

**HIGH DIELECTRIC COMPOSITE MATERIAL AT MULTI-FREQUENCY
RANGE**



Nidchakarn Krueson

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University

2008

512036

Thesis Title: High Dielectric Composite Material at Multi-frequency Range
By: Nidchakarn Krueson
Program: Polymer Science
Thesis Advisors: Asst.Prof. Hathaikarn Manuspiya
Prof. Hatsuo Ishida

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

..... *Nantaya Yanumet* College Director
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... *Hathaikarn M.*
(Asst.Prof. Hathaikarn Manuspiya)

..... *Hatsuo Ishida*
(Prof. Hatsuo Ishida)

..... *Nantaya Yanumet*
(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

..... *Pitak Laoratanakul*
(Dr. Pitak Laoratanakul)

ABSTRACT

4972015063: Polymer Science Program

Nidchakarn Krueson: High Dielectric Composite Material at Multi-frequency Range.

Thesis Advisors: Asst.Prof. Hathaikarn Manuspiya and Prof. Hatsuo Ishida 94 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Barium strontium titanate/ Surface treatment/ Dispersion/ Dielectric properties

This research was proposed a novel nano BST powder-polybenzoxazine composite as a new dielectric material. In this work, dielectric properties of surface treated BST powder-polybenzoxazine composite were studied. The surface of BST powder was modified by using three different chemicals: 3-aminopropyl-trimethoxysilane, benzoxazine monomer and phthalocyanine. The distribution of BST powder in polybenzoxazine matrix was observed by SEM. The dielectric constants of the composites with a function of frequency (1 kHz-10 MHz) were investigated by Hewlett- Packard 4194A. It was found that the composites with modified BST powders showed good distribution in polybenzoxazine matrix and the dielectric constants were also be enhanced than those with untreated BST powder. In comparisons among silane coupling agent, benzoxazine monomer and phthalocyanine modification, the composite with the silane modified BST powder showed more significantly in dielectric constant improvement due to the chemical bond formed on the BST surface while the composite with the benzoxazine monomer and phthalocyanine modified BST powder displayed lower in dielectric loss because the modified powder dispersed well in the polybenzoxazine matrix. In addition to the surface modification, the effect of molecular structure of polybenzoxazine on dielectric properties was also investigated. It was found that polybenzoxazine which has higher in dipole polarizability showed higher in dielectric constant of the composite.

บทคัดย่อ

นางสาวณิชนันต์ เครือสน : วัสดุคอมโพสิตที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูงในคลื่นความถี่ต่างๆ (High dielectric composite material at multi-frequencies range) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. ทศกานต์ มนต์ปิยะ และ ศ.ดร. ฮัทซีโอะ อิชิคะ 94 หน้า

งานวิจัยนี้ได้สนใจปรับปรุงและพัฒนาวัสดุคอมโพสิตผสมระหว่างผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตและพอลิเบนซอกซาซีนให้เป็นวัสดุชนิดใหม่เพื่อใช้ในการเก็บประจุ สำหรับขั้นตอนการดำเนินงาน พื้นผิวของผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตได้ถูกปรับสภาพก่อนโดยใช้สารเคมีที่แตกต่างกันไปสามชนิด ดังนี้: 3-อะมิโนโพรพิล-ไตรเมทอกซีไซเลน, เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์ และ พทาโลไซยาไน์ จากนั้นนำวัสดุคอมโพสิตที่ได้มาศึกษาพฤติกรรมไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ (1 กิโลเฮิร์ต-10 เมกะเฮิร์ต) และช่วงอุณหภูมิ (25-200 องศาเซลเซียส) ต่างๆ โดยใช้เครื่อง Hewlett- Packard 4194A นอกจากนี้อิทธิพลของสารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงต่อการกระจายตัวของผงนาโนแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตในคอมโพสิตยังถูกศึกษาโดยเครื่อง SEM อีกด้วย จากผลการวิจัยพบว่า แบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตที่ถูกปรับปรุงสภาพพื้นผิวสามารถกระจายตัวในเนื้อพอลิเบนซอกซาซีนได้ดีกว่าผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตที่ไม่ได้ผ่านการปรับปรุง และวัสดุคอมโพสิตที่ได้ยังให้ค่าไดอิเล็กตริกที่สูงกว่าอีกด้วย ในกรณีการเปรียบเทียบระหว่างสารเคมีที่ใช้ในการปรับปรุงพื้นผิวพบว่า ผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตที่ปรับปรุงโดยใช้สาร 3-อะมิโนโพรพิล-ไตรเมทอกซีไซเลนสามารถเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตได้ดีที่สุดเนื่องจากไซเลนสามารถสร้างพันธะเคมีกับผิวของแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตได้ ในขณะที่ผิวของผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตที่ปรับปรุงโดยใช้เบนซอกซาซีนมอนอเมอร์และพทาโลไซยาไน์สามารถลดค่าลอสมเทนเจนต์ของคอมโพสิตได้ดีกว่า เนื่องจากสามารถกระจายตัวในเนื้อพอลิเบนซอกซาซีนได้ดี อย่างไรก็ตามนอกจากการศึกษาถึงผลกระทบของการปรับปรุงสภาพพื้นผิวของผงแบเรียมสตรอนเซียมไดทาเนตต่อค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตแล้ว งานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาผลกระทบของชนิดของพอลิเบนซอกซาซีนเมทริกซ์ต่อค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตอีกด้วย และจากผลการวิจัยพบว่าคอมโพสิตที่ประกอบด้วยพอลิเบนซอกซาซีนเมทริกซ์ที่มีค่าไดโพลโพลาริซมามากสามารถเพิ่มค่าไดอิเล็กตริกของคอมโพสิตได้มากขึ้น

ACKNOWLEDGEMENTS

I am grateful for the partial scholarship and partial funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Excellence Center for Petroleum, Petrochemical, and Advanced Materials, Thailand; and Government Research Budget Year 2005-2007.

I wish to express my deep gratitude to my advisors, Asst.Prof. Hathaikarn Manuspiya for her constructive suggestions, valuable guidance, encouragement and vital help throughout this research work and Prof. Hatsuo Ishida for his intensive suggestions and helpful guidance. My appreciates are also extended to all other committee members, Assoc. Prof. Nantaya Yanumet and Dr. Pitak Laoratanakul for their valuable comments on this task.

Special acknowledgement is given to Dr. Thanyalak Chaisuwan who has generously given me her advices and help during the work and Mr. Gasidit Panomsuwan for his useful suggestions and his assistance.

My thanks are extended to National Metal and Materials Technology Center (MTEC) for the electrical measurement and MTEC staff for assistance in testing.

Finally, I would like to take this opportunity to thank my friends and the college staff at Petroleum and Petrochemical College for their friendly help, cheerfulness and creative suggestions, particularly to my parents, my brother and a friend who have always loved, encouraged and given worthy moral support throughout this thesis work.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	ix
 CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
 II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	 3
 III EXPERIMENTAL	 22
 IV EFFECT OF MOLECULAR STRUCTURE ON DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYBENZOXAZINE	 31
4.1 Abstract	31
4.2 Introduction	31
4.3 Experimental	33
4.4 Results and Discussion	35
4.5 Conclusions	44
4.6 Acknowledgements	44
4.7 References	45

CHAPTER		PAGE
V	DIELECTRIC PROPERTIES OF POLYBENZOXAZINE - BARIUM STRONTIUM TITANATE COMPOSITES	47
	5.1 Abstract	47
	5.2 Introduction	48
	5.3 Experimental	49
	5.4 Results and Discussion	53
	5.5 Conclusions	74
	5.6 Acknowledgements	74
	5.7 References	75
VI	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	77
	REFERENCES	80
	APPENDICES	84
	CURRICULUM VITAE	94

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Temperature program for compression molding process	30
CHAPTER V		
5.1	Temperature program for compression molding process	51
5.2	Thermal properties of polybenzoxazine-BST composites	59
5.3	Densities of the composites at various BST contents	60

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE	
CHAPTER II		
2.1	The structures of benzoxazine monomers; (a) aniline-based benzoxazine and (b) fluorinate-based benzoxazine	3
2.2	Synthesis of benzoxazine monomer (BA-a) and polybenzoxazine (PBA-a) prepared from bisphenol A, aniline, and formaldehyde	4
2.3	A cubic perovskite ABO ₃ -type unit cell of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃	10
2.4	First-order phase transition in a ferroelectric	10
2.5	Hysteresis loop of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics at room temperature: (a) x = 0, (b) x = 0.3, and (c) x = 0.5	12
2.6	Dielectric constants of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics at room temperature	13
2.7	Dielectric losses of Ba _{1-x} Sr _x TiO ₃ ceramics at room temperature	13
2.8	Connectivity patterns in a diphasic composite system	14
2.9	Frequency dependence of dielectric constant of the composite at various sol-gel BST (SG-BST) contents	16
2.10	Frequency dependence of dielectric loss of the composite at various sol-gel BST (SG-BST) contents	16
2.11	Agglomeration and dispersion of ceramic particles into polymer matrix	17
2.12	Surface treatment of BaTiO ₃ with N-phenylaminopropyl-trimethoxysilane	18
2.13	Chemical reaction process of KH550 with both surface of BaTiO ₃ and PVDF	19
2.14	Structure of phthalocyanine (Pc)	20

FIGURE		PAGE
CHAPTER III		
3.1	Synthesis reaction of benzoxazine monomer based on bisphenol A, aniline and paraformaldehyde	24
3.2	Synthesis reaction of benzoxazine monomer based on hexafluoro-bisphenol A, aniline and paraformaldehyde	25
3.3	Benzoxazine monomer preparation	26
3.4	Temperature program for the 2-step thermal decomposition	27
3.5	Barium strontium titanate preparation	28
CHAPTER IV		
4.1	Synthesis reaction of benzoxazine monomer based on bisphenol A, aniline and paraformaldehyde	33
4.2	Synthesis reaction of benzoxazine monomer based on hexafluoro-bisphenol A, aniline and paraformaldehyde	34
4.3	FTIR spectra of the aniline based benzoxazine (BA-a) monomer	36
4.4	FTIR spectra of the fluorinate based benzoxazine (BA-f) monomer	36
4.5	¹ H NMR spectra of the aniline based benzoxazine (BA-a) monomer	37
4.6	¹ H NMR spectra of the fluorinate based benzoxazine (BA-f) monomer	38
4.7	¹⁹ F NMR spectra of the fluorinate based benzoxazine (BA-f) monomer	38
4.8	Differential scanning calorimetry (DSC) thermogram of BA-a and BA-f monomer	39

FIGURE	PAGE
4.9 The structure of (a) aniline based benzoxazine monomer, (b) fluorinate based benzoxazine monomer, and (c) diamine based benzoxazine monomer	41
4.10 The dielectric constant of aniline based and fluorinate based polymer as a function of frequency	42
4.11 The dielectric loss of aniline based and fluorinate based polymer as a function of frequency	42
4.12 The dielectric constant of aniline based and fluorinate based polymer as a function of temperature	43
4.13 The dielectric loss of aniline based and fluorinate based polymer as a function of temperature	43
 CHAPTER V 	
5.1 Temperature program for the 2-step thermal decomposition	50
5.2 TEM micrographs of sol-gel BST powder	54
5.3 X-ray diffraction pattern of sol-gel BST powder	54
5.4 FTIR spectra of the BST powder	55
5.5 FTIR spectra: (a) BST powder and (b) 3-aminopropyl trimethoxy silane treated BST powder	56
5.6 FTIR spectra of (a) BST powder (b) BST powder coated 5wt% BA-a monomer	57
5.7 FTIR spectra of (a) BST powder (b) BST coated with phthalocyanine	58
5.8 Thermo gravimetric analysis thermogram of polybenzoxazine-BST composites in nitrogen atmosphere	59
5.9 Comparison between measured density (●) and theoretical density (—) as a function of BST volume fraction	61

FIGURE	PAGE
5.10 SEM micrographs of the composites with (a) 30 wt%, (b) 50 wt%, and (c) 80 wt%	62
5.11 Frequency dependence of dielectric constant for the composites at various BST contents	63
5.12 Frequency dependence of dielectric loss for the composites at various BST contents	63
5.13 Temperature dependence of dielectric constant for the composites at various BST contents	64
5.14 Temperature dependence of dielectric loss for the composites at various BST contents	64
5.15 Plot of theoretical models and the measured dielectric constant for different BST volume fractions at room temperature and 1 kHz	66
5.16 Structure of metal-free phthalocyanine and benzoxazine monomer	67
5.17 SEM micrographs of polybenzoxazine-BST composites at 30%wt of BST with (a) untreated BST powders, (b) silane treated BST powders, (c) BA-a monomer treated BST powders and (d) phthalocyanine treated BST powders	68
5.18 SEM micrographs of polybenzoxazine-BST composites at 50%wt of BST with (a) untreated BST powders, (b) silane treated BST powders, (c) BA-a monomer treated BST powders and (d) phthalocyanine treated BST powders	68
5.19 SEM micrographs of polybenzoxazine-BST composites at 80%wt of BST with (a) untreated BST powders, (b) silane treated BST powders, (c) BA-a monomer treated BST powders and (d) phthalocyanine treated BST powders	69

FIGURE		PAGE
5.20	Frequency dependence of dielectric constant for the 30%wt BST composites with different BST surface modification methods	71
5.21	Frequency dependence of dielectric loss for the 30%wt BST composites with different BST surface modification methods	71
5.22	Frequency dependence of dielectric constant for the 50%wt BST composites with different BST surface modification methods	72
5.23	Frequency dependence of dielectric loss for the 50%wt BST composites with different BST surface modification methods	72
5.24	Frequency dependence of dielectric constant for the 80%wt BST composites with different BST surface modification methods	73
5.25	Frequency dependence of dielectric loss for the 80%wt BST composites with different BST surface modification methods	73