

异氰酸酯交联的环氧树脂基二阶非线性光学聚合物*

余志滨¹ 杨 洲² 和亚宁¹ 王晓工^{1**} 叶 成²

(¹清华大学化学工程系 材料科学与工程研究院 北京 100084)

(²中国科学院化学研究所 分子科学中心有机固体开放实验室 北京 100080)

摘 要 通过双酚 A-二(缩水甘油醚)与苯胺的逐步聚合反应合成环氧树脂类先驱聚合物 BPAN,进一步通过先驱聚合物的后重氮偶合反应,制备了侧链带偶氮生色团的二阶非线性光学聚合物 BPAN-1A-NT. 将 BPAN-1A-NT 与适当量的异氰酸酯交联剂 M20S 混合,得到了双组分非线性光学聚合物体系 BPAN-1A-NT/M20S. 该体系在电场极化的同时可发生交联固化,极化后其二阶非线性光学系数高达 105.2 pm/V ($\lambda = 1.064 \mu\text{m}$),同时还具有很好的极化偶极取向稳定性,200℃时的非线性光学系数仍可维持在初始的 80% 以上. 上述双组分非线性光学聚合物材料(BPAN-1A-NT/M20S)同时具有高二阶非线性光学系数和高极化偶极取向稳定温度,可以预期,在聚合物电光调制器、光开关等器件中将有很好的应用前景.

关键词 非线性光学, 极化聚合物, 电光调制器, 固化

随着信息技术的飞速发展,利用光作为信息传输、存储、处理工具的集成光学器件(如电光调制器、光开关、倍频器等)将得到广泛的应用,二阶非线性光学(NLO)材料是实现这一目标的关键性材料之一. 与目前使用的无机二阶非线性光学材料(如 LiNbO_3 、 KH_2PO_4 晶体等)相比,聚合物非线性光学材料具有非线性光学系数大、响应速度快、介电常数低、加工性能好和价格便宜等优点. 因此,具有实用价值的二阶非线性光学聚合物是近年来研究的热点和前沿,受到广泛关注.

NLO 生色团的非中心对称排列是材料显示出宏观二阶非线性光学性能的必要条件. 使生色团按非中心对称方式稳定排列一直是二阶非线性光学聚合物材料研究追求的目标. 通过外加强静电场使聚合物中的生色团沿电场方向取向-极化,是制备 NLO 聚合物材料的最常用方法. 然而,这种非热力学平衡的取向并不稳定,极化电场撤除后取向的生色团常常会逐渐回复到无序的状态,导致非线性光学性逐步丧失等问题. 因此,有实际应用前景的二阶非线性光学极化聚合物不但要具有较大的非线性光学系数,还应该具有较好的生色团偶极取向稳定性. 自 Meredith^[1] 和 Garito^[2] 等报道电场极化非线性光学聚合物材料以来,人们已经研究了各种结构不同的非线性光学聚合物体

系,并分别取得了非线性光学系数和偶极取向稳定性的突破性进展. 目前,极化聚合物在 $1.3 \mu\text{m}$ 的电光系数最高已达 70 pm/V ^[3],极化聚合物最高耐热温度已达 350°C ^[4],同时 IBM、中科院化学所和南加州大学分别报道了在 225°C ^[5]、 195°C ^[6] 和 175°C ^[7] 偶极取向可长期稳定的极化聚合物. 但到目前为止,同时具有较大非线性光学系数和较好偶极取向稳定性的高性能二阶 NLO 聚合物体系的报导尚不多见,极化聚合物的综合性能仍有待提高.

本文通过双酚 A-二(缩水甘油醚)与苯胺的逐步聚合反应合成了环氧树脂类先驱聚合物 BPAN,利用聚合物与重氮盐的重氮偶合反应,得到了侧链带有偶氮生色团的非线性光学聚合物 BPAN-1A-NT. 在此基础上,研究了单组分非线性光学聚合物 BPAN-1A-NT 和双组分非线性光学聚合物体系(BPAN-1A-NT + 异氰酸酯交联剂 M20S)的极化非线性光学性能和稳定性.

1 实验部分

1.1 主要原料

双酚 A 二(缩水甘油醚),牌号 E-53,岳阳化工厂环氧树脂厂,工业产品;异氰酸酯类交联剂 M20S(改性液体 MDI),异氰酸酯质量百分含量

* 2003-04-29 收稿,2003-07-08 修稿;863 项目(项目号 2002AA313130);** 通讯联系人

31% ~ 32%, 北京宝拉聚氨酯公司, 工业产品; 苯胺, 北京市昌平石鹰化工厂, 分析纯; 对硝基苯胺, 上海试剂厂, 分析纯; 四氢呋喃, 北京化工厂, 分析纯, 用金属 Na 除水。

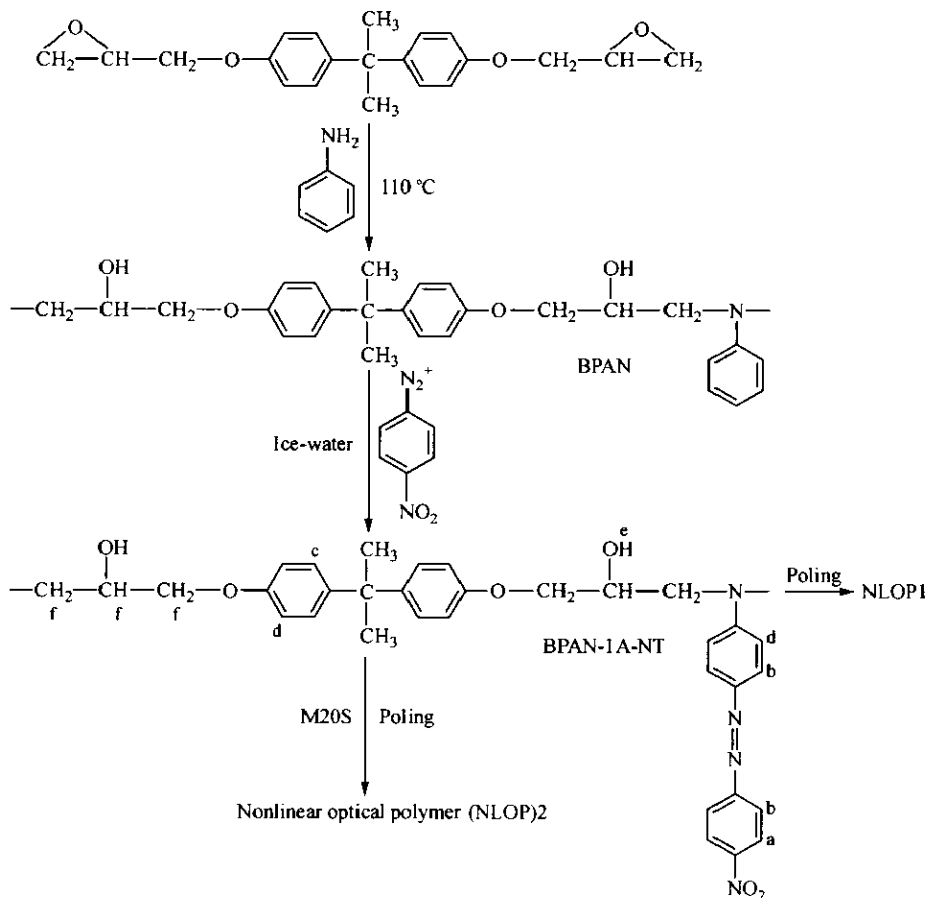
1.2 所用设备及测试方法

旋转匀胶机, 中国科学院微电子中心研究部生产的 KW-4A 型台式匀胶器. 示差扫描量热分析 (DSC), TA Thermal Solutions MDSC 2910 型示差扫描量热仪, N_2 保护, 10 K/min 升温进行测量. 红外光谱分析采用 Nicolet 560-IR 傅立叶变换红外光谱仪, 将样品配成溶液涂于溴化钾 (KBr) 盐片上, 烘干溶剂成膜后测定. 核磁共振氢谱分析 (^1H -NMR) 以氘代二甲基亚砜 ($DMSO-d_6$) 为溶剂, 用 TMS 内标, 常温下在 Varin 公司 UNITY-200 型核磁共振仪上进行测试. 分子量及其分布的测定是采用 Waters 150C 型凝胶渗透色谱仪, 以窄分布的聚苯乙烯试样为标准, 四氢呋喃为淋洗液. 紫外可见光谱分析采用 PERKIN ELMER Lambda Bio 40 型紫外可见光谱仪测定. 电晕极化、二次谐波测定装置、和 NLO 性能稳定性测试条件等见文献[8].

1.3 NLO 聚合物 BPAN-1A-NT 的合成

聚合物参考文献[9, 10]报道的方法合成, 反应路线如反应式 1 所示. 通过双酚 A 二(缩水甘油醚)和苯胺的逐步聚合反应得到先驱聚合物 BPAN. 利用先驱聚合物的后重氮偶合反应, 得到了侧链带有偶氮生色团的聚合物 BPAN-1A-NT.

将 0.69 g 对硝基苯胺溶解于 1 mL 浓硫酸和 15 mL 冰醋酸的混合溶液, 冷却至 5℃, 滴加 0.40 g $NaNO_2$ 的水溶液. 冰水浴条件下搅拌至溶液澄清, 得到稳定的对硝基苯胺重氮盐. 取 1.89 g 先驱聚合物 BPAN 溶于 250 mL DMF, 冰水浴冷却. 将上述的重氮盐溶液逐滴加入到先驱聚合物 BPAN 溶液中, 体系在冰水浴条件下搅拌反应 12 h. 用大量水沉淀, 产物在 THF 中溶解, 石油醚中沉淀, 得到红色粉末 BPAN-1A-NT 2.34 g, 收率 94.1%. IR (KBr/ cm^{-1}): 3420 (OH, m), 1602、1510 (Benz. Ring, s), 1243 (C—O, s); ^1H -NMR ($DMSO-d_6$) 列有 7 种 H 的核磁共振吸收峰 (a ~ g): δ 8.31 (2H), δ 7.82 (4H), δ 7.00 (4H), δ 6.83 (6H), δ 5.41 (2H), δ 4.10 ~ 3.57 (10H), δ 1.55 (6H).



Scheme 1 Synthetic route of polymers

1.4 聚合物膜的制备

单组分聚合物膜的制备是将聚合物 BPAN-1A-NT 0.50 g 溶于 10 mL 无水 THF, 在 ITO 玻璃片上旋转涂膜, 转速 800 r/min, 时间 30 s. 将制得的聚合物膜在真空烘箱常温干燥 24 h.

双组分聚合物膜的制备是将聚合物 BPAN-1A-NT 0.50 g 溶于 10 mL 无水 THF, 加入 0.22 g 异氰酸酯交联剂 M20S, 搅拌均匀, 在 ITO 玻璃片上旋转涂膜, 转速 800 r/min, 时间 30 s. 将制得的聚合物膜在真空烘箱常温干燥 24 h.

2 结果讨论

2.1 聚合物合成

聚合物 BPAN-1A-NT 的偶氮官能化度接近 100%, 玻璃化转变温度 T_g 为 120℃, 数均分子量 47000, 多分散系数为 2.2. 该聚合物在 THF、DMF 和 DMSO 等极性溶剂中有很好的溶解性.

2.2 极化和 NLO 性能

参照文献[8]的极化装置, 对单组分聚合物 BPAN-1A-NT 膜和双组分聚合物 BPAN-1A-NT (M20S 薄膜进行极化, 极化电压为 7.5 kV, 极化温度 160℃, 时间 30 min. 二次谐波发生装置所用光源为 Nd:YAG 激光, 其基频光波长 $\lambda = 1064$ nm, 以石英晶体为参比, 测得极化 BPAN-1A-NT 薄膜的二阶非线性光学系数 d_{33} 为 32.2 pm/v, 极化 BPAN-1A-NT/M20S 薄膜的二阶非线性光学系数 d_{33} 为 105.2 pm/v.

相对于作为参比的单组分体系 BPAN-1A-NT, 由于加入异氰酸酯交联剂, 双组分体系 BPAN-1A-NT/M20S 中生色团密度会有所下降, 但上述实验数据却表明其非线性光学系数 d_{33} 反而有大幅度的增加. 这一结果指出了一种改进 NLO 材料性能的重要途径, 即在不改变生色团种类和不增加生色团密度的条件下, 有可能明显增加材料的 NLO 系数. 由一维刚性取向气体模型^[9]可知, 极化聚合物的宏观二阶非线性光学系数 $\chi^{(2)}$ 由下式决定:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; \omega_1, \omega_2) = N \times f_i(\omega) \times f_j(\omega_1) \times f_k(\omega_2) \times \langle \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) \rangle_{ijk}$$

式中 N 是单位体积内的生色团数目, $f_i(\omega)$ 、 $f_j(\omega_1)$ 、 $f_k(\omega_2)$ 是材料内电场校正因子, 角括号 $\langle \rangle$ 表示不同取向生色团对空间坐标 ijk 的统计平均. 当不考虑诱导偶极效应, 母体聚合物为各向同性时, $\langle \beta_{ijk}(-\omega; \omega_1, \omega_2) \rangle_{ijk} = \sqrt{0.6\Phi}$, Φ 为极化

膜中生色团的取向有序参数, 且有 $\Phi = 1 - A_p/A_0$, A_p 和 A_0 分别为聚合物薄膜极化前后的吸光度. 双组分体系 d_{33} 大大增加的可能原因是由于交联剂的引入, 在一定程度上减弱了偶氮生色团之间和聚合物链段之间的相互作用, 提高了偶氮生色团在电场作用下的取向能力, 宏观表现为生色团偶极取向有序性的提高. 为了验证上述推测, 我们记录了聚合物薄膜 BPAN-1A-NT 和 BPAN-1A-NT/M20S 的非线性光学系数 d_{33} 随着极化温度的变化曲线, 同时采用紫外可见光谱研究了极化聚合物薄膜中的生色团取向有序性.

图 1 是聚合物薄膜非线性光学系数 d_{33} 随着极化温度的变化曲线. 从图中可以看出, 相比较于单组分的聚合物 BPAN-1A-NT 膜, 加入异氰酸酯交联剂 M20S 的双组分聚合物 BPAN-1A-NT/M20S 膜可以在较低的温度下即开始极化, 且具有 d_{33} 数值更大, 增长更快的特点. 这说明, 异氰酸酯交联剂的加入在一定程度上减弱了聚合物体系的相互作用, 有利于提高体系中非线性光学生色团在电场作用下的取向能力.

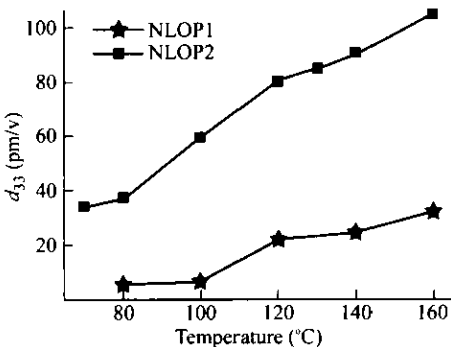


Fig. 1 d_{33} value of the films with the increasing of poling temperature

图 2 和图 3 分别为是两种薄膜极化前后的紫外可见光谱图. 从图中的极化前后的最大吸收强度比, 可以计算出取向有序参数 Φ . 对于单组分聚合物 BPAN-1A-NT, 极化后其取向有序参数为 0.28; 对于双组分 BPAN-1A-NT/M20S 体系, 极化后其取向有序参数为 0.47. 这一结果表明, 在同样的极化条件下, 双组分体系 BPAN-1A-NT/M20S 薄膜中的取向有序性明显高于单组分聚合物 BPAN-1A-NT, 因此, 使极化薄膜的 d_{33} 大大增加.

2.3 取向稳定性

非线性光学生色团沿电场方向的取向有序性排列, 属于一种热力学的不稳定状态, 聚合物链段

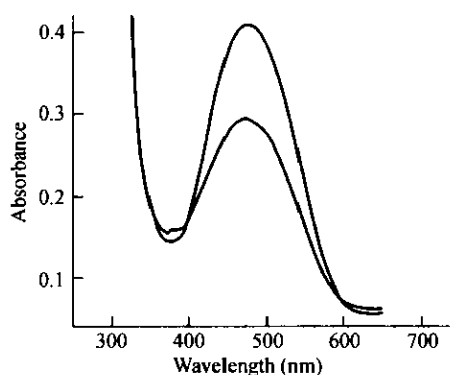


Fig. 2 UV-Vis spectra of BPAN-1A-NT before and after poling

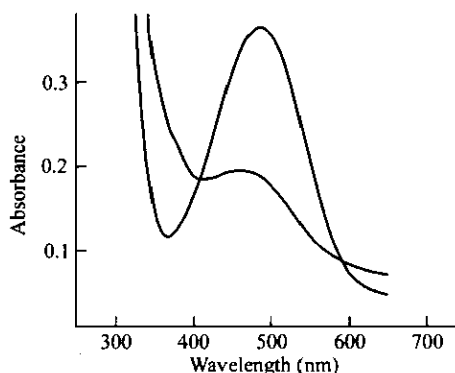


Fig. 3 UV-Vis spectra of BPAN-1A-NT/M20S before and after poling and cross-linking

或生色团自身的热运动,都将促进生色团解取向.随着温度的升高,这种热运动形式将逐渐剧烈,从而使得极化后的非线性光学聚合物的 d_{33} 值逐渐减小,并在聚合物的 T_g 附近快速衰减.相比较于线性的非线性光学聚合物体系,交联网状结构的非线性光学聚合物体系具有更高的 T_g ,同时,聚合物链段和生色团的运动都受到交联网络的限制,因此而具有更好的偶极取向稳定性.

图4是极化BPAN-1A-NT薄膜和极化BPAN-1A-NT/M20S薄膜中的 d_{33} 信号随温度的变化曲线.从图中可以看出,对于单组分体系,当升温到110℃时,其非线性光学系数 d_{33} 基本不变;但升温到120℃后, d_{33} 开始快速衰减.与单组分体系不同,双组分体系BPAN-1A-NT/M20S极化膜的非线性光学系数随温度的衰减明显减缓,到195℃衰减为初始值的85%,200℃以后才开始快速衰减.结果表明,与单组分体系BPAN-1A-NT相比,极化BPAN-1A-NT/M20S薄膜不但非线性光学系数有大幅度的增大,同时,偶极取向稳定性也有大幅度的

提高.

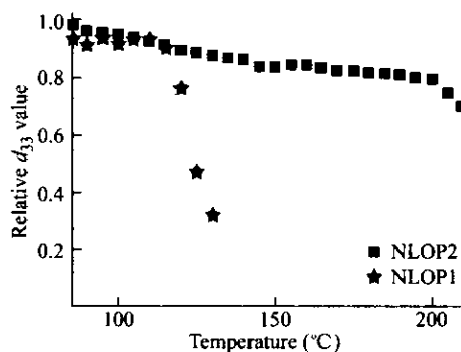


Fig. 4 Temporal stability of the SHG coefficients of the poled polymer films

双组分聚合物体系BPAN-1A-NT/M20S在电场极化的同时,聚合物BPAN-1A-NT中所含的羟基可与异氰酸酯交联剂M20S发生反应,使体系交联固化,形成交联的网状聚合物体系,同时将已经发生取向的偶氮生色团的有序取向固定下来,从而达到了提高极化聚合物偶极取向稳定性的效果.在上述实验中,为使体系完全交联,所加的异氰酸酯交联剂M20S相对于体系中的羟基过量约5%(摩尔百分比).图5是聚合物BPAN-1A-NT和交联后的双组分体系BPAN-1A-NT/M20S的DSC曲线.聚合物BPAN-1A-NT的 T_g 为120℃,因此,当升温到120℃后,其 d_{33} 开始急剧衰减.交联后的BPAN-1A-NT + M20S聚合物体系 T_g 为195℃.这和极化聚合物的偶极曲线稳定性基本相吻合的.在玻璃化转变温度之后,可看到有一个小的放热峰.这说明在上述体系中有极少量的基团尚未完全反应.在固相中,聚合物上的基团发生碰撞和反应的几率大大下降,只有在较高的温度下,才能发生反应.使这些基团完全反应,将有可能进一步提高材料的稳定性.

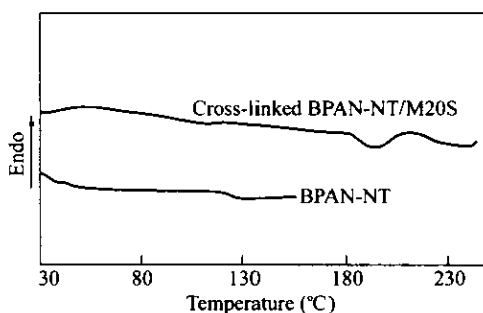


Fig. 5 DSC thermograms of BPAN-1A-NT and cross-linked BPAN-1A-NT + M20S

综上所述,本文通过在非线性光学聚合物 BPAN-1A-NT 中加入异氰酸酯交联剂 M20S,得到了双组分非线性光学聚合物体系 BPAN-1A-NT/M20S.系统研究了其 NLO 性能和极化稳定性.研究表明,M20S 中所含异氰酸酯基团和聚合物 BPAN-1A-NT 中羟基的交联反应,使得极化后的聚合物体系具有很好的极化偶极取向稳定性, d_{33} 在

200℃左右的保持率为 80%.同时,由于 M20S 的加入,提高了偶氮生色团极化后的取向有序性,使得极化聚合物二阶非线性光学系数达 105.2 pm/v.得到了同时具有较大非线性光学系数和高偶极取向稳定性的二阶非线性光学聚合物.有关上述聚合物在电光调制器中的应用研究将在后续相关文章中陆续报道.

REFERENCES

- 1 Meredith G, Van D J, Williams D. *Macromolecules*, 1982, 15: 1385 ~ 1389
- 2 Garito A, Singer K. *Laser Focus*, 1982, 80: 59 ~ 63
- 3 Haper A W, Sun S, Dalton L R, Garner S M, Chen A, Kalluri S, Steier W H. *J Opt Soc Am B*, 1998, 15: 329 ~ 337
- 4 Verbiest T, Burland D M, Jurich M C, Lee V Y, Miller R D, Volksen W. *Science*, 1995, 268: 1604 ~ 1606
- 5 Miller R D, Burland D M, Jurich M C, Lee V Y, Moylan C R, Thackara J L, Twieg R J, Verbiest T, Volksen W. *Macromolecules*, 1995, 28: 4970 ~ 4974
- 6 Li S J, Yang Z, Wang P, Kang H, Wu W, Ye C, Yang M, Yang X. *Macromolecules*, 2002, 35: 4314 ~ 4316
- 7 Oh M C, Zhang H, Zhang C, Erlig H, Dalton L R. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, 2001, 7(5): 826 ~ 835
- 8 Zhu P W, Wang P, Wu W, Ye C. *J Nonlinear Opt Mater*, 1999, 4: 461 ~ 469
- 9 Wang X G, Kumar J, Tripathy S K. *Macromolecules*, 1997, 30: 219 ~ 225
- 10 He Y N, Wang X G, Zhou Q X. *Polymer*, 2002, 43(26): 7325 ~ 7333

ISOCYANATE CROSSLINKED EPOXY-BASED SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL POLYMERS

YU Zhibin¹, YANG Zhou², HE Yaning¹, WANG Xiaogong¹, YE Cheng²

(¹ Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

(² Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Synthesis, characterization and nonlinear optical properties of isocyanate crosslinked epoxy-based second-order nonlinear optical (NLO) polymers were studied in this paper. The epoxy-based second-order NLO polymer (BPAN-1A-NT) was synthesized through the coupling reaction between *p*-nitrophenyl diazonium salt and an epoxy-based precursor polymer, which was prepared by the polycondensation of diglycidyl ether of bisphenol-A and aniline. Bi-component (BPAN-1A-NT/M20S) thin films were prepared by spin-coating from the solution of BPAN-1A-NT mixed with certain amount of a cross linking agent M20S (MDI based isocyanate). The epoxy-based second-order NLO polymer BPAN-1A-NT could be crosslinked by the reaction with isocyanate during the poling process. A high second-order nonlinear optical coefficient of 105.2 pm/v at 1.064 μm was obtained for the bi-component films after corona poling. Moreover, thermal stability measurement of poled BPAN-1A-NT/M20S films showed good dipole orientation stability at high temperature, retaining above 80% of the initial d_{33} value at 200℃. At the sametime for the single component BPAN-1A-NT thin film its d_{33} value was 33.2 pm/v only and the d_{33} value decreased obviously when the temperature was higher than 120℃.

Key words Nonlinear optical polymer, Isocyanate, Epoxy-based, Curing, Stability