

拉伸处理对碳纳米纤维/聚偏氟 乙烯复合材料结晶行为和 AC 导电性能的影响

Effect of stretching process on crystalline
structures and alternating current conductivity
of CNF/PVDF composites

孙莉莉, 吴 南, 彭 睿

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

SUN Li-li, WU Nan, PENG Rui

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

摘要: 采用溶液浇铸法制备 1% (质量分数, 下同)~5% 的碳纳米纤维/聚偏氟乙烯 (CNF/PVDF) 复合材料, 并对 CNF/PVDF 复合材料进行拉伸处理。研究拉伸处理对复合材料的结晶行为以及 AC 导电率的影响。结果表明: 拉伸处理对 PVDF 的结晶结构有显著影响, 使 PVDF 的 α 晶型有效地转变为 β 晶型, 同时也会降低 PVDF 的结晶度。另一方面, 拉伸处理会改变 CNF 在 PVDF 基体中的分布状态, 降低复合材料的 AC 导电率, 使其逾渗阈值由 1% 提高至 3%~5% 之间。

关键词: 碳纳米纤维; 聚偏氟乙烯; 拉伸处理; 结晶行为; AC 导电率

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000993

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0106-06

Abstract: Carbon nanofiber (CNF)/poly (vinylidene fluoride) (PVDF) composites with different CNF concentrations from 1% (mass fraction, the same as below) to 5% were prepared into thin films *via* solution casting method firstly, followed by the stretching process. The effect of stretching process on the crystallization and alternating current (AC) conductivity of CNF/PVDF composites was discussed. The results reveal that the phase transformation from α - to β -crystal PVDF can be effectively induced by stretching process. Simultaneously, the crystallinity is decreased. On the other hand, CNFs in PVDF are re-oriented and the AC conductivity of CNF/PVDF composites is decreased, the percolation threshold of which is raised from 1% to a value between 3% and 5%.

Key words: CNF; PVDF; stretching; crystallization; AC conductivity

聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为一种典型的部分结晶高分子聚合物, 具有极其复杂的结晶结构, 存在至少 5 种以上晶型结构 (α , β , γ , δ 和 ϵ), 能够以多种晶型共存且以某一种或几种晶型为主导^[1]。PVDF 的结晶行为能够直接影响其导电性能和介电性能等物理性能。 α 晶型是最常见、最容易形成的 PVDF 结晶形式, 能够在熔体中直接析出, 但 α 晶型为非极性晶体。 β 晶型则是 PVDF 材料中最具有研究价值和使用价值的结晶形式, 其全反式高分子链构象使其具有强极性, 并因其极高的自发极化作用使其具有优异的压电性能和热电性能^[1-2], 具有很高的工业应用价值。因此, 为了充分利用 PVDF 材料的优异性能, 研究 β -PVDF 的制备工

艺成为一个极具意义的课题。制备 β -PVDF 最有效的手段之一为机械拉伸法^[3-4], 但是目前针对该方法的研究仅局限于纯聚偏氟乙烯材料。为了进一步提高 PVDF 材料的性能, 通常在 PVDF 中引入纳米填料, 将其制备成纳米复合材料^[5-6]。在纳米填料作用下, 机械拉伸法对 PVDF 材料结晶行为的影响会更为复杂, 但是目前有关该领域的研究报道较少。另一方面, 机械拉伸过程在影响 PVDF 结晶行为的同时, 能够改变纳米填料的分散状态和分布形式, 从而对 PVDF 复合材料的性能产生影响。因此, 研究机械拉伸过程对 PVDF 复合材料的结晶行为和物理性能的影响, 以及纳米填料在机械拉伸过程中对 PVDF 晶体结构的影

响,具有非常重要的价值,能够为 PVDF 及其纳米复合材料的发展和應用提供理论和实验基础。

由于碳纳米纤维(CNF)具有多种优异性能、大比表面积和纯度高等优点^[7],本工作以 CNF 为填料,采用溶液浇铸法制备 CNF 含量为 1%(质量分数,下同)~5%的 CNF/PVDF 复合材料,进一步对 PVDF 及其复合材料进行拉伸处理。研究拉伸处理对 CNF/PVDF 复合材料结晶行为的影响。经拉伸处理后,CNF 含量在 1%~5% 范围内,PVDF 的晶体结构由 α 晶型有效地转变为 β 晶型。基于对结晶行为的研究结果,进一步讨论了拉伸处理对 CNF/PVDF 复合材料 AC 导电率的抑制作用。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

CNF 为杯叠状结构,牌号为 Pyrograf III (PR-24-HHT),由 Pyrograf Products 有限公司提供,平均直径为 60~150 nm,平均长度为 30~150 μm ,纯度 $>98\%$;PVDF 由 Aldrich 有限公司提供,牌号为 182702,密度为 $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,重均分子量(M_w)为 534000;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),作为 PVDF 溶剂和 CNF 分散剂,由 J. T. Baker 有限公司提供,牌号为 9222-01 PHOTREX Reagent,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 时密度为 $0.944 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,分析纯;丙酮(Acetone),作为 PVDF 溶剂和 CNF 分散剂的另一组分,由 Emdchemicals 有限公司提供,牌号为 AX0120-8,分析纯。

所有固体材料使用前均经过干燥除水处理:在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 24 h。

1.2 试样制备

CNF/PVDF 复合材料薄膜采用溶液浇铸法制备:分散溶剂为 DMF 和丙酮的混合溶液,体积比为 60:40,分别将含量为 1%,3%和 5%的 CNF 加入分散溶剂中,在超声清洗仪(Branson 1510)中预分散 1 h,形成 CNF 分散液,将 PVDF 加入 CNF 分散液,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中磁力搅拌 1 h,再将 CNF/PVDF 溶液放入超声清洗仪中超声分散 1 h,以进一步分散 CNF 并消除 PVDF 溶解过程中产生的气泡。为保证数据可比性,PVDF 薄膜作为参比试样,与上述复合材料薄膜采用相同的方法制备:将分散溶剂在超声清洗仪中预处理 1 h 后,将 PVDF 加入分散溶剂中,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中磁力搅拌 1 h,再将 PVDF 溶液放入超声清洗仪中超声 1 h。最后将 PVDF 及其复合材料在干净光滑的玻璃基底上浇铸成膜,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 保持 30 min 以充分蒸发溶

剂。薄膜厚度分别控制为 40 μm 和 70 μm 。厚度为 70 μm 的试样用于进一步拉伸处理。厚度为 40 μm 的试样作为拉伸前参比试样,与拉伸后试样进行性能比较。

CNF/PVDF 薄膜拉伸试样制备工艺:保持拉力恒定,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下对厚度为 70 μm 的 CNF/PVDF 薄膜进行单向拉伸,拉伸比控制为 4,即拉伸后薄膜长度为原始试样的 4 倍。拉伸后复合材料薄膜的厚度为 30~40 μm 。

1.3 材料测试与表征

X 射线衍射(D-500)用于表征拉伸处理前后 PVDF 及其在 CNF/PVDF 复合材料中的晶型转变效果。测试条件:室温,Cu 靶, $K\alpha$ 射线,X 射线波长为 0.154059 nm,步长控制为 0.02 $^{\circ}$,扫描范围为 $2\theta=10^{\circ}\sim45^{\circ}$ 。

傅氏转换红外线光谱分析仪(Nexus 670)用于进一步表征拉伸后 PVDF 中的 β 晶型结构。测试条件:室温,红外光谱扫描范围为 4000~500 cm^{-1} 。

偏光显微镜(BX51)用于表征 PVDF 及其在 CNF/PVDF 复合材料中的晶体微观形貌。偏光显微镜放大倍数为 20~100 倍。

扫描电子显微镜(QUANTA 200F)用于观察 CNF/PVDF 复合材料的横断面微观形貌,表征 CNF 在 PVDF 基体中的分散及分布状态。试样横断面获取方法:将试样置于液氮中冷却 20 min 后进行脆断,并对横断面进行喷金处理,从而获取复合材料横断面用以观察。

介电分析仪(Alpha-N)用于测量 PVDF 及 CNF/PVDF 复合材料的 AC 导电性能。测试条件:室温,测试频率范围为 1~10⁶ Hz。

2 结果与分析

2.1 CNF 分散

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,如要研究纳米复合材料结构与性能的关系,首先要保证纳米填料在聚合物基体中分散均匀。CNF 具有高长径比、大比表面积,且各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。图 1 为拉伸前 CNF/PVDF 复合材料的横断面扫描电子显微镜(SEM)照片。从图 1 可以看出,在超声分散及磁力搅拌的双重作用下,足以打破 CNF 的团聚作用,在 1%~5% 含量范围内,CNF 均匀分散于 PVDF 基体中,且 CNF 的分布朝向为各向异性。图 2 为拉伸后 CNF/

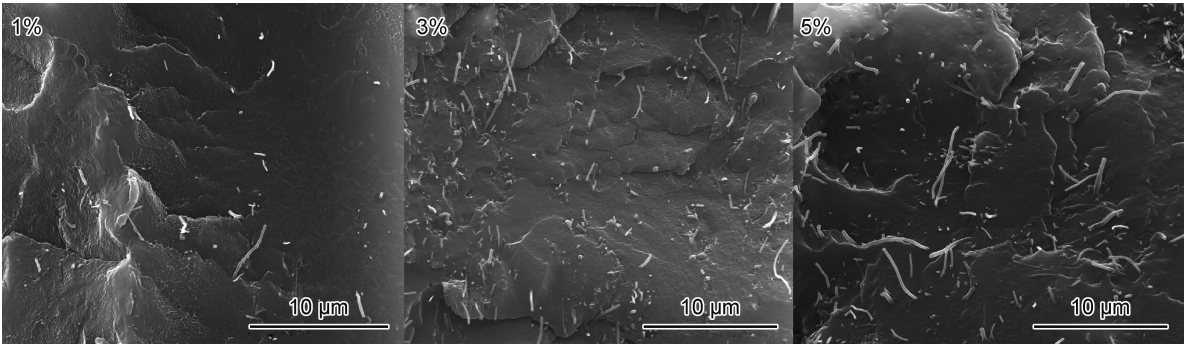


图 1 拉伸前 CNF 在 PVDF 基体中的分散状态
Fig. 1 Dispersion of CNF in PVDF matrix before stretching

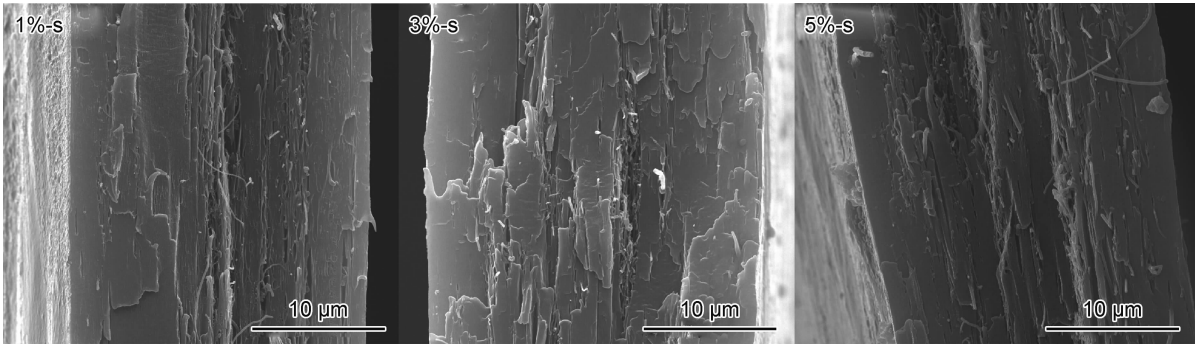


图 2 拉伸后 CNF 在 PVDF 基体中的分散状态
Fig. 2 Dispersion of CNF in PVDF matrix after stretching

PVDF 复合材料的横断面(SEM)照片,拉伸后试样记为“-s”。可以看到,在拉伸力的作用下,CNF 的分散方向发生显著变化,多数 CNF 倾向于沿拉伸方向分散。

2.2 拉伸处理对 PVDF 结晶行为的影响

2.2.1 晶型变化

图 3 为拉伸处理前后 PVDF 及 CNF/PVDF 复合

材料横断面的偏光显微镜(POM)照片。在拉伸处理前,PVDF 表现为球晶结构,且引入 CNF 后 PVDF 晶粒尺寸减小。这是因为 CNF 的异相成核作用导致 PVDF 晶粒尺寸减小^[8]。在拉伸处理后,PVDF 的球晶结构转变为微纤维状晶体结构,这样的晶体结构有利于 PVDF 由 α 晶型向 β 晶型的转化。

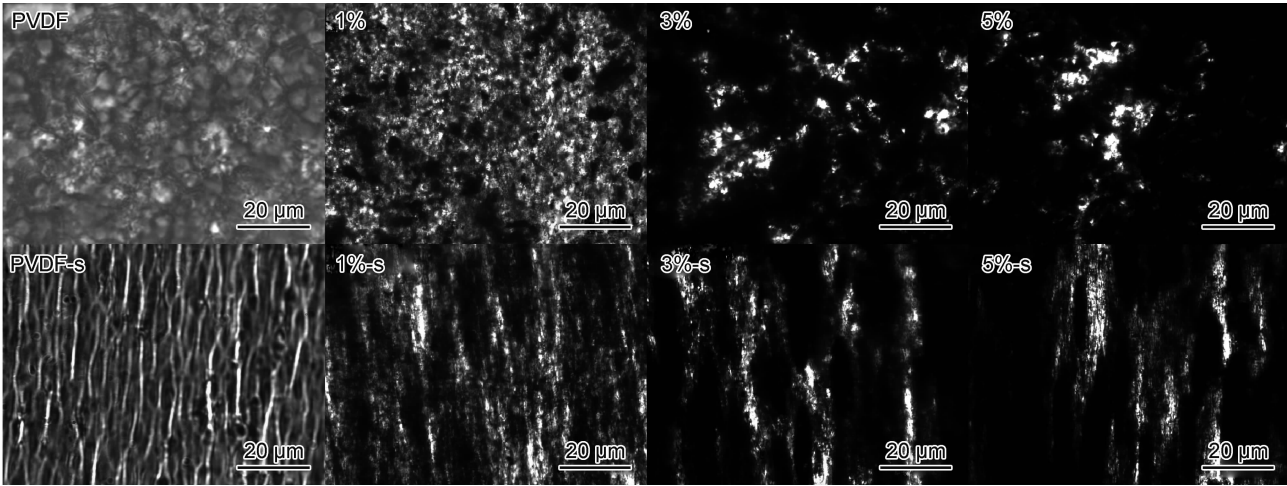


图 3 拉伸前后 CNF/PVDF 复合材料的 POM 照片
Fig. 3 POM images of CNF/PVDF composites before and after stretching

PVDF 及其复合材料在拉伸处理前后的晶体结构采用 X 射线衍射(XRD)进行表征,如图 4 所示。在拉

伸处理前,PVDF 及其复合材料均在 $2\theta = 18.7^\circ$, 20.0° , 26.4° 处出现特征吸收峰,分别代表 α 晶型的

(020), (110) 和 (021) 晶面衍射^[9-10]。可以看到, 所有试样均未出现明显的 β 晶型, 这表明 PVDF 及其复合材料的晶体结构主要为 α 晶型。在拉伸处理后, PVDF 及其复合材料在 $2\theta=18.7^\circ$, 20.0° 处的 α 晶型特征峰消失, $2\theta=26.4^\circ$ 处的 α 晶型特征峰减弱; 在 $2\theta=21^\circ$ 处出现新的特征峰, 此特征峰代表 β 晶型的 (110) 和 (200) 晶面衍射^[11-13]。这表示经过拉伸处理, PVDF 的晶体结构已经由 α 晶型转变为 β 晶型。

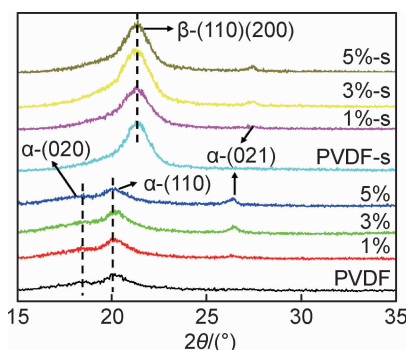


图 4 拉伸前后 CNF/PVDF 复合材料的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns of CNF/PVDF composites before and after stretching

为了进一步研究 CNF 对 β 晶型的影响, 采用 FTIR 对拉伸后的 PVDF 及其 CNF/PVDF 复合材料进行测试, FTIR 曲线如图 5 所示。据研究报道^[7,11,14], 在 FTIR 曲线上, 840 cm^{-1} 处的振动吸收由 PVDF 的 β 晶型引起, 763 cm^{-1} 处的振动吸收由 PVDF 的 α 晶型引起。可以看到, 经拉伸处理后, PVDF 及 CNF/PVDF 复合材料, 均在 840 cm^{-1} 处表现出明显的 β 晶红外吸收峰, 而处于 763 cm^{-1} 的 α 晶吸收峰基本观察不到。由 FTIR 结果进一步证实, 拉伸处理使 PVDF 的主要结晶形式由 α 晶转变为 β 晶, 与图 4 中给出的 XRD 结果一致。从图 5 还可以发现, 对于 CNF/PVDF 复合材料来说, 840 cm^{-1} 处的吸收峰强度随着 CNF 含量增加而提高, 这说明 CNF 在拉伸作用下会促进 PVDF 晶体结构由 α 向 β 晶型转变。有研究指出^[15], 机械拉伸法改变 PVDF 的结晶结构主要取决于应力在试样上的分布。对于 PVDF 来说, 拉伸作用下, 应力全部作用于 PVDF 高分子链上, 改变高分子链的排列方式, 因此其晶型转变效率主要取决于拉伸应力大小及速率。对于 CNF/PVDF 复合材料来说, 拉伸应力在改变 PVDF 晶型的同时, 还改变了 CNF 的分布方向, 使其倾向于沿拉伸方向分散, 因此应力主要分布在 CNF/PVDF 界面区域。由图 1 可知, 1%~5% 的 CNF 都可均匀分散于 PVDF 基体中, CNF 的大比表面积, 使复合材料中产生大量 CNF/

PVDF 界面, 在拉伸作用下, 可进一步促进 PVDF 晶体结构由 α 向 β 晶型转变。

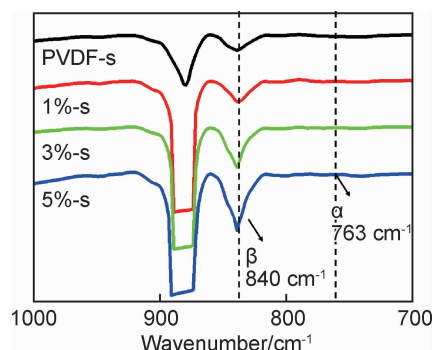


图 5 拉伸后 CNF/PVDF 复合材料的 FTIR 曲线

Fig. 5 FTIR spectra of stretched CNF/PVDF composites

2.2.2 结晶度变化

采用 Jade 软件对 XRD 测试结果进行拟合计算, 得出拉伸前后 PVDF 及其复合材料的结晶度, 如图 6 所示。由图 6 可知, 引入 CNF 后, PVDF 的结晶度均有不同幅度的提高, 表明 CNF 作为异相晶核能够促进 PVDF 结晶。经拉伸处理后, PVDF 及其复合材料的结晶度较拉伸前均有不同程度的降低。这可能是因为拉伸处理后部分 CNF 被拉直, 抑制了异相成核作用, 此时结晶度的变化主要取决于 PVDF 的晶型转变, 而 PVDF 由 α 晶型向 β 晶型转变会引致其结晶度下降^[7,13,16]。

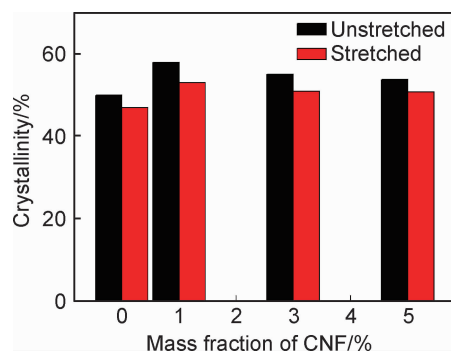


图 6 PVDF 及 CNF/PVDF 复合材料的结晶度对比图

Fig. 6 Comparison of crystallinity in CNF/PVDF composites before and after stretching

2.3 机械拉伸对复合材料 AC 导电率的影响

2.3.1 CNF 的影响

PVDF 及其复合材料在拉伸前的 AC 导电率如图 7 所示, 测试频率为 $1\sim 10^6\text{ Hz}$ 。由图 7 可见, 由于 PVDF 本身是绝缘材料, 其 AC 导电率有明显的频率依赖性, 随频率提高而增大。当 CNF 含量为 1% 时, 复合材料的 AC 导电率在频率 $\leq 10^5\text{ Hz}$ 时, 不再随频

率发生变化,在频率高于 10^5 Hz 时,仍然表现出频率依赖性,在整个测试频率范围内,AC 导电率提高至 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上。随着 CNF 含量进一步提高至 3% 以上时,复合材料的 AC 导电率发生显著变化,在整个测试频率范围内,AC 导电率的频率依赖性消失,AC 导电率大幅度提高,且随 CNF 含量增加会进一步提高。在 CNF 含量为 5% 时,复合材料的 AC 导电率达到最大值, $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 PVDF 的 AC 导电率 (100 Hz) 高 7 个数量级。根据逾渗理论可知^[17],当 CNF 含量达到 1% 时,CNF 已经在 PVDF 基体中形成导电网络通路,因此,CNF/PVDF 复合材料的逾渗阈值应该在 1% 附近。当 CNF 含量高于逾渗阈值时,即从 1% 增加到 3%,复合材料的 AC 导电率经历了第二次显著提高,从 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高 4 个数量级至 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这说明在逾渗阈值附近 (1%),CNF 在 PVDF 基体中仅形成了二维导电网络通路,此时 CNF 并没有相互接触,只是彼此间距离很近足以令电荷跃迁能隙,复合材料的导电率主要来源于电荷隧道效应导电机制^[18]。随着 CNF 含量进一步增加至 3%,CNF 相互接触,形成三维导电网络通路,AC 导电率能够再次大幅度提高。当 CNF 含量进一步提高至 5% 时,此时三维导电网络通路已经形成,因此,AC 导电率虽有提高,但是幅度不大。

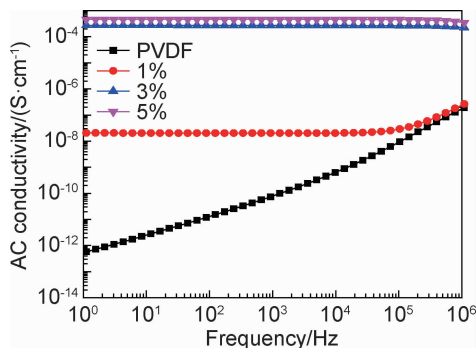


图 7 拉伸前 CNF/PVDF 复合材料的 AC 导电率

Fig. 7 AC conductivity of CNF/PVDF composites before stretching

2.3.2 机械拉伸的影响

PVDF 及其复合材料在拉伸后的 AC 导电率如图 8 所示。经过拉伸处理后,PVDF 的 AC 导电率仍具有明显的频率依赖性,随频率提高而增大。当 CNF 含量为 1% 和 3% 时,复合材料的 AC 导电率与 PVDF 无明显差别,同样具有明显的频率依赖性,随频率提高而增大。当 CNF 含量为 5% 时,复合材料的 AC 导电率发生显著变化,在测试频率范围内,AC 导电率不再随频率发生变化,AC 导电率大幅度提高至 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比 PVDF 的 AC 导电率 (100 Hz) 高 5 个数量级。这表

明经拉伸处理后复合材料的逾渗阈值被提高到 3%~5% 之间。可以看到,拉伸处理显著降低了复合材料的 AC 导电率,使得复合材料的逾渗阈值由 1% 附近提高到 3%~5% 之间。加入 CNF 后,复合材料的 AC 导电率主要取决于导电网络通路。AC 导电率的频率依赖性能够反映导电通路是否形成,如果材料的 AC 导电率不随频率发生变化,则说明导电网络通路已经在基体中形成。如图 7 所示,拉伸前 1% CNF 足以在 PVDF 基体中形成导电网络通路,拉伸后,当 CNF 含量达到 5% 时,才反映出导电通路的形成。拉伸处理对复合材料 AC 导电率的抑制作用可以从以下几个方面进行分析:首先,拉伸诱导 PVDF 晶型转变,导致结晶度下降,无定形相增加。众所周知,CNF 只能存在于 PVDF 的无定形相中^[19],增加无定形相会扩大 CNF 存在的空间,阻碍导电通路形成。在导电通路形成以前,扩大的无定形相会增加 CNF 彼此间的距离,这就需要更多的 CNF 才能形成导电通路,表现出显著提高的逾渗阈值。在导电通路形成以后,变大的无定形相会松弛已形成的导电通路,从而降低 AC 导电率,这一点可以由 5% CNF/PVDF 复合材料的 AC 导电率变化趋势证实,其导电率在整个测量频率范围内由 $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 降低至 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。其次,拉伸前 CNF 呈各向异性分布,拉伸后 CNF 倾向于沿着拉伸方向分散,这样会阻碍 CNF 相互接触。换句话说,拉伸处理破坏了 1% CNF/PVDF 复合材料内部的导电通路。进一步提高 CNF 含量,减小 CNF 之间的距离,仍然能够使电荷成功跃迁。

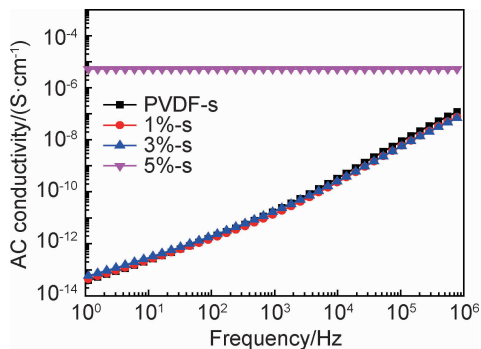


图 8 拉伸后 CNF/PVDF 复合材料的 AC 导电率

Fig. 8 AC conductivity of stretched CNF/PVDF composites

3 结论

(1) 拉伸处理可有效改变 CNF/PVDF 复合材料的结晶结构,使 PVDF 的晶型结构由 α 晶型的球晶结构转变为 β 晶型的微纤状晶体结构。

(2) 拉伸处理会降低 CNF/PVDF 复合材料的结

晶度。

(3)机械拉伸可显著降低 CNF/PVDF 复合材料的 AC 导电率,使其逾渗阈值由 1% 提高至 3%~5% 之间。

参考文献

- [1] 张军英,李新开,王清海,等. 聚偏氟乙烯的晶体结构及应用[J]. 工程塑料应用,2008,36 (12):79-81.
ZHANG J Y,LI X K,WANG Q H,et al. Crystal phase structure and application of poly (vinylidene fluoride) [J]. Engineering Plastics Application,2008,36 (12):79-81.
- [2] 顾明浩,张军,王晓琳. 聚偏氟乙烯的晶体结构[J]. 高分子通报,2006(7):82-87.
GU M H,ZHANG J,WANG X L. Crystal structure of poly (vinylidene fluoride) [J]. Chinese Polymer Bulletin,2006(7):82-87.
- [3] 冯玉军,井晓天,楼秉哲. 聚偏氟乙烯薄膜拉伸相变的研究[J]. 材料工程,1999(7):18-20.
FENG Y J,JING X T,LOU B Z. The research for the phase transition of stretching polyvinylidene fluoride film[J]. Journal of Materials Engineering,1999(7):18-20.
- [4] 张建芹,张军英,刘爱云,等. 拉伸工艺对聚偏氟乙烯薄膜结晶特性的影响[J]. 化工新型材料,2012,40 (3):141-143.
ZHANG J Q,ZHANG J Y,LIU A Y,et al. Effect of stretching technology on crystalline characteristic of PVDF thin films[J]. New Chemical Materials,2012,40 (3):141-143.
- [5] 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.
- [6] 罗璐,李小瑞,王海花,等. 羧基化碳纳米管/聚偏氟乙烯介电复合材料的制备与性能[J]. 功能材料,2018,49 (2): 02103-02112.
LUO L,LI X R,WANG H H,et al. Preparation and properties of carboxylated carbon nanotubes/poly(vinylidene fluoride) dielectric composites[J]. Journal of Functional Materials,2018,49 (2): 02103-02112.
- [7] COSTA P,SILVA J,SENCADAS V,et al. The effect of fibre concentration on the α to β -phase transformation,degree of crystallinity and electrical properties of vapour grown carbon nanofibre/poly(vinylidene fluoride) composites[J]. Carbon,2009,47: 2590-2599.
- [8] PATRO T U,MHALGI M V,KHAKHAR D V,et al. Studies on poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposites: effect of different clay modifiers[J]. Polymer,2008,49:3486-3499.
- [9] HUANG X Y,JIANG P K,KIM C,et al. Influence of aspect ratio of carbon nanotubes on crystalline phases and dielectric properties of poly(vinylidene fluoride)[J]. European Polymer Journal,2009,45 (2):377-386.
- [10] LANCEROS-MÉNDEZ S,MANO J F,COSTA A M,et al. FTIR and DSC studies of mechanically deformed β -PVDF films[J]. Journal of Macromolecular Science-Physics,2001,40:517-527.
- [11] YU S,ZHENG W,YU W,et al. Formation mechanism of β -phase in PVDF/CNT composite prepared by the sonication method[J]. Macromolecules,2009,42 (22):8870-8874.
- [12] BUCKLEY J,CEBE P,CHERDACK D,et al. Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with organically modified silicate[J]. Polymer,2006,47 (7):2411-2422.
- [13] PRIYA L,JOG J P. Polymorphism in intercalated poly(vinylidene fluoride)/clay nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science,2003,89:2036-2040.
- [14] SALIMI A,YOUSEFI A A. Analysis method;FTIR studies of β -phase crystal formation in stretched PVDF films[J]. Polymer Testing,2003,22:699-704.
- [15] HSU T C,GEIL P H. Deformation and transformation mechanisms of poly(vinylidene fluoride) (PVF2)[J]. Journal of Materials Science,1989,24 (4):1219-1232.
- [16] PENG Q Y,CONG P H,LIU X J,et al The preparation of PVDF/clay nanocomposites and the investigation of their tribological properties[J]. Wear,2009,266: 713-720.
- [17] LI Q,XUE Q Z,ZHENG Q B,et al. Large dielectric constant of the chemically purified carbon nanotube/polymer composites[J]. Materials Letters,2008,62:4229-4231.
- [18] AL-SALEH M H,SUNDARARAJ U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites[J]. Carbon,2009,47:2-22.
- [19] XU H P,DANG Z M. Electrical property and microstructure analysis of poly(vinylidene fluoride)-based composites with different conducting fillers[J]. Chemical Physics Letters,2007,438:196-202.

收稿日期:2019-11-01;修订日期:2020-02-20

通讯作者:孙莉莉(1983—),性别:女,工程师,博士,研究方向为高分子与复合材料,联系地址:北京市 81 信箱 83 分箱(100095),E-mail: sunlili_@163.com

(本文责编:解 宏)