DIELECTRIC PROPERTIES OF TOUGHENED POLYBENZOXAZINE BASED COMPOSITES IN THE MICROWAVE FREQUENCY REGION

Sirinapa Wongwilawan

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
2013

Thesis Title:	Dielectric Properties of Toughened Polybenzoxazine Based Composites in the Microwave Frequency Region
By:	Sirinapa Wongwilawan
Program:	Polymer Science
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Hathaikran 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.

.... College Dean

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya)

....

(Prof. Hatsuo Ishida)

....

(Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan)

....

(Dr. Pitak Laoratanakul)

ABSTRACT

5472041063: Polymer Science Program

Sirinapa Wongwilawan: Dielectric Properties of Toughened Polybenzoxazine Based Composites in the Microwave Frequency Region.

Thesis Advisors: Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya, and Prof. Hatsuo Ishida 154 pp.

Keywords: Polybenzoxazine/ Barium strontium titanate/ Microwave frequency

Polybenzoxazine based/BST composites were proposed as new dielectric materials operated at microwave frequency. To alleviate the brittleness of usual monomeric benzoxazines, the toughness of polybenzoxazine was improved via two approaches. The first method is by alloying with flexible urethane and another strategy is by synthesizing high molecular weight benzoxazine precursors. It was found that for alloying system, at 90/10 vol.% of poly(benzoxazine/urethane), (PBA-a/PU) yielded good dielectric and thermal properties. For the synthesis route, those properties of methylenedianiline-based (BA-mda) polybenzoxazine were superior to hexamethylenediamine (BA-hda). Thus at 90/10 vol.% of PBA-a/PU and poly(BA-mda) were used as matrices for composite fabrication. The dielectric constant of all the polymer based composites was increased in relation to the amount of BST. The better filler distribution was obtained in PBA-a/PU than BA-mda matrix when using 3-aminopropyl-trimethoxysilane and polymer based as surface modifiers on BST. The loss tangent and especially the dielectric constant of prepared composites had a weak dependence on frequency (300 MHz to 1 GHz) and temperature (-50 °C to 150 °C), indicating low relaxation behaviors when compared with general polymers. According to the study, at 90/10 vol.% of PBA-a/PU composed of silane coupling agent modified BST exhibited the prominent dielectric characteristics at various BST loadings. This type of composite, at 60 wt.% of BST content provided the highest dielectric constant (13.9) with low dissipation factor (0.0095), demonstrating high-performance as a candidate material for microwave frequency applications.

บทคัดย่อ

ศิรินภา วงศ์วิลาวัณย์ : การศึกษาสมบัติไดอิเลคตริกของวัสดุคอมพอสิตพอลิเบนซอกซาซีนที่ถูกปรับปรุงสมบัติทางความเหนียวในคลื่นความถี่ไมโครเวฟ (Dielectric Properties of Toughened Polybenzoxazine Based Composite in the Microwave Frequency Region) อ. ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. หทัยกานต์ มนัสปิยะ และ ศ.ดร. ฮัทซึโอะ อิชิดะ 154 หน้า

วัสดุคอมพอสิตพอลิเบนซอกซาซีนและผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนต (BST) ได้ถูกนำเสนอขึ้นเพื่อเป็นวัสดุไดอิเลคตริกชนิดใหม่ที่สามารถใช้งานได้ในคลื่นความถี่ไมโครเวฟ เพื่อลดความเปราะของมอโนเมอร์เบนซอกซาซีนทั่วไป ในการศึกษานี้คุณสมบัติทางความเหนียวของพอลิเบนซอกซาซีนได้ถูกปรับปรุงผ่านสองวิธีการ โดยวิธีแรกคือการทำพอลิเมอร์อัลลอยกับยูรีเทนชนิดยืดหยุ่น ส่วนอีกวิธีหนึ่งเป็นการสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นเบนซอกซาซีนมวลโมเลกุลสูง ผลการวิจัยในระบบของพอลิเมอร์อัลลอย พบว่าที่อัตราส่วนผสม 90/10 โดยปริมาตรของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเอ-อะนิลีน/ยูรีเทนให้คุณสมบัติทางไดอิเลคตริกและสมบัติทางความร้อนที่ดี ในส่วนของการสังเคราะห์พบว่าพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเมทิลีนไดอะนิลีน มีคุณสมบัติทางไดอิเลคตริกและคุณสมบัติความร้อนที่เหนือกว่าชนิดเฮกซะเมทิลีนไดเอมีน ดังนั้นที่อัตราส่วน90/10 โดยปริมาตรของสารผสมเบนซอกซาซีนชนิดเอ-อะนิลีน/ยูรีเทนและพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเมทิลีนไดอะนิลีน ถูกนำมาใช้เป็นเมทริกซ์สำหรับการขึ้นรูปสารคอมพอสิต ค่าไดอิเลคตริกของสารคอมสิตมีการเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนกับปริมาณของผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนต โดยพบว่าสารตัวเติมมีการกระจายตัวที่ดีในเนื้อของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเอ-อะนิลีน/ยูรีเทนมากกว่าพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเมทิลีนไดอะนิลีนเมื่อใช้สาร 3-อะมิโนโพรพิว-ไตรเมตทอกซีไซเลน และพอลิเมอร์เมทริกซ์ในการปรับปรุงพื้นผิวของผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนต ค่าลอสเทนเจนต์และโดยเฉพาะอย่างยิ่งค่าไดอิเลคตริกของวัสดุคอมพอสิตทั้งหมดที่เตรียมได้นี้ขึ้นต่อความถี่ในช่วง 300 เมกกะเฮิร์ท ถึง 1 จิกะเฮิร์ทและอุณหภูมิในช่วง -50 ถึง 150 องศาเซลเซียสในระดับที่ต่ำแสดงถึงมีการพฤติกรรมที่คงที่เมื่อเปรียบเทียบกับพอลิเมอร์ทั่วไป และจากการศึกษาที่อัตราส่วนผสม 90/10 โดยปริมาตรของพอลิเบนซอกซาซีนชนิดเอ-อะนิลีน/ยูรีเทนประกอบด้วยผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนตที่ถูกปรับปรุงพื้นผิวโดยสารคู่ควบไซเลนให้คุณสมบัติทางไดอิเลคตริกที่โดดเด่นที่ทุกปริมาณการเติมผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนต การเติมผงแบเรียมสตรอนเทียมไตตาเนตที่ 60% โดยน้ำหนักให้ค่าไดอิเลคตริกที่สูงสุด (13.9) และมีค่าการสูญเสียในระดับต่ำ (0.0095) แสดงถึงการเป็นวัสดุที่มีประสิทธิภาพสูงในการใช้งานในคลื่นความถี่ไมโครเวฟ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis work could not be accomplished without the facilities and financial supports of the following organizations as well as these individual assistances.

First of all, I would like to express my deepest appreciation to my advisors, Asst. Prof. Hathaikarn Manuspiya for her intensive suggestion, valuable guidance, encouragement and vital help throughout this research work and Prof. Hatsuo Ishida for his constructive suggestions and beneficial recommendations. My gratitude is also extended to all other committee members, Asst. Prof. Thanyalak Chaisuwan and Dr. Pitak Laoratanakul for taking time to serve as the committees and give their valuable comments on thesis including their patient to proofread my thesis.

I am grateful for the scholarship and funding of the thesis work provided by the Petroleum and Petrochemical College; the National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials, Thailand, and the 90^{th} Anniversary of Chulalongkorn University Fund (through the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund).

Finally, the author wishes to take this opportunity to thank my friends, my seniors, and the college staff at Petroleum and Petrochemical College for their friendly help, cheerfulness, and creative suggestions, particularly to my parents who have always loved, encouraged and given worthy moral support throughout this thesis work. With regard to those who have not been mentioned, I appreciated for your lending hands, every bit counts.

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

CHAPTER II

CHAPTER III

FIGURE PAGE

CHAPTER IV

FIGURE		PAGE

FIGURE PAGE

FIGURE PAGE

CHAPTER V

FIGURE		PAGE

FIGURE **PAGE**

LIST OF SCHEMATICS

SCHEMATICS **PAGE**

ABBREVIATIONS

Ba	2,2-bis(3,4-dihydro-3-phenyl- 2H-1,3-benzoxazine) propane
BA-a	Aniline-based benzoxazine monomer
BA-hda	Hexamethylenediamine-based benzoxazine precursor
BA-mda	Methylenedianiline-based benzoxazine precursor
$BaTiO_3$	Barium titanate
BPUs	P-nitrophenol blocked polyurethanes
BST	Barium strontium titanate
eda	ethylenediamine
EPO732	Epoxy
hda	hexamethylenediamine
IPDI	Isophorone diisocyanate
J-S model	Jayasundere-Smith model
MCBP	Main-chain type benzoxazine polymers
mda	methylenedianiline
MDI	Diphenylmethane diisocyanate
NCO	Diisocyanate group
PBZ	Polybenzoxazine
PMC	Polymer-matrix composites
PT	Poly(tetramethyleneether) glycol
PU	Urethane prepolymer
TDI	Toluene diisocyanate

SYMBOLS

A	Area
a	Weight of the sample in air
b	Weight of the sample immersed in deionized water
c	Weight of the damp sample after being wiped off excess water
C	Capacitance
D	Electric displacement
D	Distance between the plate
D_{water}	Density of deionized water
E	Electric intensity applied
E_0	Amplitude
tan δ	Loss tangent
Q	Charge
Q	Quality factor
V	Potential difference
α	Total polarizability
α_e	Electronic polarization
α_a	Atomic polarization
α_o	Dipole orientation polarization
ε_0	Permittivity of free space (8.854×10^{-12} C^2/m^2 or F/m)
ε'	Dielectric constant
ε''	Dielectric loss
ε	Dielectric constant of the composites
ε_p	Dielectric constants of the polymer matrix
ε_c	Dielectric constants of the BST ceramic
n	Refractive index
$\emptyset$	Volume fraction
ϕ_c	Volume fraction of the ceramic
ϕ_p	Volume fraction of the polymer
ρ_1	Density of polyurethane

ρ_2	Density of polybenzoxazine
ρ_c	Density of ceramic filler
ρ_p	Density of polymer matrix
ω	Angular frequency