

# KH550 硅烷偶联剂对复合材料结构和介电性能影响\*

王海燕<sup>1</sup>, 党智敏<sup>1,2</sup>, 武晋萍<sup>1</sup>, 施昌勇<sup>3</sup>

(1. 北京化工大学 教育部纳米材料重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备及工艺重点实验室, 北京 100029;

3. 北京服装学院 基础部, 北京 100029)

**摘要:** 采用 KH550 硅烷偶联剂对 BaTiO<sub>3</sub> 粉体进行了表面处理, 用溶液混合法及热压工艺制备了 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料。通过扫描电子显微镜对复合材料形貌的分析发现偶联剂的用量对复合材料形态影响较大; 用傅立叶变换红外光谱仪和 X 射线衍射分析了偶联剂用量对 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料微观结构影响; 通过阻抗分析仪研究了复合材料的介电性能, 发现偶联剂用量对复合材料介电性能影响很大, 当偶联剂用量在 1% (质量分数) 时, BaTiO<sub>3</sub> 体积分数为 40% 的复合材料介电常数高达 51。

**关键词:** BaTiO<sub>3</sub>/PVDF; 复合材料; 硅烷偶联剂

**中图分类号:** TM282

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2006)07-1091-03

## 1 引言

嵌入式电容器技术与传统分立式电容器技术相比, 不仅能够提高封装密度和电性能, 而且降低了组装成本。开发满足于电性能、可靠性及加工要求的电介质材料是实现这一技术的关键因素之一。陶瓷/聚合物高介电复合材料由于综合了聚合物低的加工温度和陶瓷高的介电常数的优点, 而有望在未来电子工业领域, 特别是嵌入式电容器领域具有潜在的应用价值。

研究显示, 陶瓷颗粒的分散性是决定陶瓷/聚合物复合材料介电性能的一个重要因素。但是, 由于陶瓷与聚合物不相容性, 陶瓷粉体容易团聚, 在材料内部形成大量的孔洞, 结果降低了复合材料的介电常数, 同时也给材料的加工性能带来不良影响。目前, 国内外已研究采用偶联剂、分散剂及表面活性剂等对陶瓷粉体进行表面处理, 以提高陶瓷粉体在聚合物中分散性。这些研究结果表明, 复合材料介电性能与陶瓷粉体的用量以及改性的官能团有关<sup>[1~3]</sup>。本文我们选用 氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂 (KH550) 对陶瓷粉体进行表面处理, 以提高复合材料的机械、电气、耐水和抗老化等性能, 主要分析了偶联剂用量对复合材料的结构、介电性能等的影响。

## 2 试验

### 2.1 KH550 硅烷偶联剂包覆 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉体

陶瓷/聚合物复合材料的介电性能很大程度上依赖于填充粉体的尺寸。为了同时满足嵌入式电容器对高介电常数与低泄漏电流的要求, 填充粉体适宜于选择的粒径在 0.5 ~ 0.7 μm 之间<sup>[4]</sup>。将粒径为 0.7 μm BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉体 (山东国腾陶瓷公司, 水热合成法制备) 在一定量的无水乙醇 (化学纯) 中超声分散 10 min, 然后滴入质量分数分别为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 和 5.0% 的 KH550 硅烷偶联剂 (化学纯), 通过磁力搅拌器搅拌 2 hr 之后在室温下使无水乙醇挥发, 再在烘箱中干燥至恒重, 取出后仔细研磨, 得到不同质量分数偶联剂包覆的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体。

### 2.2 复合材料的制备

BaTiO<sub>3</sub> 粉体体积分数为 40% 的 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料采用溶液混合法和热压工艺制备。分别称量适量经不同用量偶联剂表面处理的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体和 PVDF, 各置于烧杯中, 再分别加入适量的 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF, 化学纯), 稍加热后形成 PVDF 溶液, BaTiO<sub>3</sub> 经超声波处理后形成悬浊液。然后将两种液体混合, 超声波处理 10 min, 形成均匀悬浊液。将制得的悬浊液倾倒在烘箱中预热的表面皿上, 在 120 °C 下烘干, 取下后经热压法制成直径约 12 mm, 厚度约 1 mm 的圆片。填充经不同用量偶联剂表面处理的 BaTiO<sub>3</sub> 粉体制得复合材料为 S1 ~ S6。复合材料 S0 指的是填充未经偶联剂表面处理的 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料。模压工艺为: 温度 200 °C, 压力 10 MPa, 保温时间 10 min, 同一压力下冷却至室温。

### 2.3 性能测试与表征

采用 JSE-6301F 型扫描电子显微镜观察复合材料断面形态, 分析偶联剂用量对复合材料微观形态的影响。FTIR 分析采用 Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪, KBr 压片。XRD 用日本 PC X 射线衍射仪, 工作参数为 Cu 靶 K 线。复合材料的介电常数与介电损耗值用 Aglient 4294A 型阻抗分析仪测试。

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50373024)

收到初稿日期: 2005-10-09

收到修改稿日期: 2005-12-12

通讯作者: 党智敏

作者简介: 王海燕 (1974 - ), 女, 江西南昌人, 在读硕士, 师承党智敏教授, 主要从事聚合物基功能复合材料的研究。

### 3 结果与讨论

图1为经不同用量 KH550 偶联剂表面处理后 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料的断面 SEM 照片,其中(a)是未经偶联剂改性 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料 S0 电镜照片。图1(a)中, PVDF 呈网状分布于 BaTiO<sub>3</sub> 粒子和 BaTiO<sub>3</sub> 团簇间,两相结构明显、界面清晰;图1(b)中, BaTiO<sub>3</sub> 颗粒在 PVDF 中的分散性得到改善, PVDF 的网状分布仍然隐约可见,两相界面变模糊, BaTiO<sub>3</sub> 表面形成均匀的薄膜说明 BaTiO<sub>3</sub> 对聚合物的

亲和性增加;图1(c)中 PVDF 的网状分布消失,两相界面更加模糊, BaTiO<sub>3</sub> 表面膜厚增加;图1(d)中,随着 KH550 硅烷偶联剂用量的继续增加 PVDF 出现聚集,且材料内孔洞明显增加,这可能是由于随着硅烷偶联剂用量进一步增加,更容易在包覆过程中接触空气中或 BaTiO<sub>3</sub> 粉体所吸附的水分而发生水解反应,脱水形成低聚物,甚至于自行缩合成高聚物,而难以在 BaTiO<sub>3</sub> 粉体表面形成牢固的偶联剂单分子层。在图1(d)中偶联剂自行缩合形成的高聚物充当交联剂的作用而使 PVDF 发生聚集。

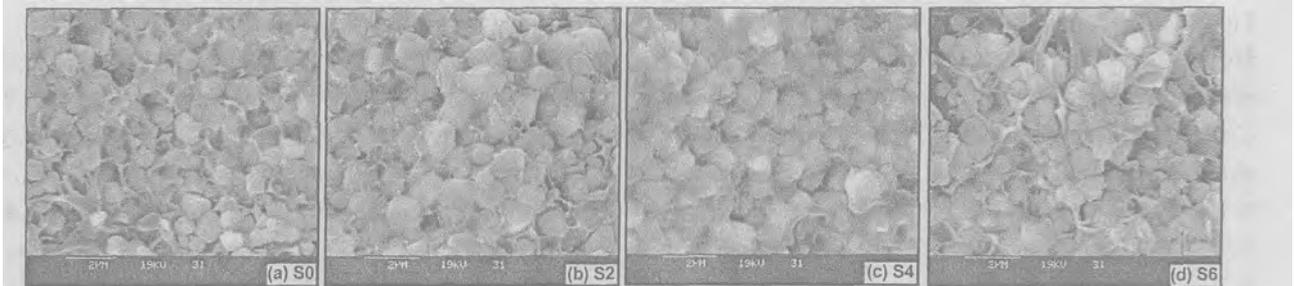


图1 不同用量 KH550 偶联剂表面处理后 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料 SEM 照片

Fig 1 SEM images of the BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites modified by different mass fraction of KH550 coupling agent

图2是 BaTiO<sub>3</sub> 经不同用量 KH550 偶联剂表面处理后, BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料及 PVDF 的 FTIR 谱图,插图是在 3800~3200cm<sup>-1</sup> 范围内 BaTiO<sub>3</sub> 经不同用量 KH550 偶联剂表面处理后 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料 FTIR 谱图。

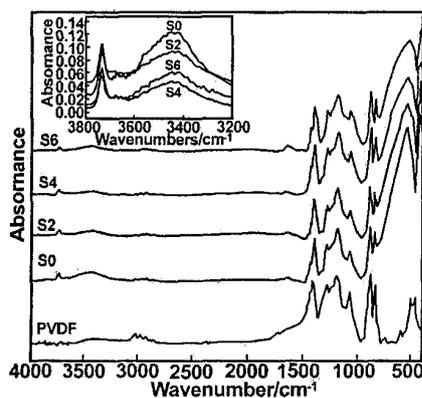


图2 PVDF 和不同用量偶联剂表面处理后 BaTiO<sub>3</sub>/PVDF 复合材料 FTIR 谱图

Fig 2 FTIR spectra of PVDF and the BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites modified by different mass fraction of KH550 coupling agent

3733cm<sup>-1</sup> 附近是 BaTiO<sub>3</sub> 晶格羟基的伸缩振动峰, 3445cm<sup>-1</sup> 附近的强宽峰为吸附水羟基的伸缩振动峰, 可以看到 BaTiO<sub>3</sub> 晶格羟基和吸附水羟基在 3700 和 3000cm<sup>-1</sup> 之间形成了很大的吸收谱带, 且随着偶联剂用量的增加, 晶格羟基的伸缩振动峰和吸附水羟基的伸缩振动峰强度都减弱, 证实硅烷偶联水解反应的存在。插图中 S6 曲线吸光度略有回升, 说明有产物水生成, 可能来自于过多的偶联剂的缩合反应。510 和

840cm<sup>-1</sup> 分别对应是 PVDF 的 相的 CF<sub>2</sub> 的弯曲振动峰和 CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰<sup>[5]</sup>。复合材料中, 510cm<sup>-1</sup> 处峰消失, 而在 530cm<sup>-1</sup> 附近出现了与 相相对应的 CF<sub>2</sub> 的弯曲振动峰, 但 840cm<sup>-1</sup> 处 相的 CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰不变。这说明了制备工艺造成 PVDF 相的变化。

表1是图2中具有较强极性的4个特征峰吸光度比较: 1404cm<sup>-1</sup>为PVDF中与CF<sub>2</sub>相连的CH<sub>2</sub>的弯曲振动峰; 1180cm<sup>-1</sup>为PVDF中CF<sub>2</sub>的伸缩振动峰; 880、840cm<sup>-1</sup>为无定形相的特征峰, 530cm<sup>-1</sup>为CF<sub>2</sub>的弯曲振动峰。从表1中可以看出, 复合材料在这4个峰位的吸光度随着偶联剂的用量而变化, 这说明了偶联剂用量对复合材料中极性基团的极化作用有影响。偶联剂用量在1%(质量分数)时复合材料各个峰的吸光度几乎都是最低, 但CF<sub>2</sub>的弯曲振动峰吸光度随着偶联剂用量的增加而减弱, 这是因为偶联剂的加入减弱了因氟原子占据的BaTiO<sub>3</sub>超细粉体表面氧缺位而在BaTiO<sub>3</sub>表面与PVDF间形成的化学吸附作用<sup>[6]</sup>。

表1 不同用量 KH550 偶联剂处理条件下复合材料特征峰吸光度比较

Table 1 The absorbance values of the BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composites modified by different mass fraction of coupling agent

振动模式	- CH <sub>2</sub> 弯曲	- CF <sub>2</sub> 伸缩	无定形相特征峰	- CF <sub>2</sub> 弯曲
S0	0.47927	0.60431	0.61611/0.57559	1.6704
S2	0.43053	0.57838	0.56842/0.51989	1.4814
S4	0.56906	0.70692	0.73809 / 0.66161	1.32893
S6	0.50981	0.63884	0.66323/0.59321	1.26171

表 2 显示  $\text{BaTiO}_3$  及复合材料中  $\text{BaTiO}_3$  的晶格参数变化。表中  $2\theta$  表示  $\text{BaTiO}_3$  在  $2\theta = 45^\circ$  时的晶面 (002) 和 (200) 两个衍射峰的分裂程度。 $2\theta$  和轴率  $c/a$  根据 XRD 衍射图谱通过公式计算得到。从表 2 中可见, 根据蒲永平等研究的  $2\theta$  与四方相含量的关系<sup>[7]</sup>, 复合材料 S2 中  $\text{BaTiO}_3$  四方相含量最低。复合材料 S2 的轴率  $c/a$  值从 0.9896 增至 0.9908, 说明晶体  $a$  轴略有缩短, 而  $c$  轴略有增加, 晶粒由四方晶型向假立方晶型转变。随着偶联剂用量增加, 复合材料 S2 轴率  $c/a$  又与复合材料 S0 相当。

表 2  $\text{BaTiO}_3$  及复合材料中  $\text{BaTiO}_3$  的晶格参数变化

Table 2 The crystal lattice parameters of  $\text{BaTiO}_3$  powder and  $\text{BaTiO}_3$  within the composites

样品	$\text{BaTiO}_3$	S0	S2	S4	S6
$2\theta$	0.519	0.498	0.441	0.518	0.481
$c/a$	0.9892	0.9896	0.9908	0.9892	0.9899

图 3 显示 KH550 偶联剂用量对  $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$  复合材料介电性能的影响。

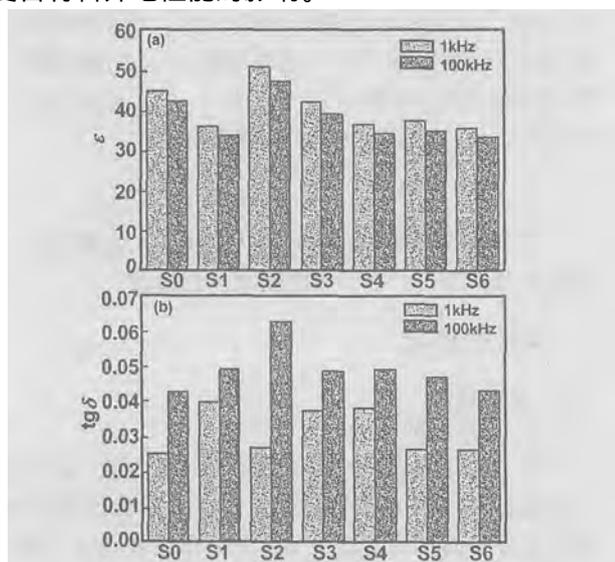


图 3 KH550 偶联剂对复合材料介电性能的影响

Fig 3 The effect of mass fraction of KH550 coupling agent on dielectric property of the composites

由图 3(a) 可见, 在 1 和 100 kHz 下, 复合材料 S2 的介电常数高达 51.28 和 47.69, 这比复合材料 S0 增加了 12% 之多。但随着偶联剂用量的增加, 复合材料 S3~S6 的介电常数迅速下降甚至趋近于复合材料 S0。一方面这是因为复合材料 S2 中  $\text{BaTiO}_3$  颗粒在 PVDF 中的分散得到改善, 两相界面结合较好, 材料内部空洞相对较少; 另一方面, 偶联剂引起聚合物分子结构和  $\text{BaTiO}_3$  晶体结构上的微小变化, 从而有利于偶极子在电场作用下极化, 提高了极化率, 增加了极化度, 最终极大地提高了材料的介电常数。当添加过量的偶联剂后, 偶联剂生成低聚物覆盖在  $\text{BaTiO}_3$  粉体表面, 可能使复合材料极化率降低。进一步增加偶联剂用量, 过量的偶联剂自行缩合成高分子, 引起聚合物聚

集, 材料内部空洞增多、增大, 导致复合材料介电常数迅速下降。

图 3(b) 中, 复合材料 S0~S6 的  $\text{tg } \delta$  值先随着偶联剂用量增加而增大, 随后又开始下降, 但复合材料 S1~S6 的  $\text{tg } \delta$  值都高于复合材料 S0。在 1 kHz 下, 复合材料 S2 略高于复合材料 S0 的  $\text{tg } \delta$  值, 但在 100 kHz 下, 复合材料 S2 的  $\text{tg } \delta$  值远高于复合材料 S0。这是因为复合材料 S2 极化度提高, 随着频率的增加, 在极化弛豫过程所消耗的能量也增加。

## 4 结 论

(1) KH550 偶联剂的用量对复合材料的微观形貌有很大影响。用量为 1% (质量分数), 复合材料的微观形态较为理想, 而使用过量的偶联剂会引起聚合物聚集, 使材料内部空洞明显增加。

(2) 偶联剂 KH550 引起复合材料内部电荷分布及晶体轴率发生相应变化; 复合材料 S2 在外电场作用下极化率和极化度增加, 从而极大地提高了材料的介电常数。

(3) KH550 偶联剂的用量对复合材料的介电性能有很大的影响, 制备  $\text{BaTiO}_3/\text{PVDF}$  复合材料适宜的偶联剂用量为 1% (质量分数); 在 40% (体积分数)  $\text{BaTiO}_3$  时, 该复合材料的介电常数高达 51。

## 参考文献:

- [1] Fan L H, Rao Y, Moon T S, et al. [C]. 2002 Electronic Components and Technology Conference, 2002. 936-940.
- [2] Rao Y, Takahashi A, Wong C P. [J]. Composites: Part A, 2003, 34(11): 1113-1116.
- [3] 董丽杰, 熊传溪. [J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 9(1): 153-155.
- [4] Cho S D, Lee J Y, Paik K W. [C]. 2001 Int'l Symposium on Electronic Materials and Packaging, 2001. 63-68.
- [5] Salimi A, Yousefi A A. [J]. Polymer Testing, 2003, 22(6): 699-704.
- [6] Muraliehar C, Pillai P K C. [J]. Materials Science Letters, 1987, (6): 33-34.
- [7] 蒲永平, 吴建鹏. [J]. 陕西科技大学学报. 2004, 22(6): 6-9.

(下转第 1097 页)

- J Agric Food Chem, 1993, 41: 1835-1839.
- [7] Kayserilioglu B S, Stevels W M, Mulder W J, et al. [J]. Starch/ Stärke, 2001, 53: 381-386.
- [8] Herald T J, Gnanasambandam R, Mcguire B H, et al. [J]. J Food Sci, 1995, 60: 1147-1150.
- [9] Gontard N, Guilbert S, Cuq J. [J]. J Food Sci, 1993, 58: 206-211.
- [10] Sanchez A C, Popineau Y, Mangavel C, et al. [J]. J Agric Food Chem, 1998, 46: 4539-4544.
- [11] Irissin-Mangata J, Bauduin G, Boutevin B, et al. [J]. Eur Polym J, 2001, 37: 1533-1541.
- [12] Herian G, Gennadios A, Weller C. [J]. Cereal Chem, 1995, 72: 1-6.
- [13] Mangavel C, Rossignol N, Perronnet A, et al. [J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 1596-1601.
- [14] Rayas L M, Hernandez J, Ng P K W. [J]. J Food Sci, 1997, 62: 160-162.
- [15] Mangaval C, Barbot J, Bervas E, et al. [J]. J Cereal Sci, 2002, 36: 157-166.
- [16] Hernandez-Munoz P, Villalobos R, Chiralt A. [J]. Food Hydrocolloids, 2004, 18: 647-654.
- [17] Rhim J W, Gennadios A, Fu D, et al. [J]. Lebensmittelwiss u Technol, 1999, 32: 129-133.
- [18] Hernandez-Munoz P, Lagarón J M, Lopez-Rubio A, et al. [J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 1503-1510.
- [19] Hernandez-Munoz P, Kanavouras A, Villalobos R, et al. [J]. J Agric Food Chem, 2004, 52: 7897-7904.
- [20] Hernandez-Munoz P, Kanavouras A, Ng P K W, et al. [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 7647-7654.
- [21] 黄曼, 卞科. [J]. 郑州工程学院学报, 2002, 23(2): 5-9.
- [22] 姜爱莉, 孙利芹. [J]. 郑州工程学院学报, 2003, 24(4): 67-70.
- [23] Suyatma N E, Tighzert L, Copinet A. [J]. J Agric Food Chem, 2005, 53: 3950-3957.
- [24] 徐旭凡, 周小红, 王善元. [J]. 上海纺织科技, 2005, 33(1): 58-60.
- [25] Higushi T, Aguiar A. [J]. J Pharm Sci, 1959, 48: 578.

## Mechanical properties and water absorption of wheat gliadin films

SUN Shao-min, SONG Yi-hu, ZHANG Qi-bin, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Wheat gliadin films were prepared from gliadin dissolved in mixed solvent of 70/30 (v/v) ethanol/water. Influences of cross-linker concentration and pH of the solution on tensile properties, water absorption and water vapor permeability (WVP) of the films were investigated. Formaldehyde or glutaraldehyde as cross-linker apparently increased the tensile strength of the films due to chemical cross-linking of gliadin molecules. Water absorption decreased slightly and WVP increased significantly as increasing cross-linker concentration. Tensile strength of gliadin films from acid or alkaline solutions were higher than that from neutral solution. Meanwhile, acid or alkali treatment of the solution increased water absorption of the films slightly.

**Key words:** gliadin; tensile properties; water absorption; water vapor permeability

(上接第 1093 页)

## Study on the dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub>/PVDF composite modified by coupling agent

WANG Hai-yan<sup>1</sup>, DANG Zhi-min<sup>1,2</sup>, WU Jin-ping<sup>2</sup>, SHI Chang-yong<sup>3</sup>

(1. Key Laboratory of the Ministry of Education on Nanomaterials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

3. Beijing Garments College, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) / polyvinylidene fluoride (PVDF) composites were prepared by solution and hot-pressed process after BaTiO<sub>3</sub> powder was modified by KH550 siloxane coupling agent. The Scanning Electron Microscopy (SEM) images show that mass fraction of coupling agent has a great impact on the morphologies of the composites. The impact of mass fraction of coupling agent on microstructure was studied by FTIR, XRD. The dielectric properties were measured by impedance analyzer. It was found that mass fraction of coupling agent has an important impact on dielectric property, especially at 1wt% where the dielectric permittivity of the composite reached the maximum, 51 at 40vol% BaTiO<sub>3</sub>.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>/PVDF; composite; KH550 siloxane coupling agent; dielectric properties