

高介电常数树脂基复合材料的研究进展

郑龙辉,袁 莉,梁国正*,顾媛娟*

(苏州大学材料与化学化工学部,苏州 215123)

摘要:高介电常数(high-k)树脂基复合材料(RMCs)以其良好的加工性能、突出的机械性能及优异的介电性能受到人们的广泛关注和重视,显示出巨大的应用潜力,因而成为近年来功能材料领域的研究热点。如何实现更高介电常数、更低介电损耗和更优异的力学性能成为该领域的研究重点。本文根据近年来 high-k RMCs 的研究现状,重点介绍了本课题组在该方向的研究进展,以期对综合性能优异的 high-k RMCs 的发展提供一些思路和方法。

关键词:高介电常数;树脂基复合材料;介电损耗;功能体;空间结构

引言

高介电常数(high-k)材料在微电子、能源、电气工程、生物医学工程等领域具有重大的应用价值^[1]。而树脂基复合材料(RMCs)的轻质、易加工、高机械性能和强可设计性^[2, 3]为 high-k 材料的研究、开发与应用开辟了新的道路,注入了无尽的活力。因此,high-k RMCs 成为近年来功能材料领域的研究热点。

high-k RMCs 的基本类型可分为导体/树脂和陶瓷/树脂复合材料两大类。其中,导体/树脂复合材料取得 high-k 的机理是基于导体-绝缘体渗流体系的渗流理论,当导体填料接近渗流阈值(f_c)时,导体/树脂复合材料表现出高的介电常数^[4, 5]。通常情况下, f_c 远远低于陶瓷/树脂复合材料所需要的含量,因此,导体/树脂复合材料有利于保持聚合物的良好工艺性和力学性能^[3]。但是,该类复合材料在获得 high-k 的同时,也往往存在高介电损耗,不利于实际应用^[6, 7]。因此,如何制备兼具 high-k、低介电损耗和低 f_c 是成为该类材料研究的核心问题。

针对上述科学问题,近年来国内外研究者从树脂基体、填料、制备工艺以及填料与树脂之间的界面性质等影响因素进行了深入的研究。苏州大学先进树脂基复合材料重点实验室长期致力于先进树脂基复合材料的研究与开发工作。近年来,在 high-k RMCs 领域展开了较多的工作。工作重点是围绕上述核心问题,寻找解决现有研究和应用中存在的一些关键难题的原创性方法,并阐明影响复合材料介电性能的因素与机制。我们选择的树脂基体是耐热热固性树脂的典型品种——氰酸酯(CE)和双马来酰亚胺(BMI)树脂。与热塑性树脂相比,CE 和 BMI 树脂具有良好的加工性和反应性,可赋予 high-k RMCs 更强的可设计性,而其突出的耐热性、耐腐蚀性等优势为材料在尖端领域的应用奠定了基本保障。

1 以改善分散性为目的导体/树脂复合材料

大量研究表明,RMCs 的介电性能与功能体在树脂基体中的分散性以及它们之间的界面作用密切相关^[8~13]。改善分散性的常用方法是化学改性无机功能体,但是该方法往往降低了导体的电导率。我们的工作重点围绕如何尽可能减少化学法带来的问题,并探索物理方法改善分散性的途径。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.002

收稿:2015-05-19;修回:2015-06-09;

基金项目:国家自然科学基金(51473107,51173123,50773048)、江苏省普通高校自然科学基金研究项目的重大项目(11KJA430001)、江苏高校优势学科建设工程(PAPD)项目;

作者简介:郑龙辉(1988—),男,博士研究生,主要从事先进树脂基复合材料的研究;

* 通讯联系人:梁国正,教授,E-mail:lgzheng@suda.edu.cn;顾媛娟,教授,E-mail:ajgu@suda.edu.cn.

1.1 导体/树脂复合材料

利用高速搅拌在多壁碳纳米管(MWCNT)/CE 复合材料中加入第三组分膨胀石墨(EG),得到 EG-MWCNT/CE 三元复合材料。研究发现,EG 的加入不仅有助于 MWCNTs 的分散,减少 MWCNTs 之间的相互缠结(见图 1),而且能在低含量填料下形成导电通路,降低复合材料的 f_c 。此外,相比于 MWCNT/CE 和 EG/CE 二元复合材料,EG-MWCNT/CE 三元复合材料在更低的 EG 含量下可以实现更高的介电常数和较低的介电损耗(见图 2),这些现象的变化是由于 EG 和 MWCNT 形成协同效应而引起的^[14]。

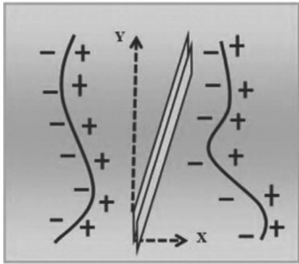


图 1 EG 与 MWCNT 相互作用示意图
Figure 1 The interaction between EG and MWCNTs

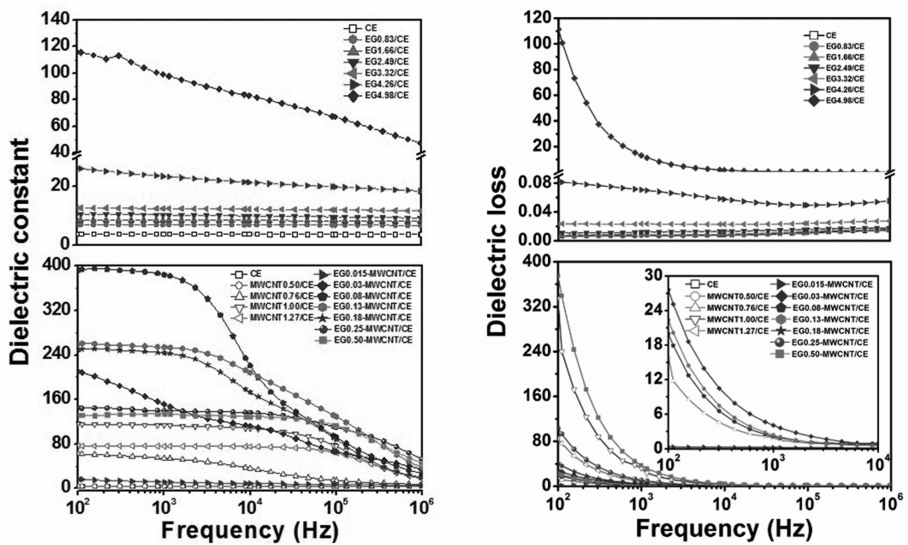


图 2 EG/CE、MWCNT/CE 和 EG-MWCNT/CE 复合材料的介电性能-频率谱图
Figure 2 Dielectric property as a function of frequency for EG/CE, MWCNT/CE and EG-MWCNT/CE composites

1.2 导体@绝缘体/树脂复合材料

为了避免导电网络形成时出现的介电损耗急剧增大,研究者们采用半导体或绝缘体包裹导体,避免导体间的相互接触,从而获得低介电损耗。但是这种方法往往由于包覆层的存在而降低了导体的电导率,导致 f_c 的升高,对复合材料的成型以及力学性能等带来不利影响。

我们合成了三种兼具超支化聚硅氧烷和聚苯胺特性的超支化聚苯胺(HSiPA)(见图 3),其最大的特点是不仅具有优良的电导率和溶解性^[15, 16],可以利用 HSiPA 的 sp^2 杂化结构与 MWCNTs 表面的共轭结构形成 π - π 作用,而且超支化结构决定了少量 HSiPA 就可以实现对 MWCNTs 的包覆。所得到的 HSiPA/MWCNT/EP 复合材料的 f_c 仅为 0.48~1.26% (wt)^[4, 17, 18]。除了形成有机包覆层外,我们在碳纳米管(CNT)表面接枝了具有巨介电常数(室温下的介电常数高达 10^5)的 $Li_xTi_yNi_{1-x-y}O$ (LTNO),制

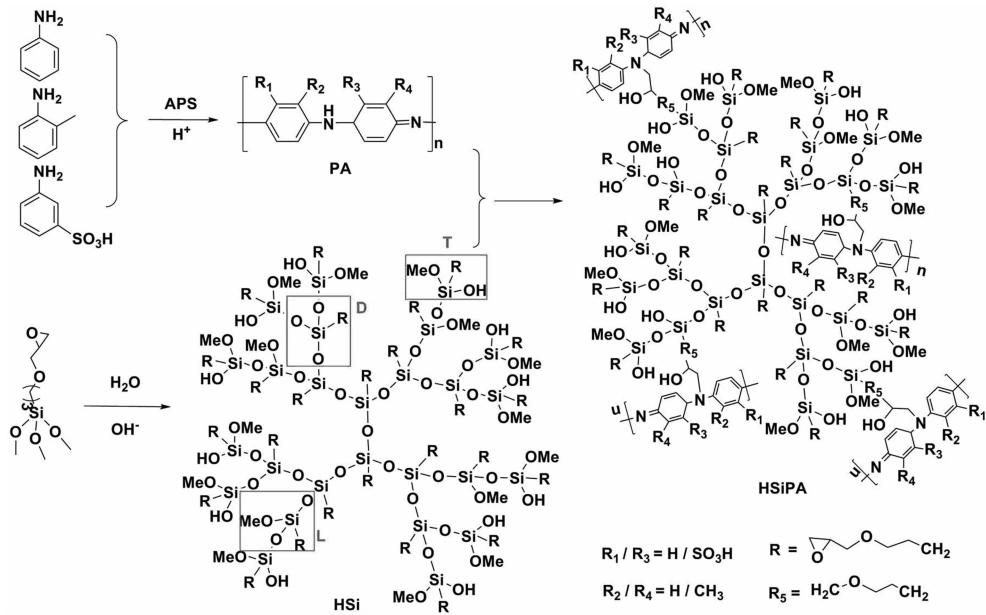


图 3 HSiPA 的合成示意图

Figure 3 The synthesizing mechanism of HSiPA

备了新型杂化体 LTNO_x-CNT(见图 4)^[19] 及其环氧(EP)树脂复合材料(LTNO_x-CNT/EP)^[20]。研究表明,LTNO 的引入减少了 CNT 之间的团聚,有效地提高了 CNT 在 EP 树脂中的分散性(见图 5)。可贵的是,在复合材料未达到 f_c 时,就可以获得 high-k。例如,(LTNO₄-CNT)0.5/EP 复合材料的介电常数和介电损耗分别是 aCNT0.5/EP 复合材料的 1.4 倍和 0.015 倍^[2]。

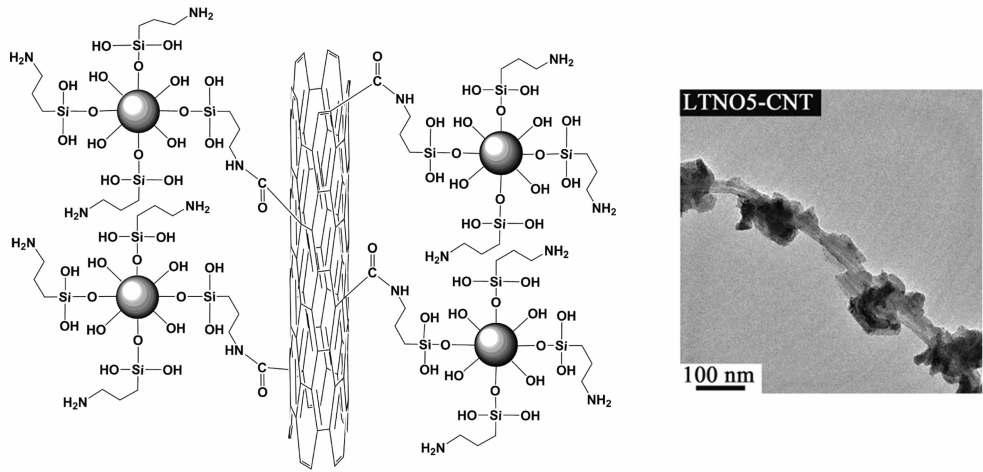


图 4 LTNO_x-CNT 的结构示意图及其 TEM 图

Figure 4 The schematic structure and TEM image of LTNO_x-CNT

研究发现,绝缘体的包覆层能够改变 RMCs 中功能体与树脂之间的界面极化方式^[21]。然而,在绝缘体包覆层的厚度对材料的介电性能影响方面的研究鲜有报道。为明确包覆层的厚度与复合材料介电性能之间的关系,我们通过控制氧化时间,利用高温氧化二硼化钛(TiB_2)得到不同壳层厚度的氧化二硼化钛(O_n-TiB_2)(见图 6)。以含量为 25%(vol)的 O_n-TiB_2 为功能体填料,系统研究了不同壳层厚度的 O_n-TiB_2 对 O_n-TiB_2 25/EP 复合材料电性能和介电性能的影响。研究发现,随着 TiB_2 氧化时间的延长, O_n-TiB_2 壳层厚度增加,复合材料的介电损耗逐渐下降,电导率也是逐渐地下降。当 TiB_2 的氧化时间为

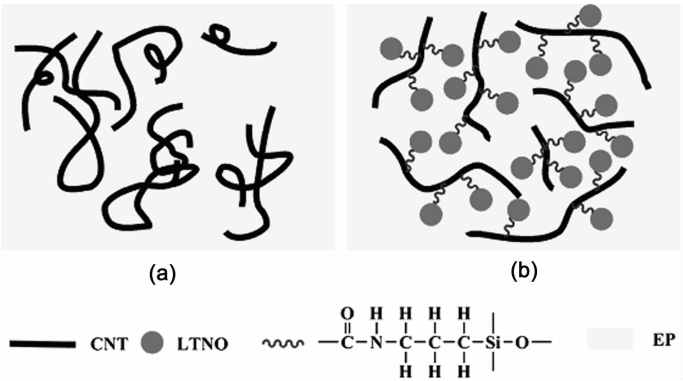


图 5 复合材料的结构示意图

(a)aCNT0. 5/EP, (b)(LTNO_x-CNT)0. 5/EP

Figure 5 Schematic dispersions of the fillers in the aCNT0. 5/EP (a) and (LTNO_x-CNT)0. 5/EP (b) composites

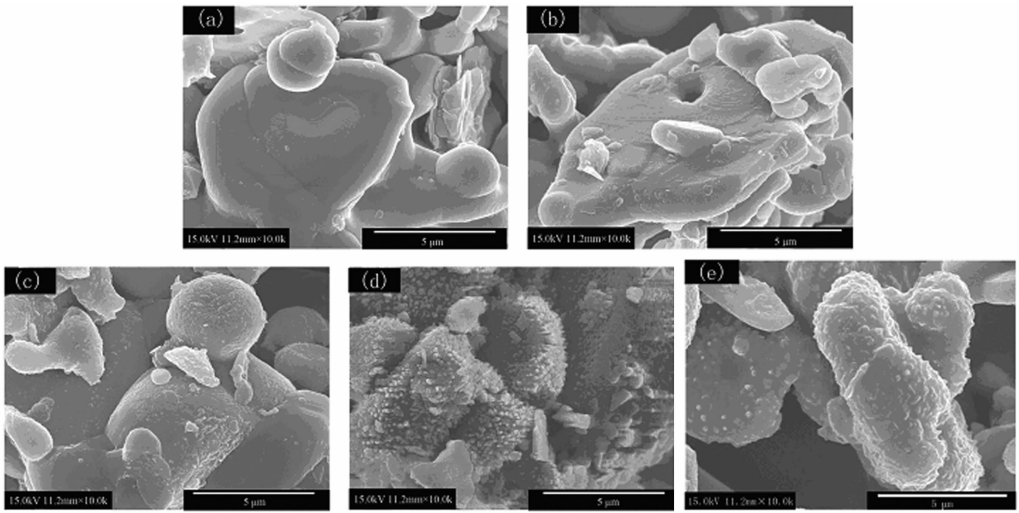


图 6 O_n -TiB₂ 的 SEM 图

(a) TiB₂, (b) O₅-TiB₂, (c) O₁₀-TiB₂, (d) O₂₀-TiB₂, (e) O₃₅-TiB₂

Figure 6 SEM images of O_n -TiB₂

(a), O₅-TiB₂ (b), O₁₀-TiB₂ (c), O₂₀-TiB₂ (d), and O₃₅-TiB₂ (e)

20min 时,复合材料表现出较优异的介电性能,其介电常数为 407(1Hz),而介电损耗仅是相当功能体含量的 TiB₂/EP 复合材料的 0.06 倍。同时,通过模拟 O_n -TiB₂/EP 复合材料的等效电路,研究了复合材料兼具 high-k 和低介电损耗的本质^[22, 23]。

此外,利用高温氧化 TiB₂,结合化学合成的方法,制备了 TiO₂@TiB₂-rGO 新型杂化材料(见图 7)。研究发现,在 100Hz 时,TiO₂@TiB₂-0.75rGO/EP 复合材料的介电常数和介电损耗分别是 0.75rGO/EP 复合材料的 1.14 倍和 5.8×10^{-2} 倍,导体@绝缘体/树脂复合材料表现出优异的介电性能^[24]。

Fu 等^[25]利用聚多巴胺的良好粘附性在氧化石墨烯表面进行多巴胺自聚合,随后通过水合肼化学还原得到聚多巴胺包覆石墨烯(RDGO)。聚多巴胺可以有效地避免石墨烯的堆叠,促进石墨烯分散在 N,N-二甲基甲酰胺中,从而便于通过溶液共混法制备 PVDF/RDGO 复合材料。研究发现,含有 0.70% (wt)RDGO 的复合材料的介电常数为 176,是基体的值的 17 倍,而其介电损耗降至 0.337(1000Hz)。

Zhang 等^[26]利用 π - π 堆积反应,四氨基铜酞菁(4NH₂-CuPc)与酸处理的多壁碳纳米管(a-

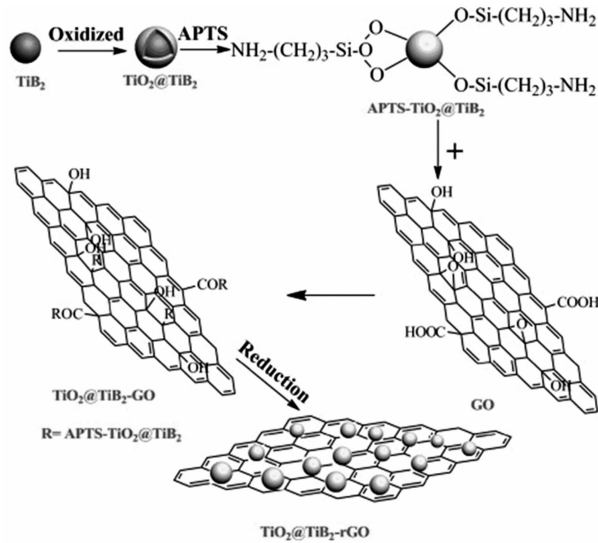


图 7 $\text{TiO}_2 @ \text{TiB}_2\text{-rGO}$ 杂化材料合成示意图

Figure 7 Schematic synthesis of $\text{TiO}_2 @ \text{TiB}_2\text{-rGO}$ hybrids

MWCNTs)反应,通过调控 $4\text{NH}_2\text{-CuPc}$ 的浓度,制备了不同壳层厚度的 $\text{a-MWCNTs}/4\text{NH}_2\text{-CuPc}$ 核壳材料。以该核壳材料为填料,PVDF 为聚合物基体,制备了 $\text{a-MWCNTs}/4\text{NH}_2\text{-CuPc}/\text{PVDF}$ 复合材料。研究发现, $4\text{NH}_2\text{-CuPc}$ 有助于 a-MWCNTs 分散在 PVDF 中,阻碍形成电子传输通道。当 a-MWCNTs 和 $4\text{NH}_2\text{-CuPc}$ 的含量分别为 9%(wt)和 13.5%(wt)时,复合材料的介电常数达到最大值 3200,介电损耗为 2.1(1000Hz)。Xue 等^[27]利用水热法制备了无定型碳包覆碳纳米管($\text{MWCNT} @ \text{AC}$),用于增强 PVDF 的介电常数。研究发现,无定型碳不仅作为绝缘层阻止相邻碳纳米管之间的接触,同时也提高了碳纳米管在 PVDF 中的分散性,在 1000Hz 时,复合材料的介电常数可达到 5910(损耗约为 2),其介电常数大约是 MWCNT/PVDF 复合材料的 5 倍。

1.3 导体/陶瓷/树脂复合材料

陶瓷/树脂复合材料和导体/树脂复合材料都具有独特的性能^[25, 28]。然而,为获得 high-k 的陶瓷/树脂复合材料需要加入大量的陶瓷填料(大于 50%(vol)),而导体/树脂复合材料虽一定程度上降低了导体填料的填充量,但当渗流现象发生时,所得复合材料往往也表现出较高的介电损耗。新型导体/陶瓷/树脂复合材料将有利于进一步优化复合材料的综合性能,在获得更高介电常数、较低介电损耗的同时保持材料优异的加工工艺性。本课题组以 CE 树脂为基体,EG 和经表面改性的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO)为功能体,制备了 EG/CCTO/CE 三元复合材料,首次深入探讨导体/陶瓷/树脂复合材料中功能体间的协同效应以及界面对其介电性能的影响。研究发现,EG/CCTO/CE 复合材料的介电常数为 149(1000Hz),大约为 CE 树脂的 40 倍,具有比 EG/CE 二元复合材料更低的 f_c (2.75%(vol)),较优异的热性能以及更优异的界面^[29]。

为进一步探究导体与陶瓷填料的界面作用对导体/陶瓷/树脂三元复合材料的介电性能的影响,用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)和钛酸酯偶联剂(TC-WT)分别对 CCTO 和 EG 进行表面处理,制备了 $\text{mEG}/\text{sCCTO}/\text{CE}$ 三元复合材料^[10]。研究结果表明,改性后的 EG 和 CCTO 都能更好地分散在 CE 树脂中,与基体树脂有着更强的界面作用力。当导体填料接近 f_c 时, $\text{mEG}/\text{sCCTO}/\text{CE}$ 复合材料比 $\text{EG}/\text{sCCTO}/\text{CE}$ 复合材料具有更高的介电常数和更低的介电损耗。

此外,由于介电材料的热导性差,介电强度会随着温度的升高而降低。而良好的散热能力有助于延长 RMCs 在更高操作温度下的使用寿命。因此,发展一种优越的热导性、high-k 以及低介电损耗的 RMCs 具有重要的意义^[30]。Zhou 等^[31]制备了 $\text{Al}/\beta\text{-SiC}_w/\text{PVDF}$ 三相复合材料。研究发现,在复合材料

中添加 12% (vol) 的 β -SiC_w, 不仅使材料的热导率由 1.57 上升至 2.1 W/(m·K), 还使其介电常数由 46 提高到 330 (100 Hz), 而介电损耗与 Al/PVDF 复合材料相当, 在较宽的频率范围 ($10^{-1} \sim 10^7$ Hz) 保持低介电损耗。

2 基于新颖空间结构的设计制备 high-k RMCs

2.1 导体在树脂中的空间分布调控

介电性能与导体在复合材料中的空间分布密切相关, 但是实现导体在树脂基体中的可控分散与分布却是一个难题。我们以聚醚酰亚胺 (PEI) 和改性双马来酰亚胺 (BD) 为基体, 制备了具有海岛结构、双连续结构、相反转结构的系列 MWCNT/PEI/BD 三相复合材料 (见图 8)^[32]。研究发现, 在 MWCNT/PEI/BD 三相复合材料中, MWCNT 选择性地分布在 BD 相中, 同时倾向于在 PEI 相稠周围富集并沿着平行于 PEI 相稠球半径法向平面排布, 增加了复合材料微电容的数量, 并使复合材料的介电性能产生显著变化。研究结果表明, 具有海岛结构的 0.4 MWCNT/10 PEI/BD 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 0.4 MWCNT/BD 复合材料的 4.5 倍和 0.1 倍; 当体系的相结构变为相反转时, 体系突然表现出极低的介电损耗。

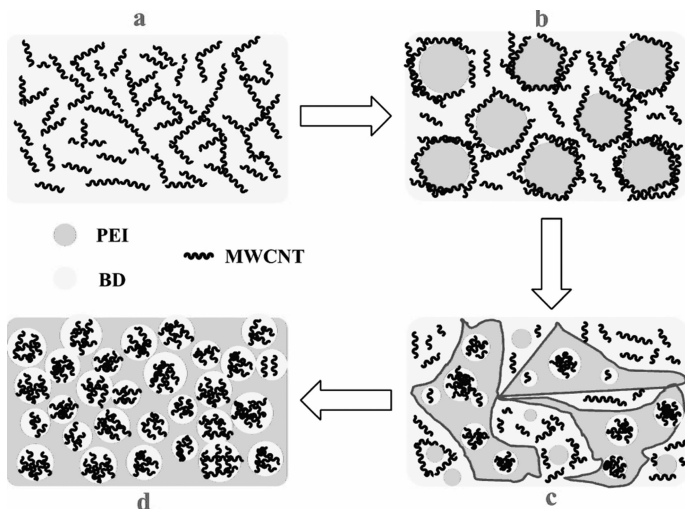


图 8 复合材料的形貌示意图

(a) 0.4 MWCNT/BD; (b) 0.4 MWCNT/5PEI/BD 和 0.4 MWCNT/10PEI/BD; (c) 0.4 MWCNT/15PEI/BD; (d) 0.4 MWCNT/20PEI/BD

Figure 8 Schematic morphologies of different composites

(a) 0.4 MWCNT/BD; (b) 0.4 MWCNT/5PEI/BD 和 0.4 MWCNT/10PEI/BD; (c) 0.4 MWCNT/15PEI/BD; (d) 0.4 MWCNT/20PEI/BD

Dang 等^[33]采用熔融共混的方法, 制备了聚苯乙烯 (PS)/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/PVDF/聚甲基丙烯酸甲酯包覆碳纳米管 (m-MWNTs) 纳米复合材料。研究发现, 在由 PS (70% (vol))、PVDF (20% (vol)) 和 PMMA (10% (vol)) 组成的三元连续共混聚合物体系中, PS 是连续相 (海相), 而另外两相形成了以 PVDF 为核、PMMA 为壳的相互连通的相, PMMA 的加入有助于改善 PS 和 PVDF 相之间的相容性。通过在 MWNT 表面包覆 PMMA, 可以实现 MWNT 选择性地分散在 PMMA 相中。结果表明, 该复合材料具有很低的 f_c (0.3% (wt))。当 m-MWNTs 的含量为 0.4% (wt) 时, 复合材料的介电常数达到 182 (100 Hz), 大约是 PS 值的 60 倍。

2.2 导体取向复合材料

研究发现, 导体取向可以影响复合材料的局部电容^[34]。但是, 在 high-k RMCs 的报道鲜见。我们建

立了通过微波固化获得 MWCNTs 在基体中良好分散并一定程度取向的方法^[3, 35](见图 9)。与传统热固化制备的复合材料(t-MWCNT/EP)相比,微波固化制备的复合材料(m-EG/EP)具有更高的介电常数和更低的介电损耗。此外,我们首次在不引入溶剂的前提下,利用抽真空技术使 EG 内部空隙产生负压,结合微波固化的工艺制备了 new-EG/EP 复合材料,EG 能很好地分散在 EP 中,该方法简单、绿色环保^[36]。

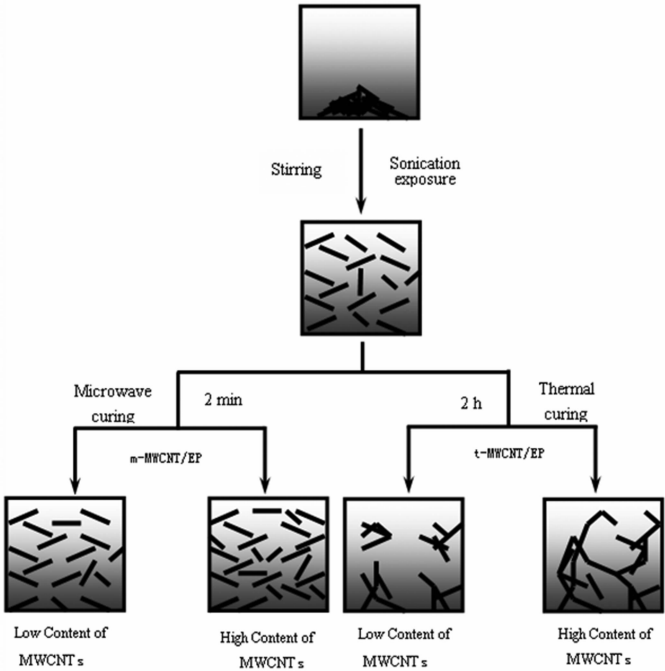


图 9 固化方式对 MWCNTs 在 EP 基体中分散影响的模拟示意图

Figure 9 The schematic dispersions of MWCNTs in EP resin for composites with various contents of MWCNTs prepared using microwave curing and thermal curing

2.3 对称与不对称层状结构复合材料

我们设计制备了系列对称与不对称层状结构复合材料,旨在增强空间电荷极化的同时抑制漏电流的产生,从而获得 high-k 和低介电损耗^[8, 37]。

以 7μm 厚度的聚乙烯(PE)为上层,不同 MWCNTs 含量的 MWCNT/CE 为下层,构筑具有层状结构的 PE-MWCNT/CE 复合材料(见图 10)^[8]。研究结果表明,在 1Hz 时,PE-MWCNT/CE 复合材料的介电常数和介电损耗分别是相同 MWCNTs 含量的 MWCNT/CE 复合材料的 1.4 倍和 2.5×10^{-5} 倍。

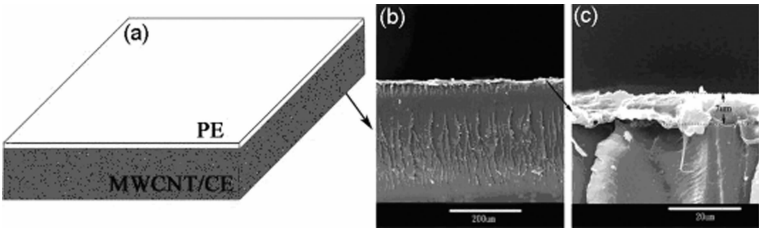


图 10 PE-MWCNT/CE 材料的示意图(a),PE-MWCNT/CE 材料断裂面在不同放大倍数下的 SEM 图像(b;150,c;1.5k)
Figure 10 The schematic diagram of the PE-MWCNT/CE material (a), and SEM images of the fractured surface of the PE-MWCNT/CE material under different magnifications (b; 150, c; 1.5k)

在此基础上,设计了一种由两层不同的导体/树脂复合材料构成的 MWCNT/CE-EG/CE 双层材料。研究结果表明,在 1Hz 时,0.5MWCNT/C-5.0EG/CE 复合材料的介电常数达 486,分别是 0.5MWCNT/

CE 和 5.0EG/CE 两类复合材料的 4 倍和 1.5 倍,而介电损耗则分别是 0.5MWCNT/CE 和 5.0EG/CE 复合材料的 0.012 倍和 0.5 倍,表现出更优异的介电性能。究其原因,EGs 和 MWCNTs 的电荷不能穿过界面层而产生电荷聚集,从而形成新的空间电荷极化,达到提高复合材料介电常数、降低介电损耗的目的^[37]。

Nan 等^[38]以二氧化钛纳米粒子(TO-np)/PVDF 复合材料为外层,Bi₂O₃ 掺杂 Ba_{0.3}Sr_{0.7}TiO₃ 纳米纤维(BSBT-nf)/PVDF 为中间层,构建了新颖三明治结构的聚合物纳米复合材料。研究发现,外层 TO-np 增强了复合材料的电位移,而中间层 BSBT-nf 提高了其击穿强度,并且降低了剩余极化强度。两个不同介电层之间的电荷积累增强了复合材料的电容和整体能量密度。新颖三明治结构的设计,为高能量密度的纳米复合材料的发展提供了有效的途径。

2.4 梯度复合材料

利用简单的重力沉降法,可以实现改性的多壁碳纳米管(eMCNTs)在 CE 树脂中呈现梯度的分布。研究发现,在所有切片中出现了渗流效应,而 MCNT/CE 或 eMCNT/CE 梯度复合材料均未出现渗流效应。所有切片的介电常数和梯度复合材料的介电常数相当,但 eMCNT/CE 梯度复合材料的 f_c 比 MCNT/CE 复合材料降低了约 25%。复合材料体系中功能体填料独特的梯度分布,为制备较高的介电常数和极低的介电损耗的材料提供了新的思路^[39]。

在此基础上,以原始的 MWCNT 为填料,结合层状复合材料的制备工艺,制备了由两层梯度 MWCNT/CE(g-MWCNT/CE)复合材料叠加而成的一类新型结构的 $[g\text{-MWCNT/CE}]_2$ 复合材料。研究发现,当 MWCNTs 含量为 0.37%(wt)时,单层的 MWCNT/CE 复合材料出现了渗流现象,而在 $[g\text{-MWCNT/CE}]_2$ 复合材料中却不存在渗流现象,其导体断层有利于增强空间电荷极化(见图 11);在 1Hz 时,MWCNT0.5/CE 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 136 和 7241,而 $[g\text{-MWCNT0.5/CE}]_2$ 复合材料的介电常数和介电损耗分别为 306 和 0.21,其介电性能存在着明显的差异^[40]。

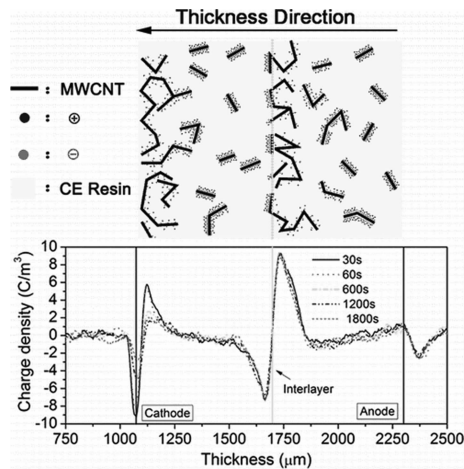


图 11 $[g\text{-MWCNT0.7/CE}]_2$ 复合材料中 MWCNTs 及其空间极化电荷的分布示意图

Figure 11 Schematic diagrams of the distributions of MWCNTs and space polarized charges in the $[g\text{-MWCNTn/CE}]_2$ materials

3 结论

具有 high-k、低介电损耗、低成本以及良好加工性能的 RMCs 具有广阔的应用前景。近年来,我们以导体/树脂复合材料为主要研究对象,重点围绕新型功能体的制备、界面结构与效应、新颖复合材料空间结构的设计与构筑等方面展开了研究工作。考察了决定 RMCs 介电行为的主要因素,制备了兼具低介电损耗、低 f_c 和 high-k 的新型 RMCs,探讨了介电性能改善的本质与机制。由于 high-k RMCs 的应用领域广泛,而不同的领域对材料介电性能的要求存在差异,今后应加强从实验室到工程应用转化方面的工

作,并凝练工程应用中出现的新的关键科学问题展开研究,积极推进 high-k RMCs 的研究与开发水平和进程。

致谢 感谢国家自然科学基金(51473107,51173123,50773048)、江苏省普通高校自然科学基金基础项目的重大项目(11KJA430001)、江苏高校优势学科建设工程(PAPD)对本项目的资金支持。

参考文献:

[1] Dang Z M, Yuan J K, Zha J W, Zhou T, Li S T, Hu G H. Prog Mater Sci, 2012, 57(4): 660~723.

[2] Shen Y, Liang G, Yuan L, Qiang Z, Gu A. J Alloys Compd, 2014, 602: 16~25.

[3] Chang J, Liang G, Gu A, Cai S, Yuan L. Carbon, 2012, 50(2): 689~698.

[4] Qiang Z, Liang G, Gu A, Yuan L. J Nanopart Res, 2014, 16(5): 2391.

[5] Han C, Gu A, Liang G, Yuan L. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2010, 41(9): 1321~1328.

[6] Cao L, Zhang W, Zhang X, Yuan L, Liang G, Gu A. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(7): 2661~2672.

[7] Zhang Z, Yuan L, Qiang Z, Liang G, Gu A. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(3): 938~948.

[8] Wang B, Liang G, Jiao Y, Gu A, Liu L, Yuan L, Zhang W. Carbon, 2013, 54: 224~233.

[9] Qin D, Liang G, Gu A. J Alloys Compd, 2013, 549: 11~17.

[10] Gu L, Liang G, Shen Y, Gu A, Yuan L. Compos Part B: Eng, 2014, 58: 66~75.

[11] Mi Y, Liang G, Gu A, Zhao F, Yuan L. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(9): 3342~3353.

[12] Qin D, Gu A, Liang G, Yuan L. RSC Adv, 2012, 2(4): 1364~1372.

[13] Shen Y, Gu A, Liang G, Yuan L. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2010, 41(11): 1668~1676.

[14] Zhang X, Liang G, Chang J, Gu A, Yuan L, Zhang W. Carbon, 2012, 50(14): 4995~5007.

[15] Qiang Z, Liang G, Gu A, Yuan L. Mater Lett, 2014, 115: 159~161.

[16] 梁国正, 强志翔, 顾媛娟, 张志勇, 袁莉. 中国, ZL201210325483.3. 2014 年 05 月 14 日.

[17] Qiang Z, Liang G, Gu A, Yuan L. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(12): 4726~4731.

[18] Qiang Z, Liang G, Gu A, Yuan L. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2014, 64: 1~10.

[19] 梁国正, 沈逸飞, 顾媛娟, 强志翔, 袁莉. 中国, ZL201310024732.X. 2014 年 05 月 14 日.

[20] 梁国正, 沈逸飞, 顾媛娟, 强志翔, 袁莉. 中国, ZL201310024733.4. 2015 年 01 月 21 日.

[21] Shen Y, Lin Y, Li M, Nan C W. Adv Mater, 2007, 19(10): 1418~1422.

[22] Gu L, Wang T, Zhang W, Liang G, Gu A, Yuan L. RSC Adv, 2013, 3(19): 7071~7082.

[23] 梁国正, 顾龙成, 顾媛娟, 王童星, 袁莉. 中国, ZL201210233401.2. 2014 年 10 月 08 日.

[24] Wang T, Liang G, Yuan L, Gu A. Carbon, 2014, 77: 920~932.

[25] Li Y, Fan M, Wu K, Yu F, Chai S, Chen F, Fu Q. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2015, 73: 85~92.

[26] Zhang Y, Xu D, Xu W, Wei W, Guan S, Jiang Z. Compos Sci Technol, 2014, 104: 89~96.

[27] Guo Q, Xue Q, Sun J, Dong M, Xia F, Zhang Z. Nanoscale, 2015, 7(8): 3660~3667.

[28] Qin D, Liang G, Gu A, Yuan L. J Compos Mater, 2014, 48(26): 3201~3214.

[29] 顾媛娟, 沈艳萍, 梁国正, 袁莉. 中国, ZL201010250690.8. 2012 年 04 月 04 日.

[30] Fang L, Wu W, Huang X, He J, Jiang P. Compos Sci Technol, 2015, 107: 67~74.

[31] Zhou W, Chen Q, Sui X, Dong L, Wang Z. Compos Part A: Appl Sci Manuf, 2015, 71: 184~191.

[32] Jiao Y, Yuan L, Liang G, Gu A. J Phys Chem C, 2014, 118(41): 24091~24101.

[33] Zhao X D, Cao J P, Zhao J, Hu G H, Dang Z M. J Mater Chem A, 2014, 2(27): 10614~10622.

[34] Simoes R, Silva J, Vaia R, Sencadas V, Costa P, Gomes J, Lanceros-Mendez S. Nanotechnology, 2009, 20(3): 035703.

[35] 顾媛娟, 常健飞, 梁国正, 袁莉. 中国, ZL201210018714.6. 2013 年 10 月 09 日.

[36] Sun Y, Yuan L, Liang G, Chang J, Gu A. Polym Compos, 2015, 36(2): 385~388.

[37] Wang B, Jiao Y, Gu A, Liang G, Yuan L. Compos Sci Technol, 2014, 91: 8~15.

[38] Hu P, Wang J, Shen Y, Guan Y, Lin Y, Nan C. J Mater Chem A, 2013, 1(39): 12321~12326.

[39] Wu H, Gu A, Liang G, Yuan L. J Mater Chem A, 2011, 21(38): 14838~14848.

[40] Wang B, Qin D, Liang G, Gu A, Liu L, Yuan L. J Phys Chem C, 2013, 117(30): 15487~15495.

Progress in Resin Matrix Composites with High Dielectric Constant

ZHENG Long-hui, YUAN Li, LIANG Guo-zheng*, GU Ai-juan*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Resin matrix composites (RMCs) with high dielectric constant (high-k) have attracted wide attentions of researchers worldwide owing to their excellent dielectric properties, outstanding processing feature and high mechanical properties as well as great potential in applications. High-k RMCs have been one hot issue in the field of functional materials in recent years. Higher dielectric constant, lower dielectric loss and excellent mechanical properties are the keywords for developing high-k RMCs. According to the recent progress in High-k RMCs, this paper reviews our researches emphatically on this issue.

Key words: High dielectric constant; Resin matrix composites; Dielectric loss; Functional fillers; Spatial structure