

大分子视黄基席夫碱盐微波吸收剂的制备^{*}

王少敏 高建平 于九皋 王 为

(天津大学理学院 天津 300072)

文 摘 合成了一种大分子视黄基席夫碱盐微波吸收剂。通过元素分析、红外光谱(IR)、电子自旋共振光谱(ESR)等一系列测试手段对这种微波吸收剂的结构进行了鉴定,并对其介电常数、磁导率及密度进行了测试。对电磁参数的测试结果表明,该络合物具有较好的吸波性能。

关键词 微波吸收剂,大分子视黄基席夫碱盐,吸波性能

Preparation of Macromolecule Retinyl Schiff Base Salt as Microwave Absorbents

Wang Shaomin Cao Jianping Yu Jiugao Wang Wei

(School of Science of Tianjin University Tianjin 300072)

Abstract This paper synthesized a kind of macromolecule retinyl schiff base salts. Its structure was determined by elemental analysis, IR and ESR. The permittivity, permeability and density of the absorbent were tested. The experimental results show that it has better microwave absorbing capability.

Key words Microwave absorber, Macromolecule retinyl schiff base salt, Microwave absorbing capability

1 前言

视黄基席夫碱盐具有吸收无线电波的特异性能,在国防建设和军事领域都有非常重要的意义^[1-3]。本文所制的大分子视黄基席夫碱盐微波吸收剂,国内外都未见报道。

首先,我们用界面缩聚法合成大分子聚酰胺,然后使之与视黄醛反应生成大分子视黄基席夫碱,最后再与过渡金属络合生成大分子视黄基席夫碱盐。

本实验希望制成的大分子聚酰胺中每个重复单元中能保存有一个 $-NH_2$,从而进行下一步合成视黄基席夫碱的反应。本实验所用原料等物质的量,反应到达凝胶点时的临界反应程度为1,故此反应在预聚体制备阶段制成的是聚合不完全的线型低聚物。

2 实验

2.1 试剂

所用试剂:视黄醛($C_{20}H_{30}O$),自制;对苯二甲酰氯($C_8H_4O_2Cl_2$),化学纯,上海群力化工厂;三聚氰胺($C_3H_6N_6$),分析纯,北京福星化工厂;三氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$),分析纯,北京市朝阳区通惠化工厂;无水乙醇(C_2H_5OH),分析纯,天津易发化学试剂厂;苯(C_6H_6),分析纯,天津市化学试剂二厂;环己烷(C_6H_{12}),分析纯,天津市化学试剂一厂;氢氧化钠(NaOH),分析纯,天津市化学试剂三厂;盐酸(HCl),分析纯,天津市耀华化工厂。

2.2 大分子视黄基席夫碱及其盐的制备

加热回流条件下于环己烷中重结晶对苯二甲酰氯,趁热过滤、干燥。将三聚氰胺溶于配置好的NaOH溶液,置入三口烧瓶,开动电动搅拌器开始搅拌。将对苯二甲酰氯的二氯甲烷溶液快速地加入烧

收稿日期:1999-05-12;修回日期:1999-08-30

^{*}国家自然科学基金资助课题 69 601 006

王少敏,1973年出生,博士研究生,主要从事雷达吸波材料的研究工作

瓶,继续搅拌 10 min,停止反应。过滤后将聚合物置于沸腾的蒸馏水中以除去吸附的二氯甲烷,过滤,用沸腾蒸馏水洗涤 3~4 次,然后在 80 °C 真空烘箱中干燥,得白色粉末状固体(产物 I)。

溶解 0.25 g 产物 I 于 50 mL 分析纯 N,N-二甲甲酰胺中,用乌氏粘度剂于恒温水浴 60 °C 中测有关参数,按下式计算其对数比浓粘度(η_{inh}):

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{c}$$

式中: t 为聚合体溶液流出时间; t_0 为纯溶剂流出时间; c 为 100 mL 溶剂中聚合物克数。计算结果 η_{inh} 为 0.024 L/g。根据文献[4],计算重均分子量 $M_w = 2297 (c = 5 \text{ g/L})$ 。

向装有电动搅拌、回流冷凝脱水装置、水银温度计、恒压滴液漏斗的四口烧瓶中依次加入产物 I、苯、无水乙醇、无水 Na_2CO_3 。开动电动搅拌并开始水浴加热。向恒压滴液漏斗中加入视黄醛的乙醇溶液和无水乙醇并混合均匀。待四口烧瓶中温度升至 60 °C,开始滴加视黄醛的乙醇溶液,加热回流连续共沸脱水到没有水分出时为止,冷却至室温,将反应完毕后的苯溶液依次用稀盐酸和水洗涤,加无水 MgSO_4 干燥,得紫黑色溶液(产物 II)。

向装有电动搅拌、回流冷凝装置、水银温度计、恒压滴液漏斗的 250 mL 四口烧瓶中依次加入 4.2 g 产物 II,45 mL 无水乙醇。开动电动搅拌并开始水浴加热。向恒压滴液漏斗中加入 FeCl_3 的乙醇溶液。待四口烧瓶中温度升至 80 °C,开始滴加 FeCl_3 的乙醇溶液,并控制滴液速度为每秒两滴,滴完后再回流加热约 4 h。放置、冷却后滤出沉淀,并用无水乙醇洗 3~4 次,干燥,得黑色粉末状固体(产物 III,即视黄基席夫碱盐) 2.1 g,产率 60.2%。

2.3 结构性能测试

所用仪器为 YANACO CHNCORER MF-3 元素分析仪;ICP-9000 (N+M) 型离子发射光谱仪;NICOLET 170-SX 型 FTIR (扫描范围:4 000 cm^{-1} ~ 500 cm^{-1});JEBL-FEIXG 型 ESR 波谱仪;有侧式溢流毛细管,并装有 0~30 °C,分度为 0.1 °C 的温度计的比重瓶。

2.4 电磁参数测试

用 HP8510B 矢量网络分析仪测粉剂状态吸收剂的电磁参数。扫频范围:波导测试座,2.6 GHz ~ 18.0 GHz;材料参数测量的相对误差:实部小于 10%,虚部小于 20% (损耗角正切大于 0.1)。

3 结果与讨论

3.1 大分子视黄基席夫碱及其盐制备条件的探讨

由对分子量的计算可见,用界面技术制备的此聚酰胺的分子量较低。原因是多方面的:

从反应单体及产物的固有性质考虑,作为亲核物质的三聚氰胺的碱性弱,亲核性低,而合成的聚酰胺的溶胀及溶解性差,一旦出现聚合物沉淀,在界面体系中的聚合速率就会迅速下降,导致分子量降低。

从反应条件上考虑,首先因该聚合物是由等质量的三聚氰胺和对苯二甲酰氯相互反应而生成的,显然,反应中单体配比对产物的分子量会有很大影响;其次,单体的起始浓度过高或过低均不利于高分子量缩聚物的生成。单体浓度过高时,虽然单体间的碰撞几率提高了,可是由于溶剂量的相对减少,聚合物的溶解情况变差,阻碍了小分子产物的进一步反应;而浓度过低时,一方面增大了溶剂消耗量,另一方面单体间碰撞几率的减少以及溶剂中杂质影响的相应增大,也降低了产物的分子量;另外,因反应属于扩散控制,所以应有足够的搅拌速率,以消除扩散影响。

另外,在合成大分子视黄基席夫碱及其盐的反应中,因 $-\text{C}=\text{N}-$ 双键的形成不影响大分子的主链,故其制备方法与小分子视黄基席夫碱及其盐相似。其制备方法是参见自己摸索的小分子视黄基席夫碱及其盐的制备条件制定的^[5]。

3.2 结构表征

元素分析结果如表 1,代表性谱图见图 1、图 2、图 3 (样品 1、样品 2、样品 3 分别取自于产物 1、产物 2、产物 3)。

表 1 样品的元素分析结果*

络合物	%(质量分数)				
	元素分析实测值				
	C	H	O	N	Fe
III	56.26 (57.30)	5.24 (5.18)	4.93 (4.87)	12.94 (12.06)	8.63 (8.32)

* 括号内数值为计算值。

宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

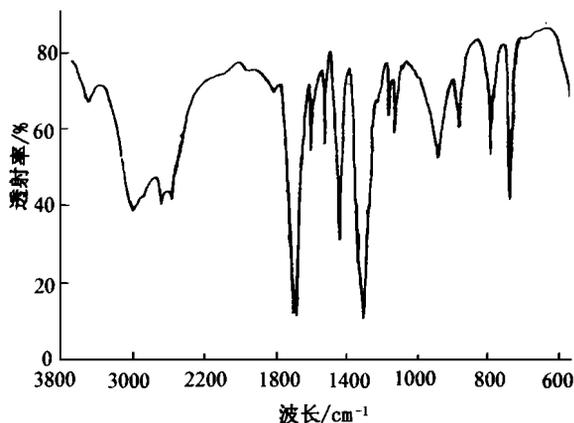


图1 样品的红外谱图
Fig.1 IR spectra of sample

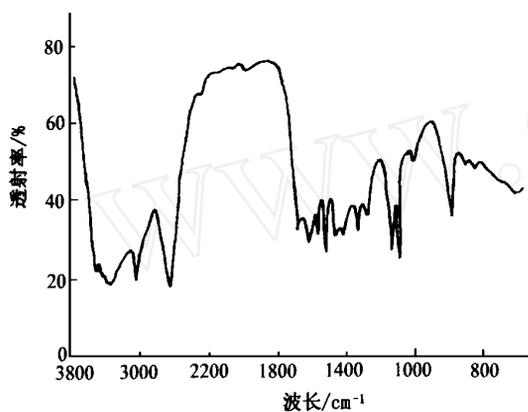


图2 样品的红外谱图
Fig.2 IR spectra of sample

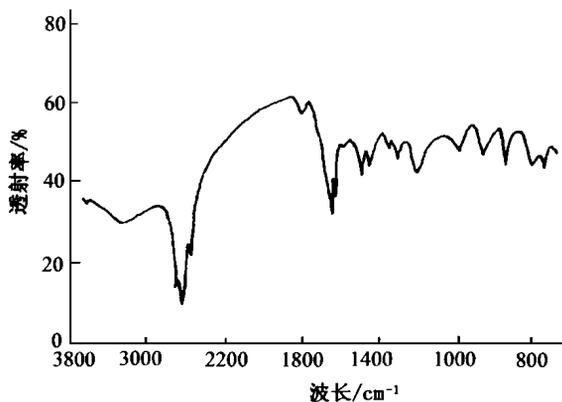
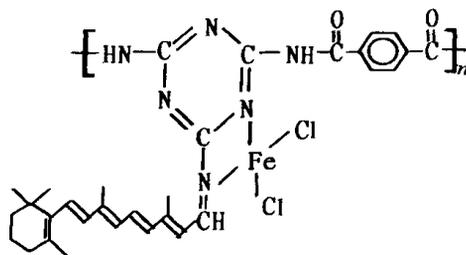


图3 样品的红外谱图
Fig.3 IR spectra of sample

样品 I 的 IR 谱图中, 1693.6 cm^{-1} 、 1678.2 cm^{-1} 处峰为酰胺 I、II 吸收带; 1570.4 cm^{-1} 、 1510.4 cm^{-1} 、 1425.5 cm^{-1} 处峰为芳环 C=C、C=N 伸缩振动吸收峰, 这些都是芳香族聚酰胺的典型吸收峰。这说明, 本实验合成的聚合体确系目标化合物。席夫碱的特征基团 —C=N— 的伸缩振动吸收峰在 $1690\text{ cm}^{-1} \sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 内, 由样品 II、III 的 IR 谱图中可清楚的观察到此峰, 这表明在摸索条件下已生成席夫碱及其盐。另外, 在样品 II、III $1000.0\text{ cm}^{-1} \sim 900.0\text{ cm}^{-1}$ 内都出现了反式二取代烯 =C—H 面外变形吸收峰, 这也表明生成了视黄基席夫碱及其盐; 其所处位置相似, 说明在制备产物 III 的过程中共轭双键的构型未发生变化。

室温下, 样品 II 和样品 III 的 ESR 谱都为直线, 没有出现共振吸收峰, 说明有机聚合物样品 III 是逆磁性物质。

根据以上分析, 初步推断络合物的结构式为:



3.3 络合物的吸波性能

视黄基席夫碱盐的反射率大于 11 dB (雷达可探测距离缩短一半) 的吸收频带为 $9.0\text{ GHz} \sim 12.1\text{ GHz}$ 。这主要是因为视黄基席夫碱与金属离子形成络合物后, 正、负电荷通过双键的重组能够很容易地沿着分子的共轭链移动, 从而使其复介电常数和复磁导率发生改变, 进而影响吸波性能, 在频率为 9.0 GHz 时所测电损耗角正切值为 0.62, 磁损耗角正切值为 0.02, 这说明在此频带下, 对电磁波的衰减主要表现在电损耗上。分子结构直接影响络合物的电磁性能, 由此络合物的结构可见, 它的主链由酰胺键将两个芳香族的大键交替连接而成, 芳香族大键参与共轭, 不仅给络合物提供了更多的参与共轭的电子, 并且能生成比较理想的共平面金属络合

(下转第 54 页)

本文在实验的基础上,提出将材料的力学性能及部分材料合金成分作为网络的输入量,材料的其它合金成分及热处理温度作为网络的输出,来建立反映实验数据内在规律的数学模型,根据对材料的力学性能要求,直接确定各种合金成分含量和热处理温度,克服了各种优化方法计算量大,难于寻找最优解的缺点,为材料的设计提供了有效的手段。

C99 钢系我国独创的新型高强高韧钢,与国外 AF1410、Aermet100 相比,在动、静态下均具有优异的综合性能,我们以此钢的力学性能指标为标准,利用上面训练好的网络估计材料应包含的合金成分含量及相应的热处理温度,以获得相应的性能指标。网络的计算结果列于表 2。

表 2 合金含量及热处理温度
Tab. 2 Alloy element content and heating treatment temperature

C/ %	Ni/ %	Co/ %	Cr/ %	Mb/ %	时效/	淬火/
0.214	9.92	10.05	2.42	1.06	462	878
0.227	9.79	10.02	2.21	1.07	474	879
#0.241	9.68	9.93	1.98	1.08	487	880
0.254	9.59	9.75	1.76	1.08	498	880
0.267	9.52	9.48	1.58	1.07	505	881

计算中除 C 外,其它输入条件同表 1 中 32 号样

本,可见 # 方案与 32 号样本非常接近,说明我们的方法是有效的。

3 结论

将材料的力学性能及部分材料合金成分作为网络的输入,材料的其它合金成分及热处理温度作为网络的输出,来建立反映实验数据内在规律的数学模型,根据对材料的力学性能要求,直接确定各种合金成分含量和热处理温度的新方法,克服了各种优化算法计算量大,难于寻找最优解的缺点,为材料的设计提供了有效的手段,具有重大应用前景。

参考文献

- 1 Garrison W M, Jr Moody N R. The influence of inclusion spacing and microstructure on the fracture toughness of the secondary hardening steel AF1410. *Metal. Trans. A*, 1987; 18A: 1 257 ~ 1 263
- 2 苏杰,李荣,吴宝榕. 高 Co - Ni 二次硬化马氏体钢的发展. *钢铁研究学报*, 1995; 7(4) : 67 ~ 72
- 3 何明一著. *神经计算原理. 语言. 设计. 应用*. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1992: 3 ~ 10
- 4 张国英,刘贵立,曾梅光等. 人工神经网络在材料设计中的应用. *材料科学与工艺*, 1999; 7(3) : 93 ~ 96
- 5 Geng P, Zheng M G, Qing C F. ANN optimization method for high strength high fracture toughness steel. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1998; 14: 185 ~ 187

(上接第 43 页)

物,电子离域增大,可使电损耗增大;另外,侧链吸波官能团(视黄基)直接挂在大分子的主链上,那样整个大分子就是一个大键,络合物具有更多的电子及长的共轭双键链,这些都对电荷的传导有着重要作用,从而加大了电损耗。

3.4 密度

用比重瓶法测定络合物的密度为 1.279 g/cm³, 属低密度物质。

4 结论

(1) 所合成的大分子视黄基席夫碱盐(样品) 微波吸收剂为逆磁性物质,其结构经元素分析、红外光谱(IR)、电子自旋共振波谱(ESR)等一系列测试手段所鉴定。

(2) 样品的反射率大于 11 dB(雷达可探测距离缩短一半)的吸收频带为 9.0 GHz ~ 12.1 GHz。

(3) 样品的密度较低,小于 2 g/cm³。

参考文献

- 1 赵稼祥. 隐身材料的发展和现状. *中国航天*, 1993; (6) : 38
- 2 Stonier Roger A. Stealth aircraft & thcnology from world war II to the gulf. *Sampe Journal*, 1991; (7/ 8) : 9
- 3 Stonier Roger A. Stealth aircraft & thcnology from world war II to the gulf. *Sampe Journal*, 1991; (9/ 10) : 9
- 4 [美] EM 费蒂斯,洪啸吟等译. *高分子合成*. 北京: 科学出版社, 1987: 42 ~ 43
- 5 王少敏,高建平,于九皋,李卫国,王为. 视黄基席夫碱盐的合成及其吸波性能. *应用化学*, 1999; (16) : 42