

The Influence of Surface Modification on the Structure and Dielectric Properties for Barium Titanate and Polyimide Composites

Zhibin Song, Bangwen Zhang*, Qiwei Zhang, Chaoke Bulin, Ruiguang Xing

College of Material and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou Inner Mongolia

Email: 610617878@qq.com, *bangwenz@126.com

Received: Apr. 21st, 2016; accepted: May 8th, 2016; published: May 11th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

How to well control the phase interfaces to improve dielectric performance is one of the research hotspots in polymer dielectric composites. In this paper, nanometer barium titanate (BT) was modified by amino silane (KH550), oleic acid (OA), and p-aminosalicylic acid (ASA), then their composites with polyimide (PI) were prepared by *in-situ* polymerization. The modified BT powders were characterized by various techniques, and their composites were tested with respect to the dielectric properties. The results show that these three organic molecules enable the improvement of the dispersity of nanometer BT in PI host, and thus the dielectric properties of the resulting composites. When PI is loaded with 15 vol% nanometer BT, dielectric constant and loss of the composites is 30 and 0.02, respectively.

Keywords

Barium Titanate, Polymer Composites, Surface Modification, Dielectric Constant, Dielectric Loss

表面修饰对钛酸钡与聚酰亚胺复合材料结构和介电性能的影响

宋志斌, 张邦文*, 张奇伟, 布林朝克, 邢瑞光

*通讯作者。

文章引用: 宋志斌, 张邦文, 张奇伟, 布林朝克, 邢瑞光. 表面修饰对钛酸钡与聚酰亚胺复合材料结构和介电性能的影响[J]. 材料科学, 2016, 6(3): 133-141. <http://dx.doi.org/10.12677/ms.2016.63017>

内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头
Email: 610617878@qq.com, bangwenz@126.com

收稿日期: 2016年4月21日; 录用日期: 2016年5月8日; 发布日期: 2016年5月11日

摘要

如何更好的控制相界面来提高介电性能是目前高分子介电复合材料的研究热点之一。本文采用氨基硅烷、油酸和对氨基水杨酸对纳米钛酸钡进行表面修饰, 然后通过原位聚合制备了纳米BaTiO₃/聚酰亚胺(PI)复合材料。对表面修饰钛酸钡进行了表征, 测量了其复合材料的介电性能。研究发现: 三种改性剂均能促进BaTiO₃在聚酰亚胺中的分散, 并且改善复合材料的介电性能。当BT体积分数为15%时, 在频率为1K Hz下, 复合材料的介电常数达到30, 而介电损耗为0.02。

关键词

钛酸钡, 高分子复合材料, 表面修饰, 介电常数, 介电损耗

1. 引言

近几年, 电子器件小型化、高速化是电子技术发展的主流, 因此对电子材料的性能提出了越来越高的要求[1]-[3]。高介电材料由于具有非常好的储存电能和均匀电场的作用, 尤其在嵌入式电容器中有着非常重要的应用, 人们希望能得到具有高介电常数、低损耗、易加工等综合性能优越的新型电子材料[4]。

铁电材料具有非常高的介电常数、低的介电损耗, 但由于击穿场强较低(<100 kV/cm)和加工性能差很难满足嵌入式电容器的要求。相比而言, 聚合材料具有优越的力学性能和可加工性, 而且具有非常高的击穿场强, 但介电常数较低(通常小于 10), 将二者复合已被证明是一种十分有效的方法。由于无机铁电材料和有机聚合物具有完全不同的的性质, 直接复合存在不相容、分散性差等问题, 通过界面的修饰改性, 调控无机纳米颗粒在聚合物基体中的均匀分散, 成为获得高性能介电复合材料的关键。高介电聚合物基复合材料的应用是一种新技术, 它已经在信息、电子技术、空间技术、生物工程等各个领域发挥着日益重大的作用。在集成电路中的系统封装技术领域, 有机基板上应用了大量的电容器等无源器件。因此, 采用复合技术, 制备高介电聚合物基复合材料具有重要的现实意义。依据现有文献的报道, 基体的选择通常采用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚酯(PET)、环氧树脂(ER)等, 这些材料热稳定性较差[5]-[7], 不耐高温。为了满足高介电材料在更高温度下的应用, 开发具有高温稳定的柔性聚合物复合材料是十分必要的。为此, 我们利用聚酰亚胺(PI)耐高温的特性(400℃), 结合其高强、轻质、稳定的化学性质和便于加工等优异的性能[8]-[12], 系统探究以此为基体的复合材料, 通过不同的界面修饰剂构建不同的复合界面, 分析其性能差异, 阐明介电性能增加机制, 目前关于此方面的研究较少。

本文选用纳米钛酸钡为无机填料, 聚酰亚胺为基体。以 KH550、油酸、对氨基水杨酸三种改性剂来改性纳米钛酸钡, 并通过原位聚合的方法制备钛酸钡/聚酰亚胺复合材料薄膜[13]-[16]。重点研究了表面改性的纳米钛酸钡, 以及制备的钛酸钡/聚酰亚胺复合材料薄膜的介电性能。

2. 实验材料及方法

2.1. 原料试剂

钛酸钡(BT): 50 nm; N-N 二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯); 均苯四甲酸酐(PMDA, 分析纯); 4, 4-

二氨基二苯醚(ODA, 分析纯); 无水乙醇(分析纯); 油酸(OA, 分析纯); 对氨基水杨酸(ASA, 分析纯); γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550, 分析纯)均购自阿拉丁试剂公司。

2.2. PI/BaTiO₃ 复合膜的制备

2.2.1. BaTiO₃ 粒子的改性

将一定量的纳米 BaTiO₃ 粒子、400 ml 双氧水加入三口烧瓶, 超声 1 h, 然后油浴加热至 106℃, 搅拌回流 4 h。产物用亲水滤膜抽滤, 用丙酮与去离子水清洗 3 次, 真空干燥后得到 BT-OH 粉末。

将一定量的 BT-OH 粉末加入到 N-N 二甲基乙酰胺(DMAc)溶液中, 超声分散 1 h。然后分别在 3 个烧杯中加入一定量的 KH550, 油酸, 对氨基水杨酸。在 90℃ 油浴加热下磁力搅拌反应 12 h。反应结束后, 将产物用离心管封装后, 在台式高速离心机(TG18-WS)中进行离心分离, 速率 8000 r/min, 离心 10 分钟。然后用无水乙醇反复洗涤沉淀, 将洗净的沉淀物放入真空干燥箱中, 100℃ 真空干燥 12 h, 除去所有溶剂。最后得到三种表面修饰剂改性的 BaTiO₃ 粉末, 分别为 BT-KH550、BT-OA、BT-ASA。

2.2.2. 原位聚合法制备 PI/BaTiO₃ 复合薄膜

将占复合材料体积分数 15% 的纳米 BaTiO₃ 和 ODA 加入 DMAc 溶剂中, 超声分散 60 min, 成悬浊液后, 在磁力搅拌下, 分 4 次加入 PMDA (nPMDA:nODA = 1.09:1), 随着体系中 PMDA 加入量增大, 体系黏度不断变大。当 PMDA 全部加完, 体系黏度达到最大。磁力搅拌反应 24 h, 得到均匀的 BT/PAA 胶液。然后, 在洗净的玻璃板上铺膜, 挥发溶剂。最后, 进行亚胺化处理, 处理工艺为: 80℃/30min + 120℃/30min + 150℃/1h + 200℃/1h + 250℃/1h + 300℃/1h + 350℃/1h, 最终得到 BT/PI 复合薄膜。用 BT-KH550、BT-OA、BT-ASA 代替 BT, 重复上述工艺, 可得 BT-KH550/PI、BT-OA/PI、BT-ASA/PI 复合薄膜。

2.3. 材料表征

用热重分析仪(TGA, SDTQ600, TA)测量样品失重, 升温速率 20℃/min, N₂ 流 100 ml/min。用改性剂将 BaTiO₃ 改性后, BRUKER 公司的傅里叶红外光谱仪(FTIR)进行红外测试, BaTiO₃ 与 PI 复合成型后的薄膜, 表面喷金后, 用阻抗分析仪(4294A, Angilent)测量交流介电性能。采用场发射扫描电镜(Hitachi S-4800), 将制备的复合薄膜的截面进行扫描电子显微镜观察。

3. 实验结果

3.1. 结构表征

1) TG 分析

图 1 给出了在氮气氛围下, 未修饰 BT 与三者修饰 BT (BT-KH550、BT-OA、BT-ASA) 的 TG 曲线。可以看到, 未改性 BT 在 200℃ 以后会出现大约 0.4% 的重量损失。相比较, BT-KH550、BT-OA、BT-ASA 失重较大, 在 200℃ 以下出现约 1% 的失重, 是由于表面吸附水脱水所致。经过过氧化氢水溶液处理的纳米 BT-OH 表面有大量羟基, 与未处理的纳米 BT 相比更容易吸附水分[17]。在 200℃~500℃ 温度区间内的失重来自接枝分子由于高温而逐渐分解, 最明显的分解失重发生在 330℃~460℃。比较总失重, BT-KH550 失重最大约 6.5%, 其次是 BT-ASA 2.8%、BT-OA 2%, 未改性 BT 失重最小仅有 0.4%, 说明三种修饰剂都成功接枝到 BT 表面。

2) FTIR 分析

图 2 为四种纳米 BT (BT、BT-KH550、BT-OA、BT-ASA) 的 FTIR 图。从图中可以看出, 在波数为 1417 cm⁻¹ 和 562 cm⁻¹ 处有两个特征吸收峰, 分别对应 Ba-O 和 Ti-O 键的吸收峰。改性纳米 BT 在 1050 cm⁻¹ 处出现 Si-O 特征吸收峰, 1119 cm⁻¹ 处为 C-O 特征吸收峰, 这些新出现的特征峰说明 KH550 成功接枝到

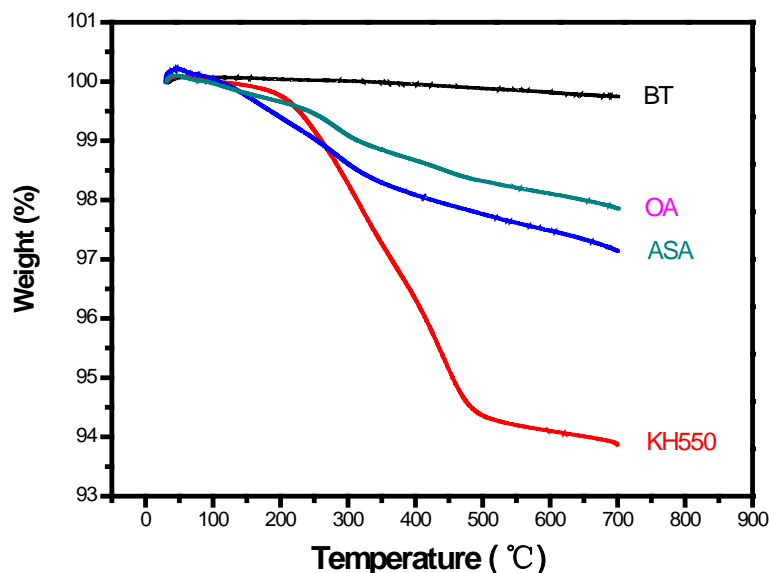


Figure 1. TG weight loss of BT, BT-KH550, BT-OA and BT-ASA

图 1. BT、BT-KH550、BT-OA、BT-ASA 的 TG 失重曲线

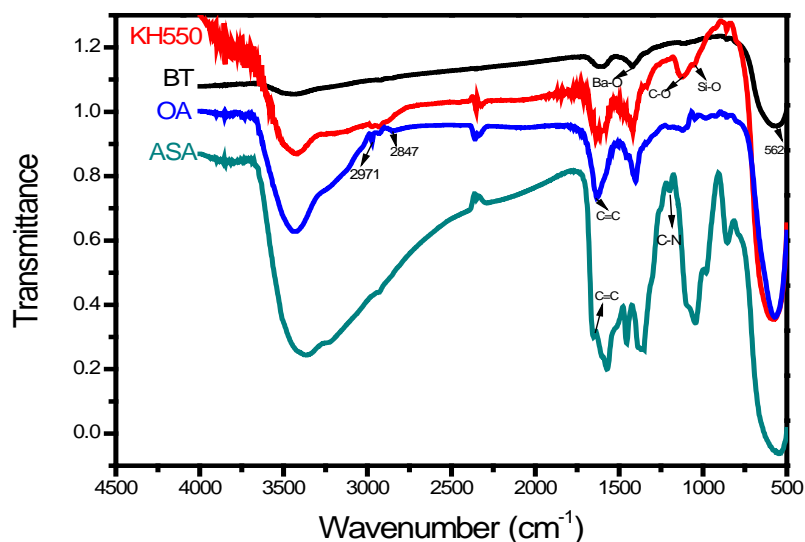


Figure 2. FTIR spectra of BT, BT-KH550, BT-OA and BT-ASA

图 2. BT、BT-KH550、BT-OA、BT-ASA 的傅里叶红外光谱

纳米 BT 表面。在 2847 cm^{-1} 和 2971 cm^{-1} 处的强峰分别对应油酸中的非极性长碳链-CH₂-和-CH₃-的特征峰，并且在 1633 cm^{-1} 出现 C=C 双键的特征峰，这说明油酸已经成功接枝到纳米钛酸钡[18]。在 1199 cm^{-1} 和 1652 cm^{-1} 处的两个特征吸收峰，分别为 C-N 和 C=C 双键特征吸收峰，说明对氨基水杨酸已接枝成功。

3) XPS 分析

为了研究表面改性元素及其化学键，对 BT、BT-KH550、BT-ASA、BT-OA 四种样品进行了 XPS 分析，结果如图 3 所示。图 3(a) 的 XPS 全谱分析表明，样品表面存在 Ba、Ti、C、O 元素，其中 BT-KH550、BT-ASA、BT-OA 的 C 元素主要来自修饰剂，BT 的 C 元素来自杂质污染。图 3(b)~(e) 为三种改性样品的 O1s 谱，测量峰值采用最小二乘法可拟合为几个不同的光峰组成，解析后的光峰在 $E_b = 529.3$ 、 531 、 532 和 533.2 eV 处，可以分别对应 BaTiO₃、-OH、-O-Si 和 C=O。在图 3(b)~(e) 中发现，样品表面的 -OH 含量

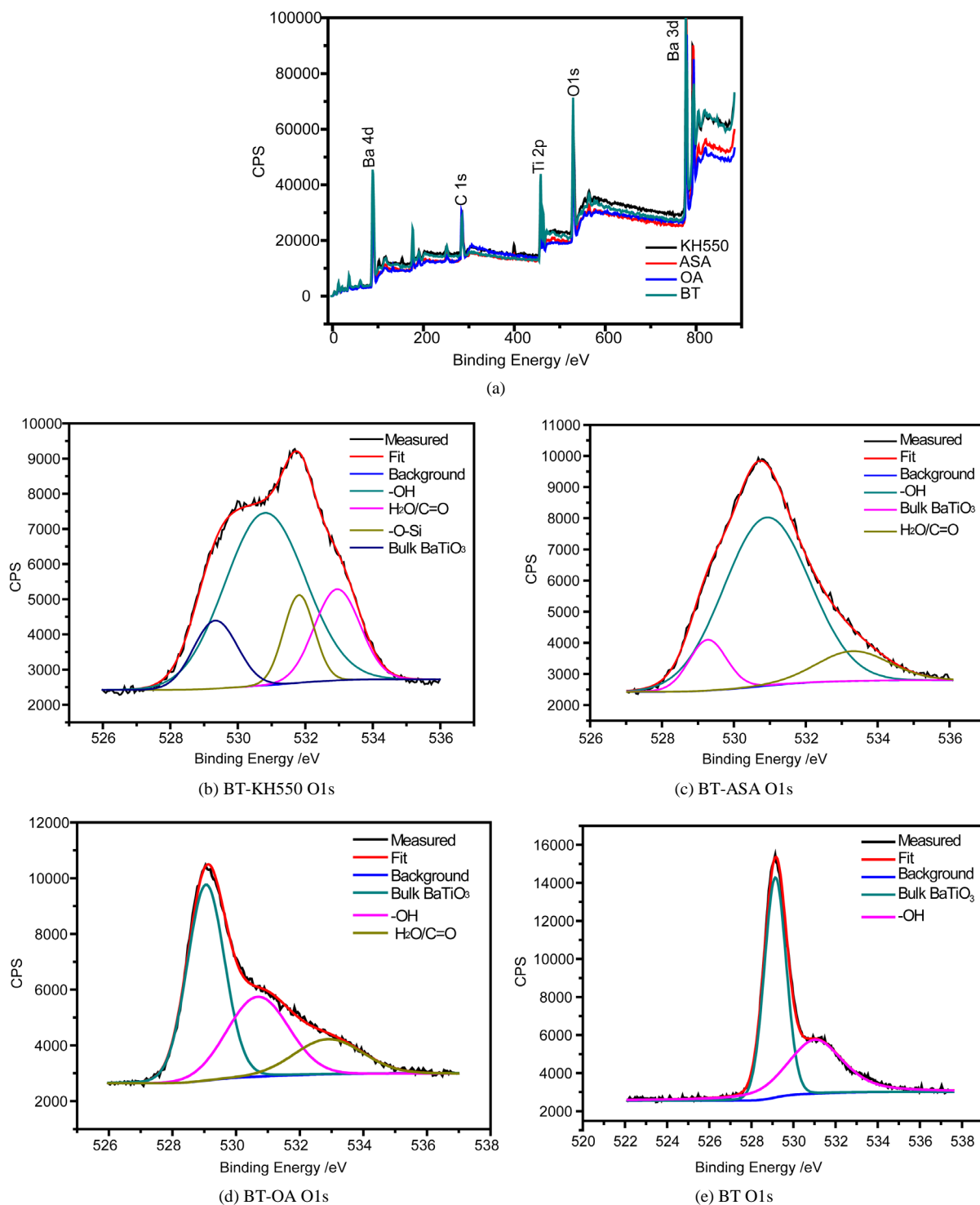


Figure 3. XPS spectra of BT samples. (a) survey spectrum; (b) BT-KH550 O1s; (c) BT-ASA O1s; (d) BT-OA O1s and (e) BT O1s

图 3. BT 样品的 XPS 谱。(a)全谱；(b) BT-KH550 O1s；(c) BT-ASA O1s；(d) BT-OA O1s and (e) BT O1s

相当多，大部分-OH 来自 BaTiO_3 在经双氧水处理后所产生的，图 3(c)中还有部分是对氨基水杨酸上的酚羟基。-O-Si 说明硅烷偶联剂分子与 BT-OH 纳米粒子的表面进行交联聚合反应，C=O 是油酸和对氨基水

杨酸本身自有的。图 3(e)是原料 BaTiO₃ 图谱分析,说明 BT 表面可能吸收了少量水分。以上 XPS 分析说明, KH550、OA、ASA 接枝到 BT 表面,结果与 FTIR 吻合。

4) SEM 分析

图 4(a)显示,未经改性的纯 BT 复合材料薄膜中,分散相 BT 颗粒分布在聚酰亚胺基体中,界面结合不好,复合材料薄膜中有少量团聚现象[19]。图 4 给出了纳米复合材料断面代表性的 SEM 图片。图 4(a)所示为未经改性的纯 BT 复合材料薄膜中,分散相 BT 颗粒分布在聚酰亚胺基体中,界面结合不好,复合材料薄膜中有少量团聚现象[19]。与之对比,经过表面修饰的 BT 分散性大大提高,能够更加均匀分散在聚酰亚胺基体中(图 4(b)~(d)),并没有出现团聚现象。其中,图 4(b)复合材料薄膜的 BT-KH550 分散性最好。KH550 是一种氨基硅烷偶联剂,其烷氧基水解后与纳米 BT 颗粒表面的羟基发生脱水反应,从而实现“分子桥”与无机粒子表面的一端连接。氨基属于活性基团,与聚合物基体上的官能团作用,从而在无机颗粒表面与聚合物之间形成氢键,连接更牢固。图 4(c)和图 4(d)是选用油酸、对氨基水杨酸作为表面修饰剂改性的 BT/PI 复合材料的断面形貌图,油酸分子和对氨基水杨酸分子的一端为羧基(极性基团),可与纳米钛酸钡极性表面发生物理作用,吸附于颗粒表面。油酸分子的亲水基团羧基伸向纳米表面,亲油的长链伸向外,形成了一层疏水层,具有了亲油性。对氨基水杨酸分子的另一端为氨基,均与聚合物有较好的相容性。

3.2. 复合材料的介电性能测试

图 5 为纯 PI 和当纳米 BT 体积分数为 15%时 BT/PI、BT-OA/PI、BT-ASA/PI 和 BT-KH550/PI 五种体系复合材料的介电常数和介电损耗随频率变化曲线。图 5(a)为复合材料介电常数随频率变化曲线,随着频率的增加六种体系复合材料的介电常数均有下降的趋势,BT-KH550/PI 体系复合材料的介电常数最大,BT-ASA/PI 体系次之,PI 体系复合材料的介电常数最低。相比于纯 PI 的介电性能,BT/PI 复合材料薄膜的介电常数提高约 6 倍。

图 6 比较了与图 5 对应的五种复合材料在频率为 10 KHz 时的(a)介电常数和(b)介电损耗。可见,BT-KH550/PI 体系复合材料的介电常数最大,介电损耗也较低。复合材料薄膜介电常数提高是由于在纳米钛酸钡粒子与聚酰亚胺的新生界面处发生的界面极化响应。界面极化响应与相界面的组分、微观形貌息息相关。这说明纳米钛酸钡经过表面修饰后,使填料颗粒与聚酰亚胺基体的相容性和分散性更好,减少了填料颗粒之间的团聚和间隙等缺陷,形成更为微小的电容结构,从而使复合材料整体的介电常数增加。由于纳米钛酸钡表面修饰的有机物层,并通过原位聚合的方法,形成了核壳结构,减少了钛酸钡之间形成导电通路产生的漏电流,因此介电损耗很低,且都在 0.1 以下这个相对较小的水平。

4. 结论

1) KH550、油酸、对氨基水杨酸三种修饰剂均在钛酸钡表面接枝成功。由于钛酸钡表面有羟基,KH550 与羟基发生化学反应,从而接枝在钛酸钡表面;油酸、对氨基水杨酸通过物理吸附以及螯合的形式结合在钛酸钡表面。

2) 通过 SEM 可以看出,经改性的纳米钛酸钡在 PI 基体中的分散性大大提高,其中 KH550 改性后的钛酸钡分散效果最好。与普通的 PI 薄膜相比,BT/PI 复合材料薄膜的介电常数显著提高。在 10 KHz 下,普通 PI 薄膜的相对介电常数只有 3.5。而纳米钛酸钡体积分数为 15%时,未改性的 BT/PI 复合材料薄膜的介电常数分别为 16.9,经油酸、对氨基水杨酸和 KH550 改性的 BT/PI 复合材料薄膜的介电常数分别为 21.6、22.7、25.78。KH550 改性的 BT/PI 复合材料薄膜的介电常数最大。硅烷偶联剂有助于提升 BT/PI 复合材料中 BT 的分散性,进而产生更多的微小电容结构,提升整体的介电常数。

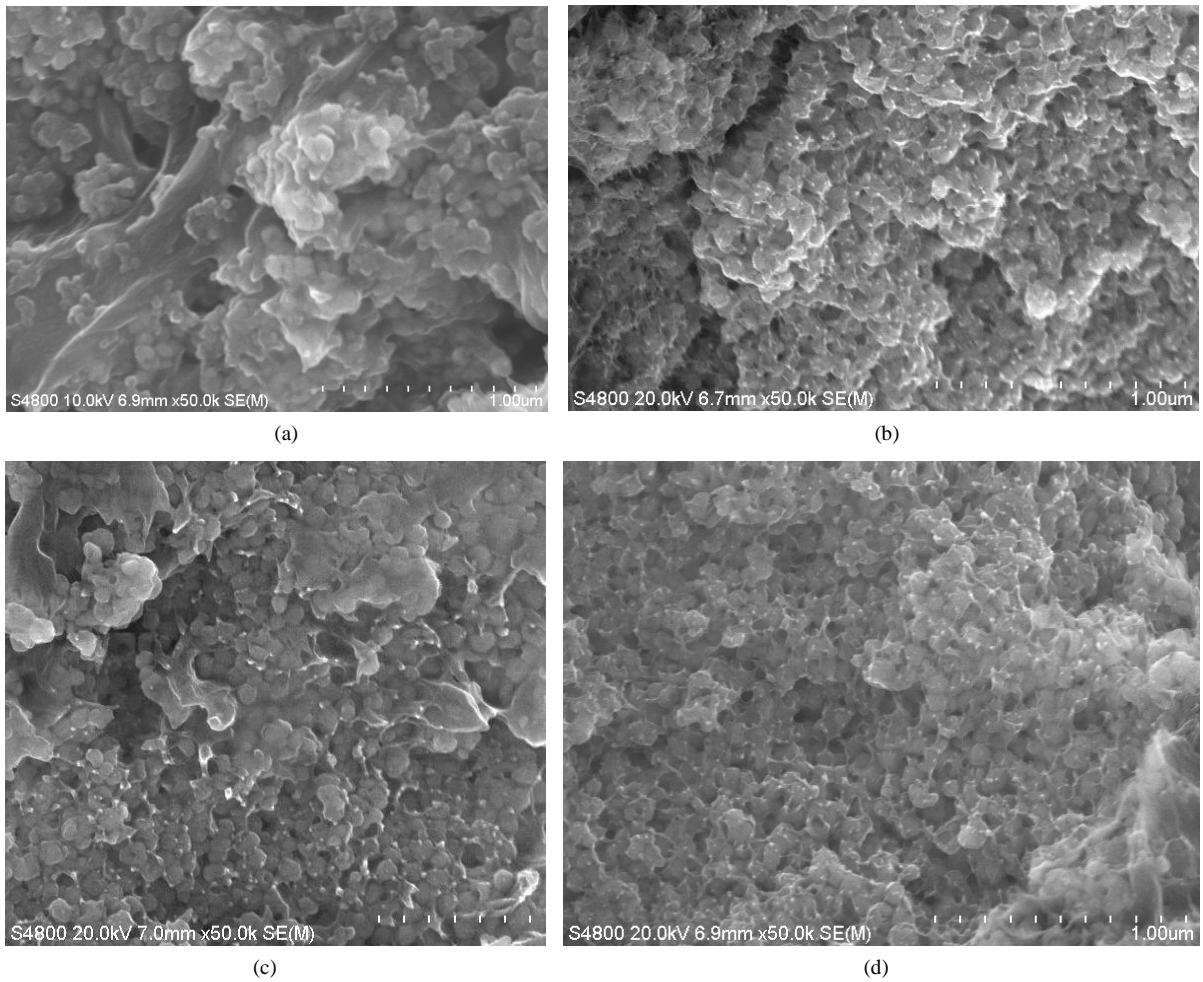


Figure 4. SEM images of BT/PI composites. (a) BT/PI; (b) BT-KH550/PI; (c) BT-OA/PI and (d) BT-ASA/PI
 图 4. BT/PI 复合材料断面的 SEM 图。(a) BT/PI; (b) BT-KH550/PI; (c) BT-OA/PI; (d) BT-ASA/PI

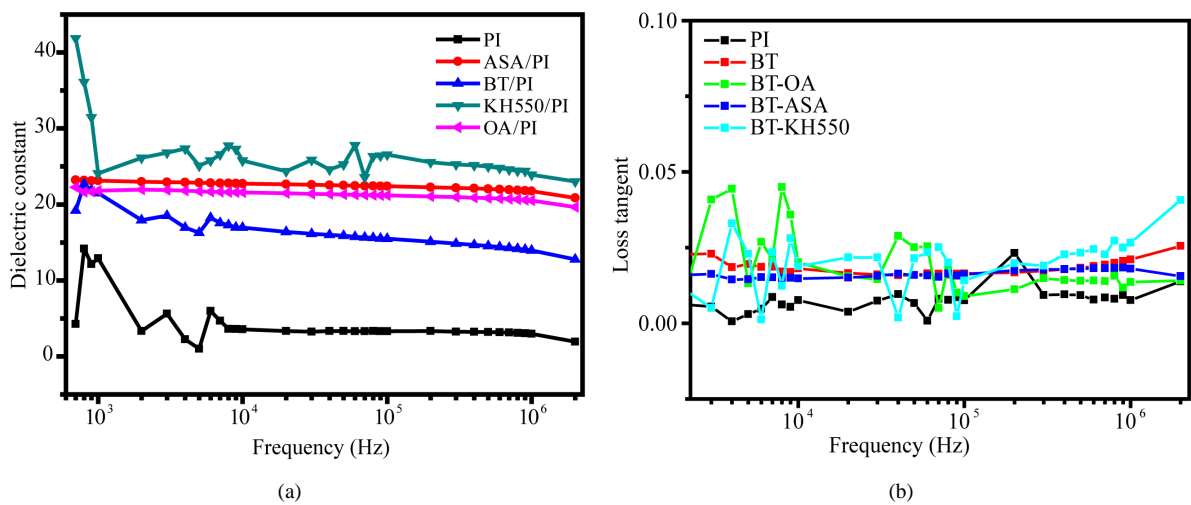


Figure 5. Frequency dependence of the dielectric constant (a) and the dielectric loss (b) of BT/PI, BT-KH550/PI, BT-OA/PI and BT-ASA/PI composites, and pure PI
 图 5. 频率对 BT/PI, BT-KH550/PI, BT-OA/PI and BT-ASA/PI 和纯 PI 的(a)介电常数和(b)介电损耗的影响

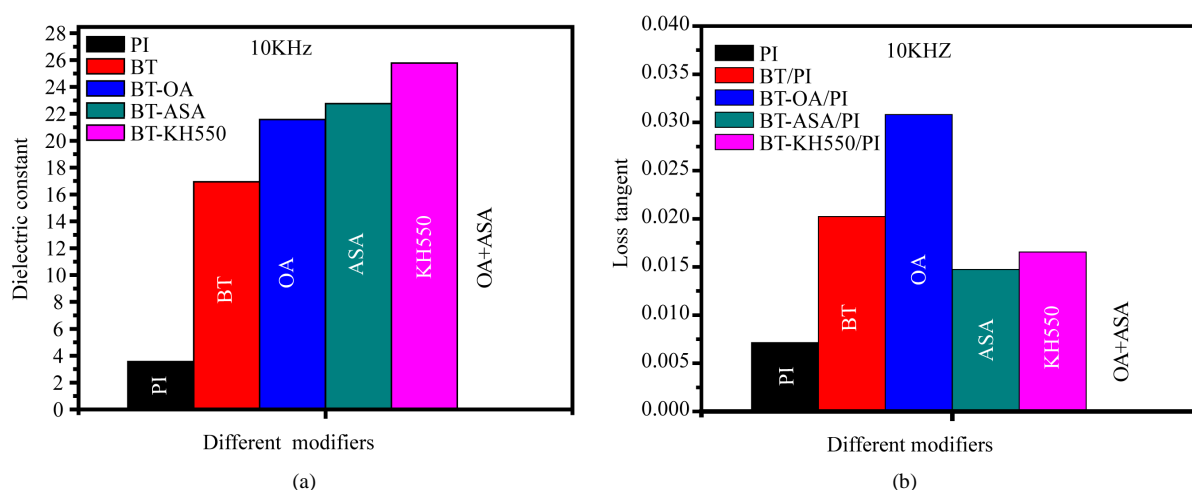


Figure 6. Comparison of dielectric constant and dielectric loss of PI, BT/PI, BT-KH550, BT-OA and BT-ASA at 10 kHz. (a) dielectric constant; (b) dielectric loss

图 6. BT/PI, BT-KH550, BT-OA/PI 和 BT-ASA/PI 在 10 kHz 频率下的介电常数和介电损耗比较。(a)介电常数；(b)介电性能

基金项目

国家自然科学基金(51164026, 51462028), 内蒙古自治区自然科学基金(2014MS0525, 2015BS0512), 内蒙古自治区高等学校科学技术重点项目(NJZZ14158), 材料与冶金学院青年人才孵化器平台资助项目(2014CY012)。

参考文献 (References)

- [1] 李小培, 艾照全, 肖宇, 艾书伦, 朱超. 油酸改性纳米二氧化钛/聚丙烯酸酯复合乳液的制备及表征[J]. 粘接, 2015, 11(4): 50-53.
- [2] 邵天奇, 任天令, 李春晓, 等. 高介电常数材料在半导体存储器件中的应用[J]. 固体电子学与进展, 2002, 22(3): 312-315.
- [3] Kim, Y., Tomioka, Y. and Asamitsu, A. (1996) Origins of Colossal Magnetoresistance in Perovskite-Type Manganese Oxides. *Journal of Applied Physics*, **79**, 5288-5292. <http://dx.doi.org/10.1063/1.361353>
- [4] Kim, P., Doss, N.M., Tillotson, J.P., et al. (2009) High Energy Density Nanocomposites Based on Surface-Modified BaTiO₃ Abdaferroe Lectric Polymer. *ACS Nano*, **3**, 2581.
- [5] Zhang, Y., Wang, Y., Deng, Y., Li, M. and Bai, J. (2012) High Dielectric Constant and Low Loss in Polymer Composites Filled by Self-Passivated Zinc Particles. *Materials Letters*, **72**, 9. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.12.080>
- [6] Xie, S.H., Zhu, B.K., Wei, X.Z., et al. (2006) Polyimide/BaTiO₃ Composites with Controllable Dielectric Properties. *Composites: Part A*, **36**, 1152-1157.
- [7] 谢曙辉. 聚酰亚胺基高介电常数复合材料的设计、制备与性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [8] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [9] 丁孟贤. 聚酰亚胺化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [10] Dang, Z.m., Peng, B., Xie, D., et al. (2008) High Dielectric Permittivity Silver/Polyimide Composite Films with Excellent Thermal Stability. *Applied Physics Letters*, **19**, 1418-1422. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2894571>
- [11] Zhou, Y.C., Wang, L., Zhang, H., et al. (2012) Enhanced High Thermal Conductivity and Low Permittivity of Polyimide Based Composites By Core-Shell Ag@ SiO₂ Nanoparticle Fillers. *Applied Physics Letters*, **10**, 012903-012911. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4733324>
- [12] Ahmad, Z. and Marke, J.E. (2001) Polyimide-Ceramic Hybrid Composites by the Sol-Gel Route. *Chemistry of Materials*, **13**, 3320-3330. <http://dx.doi.org/10.1021/cm010175n>
- [13] 单芙蓉, 于志明, 罗丽丝, 张扬. 硅烷偶联剂 KH550 表面改性纳米 Al₂O₃ 的研究[J]. 化工新型材料, 2013, 5(41):

169-171.

- [14] 朱建君, 翟秋阁, 李晓玲, 朱锦锦, 于心爱. KH550 改性纳米 SiO_2 的制备及其界面相互作用研究[J]. 化学研究与应用, 2014, 7(26): 988-992.
- [15] 郑育英, 黄慧民, 姬文晋, 邓淑华, 欧得华. 油酸改性纳米 ZrO_2 粉体及其机制研究[J]. 稀有金属, 2008, 1(32): 64-67.
- [16] 张立华, 高丽娟, 李晓奇. 纳米氧化锆表面化学修饰试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(3): 184-186.
- [17] 吴长俊, 王保金. 油酸改性纳米二氧化锆的研究[J]. 辽宁化工, 2009, 9(38): 617-620.
- [18] Muller, B. and Langenbucher, J. (2002) Corrosion Inhibition of Aluminium and Zinc Pigments by Saccharides. *Corrosion Science*, **44**, 1583-1591. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00170-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00170-6)
- [19] 邓素芬, 吴晓彦, 何立敏, 熊传溪, 董丽杰. 柔性高储能 P(VDF-CTFE)/PA11-g-GMA 聚合膜的制备与性能研究[J]. 高分子学报, 2014(10): 1386-1390.