

熔融共混法制备 UiO-66-NH₂/PVDF 纳米复合介电材料

解静静,段锦涛,魏驰原,史培鑫,陶鹏良,李海霞*

(南京工业大学浦江学院 土木与建筑工程学院,江苏 南京 211200)

摘要: 采用熔融共混法制备不同含量氨基功能化的金属有机框架材料(UiO-66-NH₂)的聚偏二氟乙烯(PVDF)复合材料,并对样品结构、形貌、力学性能和介电性能进行测试与表征。实验结果表明,添加适量UiO-66-NH₂时,UiO-66-NH₂在PVDF基体中分散均匀,与基体之间界面清晰,结合紧密。随着UiO-66-NH₂含量的增加,PVDF复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均呈现先增大后减小的趋势,当UiO-66-NH₂质量分数为1.0%时,复合材料的力学性能最佳。UiO-66-NH₂的加入提高了复合材料的体积电阻率,适量添加UiO-66-NH₂可以显著提高其介电常数,同时复合材料的介电损耗也呈现逐渐增大的趋势。

关键词: UiO-66-NH₂; 聚偏二氟乙烯; 熔融共混; 复合材料; 介电性能

中图分类号: TQ325.6

文献标志码: A

文章编号: 1005-3360(2026)02-0062-04

DOI: 10.15925/j.cnki.issn1005-3360.2026.02.011

Preparation of UiO-66-NH₂/PVDF Nanocomposite Dielectric Material by Melt Blending Method

XIE Jingjing, DUAN Jintao, WEI Chiyuan, SHI Peixin, TAO Pengliang, LI Haixia*

(School of Civil and Architectural Engineering, Nanjing Tech University Pujiang Institute, Nanjing 211200, China)

Abstract: Polyvinylidene fluoride (PVDF) composites containing different amounts of amino-functionalized metal-organic framework material (UiO-66-NH₂) were prepared by the melt compounding method, and the structure, morphology, mechanical properties, and dielectric properties of the samples were tested and characterized. The experimental results showed that when an appropriate amount of UiO-66-NH₂ was added, it was uniformly dispersed in the PVDF matrix, with clear interfaces and tight bonding between the filler and the matrix. As the content of UiO-66-NH₂ increased, the elongation at break and tensile strength of the PVDF composites first increased and then decreased. The mechanical properties of the composites were optimal when the mass fraction of UiO-66-NH₂ was 1.0%. The addition of UiO-66-NH₂ increased the volume resistivity of the composites, and an appropriate amount of UiO-66-NH₂ significantly increased the dielectric constant, while the dielectric loss of the composites also showed a gradually increasing trend.

Keywords: UiO-66-NH₂; PVDF; Melt blending; Composites; Dielectric properties

聚偏二氟乙烯(PVDF)是一种具有优异介电性能的聚合物材料,广泛应用于电子、电气等领域^[1-2]。尽管PVDF具有优异的介电性能,但其力学性能相对较弱,限制其在某些领域的应用。为了改善PVDF的力学性能,研究人员尝试添加各种纳米填料,其中氨基功能化的金属有机框架^[3-4]材料(UiO-66-NH₂)备受关注。研究表明,UiO-66-NH₂可作为纳米填料改善聚合物的力学性能和热稳定性^[5]。郑凯等^[6]

利用同轴静电纺丝技术制备ZIF-8@HNFs柔性复合膜材料,该材料可耐受200℃高温,且在多次弯折以及纯水和碱液浸泡后仍能保持结构稳定。XU等^[7]制备了UiO-66-NH₂/硅橡胶复合材料,显著提高了硅橡胶的热老化能力。GAO等^[8]制备了ZIF-67/硅橡胶复合材料,大幅提高了硅橡胶的热分解温度,并通过同步辐射光源研究了其抗氧化机理。

本研究合成了UiO-66-NH₂纳米填料,采用熔融共混法

收稿日期 Submitted date 2025-06-03; 修回日期 Revised date 2025-07-28; 录用日期 Accepted date 2025-08-30

基金项目: 南京工业大学浦江学院自然科学研究课题项目(njpi2023-1-09); 南京工业大学浦江学院科研创新团队建设项目(NJPI20230307)

*联系人, 442060704@qq.com

引用本文: 解静静,段锦涛,魏驰原,等. 熔融共混法制备 UiO-66-NH₂/PVDF 纳米复合介电材料[J]. 塑料科技, 2026, 54(2): 62-65.

Citation: XIE J J, DUAN J T, WEI C Y, et al. Preparation of UiO-66-NH₂/PVDF nanocomposite dielectric material by melt blending method [J]. Plastics Science and Technology, 2026, 54(2): 62-65.

制备不同含量 UiO-66-NH₂ 的 PVDF 纳米复合材料, 探讨 UiO-66-NH₂ 对 PVDF 纳米复合材料的介电性能和力学性能的影响, 为高性能介电材料的开发提供支持。

1 实验部分

1.1 主要原料

四氯化锆(ZrCl₄)、2-氨基对苯二甲酸(H₂BDC-NH₂), 分析纯, 阿法埃莎(天津)化学有限公司; N,N-二甲基甲酰胺(DMF), 分析纯, 国药化学试剂有限公司; PVDF, Kynar 720, 法国阿科玛公司。

1.2 仪器与设备

微机控制电子万能试验机, ETM-A, 深圳万测试验设备有限公司; X射线衍射仪(XRD), D8 ADVANCE, 德国布鲁克 AXS 公司; 飞纳扫描电子显微镜(SEM), Phenom Pro, 荷兰 Phenom-world B.V. 公司; 高阻计, ZC-36, 上海第六电表厂有限公司; 介质谱分析仪, IDAX300, 美国 Megger 公司; 不锈钢高压釜, 50 mL 聚四氟内衬, 全安仪器(上海)有限公司。

1.3 样品制备

1.3.1 UiO-66-NH₂ 的制备

根据文献[9]制备 UiO-66-NH₂。将 1.47 g ZrCl₄ 和 1.06 g H₂BDC-NH₂ 溶解于 150 mL 的 DMF 中。然后将溶液转移至 200 mL 四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中, 在 120 °C 的烘箱中反应 48 h。最后, 通过真空过滤从溶液中提取黄绿色的结晶产物。结晶产物在甲醇中浸泡 5 d 后活化, 然后过滤、干燥, 在 200 °C 的真空下加热 12 h。

1.3.2 PVDF 复合材料的制备

表 1 为 PVDF 复合材料的配方。按照表 1 的配方, 将称量好的原材料在钢制容器中 185 °C 下共混 5 min, 然后倒入 0.5 mm 厚钢制模具中, 自然冷却成型, 得到厚 0.5 mm 的 PVDF 复合材料。

表 1 PVDF 复合材料的配方

Tab.1 Formula of PVDF composites 单位: g

| 样品编号 | m_{PVDF} | $m_{\text{UiO-66-NH}_2}$ |
|----------|-------------------|--------------------------|
| PVDF-0 | 100.0 | 0 |
| PVDF-0.5 | 99.5 | 0.5 |
| PVDF-1.0 | 99.0 | 1.0 |
| PVDF-1.5 | 98.5 | 1.5 |
| PVDF-2.0 | 98.0 | 2.0 |

1.4 性能测试与表征

拉伸性能测试: 根据 GB/T 1040.1—2025 对样品进行拉伸强度及断裂伸长率的测试, 拉伸速率 50 mm/min。样条尺寸 75 mm×4 mm×2 mm。

XRD 测试: 剪取适当大小的片状样品置于 X 射线衍射仪上进行扫描。扫描速度 8 (°)/min, 波长 0.154 nm。

SEM 测试: 样品在液氮中脆断, 真空下喷金, 用扫描电子显微镜对其表面和断面进行观察, 加速加压 15 kV。

体积电阻率测试: 样品制备成 10 cm 直径的圆形片材, 根据 GB/T 31838.2—2019 在高阻计上进行测试。测试温

度 25 °C, 测试电压 1 kV。

介电频域谱测试: 根据 GB/T 1409—2006 进行测试。测试温度 25 °C, 频率 0.01~1 000.00 Hz。

2 结果与讨论

2.1 UiO-66-NH₂ 的表征

图 1 为 UiO-66-NH₂ 的 SEM 照片。从图 1 可以看出, UiO-66-NH₂ 粉末尺寸在纳米级别, 约为 20 nm, 且形状规则, 无团聚现象。

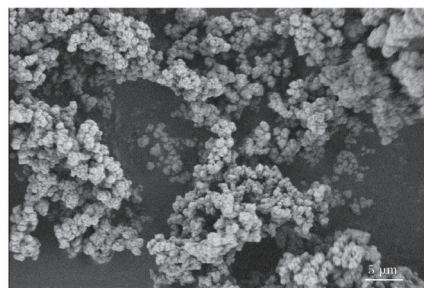


图 1 UiO-66-NH₂ 的 SEM 照片 (30 000×)
Fig.1 SEM image of UiO-66-NH₂ (30 000×)

图 2 为 UiO-66-NH₂ 的 XRD 谱图, 从图 2 可以看出, 本实验合成的 UiO-66-NH₂ 的 XRD 谱图与标准模拟曲线一致, 没有出现其他杂质峰^[10]。这说明了本实验合成的 UiO-66-NH₂ 粉末纯度较高, 没有其他晶体杂质产生。从峰型上看, 衍射峰窄而强, 说明合成的粉末结晶度高。

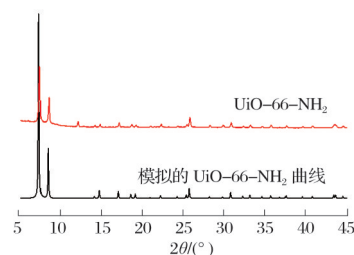


图 2 UiO-66-NH₂ 的 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of UiO-66-NH₂

2.2 PVDF 复合材料的性能分析

2.2.1 XRD 分析

图 3 为 PVDF 复合材料的 XRD 谱图。从图 3 可以看出, PVDF 在 2θ 为 17.8°、18.5° 和 20.0° 处出现 3 个特征峰, 这些峰分别为 PVDF 聚合物 α 晶体的 (100)、(002) 和 (110) 面的衍射^[11]。添加 UiO-66-NH₂ 后, 在 2θ 为 7.4° 和 8.6° 出现新的特征峰, 峰的强度随含量的增加而增强, 这些峰为 UiO-66-NH₂ 晶体结构的重要特征峰。在复合材料样品的 XRD 测试曲线中, 只观察到了 PVDF 和 UiO-66-NH₂ 的衍射特征峰^[12], 且峰的位置没有发生变化, 也没有其他新的峰出现, 说明 UiO-66-NH₂ 和 PVDF 复合没有发生化学反应。

2.2.2 SEM 分析

图 4 为 PVDF 复合材料的 SEM 照片和能量色散光谱。从图 4 可以看出, 纯 PVDF 膜 (PVDF-0) 材料的断面光滑平整, 随着 UiO-66-NH₂ 含量的增加, UiO-66-NH₂ 颗粒在

PVDF 基体中分散均匀,且与基体之间界面清晰,结合紧密。这表明 UiO-66-NH₂ 与 PVDF 基体之间具有良好的相容性和界面相互作用,均匀的分散和紧密的结合有利于应力在复合材料中的传递和分散,从而提高复合材料的力学性能^[13]。而当 UiO-66-NH₂ 的质量分数为 2.0% 时,UiO-66-NH₂ 发生团聚现象。从图 4f 可以看出,B 点中的 C 和 F 元素来自基材 PVDF,团聚相 A 点中的 C、O 和 Zr 元素来自 UiO-66-NH₂。

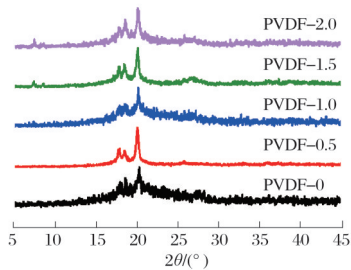


图3 PVDF复合材料的XRD谱图
Fig.3 XRD patterns of PVDF composites

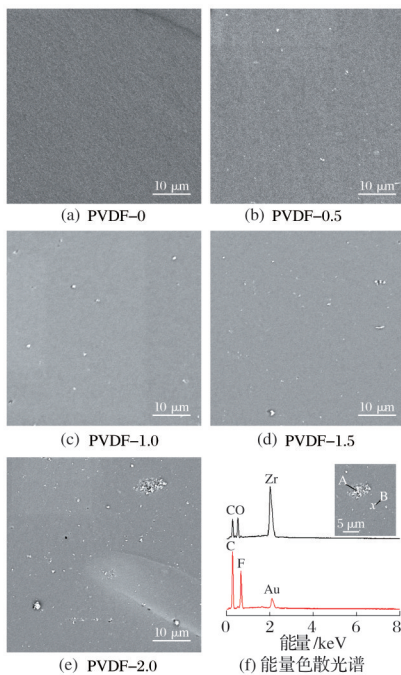
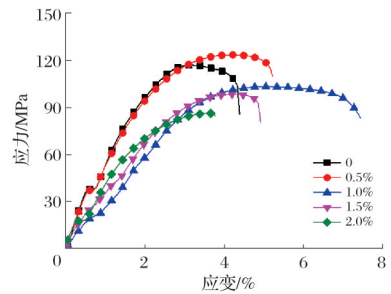


图4 PVDF复合材料的SEM照片和能量色散光谱(5 000×)
Fig.4 SEM images and energy dispersive spectroscopy of PVDF composites (5 000×)

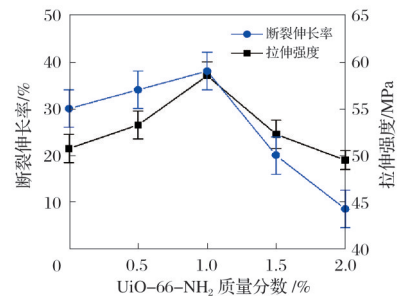
2.2.3 力学性能分析

图5为PVDF复合材料的力学性能。从图5a可以看出,随着UiO-66-NH₂含量的增加,复合材料的最大力先上升后下降。从图5b可以看出,随着UiO-66-NH₂含量的增加,PVDF纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均呈现先增大后减小的趋势。在添加质量分数为1%的UiO-66-NH₂时,复合材料的力学性能最佳,这主要是因为UiO-66-NH₂可以有效地传递和分散应力,提高复合材料的承载能力^[14-16]。同时,UiO-66-NH₂与PVDF分子链之间可能存在一定的相互作用,也有利于提高复合材料的拉伸强度。然而,当UiO-66-NH₂含量过高(质量分数为2%)时,纳米颗粒

发生团聚现象,导致应力集中和缺陷增多,从而降低复合材料的断裂伸长率和拉伸强度^[17]。



(a) 应力-应变曲线



(b) 断裂伸长率和拉伸强度

图5 PVDF复合材料的力学性能

Fig.5 Mechanical properties of PVDF composites

2.2.4 体积电阻率分析

图6为PVDF复合材料的体积电阻率。从图6可以看出,随着UiO-66-NH₂含量的增加,体积电阻呈下降趋势。PVDF复合材料的电导率呈现逐渐增大的趋势,这主要是因为UiO-66-NH₂是极性物质,UiO-66-NH₂的加入提高了复合材料的载流子浓度,从而提高了电导率^[18-21]。同时,UiO-66-NH₂与PVDF之间的界面作用也可能有利于电导率的提高。

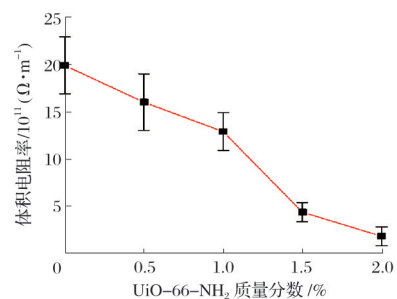


图6 PVDF复合材料的体积电阻率

Fig.6 Volume resistivity of PVDF composites

2.2.5 介电频域谱分析

图7为PVDF复合材料的介电损耗和介电常数。从图7a可以看出,PVDF纳米复合材料的介电损耗由低频率到高频率逐渐趋向于一个常数。而随着UiO-66-NH₂含量的增加,PVDF复合材料的介电损耗在低频区间呈现逐渐增大的趋势,同时在2 Hz时出现了一个峰。这主要是因为UiO-66-NH₂增加了复合材料的界面区域,界面极化效应增强,导致介电损耗增大^[22-24]。此外,UiO-66-NH₂本身的电导率较高,也可能对复合材料的介电损耗产生一定影响。而波峰的出现,可能是UiO-66-NH₂本身的框架空

间导致的^[25]。从图7b可以看出,PVDF复合材料的介电常数由低频率到高频逐渐降低趋向于纯PVDF的介电常数。而随着UiO-66-NH₂含量的增加,PVDF复合材料的介电常数在测试频率区间内呈现逐渐增大的趋势,这主要是因为UiO-66-NH₂具有高比表面积和多孔结构,可以增加复合材料的界面极化效应,从而提高介电常数^[26-27]。同时,UiO-66-NH₂表面的氨基官能团与PVDF分子链之间可能存在一定的相互作用,也有利于提高介电常数。

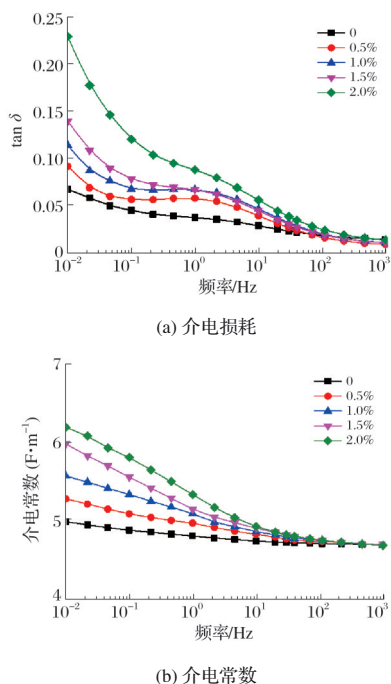


图7 PVDF复合材料的介电损耗和介电常数

Fig.7 Dielectric loss and dielectric constant of PVDF composites

3 结论

文章研究UiO-66-NH₂对PVDF复合材料力学性能和介电性能的影响。力学实验表明,随着UiO-66-NH₂含量的增加,PVDF纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先增大后减小的趋势,当UiO-66-NH₂质量分数为1.0%时,复合材料的力学性能最佳。体积电阻率实验表明,UiO-66-NH₂的加入提高了复合材料的体积电阻率。介电频域谱分析结果表明,适量添加UiO-66-NH₂可以显著提高其介电常数,同时PVDF复合材料的介电损耗也呈现逐渐增大的趋势。

参考文献

- [1] 张文镇,何美莹,张焕侠. GO杂化PVDF纳米纤维复合压电器件制备及性能研究[J]. 纺织科学与工程学报, 2024, 41(4): 88-92.
- [2] 张昊,陈钰,魏剑,等. 用于锂离子电池的固态聚合物电解质基质的研究进展[J]. 复合材料学报, 2025(5): 2442-2456.
- [3] 王丽苹,李仁星,余莹,等. 增强UiO-66-NH₂光催化水分解制氢性能的研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(7): 785-801.
- [4] 彭雨,吴依,杨紫微,等. UiO-66-NH₂及ZIF-8复合材料的制备及催化性能研究进展[J]. 广州化工, 2020, 48(13): 4-6.
- [5] 房梦迪,丁佳蓉,赵爱晨,等. UiO-66-NH₂/wood复合材料的制备及其甲醛吸附性能研究[J]. 现代化工, 2024, 44(增刊2): 269-273.
- [6] 郑凯,周全,杨帆,等. 中空纳米纤维内部生长金属有机框架柔性复合膜的制备与表征[J]. 复合材料学报, 2025, 42(3): 1622-1632.

- [7] XU S Y, GAO Q H, ZHOU C, et al. Improved thermal stability and heat-aging resistance of silicone rubber via incorporation of UiO-66-NH₂[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 274: 125182.
- [8] GAO Q H, LI J, HE Y C, et al. High-performance antioxidant behavior of zeolitic imidazolate framework-67 at low filler content in silicone rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 190: 109622.
- [9] 奥德,张皓冰,吕美婵,等. MOF-199@GO改性PVDF荷电纳滤膜的制备及其性能[J]. 化工学报, 2020, 71(增刊2): 297-305.
- [10] WANG H T, AO D, LU M C, et al. Alteration of the morphology of polyvinylidene fluoride membrane by incorporating MOF-199 nanomaterials for improving water permeation with antifouling and antibacterial property[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2020, 67(10): 1807-1817.
- [11] GONG Y Q, GAO S J, TIAN Y Y, et al. Thin-film nanocomposite nanofiltration membrane with an ultrathin polyamide/UIO-66-NH₂ active layer for high-performance desalination[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 600: 117874.
- [12] 王海涛,杨丹培,吕美婵,等. MOF-5/聚偏氟乙烯混合基质膜的制备及抗有机污染性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(6): 57-64.
- [13] GREGORIO JR R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(4): 3272-3279.
- [14] 宋九鹏,肇研,李学宽,等. 高韧性低黏度碳纳米管/聚醚酰亚胺/聚醚醚酮纳米复合材料的研究(英文)[J]. 新型炭材料(中英文), 2024, 39(4): 715-728.
- [15] 耿倩. MOF基纳米纤维复合膜的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.
- [16] 郭银利,黄煜,鲁振坦. 纳米纤维增强海藻酸钠复合薄膜的制备及性能研究[J]. 纺织工程学报, 2024(3): 19-29.
- [17] YE Q, LI J, HUANG Y Y, et al. Preparation of a cyclodextrin metal-organic framework (CD-MOF) membrane for chiral separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109250.
- [18] 郑舒方,王玉印,张泽楷,等. 石墨烯/聚氨酯复合材料制备及性能研究进展[J]. 功能材料, 2024, 55(1): 1048-1059.
- [19] 薛禹,谭妍妍,徐余欢,等. MXene/PVDF复合膜的制备、性能调控及其应用研究进展[J]. 精细化工, 2024, 41(2): 292-301.
- [20] HU J, ZHANG S F, TANG B T. 2D filler-reinforced polymer nanocomposite dielectrics for high-k dielectric and energy storage applications[J]. Energy Storage Materials, 2021, 34: 260-281.
- [21] 李海霞,解静静,魏驰原,等. 溶液法制备PVDF/煅烧高岭土复合膜的电绝缘性能研究[J]. 塑料科技, 2023, 51(8): 1-4.
- [22] LI Y, TIAN X J, YANG W, et al. Dielectric composite reinforced by *in situ* growth of carbon nanotubes on boron nitride nanosheets with high thermal conductivity and mechanical strength[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 718-724.
- [23] 符弘琛. 基于UiO-66-NH₂的两种化学战剂模拟物消防材料的合成、表征及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2025.
- [24] 王海燕,黄齐格,咸龙帝,等. 氮化硼负载BT@PANI核壳粒子协同改善复合材料介电与导热性能[J]. 功能材料, 2024, 55(10): 10134-10141.
- [25] 徐伦波,刘钰,李红林,等. 含氟MOF与PVDF共混制备高通量油水分离膜[J]. 工业水处理, 2025, 45(8): 83-89.
- [26] KOPACZ M, SZEWCZYK P K, DŁUGOŃ E, et al. Comparative analysis of electrophoretic deposition and dip coating for enhancing electrical properties of electrospun PVDF mats through carbon nanotube deposition[J]. Materials, 2025, 18(16): 3730.
- [27] PUJARTI H, ALVIANTI E T, MA'ARIFAH A, et al. Conductivity improvement in PAN/PVDF membrane with the addition of carbon quantum dots for high efficiency quasi-solid-state DSSC[J]. Diamond and Related Materials, 2025, 158: 112685.