

文章编号: 1000-3851(2001)01-0055-03

聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的介电特性研究

薛庆忠, 卢贵武

(石油大学 应用物理系, 山东东营 257062)

摘要: 建立了一个考虑中间相的“复合介电模型”, 利用平均极化理论和 Maxwell-Garnett 理论导出了考虑中间相的二元无规复合材料的有效介电常数的普适计算公式。用该公式分析了聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的有效介电常数。当钛酸钡体积含量小于 20% 时, 理论值与实验结果符合较好。

关键词: 复合材料; 介电; 中间相

中图分类号: O441; TB332 文献标识码: A

STUDY OF THE DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYSTYRENE-BARIUM TITANATE COMPOSITES

XUE Qing-zhong, LU Gui-wu

(Department of Physics, University of Petroleum, Dongying 257062, China)

Abstract: In the course of making polystyrene-barium titanate composites, due to diffusion, etc, there exist interfaces between the scattered grains and the host medium. The dielectric properties of the interfaces are different from the dielectric properties of polystyrene and barium titanate. Considering the interfaces between polystyrene and barium titanate, a new “complex model” of dielectric constant of two-phase composites is built up. Starting from the average polarization theory and Maxwell-Garnett theory, the effective dielectric constant of two-phase random composites with an interface is presented. When the volume fraction of the scatter grain is smaller than 20%, the theoretical results on dielectric properties of polystyrene-barium titanate composites with interface are in good agreement with experimental data.

Key words: composites; dielectric constant; interface

二元无规复合材料的光学、电学、磁学等特性均与该复合材料的介电性质密切相关, 因此二元无规复合材料的介电性质的研究一直受到广泛注意^[1~6]。借助于有效介质理论, 用唯象的方法描述非均匀复合材料的介电性质已被广泛采用, 非均匀复合材料的有效介电常数通常是复合材料组份的函数, 并且不同复合材料组份的形状和结合方式也对复合材料的有效介电常数有较大影响。对于连续复合材料, 其构形大致可分为两类: 一类是对称复合材料, 它是由球型颗粒无规混合并充满整个空间(拓扑等价)而构成的, 处理这种复合材料比较好的近似方法是 Bruggeman 的有效介质理论; 另一类是反对称复合材料, 这是一种组份被另一种组份包围的结构,

相应的理论是 Maxwell-Garnett 理论。文献[7]报道了聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的有效介电常数的实验结果。研究表明: 聚苯乙烯-钛酸钡复合材料在形成的过程中, 两种材料之间会发生相应的化学变化, 进而在两种材料界面处形成新的物质, 即形成了相应的“中间相”。而现有的二元无规复合材料的介质理论大都没有考虑“中间相”的影响, 因此, 理论结果与实验结果相差较大。本文中建立了一个考虑中间相的“复合介电模型”, 利用平均极化理论和 Maxwell-Garnett 理论导出了考虑中间相的二元无规复合材料的有效介电常数的普适计算公式。该公式分析了聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的有效介电常数。当钛酸钡体积含量小于 20% 时, 理论值与实验

结果符合较好。

1 考虑“中间相”的二元无规复合材料的有效介电理论

在二元无规复合材料中,如果在分散相介质颗粒与主体相介质之间存在“中间相”。则该“中间相”的影响可等效于在分散相介质颗粒周围形成了一个介电常数为 X 的中间介质层。该中间介质层与相应的分散相介质颗粒构成“复合颗粒”。根据平均极化理论则该二元无规复合材料的平均极化强度为

$$P_{av} = \left(1 - \sum_j f_j\right) P_m + \sum_j T f_j \cdot \\ P_j + \sum_j (1 - T) f_j P_s \quad (1)$$

其中: f_j 为第 j 种形状“复合颗粒”的体积分数; P_j 为分散相介质的极化强度; P_m 为主体相介质的极化强度; P_s 为界面层的极化强度; T 为分散项介质颗粒与“复合颗粒”的体积比。根据极化强度与电场强度的关系则有

$$(1 - \sum_j f_j)(X_{ff} - X) E_2 + \\ (1 - T) f_j (X_{ff} - X) E_{sj} + \\ T f_j (X_{ff} - X) E_1 = 0 \quad (2)$$

如果复合材料中,各个分散颗粒的形状相同,那么(2)式可写成

$$(1 - F)(X_{ff} - X) E_2 + (X_{ff} - X) \cdot \\ F(1 - T) E_{sj} + FT(X_{ff} - X) E_1 = 0 \quad (2)$$

其中: X_{ff} 为该二元无规复合材料的有效介电常数; X 为分散相介质颗粒的介电常数; X 为主体相介质的介电常数; X 为界面层的介电常数; F 为所有“复合颗粒”的总体积分数; E_2 , E_{sj} , E_1 分别为主体相介质、界面层和分散相介质微粒中的电场强度。下面,我们利用Maxwell-Garnett理论给出 E_2 , E_{sj} , E_1 的大小。

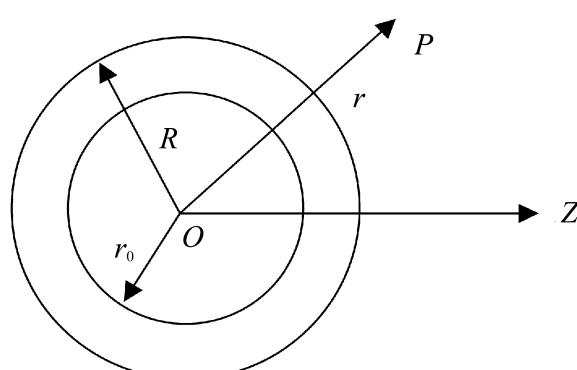


图 1 复合介电模型示意图

Fig. 1 Complex model of dielectric constant of two-phase composites

通常情况下,可将分散相介质颗粒近似为球形颗粒来进行研究;其相应的界面层为球壳。设 r_0 、 R 分别为分散球形颗粒和“复合球形颗粒”的半径。此时,我们可建立相应的“复合介电模型”,如图1。假定沿着Z轴方向,对该复合材料施加电场 E_0 。根据Maxwell-Garnett理论,不难得出主体相介质、界面层和分散相介质微粒中的电场强度

$$E_2 = E_0 e_z + \frac{D}{r^3} e_r - \frac{3DZ}{r^3} e_z \quad (3)$$

$$E_{sj} = Be_z + \frac{C}{r^3} e_z - \frac{3CZ}{r^3} e_z \quad (4)$$

$$E_1 = Ae \quad (5)$$

式中, e_r , e_z 分别为径向单位矢量和Z轴方向的单位矢量。式中

$$A = \frac{9XX}{K} E_0 \quad (6)$$

$$B = \frac{3X(2X + X)}{K} E_0 \quad (7)$$

$$C = \frac{3X(X + X)r_0^3}{K} E_0 \quad (8)$$

$$D = \frac{(2X + X)(X - X)(R^3 - r_0^3)}{K} E_0 \quad (9)$$

$$K = (2X + X)(X + 2X) - \quad (10)$$

$$2T(X - X)(X - X) \quad (10)$$

$$T = (r_0/R)^3 \quad (11)$$

通常情况下,界面层的厚度小于分散相颗粒的线度。所以,主体相介质、界面层和分散相介质微粒中的电场强度可写为

$$E_2 = E_0 e_z \quad (12)$$

$$E_{sj} = Be \quad (13)$$

$$E_1 = Ae \quad (14)$$

将式(12)、(13)、(14)代入式(2),整理可得

$$X_{ff} = \frac{(1 - F)X + FA_0 TX + FB_0(1 - T)X}{1 - F + FTA_0 + F(1 - T)B_0} \quad (15)$$

$$A_0 = 9XX/K \quad (16)$$

$$B_0 = 3X(2X + X)/K \quad (17)$$

该式具有普适性,通常情况下,可用于计算任意比例复合材料的有效介电常数。

当 $T=1$ 时,式(15)便退化为Maxwell-Garnett理论给出的计算二元复合物的有效介电常数公式^[8]

$$X_{ff} = X + 3F \frac{X(X - X)}{X + 2X + F(X - X)} \quad (18)$$

当 $T=1$ 且 $F \ll 1$ 时,式(15)便退化为著名的Maxwell-Garnett公式^[8]

$$X_{\text{eff}} = X + 3F \frac{X(X - X_k)}{X + 2X_k} \quad (19)$$

2 应用

文献[7]报道了聚苯乙烯-钛酸钡复合材料中存在“中间相”, 并对其介电性能进行了实验研究。理论研究和实验结果告诉我们: 当两种不同的物质复合而成一种新型的复合材料时, 由于两物质界面处存在扩散、渗透、化合等现象, 因此, 两物质界面处将产生中间第三相。如果两物质的介电常数相差较大, 则该“中间相”具有典型的“双电层”结构^[4], 其介电常数较大。“中间相”的介电常数(X_k)和体积含量比(F)与两种不同的物质的介电特性、化学能等因素密切相关, 理论计算非常复杂; 可以将两组实验数据代入式(15)而求得。图2中, 给出了利用式(15)、(18)计算的聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的有效介电常数 X_{eff} 随钛酸钡体积分数 x 变化的结果。结果表明: 利用

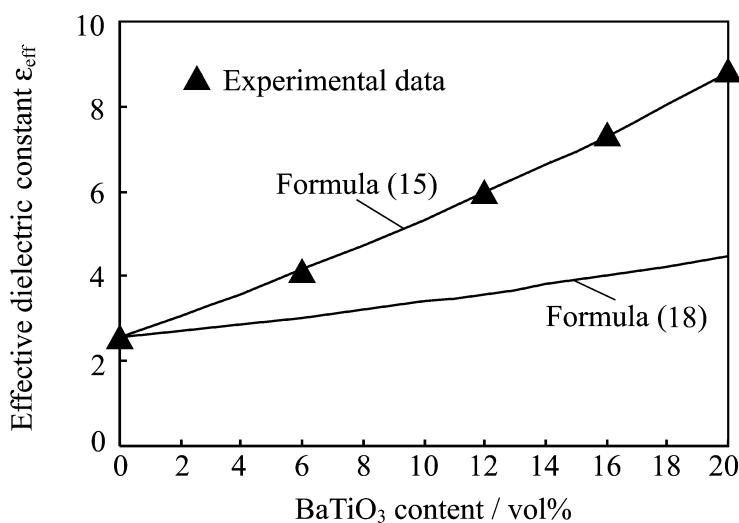


图2 有效介电常数与 BaTiO₃ 含量的关系

Fig. 2 Relation of the effective dielectric constant to BaTiO₃ content

式(15)给出的理论数据与实验结果十分接近(聚苯乙烯的介电常数 $X=2.55$; 钛酸钡的介电常数 $X=800$; 界面层的介电常数 $X_k=20000$; $T=0.5$)。

3 结论

建立了一个考虑中间相的“复合介电模型”, 利用平均极化理论和 Maxwell-Garnett 理论导出了考虑中间相的二元无规复合材料的有效介电常数的普适计算公式。用该公式分析了聚苯乙烯-钛酸钡复合材料的有效介电常数。当钛酸钡体积含量小于 20% 时, 理论值与实验结果符合较好。

参考文献:

- [1] Dolye W T. The Clausius-Mossotti problem for cubic arrays of spheres[J]. J Appl Phys, 1978, 49(3): 795.
- [2] McPhedran R C, McKenzie D R. The conductivity of lattices of spheres[J]. Proc R Soc London Ser A, 1978, 359(1): 45.
- [3] Dolye W T, Jacobs I S. Effective cluster model of dielectric enhancement in metal-insulator composites [J]. Phys Rev B, 1990, 47(15): 9319.
- [4] Bottcher J C F. Theory of electric polarization[M]. New York: Academic Press, 1973.
- [5] Grannan D M, Garland J C, Tanner D B. Critical behavior of the dielectric constant of a random composite near the percolation threshold[J]. Phys Rev Lett, 1981, 46(5): 375.
- [6] 马余强, 李振亚. 二元无规混合物的有效介质理论[J]. 物理学报, 1990, 39(3): 458.
- [7] 王庭慰, 陈逸范, 范福康. 聚苯乙烯-钛酸钡复合材料介电特性研究[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 35.
- [8] Lamb W, Wood D M, Ashcroft N W. In: Garland J C, Tanner D B, eds. Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media[C]. AIP New York: Academic Press, 1978. 240.