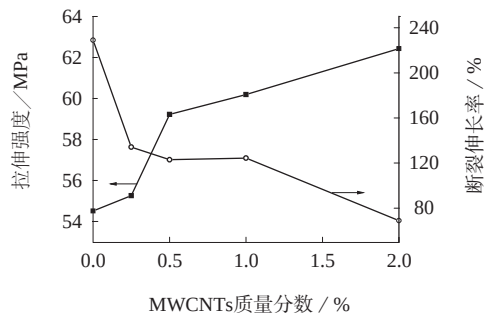


图5 不同MWCNTs-COOH质量分数的复合材料的拉伸性能

由图5可知,随着MWCNTs-COOH质量分数的增加,复合材料的拉伸强度逐渐上升,这归因于经过混酸处理后的MWCNTs在熔融共混过程中更易于均匀分散在PVDF基体中,MWCNTs-COOH上附带的一COOH与PVDF基体中电负性很强的氟原子之间的相互作用增强了界面结合力,并且PVDF分子链与一维的MWCNTs相互缠结,也加强了界面结合力,在外力作用下,分子链运动变得困难,表现为拉伸强度增大。纯PVDF的拉伸强度为54.5 MPa,当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的拉伸强度为60.2 MPa,较纯PVDF提高了10.5%。但是随着MWCNTs-COOH质量分数的增加,复合材料的断裂伸长率呈逐渐下降趋势。MWCNTs-COOH的加入限制了PVDF分子链的运动,在外力作用下容易在复合材料两相界面产生应力集中,从而导致复合材料的断裂伸长率下降。当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的断裂伸长率由纯PVDF的229%下降到124%。

2.6 硬度和维卡软化点温度分析

图6为不同MWCNTs-COOH质量分数的PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的邵氏A硬度。

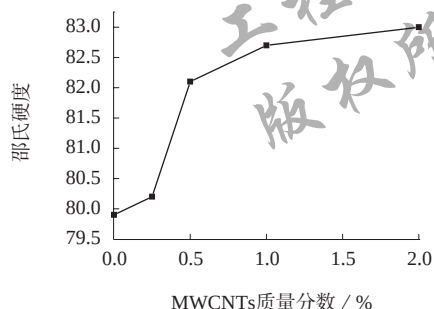


图6 不同MWCNTs-COOH质量分数的复合材料的邵氏硬度

由图6可以看出,随着MWCNTs-COOH质量分数的增加,复合材料的邵氏A硬度先大幅度上升后缓慢增大。MWCNTs本身具有较高的硬度,其作为填料均匀分散到PVDF中,对于复合材料的硬度提高具有显著的作用。随着MWCNTs-COOH质量分数的继续增加,MWCNTs-COOH的可分布空间减小,容易出现团聚、分布不均匀等缺陷,在外力作用下填料对复合材料硬度的贡献减小,表现为复合材料的邵氏A硬度达到一定值后上升速度缓慢。当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的邵氏A硬度可达82.7,继续提高MWCNTs-COOH的质量分数,复合材料的邵氏A硬度缓慢增大。

图7为不同MWCNTs-COOH质量分数的PVDF/MWCNTs-COOH复合材料的维卡软化点温度。

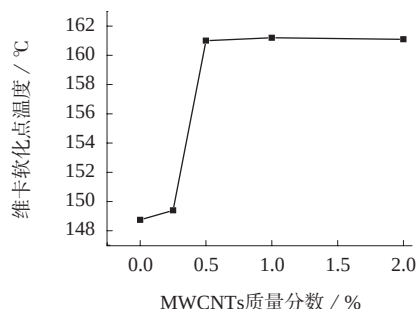


图7 不同MWCNTs-COOH质量分数的复合材料的维卡软化点温度

由图7可以看出,随着MWCNTs质量分数的增加,复合材料的维卡软化点温度逐渐上升,最后趋于平稳。当MWCNTs质量分数为1.0%时,复合材料维卡软化点温度达到161℃,比纯PVDF的维卡软化点温度148.8℃提高了12.2℃。MWCNTs-COOH作为一种高刚性填料,加入PVDF基体中有利于提高复合材料的耐热性能;此外混酸处理后的MWCNTs上附带大量极性基团,其与PVDF的界面结合力有效阻碍了基体分子链的运动,导致复合材料的耐热性能得到提高,再结合熔融与结晶行为分析,随着MWCNTs-COOH质量分数的增加,有利于PVDF异相成核结晶,分子链排列更规整,也能提高复合材料的耐热性能。

3 结论

(1) FTIR分析表明,MWCNTs被混酸成功酸化并带上了活性基团—COOH,得到MWCNTs-COOH。

(2) XRD分析表明,一定量MWCNTs-COOH的加入能够促进PVDF的β晶型的生成,对结晶度的提高有一定促进作用。

(3) DSC测试表明,MWCNTs-COOH的加入,可以有效改善复合材料的结晶温度、熔融温度和结晶度,当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的结晶度达到43.8%。

(4) 随着MWCNTs-COOH的加入,复合材料的拉伸强度得到改善,但同时复合材料的断裂伸长率降低,当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的拉伸强度达到60.2 MPa,断裂伸长率也可达到124%。

(5) 硬度测试表明,MWCNTs-COOH的加入,可以有效改善复合材料的邵氏A硬度和维卡软化

点温度,当MWCNTs-COOH质量分数为1.0%时,复合材料的邵氏A硬度达到82.7,维卡软化点温度达到161℃。

参考文献

- [1] Zhou Wenying, Gong Ying, Tu Litao, et al. Dielectric properties and thermal conductivity of core-shell structured Ni@NiO / poly(vinylidene fluoride) composites[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 693:1-8.
- [2] Foreman K, Poddar S, Ducharme S, et al. Ferroelectricity and the phase transition in large area evaporated vinylidene fluoride oligomer thin films[J]. Journal of Applied Physics, 2017, 121(19):doi:10.1063/1.4983820.
- [3] Suresh G, Jatav S, Ramachandra Rao M S, et al. Enhancement of dielectric and ferroelectric properties in cobalt ferrite doped poly(vinylidene fluoride) multiferroic composites[J]. Materials Research Express, 2017, 4(7):doi:10.1088/2053-1591/aa7109.
- [4] 薛娟琴,王森,韩小龙,等. 氧化石墨烯/聚偏氟乙烯杂化超滤膜处理乳化含油废水的研究[J]. 膜科学与技术, 2017, 37(5):28-35.
- Xue Juanqin, Wang Sen, Han Xiaolong, et al. Treatment of emulsified oily wastewater using graphene oxide / polyvinylidene fluoride hybridized ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2017, 37(5):28-35.
- [5] 叶会见. TDPA 改性 BaTiO₃ / PVDF 介电复合材料的储能及电子辐照损伤行为[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.
- Ye Huijian. Energy storage and electron irradiation damage of TDPA modified BaTiO₃ / PVDF dielectric composites[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology, 2015.
- [6] 陈林,肖文强,严磊,等. PVDF 基介电复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(6):6 064-6 072.
- Chen Lin, Xiao Wenqiang, Yan Lei, et al. Research progress on PVDF based dielectric composites[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(6):6 064-6 072.
- [7] Mishra M K, Moharana S, Mahaling R N. Enhanced dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)-surface functionalized BiFeO₃ composites using sodium dodecyl sulfate as a modulating agent for device applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(27):1-9.
- [8] He Zhenzhen, Yu Xu, Yang Jinghui, et al. Largely enhanced dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites achieved by adding polypyrrole decorated graphene oxide[J]. Composites Part A:Applied Science and Manufacturing, 2018, 104:89-100.
- [9] Chen Tian, Liu Bo. Dielectric properties of graphene quantum dot-cobalt ferrite-poly(vinylidene fluoride) ternary composites[J]. Materials Letters, 2017, 209:163-166.
- [10] Ansari S, Giannelis E. Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics, 2009, 47(9):888-897.
- [11] Mackey M, Hiltner A, Baer E, et al. Enhanced breakdown strength of multilayered films fabricated by forced assembly microlayer coextrusion[J]. Journal of Physics D:Applied Physics, 2009, 42(17):doi:10.1088/0022-3727/42/17/175304.
- [12] 李欣,李保安,王世昌. 氧化石墨烯/聚偏氟乙烯复合膜研究[J]. 化学工业与工程, 2014, 31(4):26-30.
- Li Xin, Li Baoan, Wang Shichang. Graphene oxide / polyvinylidene fluoride (PVDF) films[J]. Chemical Industry and Engineering, 2014, 31(4):26-30.
- [13] Levi N, Czerw R, Xing S, et al. Properties of Polyvinylidene Difluoride-Carbon Nanotube Blends[J]. Nano Letters, 2004, 4(7):1 267-1 271.
- [14] Souliéziakovic C, Nicolaÿ R, PrevotEAU A, et al. Dispersible carbon nanotubes[J]. Chemistry-A European Journal, 2014, 20(5):1 210-1 217.
- [15] 王辉,苗超林,陈改荣. 碳纳米管对聚偏氟乙烯膜的共混改性研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(2):239-242.
- Wang Hui, Miao Chaolin, Chen Gairong. Study on modification of polyvinylidene fluoride membrane by blending CNTs[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(2):239-242.
- [16] 王薇,董林. 多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混中空纤维膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(8):163-171.
- Wang Wei, Dong Lin. Preparation and properties of MWCNTs / PVDF blend hollow fiber membrane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2017, 33(8):163-171.
- [17] Kumar G S, Vishnupriya D, Chary K S, et al. High dielectric permittivity and improved mechanical and thermal properties of poly(vinylidene fluoride) composites with low carbon nanotube content:effect of composite processing on phase behavior and dielectric properties[J]. Nanotechnology, 2016, 27(38):doi:10.1088/0957-4484/27/38/385702.
- [18] Rath S K, Dubey S, Kumar G S, et al. Multi-walled CNT-induced phase behaviour of poly(vinylidene fluoride) and its electro-mechanical properties[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(1):103-113.
- [19] 王金龙. 聚偏氟乙烯碳纳米管复合材料制备与电性能研究[D]. 天津:天津工业大学, 2016.
- Wang Jinlong. Preparation and electrical properties of polyvinylidene fluoride / carbon nanotube composites[D]. Tianjin:Tianjin Polytechnic University, 2016.
- [20] Zhang Wenbin, Zhang Zhixing, Yang Jinhui, et al. Largely enhanced thermal conductivity of poly(vinylidene fluoride) / carbon nanotube composites achieved by adding graphene oxide[J]. Carbon, 2015, 90:242-254.
- [21] Zhao Zhudi, Zheng Weitao, Yu Wenxue, et al. Electrical conductivity of poly(vinylidene fluoride) / carbon nanotube composites with a spherical substructure[J]. Carbon, 2009, 47(8):2 118-2 120.