

# 碳纳米纤维/高密度聚乙烯复合材料 结晶行为和介电性能的研究

Crystallization and Dielectric Properties of Carbon  
Nanofiber/High-density Polyethylene Composites

孙莉莉, 钟艳莉

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

SUN Li-li, ZHONG Yan-li

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**摘要:** 利用新型纳米材料——碳纳米纤维(CNF)对高密度聚乙烯(HDPE)进行改性,采用转矩流变仪熔融共混和模压两步法制备1%~20%(质量分数,下同)CNF/HDPE复合材料。研究了CNF的分散特性及其对HDPE材料结晶行为和介电性能的影响。结果表明:CNF可良好分散于HDPE基体中,同时CNF会导致HDPE的结晶度和晶粒尺寸发生变化,并促进HDPE沿(110)晶面取向生长;另一方面,复合材料的介电常数随CNF含量增加而大幅度提高,当CNF含量为20%时,复合材料在 $10^3$  Hz下的介电常数达到580,比HDPE提高~150倍;同时由于CNF的存在,与介电常数不随频率变化的HDPE不同,复合材料的介电常数表现出强烈频率依赖性。CNF对复合材料的AC导电率也有显著影响,当CNF含量达到10%以上时,AC导电率表现出明显的直流特性。

**关键词:** 碳纳米纤维;高密度聚乙烯;结晶行为;介电性能

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.04.004

**中图分类号:** TQ325.12    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2013)04-0017-06

**Abstract:** An attractive type of nanofiller-carbon nanofiber (CNF) was used to modify high-density polyethylene (HDPE), in which the nanocomposites with 1%-20% CNFs were prepared *via* a two-step process including melt mixing and hot press. The crystallization and dielectric properties of CNF/HDPE composites, as well as the dispersion of CNFs, were investigated. The results showed that CNFs were well dispersed in HDPE. It was also demonstrated that the crystallinity and crystal size of HDPE were influenced by the introduction of CNFs. The (110) planes of HDPE was also enhanced as proved with the increased intensity of the characteristic peak. In addition, the dielectric constant of nanocomposites was dramatically improved with higher CNF contents. The highest dielectric constant, 580 at  $10^3$  Hz, was achieved with 20% CNFs, which was about 150 times higher than that of pure HDPE. Simultaneously, the dielectric constant of nanocomposites showed high dependence on the frequency due to the existence of CNFs, compared with the independent dielectric constant of pure HDPE. The AC conductivity of nanocomposites was also greatly affected by CNF, the characteristic of direct conductivity was obviously exhibited with the CNF concentration higher than 10%.

**Key words:** CNF; HDPE; crystallization; dielectric property

实现大规模纳米复合材料生产必须以低成本、高质量稳定性的纳米填料为前提。虽然纳米复合材料领域里极具竞争力的碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT)在性能上优势明显,但其成本高居不下,成为制约其发展的瓶颈问题<sup>[1]</sup>。近年来,一种性能高而成本低的新型纳米材料——碳纳米纤维(Carbon Nanofiber, CNF)问世,其优异性能可比拟CNT,同时又能够实现大批量生产而降低其成本。因此,CNF无论在研

究还是工业领域,都无疑是CNT的理想替代品<sup>[1]</sup>,在纳米复合材料的工业化应用和发展方面,CNF更表现出巨大的潜力。

聚乙烯(Polyethylene, PE)是应用最广泛的工程塑料之一。聚乙烯具有诸多优良性能,如良好的加工特性、高力学性能和低生产成本等。但是,聚乙烯的介电常数偏低,限制其在高介电领域的应用。为了进一步扩大聚乙烯材料的应用领域,必须有效提高其介电

性能,引入高介电常数陶瓷颗粒或导电填料<sup>[2-5]</sup>是常用方法之一。有研究指出,炭黑/聚乙烯复合材料的介电常数随着炭黑含量的增加而提高,当炭黑含量为 20%(质量分数,下同)时,复合材料在频率为 100kHz 时介电常数可达到 100 以上<sup>[6]</sup>。Huang X. Y. 等<sup>[7]</sup>研究了纳米铝(Al)聚乙烯复合材料的介电性能,结果表明纳米 Al 颗粒能够在低频范围内显著提高复合材料的介电常数。但是,关于 CNF/聚乙烯复合材料介电性能的研究至今仍然匮乏,因此研究 CNF 改性聚乙烯基复合材料的介电性能对其在介电工业领域的应用和发展至关重要。另外,聚乙烯是典型的部分结晶聚合物,已有研究表明,纳米填料对聚乙烯材料的结晶行为具有一定的影响<sup>[8-10]</sup>,如结晶度等。因此,在研究 CNF/聚乙烯复合材料的介电性能之前,首先需要了解 CNF 对聚乙烯结晶行为的影响规律。

本工作采用熔融共混和模压两步法制备 CNF 含量为 1%~20% 的 HDPE 基复合材料。针对 CNF/HDPE 复合材料体系的结晶行为进行讨论,结果发现,CNF 对 HDPE 的结晶行为产生一定影响,导致其结晶度和晶粒尺寸发生变化,并对 HDPE 的某些晶面起到促进作用;另一方面,分析了 CNF 对复合材料体系介电常数的影响规律。引入 CNF 能够大幅度提高复合材料的介电常数,且介电常数随 CNF 含量增加而提高;当 CNF 含量为 20% 时,复合材料的介电常数值达到最大(10<sup>3</sup> Hz, 580),比 HDPE 高~150 倍。

## 1 实验

### 1.1 原材料

HDPE 由美国 Aldrich 公司提供,牌号为 182702,密度为 1.74 kg·m<sup>-3</sup>。HHT 级 CNF 由美国 Pyrograf Products 公司提供,牌号为 Pyrograf III®,平均直径在 20~200nm 范围内,长度在 30~100μm 之间,纯度>98%。

### 1.2 复合材料制备

CNF/HDPE 复合材料薄板经熔融共混和模压两步法进行制备。分别将含量为 1%~20% 的 CNF 与 HDPE 粉末放入研钵进行研磨预分散,然后将所得共混物置于 80℃ 的烘箱中干燥 2h。采用 HAKKE Polylab 转矩流变仪将 CNF 和 HDPE 预分散物在转速为 30r/min 和温度为 180℃ 的条件下熔融共混 5min,最后利用 Carver model Q hydraulic 模压机,在 170℃ 下将不同 CNF 含量的 HDPE 复合材料制备成

厚度为 2mm 的薄板。为了保证对比性,未添加 CNF 的 HDPE 材料也采用上述工艺方法进行制备。

### 1.3 材料测试与表征

场发射扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, FEI QUANTA 200F)用于观察 CNF/HDPE 复合材料的横断面微观形貌,表征 CNF 在 HDPE 基体中的分散及分布状态。复合材料横断面获取方法:将复合材料置于液氮中 20min,充分冷却后进行脆断,并对横断面进行喷金处理。

差示扫描量热仪(Differential Scanning Calorimetry, DSC, TA Instruments DSC 2920 Modulated DSC)用于测量 HDPE 及 CNF/HDPE 复合材料的结晶度和结晶熔融峰温度( $T_m$ )。测试条件:氮气气氛保护下,将试样在 25℃ 下保持 2min,以 10℃·min<sup>-1</sup> 的升温速率由 25℃ 升至 200℃。为了保证实验数据可比性,所有试样质量精确控制为 9mg。

X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD, Siemens D-500 X-ray Diffractometer System)用于表征 HDPE 及其在 CNF/HDPE 复合材料中的晶型结构。测试条件:室温, Cu 靶, K<sub>α</sub> 射线, X 射线波长为 0.154059nm,步长设置为 0.05°,扫描范围为  $2\theta=10\sim40^\circ$ 。

介电分析仪(Novocontrol Technologies Alpha-N high-resolution Dielectric Analyzer)用于测量 HDPE 及 CNF/HDPE 复合材料薄板的介电性能。测试条件:室温,测试频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup> Hz。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNF 分散

复合材料性能与其微观结构密切相关。对于纳米复合材料来说,纳米填料在聚合物基体中的分散状态是影响纳米复合材料性能的重要因素,因此,实现纳米填料在聚合物基体中的均匀分散是研究和开发纳米复合材料结构与性能的前提条件。为了观察并表征 CNF 在聚合物基体中的分散状态,首先将试样浸入液氮中 20min 后进行脆断,从而获得试样断裂表面。图 1 给出了 CNF 在 HDPE 基体中的分散状态。一般来说,像 CNF 这样具有高长径比的纳米填料,由于自身具有大比表面积且单根纤维之间存在强范德华力,使其易于彼此缠结团聚,难以在聚合物基体中得到均匀分散。从图 1 可以看出,在熔融共混过程中,转矩流变仪的高剪切力作用足以打破 CNF 团聚体,因此在本工作所研究的 CNF 含量范围内,CNF 在 HDPE 基体中均能得到良好分散,并无明显团聚现象发生。

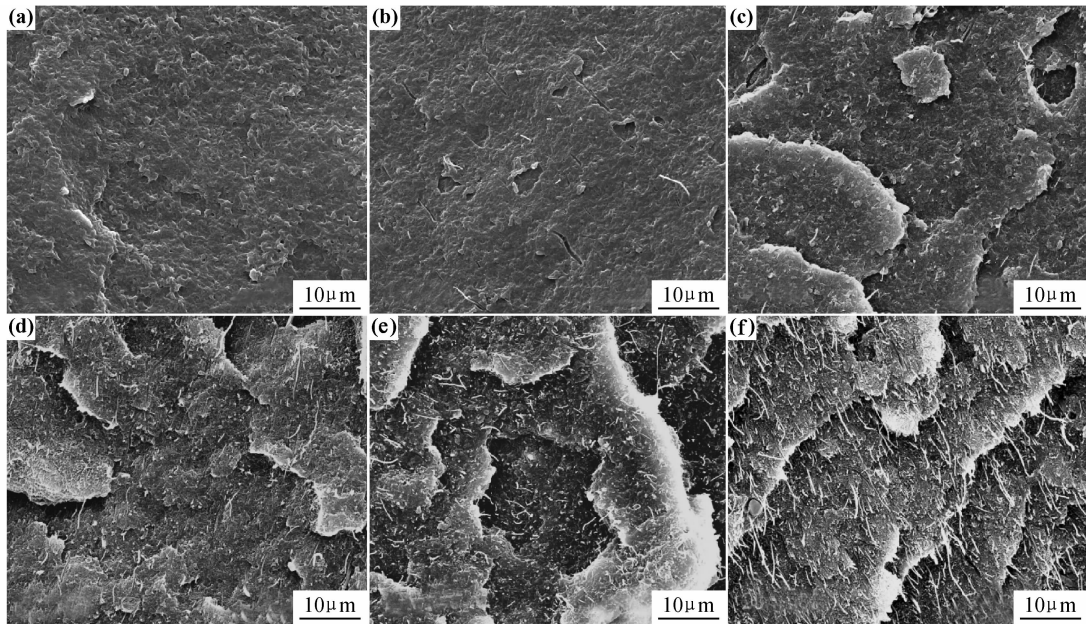


图 1 CNF 在 HDPE 基体中的分散状态

(a) HDPE; (b) 1% CNF/HDPE; (c) 3% CNF/HDPE; (d) 5% CNF/HDPE; (e) 10% CNF/HDPE; (f) 20% CNF/HDPE

Fig. 1 Dispersion of CNF in HDPE matrix

(a) HDPE; (b) 1% CNF/HDPE; (c) 3% CNF/HDPE; (d) 5% CNF/HDPE; (e) 10% CNF/HDPE; (f) 20% CNF/HDPE

2.2 CNF 对 HDPE 结晶行为的影响

2.2.1 结晶度

HDPE 和 CNF/HDPE 复合材料试样的 DSC 曲线如图 2 所示。结晶温度 ( $T_m$ )、结晶热 ( $\Delta H_m$ )、吸热峰半峰宽 ( $\Delta W$ ) 等数据由 DSC 结果获得。试样结晶度  $X_c$  由式(1)获得:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{(1 - \Phi)\Delta H_c^0} \times 100\% \tag{1}$$

式中:  $\Delta H_c$  为试样的熔融热;  $\Delta H_c^0 = 293\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 是 100% 结晶 HDPE 的熔融热<sup>[11]</sup>;  $\Phi$  为 CNF 在复合材料中的质量分数。HDPE 及其 CNF 改性复合材料的结晶参数列于表 1。

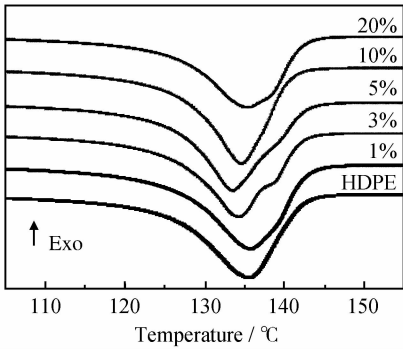


图 2 HDPE 和 CNF/HDPE 复合材料的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of HDPE and CNF/HDPE composites

随着 CNF 含量增加, 纳米复合材料的结晶度呈现

表 1 HDPE 和 CNF/HDPE 复合材料结晶参数

Table 1 Crystallization parameters of HDPE and CNF/HDPE composites

Mass fraction of CNF/%	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	Crystallinity/%	$\Delta W / ^\circ\text{C}$
0	158.2	53.99	9.96
1	156.4	53.91	10.58
3	150.3	52.88	10.45
5	149.7	53.78	9.91
10	148.5	56.31	8.48
20	144.7	61.73	7.85

波动变化趋势: 先随着 CNF 含量增加而降低, 当 CNF 含量达到 5% 以后, 又出现结晶度增加的趋势。这说明由于 CNF 加入, 为纳米复合材料体系同时引入两种竞争性作用<sup>[12]</sup>。一方面, CNF 与高分子链相互作用, 阻碍大分子链运动, 妨碍分子链段进行规整有序的排列, 从而起到降低聚合物结晶度的作用; 另一方面, CNF 作为异质晶核存在, 为纳米复合材料体系引入异相成核作用<sup>[13]</sup>, 从而有利于提高聚合物结晶度。当 CNF 含量较低时 ( $< 5\%$ ), CNF 阻碍分子链运动和破坏分子链段规整排列的作用占据主导地位, 因此表现为结晶度降低; 随着 CNF 含量进一步提高 ( $\geq 5\%$ ), CNF 的异相成核效果起主导作用, 因此 HDPE 的结晶度呈现增加趋势。

熔融峰半峰宽  $\Delta W$  用于表征晶粒尺寸分布, 晶粒尺寸分布越宽,  $\Delta W$  越大; 反之亦然。由表 1 可知,  $\Delta W$

与结晶度相似,也呈现波动变化趋势——先增大后减小。起初,当 CNF 引入聚合物基体中( $<3\%$ ),由于 CNF 含量较低,异相成核作用不明显,均相成核和异相成核所形成的晶粒尺寸不同,一般均相成核的晶粒尺寸大于异相成核晶粒<sup>[14]</sup>,因此表现为晶粒尺寸分布( $\Delta W$ )变宽;当 CNF 含量增加( $\geq 3\%$ ),异相成核起主导作用,异相成核结晶速率较快,且 CNF 占据大量空间,使得晶粒没有足够时间和空间继续生长,晶粒尺寸普遍较小,因此晶粒尺寸分布( $\Delta W$ )逐渐缩小。这也从另一角度证明,随着 CNF 含量增加,CNF 的异相成核作用会逐渐超越其对高分子链运动的阻碍作用,这一结果与上述 HDPE 结晶度变化趋势一致。

2.2.2 结晶结构

CNF/HDPE 复合材料的结晶结构采用 X 射线衍射法进行表征,其 X 射线衍射谱(XRD)如图 3 所示。

对于 HDPE 材料来说,在  $2\theta=21.6^\circ, 24.0^\circ, 30.1^\circ$  处分别出现 3 个衍射特征峰,分别对应于 HDPE 的(110),(200)和(210)晶面<sup>[15,16]</sup>。对于 CNF/HDPE 复合材料来说,同样出现了上述 3 个特征峰,且衍射峰位置并未发生明显改变,由此可以推断 CNF 对 HDPE 材料的晶型结构没有显著影响。但是,在加入 CNF 后,聚乙烯(110)晶面特征峰的强度大幅提高,这表明 CNF 能够促进聚乙烯大分子链在(110)晶面上规整折叠排列,使聚乙烯晶体优于沿着此晶面取向生长。而 CNF 对(200)和(210)晶面的形成与生长则基本无影响,这一点可以从图 3 中并未发生明显强度变化的(200)和(210)晶面衍射特征峰推断出来。另外由图 3 可知,加入 CNF 后,在  $2\theta=26.2^\circ$  处出现了一个新特征峰,该特征峰对应于石墨碳的(002)晶面<sup>[17-19]</sup>,且其强度随 CNF 含量增加而提高。

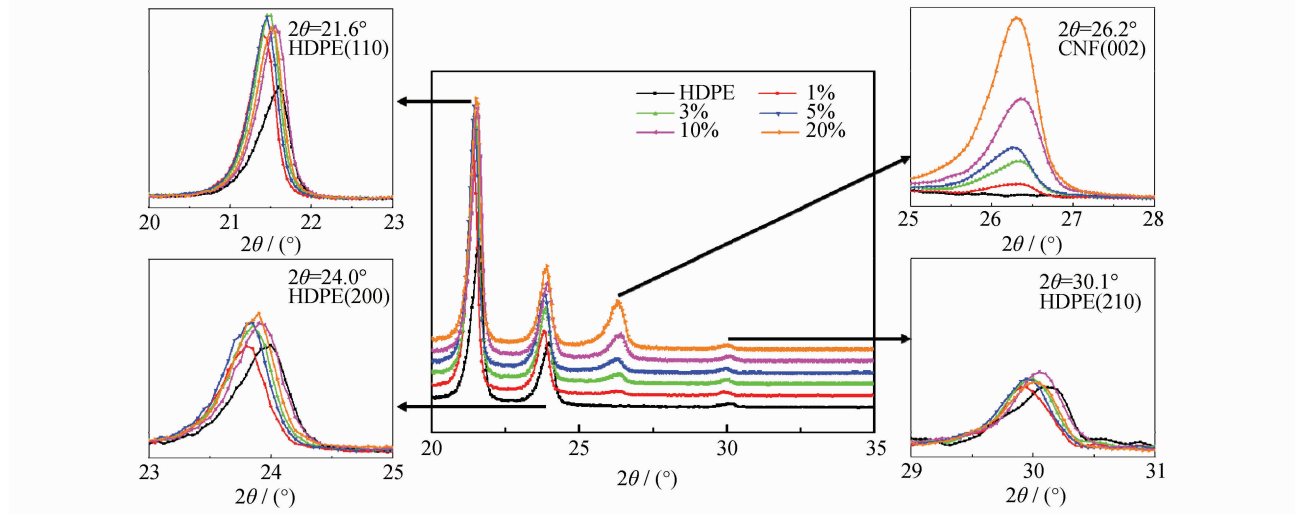


图 3 不同 CNF 含量的复合材料 X 射线衍射谱图  
Fig. 3 The X-ray diffraction patterns for CNF/HDPE composites with different CNF contents

2.3 CNF 对 HDPE 介电性能的影响

2.3.1 介电常数

图 4 给出了在室温条件下测得的 CNF/HDPE 复合材料介电常数,测量频率范围为  $10^2 \sim 10^6$  Hz。可知,CNF 在整个测量频率范围内均可提高 HDPE 的介电常数,且复合材料的介电常数随 CNF 含量增加而进一步提高。当 CNF 含量为 20% 时,复合材料的介电常数达到最大值( $10^3$  Hz, 580),比 HDPE 的介电常数提高  $\sim 150$  倍。根据 Maxwell-Wagner-Sillars (MWS)极化机理<sup>[20,21]</sup>,纳米复合材料的高介电常数并非由纳米填料自身的高介电性能导致的,而是来源于 MWS 界面极化效应。由图 1 的 SEM 图可以看到,在转矩流变仪的高剪切力作用下,CNF 在 HDPE 基体中得到良好分散,使得 CNF/HDPE 复合材料体系中

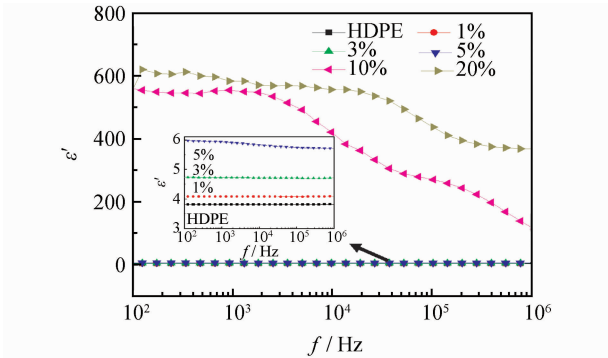


图 4 CNF/HDPE 复合材料介电常数( $10^2 \sim 10^6$  Hz)  
Fig. 4 Dielectric constant of CNF/HDPE composites in frequency range of  $10^2 \sim 10^6$  Hz

存在大量界面区域,在显著的界面极化效应下,复合材料介电常数提高。随着 CNF 含量提高,CNF/HDPE

界面区域增加,界面极化效应更显著,宏观表现为复合材料的介电常数随着 CNF 含量的增加而提高。上述现象也可用微电容理论进行解释<sup>[22,23]</sup>:CNF 被 HDPE 树脂包覆,CNF 之间被 HDPE 基体分隔开,从而在 CNF/HDPE 复合材料体系中形成无数微电容,使得复合材料体系表现出介电性能。随着 CNF 含量的增加,CNF 之间距离减小,微电容数量增加且单个微电容的电容量增大,因此,CNF/HDPE 复合材料的介电常数提高。

另一方面,HDPE 的介电常数  $\epsilon'$  不随频率发生变化,但是在加入 CNF 后,CNF/HDPE 复合材料的介电常数逐渐表现出频率依赖性,且当 CNF 含量  $\geq 10\%$  时,复合材料的介电常数强烈依赖于频率变化,随着频率加快而降低。这种现象主要来源于以下几个原因:首先,纳米复合材料最重要的极化作用——界面极化主要发生在低频范围;其次,伴随 CNF 引入的大量偶极子会随着电场方向变化而发生取向,当频率加快,偶极子逐渐无法跟上电场的变化速率,这也是导致 CNF/HDPE 复合材料出现频率依赖性的一个主要原因<sup>[24]</sup>。

### 2.3.2 AC 导电率

图 5 给出了室温条件下测得的 CNF/HDPE 复合材料 AC 导电率,测量频率范围为  $10^2 \sim 10^6$  Hz。可知,当 CNF 含量  $\leq 5\%$  时,CNF/HDPE 复合材料的 AC 导电率在整个测量频率范围内表现出强烈的频率依赖性,随着频率加快呈线性提高;当 CNF 含量达到  $10\%$  时,AC 导电率在低频范围内( $\leq 10^3$  Hz)表现出直流特性,AC 导电率不再随频率发生变化;当 CNF 含量继续增加至  $20\%$  时,AC 导电率不再依赖于频率,在整个测量频率范围内表现出直流特性。CNF 含量对 CNF/HDPE 复合材料 AC 导电率的影响可用阈渗理论进行解释<sup>[25-27]</sup>:当 CNF 含量  $\leq 5\%$  时,导电通路尚未在 HDPE 基体中形成,此时 CNF/HDPE 复合材料的 AC 导电率主要取决于极化作用和电子跃迁,二者均与频率强烈相关,因此复合材料的 AC 导电率表现出强烈的频率依赖性;当 CNF 含量达到  $10\%$  时,CNF 在聚合物基体中形成少量导电路径,利于电子跃迁,从而使 AC 导电率在较低频率下( $\leq 10^3$  Hz)表现出直流特性,但是由于形成的导电路径数量有限,因此 CNF 微电容对 AC 导电率的影响仍十分显著。随着频率加快,通过微电容的电流增大,微电容的贡献逐渐占据主导地位,从而在高频时表现出 AC 导电率的频率依赖性;当 CNF 含量进一步增加至  $20\%$ ,CNF 形成的导电路径数量大幅增加,导电网络通路贯穿整个聚合物基体而形成,电子能够在整个测量频率范围内自由移动,

因此 AC 导电率不再随频率发生变化。

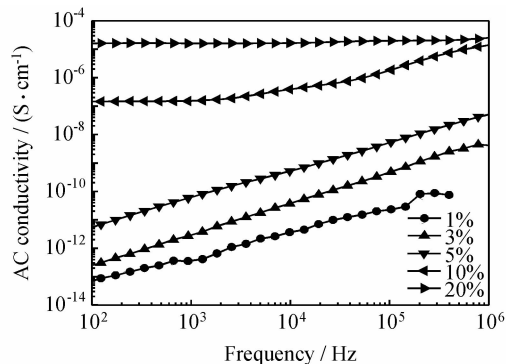


图 5 CNF/HDPE 复合材料 AC 导电率( $10^2 \sim 10^6$  Hz)

Fig. 5 AC conductivity of CNF/HDPE composites in frequency range of  $10^2$ - $10^6$  Hz

## 3 结论

(1) 转矩流变仪的高剪切力作用,使含量为  $1\% \sim 20\%$  的 CNF 能够在 HDPE 基体中良好分散。

(2) CNF 对 HDPE 的结晶行为有一定影响。CNF 导致 HDPE 结晶度出现先减小后增大的波动变化趋势。晶粒尺寸则出现先增大后减小的变化趋势。CNF 对 HDPE 的晶型结构无明显影响,但是促进 HDPE 沿(110)晶面取向生长。

(3) 复合材料介电常数随 CNF 含量增加而提高。当 CNF 含量为  $20\%$  时,CNF/HDPE 介电常数达到最大值( $10^3$  Hz, 580),相较于 HDPE 提高  $\sim 150$  倍。且 CNF/HDPE 复合材料的介电常数表现出明显的频率依赖性。

(4) CNF 对复合材料的 AC 导电率有显著影响。随着 CNF 含量的增加,AC 导电率表现出明显的直流特性。

### 参考文献

- [1] AL-SALEH M H, SUNDARARAJ U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites [J]. Carbon, 2009, 47(1): 2-22.
- [2] SHEN Y, LIN Y H, NAN C W. Interfacial effect on dielectric properties of polymer nanocomposites filled with core/shell-structured particles [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17(14): 2405-2410.
- [3] YANG S, BENITEZ R, FUENTES A, et al. Dielectric analysis of VGCNF reinforced polyethylene composites [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67(6): 1159-1166.
- [4] 申玉芳, 邹正光, 李合, 等. 高介电聚合物/无机复合材料研究进展 [J]. 材料导报, 2009, 23(2): 29-34.

SHEN Y F, ZOU Z G, LI H, et al. Research advances in high-

- dielectric-constant polymer/inorganic composites[J]. *Materials Review*, 2009, 23(2): 29—34.
- [5] 邢光建, 杨志明, 杨剑, 等. 高介电性能的陶瓷-聚合物复合材料的现状研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(3): 54—58.
- XING G J, YANG Z M, YANG J, et al. Research situation of ceramic-polymer composite with high dielectric properties[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(3): 54—58.
- [6] REFFAAE A S A, NASHAR D E E, ABD-EL-MESSIEH S L, et al. Electrical and mechanical properties of acrylonitrile rubber and linear low density polyethylene composites in the vicinity of the percolation threshold[J]. *Materials and Design*, 2009, 30(9): 3760—3769.
- [7] HUANG X Y, JIANG P K, KIM C, et al. Preparation, microstructure and properties of polyethylene aluminum nanocomposite dielectrics[J]. *Composites Science and Technology*, 2008, 68(9): 2134—2140.
- [8] NIKKHAH S J, RAMAZANI A S A, BANIASADI H, et al. Investigation of properties of polyethylene/clay nanocomposites prepared by new in situ Ziegler-Natta catalyst[J]. *Materials and Design*, 2009, 30(7): 2309—2315.
- [9] JEON K, LUMATA L, TOKUMOTO T, et al. Low electrical conductivity threshold and crystalline morphology of single-walled carbon nanotubes-high density polyethylene nanocomposites characterized by SEM, Raman spectroscopy and AFM[J]. *Polymer*, 2007, 48(16): 4751—4764.
- [10] YUAN Q, GUDAVALLI R, MISRA R D K. Nanoparticle effects on the crystallization of polyethylene at elevated pressures[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 492(1—2): 434—442.
- [11] TIAN J H, YU W, ZHOU C X. Crystallization behaviors of linear and long chain branched polypropylene[J]. *Inc J Appl Polym Sci*, 2007, 104(6): 3592—3600.
- [12] 解川, 范晓东, 孔杰, 等. 聚乙烯/蒙脱土复合材料的结晶行为[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(3): 117—120.
- XIE Y C, FAN X D, KONG J, et al. Study on the crystallization behaviors of polyethylene/MMT hybrid system[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2005, 21(3): 117—120.
- [13] LOZANO K, BARRERA E A. Nanofiber-reinforced thermoplastic composites. I. thermoanalytical and mechanical analysis[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79(1): 125—133.
- [14] 倪卓, 习雯影, 杨松峰, 等. DMBX 对聚乙烯结晶结构及性能的影响[J]. *深圳大学学报: 理工版*, 2009, 26(1): 65—71.
- NI Z, XI W Y, YANG S F, et al. Effect of DMBX on crystal structures and crystallization behaviors of polyethylene[J]. *Journal of Shenzhen University (Science & Engineering)*, 2009, 26(1): 65—71.
- [15] SUI G, ZHONG W H, REN X, et al. Structure, mechanical properties and friction behavior of UHMWPE/HDPE/carbon nanofibers[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 115(1): 404—412.
- [16] 唐龙祥, 严满清, 刘春华, 等. 紫外光交联聚乙烯的结晶行为[J]. *应用化学*, 2009, 26(9): 1019—1022.
- TANG L X, YAN M Q, LIU C H, et al. Studies on crystallization behavior of UV-photocrosslinked high-density polyethylene[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, 26(9): 1019—1022.
- [17] MCNALLY T, POTSCHKE P, HALLEY P, et al. Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites[J]. *Polymer*, 2005, 46(19): 8222—8232.
- [18] ZHOU O, FLEMING R M, MURPHY D W, et al. Defects in carbon nanostructures[J]. *Science*, 1994, 263(5154): 1744—1747.
- [19] SUI G, JANA S, ZHONG W H, et al. Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi-crystalline polymer composites[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(10): 2381—2388.
- [20] WANG W, SHEN D, BAO M, et al. Microstructure and dielectric properties of P(VDF-TrFE-CFE) with partially grafted copper phthalocyanine oligomer[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(6): 2247—2252.
- [21] LI J Y. Exchange coupling in P(VDF-TrFE) copolymer based all-organic composites with giant electrostriction[J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(21): 217601.
- [22] AHMAD K, PAN W, SHI S L. Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(13): 133122.
- [23] HO C H, LIU C D, HSIEH C H, et al. High dielectric constant polyaniline/poly(acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization[J]. *Synthetic Metals*, 2008, 158(15): 630—637.
- [24] RAJA V, SHARMA A K, NARASIMHA V V R. Impedance spectroscopic and dielectric analysis of PMMA-CO-P4VPNO polymer films[J]. *Mater Lett*, 2004, 58(26): 3242—3247.
- [25] WILKINSON D, LANGER J S, SEN P N. Enhancement of the dielectric constant near a percolation threshold[J]. *Phys Rev B*, 1983, 28(2): 1081—1087.
- [26] SONG Y, NOH T W, LEE S I, et al. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold[J]. *Phys Rev B*, 1986, 33(2): 904—908.
- [27] CAO W Q, LU M M, WEN B, et al. MWCNTs/SiO<sub>2</sub> composite system: carrier transmission, twin-percolation and dielectric properties[J]. *Chin Phys Lett*, 2011, 28(10): 107701.

收稿日期: 2012-02-11; 修订日期: 2012-12-14

作者简介: 孙莉莉(1983—), 女, 博士, 工程师, 研究方向为高分子材料及复合材料, 联系地址: 北京航空材料研究院光学透明结构与功能材料技术研究室(100095), E-mail: lilisun0822@gmail.com