

## Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/聚偏氟乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯 复合材料的制备及其介电性能

吴思晨<sup>1</sup> 郭艺婷<sup>1</sup> 刘书航<sup>1</sup> 刘振楠<sup>2</sup> 史芳军<sup>2</sup> 李宁<sup>2</sup> 许杰<sup>1</sup> 高峰<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>西北工业大学材料学院,凝固技术国家重点实验室,西安 710072)

(<sup>2</sup>山东煜辉电子科技有限责任公司,淄博 255100)

**摘要:** 采用流延热压工艺制备 Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)/聚偏氟乙烯(PVDF)-聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)复合薄膜,研究了 PMMA 含量对复合材料微观组织结构和介电性能的影响规律。结果表明,BST相能够均匀分散在聚合物基体中,归因于 PMMA 与 PVDF 良好的相容性,2种聚合物之间的界面不分明;随着 PMMA 含量的增加,复合材料的介电常数先降低后升高,耐击穿强度和介电可调性先增加后减少。PMMA 含量(体积分数)为 15% 的 BST/PVDF-PMMA<sub>15</sub> 复合材料的综合性能最佳:介电常数为 23.2,介电损耗为 0.07,耐击穿强度为 1 412 kV·cm<sup>-1</sup>,在 550 kV·cm<sup>-1</sup> 偏压场下,介电可调性为 26.2%。

**关键词:** 钛酸锶钡; 聚合物; 复合材料; 介电性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2022)01-0119-08

DOI: 10.11862/CJIC.2022.012

## Fabrication and Dielectric Properties of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Composites

WU Si-Chen<sup>1</sup> GUO Yi-Ting<sup>1</sup> LIU Shu-Hang<sup>1</sup> LIU Zhen-Nan<sup>2</sup>

SHI Fang-Jun<sup>2</sup> LI Ning<sup>2</sup> XU Jie<sup>1</sup> GAO Feng<sup>\*1</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Solidification Processing, School of Materials Science and Engineering,  
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(<sup>2</sup>Shandong Yuhui Electronic Technology Co., Ltd., Zibo, Shandong 255100, China)

**Abstract:** Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> (BST)/poly(vinylidene fluoride) (PVDF)-poly(methyl methacrylate) (PMMA) composite films were prepared by tape casting and hot pressing. The effects of PMMA content on the phase structure and electrical properties of the composites were studied. The results showed that the BST phase was uniformly dispersed in the polymer matrix. The interface between the two polymers is not clear, which is attributed to the good compatibility between PMMA and PVDF. With the increase of PMMA content, the dielectric constant of the composites is negatively correlated with the breakdown strength and dielectric tunability. BST/PVDF-PMMA<sub>15</sub> composite with PMMA content (volume fraction) of 15% showed the best dielectric properties with the dielectric constant of 23.2, the dielectric loss of 0.07, the breakdown strength of 1 412 kV·cm<sup>-1</sup>, and the dielectric tunability was 26.2% under the DC bias of 550 kV·cm<sup>-1</sup>.

**Keywords:** barium strontium titanate; polymer; composite; dielectric properties

收稿日期:2021-08-06。收修改稿日期:2021-11-08。

国家自然科学基金(No.51961135301)资助。

\*通信联系人。E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

## 0 引言

现代电子行业要求电介质材料小型化、多功能化,组分单一的电介质材料无法满足需求,而陶瓷/聚合物复合材料兼具陶瓷和聚合物优点,具有高介电常数、高耐击穿强度和高柔性,可应用于可调谐滤波器、移相器、嵌入式电容器等电子元件<sup>[1-4]</sup>。

近几年,人们致力于研究陶瓷粉末填充的聚合物基复合材料,因为很多陶瓷填料本身具有优异的介电性能,使得以陶瓷粉体作为功能相的陶瓷/聚合物介电功能复合材料备受关注。对于陶瓷/聚合物复合材料来说,复合材料的介电常数多取决于陶瓷相含量,因此陶瓷填料的选择至关重要。目前陶瓷相多以 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ 、 $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 、 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ 等材料为主<sup>[5-10]</sup>,其中 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ (BST)不仅具有很高的介电常数,而且通过改变材料的组成,可以在很宽的范围内调整介电常数和居里温度,受到研究者的广泛关注。此外,BST材料还具有较高的介电可调性,对环境 and 身体无害,可应用于超级电容器、微波可调器件、相控阵天线等领域。胡国辛等<sup>[11-12]</sup>研究了BST/聚偏氟乙烯(PVDF)复合材料的基本特性,其中BST含量(体积分数)为40%的复合材料性能最优,其介电常数为40,耐击穿强度为 $450\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,但是该复合材料介电损耗较高(0.19),而复合材料高的介电损耗多来源于BST和PVDF的两相界面,会降低材料的耐击穿强度,也限制了材料的介电可调性。

在共混体系中,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的羰基与PVDF中的C—H键存在偶极子-偶极子相互作用<sup>[13]</sup>,使得两相具有很好的相容性,能够提高复合材料的耐击穿强度。PMMA又称有机玻璃,其密度为 $1.15\sim 1.20\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,具有优异的物理化学性能、热稳定性、良好的电气绝缘性能,将PMMA掺入PVDF可以改变PVDF的结晶度、介电常数以及力学性能<sup>[14]</sup>。因此,我们采用流延成型及热压工艺制备BST/PVDF-PMMA复合薄膜,研究了PMMA含量对复合材料微观组织结构、耐击穿强度和介电性能的影响规律。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

BST粉体(平均粒径570 nm,99%)购自上海典杨实业有限公司;KH550(AR)购自上海硅山高分子材

料有限公司;PVDF(AR)购自上海华谊三爱富新材料有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,AR)购自天津市富宇精细化工有限公司;PMMA(AR)购自国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 制备方法

采用流延热压工艺制备BST/PVDF-PMMA复合材料,材料组成如表1所示。首先将BST粉体分散在无乙醇中,滴加适量双氧水,超声分散30 min后加入4%的硅烷偶联剂KH550,经过磁力搅拌3 h后烘干,得到KH550处理的BST粉体<sup>[12]</sup>。称取KH550处理的BST陶瓷粉体与PVDF及PMMA按照表1所示比例混合,加入适量的溶剂DMF,在60℃下超声分散1 h,在烧杯中形成均匀的悬浊液,倒在钢板上,采用流延成型制备出复合薄膜。复合薄膜烘干后在120℃下用10 MPa压力保压2 h制备出BST/PVDF-PMMA复合材料。

表1 样品各组分体积分数  
Table 1 Volume fraction of each component of the samples

System	Volume fraction / %		
	BST	PVDF	PMMA
PVDF-PMMA <sub>20</sub>	0	80	20
PVDF-PMMA <sub>40</sub>	0	60	40
PVDF-PMMA <sub>60</sub>	0	40	60
PVDF-PMMA <sub>80</sub>	0	20	80
BST/PVDF	40	60	0
BST/PVDF-PMMA <sub>5</sub>	40	55	5
BST/PVDF-PMMA <sub>10</sub>	40	50	10
BST/PVDF-PMMA <sub>15</sub>	40	45	15
BST/PVDF-PMMA <sub>20</sub>	40	40	20

### 1.3 性能表征及测试方法

采用FTIR分析样品的化学结构。采用德国耐驰公司的DSC204F1和TA-SDT2960型同步热分析仪对样品进行差热(DSC)分析。采用扫描电子显微镜(SEM)观察BST/聚合物复合材料的微观组织形貌以及复合材料界面,工作电压为10 kV。采用Agilent E4980A型LCR数字电桥测试材料的介电常数( $\epsilon$ )和介电损耗( $\tan \delta$ ),测试频率为100 Hz~1 MHz。采用CJ-2671S型耐压测试仪测试击穿电压,利用韦伯分布法(Weibull)计算材料的耐击穿强度。采用由TH2816型LCR数字电桥和CJ-2671S型耐压测试仪组成的测试系统测试材料在外加偏压条件下的介电可调性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BST/PVDF-PMMA 复合材料的微观组织结构

图1为BST/PVDF-PMMA复合材料的FTIR谱图。由图可知,位于430、507 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰来源于BST中Ti—O—Ti键以及Ti—O键的伸缩振动;1724 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应于PMMA中C=O键的伸缩振动;877 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应PVDF中的α相,

837、1071、1272 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应PVDF中的β相<sup>[15]</sup>;1000~1300 cm<sup>-1</sup>区域的吸收峰可能是C—F键、C—O—C键共同作用使吸收峰增强。由图可见,随着PMMA含量的添加,C=O键、C—O—C键、Ti—O键和β相PVDF吸收峰明显增强。

图2为PVDF-PMMA和BST/PVDF-PMMA复合材料的DSC曲线。由图2a可见,随着PMMA的增加,PVDF-PMMA复合材料的熔融峰面积逐渐减小,

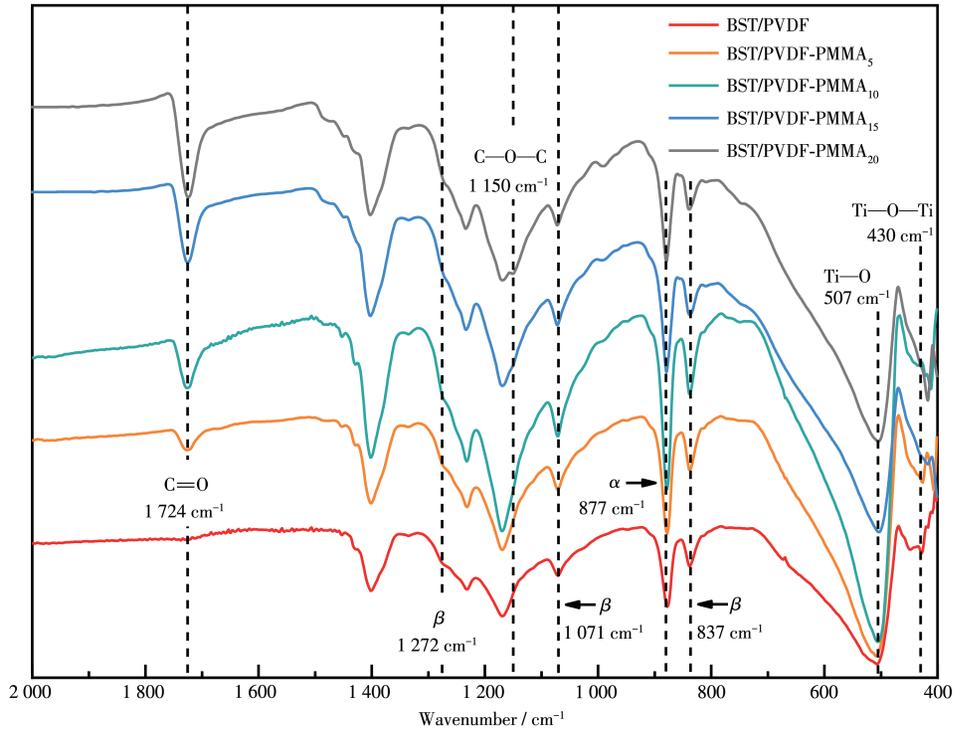


图1 BST/PVDF和BST/PVDF-PMMA复合材料的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectra of PBST/PVDF and BST/PVDF-PMMA composites

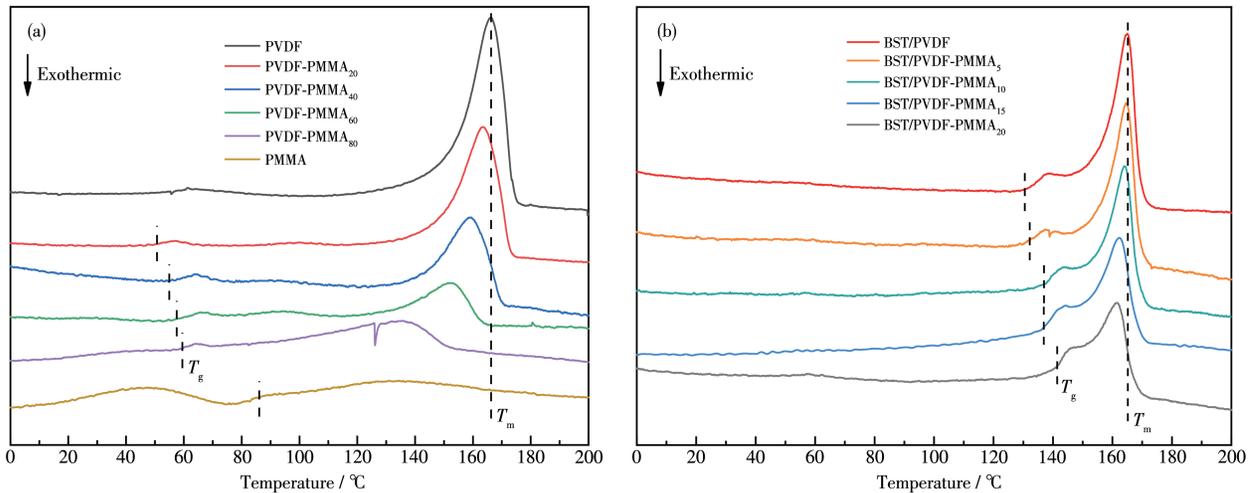


图2 (a) PVDF-PMMA和(b) BST/PVDF-PMMA复合材料的DSC曲线

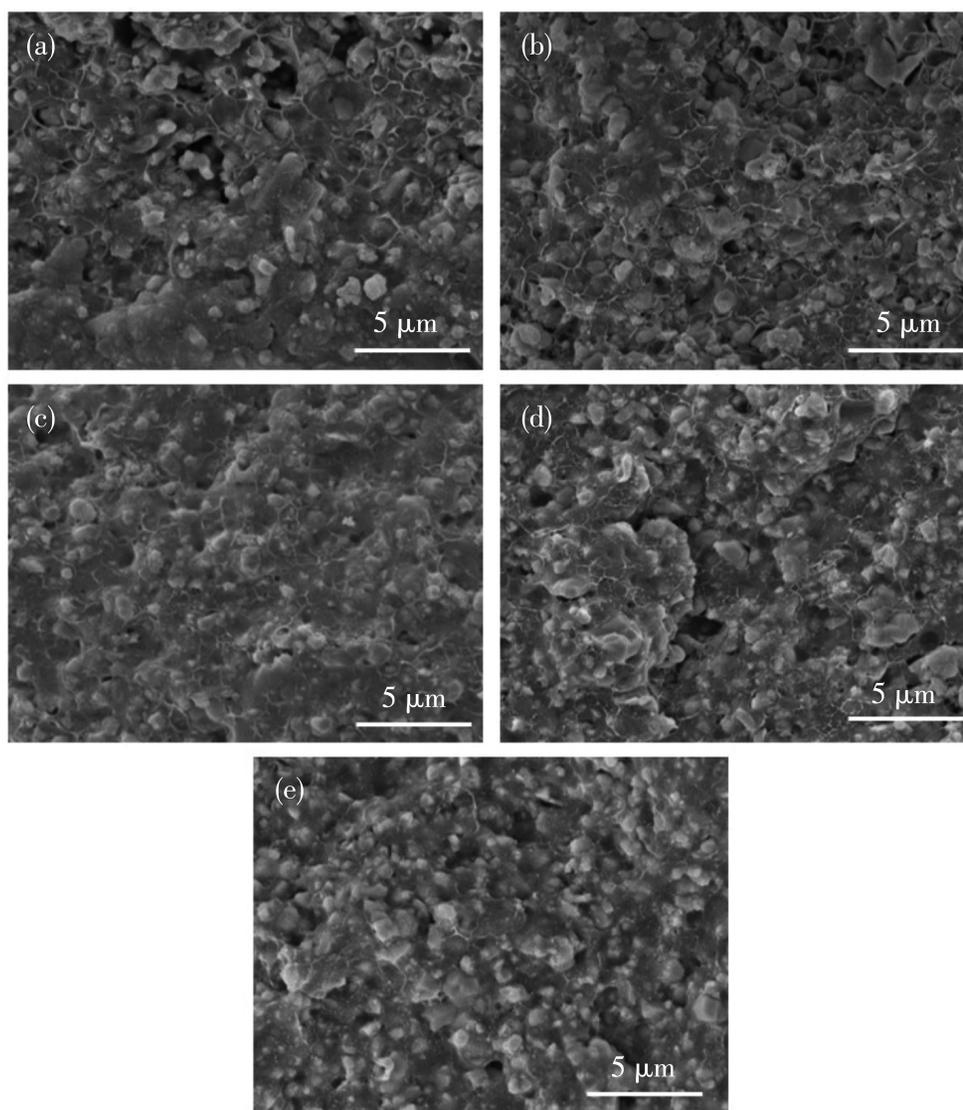
Fig.2 DSC curves of (a) PVDF-PMMA and (b) BST/PVDF-PMMA composites

对应的温度向低温移动,说明PMMA的加入降低了PVDF的结晶能力以及熔融温度( $T_m$ );另一方面,聚合物之间的相容性可以由DSC曲线中的玻璃化转变温度( $T_g$ )判定<sup>[16]</sup>,PVDF与PMMA复合后,每条DSC曲线中只存在一个 $T_g$ ,说明2种聚合物分子链段从冻结到运动的环境基本一致,即PVDF与PMMA具有良好的相容性。

图2b中BST/PVDF-PMMA复合材料的DSC曲线变化规律与图2a中曲线变化规律基本相同,随着PMMA的增加,熔融温度向低温移动,玻璃化转变温度向高温移动。另外,由于BST具有很好的耐热性,使复合材料的玻璃化转变温度提高到120℃以上。

图3为不同PMMA含量BST/PVDF-PMMA复合

材料的截面SEM照片,从图中可以明显观察到PVDF基体的连续性网络结构,BST颗粒均匀分散在聚合物基体中,PVDF与PMMA之间的界面不分明,表明2种聚合物相容性好,能够很好地结合在一起。当PMMA含量增加至10%时,复合材料内部存在的气孔及缺陷减少;PMMA含量进一步增加时,气孔及缺陷不降反升。这种现象可以由BST/PVDF-PMMA复合材料内部键合关系的变化来解释,如图4所示。未添加PMMA时(图4d1),硅烷偶联剂KH550与BST表面的羟基形成Si—O键包裹BST颗粒,KH550再与PVDF形成氢键,其余空间由PVDF连续性基体填充,但BST颗粒的存在引入了无机/有机相界面,导致存在许多孔洞与缺陷;随着PMMA的加入(图



(a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

图3 不同PMMA含量的BST/PVDF-PMMA复合材料的SEM图

Fig.3 SEM images of BST/PVDF-PMMA composites with different PMMA contents

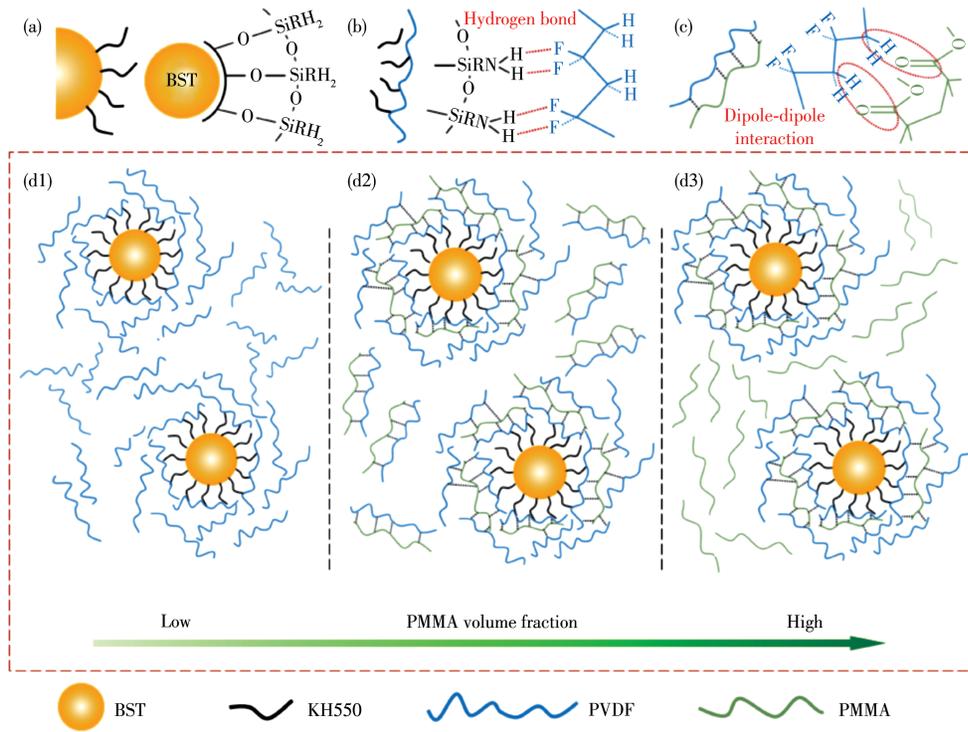


图4 BST/PVDF-PMMA 复合材料中键合关系示意图: (a) BST 与 KH550 的界面结合; (b) KH550 与 PVDF 的氢键结合; (c) PVDF 与 PMMA 的偶极子-偶极子作用力; (d) 复合材料键合关系随 PMMA 含量的变化

Fig.4 Schematic diagrams of the bonding relationship in BST/PVDF-PMMA composites: (a) reaction between BST and KH550 surface; (b) hydrogen bond between KH550 and PVDF; (c) dipole-dipole interaction between PVDF and PMMA; (d) composites bonding relationship with different PMMA volume fractions

4d2), PMMA 中的 C=O 键与 PVDF 中的 C—H 键形成偶极子-偶极子相互作用, 得益于二者的相容性, 聚合物基体紧密结合, 与 BST 颗粒的结合较之前也更紧密, 无机/有机相界面得到改善, 表现为孔洞与缺陷减少; 但 PMMA 含量进一步增加时(图 4d3), PVDF 含量相应减少, 使得聚合物基体间的结合力减弱, 多余的 PMMA 基体游离在外, 有机相与无机相间的界面单纯依靠少量 PVDF 与 KH550 间的氢键结合, 孔洞与缺陷又将大量出现。

## 2.2 BST/PVDF-PMMA 复合材料的介电性能

图 5 为 BST/PVDF-PMMA 复合材料在室温下介电性能随频率的变化曲线。从图 5a 中可见, 复合材料的介电常数随频率的增加而降低, 在 1 kHz 下, BST/PVDF 复合材料的介电常数最高(25.2), BST/PVDF-PMMA<sub>10</sub> 的介电常数最小(19.1)。同一测试频率下, 随着 PMMA 含量的增加, BST/PVDF-PMMA 复合材料的介电常数先降低后升高, 原因可能是 PVDF 与 PMMA 之间存在偶极子-偶极子相互作用。当 PMMA 含量低于 10% 时, 这种作用会阻碍偶极子取向极化, 使得极化率下降, 从而使介电常数降低;

当 PMMA 含量高于 10% 时, 由于 PVDF 含量减少, 使得偶极子-偶极子相互作用减弱<sup>[17]</sup>, 并且聚集在缺陷处的电荷载流子在外加电场作用下进行有序排列, 形成电偶极矩, 发生界面极化<sup>[18]</sup>, 此时偶极子-偶极子相互作用对偶极子取向极化的影响不足以阻碍界面极化带来的介电常数上升。

图 5b 是 BST/PVDF-PMMA 复合材料的介电损耗, 可见各组分的复合材料具有相近的介电损耗, 其在 1 kHz 下基本处于 0.06~0.08 范围内。曲线在 10<sup>2</sup>~10<sup>4</sup> Hz 范围内呈下降趋势, 在 10<sup>4</sup>~10<sup>6</sup> Hz 范围内呈上升趋势, 这是因为介电损耗来源于漏导损耗和极化损耗, 低频下主要是漏导损耗, 介电损耗随频率的增加而降低; 频率继续增加时, 极化弛豫来自界面极化, 到高频时, 极化弛豫来自偶极子取向极化, 介质极化滞后于施加电场的变化速率, 介电损耗呈现上升趋势<sup>[19]</sup>。

图 6 为 BST/PVDF-PMMA 复合材料耐击穿强度的 Weibull 分布图, 通常以材料击穿概率  $P$  为 63.2% 时对应的耐击穿数值来表征材料的耐击穿强度( $E_0$ )。Weibull 分布图中的斜率( $B$ )揭示分布的形态, 数值

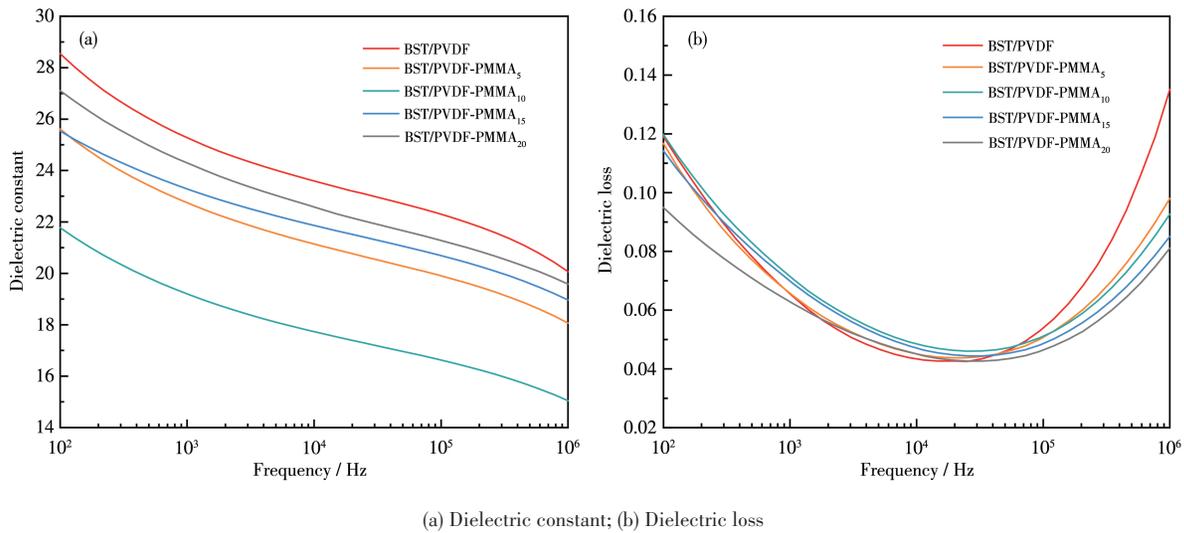


图5 BST/PVDF-PMMA 复合材料介电性能随频率的变化

Fig.5 Frequency dependence of dielectric properties for BST/PVDF-PMMA composites

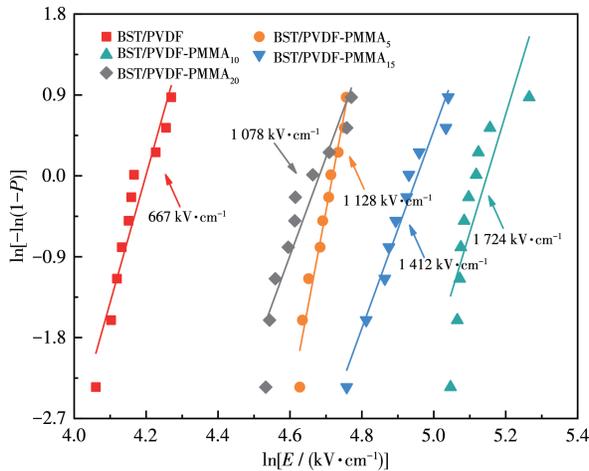


图6 BST/PVDF-PMMA 复合材料耐击穿强度的 Weibull 分布

Fig.6 Weibull distribution of the breakdown strength of BST/PVDF-PMMA composites

越大,说明数据分散性越小<sup>[20]</sup>。复合材料的  $E_0$  与  $B$  数值如表 2 所示。

从表中可以看出,随着 PMMA 含量的增加,复合材料的耐击穿强度先升高再降低,其规律与介电常数变化规律相反。复合材料内部键合关系的变化引起介电常数的变化,介电常数变化又将引起耐击穿强度变化。通常情况下,介电常数的增加将导致耐击穿强度的降低,这是由于陶瓷填料与聚合物基体的介电常数失配较大,复合材料的介电常数越高,促进内部电荷在外加电场下的聚集,材料内部电场畸变越严重,漏电流密度越大,耐击穿强度就越低<sup>[21]</sup>。其中 BST/PVDF-PMMA<sub>10</sub> 复合材料具有最

表 2 BST/PVDF-PMMA 复合材料的 Weibull 参数

Table 2 Weibull parameters of BST/PVDF-PMMA composites

System	$E_0 / (\text{kV} \cdot \text{cm}^{-1})$	$B$
BST/PVDF	667	14.21
BST/PVDF-PMMA <sub>5</sub>	1 128	21.26
BST/PVDF-PMMA <sub>10</sub>	1 724	13.17
BST/PVDF-PMMA <sub>15</sub>	1 412	11.01
BST/PVDF-PMMA <sub>20</sub>	1 078	10.92

高的耐击穿强度,达到了  $1\,724 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

介电可调性是指介电常数随外加电场变化呈非线性关系,以介电常数的相对变化率来表征材料的介电可调性<sup>[22]</sup>。测试出 BST/PVDF-PMMA 复合材料的介电可调性如图 7 所示,由于聚合物基体 PVDF 和 PMMA 均不具有介电可调性,因此复合材料的介电可调性来自 BST 陶瓷相。由图 7 可知,复合材料的介电可调性随外加电压增加而升高,这是因为在外加直流电场的作用下,促进了畴的转化,使得界面极化现象更加明显<sup>[23]</sup>。

此外,随着 PMMA 含量的增加,复合材料的介电可调性先增加后降低。各组分最大介电可调性在 18%~27% 范围内,其变化规律与耐击穿强度变化规律基本一致。PMMA 与 PVDF 良好的相容性使得界面处的缺陷减少,界面对电荷的阻碍作用得到缓解,最终 BST 陶瓷相上承载的电场强度增加,从而使得复合材料的介电可调性增大,但是当 PMMA 过量时,缺陷增多,聚合物基体的“保护”作用减弱, BST 陶瓷相承载分压能力减弱,介电可调性降低。

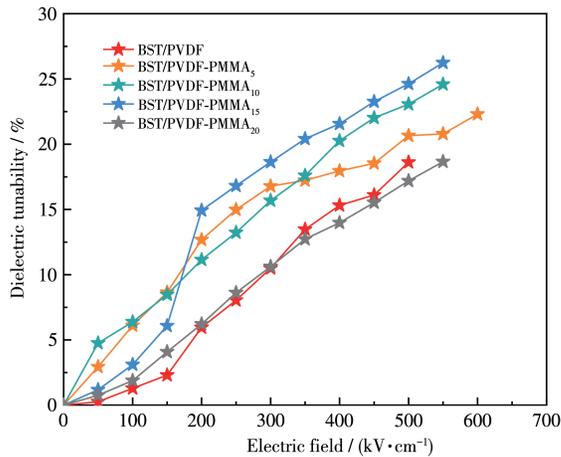


图7 BST/PVDF-PMMA复合材料的介电可调性随外加直流电场的变化曲线

Fig.7 DC electric field dependence of dielectric tunability of BST/PVDF-PMMA composites

其中, BST/PVDF-PMMA<sub>15</sub>复合材料的介电可调性最大, 为26.2%。

### 3 结论

(1) 采用流延成型及热压工艺制备出复合薄膜BST/PVDF-PMMA, 通过FTIR、DSC、SEM分析表明, BST均匀分散在聚合物基体中, PVDF与PMMA之间的偶极子-偶极子作用力使两者具有良好的相容性, PMMA的加入降低了复合材料的结晶性。

(2) 随着PMMA含量的增加, BST/PVDF-PMMA复合材料的介电常数先降低后升高, 在1 kHz下的介电常数在19.1~25.2范围内, 介电损耗均低于0.08。PMMA与PVDF聚合物基体良好的相容性使得界面处的缺陷减少, 提高了复合材料的耐击穿强度和介电可调性。

(3) BST/PVDF-PMMA<sub>15</sub>复合材料的综合性能最佳, 其介电常数为23.2, 介电损耗为0.07, 耐击穿强度达1 412 kV·cm<sup>-1</sup>, 介电可调性达26.2%。

#### 参考文献:

[1] Sebastian M T, Jantunen H. Polymer-Ceramic Composites of 0-3 Connectivity for Circuits in Electronics: A Review. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2010**, *7*(4):415-434

[2] Zhang L, Xiao D Q, Ma J. Dielectric Properties of PVDF/Ag/BaTiO<sub>3</sub> Composites. *Ferroelectrics*, **2013**, *455*:77-82

[3] Bai Y, Bharti V, Cheng Z Y, Xu H S, Zhang Q M. High-Dielectric-Constant Ceramic - Powder Polymer Composites. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*(25):3804-3806

[4] He H, Xu Y B. A Unified Equation for Predicting the Dielectric Constant of a Two Phase Composite. *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *104*(6):062906

[5] Zhang X H, Zhao S D, Wang F, Ma Y, Wang L, Chen D, Zhao C, Yang W. Improving Dielectric Properties of BaTiO<sub>3</sub>/Poly(vinylidene fluoride) Composites by Employing Core - Shell Structured BaTiO<sub>3</sub>@Poly(methyl methacrylate) and BaTiO<sub>3</sub>@Poly(trifluoroethyl methacrylate) Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *403*:71-79

[6] Tang Y F, Chen L, Duan Z H, Zhao K, Wu Z X. Graphene/Barium Titanate/Polymethyl methacrylate Bio - Piezoelectric Composites for Biomedical Application. *Ceram. Int.*, **2019**, *46*(5):6567-6574

[7] 张钊, 沈达, 熊晓英, 杨辉, 张启龙, 申乾宏. Ag负载KTA<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub>颗粒掺杂P(VDF-TrFE-CTFE)复合材料的制备及介电性能. *无机化学学报*, **2020**, *36*(11):2048-2054

ZHANG Z, SHEN D, XIONG X Y, YANG H, ZHANG Q L, SHEN Q H. Preparation and Dielectric Properties of Ag-Loaded KTA<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Particle Doped P(VDF-TrFE-CTFE) Composite. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2020**, *36*(11):2048-2054

[8] Xie Y C, Jiang W R, Fu T, Liu J J, Zhang Z C, Wang S N. Achieving High Energy Density and Low Loss in PVDF/BST Nanodielectrics with Enhanced Structural Homogeneity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(34):29038-29047

[9] Wu Z J, Yang Z Y, Zhang J Q, Qu X X. Fabrication and Characterization of the Piezoelectric Ceramic - Polymer Composites. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2016**, *13*(4):690-696

[10] Bovtun V, Kempa M, Nuzhnyy D, Petzelt J, Borisova O, Machulianskiy O, Yakymenko Y. Microwave Absorbing and Shielding Properties of Inhomogeneous Conductors and High-Loss Dielectrics. *Ferroelectrics*, **2018**, *532*:57-66

[11] Hu G X, Gao F, Kong J, Yang S J, Zhang Q Q, Liu Z T, Zhang Y, Sun H J. Preparation and Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)/Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Composites. *J. Alloys Compd.*, **2015**, *619*:686-692

[12] Zhang Q Q, Gao F, Zhang C C, Wang L, Wang M, Qin M J, Hu G X, Kong J. Enhanced Dielectric Tunability of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Poly(vinylidene fluoride) Composites via Interface Modification by Silane Coupling Agent. *Compos. Sci. Technol.*, **2016**, *129*:93-100

[13] Pawde S M, Deshmukh K. Investigation of the Structural, Thermal, Mechanical, and Optical Properties of Poly(methyl methacrylate) and Poly(vinylidene fluoride) Blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2009**, *114*(4):2169-2179

[14] Narula G K, Rashmi, Pillai P K C. Investigations of Solution-Mixed PVDF/PMMA Polyblends by Thermal, Structural, and Dielectric Techniques. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **1989**, *28*:25-49

[15] Kobayashi M, Tashiro K, Tadokoro H. Molecular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, **1975**, *8*(2):158-170

[16] Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. *Polymer - Polymer Miscibility*. New York: Academic Press, **1979**:119-135

[17] Huang C, Zhang L. Miscibility of Poly(vinylidene fluoride) and

- Atactic Poly(methyl methacrylate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**,**92**:1-5
- [18]方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学. 北京: 科学出版社, **1989**:16-34  
FANG J X, YIN Z W. *Dielectric Physics*. Beijing: Science Press, **1989**:16-34
- [19]Zhang Q Q, Gao F, Hu G X, Zhang C C, Wang M, Qin M J, Wang L. Characterization and Dielectric Properties of Modified Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub>/Poly(vinylidene fluoride) Composites with High Dielectric Tunability. *Compos. Sci. Technol.*, **2015**,**118**:94-100
- [20]Weibull W. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. *J. Appl. Mech.*, **1951**,**18**:293-297
- [21]Huang X Y, Sun B, Zhu Y K, Li S T, Jiang P K. High-*k* Polymer Nanocomposites with 1D Filler for Dielectric and Energy Storage Applications. *Prog. Mater. Sci.*, **2019**,**100**:187-225
- [22]Sengupta L C, Sengupta S. Breakthrough Advances in Low Loss, Tunable Dielectric Materials. *Mater. Res. Innovations*, **1999**,**2**(5):278-282
- [23]Wang L, Gao F, Xu J, Zhang K N, Wang M, Qin M J. Fabrication, Characterisation and Dielectric Properties of KH550 Modified BST/PVDF Nanocomposites with High Dielectric Strength. *High Voltage*, **2016**,**1**(4):158-165