

FeCl₃/共轭聚席夫碱复合材料的制备及介电性能

李 俊 齐 鲁* 李慧皓

(天津市改性与功能纤维重点实验室,天津工业大学生物与纺织材料研究所,天津工业大学,天津 300387)

摘要: 由戊二醛和对苯二胺通过缩合反应合成席夫碱聚合物,并将其与三聚氰胺交联构筑立体网状结构,再与氯化铁配位形成具有“海胆状”结构的 FeCl₃/席夫碱复合材料,利用傅里叶红外光谱和扫描电镜对其进行表征。通过对比 Fe³⁺掺杂量分别为 0.02、0.03、0.04 mol 时复合材料半年前后的电导率、介电常数实部与虚部、介电损耗角正切值和科尔-科尔半圆的改变,发现静置后复合材料介电参数均大幅增长,介电弛豫从无到有,并且在刚合成时其介电常数虚部在 3.664×10⁶~1.000×10⁷ Hz 为负值,但经过静置后却转变为正值。其中,静置半年后,Fe³⁺掺杂量为 0.04 mol 的席夫碱铁盐聚合物在 10² Hz 处的介电损耗角正切从 0.02 升至 6.13,电导率从 7.15×10⁻⁷ S·cm⁻¹ 升至 2.19×10⁻⁵ S·cm⁻¹,介电常数实部与虚部也大幅增加,介电损耗机理为二重介电弛豫。

关键词: 席夫碱; 掺杂; 介电性能; 电导率; 介电弛豫

中图分类号: O614.81[†] 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)01-0096-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.029

Synthesis and Dielectric Properties of FeCl₃/Conjugated Poly Schiff Base Composite

LI Jun QI Lu* LI Hui-Hao

(Tianjin Key Laboratory of Fiber Modification and Functional Fiber, Research Institute of Biologic and Spinning Materials, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The conjugated Poly Schiff base (CPSB) was synthesized through condensation reaction between glutaraldehyde and *p*-phenylenediamine, then cross-linked with melamine to build a three-dimensional network structure, which was further doped with Fe³⁺ to form FeCl₃/CPSB composite with urchin-like structure. Meanwhile, the conductivity (σ), the real and imaginary parts of permittivity (ϵ' , ϵ'') and the dielectric loss tangent value ($\tan\delta_\epsilon$) occurred a significant increase and the Cole-Cole semicircle start from scratch, through comparing the initial and after 6 months value of CPSB with 0.02, 0.03, 0.04 mol Fe³⁺ doping content. The result displayed that ϵ'' was changed from a negative value to a positive value in 3.664×10⁶~1.000×10⁷ Hz after six months. Wherein, $\tan\delta_\epsilon$ of composite with 0.04 mol Fe³⁺ doping content was increased from 0.02 to 6.13 and σ was increased from 7.15×10⁻⁷ S·cm⁻¹ to 2.19×10⁻⁵ S·cm⁻¹ in 10² Hz. The ϵ' and ϵ'' were increased significantly as well. There are double relaxation mechanisms contributing the Debye relaxation to enhanced dielectric properties of the FeCl₃/CPBS composite.

Keywords: Schiff bases; doping; dielectric properties; conductivity; debye relaxation

目前,大量电子类产品使用过程中所产生的电磁波辐射已成为继大气污染、水污染、噪声污染之后人类面临的又一污染问题。为保护人类的身心健

康,世界各国都在积极发展电磁防护材料^[1-4]。席夫碱是一种亚胺衍生物,是由含活泼的羰基化合物和含氨基的化合物及其衍生物在碱性条件下生成的。

收稿日期:2015-08-17。收修改稿日期:2015-12-02。

中石化项目(No.J203055)资助。

*通信联系人。E-mail: qilu20150501@163.com

由于席夫碱中含有-C=N-键,其杂化轨道上 N 原子的孤电子对能引入各种功能基团,故使其在催化、制药、光致变色、分析化学、隐身材料等领域都有着广泛的应用^[5-8]。

席夫碱经掺杂后有良好的导电性和吸波性能,且其电导率可调,近年来已成为新型吸波材料的研究热点。席夫碱类导电是利用-C=N-基团的 N 原子作为供电子体失去其孤电子,供给掺杂的物质,从而达到导电吸波的目的。Nishikawa 等^[9]利用 2-氯-1,2-二(4-硝基)乙酮、异丙基磺酸钠和丙酮反应获得 3 种席夫碱化合物,并将其与过渡金属盐(Ni²⁺、Cu²⁺)配位反应得到相应席夫碱配合物,研究了其电导率的温度依赖性;温度升高电导率明显变大,最高能达到 $5.3 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($T=295 \text{ K}$)。İsmet 等^[10]利用三聚氰胺分别与水杨醛、3-羟基苯甲醛、4-羟基苯甲醛反应获得 3 种新颖的席夫碱化合物,结果显示多聚席夫碱化合物比单核席夫碱化合物有更高的电导率。一般,材料良好的电导率有利于电磁波的吸收,且可通过化学方法调节获得吸波材料所需的最佳电导率^[11]。

长链共轭席夫碱是一种新型有机导电吸波材料^[12],可通过与金属离子掺杂的方式获得席夫碱金属配合物,其电磁性能可得到较大的提高^[13]。研究发现,通过改变席夫碱主链结构、引入不同的掺杂剂、调节掺杂剂的浓度等方法使其电导率在绝缘体、半导体、金属之间改变^[14]。此外,这类吸波材料还具有密度小、兼容性好、电磁参量可调,易于复合加工成型和实现工业化生产等优点,故近年来吸引了大量的科研人员对其吸波性能进行深入研究。王寿太等^[15]通过研究视黄基席夫碱及其金属配合物的结构与吸波性能的关系,比较合成的一系列的双齿视黄醛席夫碱及其铁配合物的吸波性,发现芳香族席夫碱的吸波性能比脂肪族好;Courric 等^[16]将 *p*-亚甲基-1,3,5-己三烯低共聚体席夫碱分散在聚氯乙烯和硫酸中,研究了频率对导电混合物的影响,并对频率为 $10^4 \sim 10^{10} \text{ Hz}$ 之间的介电常数(电容率)进行测量,得出电导率为 $10^{-5} \sim 10 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,进而根据实验反射率系数计算得到其反射率为 $-9 \sim -20 \text{ dB}$ 。李春生等^[17]用对苯二胺与 4,5-辛二酮缩聚合成了一种可溶性共轭席夫碱,并利用 XPS 对掺杂的碘的原子内层的电子结合能进行了测量,从而可推测出原子的价态和化学环境,发现其电导率随着掺杂量的增加先急剧增加,后增加缓慢,当掺杂量大于 3.1 后,电导率

趋于不变。王少敏等^[18]用界面缩聚法合成大分子聚酰胺,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微波吸收剂。实验测得大分子视黄基席夫碱盐的密度小于 $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,反射率大于 11 dB (雷达可探测距离缩短一半)的吸收频带为 $9.0 \sim 12.1 \text{ GHz}$ 。

本文主要研究了 FeCl₃/席夫碱复合材料低频下的介电性能,通过聚席夫碱与 0.02、0.03、0.04 mol 的 FeCl₃ 进行掺杂,对其电导率、介电常数进行对比研究,观察其变化趋势,找出电导率最高,损耗能力最好的掺杂点;并研究了复合材料静置半年后介电性能的变化情况。目前 $10^2 \sim 10^7 \text{ Hz}$ 属于无线电波的频率范围,日常生活的手机辐射和无线广播都在此范围内,了解此频段内吸波材料的吸波效果有着非常重要的意义。低频下席夫碱铁配物的介电性能国内外研究较少,希望本文能为此方向的深入研究做有益参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

戊二醛 50%(购自天津光复精细化工研究所)、对苯二胺(天津科密欧化学试剂有限公司)、三聚氰胺(购自天津光复精细化工研究所)、无水三氯化铁(购自阿拉丁化学试剂有限公司)、无水乙醇等均的分析纯。

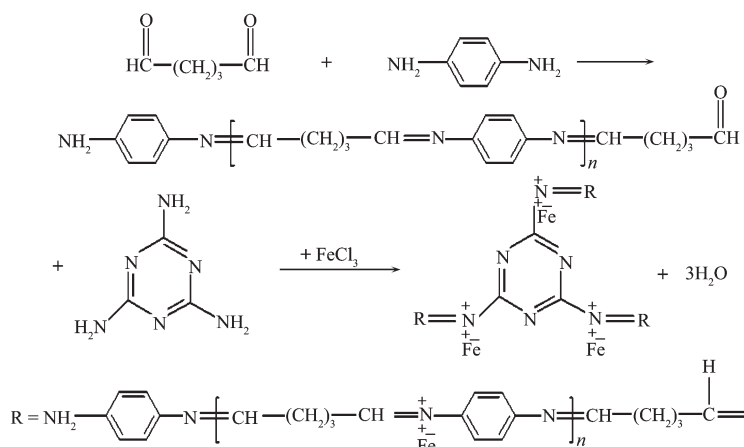
FW-5 粉末压片机,天津博天胜达科技发展有限公司;RTS-8 型四探针测试仪,无锡尚德太阳能电力有限公司;Tensor-37 型傅里叶变换红外光谱仪,Bruker 公司;QUANTA-200 扫描电子显微镜,Bruker 公司。

1.2 缩戊二醛对苯二胺席夫碱的合成

量取 2.19 g (0.02 mol) 的对苯二胺加入到 100 mL 的三口烧瓶中,再加入 40 mL 的无水乙醇,磁力搅拌均匀;将 3.86 mL (0.02 mol) 戊二醛溶于 20 mL 的无水乙醇中,并通过恒压滴定管缓慢滴入三口烧瓶中。在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴锅中冷却回流 4 h 后加入 0.5 g (0.004 mol) 三聚氰胺进行交联反应,将生成的浅黄色沉淀进行减压抽滤,并用无水乙醇洗涤 2~3 次,最后经 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱干燥处理得到土黄色固体粉末。

1.3 FeCl₃ 对缩戊二醛对苯二胺席夫碱的掺杂

分别量取 0.02、0.03、0.04 mol 的 FeCl₃ 完全溶于 20 mL 无水乙醇中,用恒压漏斗滴加到含有 20

图示 1 $\text{FeCl}_3/\text{CPBS}$ 复合材料的制备路线Scheme 1 Synthesis route of the $\text{FeCl}_3/\text{CPBS}$ composite

mL 无水乙醇和 1.76 g(0.01 mol)的缩戊二醛对苯二胺席夫碱的烧瓶中,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下回流并磁力搅拌 4 h,有黑色粉末生成,减压抽滤,用无水乙醇清洗 3 遍,经 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱干燥处理得到 $\text{FeCl}_3/\text{席夫碱}$ 复合材料。将复合材料密封于玻璃瓶中,而后置于干燥器内等待下一步的测试和表征。

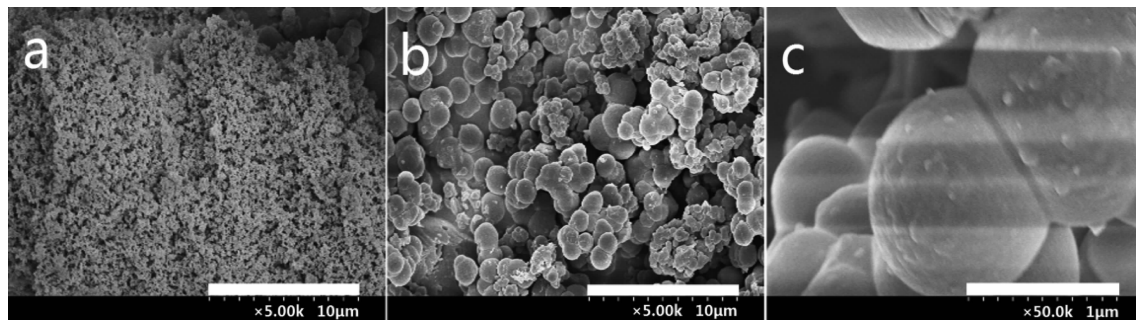
1.4 介电性能的测试

利用粉末压片机制成直径为 12 mm,厚度不超过 1 mm 的圆型薄片,其中制样压力和时间分别为 10 MPa 和 2 min;然后将压制好的圆形薄片放在两片电极片之间,调整旋钮使电极片与圆片之间没有空隙,盖上电磁保护罩,室温下利用 GmbH & Co. KG 公司的 WinCHEM2.05 型介电谱仪,对复介电常数、电导率进行测量。按照实验过程重新合成席夫碱复合材料,将其与半年前合成的材料一同测量,对比分析半年前后电导率、介电性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌和红外分析

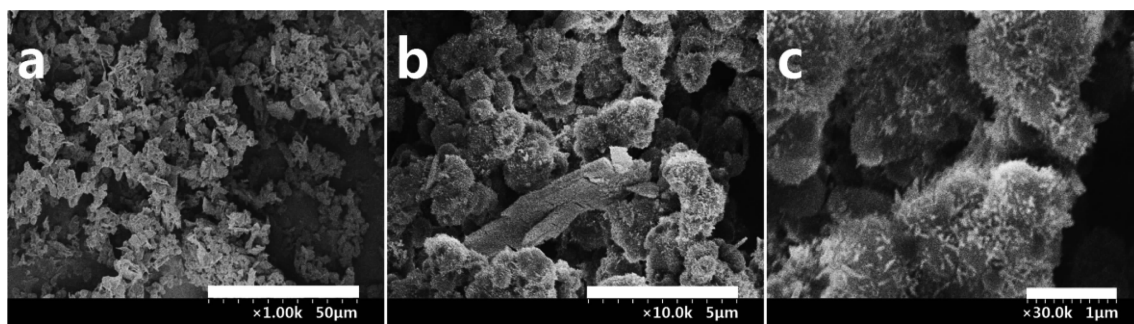
图 1 为戊二醛和对苯二胺缩合而成的席夫碱的场发射照片,从图 1a 可以看出,实验所得的席夫碱相互交联在一起,构成以紧密交织在一起的立体网状结构,从宏观上可以看出此聚合物成一海绵状结构。如图 1b 所示,经过与三聚氰胺交联后这一高聚物的颗粒逐渐增大,打破了原先的海绵平板状,开始立体生长,粒子与粒子间的空隙逐渐减少,分子结构发生重排,颗粒团聚在一起。图 1c 为交联后的席夫碱的微观形貌。分子紧紧堆叠在一起,球状颗粒小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。三聚氰胺交联使合成的席夫碱从链状结构进一步变为交联的网状结构,这样既增加了 $-\text{C}=\text{N}-$ 基团数目,又引入了三嗪环结构,使席夫碱的共轭程度增加,共轭 π 键进一步扩大,使电荷既可以通过单双键共轭进行面内传导,又可以通过三



a: Before cross-linking; b and c: After cross-linking

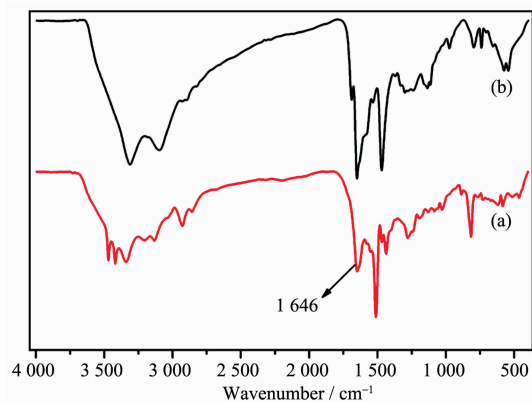
图 1 CPBS 的 SEM 图

Fig.1 SEM image of CPBS

图 2 FeCl_3 /CPBS 复合材料的 SEM 图Fig.2 SEM images of the FeCl_3 /CPBS composite

噻环进行面间传导,进而达到在整个三维空间内的传导。

如图 2 所示, a 为 0.04 mol 的 FeCl_3 掺杂席夫碱形成的复合材料的整体形貌图, 可看出经过 Fe^{3+} 的掺杂, 聚席夫碱的规整的球状颗粒已经转变成片状不规则材料。这主要是因为当 Fe^{3+} 掺杂于共轭席夫碱时, Fe^{3+} 会以以下 3 种方式进入到复合材料中: (1) 与聚合物席夫碱进行配位反应, 形成席夫碱铁配合物^[15]; (2) 氯化铁在无水乙醇形成乙醇铁, 在回流沸腾的条件下, 氧化还原形成 Fe_3O_4 ^[19]; (3) 以氯化铁晶体的形式存在复合材料中^[17]。通过图 2b 可清楚地看到, 光滑球状聚席夫碱经过与 Fe^{3+} 配位后, 形成了不规则颗粒状席夫碱铁配合物; 中间区域为氯化铁结晶形成的片状物, 穿插在颗粒状席夫碱铁配合物之间。对不规则颗粒状席夫碱铁配合物进行进一步放大, 如图 2c 所示, 发现有大量的毛刺状物体形成在不规则颗粒表面, 从而构成了所谓的“海胆状”结构; 通过李雪爱等^[19]的研究发现, 这些毛刺状物体为 Fe_3O_4 纳米链, 此“海胆状”结构增加了颗粒的各向异性, 进而提高了吸波效果。

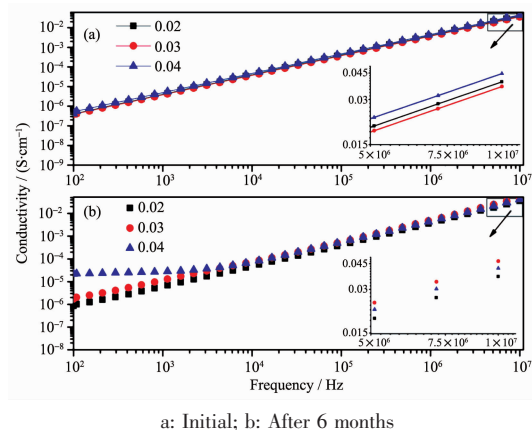
图 3 CPBS (a) 和 FeCl_3 /CPBS 复合材料(b)的 FTIR 图谱Fig.3 FTIR spectra of CPBS (a) and FeCl_3 /CPBS composite (b)

席夫碱及其复合材料的红外吸收谱图如图 3 所示, 红外曲线 a 和 b 在 $1646 \sim 1658 \text{ cm}^{-1}$ 处均有 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰出现, 表明席夫碱的成功合成^[20]; 此外, 相比聚席夫碱而言, 其铁盐配合物所对应的 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动峰强度明显增加, 这主要归因于两者之间配位键的形成。 3400 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰; 1504 cm^{-1} 处为苯环 $\text{C}=\text{C}$ 键的骨架振动。 1334 和 1149 cm^{-1} 是由于芳香族 $\text{C}-\text{N}$ 键的存在产生的。 815 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 这归属于苯环对位取代。

2.2 电导率

通过测定半年前后电导率、介电常数实部虚部的变化, 来观察复合材料的电导率和介电性能的变化规律。

图 4 为不同 Fe^{3+} 掺杂量下复合材料电导率随频率的变化曲线, 其中图 a 为席夫碱聚合物合成后一星期内的曲线图, 图 b 为席夫碱聚合物合成后静置半年以后的曲线图。由图 4a 可以看出, 电导率与频



a: Initial; b: After 6 months

图 4 FeCl_3 /CPBS 复合材料(0.02、0.03、0.04 mol Fe^{3+})的电导率随频率变化曲线Fig.4 Conductivity (σ) curves of FeCl_3 /CPBS composite (0.02, 0.03, 0.04 mol Fe^{3+}) vs frequency

率呈线性关系,表明在低频区,电磁波长较大,电路稳定,电压和电流的关系仍旧能够保持,有完全确定的意义,并且电导率的增大使其在交变电场中产生涡流损耗,以热能的形式损耗掉。在 $10^2 \sim 10^7$ Hz 范围内,3 组样品的电导率均随着频率的增加从 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增至 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其中电导率在 10^7 Hz 处达到最大,如 $\sigma_{0.04}=0.0447 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{0.03}=0.0366 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $\sigma_{0.02}=0.0393 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由图 4b 可以看出,经过半年的静置,电导率在 $10^2 \sim 10^4$ Hz 范围内发生了明显的增加 (在 10^2 Hz 处, $\sigma_{0.04}$ 从 $5.69 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增至 $2.28 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),而对于其他频率范围,电导率的变化趋势和数值基本保持不变。

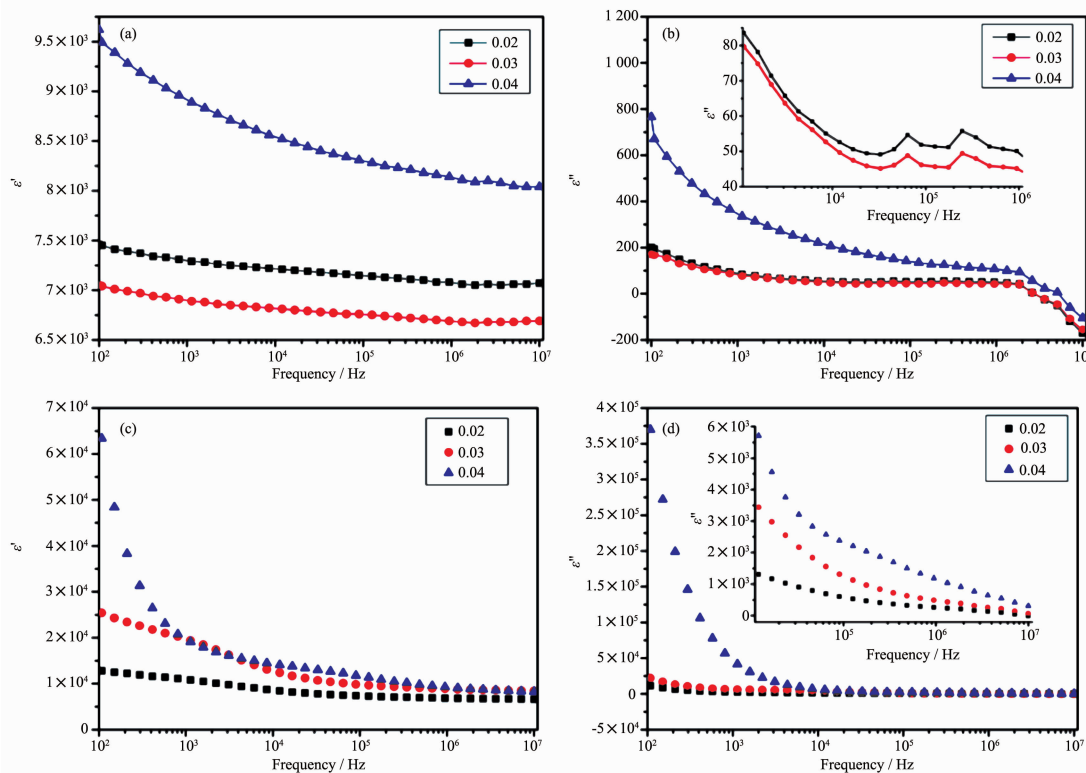
2.3 介电性能

通过图 5a 可以发现,随着频率的增加,3 组样品的 ε' 均不断的降低。这是因为在微波频段介电常数极化程度主要取决于其本身固有偶极子的取向极化^[21],当频率升到一定值后,复合材料固有电偶极矩的取向重排跟不上外电场变化而失去响应,使 ε' 下降。如图 5b 所示,在整个区间内 $\varepsilon''_{0.03} < \varepsilon''_{0.02} < \varepsilon''_{0.04}$, ε'' 随频率的升高先降低后保持稳定最后又大幅降低,在 $3.664 \times 10^6 \sim 1.000 \times 10^7$ Hz 处降为负值。介电常

数虚部出现负值的原因可能是:合成的席夫碱铁配合物为超颖材料。超颖材料^[22]是一种介电常数和磁导率一个为负(单负材料)或同时为负(双负材料)的材料。根据 Maxwell 电磁理论,处于交变电场的作用下会产生感生磁场,在感生磁场的作用下生成相反的感应电流,抵消了部分原始的电流,使介电常数虚部下降直至变为负值。此种现象在碳材料体系中也有所报道^[23]。

此外,还可以发现在整个测试频率区间内 Fe^{3+} 掺杂量为 0.04 mol 时,复合材料介电常数实部与虚部都达到最大值。这可能是因为,席夫碱复合材料中有一定的 FeCl_3 结晶形成的晶面,在电磁场的作用下,晶体表面聚集电荷可以引发晶面极化,增大复合材料单位体积的电容量,故对介电常数增大有积极贡献作用。

样品静置半年后,复合材料的 ε' 、 ε'' 随频率增大而降低的趋势没有改变,但其数值却有大幅增加。在 10^2 Hz 处, $\varepsilon'_{0.02}$ 从 7 460 升至 12 800, $\varepsilon'_{0.03}$ 从 7 050 升至 25 400, $\varepsilon'_{0.04}$ 从 9 620 升至 63 400; $\varepsilon''_{0.02}$ 从 200 升至 11 300, $\varepsilon''_{0.03}$ 从 173 升至 22 000, $\varepsilon''_{0.04}$ 从 765 升至 370 000, 可以看出 ε'' 增长倍率远远大



a and b: Initial; c and d: After 6 months; Inset: enlarged view of perspective curve

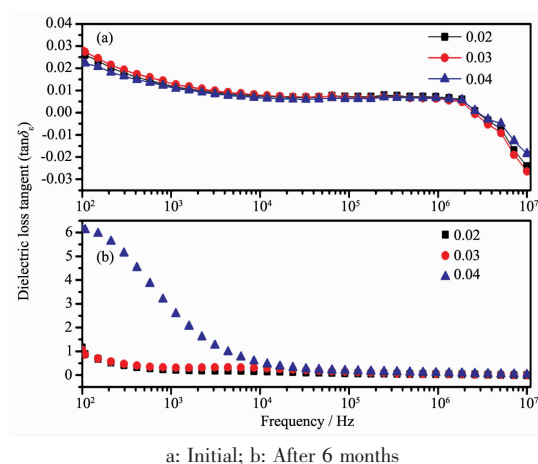
图 5 $\text{FeCl}_3/\text{CPBS}$ 复合材料(0.02、0.03、0.04 mol Fe^{3+})的介电常数的实部(ε')和虚部(ε'')随频率变化曲线

Fig.5 Real and imaginary parts of permittivity (ε' , ε'') curves of $\text{FeCl}_3/\text{CPBS}$ composite (0.02, 0.03, 0.04 mol Fe^{3+}) vs frequency

于 ε' 。此外,如 5c 图所示,介电常数实部在 $10^2 \sim 10^7$ Hz 整个区间内的数值都比刚合成时有大幅度的增长,说明其电极化程度增加。推测原因为:FeCl₃ 与共轭席夫碱的掺杂是在沸腾乙醇溶液中进行的,生成的复合材料的大多数分子链处于无规状态,在静置过程中,由于复合材料本身既具有磁损耗又有介电损耗,受到恒定的地球磁场的作用,使分子取向排列,复合材料发生极化,从而导致介电常数实部的增大。

由图 5d 还可以发现,经半年静置后, ε'' 已全部转化为正值,并且基本维持在 $\varepsilon''_{0.02} < \varepsilon''_{0.03} < \varepsilon''_{0.04}$ 。由文献可知^[14],席夫碱与金属离子形成配合物后,正、负电荷通过双键的重组能够很容易地沿着分子的共价键移动,当其受到雷达波照射时,其原子会进行一种短暂而轻微的重新排列,一个光子就能使席夫碱中的抗衡离子从一个位置移到临近的一个位置,通过这种位移,迅速将电磁能转换成热能散开。在经过半年静置后,复合材料发生取向重排,分子链更为有序,当受到电磁波的照射时,有序分子链使电荷传播更快,位移更为迅速,所以电磁损耗能力加强,即介电损耗虚部增大。

图 6 展示了 Fe³⁺掺杂量为 0.02、0.03 和 0.04 mol 时 $\tan\delta_\varepsilon$ 随频率的变化曲线。由图 6a 可知, $\tan\delta_\varepsilon$ 随频率的增大逐渐降低,其最大值位于起始的 10^2 Hz 处,此时 $\tan\delta_{\varepsilon 0.04} = 0.0228$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.03} = 0.0279$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.02} = 0.0269$;然而,当频率增至 10^7 Hz 时, $\tan\delta_\varepsilon$ 降到最小值: $\tan\delta_{\varepsilon 0.04} = -0.0185$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.03} = -0.0264$,



a: Initial; b: After 6 months

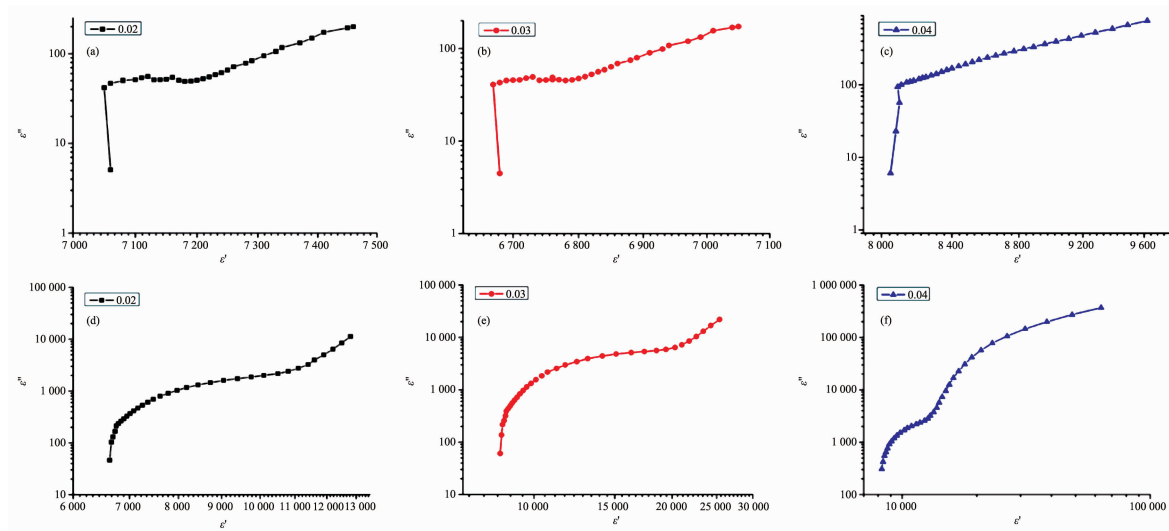
图 6 FeCl₃/CPBS 复合材料(0.02、0.03、0.04 mol Fe³⁺)的介质损耗角($\tan\delta_\varepsilon$)随频率变化曲线

Fig.6 Dielectric loss tangent ($\tan\delta_\varepsilon$) curves of FeCl₃/CPBS composite (0.02, 0.03, 0.04 mol Fe³⁺) vs frequency

$\tan\delta_{\varepsilon 0.02} = -0.0242$, 且此时所有的 $\tan\delta_\varepsilon$ 值均为负数。对比图 6b 可发现,经半年的静置,掺杂后的席夫碱聚合物,其 $\tan\delta_\varepsilon$ 均变为正值,说明其对电磁波的损耗能力增大,吸波效果加强。在 $10^2 \sim 10^7$ Hz 的频率范围内, $\tan\delta_\varepsilon$ 逐渐降低,最大损耗角由 10^2 Hz 处的最大值 $\tan\delta_{\varepsilon 0.04} = 6.13$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.03} = 1.09$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.02} = 1.16$ 降到 10^7 Hz 处的最小值 $\tan\delta_{\varepsilon 0.04} = 0.0226$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.03} = 0.0072$, $\tan\delta_{\varepsilon 0.02} = 0.00139$, 且在整个区间范围内,基本上维持 $\tan\delta_{\varepsilon 0.04} > \tan\delta_{\varepsilon 0.03} > \tan\delta_{\varepsilon 0.02}$ 。

2.4 弛豫曲线

根据德拜理论,复介电常数可以由下列方程



a~c: Initial; d~f: After 6 months

图 7 FeCl₃/CPBS 复合材料(0.02、0.03、0.04 mol Fe³⁺)的 ε' - ε'' 变化曲线

Fig.7 ε' - ε'' curves of FeCl₃/CPBS composite (0.02, 0.03, 0.04 mol Fe³⁺)

所示:

$$\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j2\pi f\tau} \quad (1)$$

其中, τ 为弛豫时间; ε_s 为静态介电常数; ε_∞ 为动态介电常数。 ε' 、 ε'' 可由(1)式推导出:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{2\pi f\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (2\pi f)^2 \tau^2} \quad (3)$$

根据方程 (2)、(3) 和介电常数关系式, 可以推导出

$$(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}) + (\varepsilon'')^2 = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2})^2 \quad (4)$$

ε' - ε'' 可看作一个半圆, 该半圆称为科勒-科勒半圆(Cole-Cole semicircle), 每个半圆都对应一次德拜弛豫^[24]。图 7 是静置前后不同 Fe^{3+} 掺杂量下的复合材料的弛豫曲线图。如图所示, 静置前复合材料的弛豫曲线为一条直线, 基本无介电弛豫。静置后所有曲线都出现了科勒半圆。其中, Fe^{3+} 掺杂量为 0.02、0.03 mol 的复合材料, 出现了 1 个半圆, 说明电介质极化过程出现了介电弛豫现象。而当 Fe^{3+} 掺杂量为 0.04 mol 时, 有 2 个半圆出现, 即有两重介电弛豫过程。说明随着 Fe^{3+} 掺杂量的增加, 固有电偶极增大, 界面极化程度增大。

3 结 论

本文通过缩合反应合成长链共轭席夫碱, 然后将其与三聚氰胺交联, 并与 FeCl_3 的掺杂, 制备了具有“海胆状”的复合材料 $\text{FeCl}_3/\text{CPSB}$, 研究了 FeCl_3 掺杂量为 0.02、0.03、0.04 mol 时复合材料的电导率、介电性能和弛豫机理, 并且发现静置对其电磁参数及介电弛豫有重大的影响。结果表明, 静置使 ε' 、 ε'' 、 $\tan\delta_e$ 都增大, 并且科勒-科勒半圆从无到有; Fe^{3+} 最好的掺杂量为 0.04 mol, 复合材料为双重介电弛豫, 在 10^2 Hz 处, $\tan\delta_e$ 能达到 6.13, ε' 为 63 400, ε'' 为 370 000, σ 为 $2.19 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有良好的导电性及吸波效果, 为以后此种吸波剂工业化的使用提供了一定的参考价值, 并且弥补了低频下介电性能研究不足的缺陷。

参考文献:

[1] Sun G, Dong B X, Cao M H, et al. *Chem. Mater.*, **2011**, **23**:

1587-1593

[2] Zhao T K, Hou C L, Zhang H Y, et al. *Sci. Rep.*, **2014**, **4**(5619): 1-7

[3] Sui J H, Zhang C. *Mater. Lett.*, **2012**, **75**(15):158-160

[4] YE Qin(叶芹), XIANG Jun(向军), LI Jia-Le(李佳乐), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(7):1296-1304

[5] Sapana K, Ghanshyam S C. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, **6**(8):5908-5917

[6] Wei J S, Ding H, Wang Y G, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, **7**(10):5811-6819

[7] Hu F Y, Zhang X M, Wang X C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**, **5**(5):1583-1587

[8] Li L, Li Z, Wang K L, et al. *J. Agric. Food Chem.*, **2014**, **62**(46):11080-11088

[9] Joseyphus R S, Viswanathan E, Dhanaraj C J, et al. *J. King Saud University: Science*, **2012**, **24**:233-236

[10] İsmet K, Mehmet Y. *Synth. Met.*, **2009**, **15**(159):1572

[11] Dhawan S K, Singn N, Rodrigues D. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2003**, **4**:105-113

[12] İsmet K, Mehmet Y, Sermet K. *Synth. Met.*, **2002**, **128**(3): 267-272

[13] Ziya E K, Haluk B, Ahmet O S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **183**:251-255

[14] LIU Hui-Lin(刘辉林), LIU Chong-Bo(刘崇波), CHEN Yuan(陈园), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2012**, **26**(7):89-92

[15] WANG Shou-Tai(王寿太), LIN-Ling(林凌), HUANG Bin(黄斌), et al. *Aerosp. Mater. Technol.*(宇航材料工艺), **1989**, **4**:5-24-27

[16] Courrie S, Tran V H. *Polym. Advan. Technol.*, **2000**, **11**(6): 273-279

[17] LI Chun-Sheng(李春生), GU Yao(顾尧), LIU Chang-Xin(刘长欣). *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **1998**, **10**(3): 302-304

[18] WANG Shao-Min(王少敏), GAO Jian-Ping(高建平), YU Jiu-Gao(于九皋), et al. *Aerosp. Mater. Technol.*(宇航材料工艺), **2000**, **2**:41-43

[19] Li X A, Zhang B, Ju C H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, **115**:12350-12357

[20] Uysal S, Koc Z E. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **175**:532-539

[21] GUO Fei(郭飞), DU Hong-Liang(杜红亮), QU Shao-Bo(屈绍波), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, **31**(4):755-760

[22] Smith D R, Kroll N. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **85**(14):2933-2936

[23] LU Shao-Wei(卢少微), LI Qian(李倩), XIONG Xu-Hai(雄需海), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2015**, **30**(1):23-28

[24] Kong L, Yin X W, Yuan X Y, et al. *Carbon*, **2014**, **73**:185-193