

改性 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ 陶瓷增强乙烯基含硅芳炔树脂复合材料的界面与性能

缪金波¹ 彭海益² 黄燕春¹ 姚晓刚² 邓诗峰¹

(1 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

(2 中国科学院上海硅酸盐研究所信息功能材料与器件研究中心, 上海 200050)

文 摘 采用 30% H_2O_2 和乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)对 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT)进行了羟基化(CLT—OH)和硅烷化(CLT—VT)改性,分别在陶瓷表面获得了亲水和疏水层,两者分别与树脂间形成氢键作用和物理吸附。采用熔融浇铸法,将改性后的陶瓷和乙烯基含硅芳炔树脂树脂(PSAE)制备成具有系列化介电常数微波介质复合材料,研究了不同陶瓷/树脂界面作用力对复合材料性能的影响。结果表明,40vol%CLT—VT/PSAE 获得了 10 GHz 下最优的介电性能,介电常数 13.8,介电损耗 3.16×10^{-3} ;40vol%CLT—OH/PSAE 获得了最优的综合性能,弯曲强度达 50 MPa,介电常数 14.77,介电损耗 3.29×10^{-3} 。

关键词 氢键,物理吸附,微波介质复合材料,力学性能,介电性能

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2022.03.004

Properties and the Interface of Modified $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ Ceramics Reinforced Vinyl Silicon-containing Aryne Resin Composites

MIAO Jinbo¹ PENG Haiyi² HUANG Yanchun¹ YAO Xiaogang² DENG Shifeng¹

(1 Key Laboratory of Special Functional Polymeric Materials and Related Technology, School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(2 Information Materials and Devices Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050)

Abstract $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT) was respectively hydroxylated (CLT—OH) by 30% H_2O_2 and modified (CLT—VT) by Trimethoxy(vinyl)silane (VTMS). The hydrophilic and hydrophobic layers are respectively obtained on the ceramic surface, and they form hydrogen bonding and physical adsorption with the resin. By melt casting method, the modified ceramics and vinyl silicon-containing aryne resins (PSAE) were prepared into a series of microwave dielectric composite materials with different dielectric constants. The effect of different ceramic/resin interface forces on the properties of composite materials was studied. It was found that 40 vol% CLT—VT/PSAE achieved the best dielectric performance at 10 GHz, with a dielectric constant of 13.8 and a dielectric loss of 3.16×10^{-3} and 40 vol% CLT—OH/PSAE has obtained the best overall performance, with a bending strength of 50 MPa, a dielectric constant of 14.77, and a dielectric loss of 3.29×10^{-3} .

Key words Hydrogen bonding, Physical adsorption, Microwave Dielectric composites, Mechanical properties, Dielectric properties

0 引言

钙钛矿结构的陶瓷在各类电子电气设备中已广泛应用^[1],常见的一些钙钛矿陶瓷有 CaTiO_3 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 等,其中 CaTiO_3 ^[2]兼具低的介电

损耗和高的介电常数以满足电子元器件集成化和小型化需求,尤其是掺入杂原子的 $\text{Ca}_{0.7}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (CLT)拥有出色的介电性能^[3],但存在脆性和加工性能不佳的缺点。陶瓷增强聚合物复合材料,尤其是热固性

收稿日期:2020-11-12

基金项目:装备发展部重点基金(61409220301),中央高校基本科研业务费专项资金资助(50321042017001)

第一作者简介:缪金波,1996年出生,硕士研究生,主要从事PCB复合材料的制备工艺与界面研究。E-mail:y45180066@mail.ecust.edu.cn

通信作者:邓诗峰,1965年出生,教授,主要从事耐高温特种功能树脂及其复合材料的研究。E-mail:sfdeng@ecust.edu.cn

复合材料^[4-5],完美地结合了陶瓷的介电性能和聚合物的可加工性,而在电子和微波设备领域显示出巨大的潜力^[6]。相比于PS^[7]、PMMA^[8]、PTFE^[9]、PVDF^[10]、HDPE^[11]等热塑性基质的微波材料,热固性基质的除了具有耐高温的特点以外,更重要的是具有低的线胀系数以匹配铜箔。沈浩等人^[12]研究的乙烯基含硅芳炔树脂(PSAE)树脂兼具优良的介电性能(在10 GHz下, $\epsilon_r \sim 2.8$, $\tan\delta \sim 5.6 \times 10^{-3}$),低的线胀系数($\sim 4 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$)和超过450 °C的玻璃化转变温度。

微波介质复合材料的介电性能主要受陶瓷和树脂本征介电性能^[13-14]以及陶瓷填充比例的影响,还受到树脂/陶瓷界面处的界面极化的强烈影响,界面极化显著的提高介电常数的同时增加了介电损耗^[15],此外,复合材料内部的缺陷也会导致介电损耗的增加^[16]。复合材料的力学性能除了受交联密度的影响,也与材料的孔隙率和界面缺陷有关^[17]。因此,改善树脂陶瓷的界面对于介电损耗和力学性能的优化都极为关键。界面的改善方法包括树脂基体的改性或者陶瓷粉体的改性,对陶瓷粉体进行表面修饰改性是一个重要的手段,目前有大量涉及到这方面的工作,T. ZHOU^[18]等人制备了羟基化改性的BaTiO₃增强PVDF介电复合材料;M. N. ALMADHMOUD^[19]等人也对BaTiO₃粉体进行了羟基化改性,并用于增强P(VDF-TrFE)基质。小分子硅烷偶联剂作为涂层剂常用于界面性能的微调^[20],常在粉体表面形成疏水层^[21]并在工业场合应用^[22-23];Z. M. DANG^[24]等人还使用KH550使BaTiO₃表面氨基化来与PVDF基质形成氢键来优化复合材料的介电性能。一般来说,粉体表面都具有少量的羟基,可以先对其表面进行羟基化改性以增加表面羟基含量,然后再采用硅烷偶联剂在表面接枝硅烷,最终在粉体表面形成1~4 nm左右的薄层^[25-26],更进一步地还可以继续接枝聚合物以形成核壳结构。如H. M. JUNG等人^[27]使用PS-b-PSVBC[聚苯乙烯-聚(苯乙烯嵌段乙烯基苄基氯)]来包覆BaTiO₃颗粒与PS基质形成良好的界面结合,获得了优越的介电性能。本文在结合前人研究工作的基础上,研究了羟基化粉体和硅烷化粉体形成的亲水/疏水表面,并考虑其与树脂之间的界面对复合材料介电性能和力学性能的影响。

1 实验

1.1 原料

PSAE按照文献^[12]采用锌粉催化法实验室自制,CLT以CaCO₃(99.9wt%)、La₂O₃(99.9wt%)和TiO₂(99.9wt%)为原料按传统固相反应法制备,30%H₂O₂(GENERAL-REAGENT、AR)、甲苯(GENERAL-REAGENT、99.5%)、乙烯基三甲氧基硅烷(VTMS)

(Adamas-beta)、丙酮(永华、AR)。

1.2 实验

1.2.1 粉体羟基化改性

50 mL的新制30%H₂O₂加入到10 g陶瓷粉体中,超声30 min,在105 °C下回流反应8 h;控制离心机转速3 000 r/min,5 min后取出样品,滤去上层清液,并用丙酮清洗下层粉体,再次离心,反复操作3次;在真空烘箱中60 °C干燥1 h得到羟基化粉体CLT-OH。

1.2.2 粉体硅烷化改性

0.15 g的VTMS加入到29.85 g甲苯中制备成30 g的表面改性剂,然后将其加入到10 g的CLT-OH中;在回流装置中110 °C反应24 h;控制离心机转速3 000 r/min,5 min后取出样品,滤去上层甲苯,并用丙酮清洗下层粉体,再次离心,反复操作3次;在真空烘箱中75 °C下干燥1.5 h得到硅烷化粉体CLT-VT。

1.2.3 陶瓷/树脂复合材料制备

采用熔融浇铸法制备复合材料,按比例配制树脂和陶瓷,使用匀浆机将混合物充分搅拌,超声5 min,再将混合均匀的浆料进行预聚合,预聚结束后把浆料灌入模具,随后在80 °C的真空烘箱中脱泡,最后在鼓风干燥箱中将物料按150、170、210 °C分别放置2 h和250 °C下放置4 h的固化工艺固化,冷却脱模即得制品。定义40%CLT陶瓷体积分数填充60%体积分数PSAE树脂体系为40vol%CLT/PSAE。根据CLT陶瓷密度为4.719 g/cm³,PSAE树脂150 °C下密度为1.036 g/cm³进行计算,40vol%CLT/PSAE体系中CLT陶瓷占复合材料的质量分数为75.23%。

1.3 表征

采用KBr压片法在Nicolet Avatar 5700型红外光谱仪上进行红外光谱测试,以4/cm的分辨率扫描32次,扫描范围4 000~400 cm⁻¹。采用德国AXIS Ultra型X射线光电子能谱仪对样品表面进行元素分析,污染碳内标284.8 eV,全谱和窄谱的能量分辨率为0.48 eV。采用美国BROOKFIELD公司的DV-II+P型旋转黏度计,所用转子为SC4-34,剪切速率为 $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$,等温黏度测试150 °C进行。采用德国TAQ2000型分析仪测定样品的DSC曲线,N₂流量50 mL/min,升温速率10 °C/min,升温区间为室温至400 °C。采用NOVO-CONTROL公司Concept40型宽频介电阻抗谱仪,在室温下采用谐振腔法测定样品10 GHz下的介电常数和介电损耗。采用深圳新三思材料检测有限公司SANS CMT 4204型微机控制电子万能试验机,按GB/T9341—2008测试,加载速度为5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 改性CLT的测试与表征

2.1.1 改性CLT的红外光谱表征

通过FTIR对CLT、CLT—OH、CLT—VT这3种粉体进行了表征,如图1所示,由于粉体表面本身存在一定含量的羟基,3种粉体的红外光谱中都出现了归属于O—H键的峰(s-3 445 cm^{-1} 、b-1 638 cm^{-1}),这也导致了CLT和CLT—OH的红外光谱几乎没有差异。相比于CLT粉末,CLT—VT粉末的光谱中出现了归属于=C—H键(b-1 412)、Si—C键(s-1 250)、Si—O—Si键(s-1 095)。以上各峰,证明了经过硅烷化处理,粉末表面成功接枝了VTMS分子并残余了一部分未反应的羟基。其反应机理如图2所示。

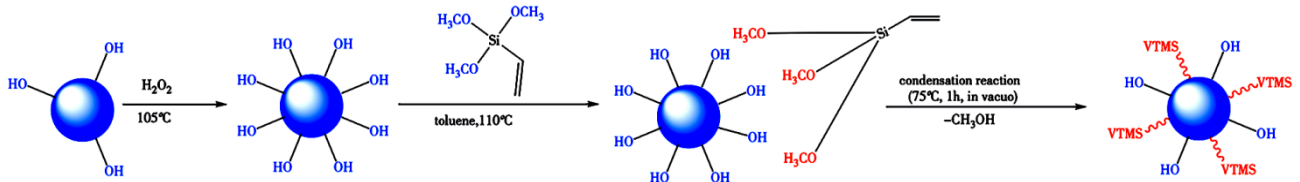


图2 CLT—OH、CLT—VT制备机理图

Fig. 2 Preparation mechanism diagram of CLT—OH and CLT—VT

2.1.2 改性CLT的XPS表征

3种粉体X射线光电子能谱(XPS)如图3所示,284.7 eV为C1s的谱峰,此处CLT—VT相比于CLT和CLT—OH明显具有更强的峰,这是硅烷接枝的结果;102 eV的谱峰为La4d的峰,此峰与Si2p峰有所重合,CLT—VT在153 eV存在Si2s峰,进一步说明了样品表面接枝了硅烷。与FTIR图谱一样,CLT和CLT—OH的XPS全谱没有明显区别。

为了进一步说明粉体表面羟基化和硅烷化的结果,首先以外来污染碳峰284.8 eV作为基准峰,对图谱进行电荷校正。根据CLT的晶体结构^[3],将晶体中的氧分为两种,且按照2:1进行分峰。CLT、CLT—OH、CLT—VT的分峰结果分别如图4所示,结合文献^[28]可知,钙钛矿晶体结构的O1s在529.6和530.4 eV。考虑分峰的拟合程度,O—H中的O1s在531.5 eV、Si—O中的O1s在532.3 eV,与文献^[29]报道基

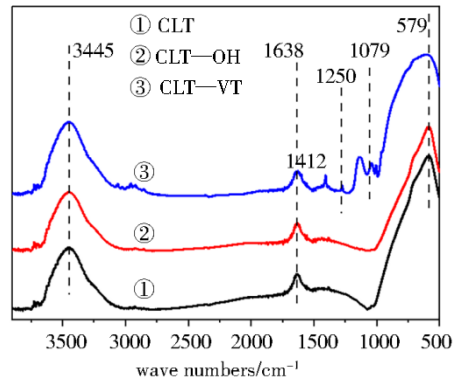


图1 3种陶瓷粉体的红外图谱对比图

Fig. 1 FT-IR spectra of three ceramic powder

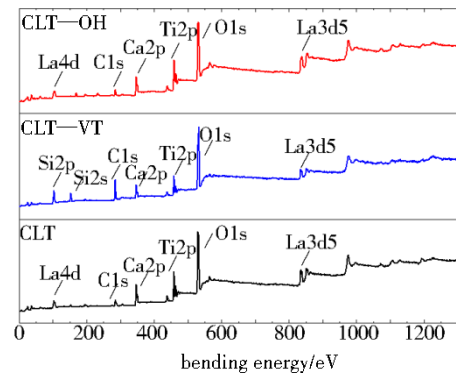


图3 3种陶瓷粉体的XPS能谱对比图

Fig. 3 XPS spectra of three ceramic powder

本一致。观察图4(a)(b)可知,在531.5 eV处的O—H峰形明显发生变化,说明羟基成功地在粉体表面接枝。根据XPS半定量分析的峰面积计算结果,CLT、CLT—OH、CLT—VT表面的羟基中氧原子数目占表

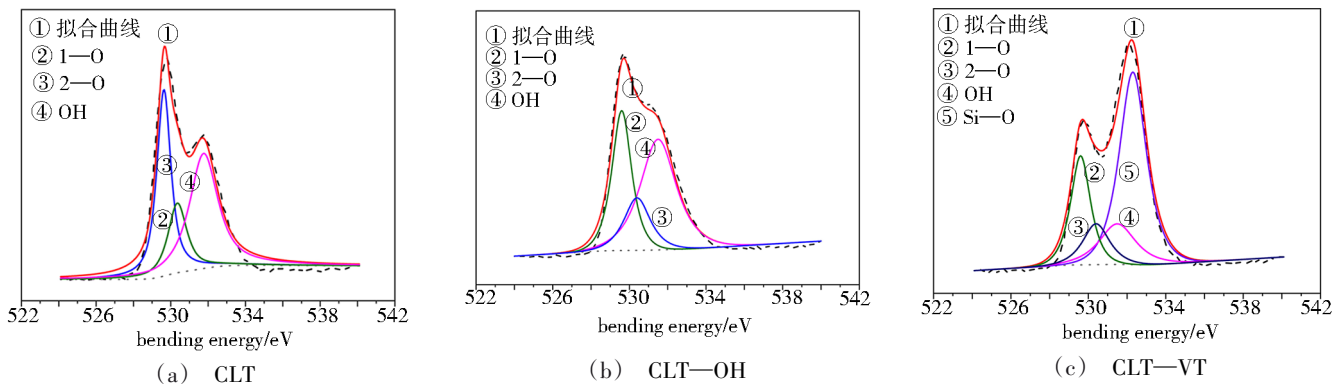


图4 3种陶瓷粉体的O1s分峰图谱

Fig. 4 O1s split peak spectrum of three ceramic powder

面氧原子总数比例分别为37.90%、50.15%、14.79%。

2.1.3 改性CLT的SEM形貌

图5为3 000倍下的3种粉体的SEM形貌,可以发现图5(a)(b)中的粉末聚集程度更高,这可能是由于粉

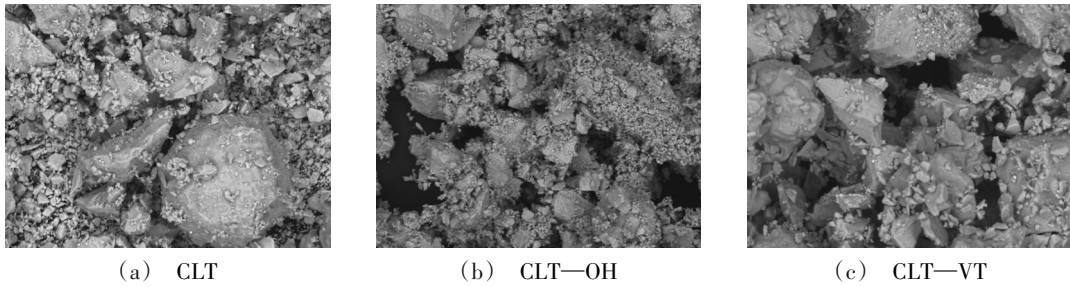


图5 3种陶瓷粉体的SEM形貌图3 000×

Fig. 5 SEM morphologies of three ceramic powders

2.2 填充体系流变曲线

图6展示了纯树脂及40vol%陶瓷比例下3种填充体系的150℃等温流变曲线,可以发现粒子表面性质的改变使体系的流变性质发生明显变化,相比于纯树脂体系,CLT—VT填料使得黏度突变的时间提前了,而CLT和CLT—OH使黏度突变的时间延后,可能是CLT—VT颗粒与PSAE树脂间的强烈物理吸附作用使得体系的黏度迅速上升,同时CLT—OH/PSAE体系黏度增速相当缓慢,这可能是CLT—OH颗粒与PSAE的端炔炔氢之间存在氢键,抑制了固化前期端炔炔氢之间的交联反应,使得黏度增速缓慢。此外CLT/PSAE体系在突变点的黏度显著高于纯树脂体系,CLT—OH/PSAE体系和CLT—VT/PSAE体系,这可能是陶瓷颗粒对固化后期的阻碍作用,使得后固化过程的活化能升高导致的,而改性后的CLT颗粒由于与粒子间存在强烈的相互作用很大程度上抵消了陶瓷颗粒使固化后期活化能升高的作用,使得突变点所需黏度降低。

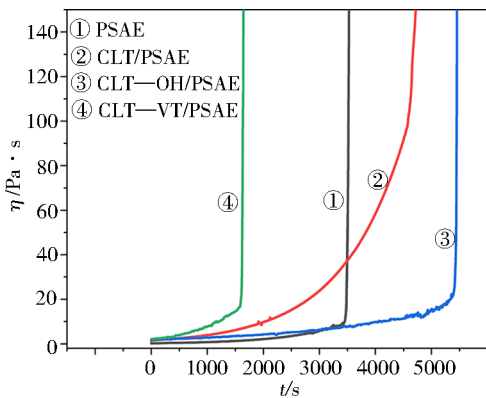


图6 纯PSAE树脂及40vol%陶瓷比例下3种填充体系的150℃等温流变性质

Fig. 6 Isothermal rheological curve at 150 °C of pure PSAE and three filling resin system with 40 vol% of ceramic

2.3 填充体系固化DSC曲线

为了确定熔融浇铸的工艺条件,测定了纯树脂和40vol%陶瓷比例下3种填充体系的DSC曲线(图7),各曲线形态基本一致,确定固化工艺为150、170、

末表面羟基含量上升导致更强的粉体间相互作用力,图5(c)中的粉末聚集程度显著降低,这说明硅烷化改性使得粉体表面羟基数量下降,从而粉体间相互作用力降低。这与改性后粉体更加蓬松的物理形态一致。

210℃分别放置2h和250℃下放置4h。对曲线进行积分得到固化反应的热焓,根据陶瓷粉体和PSAE树脂密度进行换算的结果,填充体系中陶瓷粉体约为75wt%。发现,复合材料的热焓值存在较大差异,CLT—OH/PSAE和CLT/PSAE的热焓均高于166.25 J/g,该数值相当于25 wt%纯树脂的固化热焓,表明了羟基对整体固化过程的促进作用,而CLT—VT/PSAE的热焓低于这一值,可能是硅烷化粉体与树脂间强烈的物理吸附导致了体系黏度迅速突变,缩短了固化前期的时间而导致固化交联密度的下降。

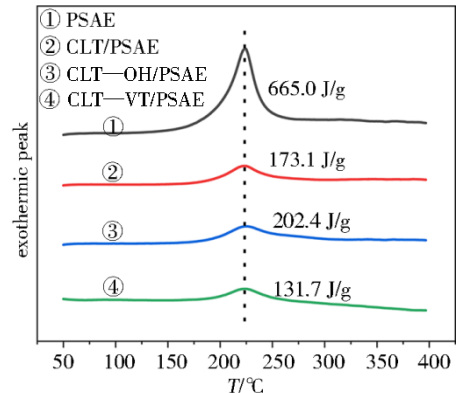


图7 纯树脂和40vol%陶瓷比例下3种填充体系的DSC曲线

Fig. 7 DSC curve of pure resin and three filling resin system with 40 vol% of ceramic

2.4 复合材料性能

2.4.1 复合材料介电性能

CLT系列复合材料介电常数如图8所示,随着陶瓷粉体填充含量的升高而升高,直到填充含量上限,CLT、CLT—OH、CLT—VT粉体在PSAE树脂中的填充上限分别为56%、52%、50%,这与粉体和陶瓷之间的作用力相关,当达到填充上限时,体系黏度突增,加工性能变差导致材料复合不良。3种粉体的介电常数大小与有效介质模型(式1)有良好的拟合关系。硅烷化改性的粉体介电常数稍低,这归因于粉体表面分子层降低了界面极化。

有效介质模型(Effective medium theory),

$$\varepsilon_{\text{theo}} = \varepsilon_m \left\{ 1 + V_f (\varepsilon_f + \varepsilon_m) / [\varepsilon_m + m(1 - V_f)(\varepsilon_f - \varepsilon_m)] \right\} \quad (1)$$

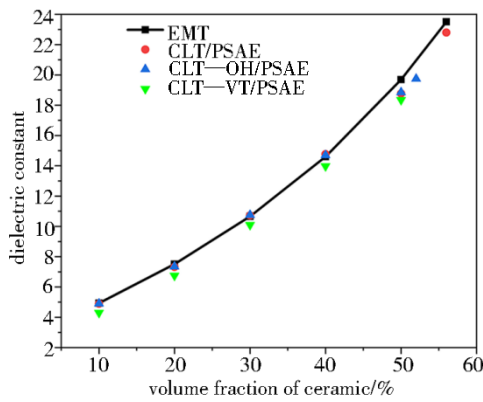


图8 10 GHz下复合材料的介电常数

Fig. 8 Dielectric constant of composite materials at 10 GHz

式中, ϵ_{theo} 为复合材料的介电常数, ϵ_f 为纯陶瓷的介电常数, ϵ_m 为纯树脂的介电常数, V_f 为填充陶瓷的体积分数, m 为形态学因子, 此处取 0.17。

CLT系列复合材料的介电损耗如图9所示, 硅烷化粉体填充的复合材料相比其他粉体具有更低的介电损耗, 这归因于粉体表面分子薄层抑制了界面极化, 同时在表面吸附了PSAE树脂形成类似核壳结构,

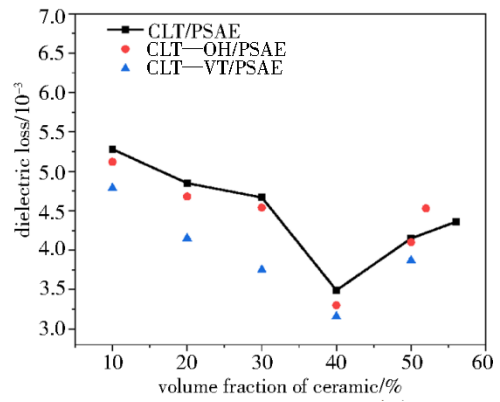


图9 10 GHz下复合材料的介电损耗

Fig. 9 Dielectric loss of composite materials at 10 GHz

40vol%CLT—VT/PSAE 获得了最低的介电损耗 3.16×10^{-3} 。羟基化改性的粉体对介电损耗的降低不如硅烷化粉体明显, 但良好的界面结合仍起到了降低介电损耗的作用。此外, 从图像还可以看出, 介电损耗并没有随着陶瓷填充含量的提高而一直降低, 而是在 40% 时达到最低, 这一现象归因于粉体在接近填充含量上限时复合材料内部易形成界面缺陷 (图 10), 当填料为 CLT—OH 和 CLT—VT 时, 存在明显的断面缺陷。

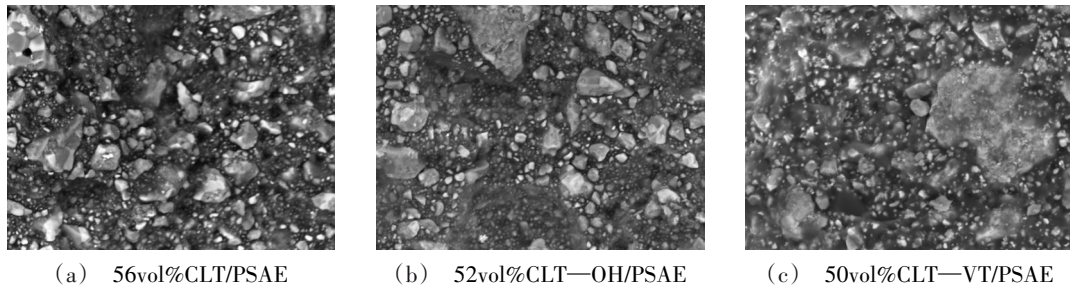


图10 填充上限处复合材料倍SEM断面形貌 3 000×

Fig. 10 SEM cross-sectional images of composites at the upper limit

2.4.2 复合材料力学性能

复合材料的弯曲强度几乎与介电损耗表现出一致的规律 (图 11), 在填充上限处, 表现出力学性能的下落。另外, 很明显地可以看到羟基化粉体对复合材料的显著增强作用, 以及硅烷化粉体系列复合材料性能低于未改性粉体。这应当归结于复合材料的交联密度的不同, 如图 6 的 DSC 曲线所表示。图 12

为 3 种 40vol% 陶瓷填充的复合材料 SEM 断面形貌, CLT—OH 表现出了与 PSAE 间最好的界面结合, 获得了最高的力学强度 50 MPa。

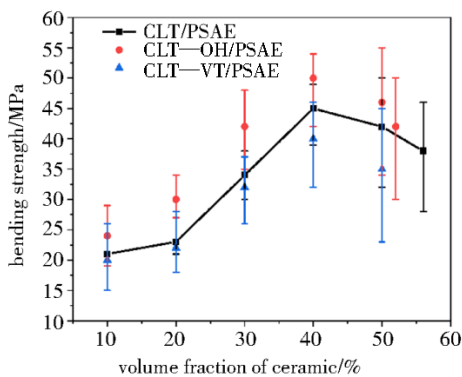
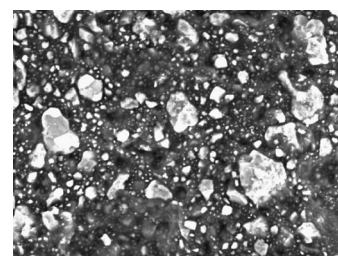
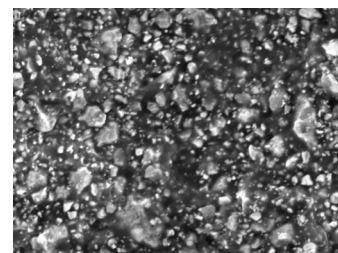


图11 复合材料的力学强度

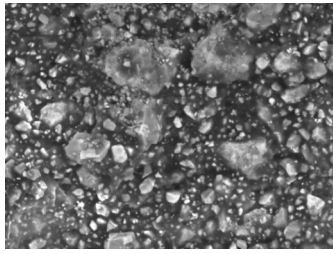
Fig. 11 Bending strength of composite materials



(a) 40vol%CLT/PSAE



(b) 40vol%CLT—OH/PSAE



(c) 40vol%CLT—VT/PSAE

图12 40vol%陶瓷填充的复合材料SEM断面形貌 3 000×

Fig. 12 SEM cross-sectional image of composites with 40 vol% of ceramic

2.5 复合材料界面结合机制

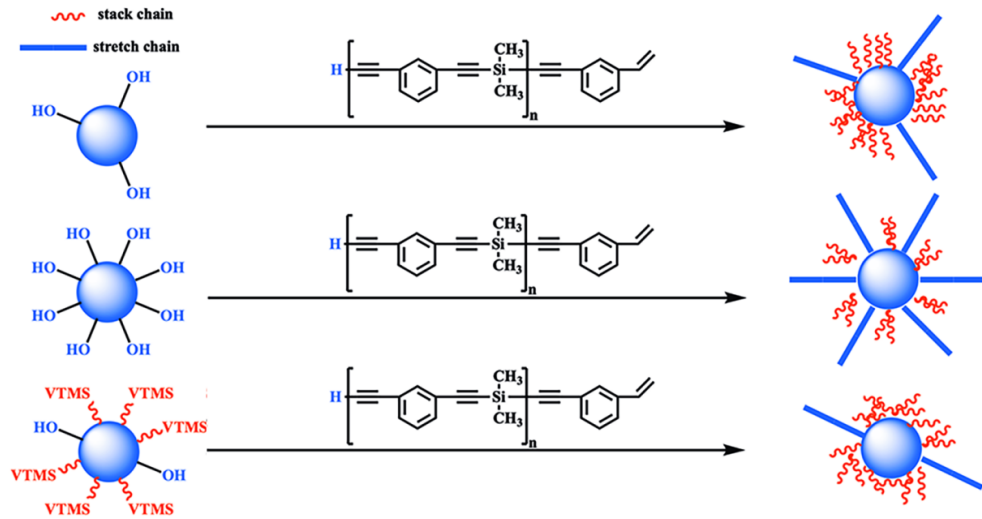


图13 3种陶瓷粉体和PSAE树脂间的界面结合机制示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the interface bonding mechanism between three ceramic powders and PSAE resin

3 结论

研究了陶瓷粉体与热固性树脂PSAE的界面结合和性能关系,结果表明CLT—VT粉体强烈吸附树脂形成类似核壳结构,减少了界面极化,40vol%CLT—VT/PSAE的介电常数为13.8,相比于40vol%CLT/PSAE下降了6.1%,同时介电损耗低至 3.16×10^{-3} ,下降了9.5%,但这种吸附作用使得粉体表面存在链堆积,从而体系黏度迅速突变而降低了固化交联密度,使得力学性能有所下降,而羟基化粉体与树脂之间的氢键作用使得链伸展而获得了最优的界面结合,从而综合性能最优,40vol%CLT—OH/PSAE的介电损耗为 3.29×10^{-3} ,相比于40vol%CLT/PSAE下降5.7%,介电常数没有明显变化,同时力学性能提升11.1%。

参考文献

[1] ZHU X N, CHEN X, TIAN H, et al. Atomic scale investigation of enhanced ferroelectricity in (Ba, Ca)TiO₃ [J]. RSC Advances, 2017, 7(36): 22587–22591.
 [2] HU Y, ZHANG Y, LIU H, et al. Microwave dielectric properties of PTFE/CaTiO₃ polymer ceramic composites [J]. Ceramics International, 2011, 37(5): 1609–1613.
 [3] PENG H Y, HUANG Y C, DENG S F, et al.

基于 A. P. HOLT 和 N. JOUAULT 等人^[30–31]提出的树脂与粉体间的键合理论,结合我们的工作,提出了如图13所示的3种界面结合机制(红色曲线为堆积链、蓝色条形为伸展链),羟基化粉体与PSAE树脂间产生氢键结合,伸展链的形式优化了粉体表面的链分布,延长了固化前期的时间,促进了体系固化交联密度的提升,提高了弯曲强度;硅烷化粉体表面的分子层抑制了界面极化,同时与树脂间存在物理吸附,形成类似核壳结构,降低了介电损耗。但由于吸附过多的树脂导致了链堆积,粉体和树脂间过强的作用力导致体系的黏度短时间内迅速增大,降低了固化交联密度,导致了弯曲强度的下降。

Investigation on a novel polysilylaryl-ene/ Ca_{0.7}La_{0.2}TiO₃ composite with an ultra-high dielectric constant and excellent temperature resistance [J]. Composites Science and Technology, 2020, 200:108447.

[4] ARBATTI M, SHAN X, CHENG Z. Ceramic-polymer composites with high dielectric constant [J]. Advanced Materials (Weinheim, Ger), 2007, 19(10): 1369–1372.

[5] SEBASTIAN M T, JANTUNEN H. Polymer-ceramic composites of 0–3 connectivity for circuits in electronics: a review [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7(4): 415–434.

[6] DANG Z-M, YUAN J-K, ZHA J-W, et al. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer-matrix composites [J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660–723.

[7] GEORGE S, ANJANA P S, SEBASTIAN M T, et al. Dielectric, mechanical, and thermal properties of low-permittivity polymer-ceramic composites for microelectronic applications [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2010, 7(4): 461–474.

[8] KOBAYASHI Y, KUROSAWA A, NAGAO D, et al. Fabrication of barium titanate nanoparticles-polymethylmethacrylate composite films and their dielectric

properties [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49 (6): 1069–1075.

[9] JAMES N K, JACOB K S, MURALI K P, et al. Ba ($Mg_{1/3}Ta_{2/3}$) O_3 filled PTFE composites for microwave substrate applications [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 122 (2–3): 507–511.

[10] REN L, MENG X, ZHA J-W, et al. Coulomb block effect inducing distinctive dielectric properties in electroless plated barium titanate @silver/poly (vinylidene fluoride) nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (80): 65167–65174.

[11] SHI Y, ZHANG L, YUE Z. Dielectric response of $Mg_{0.95}Ca_{0.05}TiO_3$ ceramic filled HDPE composites with low dielectric loss [J]. *Ceramics International*, 2015, 41 (Suppl. _ 1): S504–S509.

[12] 沈浩, 蒋孝杰, 周燕, 等. 锌粉催化合成含硅芳炔树脂 [J]. *过程工程学报*, 2014, 14(02): 329–334.

SHEN H, JIANG X J, ZHOU Y, et al. Synthesis of silica-containing arylacetylene resin catalyzed by zinc powder [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2014, 14 (02): 329–334.

[13] LI J, CLAUDE J, NORENA-FRANCO L E, et al. Electrical energy storage in ferroelectric polymer nanocomposites containing surface-functionalized $BaTiO_3$ nanoparticles [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(20): 6304–6306.

[14] LUO Y, JIN K, HE C, et al. An Intrinsically Microporous network polymer with good dielectric properties at high frequency [J]. *Macromolecules (Washington, DC, U S)*, 2016, 49(19): 7314–7321.

[15] GAJULA G R, CHIDAMBARA KUMAR K N, BUDDIGA L R, et al. High frequency studies on dielectric, impedance and Nyquist properties of $BaTiO_3-Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ composite ceramics substituted with Sm and Nb for microwave device applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(4): 3889–3898.

[16] GUO J, WANG H, ZHANG C, et al. MPPE/SEBS composites with low dielectric loss for high-frequency copper clad laminates applications [J]. *Polymers (Basel, Switz)*, 2020, 12(9): 1875.

[17] MURALI K P, RAJESH S, PRAKASH O, et al. Preparation and properties of silica filled PTFE flexible laminates for microwave circuit applications [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2009, 40A (8): 1179–1185.

[18] ZHOU T, ZHA J-W, CUI R-Y, et al. Improving Dielectric properties of $BaTiO_3$ /Ferroelectric polymer composites by employing surface hydroxylated $BaTiO_3$ nanoparticles [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(7): 2184–2188.

[19] ALMADHOUN M N, BHANSALI U S, ALSHAREEF H N. Nanocomposites of ferroelectric polymers with surface-hydroxylated $BaTiO_3$ nanoparticles for energy storage applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22

(22): 11196–11200.

[20] LE STRAT D, DALMAS F, RANDRIAMAHEFA S, et al. Mechanical reinforcement in model elastomer nanocomposites with tuned microstructure and interactions [J]. *Polymer*, 2013, 54(5): 1466–1479.

[21] GENIX A C, SCHMITT PAULY C, ALAUZUN J G, et al. Tuning local nanoparticle arrangements in TiO_2 -polymer nanocomposites by grafting of phosphonic acids [J]. *Macromolecules (Washington, DC, U S)*, 2017, 50 (19): 7721–7729.

[22] SUEMATSU K, ARIMURA M, UCHIYAMA N, et al. Transparent $BaTiO_3$ /PMMA nanocomposite films for display technologies: facile surface modification approach for $BaTiO_3$ nanoparticles [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2018, 1(5): 2430–2437.

[23] BAEZA G P, GENIX A-C, DEGRANDCOURT C, et al. Multiscale Filler Structure in simplified industrial nanocomposite Silica/SBR systems studied by SAXS and TEM [J]. *Macromolecules (Washington, DC, U S)*, 2013, 46(1): 317–329.

[24] DANG Z M, WANG H Y, XU H P. Influence of silane coupling agent on morphology and dielectric property in $BaTiO_3$ /polyvinylidene fluoride composites [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(11): 112902/112901–112902/112903.

[25] LIU J, WU Y, SHEN J, et al. Polymer-nanoparticle interfacial behavior revisited: a molecular dynamics study [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(28): 13058–13069.

[26] NDORO T V M, VOYIATZIS E, GHANBARI A, et al. Interface of grafted and ungrafted silica nanoparticles with a polystyrene matrix: atomistic molecular dynamics simulations [J]. *Macromolecules (Washington, DC, U S)*, 2011, 44(7): 2316–2327.

[27] JUNG H M, KANG J-H, YANG S Y, et al. Barium titanate nanoparticles with diblock copolymer shielding layers for high-energy density nanocomposites [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(2): 450–456.

[28] WEGMANN M, WATSON L, HENDRY A. XPS analysis of submicrometer barium titanate powder [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87(3): 371–377.

[29] XIAO S J, TEXTOR M, SPENCER N D, et al. Immobilization of the cell-adhesive peptide Arg-Gly-Asp-Cys (RGDC) on titanium surfaces by covalent chemical attachment [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1997, 8(12): 867–872.

[30] HOLT A P, BOCHAROVA V, CHENG S, et al. Controlling interfacial dynamics: covalent bonding versus physical adsorption in polymer nanocomposites [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(7): 6843–6852.

[31] JOUAULT N, MOLL J F, MENG D, et al. Bound polymer layer in nanocomposites [J]. *ACS Macro Letters*, 2013, 2(5): 371–374.