

表面修饰 BaTiO₃ 对聚偏氟乙烯热性能和介电性能的影响规律研究

魏俊基¹ 申爱琴² 宋家乐¹ 晏妮¹ 王凤燕¹ 马佳哲¹

(1.长安大学材料科学与工程学院,西安 710064;2.长安大学公路学院,西安 710064)

摘 要 高介电常数的高分子复合材料可以被广泛应用于能量存储和人工肌肉领域。利用含羧基聚芳醚腈(PEN)对 BaTiO₃ (BT)纳米粒子进行表面修饰,以增加 BT 在聚偏氟乙烯(PVDF)中的分散性。通过溶液浇铸法,制备了一系列 BT@PEN 含量不同的高分子复合薄膜(PVDF/BT@PEN)。结果表明:PVDF/BT@PEN 具有很好的热稳定性,起始分解温度超过了 440℃。同时,复合薄膜的介电常数 k 随着 BT@PEN 质量含量的增加逐渐增大。当 BT@PEN 质量含量为 20% 时,复合薄膜在 100Hz 时的介电常数大于 12。

关键词 纳米复合薄膜,介电弛豫,聚偏氟乙烯,羧基聚芳醚腈

Influence of surface modified BaTiO₃ on thermal stability and dielectric property of PVDF

Wei Junji¹ Shen Aiqin² Song Jiale¹ Yan Ni¹ Wang Fengyan¹ Ma Jiazhe¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Xi'an 710064;
2.School of Highway,Chang'an University,Xi'an 710064)

Abstract Polymer composites with high dielectric constant have broad application prospect in energy storage and artificial muscle. BaTiO₃ was surface modified by poly(arylene ether nitrile) containing side carboxyl (BT@PEN) in order to improve its dispersity in PVDF. Then PVDF/BT@PEN nanocomposite films with different loading of BT@PEN nanoparticles were prepared by solution cast technique. The experimental results showed that PVDF/BT@PEN nanocomposites had very good thermal stability, and the initial decomposing temperature was over 440℃. The dielectric properties of PVDF/BT@PEN nanocomposites revealed that the dielectric constant gradually increased with the loading of BT@PEN. Especially, when the loading of BT@PEN reached to 20%, the dielectric constant could be higher than 12 at 100Hz.

Key words nanocomposite film, dielectric relaxation, polyvinylidene fluoride, poly(arylene ether nitrile)

高性能介电高分子材料(DPM)由于具有稳定的介电常数、较低的介电损耗、高击穿电压和易加工的特性,而被用作薄膜电容器的介质材料,因而在新能源汽车领域扮演着十分重要的角色^[1-4]。除此之外,DPM 还在人工肌肉、电热冷却和电路滤波等方面具有广阔的应用前景^[5-7]。聚偏氟乙烯(PVDF)是目前已知的介电常数最高的介电高分子材料,其在 1kHz 的介电常数大于 7。其高介电常数主要是来源于极性 C—F 键的运动,同时 PVDF 共聚物还显示出了很多新颖的铁电行为,例如窄的单电滞回线和双电滞回线,这些特殊性能在先进电子设备中

的潜在应用前景吸引了科研工作者极大的关注^[8-9]。当前电子设备对高分子介电材料提出了高介电常数和耐高温双重性能的需求,而同时具有这两种性能的新型介电材料的设计和合成具有诸多挑战,还未有所突破。因此科学家将研究重点转移到了介电高分子纳米复合材料上。刘卫东等^[10]用偶联剂对 BaTiO₃ (BT)进行预处理,制备了 BT/聚酰亚胺复合膜(BT/PI),研究发现复合薄膜的介电常数随着 BT 粒子体积分数的增加而增大。王庭慰等^[11]采用溶液共混、溶液聚合和表面处理后溶液聚合这 3 种方式制备了聚苯乙烯/BT 复合材料,研究了制备工

基金项目:中央高校基本科研业务费(310831161017);中国博士后科学基金(2016M602745);国家级大学生创新创业训练计划项目(201810710131)

作者简介:魏俊基(1984-),男,博士研究生,讲师,主要研究方向为介电高分子及其复合材料。

艺对复合材料介电性能的影响因素。王歆等^[12]制备了 BT/环氧树脂复合材料,研究发现当 BT 体积分数小于 30% 时,其介电常数随 BT 含量的增加逐步增大,而介电损耗可以维持较低水平。

由于其优良的介电特性,BT 是常用的高分子介电复合材料的填料。但是由于纳米 BT 颗粒自身体积小,在分子基体中有聚集的倾向^[13]。含羧基聚芳醚腈(PEN)是一种性能优异的特种工程塑料,具有高力学性能、高耐热性和耐化学性。本研究选用侧基 PEN 对 BT 颗粒表面进行修饰,以提高其在 PVDF 中的分散性。

1 实验部分

1.1 原料

聚偏氟乙烯(PVDF, Solef 6008, 23℃ 时的介电强度超过 20kV/mm, 1kHz 时的介电常数大于 7), 比利时索尔维集团公司; 纳米钛酸钡(BaTiO₃, BT), 山东国瓷功能材料股份有限公司; 含羧基聚芳醚腈(PEN), 电子科技大学-四川飞亚新材料有限公司特种高分子联合实验室; N-甲基吡咯烷酮(NMP, 分析纯)、四氢呋喃(THF, 分析纯)、甲苯(分析纯), 天津博迪化工股份有限公司。

1.2 样品表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, RINT 2400 型, 日本 Rigaku 公司, $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$)测得薄膜衍射曲线; 采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5900LV, 日本 Jeol 公司)研究了复合薄膜的断面形貌; 采用热重分析仪(TG, Q50, 美国 TA 公司)研究了复合材料的热稳定性, 升温速度 10℃/min; 采用阻抗分析仪(4284A 型, 美国 HP 公司)测试了复合薄膜的介电性能, 频率为 50~200kHz。

1.3 样品制备

1.3.1 羧基聚芳醚腈接枝钛酸钡(BT@PEN)

将 PEN 先溶于 THF 形成均一的溶液, 然后将分散有纳米 BT 的 THF 溶液在超声帮助下逐滴加入, 随后溶液 70℃ 旋蒸干, 放入烘箱 200℃ 烘干 4h。样品经过 THF、乙醇和去离子水依次冲洗两遍, 最后在真空烘箱中 50℃ 烘干, 备用。

1.3.2 PVDF 纳米复合薄膜的制备

利用溶液浇铸工艺制备复合薄膜。首先将一定量的 BT@PEN 颗粒在超声作用下分散于 NMP 中, 其次将 PVDF 在加热和机械搅拌帮助下溶于 NMP 中, 然后将含有 BT@PEN 颗粒的 NMP 溶液滴加在 PVDF 溶液中, 50℃ 超声处理 45min。最后

将溶液流延在干净平整的玻璃板表面, 在烘箱中进行程序升温: 60℃/2h、80℃/2h、100℃/2h、120℃/1h 和 160℃/1h。通过改变 BT@PEN 的含量, 依次得到 BT@PEN 含量为 0%、10%、15% 和 20% 这 4 组样品。

2 结果与讨论

2.1 形貌研究

不同含量 BT@PEN 填料的复合薄膜的 XRD 谱图见图 1。由图可见, BT 在 22.9°、31.8°、38.9°、44.8°、50.3° 和 55.2° 的衍射峰分别对应于纯碳酸钡的(100)、(110)、(111)、(200)、(210)和(112)晶面。19.7° 的 PVDF 特征衍射峰强度随着 BT@PEN 纳米粒子含量的增加逐渐减弱, 可能原因是由于 PVDF 的结晶过程受到了 BT@PEN 纳米粒子的影响所致。

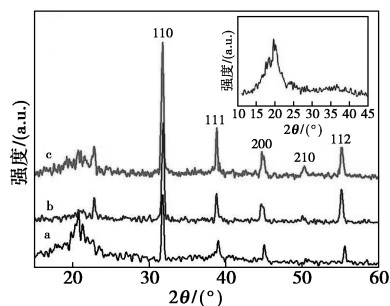


图 1 不同含量 BT@PEN 填料的复合薄膜的 XRD 谱图
(插图为纯 PVDF)
(a: 10%; b: 15%; c: 20%)

BT@PEN 含量为 20% 的 PVDF/BT@PEN 复合薄膜断面 SEM 图见图 2。由图所见, BT@PEN 纳米微球直径大约是 120nm。同时可以看出经过表面修饰之后, BT@PEN 纳米颗粒只有少量发生团聚, 大部分分散较为均匀。

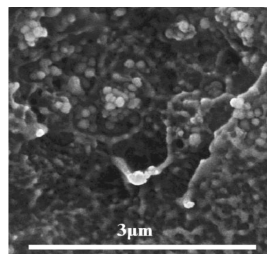


图 2 BT@PEN 含量为 20% 的 PVDF/BT@PEN 复合薄膜的断面 SEM 图

2.2 热稳定性分析

纯 PVDF 和 PVDF/BT@PEN 复合薄膜的 TG 曲线见图 3。如图所示, 所有薄膜的起始分解温度

(T_d)都超过了 440℃,集中在 450℃附近,而在这之前曲线均较为平坦。复合薄膜的残碳率随着接枝纳米粒子的增加而增大。

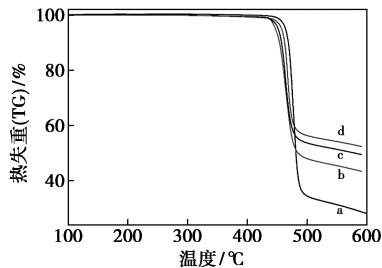


图 3 纯 PVDF(a)和 PVDF/BT@PEN 复合薄膜(b—d)的 TG 曲线图
(b:10%;c:15%;d:20%)

2.3 介电性能分析

迄今为止,半结晶的 PVDF 高分子是一种非常杰出的介电高分子材料,其玻璃化转变温度(T_g)大约是一 40℃。因此在 T_g 以下主要是非晶区分子链中的极性 C—F 键运动赋予 PVDF 较好的介电常数,同时介电损耗较低。而在 T_g 以上,PVDF 中的非晶区分子链开始运动,C—F 键活动能力增强,体系介电常数逐渐增大,同时分子链间摩擦增大,导致其介电损耗有所升高。

BT@PEN 含量和频率对 PVDF/BT@PEN 复合薄膜介电常数的影响见图 4。

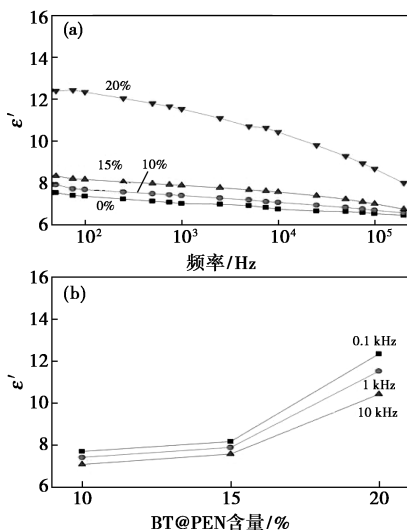


图 4 BT@PEN 含量(a)和频率(b)对 PVDF/BT@PEN 复合薄膜介电常数的影响

由图 4(a)可见,在 50Hz~0.2MHz,室温下,当 BT@PEN 含量在 15%以下时,整个频率范围内纳米复合薄膜的介电常数 ϵ' 随着 BT@PEN 含量的增加而逐渐增大。当 BT@PEN 含量达到 20%时, ϵ'

增长很快,100Hz 时的介电常数大于 12。所有曲线都显示出了随着频率增加而下降的趋势。

从图 4(b)还可见,当 BT@PEN 含量达到 20%时,复合薄膜在不同频率时的介电常数差别较大。高分子复合薄膜的介电常数受到很多因素的影响,例如填料含量、填料形状、填料大小、填料和基体的界面特性等。本实验中的纳米复合薄膜主要是受到界面极化的因素影响^[14]。

纯 PVDF 和 PVDF/BT@PEN 复合薄膜的介电损耗($\tan\delta$)随着频率的变化曲线见图 5。

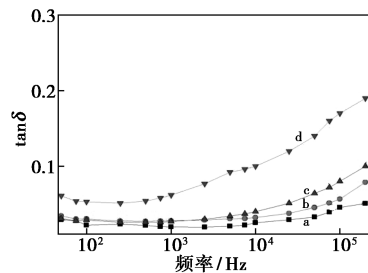


图 5 PVDF/BT@PEN 复合薄膜的介电损耗随频率的变化曲线图

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

一般来讲,介电损耗的曲线特征和高分子链的弛豫过程密切相关^[15]。由图可见, $\tan\delta$ 显示了两段变化,首先在 50~250Hz 区间内逐渐减小,随后又随着频率升高而逐渐增加。这主要是由于 PVDF 中的非晶相在高频下存在明显的介电弛豫过程^[16-17]。此外,当 BT@PEN 含量低于 20%且频率在 2.5kHz 以下时,纳米复合薄膜的介电损耗和纯 PVDF 差距较小。当 BT@PEN 含量达到 20%时, $\tan\delta$ 增加明显。值得注意的是当频率低于 2.5kHz,BT@PEN 含量小于 15%时,复合薄膜的介电损耗在 0.03 附近。所以可以通过控制 BT@PEN 含量来实现对复合薄膜介电性能的调节,使其在电子信息领域具有一定的使用价值。

3 结语

利用 PEN 和 BT 通过溶液浇铸法制备了 PVDF/BT@PEN 复合薄膜。研究发现经过表面修饰以后 BT@PEN 可以较为均匀地分散在 PVDF 基体中,复合薄膜的介电性能可通过 BT@PEN 含量进行调节。另外,PVDF/BT@PEN 复合薄膜表现出较好的热稳定性,在电子材料领域具有一定的应用前景。

参考文献

- [1] Arjmand M,Sundararaj U.Mechanical and thermal properties

- of polypropylene/montmorillonite nanocomposites using stearic acid as both an interface and a clay surface modifier[J]. Polymer Composite, 2014, 35(1): 1-9.
- [2] Chen G X, Zhang S C, Zhou Z, et al. Dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) composites based on bucky gels of carbon nanotubes with ionic liquids[J]. Polymer Composite, 2015, 36(1): 94-101.
- [3] Lee M, Koo T, Lee S, et al. Morphology and physical properties of nanocomposites based on poly(methyl methacrylate)/poly(vinylidene fluoride) blends and multiwalled carbon nanotubes[J]. Polymer Composite, 2015, 36(7): 1195-1204.
- [4] Hamciuc E, Hamciuc C, Bacosca I, et al. Thermal and electrical properties of nitrile-containing polyimide/BaTiO₃ composite films[J]. Polymer Composite, 2011, 32(5): 846-855.
- [5] Yang L Y, Allahyarov E, Guan F X, et al. Crystal orientation and temperature effects on double hysteresis loop behavior in a poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene-co-chlorotrifluoroethylene)-graft-polystyrene graft copolymer[J]. Macromolecules, 2013, 46(24): 9698-9711.
- [6] Zhu L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2014, 5(21): 3677-3687.
- [7] Zhu L, Wang Q. Novel ferroelectric polymers for high energy density and low loss dielectrics[J]. Macromolecules, 2012, 45(7): 2937-2954.
- [8] Dang Z M, Wang H Y, Zhang Y H, et al. Morphology and dielectric property of homogenous BaTiO₃/PVDF nanocomposites prepared via the natural adsorption action of nanosized BaTiO₃[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2010, 26(14): 1185-1189.
- [9] L Zhu, Yang L Y, Tyburski B A, et al. Relaxor ferroelectric behavior from strong physical pinning in a poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene-co-chlorotrifluoroethylene) random terpolymer[J]. Macromolecules, 47(22): 8119-8125.
- [10] 刘卫东, 刘小芬, 朱宝库, 等. 聚酰亚胺/钛酸钡复合膜介电性能及其影响因素的研究[J]. 功能材料, 2007, 38(7): 1106-1109.
- [11] 王庭慰, 陈逸范, 范福康, 等. 聚苯乙烯-钛酸钡复合材料介电性能的研究[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 31-38.
- [12] 王歆, 夏亚飞, 刘继红, 等. 钛酸钡-环氧树脂复合材料的制备与介电性研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(3): 20-23.
- [13] 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.
- [14] Pecharroman C, Moya J S. Experimental evidence of a giant capacitance in insulator-conductor composites at the percolation threshold[J]. Advanced Materials, 2000, 12(4): 294-297.
- [15] Wei J J, Zhang Z B, Tseng J K, et al. Achieving high dielectric constant and low loss property in a dipolar glass polymer containing strongly dipolar and small-sized sulfone groups[J]. ACS Applied Materials Interface, 2015, 7(9): 5248-5257.
- [16] Chanmal C V, Jog J P. Dielectric relaxations in PVDF/BaTiO₃ nanocomposites[J]. Express Polymer Letter, 2008, 2(4): 294-301.
- [17] Zhou Z, Carr J, Mackey M, et al. Interphase/interface modification on the dielectric properties of polycarbonate/poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) multilayer films for high-energy density capacitors[J]. Journal of polymer science part B polymer physics, 2013, 51(12): 978-991.

收稿日期: 2018-05-12

修稿日期: 2018-07-04

(上接第 102 页)

从表 10 可见, 橡胶试片在耐标准油之后拉伸强度变化相当, 而断裂伸长率、硬度和体积的变化相差较大, 耐 2[#] 标准油的性能较好, 耐 3[#] 标准油的性能较差。

3 结语

(1) 以 D₃F、D₄Vi 和 D₂Vi 为原料制备氟硅生胶, 催化剂用量为 0.088%, 反应温度 110℃, 反应时间 60min 时所得生胶分子量大, 且分子分布均匀。

(2) 生胶疏水性良好, 对水的静态接触角为 137.49°; 以生胶为基胶, 白炭黑进行补强, 含氟含氢硅油为结构控制剂, 双二五为硫化剂, 用量为 0.8g (每 100g) 时, 氟硅橡胶具有很好的耐热稳定性、力学性能和耐油性。

参考文献

- [1] 黄光佛, 卿胜波, 李盛彪, 等. 硅氢加成反应在聚合物制备及改性中的应用[J]. 有机硅材料, 2000, 14(5): 23.

- [2] 杨岩, 黄艳华, 郝敏, 等. 氟硅橡胶的高温拉伸性能研究[J]. 有机硅材料, 2010, 24(3): 136-139.
- [3] 罗宏, 李新跃, 张先银, 等. 一种加成型液体氟硅橡胶的制备方法, CN: 105199106[P]. 2015-12-30.
- [4] 刘杰, 丁英平, 崔秀丽, 等. 国内氟硅橡胶的研究进展[J]. 弹性体, 2006, 16(2): 46-50.
- [5] 郭继荣, 张国栋, 李文涛, 等. 氟硅橡胶的制备与性能研究[J]. 有机硅材料, 2009, 23(4): 234-237.
- [6] 苏正涛, 王景鹤. 耐高低温硅橡胶的研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 207-212.
- [7] 许少华, 吕亚非, 齐士成. 羟基封端液体共聚氟硅橡胶的制备[J]. 有机硅材料, 2011, 25(4): 232-235.
- [8] Marc Dawir. Sealing in the automotive industry with liquid fluorosilicone elastomers[J]. Sealing Technology, 2008(7): 10-14.
- [9] Flitney B. Extending the application of fluorosilicone elastomers[J]. Sealing Technology, 2005(2): 6-11.
- [10] GB/T 528—1998, 硫化橡胶和热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998-11-04.
- [11] GB/T 529—1999, 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999-06-29.

收稿日期: 2018-03-20