

颗粒填充聚合物高介电复合材料

黄兴溢^{1,2}, 柯清泉^{1,2}, 江平开^{1,2*}, 韦 平^{1,2}, 汪根林^{1,2}

(1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240;

2. 上海市电气绝缘与热老化重点实验室, 上海 200240)

摘要:颗粒填充聚合物高介电复合材料兼具聚合物材料的易加工、低损耗、耐击穿性能和陶瓷材料的高介电等性能, 还可使金属材料具备介电性能, 可以广泛应用于电气、电子行业。本文综述了非均匀体系介电理论的历史背景, 以及陶瓷、金属颗粒填充聚合物高介电复合材料的组成、制备及介电性能的影响因素, 并着重讨论了界面相在复合材料研究中的重要性, 最后展望了发展方向。

关键词:颗粒; 聚合物; 陶瓷; 金属; 高介电

引言

高介电材料具有良好的储能和均匀电场的作用, 在电气、电子特别是电容器、电机及电缆领域有着极为重要的应用。

介电常数大于 30、介电损耗小于 0.02 的材料在电气工程领域有着广泛的应用。传统的介电材料通常为陶瓷材料或聚合物材料。有许多陶瓷材料介电常数高, 但难以加工、介电损耗大; 聚合物材料易加工、介电损耗低, 但介电常数低。也有一种聚合物是高介电材料, 即 PAQR(多省并醌类聚合物), 但属于半导体材料, 在高频下使用, 合成困难且价格昂贵不能广泛采用^[1]; 高介电陶瓷粒子填充的聚合物可以形成介电常数较高、易加工和低介电损耗等优异性能的材料。金属材料为良导体, 不能单独用作介电材料, 而金属粒子填充的聚合物在一定条件下却是可以形成性能优异的高介电材料。因此, 制备聚合物陶瓷复合材料以及聚合物金属复合材料是工程电介质材料研究的热点和重点^[2]。

目前, 颗粒填充的聚合物复合材料研究热点有两个。一是复合材料的介电理论研究, 主要是通过建立有效的模型提出计算、预言复合材料介电常数的公式, 从而可以根据对介电性能的实际需要设计材料的结构, 指导科研及生产; 二是复合材料的制备研究, 侧重于材料的合成与加工, 主要是探索制备高介电材料的工艺、方法。

1 颗粒填充复合材料的介电理论

由于不同相材料之间的不相容性和制备工艺的限制, 实际的颗粒填充复合材料通常都是非均匀体系, 即分散相(颗粒)在基相(基体)中是无规分布的, 且不同程度的存在集结或成簇。因此, 精确的求解非均匀体系介电常数是一件非常困难的事情。自 1891 年, Maxwell 建立了简单混合体系的介电常数方程以来, 众多研究者在至今的一个多世纪的时间里, 基于 Maxwell 方程或提出新的理论建立了若干计算非均匀体系的介电常数的方程^[3~17]。但是, 由于非均匀体系复合材料结构本身的复杂性, 绝大多数模型的适用性都是非常有限的, 准确的求解仍然仅限于具有理想结构或几何结构明确的非均匀体系。

1.1 Maxwell 介质方程^[3] (1873)

对于由球形颗粒(分散相)均匀分散在另一相(基相)的两相混合体系, Maxwell 导出了一个计算混合介质介电常数 ϵ 的公式,

基金项目:上海市重大科技攻关项目(045211024);

作者简介:黄兴溢(1979—), 博士生, 主要从事高分子电气绝缘材料的研究与开发。

* 通讯联系人, E-mail: pkjiang@sjtu.edu.cn.

$$\epsilon = \epsilon_1 \left[1 + \frac{3\nu_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{2\epsilon_1 + \epsilon_2 - \nu_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)} \right] \quad (1)$$

式中, ϵ 为混合介质的介电常数, ϵ_1 为基相的介电常数, ϵ_2 为分散相的介电常数, ν_2 为分散相的体积分数, ν_1 为基相的体积分数, 且 $\nu_1 = 1 - \nu_2$ (下同)。

该公式适用于低填充且两相介电常数相差不大的情形。

Maxwell 介质方程建立后, Rayleigh (1892)、Clausius (1894)、Maxwell-Garnett (1904)、Wiener (1912)、Lorentz (1916)、Wagner (1924) 等发展了 Maxwell 的理论, 扩展了 Maxwell 介质方程的应用范围。

1.2 Bruggeman 有效介质模型^[4,5]

早期的 Maxwell-Wagner 方程、Clausius-Mossotti 方程以及 Rayleigh 方程等, 只能适用于被包围相含量很低的情形, 无法预言由两个电导率显著不同组分组成的混合体系 (例如金属粒子填充的聚合物) 所出现的逾渗行为。Bruggeman 在 1935 年提出了非对称有效介质模型和对称有效介质模型。非对称有效介质模型与早期建立的模型相似仍不能预言逾渗阈值的出现。对称有效介质描述的是两相无明显包围的情形。Bruggeman 把对称有效介质看成是由球形颗粒无规混合并充满整个空间、各相拓扑等价的体系。有效介质模型成功预言了逾渗阈值以及在逾渗阈值处会发生导体-绝缘体转变, 因此获得了广泛推广、发展和应用。

理解与把握逾渗行为理论对于高介电复合材料的设计是极为重要的^[6]。对于逾渗体系, 体系的有效介电常数可表示成:

$$\epsilon = \epsilon_1 (p_c - p)^{-\beta} \quad (2)$$

式中, p 为孤立的分散相的体积分数, p_c 为逾渗阈值, 且 $p < p_c$, (下同) β 是与材料性质、微观结构以及绝缘体-导体界面的连通性有关的常数。

根据方程(2), 具有逾渗行为复合材料的介电常数反比于导体的实际填充分数与临界填充分数 (逾渗阈值) 之差。这样, 要得到高的介电常数就必须使得导体的填充分数接近临界值而又不能高于临界值。如果填充分数合适, 可以得到非常高的介电常数。然而, 由于逾渗行为的本质, 具有逾渗行为复合材料的电气与介电性能对材料的组成非常敏感, 组成的轻微变化就会引起材料性能的很大变化, 这给材料的生产以及材料性能指标的重现性带来了极大的挑战。

聚合物-导体颗粒复合体系是一类常规的高介电复合材料, 广泛用于电气电子行业。但这类体系都具有明显的逾渗行为, 生产上难以控制材料的性能指标。最近 Xu 等^[6]提供了一种有效的解决办法, 即在导体粒子的表面形成一层不导电层, 使得导体粒子相互接触时也无法形成导电通路, 但仍还保持导电粒子对介电常数的贡献。这样可以防止逾渗行为的出现, 从而容易制备高介电材料。

1.3 Doyle-Jacobs 方程^[7,8]

$$\frac{\epsilon/\epsilon_1 - 1}{\epsilon/\epsilon_1 + 2} = p[\alpha - (\alpha - 1/p_c)p/p_c] \quad (3)$$

式中, α 表示由于分散相的形状引起的极化率增量, 分散相为球形时 $\alpha = 1$ 。

许多绝缘材料中填入导电粒子后, 其介电常数会明显提高, 而介电增强值超出了仅考虑了偶极近似的 Clausius-Mossotti 方程所预计的值。Doyle 和 Jacobs 引入了有效集结模型和修正的有效集结模型, 解释了介电增强的原因, 此方程适用于填入任何形状粒子的复合体系。

1.4 Jayasundere-Smith 方程^[9]

$$\epsilon = \frac{\epsilon_1 \nu_1 + \epsilon_2 \nu_2 [3\epsilon_1 / (2\epsilon_1 + \epsilon_2) \parallel 1 + 3\nu_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1)]}{\nu_1 + \nu(3\epsilon_1) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_1) [1 + 3\nu_2(\epsilon_2 - \epsilon_1) / \epsilon_2 + 2\epsilon_1]} \quad (4)$$

Jayasundere-Smith 方程是在 Kerner 方程的基础上考虑了近邻分散球的相互作用导出的。如图 1 所示, 该方程与 0-3 聚合物/陶瓷压电复合材料(PVDF/PZT)的试验结果非常符合。

1.5 Vo-Shi 方程^[10]

Vo 和 Shi 在研究颗粒填充的聚合物复合材料的介电性能时提出了一个填充物-界面-基体三相模型, 其示意图如图 2 所示。

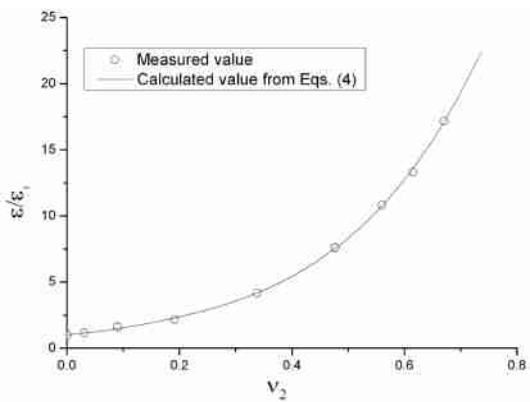


图 1 Jayasundere-Smith 方程与实验值的比较
Figure 1 Comparison of the calculated value from Jayasundere-Smith equation with experimental data

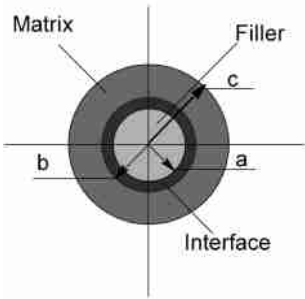


图 2 颗粒填充聚合物
三相体系示意图
Figure 2 Schematic for filler/polymer materials consisting of filler particles, interface and matrix

他们认为分散相(填充颗粒)与基相(聚合物)之间形成界面相,不同的界面相具有不同的组成和不同的相互作用形式,而复合体系的介电常数除了与分散相的尺寸、浓度有关外,还与界面相的相互作用程度有直接的关系。基于 Maxwell 理论,Vo-Shi 给出了计算复合体系介电常数的方程。

$$\frac{(\epsilon-1)}{(\epsilon+2)}=\left[\frac{(\epsilon_1-1)}{(\epsilon_1+2)}j-\frac{(2\epsilon_1+1)m}{(\epsilon_1+2)(2\epsilon_1+\epsilon_{in})}\phi_F\left[1+k\frac{(1-\phi_F)}{[1+k\phi_F]}\right]\right]\frac{1}{h}\tag{5}$$

j 、 ϕ_F 、 m 和 h 与复合材料本身的性质有关, ϵ_{in} 为界面相的介电常数, k 表征两相材料界面的相互作用。Vo-Shi 方程是一个对称方程,即能用于计算 $\epsilon_{filler}>\epsilon_{polymer}$ 也能计算 $\epsilon_{filler}<\epsilon_{polymer}$ 的场合。当 $\epsilon_{filler}>\epsilon_{polymer}$ 时, ϵ 随着 k 值的增加而增加;而当 $\epsilon_{filler}<\epsilon_{polymer}$ 时, ϵ 随着 k 值的增加而减小,这一结论无疑对介电材料的工程设计有着重要的实际意义。Vo-Shi 模型及方程的优点是物理意义清楚,缺点是参数较多且不易确定。

在 Vo-Shi 方程提出以前,Xue^[11] 也提出了一个具有界面球结构的聚合物/陶瓷颗粒无规二元混合体系的介电常数计算方程。对 BaTiO₃ 颗粒填充的聚苯乙烯体系研究表明,计算值与实验值符合的很好(如图 3 所示)。

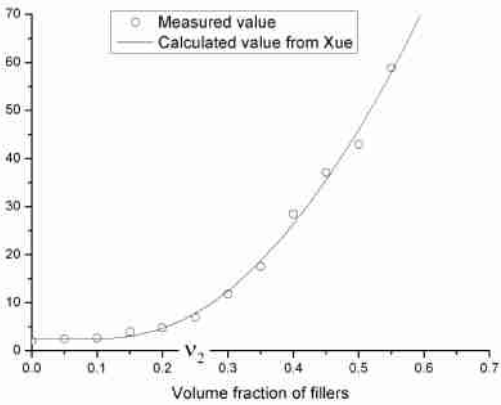


图 3 Xue 方程与实验值的比较
Figure 3 Comparison of the calculated value from Xue equation with experimental data

2 颗粒填充聚合物高介电复合材料的制备与性能

2.1 颗粒材料及基体材料的选择

制备颗粒填充聚合物高介电复合材料所使用的基体涵盖了众多的通用高分子和特种高分子,主要有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯共聚物(PVDF-TrFE)、聚偏二氟乙烯-三氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物(PVDF-TrFE-CTFE)、三元乙丙橡胶(EPDM)、环氧树脂(epoxy resin)以及聚酰亚胺(PI)等。

使用的颗粒主要有 Al、Ag 等金属粒子,聚苯胺(PANI)等导电高分子颗粒, BaTiO₃ (BT)、钛酸锶钡(BST)、铌镁酸铅-钛酸铅(PMN-PT)、TiC 等具有高介电常数的陶瓷颗粒以及 TiO₂ 等氧化物。最近也有多壁碳纳米管(MWNT)作为填充物的报道^[12]。

值得注意的是,一些陶瓷粒子的介电常数与本体材料并不相同,除了与晶体结构有关外,还与粒径有

密切的关系,选择上应有足够的考虑。

2.2 复合材料的制备方法

颗粒填充聚合物高介电复合材料的制备方法主要有共混加工法^[6]、溶液混合法以及原位法。共混加工法是将聚合物与陶瓷颗粒及其它添加剂先进行预混,然后再进行球磨研磨的方法。这种方法可以制备颗粒尺寸较小且分布均匀的复合材料,但能耗较高。Wong^[6,13,14]课题组系统地研究了陶瓷颗粒填充的环氧树脂体系,研究中大多使用共混加工法,即将环氧树脂、陶瓷颗粒、固化剂及硬化剂等预混后再在球磨机上充分混合数十小时至数天。Cho 等^[15~17]先将陶瓷颗粒与溶剂混合,球磨研磨后加入环氧树脂和固化剂再进行研磨,最后旋转涂膜。

溶液混合法^[18]是将聚合物和添加剂先在溶剂中溶解形成溶液,然后加入陶瓷颗粒或金属颗粒,混合均匀后除去溶剂得到复合材料。这种方法的优点是制备过程简单。因为有些聚合物难以找到有效的溶剂,所以这种方法局限性较大,且溶剂的使用,使得材料的后处理工序复杂,环保问题也需要特别考虑。Cannon 等^[19]建议,在与聚合物混合前先将填充颗粒在溶剂中短时间分散,这样可以有效地减少颗粒的凝聚。

原位法一般是先将填充颗粒与单体混合然后通过热、辐射等引发聚合的办法来制备复合材料。这种方法简单、环保,但能够使用的可聚合的单体有限。Popielarz 等^[20]研究了混有 BaTiO₃ 的 3 种不同极性的单体的聚合,并分析了所制得材料在 10Hz~10GHz 之间的介电常数与介质损耗的变化关系。

表 1 给出了已经报道的典型的颗粒填充聚合物高介电复合材料的组成、制备及介电性能。

表 1 典型的颗粒填充高介电聚合物复合材料的组成及介电性能
Table 1 Composition and dielectric properties of high dielectric polymer/particle composites

聚合物基体	填充颗粒			介电常数 ϵ 及 测试频率/ Hz (25℃)		文献
	名称	平均粒径	体积填充分数	ϵ	频率/Hz	
epoxy resin	BT	$\approx 1\mu\text{m}$	0.6	≈ 65	10^5	16
PE	BT	$1.2\mu\text{m}$	0.55	≈ 75	10^5	21
PVDF	MWNT	—	0.02	≈ 300	10^3	12
经辐照的 PVDF-TrFE	PMN-PT	$0.5\mu\text{m}$	0.5	≈ 125	10^2	18
epoxy resin	Ag	40nm	0.223	308	10^3	24
epoxy	Al	$3.0\mu\text{m}$	0.8(重量分数)	≈ 109	10^4	6
PVDF-TrFE-CTFE	PANI	$<1\mu\text{m}$	0.23	1925	10^2	36

2.3 分散相在基相中的形态对复合材料介电性能的影响

填充颗粒的分散性直接决定复合材料的性能。复合材料的介电常数一般随着填充颗粒分数的增加而增大,因此要得到符合要求的高介电材料,颗粒的填充量一般都比较较高。另一方面,陶瓷、金属等粒子本身与聚合物基体特别是非极性聚合物的亲和性较差,再加上聚合物的粘度都很大,这样在高填充的情况下,颗粒的团聚将会变得非常严重,而且还会有更多的气孔存在。因此,复合材料的力学、电气等性能可能会严重下降。

使用合适的偶联剂或表面活性剂对颗粒表面进行处理是防止或减少其凝聚的有效途径。表面活性剂具有两亲性结构,可以稳定填充粒子而起到分散作用。常用的偶联剂或表面活性剂有功能硅烷、有机钛酸酯、有机金属螯合剂以及磷酸酯等。Rao 等^[13]研究了不同表面活性剂对陶瓷粒子在环氧树脂中的分散性能,结果发现,不同的嵌段共聚物或单体表面活性剂对陶瓷粒子分散性有着很大不同,较高分子量的嵌段共聚物表面活性剂对填充量较高、粒径较小的陶瓷颗粒分散作用比单体表面活性剂差。他们认为原因有两个,一方面粒子较小,表面活性剂不易在其表面固定,另一方面表面活性剂分子量较大,不易调整定位。然而,在较低陶瓷颗粒填充的情况下,他们发现使用单体表面活性剂处理的 PMN-PT(体积比 3:1)颗粒填充的环氧树脂复合材料的介电常数(为 28)明显低于使用嵌段共聚物表面活性剂所得材料的介电

常数(为 55)。因此使用两嵌段共聚物表面活性剂是制备低填充高介电复合材料的可能途径。Chartier 等^[22]报道 MEK/EtOH(丁酮和乙醇的混合物)是 BaTiO₃ 颗粒的良好分散剂。

Ma 等^[23]研究了纳米 TiO₂ 颗粒填充的低密度聚乙烯(LDPE)复合材料,结果发现用极性硅烷偶联剂处理的 TiO₂ 颗粒在 LDPE 中的分散性比未处理过的还要差,这主要是由于 TiO₂ 颗粒的表面引入了极性基团,与非极性的 LDPE 相容性更差,导致彼此团聚。然而,相对于 TiO₂ 颗粒直接填充的复合材料,偶联剂中极性基团的引入提高了材料的击穿强度,并且抑制了空间电荷的产生。

金属是良导体,相对于陶瓷颗粒,金属颗粒填充的聚合物复合材料逾渗阈值一般较低,而金属颗粒含量一旦达到逾渗阈值,材料将失去介电性能,变成导体。因此金属颗粒在基体中保持分散性尤为重要。Qi 等^[24]制备了 Ag 粒子填充的环氧树脂复合材料,当使用巯基琥珀酸作分散剂时,制备了银含量为 22vol%,介电常数高达 308 的复合材料。

2.4 界面相的研究

许多研究者认为,颗粒填充的聚合物复合材料由三相组成:基相(聚合物)、分散相(填充颗粒)以及界面相(聚合物与填充颗粒之间的界面区),其示意图见图 1。界面相的组成、极化形式及电导等与基相和分散相有着很大不同;一方面,聚合物与填充粒子之间存在着相互作用;另一方面,为了增加基相与界面相的亲合性,界面相一般都会存在化学偶联剂或表面活性剂。在很多情况下,界面相是复合材料介电性能的决定性的因素^[25~32]。

在纳米复合材料中,由于界面区的体积分数较大,即使低填充时也有可能发生界面区重合,因此少量的填充剂可影响材料的电行为。许多研究者^[25]甚至认为那些互相交叠的相互作用区是“准导电区”,电荷可以在这些区域耗散,这样,界面区的存在就可以改善复合材料的击穿强度和耐压性能。

极性基团对电子具有散射作用,所以界面区中引入的一些化学偶联剂或表面活性剂往往可以提高复合材料的击穿强度,改善材料中的空间电荷分布。如果填充粒子的尺寸接近聚合物链的构象长度(conformation length),那么粒子与聚合物之间就会存在协同作用,进而消除或抑制常规填充复合材料所普遍存在的 Maxwell-Wagner 极化。

一个球形纳米粒子填充的体系,当界面厚度为粒子半径的五分之一时,界面相的体积就会占到整个粒子体积的 50%。因此,对于纳米复合材料而言,界面相决定了复合材料的性能。Nelson 等^[33]同时研究了微米、纳米 TiO₂ 颗粒填充的环氧树脂,结果发现不同体系材料的局部放电、导电、耐电压以及介电损耗等行为存在着差别。纳米复合材料的局部放电以及耐压性能明显优于微米复合材料,他们认为这是因为纳米复合材料的界面极化行为与微米复合材料不同造成的。在低频区,纳米体系的介电常数明显高于微米体系,而在高频区则没有差别,Lewis^[25]指出,在低频区,电荷在纳米粒子两极的积累产生的非同步偶极运动是介电常数增加的主要原因。纳米体系的介电损耗行为与微米体系显著不同:微米体系的介电损耗随频率的增加而增加,在中频区没有明显的强分散;而纳米体系的介电损耗随频率的变化有两种表现,在玻璃化温度以下,介电损耗单调增加,而在玻璃化温度以上,介电损耗表现为一个宽峰,并且峰值随着温度的升高移向高频区,这说明,在玻璃化温度以上纳米体系的松弛是一个热激发过程。

Shi 等^[34~35]在研究陶瓷颗粒填充的环氧树脂复合材料的介电性能时发现,引入少量的功能硅烷偶联剂或非离子表面活性剂时,界面相的介电常数会有改变,这个过程可用图 2 来说明。当不存在偶联剂或表面活性剂时,聚合物链在界面相与陶瓷粒子存在着相互作用,而当引入偶联剂或表面活性剂时,在界面区与陶瓷粒子发生作用的不再是聚合物链或者说只有部分聚合物链,偶联剂或表面活性剂与界面的相互作用改变了界面区的极化行为;极性基团的引入能够有效增加极化,而分子间氢键的形成却能限制分子的运动进而抑制分子极化,因此界面相的介电常数会发生变化,既有可能变大又有可能变小。

3 颗粒填充聚合物高介电复合材料的应用

高介电材料的主要功能是高储能和均匀电场,而颗粒填充聚合物高介电复合材料同时兼具聚合物材料的易加工、低损耗、耐击穿性能和陶瓷材料的高介电等性能,因此可以广泛应用于高储能电容器(尤其

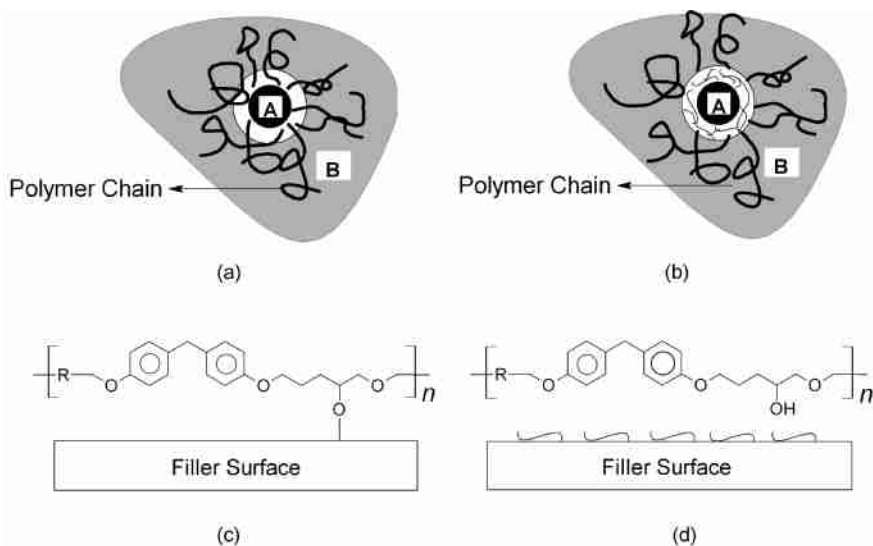


图 2 偶联剂或表面活性剂对复合材料各相之间相互作用的影响

Figure 1 Mechanism of influence of surfactants or coupling agents on the polymer composite

是用于电子行业的埋入式电容器)、电缆终端材料以及防晕材料等;一些具有压电、热释电性能的复合材料还可以用于传感器、红外探测以及热电能量转换等民用、军事领域;一些具有正、负温度系数的高介电复合材料还可应用于电热调节器等领域。

4 展望

目前,尽管在实验室已经制备出了介电常数高达几百甚至超过 1000 的颗粒填充聚合物高介电复合材料^[24,36],但还存在介电常数的提高与介电损耗降低之间的矛盾。另外,使用的基础材料成本过高、制备过程高耗能以及环保性差也是限制其应用的主要因素。因此,提高复合材料的介电常数的同时控制介电损耗的增加、优化生产工艺等将是今后研究的重点。高介电复合材料在工程领域有着重要的应用,因此,以通用高分子为基体的高介电复合材料的研究应获得足够的重视。

随着纳米科技的日渐成熟,如何发挥纳米材料的纳米效应制备先进的高介电复合材料将会成为这一领域的研究热点。

参考文献:

- [1] Pohl H A, Pollak M. J Chem Phys, 1977, 66(9): 4031~4040.
- [2] Shen Y, Yue Z X, Li M, Nan C W. Adv Funct Mater, 2005, 15(7): 1100~1103.
- [3] Brosseau C, Beroual A, Prog Mater Sci, 2003, 48(5): 373~456.
- [4] 殷之文. 电介质物理学, 第二版. 北京: 科学出版社, 2003, 15~17.
- [5] Bruggeman D A G. Ann Phys(Leipzig), 1935, 24: 636~644.
- [6] Xu J W, Wong C P. Appl Phys Lett, 2005, 87(8): No. 082907.
- [7] Doyle W T, Jacobs I S. Phys Rev B, 1990, 42(15): 9319~9327.
- [8] Doyle W T, Jacobs I S. J Appl Phys, 1992, 71(8): 3926~3936.
- [9] Jayasundere N, Smith B V. J Appl Phys, 1993, 73(5): 2462~2466.
- [10] Vo H T, Shi F G. Microelectron J, 2002, 33(5-6): 409~415.
- [11] Xue Q Z. J Mater Sci Tech, 2000, 16: 367~369.
- [12] Wang L, Dang Z M. Appl Phys Lett, 2005, 87(4): No. 042903.
- [13] Rao Y, Takahashi A, Wong C P. Composites Part A, 2003, 34(11): 1113~1116.
- [14] Rao Y, Ogitali S, Kohl P, et al. J Appl Poly Sci, 2002, 83(5): 1084~1090.
- [15] Cho S D, Lee J Y, Hyun J G, et al. Mater Sci Eng B, 2004, 110(3): 233~239.
- [16] Cho S D, Lee S Y, Hyun J G, et al. J Mater Sci Mater Electr, 2005, 16(2): 77~84.

- [17] Cho S D, Jang K W, Hyun J G, et al. IEEE Trans Electr Packag Manufa, 2005, 28(4); 297~303.
- [18] Bai Y, Cheng Z Y, Bharti V, et al. Appl Phys Lett, 2000, 76(25); 3804~3806
- [19] Cannon W R, Morris J R. Mikeska Adv Ceram, 1984. 9; 164~183.
- [20] Popielarz R, Chiang C K, Nozaki R, et al. Macromolecules, 2001, 34 (17); 5910~5915.
- [21] Nagata K, Kodama S, Kawasaki H, et al. J Appl Polym Sci 1995, 56; 1313~1321.
- [22] Chartier T, Jorge E. J Eur Ceram Soc, 1993, 11; 387~393.
- [23] Ma D L, Hugener T A, Siegel R W, et al. Nanotechnology, 2005, 16; 724~731.
- [24] Qi L, Lee B, Chen I, Samuels S H, et al. Adv Mater, 2005, 17(14); 1777~1781.
- [25] Lewis T J. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 1994, 1(5); 812~825.
- [26] Lewis T J. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2004, 11(5); 739~753.
- [27] Lewis T J. IEEE-ICSD, 2004; 792~795.
- [28] Nelson J K, Fothergill J C, Dissado L A, et al. IEEE-CEIDP, 2002; 295~298.
- [29] Nelson J K, Hu Y. IEEE-CEIDP, 2003; 719~722.
- [30] Nelson J K, Hu Y. IEEE-ICSD, 2004; 832~835.
- [31] Nelson J K, Utracki L A, MacCrone R K, et al. IEEE-CEIDP, 2004; 314~317.
- [32] Tanaka T, Kozako M, Fuse N. IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2005, 12(4); 669~681.
- [33] Nelson J K, Hu Y. J J Phys D-Appl Phys, 2005, 38(2); 213~222.
- [34] Todd M G, Shi F G. IEEE Trans Compon Packag Technol, 2003, 26(3); 667~672.
- [35] Todd M G, Shi F G. J Appl Phys, 2003, 94(7); 4551~4557.
- [36] Huang C, Zhang Q M, Su J. Appl Phys Lett, 2003, 82(20); 3502~3504.

Particle-filled Polymer Composites with High Dielectric Constant

HUANG Xing-yi^{1,2}, KE Qing-quan^{1,2}, JIANG Ping-kai^{1,2}, WEI Ping^{1,2}, WANG Gen-lin^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Shanghai key lab of Electrical Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240, China)

Abstract: Particle-filled polymer composites with high dielectric constant can be used widely in electrical and electric industry since polymer/ceramic particle composites utilize easy fabrication, low dielectric loss and high breakdown strength of polymers as well as high dielectric constant of ceramics, and polymer filled with metal particles has good dielectric properties. In this paper, the research of dielectric mixture theory are reviewed, the composition, fabrication and influencing factor of dielectric properties of polymer/particle composites are also discussed with emphasis on the role of interfaces. At last, the prospects of the possible developments in the future are pointed out.

Key words: Particles; Polymer; Ceramic; Metal; High dielectric properties