

γ 辐照二茂铁酰肼配位聚合物的介电性能研究

林云 陈杰 林展如

(四川师范大学化学与材料科学学院 成都 610066)

摘要 合成了三种二茂铁二甲酰肼金属 (Cu、Co、Ni) 配位聚合物, (PZM), 研究了大剂量 ^{60}Co γ 辐照对配位聚合物的微波介电性能及温度-介电性能的关系, 结果表明, 随辐照剂量的增加及配位金属 Cu、Co、Ni 的顺序, 配位聚合物的介电参数 (ϵ' , $\tan\delta$) 增加, 但其升温-降温为不可逆曲线。另外, 用红外差谱及电镜 (SEM) 探讨了辐照前后配位聚合物的微波化学结构变化及形貌。研究表明, 这类配位聚合物有可能发展成有潜在微波通信应用的光、电、磁性多功能高分子材料。

关键词 二茂铁配位聚合物, γ 辐照, 介电性能

中图分类号 O627.81, TN011, TB324

虽然, 二十多年来, 各国学者已对广为应用的聚烯烃及氟聚合物和环氧树脂等材料的辐射化学进行了深入的研究^[1,2], 并广泛报道了二茂铁酰肼化合物的合成及复合无机-高分子的介电性能研究^[3-6], 但极少涉及 ^{60}Co γ 辐照对二茂铁聚合物及其配位聚合物性能和结构的影响。近年来, 作者研究了多种含二茂铁 Schiff 碱及二茂铁型高分子磁体^[7-9], 发现 ^{60}Co γ 辐照对聚合物的结构和性能影响较大^[10], 并在微波通信上有良好的应用前景。因此, 本工作合成了三种二茂铁间苯二甲酰肼过渡金属 (Cu、Co、Ni) 配位聚合物, 研究了大剂量 ^{60}Co γ 辐照前后对它们的微观结构及化学性质的影响, 为在微波通信上发展有潜在应用价值的新颖光、电、磁性多功能二茂铁高分子材料提供实验基础。

1 材料和方法

1.1 二茂铁酰肼金属配位聚合物 (Ferrocenylacylhydrazone metal coordination polymer, PZM) 的合成

典型操作是在 60mL 二甲基亚砷的 150mL 三颈瓶中加入按文献^[9]合成的 1.07g (2.5mmol) 可溶性二茂铁酰肼聚合物配体 (Ferrocenylacylhydrazone coordination polymer, PZ), 并在严格的无氧 Schlenk 技术操作下, 加入 0.85g (5mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 加热回流 6h, 将黑色沉淀物用沸水、热乙醇洗涤, 在真空下 80℃干燥 6h, 得产物 0.7g, 产率为 47.6%。

平均粒度 0.2–0.5 μm 的二茂铁酰肼铜配位聚合物 (Ferrocenylacylhydrazone copper coordination polymer, PZCu)。用类似方法合成含 Co、Ni 的配位聚合物 PZCo 及 PZNi。

1.2 测试仪器及条件

将上述合成的二茂铁酰肼配位聚合物 (PZM), 用少量石蜡作粘合剂, 加热均匀搅拌后, 压制所需测试样品, 在 100–1000MHz 测试其介电参数, 用 Nicolet 200SXV FTIR 仪对样品进行红外差示光谱分析, 并在 AMRAY-1000 型扫描电镜上进行粒子的表面形貌观察。

1.3 辐照条件

辐照是将样品置于四川省原子核应用技术研究所以第 3 号 ^{60}Co γ 辐照放射源中心的铝制筒中, 以 $1 \times 10^5 \text{Gy/h}$ 的剂量率对样品进行辐照。

2 结果和讨论

2.1 辐照配位聚合物的红外差谱

迄今为止, 极少报道 ^{60}Co γ 辐照对二茂铁聚合物的结构与性能影响, 本文用早期研究 ^{60}Co γ 辐照对二茂铁 Schiff 碱聚合物的类似方法^[7], 对二茂铁聚合物配体 (PZ) 及其三种配位聚合物 (PZM) 分别在空气中以 $1 \times 10^5 \text{Gy/h}$ 的剂量率共进行 20 及 200h 的辐照, 辐照总剂量分别为 2×10^6 及 $2 \times 10^7 \text{Gy}$,

国家自然科学基金 (50543008, 20134020) 资助

第一作者: 林云, 男, 1969 年 10 月出生, 1993 年毕业于天津轻工学院高分子加工专业, 博士, 材料学副教授

收稿日期: 初稿 2007-03-05, 修回 2007-05-09

并用红外差谱测定辐照前后配位聚合物的 IR 差谱变化,以便揭示辐照对配位聚合物结构和性能的影响,图 1 为 PZCu 辐照前后的 IR 谱图及差谱。可以看出,铜配位聚合物中在 1613, 1490 及 1250 cm^{-1} 的谱带出现负峰,表明它的 $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}=\text{N}$ 及 $\text{C}-\text{O}$ 键发生断裂,并在 1740 及 1710 cm^{-1} 附近出现两个归属于醛及酮中 $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 的新吸收峰,而在 520—600 cm^{-1} 的低频区,位于 534 cm^{-1} 的 $\nu_{\text{Cu}-\text{O}}$ 振动吸收也出现负峰,说明在此辐射条件下, N、O 与 Cu 的配位键有可能最先发生断裂。

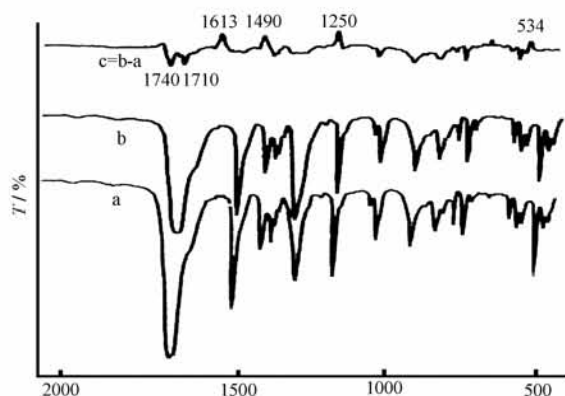


Fig.1 IR spectrum and difference spectrum for PZCu in air (a) Unirradiation; (b) Irradiation 200h(2×10^7 Gy); (c) (b-a) IR difference spectrum

因此,根据图 1 配位聚合物的红外光谱,可推测 PZCu 经辐照 200h 后,配位聚合物发生交联的同时又发生部分氧化降解,但以后者为主,由于 $-\text{N}-\text{N}-$, $-\text{N}-\text{H}-$, $-\text{C}=\text{O}$ 及苯环 $\text{C}-\text{C}$ 上的解

离能分别为 155、343、352 及 389 千焦/摩尔,因此, $-\text{N}-\text{N}-$ 键可能首先脱氮或断裂并在氧的作用下生成过氧化物,接着进一步分解成小分子醛及酮。

其它配位聚合物的辐照红外谱图与 PZCu 相似。

2.2 辐照对配位聚合物介电性能的影响

众所周知,材料的介电性能是由介质的极化,即介质在内外电场作用下,与电荷的转移及内部形成的被束缚电荷有关,材料的极化引起的介电性又与温度及频率等有关,并在极化过程中伴随介质能量损耗,材料的极化率与介电常数 ϵ' 的关系如下:

$$P = \frac{\epsilon' - 1}{4\pi} E$$

式中, E 为作用于材料的电场强度,因此,在一定电场密度下,材料的极化程度越高,介电常数越大。表 1 为 500MHz 下的辐照对 PZM 介电参数的影响,当辐照剂量为 5×10^6 Gy 时,辐照使聚合物的主链线性大分子通过化学键相连方式形成二维或三维的网状交联结构^[11],因此,产生了较强的界面极化、故使材料的介电常数 (ϵ') 及介电损耗正切 ($\text{tg}\delta$) 随辐照剂量缓慢增加,但当辐照剂量达 2×10^7 Gy 时,配位聚合物 (PZM) 中的 $-\text{C}=\text{N}-\text{N}$ 在 ^{60}Co γ 射线的激励下会发生脱氮, PZM 的配位五元环也会发生断裂,形成氧化物及若干小分子,使材料的导电率增加,从而使其 ϵ' 及 $\text{tg}\delta$ 急剧增加,但当辐照剂量达 1×10^8 Gy 时, PZM 的降解已趋于稳定,因此,辐照对其介电性能的影响不大。

Table 1 Influence of absorbed dose on the dielectric parameters of PZM ($f=500\text{MHz}$)

Metal type in PZM	Absorbed dose/Gy							
	zero		5×10^6		2×10^7		1×10^8	
	ϵ'	$\text{tg}\delta \times 10^{-2}$	ϵ'	$\text{tg}\delta \times 10^{-2}$	ϵ'	$\text{tg}\delta \times 10^{-2}$	ϵ'	$\text{tg}\delta \times 10^{-2}$
None	3.0	0.11	3.3	0.12	3.8	1.2	3.7	1.2
Cu	6.7	1.1	7.0	1.2	8.5	15.0	8.7	16.0
Co	7.8	1.7	8.0	1.8	9.3	25.0	9.5	26.0
Ni	8.6	2.3	8.8	3.5	10.5	48.0	11.0	50.0

由表 1 可知,金属配位聚合物较其配体的介电常数约大二倍以上,而其介电损耗正切却大一个数量级。这可能与介电材料的极化性质有关。在金属配位聚合物中,带正电的金属离子往往会增强聚合物的极性^[12]。四配位 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 的离子半径分别为 0.057, 0.058 及 0.049nm,其中, Ni 离子半径最小,故其聚合物的极性也最强,相应的 ϵ' 及 $\text{tg}\delta$ 也最高,虽然 Cu^{2+} 及 Co^{2+} 两者的离子半径基本相同,但其外层电子分别为 $3d^9$ 及 $3d^7$,因而,对正电

荷的屏蔽效应为 $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, 故 Co^{2+} 较 Cu^{2+} 的配位聚合物极性大,其 ϵ' 及 $\text{tg}\delta$ 也较高。

2.3 辐照剂量与材料的温度——介电常数关系

介质在交变电压作用下,其介电参数应满足下式^[13]:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2};$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) + \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

式中， ϵ_s 是介质的静态介电常数； ϵ_∞ 为光频介电常数，即相应于位移极化的介电常数； τ 为弛豫极化的弛豫时间； ω 为交流电的角频率。

$$\text{tg}\delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2}$$

在高频区， $\omega\tau \gg 1$ ，公式简化为

$$\text{tg}\delta = \frac{\gamma + g}{\omega\epsilon_0\epsilon_\infty},$$

式中， λ, g 为常数，因此 $\text{tg}\delta$ 随 ω 的增大而降低。而弛豫时间却与温度呈指数关系。

$$\tau = Ae^{B/T}$$

表明随着材料测试温度的增加，弛豫时间缩短，故材料的 ϵ' 及 $\text{tg}\delta$ 都随温度而增加。

Table 2 Influence of absorbed dose on the metal type and T-ε'-tgδ of PZM

Dose/Gy	zero	5×10 ⁶					2×10 ⁷				
Tem./ °C	20	20	40	60	80	100	20	40	60	80	100
ϵ'											
PZ	2.9 (0.11) ^(a)	3.0 (3.0)	3.1 (1.1)	3.2 (1.1)	3.7 (1.3)	4.0 (1.5)	3.2 (1.2)	3.2 (1.2)	4.0 (19.0)	4.2 (22.0)	4.8 (25.0)
PZCu	6.7 (1.0)	6.8 (1.1)	6.9 (1.2)	7.2 (1.5)	7.8 (1.8)	8.4 (3.0)	7.0 (13.0)	7.1 (14.0)	7.2 (19.0)	8.0 (30.0)	8.5 (35.0)
PZCo	7.8 (1.2)	7.8 (1.2)	7.9 (1.2)	8.3 (1.8)	8.8 (2.5)	9.2 (3.5)	8.0 (15.0)	8.2 (16.0)	8.8 (20.0)	9.2 (28.0)	9.9 (38.0)
PZNi	8.6 (3.0)	8.6 (3.0)	8.7 (3.1)	9.0 (3.8)	9.9 (4.5)	10.5 (5.6)	8.8 (18.0)	8.9 (20.0)	9.5 (28.0)	10.5 (35.0)	12.0 (45.0)

The data of dielectric loss ($\text{tg}\delta \times 10^{-2}$) of materials are given in parenthese

由表 2 可知，在 40℃ 以下，辐照剂量对配体(PZ) 和 PZM 的介电参数 (ϵ' 及 $\text{tg}\delta$) 影响不大，但随温度和辐照剂量的增加，材料的介电参数增加较快，并与 PZM 中金属类型有关。有趣的是，3 种金属配位聚合物的 ϵ' -T 关系的变化大小与 Irving-William 发现的第一过渡系列的金属离子与某些含氧、含氮等的配体生成高自旋配合物的稳定性顺序，即 $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ 基本一致^[14]，另外，图 2 表明，在一定的辐照剂量下，从 0→30→60→100℃ 进行升温—降温测试，结果发现其升温—降温曲线都是不可逆的，但不可逆程度迥然不同，未辐照的 PZCu 仅在 70—100℃ 的较小温度范围略有变化，（曲线 1）但随辐照剂量的增加，其升温—降温曲线由部分不可逆（曲线 2）变为麻花状不可逆（曲线 3），这是因为未辐照的 PZCu 的分解温度为 260℃，但在 70—100℃ 出现降温曲线的不可逆，可能是由于合成时残存有少量的二茂铁低分子引起的。而在 40℃ 以上及辐照剂量为 $2 \times 10^6 \text{ Gy}$ 时，PZCu 发生以交联为主的反应，由表 2 可知，交联使 PZCu 的 ϵ' 及 $\text{tg}\delta$ 增加，故其降温曲线高于升温曲线，然而，当辐照剂量为 $2 \times 10^7 \text{ Gy}$ 时，PZCu 发生以降解为主的反应，随着若干小分子的析出，此时材料实际上已成为 PZCu 及无机 Fe_2O_3 、 CuO 等的复合物，因此，其升

温—降温曲线（曲线 3）变成与二氧化硅基复合材料类似的麻花状曲线^[5]。

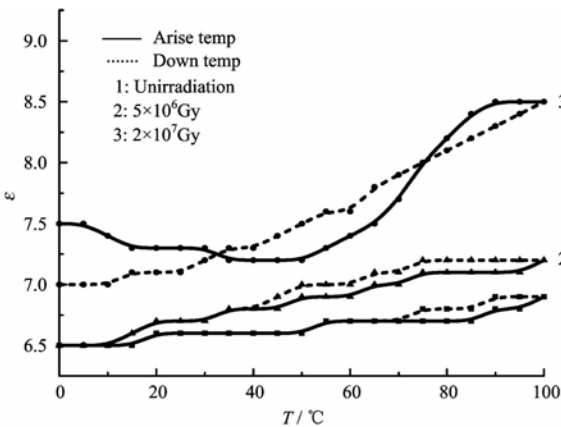


Fig.2 Influence of temperature on the dielectric parameter of PZCu

2.4 辐照 PZM 的形貌分析

用扫描电子显微镜（Scanning electron microscope, SEM）研究二茂铁酰肼配位聚合物（PZM）在空气中辐照前后的 SEM 形貌的变化，可以了解不同辐照条件下，PZM 的微观结构对宏观性能的影响，图 3 表明，用辐照剂量 $5 \times 10^6 \text{ Gy}$ 及 $2 \times 10^7 \text{ Gy}$ 分别对 PZCu 辐照，其放大 10000 倍的 SEM 形貌明显

不同。图 3(a) 为未辐照 PZCu 的 SEM 表明, 其晶体颗粒较均匀, 平均径为 $0.2 \times 0.5 \mu\text{m}$; 图 3(b) 为 PZCu 在空气中经剂量为 $5 \times 10^6 \text{Gy}$ 辐照后的 SEM, 表明 PZCu 发生分子交联成树干型的网状结构, 但仍可清晰地观察到与图 3(a) 中相似的部分未交联颗粒, 树干型结构中有许多孔洞, 这是因为在此辐照条件下, 空气中的氧使配合聚合物生成氧化物, 辐照引

发 PZCu 形成交联成网状结构的同时, 生成的过氧化物也会分解成气体, 从而使树干型网状结构出现不规则的孔洞; 图 3(c) 为 $2 \times 10^7 \text{Gy}$ 大剂量辐照下的 SEM, 表明 PZCu 发生急剧降解, PZCu 脱氮并生成许多无机小分子或二茂铁小分子, 可看到其 SEM 中有若干不规则无定形降解物, 但仍有一些树干状交联物未完全降解。

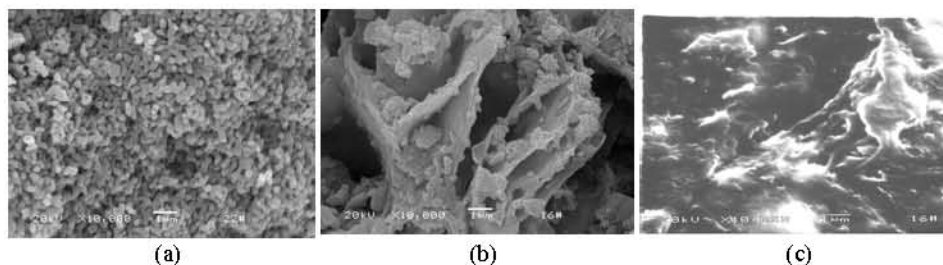


Fig.3 SEM micrographs of PZCu before and after irradiation
(a) Unirradiation; (b) Irradiation with dose $5 \times 10^6 \text{Gy}$; (c) Irradiation with dose $2 \times 10^7 \text{Gy}$

3 结论

(1) 当辐照剂量为 $5 \times 10^6 \text{Gy}$, 二茂铁酞腈金属配位聚合物 (PZM) 发生以交联为主的反应, 但当辐照剂量为 $2 \times 10^7 \text{Gy}$ 时, 则发生以降解为主的反应, PZM 发生脱氧并生成若干无机物及二茂铁小分子, 使材料的介电参数 (ϵ' 及 $\text{tg}\delta$) 急剧增加。

(2) IR 差示光谱研究表明, 当辐照剂量达 $2 \times 10^7 \text{Gy}$ 时, PZCu 在 $1613, 1490, 1290$ 及 534cm^{-1} 出现负峰, 表明此时发生以降解为主的反应。说明 $-\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$, $-\text{C}=\text{N}$ 及 $-\text{C}-\text{O}$ 键可能发生断裂, 生成的自由基和空气中的氧反应, 因而在 1740 及 1710cm^{-1} 出现了两个归属于醛及酮的 $\text{C}=\text{O}$ 新吸收峰。

(3) 辐照对材料的温度—介电常数的影响表明, 随辐照剂量、温度增加及依照配位金属 Cu、Co、Ni 的顺序, 材料的介电常数及介电损耗正切增加, 但其升温—降温为不可逆曲线。

(4) SEM 研究表明, 在空气中经 $5 \times 10^6 \text{Gy}$ 辐照的 PZCu 为树干型网状的孔洞结构, 而在 $2 \times 10^7 \text{Gy}$ 辐照下却为不同形状的无定形降解物。

(5) 研究表明, 适当控制辐照剂量, 配体结构和配位金属类型, 有可能研制成兼具光、电、磁功能的新型高分子材料。

参考文献

- 1 Sasaki Y, Imai M, Tanaka J. *et al.* J Polym Sci, part A, 1988, 26:2465-2473
- 2 邓华川, 张淑英, 张润清, 等. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(1): 15-18

- DENG Huachuan, ZHANG Shuying, ZHANG Runqing, *et al.* J Radiat Res Radiat Proces, 1999, 17(1): 15-18
- 3 傅依备. 材料导报, 2003, 17(2): 4-7
- FU Yibei. Materials Review, 2003, 17(2): 4-7
- 4 Zhang H Y, Li F, Chen P K, *et al.* Polyhedron, 1993, 12(2): 165-170
- 5 黎义, 李建保, 张大海. 宇航材料工艺, 2001, 6: 4-9
- LI Yi, LI Jianbao, ZHANG Dahai. Aerospace Materials Technology, 2001, 6: 4-9
- 6 高峰, 杨祖培, 刘向春, 等. 复合材料学报, 2004, 21(5): 22-27
- GAO Feng, YANG Zupei, LIU Xiangchun, *et al.* Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(5): 22-27
- 7 Lin Z R, Ni X M, Hu H J. Prog Nat Sci (in China), 1996, 6(1): 120-124
- 8 Lin Z R. Adv Mater, 1999, 11(13): 1153-1155
- 9 Lin Z R, Yu Z P, Hu H J. Prog Nat Sci (in China), 1999, 9(10): 760-764
- 10 林云, 朱世富, 林展如. 功能材料, 2004, 35(2): 214-217
- LIN Yun, ZHU Shifu, LIN Zhanru. J Functional Mater, 2004, 35(2): 214-217
- 11 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学. 北京: 北京大学出版社, 2002
- HA Hongfi, WU Jilan. Polymeric Radiation Chemistry. Beijing: Beijing University Press, 2002
- 12 于威廉. 高分子电介质. 北京: 北京机械出版社, 1985
- YU Weilian. Polymeric Dielectrics. Beijing: Beijing Mechanical Press, 1985
- 13 Coolho R, Aladenize B 编. 张治文, 陈玲译. 电介质材料及其介电性能. 北京: 北京科学出版社, 2000

- Coolho R, Aladenize B. Chinese trans. ZHANG Zhiwen, CHEN Ling. Dielectric materials and their dielectric properties. Beijing: Beijing Science Press, 2000
- 14 顾根军, 王寿泰. 聚合物的电性和磁性. 上海: 上海交通大学出版社, 1991
- GU Genjun, WANG Shoutai. Polymeric Electric and Magnets Properties. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1991

Studies on dielectric properties of ferrocenylhydrazone coordinated polymers irradiated by γ -rays

LIN Yun CHEN Jie LIN Zhanru

(College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

ABSTRACT The three ferrocenylhydrazone coordinated metal polymers were synthesized (PZM). The effect of the ^{60}Co γ irradiation on microwave dielectric properties and their temperature-dielectric properties were studies. It has been found that the dielectric parameters (ϵ' , $\text{tg}\delta$) of coordinated polymers increase along with the absorbed doses and coordinated metals in order Cu, Co, Ni. However, the dependent curves of dielectric parameters on arise-down temperature are universal. On the other hand, the small changes in chemical structure before and after irradiation were confirmed by IR differential spectrometry and SEM. It is possible to make such coordinated polymers as a multifunctional polymeric material with optical, electric and magnetic properties, which may be potentially used in microwave communication.

KEYWORDS Ferrocenyl coordinated polymer, γ -Irradiation, Dielectric properties

CLC O627.81, TN011, TB324