

PCL/ μ BT 复合材料的制备及其介电性能研究

耿志杰 刘金彦*

(广东省医疗器械研究所,国家医疗保健器具工程技术研究中心,
广东省医用电子仪器及高分子材料制品重点实验室,广州 510500)

摘 要 采用共沉淀法制备了聚己内酯/微米级钛酸钡(PCL/ μ BT)复合材料,对比研究了极化温度和极化电场强度对纯 PCL 及 PCL/ μ BT 复合材料介电常数的影响,分析了 BT 含量对 PCL/ μ BT 复合材料介电性能的影响。结果表明,与纯 PCL 相比,添加陶瓷粒子(μ BT 粒子)改善了 PCL/ μ BT 复合材料的介电性能。

关键词 复合材料,介电常数,介电性能,极化温度,极化电场

Study on preparation and dielectric property of PCL/ μ BT composites

Geng Zhijie Liu Jinyan

(Guangdong Institute of Medical Instrument,National Engineering Research Center for
Healthcare Devices,Key Laboratory of Medical Electronic Instrument and Medical Polymer
Material Products of Guangdong,Guangzhou 510500)

Abstract PCL/ μ BT composite was prepared by coprecipitation method.The effects of polarized temperature and polarized electric field intensity on the dielectric constant of PCL and PCL/ μ BT composite were studied.Then,the effects of BT content on the dielectric property of PCL/ μ BT were analyzed.The resulet showed that adding μ BT particles can improve the dielectric properties of PCL/ μ BT composite.

Key words composite,dielectric constant,dielectric property,polarized temperature,polarized electric-field

通信、电子、医疗等领域的快速发展对介电材料的性能提出了更高的要求,一般功能简单化的介电材料逐渐不能满足新材料应用的需求^[1-3]。介电性能是材料重要的电性能之一,材料的介电性是指材料在电场作用下表现出对静电能的储存与损耗的性质。材料在外电场作用下会发生电子极化、原子极化和偶极极化,极化程度由相对介电常数反映。目前研究较多的介电材料是陶瓷材料和聚合物材料,通常情况下,陶瓷材料具有较高的介电常数,但存在脆性大、加工温度高、介电损耗角正切大等缺点,无法满足某些使用需求。聚合物材料具有良好的柔韧性、可加工性,以及较低的介电损耗角正切等优点,但因其难以极化,而且相对介电常数通常较低,从而限制了其使用范围^[4-7]。因此,单一的介电材料已经远远不能满足需求,生产低成本、高介电常数、低介电损耗角正切、高柔韧性和易成型加工等综合性能

优异的新型功能化材料成为行业发展的迫切需求^[8-10]。将陶瓷材料和聚合物进行有效结合,综合二者的优异性能,成为高性能介电复合材料的发展趋势,其中聚合物/陶瓷粒子复合材料备受关注^[11-13]。聚合物基介电复合材料的主要结构类型包括陶瓷/聚合物、导体/聚合物和陶瓷/导体/聚合物型,围绕复合材料的微观结构及其介电性能的相关研究一直为研究者所关注^[14-16]。本研究在聚己内酯(PCL)中掺入微米级钛酸钡(μ BT)制备了 PCL/ μ BT 复合材料,主要研究其介电性能。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

微米级钛酸钡(μ BT,粒径 $<2\mu\text{m}$),Sigma-aldrich 有限公司(美国);卵磷脂(进口分装),上海聚源生物试剂有限公司。

基金项目:广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目(2019GDASYL-0105008);广州市科技计划项目(201904010280);2017 年实施创新驱动发展能力建设专项(2017GDASCX-0103);广东省科技计划项目(2017B030314174);广州市科技计划项目(201704030067);广东省科学院属骨干科研机构创新能力建设专项(2018GDASCX-0103)

作者简介:耿志杰(1987-),女,硕士,医疗器械工程师,主要从事高分子材料的研究和医疗器械的开发。

联系人:刘金彦,女,博士,主要研究方向为功能高分子材料设计与开发。

激光粒度仪(Mastersizer 2000 型),英国马尔文;型阻抗分析仪(TH2828S 型),常州同惠电子有限公司。

1.2 样品制备

利用卵磷脂,采用研磨法对 μ BT 进行改性:在研钵中加入一定质量的 μ BT 和卵磷脂,研磨约 24h,采用共沉淀法制备出 PCL/ μ BT 复合材料。

2 性能测试与表征

采用激光粒度仪对改性后的 μ BT 粒子进行粒度分析。试样采用平板式极化装置(图 1)进行极化:在一定电场强度和一定温度下热极化 10min 后,迅速降至室温,在同样场强中冷极化 1.5h。极化后的材料表面镀银电极后,采用 TH2828S 型阻抗分析仪测试材料的电容,然后利用式(1)计算材料的介电常数。

$$\epsilon = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

式中, C 为所测得的电容, F ; d 为样品厚度, m ; A 为镀银的电极面积, m^2 ; ϵ_0 为真空电容率,取 $8.854 \times 10^{-12} F/m$ 。

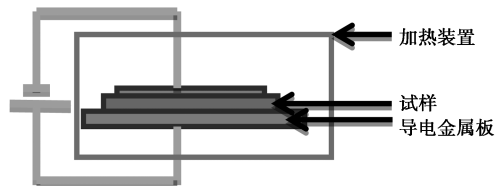


图1 平板极化装置结构示意图

3 结果与讨论

3.1 极化温度对介电常数的影响研究

介电常数是材料极化程度的反映,材料的极化程度对其介电常数也会有影响。聚合物分子的运动是一个蠕变过程,其过程具有温度依赖性,在微观上,温度还可以影响聚合物分子中 π 键的电子云的运动。而聚合物的极化过程实质是其电子、原子、偶极正负电荷中心的偏移,所以,极化温度的不同可能会导致介电常数的不同^[17-19]。通常情况下,低于 10^7 Hz 的介电常数为低频介电常数。但基于对 PCL/ μ BT 复合材料的实际应用考虑,本研究设定 5000Hz 以下为低频范围, $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Hz 为高频范围。

图 2 为极化电场强度为 3.1kV/mm 时,在 0~5000Hz 频率内,不同极化温度条件下,纯 PCL 及 PCL/ μ BT(25% μ BT,体积分数)复合材料的介电常

数随频率的变化曲线。由图 2(a)可知,未极化的 PCL 的介电常数约为 20,且随着频率的增加没有明显变化。当极化温度在 40℃ 时,介电常数没有明显变化;继续升高极化温度后,PCL 的介电常数呈波动下降趋势。由于 PCL 的玻璃化转变温度为 $-62^\circ C$,熔点在 $54^\circ C$,当极化温度在室温至 $40^\circ C$ 时,极化已经达到了饱和状态。当极化温度高于 $40^\circ C$ 时,由于热运动的影响,电子云中的电子趋于无序化;同时,PCL 的分子链段也开始运动,从有序结构向无序结构发展。相对于分子的热运动效应,电场强度较弱不足以使偶极子取向。所以,当极化温度高于 $50^\circ C$ 时,PCL 的极化程度下降,介电常数有所降低。然而,当极化温度达到 $70^\circ C$ 时,PCL 的介电常数虽然低于未极化时 PCL 的介电常数,但较极化温度在 $60^\circ C$ 时的介电常数仍有所升高,这可能是由于试样中的杂质被极化从而增大了 PCL 的介电常数。

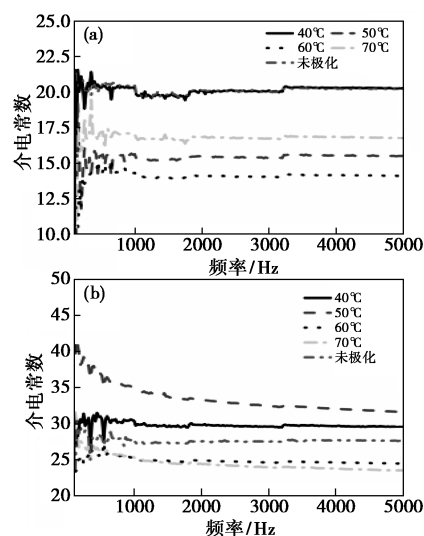


图2 极化温度对纯 PCL(a)和 PCL/ μ BT 复合材料(b)的低频介电常数的影响

由图 2(b)可知,随着极化温度的提高,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数变化呈现先增大后减小的趋势。极化温度低于 $50^\circ C$ 时,复合材料的介电常数较未极化的有所提高;当极化温度继续升高后,复合材料的介电常数则有所降低,极化温度在 $70^\circ C$ 时,介电常数降到最低值约为 25。由于极化温度过高会减弱空间电荷极化的贡献,因此在极化温度低于 $70^\circ C$ 范围内,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随极化温度升高会呈现出先升高后降低的趋势。 μ BT 的极化机制主要是 Ti^{4+} 的离子位移极化和八面体其中一个 O^{2-} 的电子位移极化,两种极化都可以在

低频范围内响应。但实际上,晶界、晶格畸变,以及杂质等的存在会形成空间电荷极化,而空间电荷的建立需要较长时间,所以其只在低频下对介电常数有影响。因此,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数会随着频率的增加而下降。

图 3 为极化电场强度为 3.1kV/mm 时,在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Hz 频率内,不同极化温度条件下,纯 PCL 与 PCL/ μ BT (25% μ BT, 体积分数)复合材料的介电常数随频率的变化曲线。由图 3 可知,对于纯 PCL 和 PCL/ μ BT 复合材料,未极化的材料的介电常数最高,随着极化温度的升高介电常数逐渐降低。有研究表明^[20],空间电荷极化只对 10^3 Hz 以下低频的介电常数有影响,偶极子极化只在低于 10^7 Hz 范围内对介电常数有影响。在图 3 的频率范围内,空间电荷极化对介电常数已经没有影响,偶极子极化却可以影响纯 PCL 和 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数。当极化温度升高后,所施加的电场强度难以克服 PCL 分子链段热运动的影响。所以,极化温度升高后,偶极子极化程度减弱,材料的介电常数下降。另一方面,随着测试电场频率的提高,偶极子来不及响应电场方向的变化,所以材料的介电常数随着频率的增加而降低。

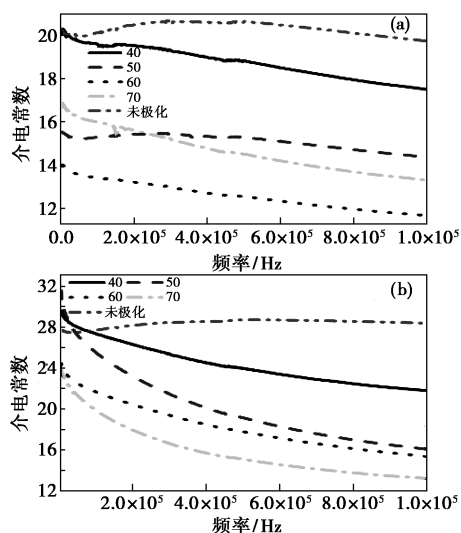


图 3 极化温度对纯 PCL(a)和 PCL/ μ BT 复合材料(b)的高频介电常数的影响

3.2 电场强度对介电常数的影响研究

图 4 为极化温度为 50℃ 时,在 0~5000Hz 频率范围内,不同极化电场强度条件下纯 PCL 与 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随频率变化的曲线。图 4 (a) 显示出极化后的 PCL 试样的介电常数较未极化试样的介电常数有所降低,极化电场为 1.1kV/mm

时介电常数最小,约为 15;继续增强极化电场,介电常数没有明显变化;当极化电场增强到 3.1kV/mm 时,介电常数有所上升,但仍低于未极化试样。对于聚合物,除分子结构和链的结构等近程结构的影响外,聚集态结构和物理状态等其他结构因素对介电常数还发挥着重要作用。例如,极性基团的位置对介电常数的影响:极性基团在分子主链上时,发生取向时需要改变主链的构象,其对聚合物介电常数的影响还依赖于聚合物的物理状态。在结晶状态或者玻璃态下,聚合物的链段被冻结,链的运动被限制,极性基团的取向比较困难,所以此状态下聚合物的介电常数相对较小。在高弹状态下,高分子链段运动比较容易,极性基团取向也比较容易,所以此状态下的介电常数比较大。PCL 的极性基团酯基($-\text{COO}-$)在 PCL 的主链上,因此,其介电常数受物理状态的影响。由于聚合物在直流电场中的结晶行为,以及电场诱导链取向效应,在正极一端,聚合物会形成晶面与正极平行的结晶结构。本研究中的极化温度在 PCL 的熔融温度附近,极化过程对于 PCL 来说也是熔融再结晶的过程。由此可以认为,在极化正极一端的 PCL 会形成与电场方向平行的结晶结构,而这部分 PCL 的酯基取向较为困难,对介电常数的贡献较小。另外一方面,施加的极化电场不够强时,也不足以使极性基团取向。所以,施加小于 3.1kV/mm 极化电场后,PCL 的介电常数减小;当施加 3.1kV/mm 极化电场后,极性基团在电场作用下取向完全,介电常数又有所提高。

由图 4(b)可知,极化电场对 PCL/ μ BT 复合材料介电常数的影响不同于对纯 PCL 介电常数的影响。对于 PCL/ μ BT 复合材料,随着极化电场的增强,介电常数先减小后增大。当极化电场在 1.1kV/mm 时,复合材料的介电常数从未极化的 30 下降到 20;继续增强极化电场,介电常数有所增大。极化电场为 3.1kV/mm 时,介电常数达到最大值,其均值约为 55。对于复合材料,其介电常数的大小同时取决于基体与分散相的极化程度。由于 PCL 与 BT 的介电常数相差较大,当极化电场较低时, μ BT 因受到的电场较小而极化不完全,对复合材料的介电常数贡献较小,不及 PCL 在直流电场中结晶对介电常数的限制作用。所以,极化电场低于 3.1kV/mm 时,复合材料的介电常数小于未极化时的介电常数。当极化电场升高到 3.1kV/mm 后,同时在加热的作用下, μ BT 的电畴充分取向,成为复合材料介电常数的主要贡献者,且抵消了 PCL 在直

流电场中结晶对介电常数的限制作用。所以,极化电场为 3.1 kV/mm 时,复合材料的介电常数达到最大值。从图 4(b) 还可以观察到,在极化电场为 3.1 kV/mm ,频率低于 1000 Hz 时,复合材料的介电常数随着频率的增加明显减小。因为空间电荷极化只在较低频率下对介电常数有贡献,所以,此现象说明 3.1 kV/mm 的极化电场使 μBT 发生了空间电荷极化。

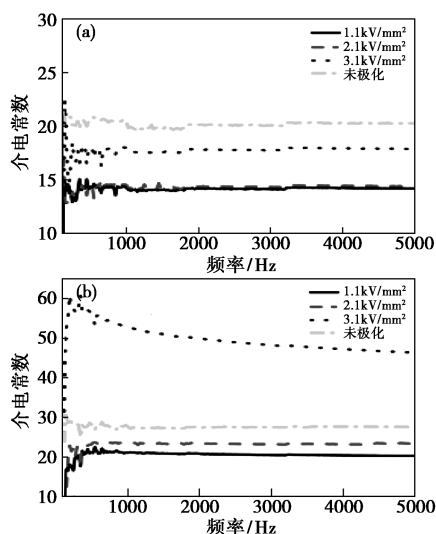


图4 极化电场对纯 PCL(a)和 PCL/ μ BT 复合材料(b)的低频介电常数的影响

图 5 为极化温度为 50°C 时,在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6\text{ Hz}$ 频率范围内,极化电场对 PCL 和 PCL/ μ BT 复合材料介电性能的影响。由图可见,纯 PCL 的介电常数随极化电场的变化趋势与低频区的变化相似。不同的是,在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6\text{ Hz}$ 频率范围内,PCL 的介电常数随频率的增加逐渐减小,这主要是由极化试样中的偶极极化逐渐跟不上电场的变化而失去对介电常数的贡献所致。对于 PCL/ μ BT 复合材料,极化电场对介电常数的影响与其在低频区的影响一致,但介电常数随着频率的增加呈减小趋势。极化电场小于 3.1 kV/mm 时,复合材料介电常数随频率的变化趋势与纯 PCL 的变化趋势相同。但当极化电场增大到 3.1 kV/mm 后,复合材料的介电常数随频率的增加明显减小,在频率为 10^6 Hz 时,介电常数减小到了 20,较未极化试样的介电常数还要低。由于 μBT 陶瓷为多晶结构,其存在多种极化机制,其中联系较弱的电子、离子,以及偶极子等造成的松弛极化因建立时间长,且需要消耗一定的能量,在高频区逐渐失去对介电常数的贡献,所以 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随着频率的增加逐渐减小。

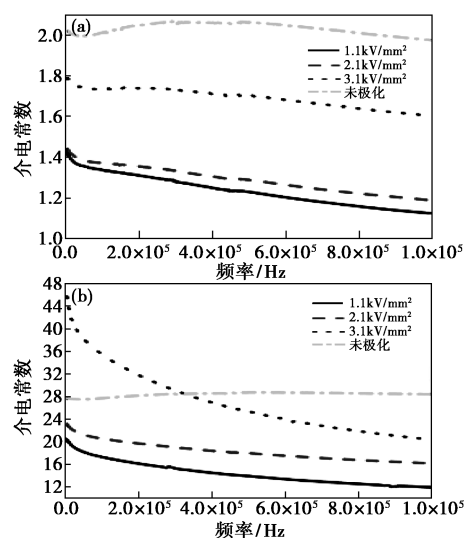


图5 极化电场对纯 PCL(a)和 PCL/ μ BT 复合材料(b)的高频介电常数的影响

3.3 PCL/ μ BT 复合材料的介电性能研究

由上述实验结果与分析可知,在 PCL/ μ BT 复合材料可承受范围内,极化温度为 50°C ,极化电场为 3.1 kV/mm 时,PCL/ μ BT 复合材料极化程度最高,介电常数最大。对于 PCL/ μ BT 复合材料,在一定频率下,极化条件只是影响其介电常数的基本因素,而陶瓷粒子的含量才是影响介电常数的重要因素。图 6 为 μBT 含量对 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数和频率的影响。由图 6(a)可知,在频率低于 5000 Hz 范围内,当 μBT 的用量低于 20% (体积分数,下同)时,复合材料的介电常数随 μBT 用量的增加没有明显变化;当 μBT 的用量高于 20% 时,复合材料的介电常数随着 μBT 用量的增加而逐渐增大;在 μBT 含量为 40% 时,介电常数达到最大值,均值约为 110,较 μBT 含量为 5% 的 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数提高了 3 倍之多。另外,在频率低于 5000 Hz 范围内,由于松弛极化的建立跟得上电场方向的改变,复合材料的介电常数随频率的变化不明显。

由图 6(b)可知,在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6\text{ Hz}$ 频率范围内,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随 μBT 含量的变化趋势与低频区的变化有所不同。当 μBT 含量在 $5\% \sim 25\%$ 时,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随着 μBT 含量的增加而增大。当 μBT 含量在 $30\% \sim 40\%$ 时,复合材料的介电常数随着 μBT 含量的增加而减小。陶瓷粒子含量是复合材料介电常数的主要影响因素,但复合材料内部缺陷也是不容忽视的因子。当 μBT 含量在 $30\% \sim 40\%$ 时,陶瓷粒子(μBT 粒子)会出现团聚现象,团聚的陶瓷粒子间

结合较松散,这会对复合材料介电常数产生负面影响。所以,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随着 μ BT 含量的增加而减小,复合材料的介电常数随频率的增加也呈现逐渐减小的趋势。

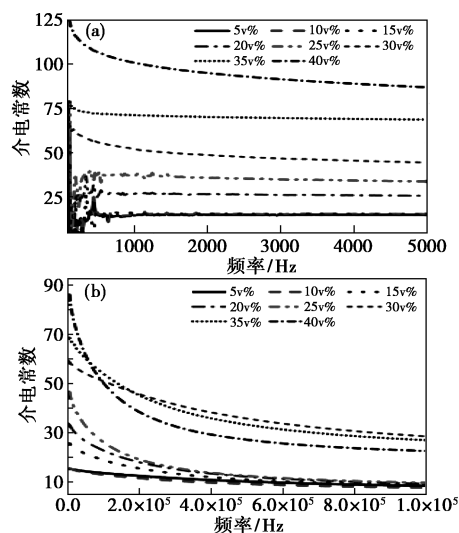


图 6 不同 μ BT 含量的 PCL/ μ BT 复合材料的介电常数与频率的关系

[(a) 频率低于 5×10^3 Hz; (b) 频率在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Hz]

4 结论

(1) 本研究采用共沉淀法制备了 PCL/ μ BT 复合材料,研究了复合材料的极化条件及介电性能,讨论了极化温度和极化电场强度对 PCL/ μ BT 复合材料介电性能的影响。

(2) 通过分析极化温度和极化电场强度对 PCL/ μ BT 复合材料介电性能的影响,得出结论:极化温度为 50°C 、极化电场为 3.1 kV/mm 的极化条件有利于 PCL/ μ BT 复合材料的介电性能。

(3) 分析 μ BT 的含量对 PCL/ μ BT 复合材料介电性能的影响,结果表明, μ BT 粒子均匀分散在 PCL 基体中,在频率低于 5000 Hz 范围内,当 μ BT 含量高于 15% 后,复合材料的介电常数随着 μ BT 含量的增加逐渐增大。在 $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6\text{ Hz}$ 频率范围内,受 PCL/ μ BT 复合材料中陶瓷粒子团聚的影响, μ BT 含量在 $5\% \sim 25\%$ 范围时,PCL/ μ BT 复合材料的介电常数随着 μ BT 含量的增加而增大;当 μ BT 含量在 $30\% \sim 40\%$ 范围时,复合材料的介电常数随着 μ BT 含量的增加而减小。

参考文献

[1] Dang Z M, Yuan J K, Yao S H, et al. Flexible nanodielectric materials with high permittivity for power energy storage[J]. Advanced Materials, 2013, 25(44): 6334.

- [2] 顾玉娇. PVDF 基聚合物复合材料界面与介电性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- [3] 陈林, 肖文强, 严磊, 等. PVDF 基介电复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2018, 49(6): 6064-6072.
- [4] 程凤梅, 马明月, 李海东. 新型纳米 ZrO_2 /聚酰亚胺复合超薄膜的制备表征及其介电性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(7): 1725-1730.
- [5] 朱宝库, 谢曙辉, 徐又一, 等. 高介电常数聚酰亚胺/钛酸钡复合膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 546-548.
- [6] 杨科. 高介电低损耗聚合物纳米复合材料的可控制备与性能调控[D]. 上海: 上海交通大学, 2015.
- [7] 胡光, 花银群, 黄新友, 等. 填料含量对纳米 BaTiO_3 /环氧树脂复合体系介电性能的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43(7): 171-173.
- [8] 戚远慧, 朱永军, 韦良强, 等. 聚偏氟乙烯/钛酸钡高介电复合材料研究进展[J]. 塑料工业, 2014, 42(6): 4-7.
- [9] 赵阳, 张永明, 郭准, 等. 添加 Cu 颗粒对钛酸铜钙/聚偏氟乙烯复合材料介电性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 71-74.
- [10] Mikolajek M, Friederich A, Kohler C, et al. Direct inkjet printing of dielectric ceramic/polymer composite thick films[J]. Advanced Engineering Materials, 2015, 17(9): 1294-1301.
- [11] Zhang T, Huang W, Zhang N, et al. Grafting of polystyrene onto reduced graphene oxide by emulsion polymerization for dielectric polymer composites: high dielectric constant and low dielectric loss tuned by varied grafting amount of polystyrene[J]. European Polymer Journal, 2017, 94: 196-207.
- [12] 童婷, 付蕾. MWNTs/PVDF 复合材料的介电性能[J]. 功能材料, 2018, 49(8): 8161-8665.
- [13] Zhang X, Ma Y, Zhao C, et al. High dielectric constant and low dielectric loss hybrid nanocomposites fabricated with ferroelectric polymer matrix and BaTiO_3 nanofibers modified with perfluoroalkylsilane[J]. Applied Surface Science, 2014, 305(3): 531-538.
- [14] 杨晓军, 王晶, 李建勇, 等. BT/PANI/PVDF 复合材料的制备及介电性能[J]. 北京工业大学学报, 2017, 43(7): 1123-1128.
- [15] Chen M H, Yin J H, Liu X X, et al. Microstructure and dielectric property study of polyimide/ BaTiO_3 nanocomposite films[J]. Thin Solid Films, 2013, 544: 116-119.
- [16] Fan Y Y, Wang G Y, Huang X Y, et al. Molecular structures of (3-aminopropyl) trialkoxysilane on hydroxylated barium titanate nanoparticle surfaces induced by different solvents and their effect on electrical properties of barium titanate based polymer nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2016, 364: 798-807.
- [17] Fredin L A, Li Z, Lanagan M T, et al. Sustainable high capacitance at high frequencies: metallic aluminum-polypropylene nanocomposites[J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 396-407.
- [18] 谢礼源. 高介电聚合物基钛酸钡纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.
- [19] 赵丽萍. 钛酸钡基介电陶瓷的制备与改性研究[D]. 济南: 济南大学, 2016.
- [20] 吴英. 新型巨介电常数电介质材料的设计与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.

收稿日期: 2018-11-20

修稿日期: 2019-04-02