

文章编号: 1001-4322(2008)03-0423-03

一种 ICF 靶用智能靶涂层的结构和性能表征*

王 鹏^{1,2}, 张海连², 罗 炫², 张 林²

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621002; 2. 中国工程物理研究院 激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 合成了一种材料 N,N'-二苯并咪唑-苊二酰亚胺(PV), 经多次真空升华提纯, 产率为 68%, 纯度达 95% 以上。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、紫外/可见吸收光谱 (UV/Vis)、元素分析、热失重分析 (TG) 对该产物的结构和性能进行了表征。结果表明: 苊四甲酸二酐 (PTCDA) 与邻苯二胺反应, 易转化成二苯并咪唑苊类衍生物。该 PV 材料在 450~750 nm 范围内有两个强的吸收峰, 其初始热分解温度约为 510 °C, 热稳定性较好。

关键词: ICF 靶; 智能靶涂层; 合成; 表征

中图分类号: O62 **文献标识码:** A

苊四羧酸二酰亚胺类化合物一直广泛应用于染料工业。除了染色性以外, 近年来发现它们的光电、电光性能及发光性质十分显著, 是一类很好的有机半导体材料, 在有机太阳能转换^[1-2]、电致发光^[3-4]等应用领域的报道异常活跃。2000 年大阪大学激光工程研究所报道了一类惯性约束聚变用智能靶材料——聚苯乙烯薄膜表面蒸镀苊/酞菁双涂层, 发现靶材经强激光辐照后, 烧蚀更加均匀^[5-6]。本文旨在合成一种苊类衍生物, 即 N,N'-二苯并咪唑-苊二酰亚胺 (PV), 并通过多次真空升华进行纯化。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、紫外/可见吸收光谱 (UV/Vis)、元素分析、热失重分析 (TG) 对其结构和性能进行了分析。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

苊四甲酸二酐 (PTCDA, AR): Aldrich 产, 质量分数 99% 以上, 直接使用; 邻苯二胺 (AR): 乙醇中多次重结晶, 避光保存; 喹啉 (AR): 干燥后减压蒸馏, 避光储存; 二水乙酸锌 ($Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, AR): 110 °C 下干燥 2 h 以上除水; N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF, AR): 干燥后减压蒸馏; 连二亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_4$)、氢氧化钾 (KOH) 和盐酸均为分析纯。FTIR: Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法; UV/Vis: Perkin-Elmer Lambda 12 型, 以 DMF 为溶剂; 元素分析: Exeter Analytical 公司产 CE-440 型; TG: 法国 Setaram 公司产 92-1618 型热重分析仪, 升温速率 20 °C/min, 氩气保护下测定。真空升华装置: 电子科技大学设计, 其原理、PV 产品及杂质分布分别如图 1 所示。

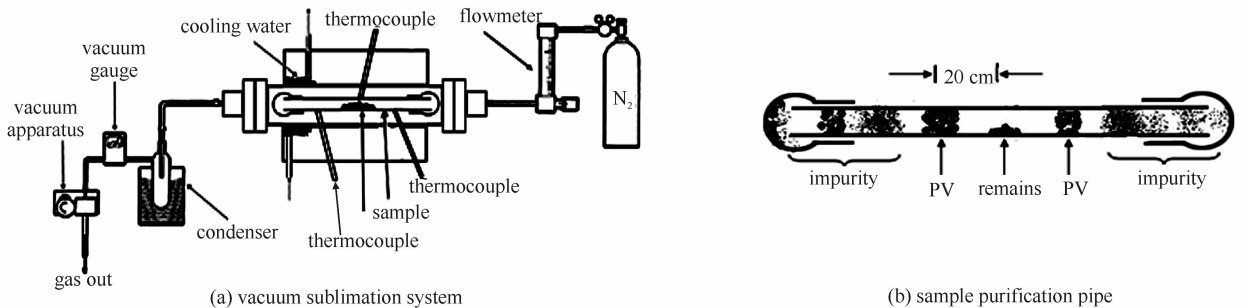


Fig. 1 Design of the vacuum sublimation system and the sample purification pipe

图 1 真空升华炉及样品纯化管示意图

1.2 PV 的合成与纯化

在 150 mL 圆底烧瓶中, 依次加入 PTCDA 5.00 g (12.5 mmol), 邻苯二胺 7.50 g (50 mmol) 和 1.75 g

* 收稿日期: 2007-08-20; 修订日期: 2008-02-19

基金项目: 高温高密度等离子体物理国防科技重点实验室基金资助课题 (9140C6806040611)

作者简介: 王 鹏 (1983—), 男, 硕士研究生, 现从事有机光电功能材料研究; mywangp@163.com.

联系作者: 张 林, 男, 主要从事有机功能材料及应用研究; zhlm@sina.com.

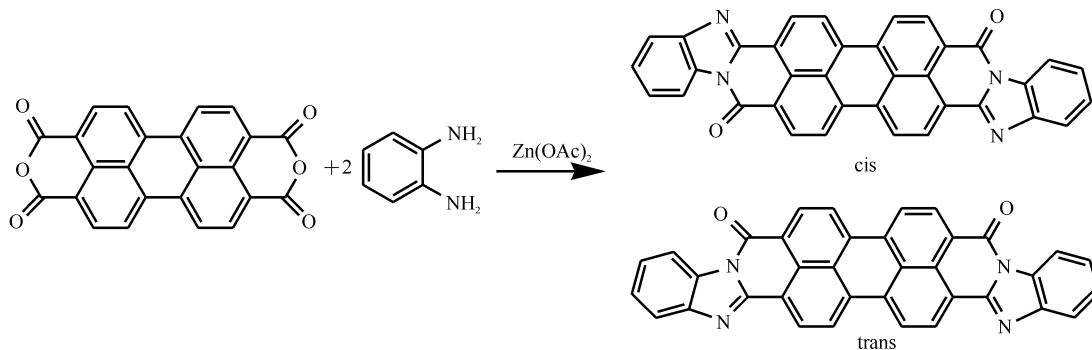
(7.9 mmol) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 及 40 mL 喹啉。除氧后,室温搅拌 1 h, 120 °C 搅拌 2 h, 然后将温度升至 220 °C 回流 24 h。反应产物冷却至 60 °C 后, 倾入 150 mL 乙醇中, 过滤, 滤饼分别用质量分数为 2% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 3% 的 KOH 和 5% 的盐酸溶液洗涤, 直至滤液呈无色, 再用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次, 80 °C 下真空烘干得到粗产物。

粗产物于真空升华炉中进行纯化。样品置入石英舟中, 外套石英管, 管式电阻炉加热, 石英舟置于管式炉长度的 1/2 处。氮气流量调为 200 mL/min, 开启真空, 系统压力稳定后 (约 4.5×10^{-4} Pa), 开始程序升温, 发现随着样品管温度变化, 系统压力波动较大 (如图 2 所示), 这一阶段对应于杂质的升华。当温度升至 450 °C 时, 系统压力达到平衡, 即 1.41×10^{-3} Pa 时, 升华物为墨绿色针状晶体, 即所需 PV。为提高纯度, 进行多次升华, 最终产率 68%, 纯度达 99.5% 以上。

2 结果与讨论

2.1 合成原理

花四羧酸二酰亚胺类衍生物的合成通常是以 PTCDA 为初始原料, 以喹啉、咪唑或 N-烷基吡咯烷酮为溶剂, 与胺类在惰性气氛下回流得到, 产物一般用真空升华法提纯。本实验中, 使用邻苯二胺反应可以得到咪唑环, 并有顺反式两种异构体。反应产生的部分副产物可通过 NaOH、盐酸及 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 洗涤除掉, 见文献[7]。合成原理见如下:



由于咪唑环的存在, 分子共平面性增大, 使 PV 几乎不溶于任何常见溶剂, 仅在 98% 硫酸中溶解为蓝色溶液。因此, 纯化只能通过真空升华进行。升华后, 产物元素分析结果如下: 分子式 $\text{C}_{36}\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{16}$, 实测值: $w(\text{C}) = 80.55\%$, $w(\text{H}) = 3.10\%$, $w(\text{N}) = 10.40\%$; 理论值: $w(\text{C}) = 80.60\%$, $w(\text{H}) = 2.98\%$, $w(\text{N}) = 10.45\%$, 两者吻合较好。

2.2 红外和紫外光谱分析

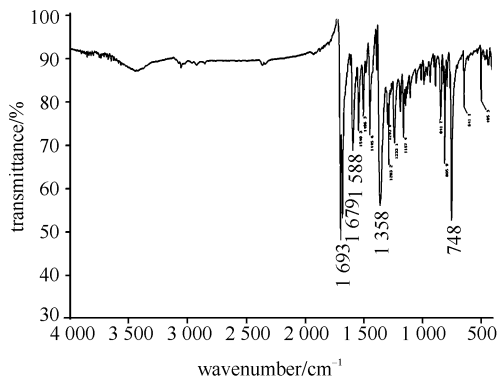


Fig. 3 FTIR absorption spectra of PV

图 3 PV 的 FTIR 谱图

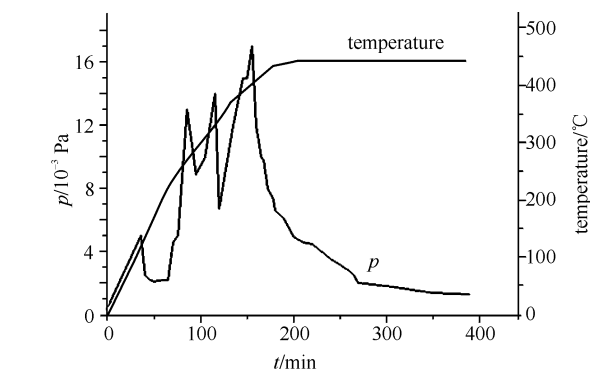


Fig. 2 Variation of temperature and pressure with time

图 2 温度及压强随时间的变化曲线

图 2 温度及压强随时间的变化曲线

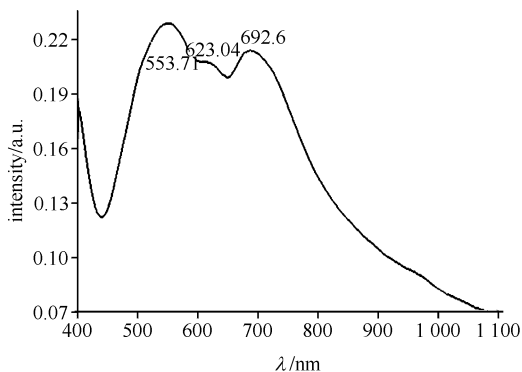
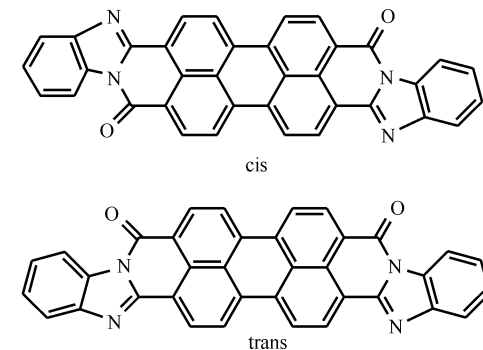


Fig. 4 UV/Vis spectra of DMF solution of PV

图 4 PV 在 DMF 溶液中 UV/Vis 谱图

PV 的 FTIR 和 UV/Vis 谱图分别如图 3 和 4 所示。图 3 中,化合物在 $1\ 693$ 和 $1\ 679\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了酰亚胺的两个羰基吸收峰,原料中的酸酐羰基峰和 $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 左右的氨基峰消失。

PV 在 DMF 溶液中的 3 个吸收峰分别位于 $554, 623, 693\ \text{nm}$ 附近,与茚酰亚胺衍生物 (λ_{max} 约为 $524\ \text{nm}$) 相比有较大红移,这是因为茚环与苯环通过咪唑环连接,共轭程度增大。

2.3 热失重分析

本文还考察了 PV 的热稳定性。热失重曲线如图 5 所示。惰性气氛中,PV 的热失重分为两阶段:第一阶段($500\sim 550\ ^\circ\text{C}$)失重约 29%,此时失去两端的两个苯环;第二阶段($600\sim 650\ ^\circ\text{C}$)失重约 17%,此时脱掉了两端的两个咪唑环。化合物约在 $510\ ^\circ\text{C}$ 后才出现分解,体现了该类化合物具有优良的热稳定性。

3 结 论

本文成功合成了 N,N'-二苯并咪唑-茚二酰亚胺,并通过多次真空升华提纯得到了较高纯度的墨绿色针状晶体,最终产率为 68%,纯度达 99.5% 以上。产物利用红外光谱、元素分析、紫外可见吸收光谱和热失重分析对产物的结构和性能进行了表征。实验结果表明,化合物在 $400\sim 750\ \text{nm}$ 范围内有很强的吸收,并具有良好的热稳定性,作为新型 ICF 靶丸的涂层材料具有诱人的应用前景。

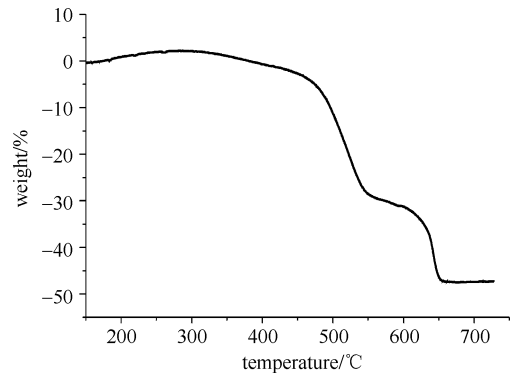


Fig. 5 TG analysis curve of PV

图 5 PV 的热失重分析曲线

致谢: 电子科技大学显示科学与技术重点实验室的杨刚副教授对 PV 的升华提供了很大帮助,在此特表谢意。

参考文献:

- [1] Li C, Pan X G, Hua C F, et al. Synthesis of novel copoly(styrene-maleic anhydride)materials and their luminescent properties[J]. *European Polymer Journal*, 2003, **39**: 1091-1097.
- [2] 汪成,孙虹雁,白续铎,等. 含三苯胺结构聚酰亚胺的合成及光电转换性能研究[J]. *分子科学学报*, 2004, **20**(4): 35-39. (Wang C, Sun H Y, Bai X D, et al. Synthesis and photoelectric conversion of perylene polyimide containing triarylamine units. *Journal of Molecular Science*, 2004, **20**(4): 35-39)
- [3] Schneider B M, Hagen J, Haarer D, et al. Novel electroluminescent devices based on perylene-doped sol-gel layers[J]. *Advanced Materials*, 2000, **12**(5): 351-354.
- [4] Feng L H, Chen Z B. Synthesis and photoluminescent properties of polymer containing perylene and fluorene units[J]. *Polymer*, 2005, **46**: 3952-3956.
- [5] Nagai K, Yoshida H, Norimatsu T, et al. Uniform laser ablation via photovoltaic effect of phthalocyanine/peryene derivative[J]. *Applied Surface Science*, 2002, **197**: 808-813.
- [6] Nagai K, Morishita K, Yoshida H, et al. Photo-reflection and laser-ablation properties of phthalocyanine/peryene derivative bilayer[J]. *Synthetic Metals*, 2001, **121**: 1445-1446.
- [7] Maki T, Hashimoto H. Vat dyes of acenaphthene series. IV. Condensation of perylenetetra carboxylic acid anhydride with o-phenylenediamine[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1952, **25**: 411-413.

Synthesis and characterization of intelligent target coating for ICF targets

WANG Peng^{1,2}, ZHANG Hai-lian², LUO Xuan², ZHANG Lin²

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China;

2. Research Center of Laser Fusion, CAEP, P. O. Box 919-987, Mianyang 621900, China)

Abstract: N,N'-diphenyl glyoxaline-3, 4, 9, 10-peryene tetracarboxylic diimide(PV) was synthesized from perylene-3,4,9, 10-tetracarboxylic acid bisanhydride and o-phenylenediamine. The product was purified by vacuum sublimation with 68% yield and more than 95% purity and characterized by FTIR, UV/Vis, elemental analysis and TG. Results showed that PV could be easily obtained from PTCDA with high yield. UV/Vis spectra of PV's DMF solution had two strong absorption peaks in 450 to 750 nm. The onset decomposition temperature of PV was about $510\ ^\circ\text{C}$, which indicates that PV has high thermal stabilization.

Key words: ICF target; Intelligent target coating; Synthesis; Characterization