

聚合物重氮偶合反应制备二阶非线性光学聚酰亚胺*

黄福荣 和亚宁 叶 钢 王晓工**

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 在合成一种新的二胺单体[2-(*N*-乙基苯胺基)-乙氧基对苯二胺]基础上,与 6FDA(4,4'-(六氟异丙基)-双邻苯二甲酸酐)反应制备了聚酰亚胺先驱聚合物,利用聚合物的后重氮偶合反应将硝基偶氮苯生色团引入到聚合物当中.此方法避免了亚胺化苛刻条件对生色团的影响,在温和条件下能达到高的官能化度.对侧链型偶氮聚酰亚胺材料的二阶非线性光学性能进行了测试,其 d_{33} 可达 39.2 pm/V.

关键词 后重氮偶合,二阶非线性,聚酰亚胺

随着信息技术的飞速发展,利用光作为信息传输、存储、处理工具的光学器件(如光电调制器、光开关、倍频器等)得到了广泛的应用,而二阶非线性光学(NLO)材料是实现这一目标的关键性材料之一. NLO 聚合物与无机材料相比具有非线性系数大、响应时间快、损伤阈值高、介电系数低、容易合成与裁剪、与现有微电子平面工艺兼容、可以在各种衬底上制备器件等优点,特别是有机聚合物制作多层材料,可以达到垂直集成,是现有铌酸锂晶体等无机材料做不到的^[1-3]. 铌酸锂晶体最高的 EO 系数为 32 pm/V,而聚合物薄膜的性能已经远高于无机物^[4].

聚合物 NLO 材料器件化的要求之一是具有优异的高温取向稳定性.而聚酰亚胺是一类具有耐高温特性和高的玻璃化转变温度(T_g)以及环

境稳定性的功能高分子,作为介电涂层和高性能薄膜材料已经在微电子领域得到广泛应用.基于这些特点,近年学术界和工业界都在深入研究高 T_g 的聚酰亚胺类 NLO 材料.

在这些研究中,含偶氮基团的二阶非线性光学侧链型聚酰亚胺是一个极为重要的研究方向.偶氮聚合物相对容易制备以及具有较大的非线性光学系数.除了非线性光学性能,含偶氮苯生色团的聚合物还具有多种光响应性功能,可以用于光信息存储、光放大、光折变效应、集成光学等.目前合成二阶非线性含偶氮基团的侧链型聚酰亚胺的方法总结起来可以分为两类^[5](如图 1 所示).一种是 Yu 等^[6-9]通过合成含生色团的二胺单体,然后亚胺化制备聚酰亚胺.另一种是 Jen 等^[10,11]通过 Mitsunobu 反应^[12],将生色团接到含有羟基的

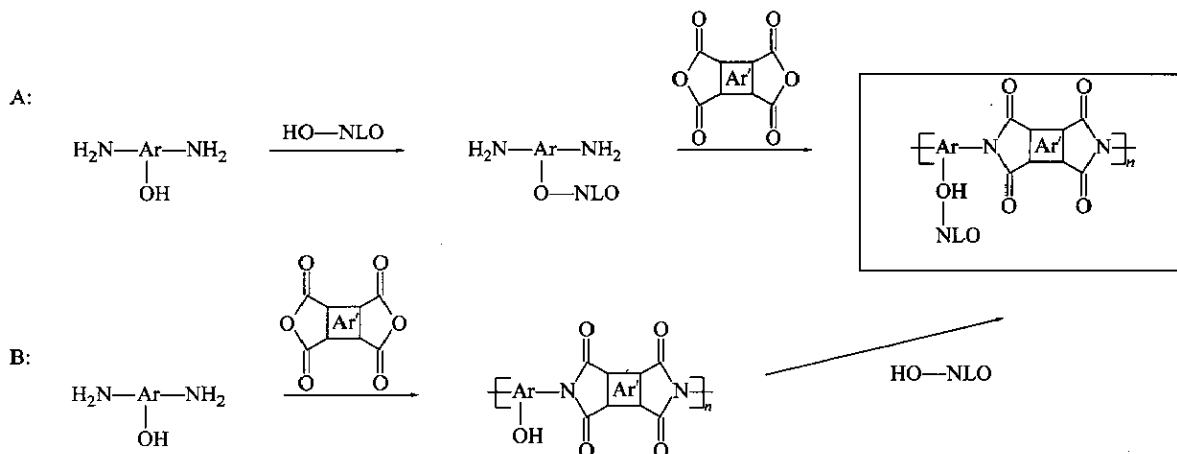


Fig.1 Synthetic routes for azo polyimide reported before

聚酰亚胺先驱聚合物上,获得含偶氮基团的二阶非线性光学侧链型聚酰亚胺.对于路线 A,生色团先通过共价键接到二胺单体上然后进行聚合反应,由于聚合物亚胺化苛刻的条件会在一定程度上破坏生色团,因此应用受到了限制.而路线 B 则克服了路线 A 的缺点,利用温和的 Mitsunobu 反应引入生色团,然而路线 B 的生色团的官能化度无法达到 100%,而且昂贵的 Mitsunobu 催化剂也将阻碍该方法的工业应用.

鉴于这两种合成方法的不足,本文中提出利用聚合物的后重氮偶合反应制备非线性光学聚酰亚胺的反应途径.通过合成一种新的不含生色团的二胺单体,利用该二胺单体与酸酐反应生成了

可溶性的聚酰亚胺先驱聚合物,然后在温和的后重氮偶合反应条件下,制备了含偶氮基团的二阶非线性光学侧链型聚酰亚胺.详细讨论了该聚合物薄膜的二阶非线性光学系数和表面起伏光栅性能.

1 实验部分

1.1 单体及聚合物的合成

单体及聚合物的合成路线图见图 2. 通过两步亲核取代反应和一步还原反应制备得到二胺单体;然后通过化学亚胺化得到可溶性的聚酰亚胺先驱聚合物;最后通过聚合物的后重氮偶合反应制备含偶氮的聚酰亚胺.

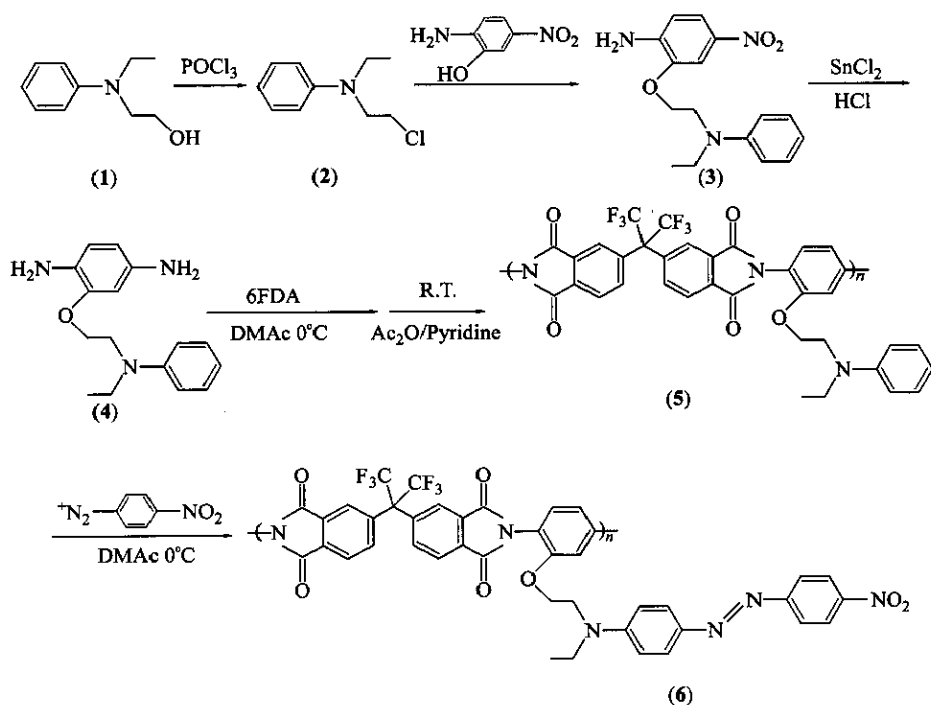


Fig. 2 Synthetic route for azo PI through post-polymerization azo-coupling reaction

1.1.1 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺 称取 *N*-乙基-*N*-(2-羟乙基)苯胺 5.00 g (30 mmol), 放入 25 mL 烧瓶中, 置入冰水浴中, 在搅拌下缓慢滴入 3 mL 三氯氧磷 (33 mmol), 撤去冰水浴, 在 110℃ 油浴下反应 3 h. 停止反应后加入 25 mL 水和 25 mL 正己烷, 调节 pH 值大于 8, 分液, 取有机相. 干燥有机相之后旋蒸得到产物 4.08 g, 产率 73.4%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.17 (3H, t), 3.41 (2H, q), 3.58 (4H, s), 6.70 (3H, t), 7.23 (2H, t).

1.1.2 *N*-(2-(5-氨基-硝基苯氧基)乙基)-*N*-乙基苯胺 称取 *N*-乙基-*N*-(2-氯乙基)苯胺 1.616 g

(8.8 mmol), 称量 2-羟基, 5-硝基苯胺 1.54 g (95%, 9.5 mmol), 均溶解于 80 mL DMSO 中, 再加入 10.0 g K_2CO_3 和 0.8 g KI (催化剂), 在 110℃ 下反应 12 h. 停止反应后将反应液倒入大量的水中沉淀. 过滤, 干燥, 得产物 1.223 g, 产率为 46.2%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 1.05 (3H, t), 3.44 (2H, q), 3.71 (2H, t), 4.16 (2H, t), 6.20 (2H, s), 6.59 (1H, t), 6.64 (1H, d), 6.72 (2H, d), 7.12 (2H, t), 7.54 (1H, d), 7.68 (1H, m).

1.1.3 2-(*N*-乙基苯胺基)-乙氧基对苯二胺

称取 *N*-(2-(5-氨基-硝基苯氧基)乙基)-*N*-乙基苯

胺 0.301 g (1.0 mmol), 溶解于 30 mL 浓 HCl 溶液 (36.5%) 中, 再加入 SnCl_2 1.50 g, 在氮气保护下进行, 搅拌室温反应 24 h. 停止反应后, 将反应体系置于冰水浴中, 往反应溶液中滴加 NaOH 溶液 (40%), 至 $\text{pH} > 13$, 溶液先是出现沉淀, 之后又部分溶解, 过滤, 得到沉淀. 将得到的沉淀溶解于适量 THF 中 (部分为不溶物), 过滤, 取滤液, 将滤液倒入大量石油醚中沉淀, 抽滤, 将其真空干燥得产物 0.239 g, 产率 88.2%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ) (见图 3): 1.10 (3H, t), 3.44 (2H, q), 3.68 (2H, t), 3.82 (2H, s), 3.96 (2H, t), 4.25 (2H, s), 5.99 (1H, d), 6.18 (1H, s), 6.37 (1H, d), 6.58 (1H, m), 6.77 (1H, d), 7.16 (1H, m).

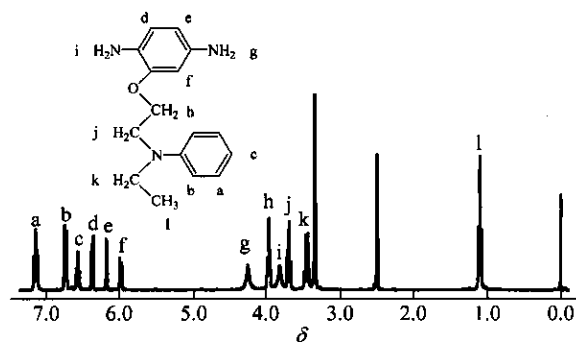


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) of diamine

1.1.4 聚酰亚胺先驱聚合物 在冰浴条件下, 磁搅拌下, 加入二胺单体 1.084 g (4.0 mmol) 和 6.0 mL DMAc. 在二胺单体完全溶解后, 加入酸酐 6FDA 1.776 g (4.0 mmol) 和 6 mL DMAc. 氮气保护下反应 5 h, 逐渐升温至室温, 反应 48 h, 停止反应. 加入 30 mL 乙酸酐和 35 mL 吡啶, 室温下反应 48 h. 将反应溶液倒入快速搅拌的大量甲醇中沉淀, 过滤, 干燥得产物 2.451 g, 产率 90.2%. IR (KBr , cm^{-1}): 1599 1508 1433 (Benz. ring, s), 1732 (CO-N , s), 1257 (C-O , s), 1370 1296 (C-F , s). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) 见图 4. T_g 为 211 $^{\circ}\text{C}$.

1.1.5 含偶氮聚酰亚胺 称取聚酰亚胺先驱聚合物 0.679 g (1 mmol), 溶解于 60 mL DMAc 中, 搅拌过夜后溶解完全, 置于冰浴中, 将配好的重氮盐缓慢滴入溶液中. 保持冰浴反应 12 h, 将溶液倒入大量水中沉淀, 过滤, 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥后将产物溶解于 THF 中, 倒入大量石油醚中沉淀, 过滤, 干燥得产物 0.770 g, 产率 93.0%. IR (KBr , cm^{-1}): 1601 1516 1423 (Benz. ring, s), 1732 (CO-N , s), 1255 (C-O ,

s), 1340 1134 (C-F , s). T_g 为 220 $^{\circ}\text{C}$.

1.2 薄膜的制备

将 0.1 g 聚合物溶于 1 mL DMAc 中, 然后将溶液用 0.2 μm 针头过滤器过滤. 将基片 (玻璃片、石英片等) 分别用去离子水和热丙酮浸泡、冲洗后干燥. 然后将上述溶液在基片上旋涂成膜, 真空 70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 48 h, 得到表面光洁的聚合物薄膜. 所得聚合物薄膜的厚度控制在 0.8 μm 左右.

1.3 聚合物薄膜的极化

参照文献 [14] 的极化装置, 对聚合物薄膜进行极化. 极化电压为 7.0 kV, 极化温度为 210 $^{\circ}\text{C}$. 二次谐波测定装置所用光源为 Nd:YAG 脉冲激光, 其基频光波长 $\lambda = 1064$ nm, 以石英晶体为参比.

1.4 表面起伏光栅的加工及表面形态检测

表面起伏光栅制备采用两束 P 偏振干涉的 488 nm Ar^+ 激光. 具体光路参照文献 [13]. 光栅的形貌用原子力显微镜 (AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments Co.) 来检测.

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成和表征

反应采用聚合物的后重氮偶合反应将偶氮生色团引入到先驱聚合物中. 图 3 是带苯胺残基的二胺单体的氢核磁共振谱图. 有关质子共振的化学位移位置和强度说明已合成了该结构的单体. 聚酰亚胺先驱聚合物的合成采用化学酰亚胺法. 用乌氏粘度计测定合成的聚酰亚胺先驱聚合物的粘度为 0.60 dL/g (30 $^{\circ}\text{C}$, NMP 中测定). 图 4 是聚酰亚胺先驱聚合物和含偶氮聚酰亚胺的氢核磁共振谱图, 可以看到对应 $\delta = 6.40$ 处为聚酰亚胺先驱聚合物侧链苯环胺基对位氢的核磁共振吸收峰, 经后重氮偶合反应后, 此峰完全消失. 同时, 由于引入偶氮基团的共轭效应和硝基的强吸电子作用, 苯胺残基上的质子化学位移明显移到低场方向. 由氢核磁谱图可以看出后重氮偶合反应的效率是非常高的, 得到聚合物的偶氮官能度可接近 100%.

由 DSC 分析得到先驱聚合物和偶氮聚合物的玻璃化转变温度分别为 211 $^{\circ}\text{C}$ 和 220 $^{\circ}\text{C}$. 图 5 为该偶氮聚酰亚胺在 DMAc 溶液中的紫外-可见光谱吸收图, 其中最大吸收峰位置在波长 491 nm 处. 从图中可以看到典型假茛菪型偶氮生色团的特征, 最大吸收对应偶氮生色团电子的 $\pi-\pi^*$ 跃迁.

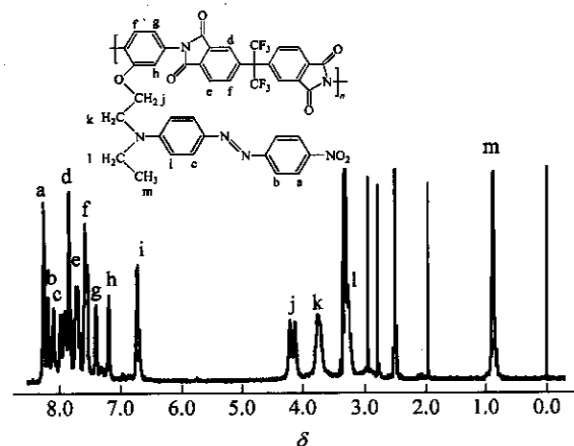
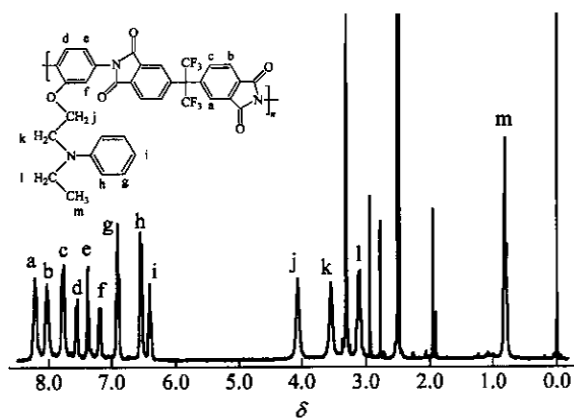


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) of precursor polyimide and azo polyimide.

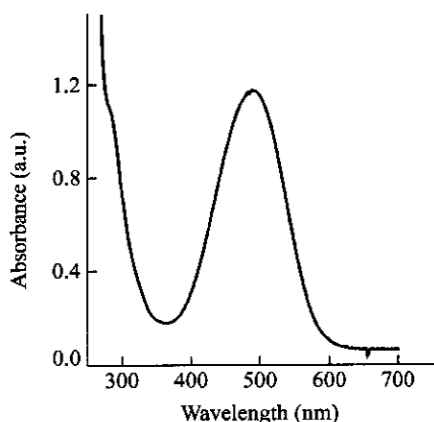


Fig. 5 UV-Visible absorption spectrum of azo polyimide in DMAC solution

2.2 聚合物的非线性光学性能

本文采用电晕极化的方法诱导偶氮生色团取向. 聚合物薄膜的最佳极化温度一般选择在玻璃化温度附近. 温度过高, 极化电流会随着温度的增高而明显增加, 导致聚合物膜被击穿或破坏. 采用极化和原位测定非线性光学系数(d_{33})的方法. 测

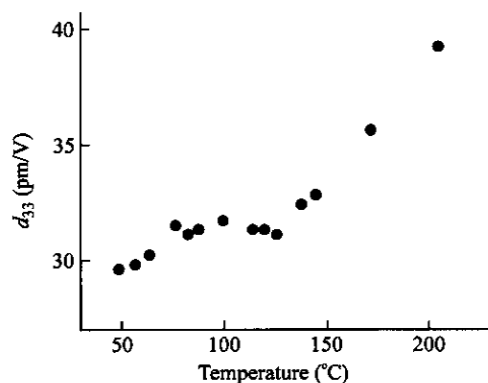


Fig. 6 d_{33} of the azo polymer film with the increasing of poling temperature

定了不同极化温度下的 d_{33} , 得到的 d_{33} 随温度变化的曲线如图 6 所示. 当温度高于 130°C 时, 测得极化聚合物薄膜的二阶非线性光学系数 d_{33} 明显增加. 当温度达到 205°C 时, 其 d_{33} 值达到最大值为 39.2 pm/V . 从图 6 可以看到, 极化温度对薄膜的 d_{33} 有明显影响. 当温度高于 230°C 时, 聚合物膜会被部分击穿. 这一温度对应聚合物膜的玻璃化转变温度. 因此, 该聚合物的最佳极化温度应该为 $205 \sim 210^\circ\text{C}$ 范围.

2.3 聚合物的光致起伏光栅性能

偶氮聚合物一个非常重要的性能是可形成可逆表面起伏光栅. Natansohn 等和 Tripathy 等曾报道在干涉偏振激光作用下, 偶氮聚合物膜表面分子可发生宏观质量迁移, 形成可擦的表面起伏光栅 (surface relief gratings)^[15,16]. 这种表面起伏结构在光信息存储、集成光学等方面具有巨大的应用潜力. 本文合成的偶氮聚酰亚胺在激光照射下, 可形成明显的表面起伏光栅. 图 7 为经过 30 min 的干涉 Ar^+ 激光照射后, 在含偶氮聚酰亚胺表面形

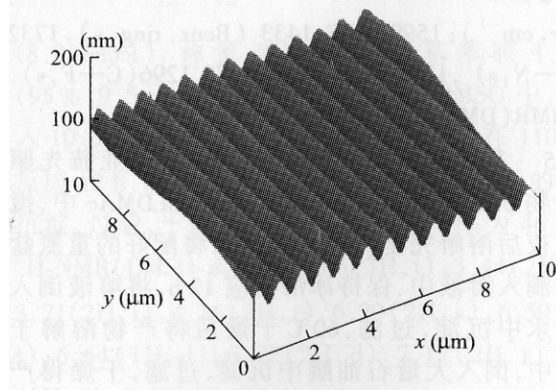


Fig. 7 AFM image of the surface relief grating formed on the azo polymer film

成的表面起伏光栅的原子力显微镜图.由图可见,聚合物表面形成了规则的正弦波形的表面起伏结构.由于该聚合物具有较高的玻璃化转变温度和稳定性,此类聚合物有可能成为一类高性能的表面起伏光栅材料.

综上所述,本文建立了利用聚合物后重氮偶

合制备偶氮聚酰亚胺的方法.该方法可避免在合成偶氮聚酰亚胺时,酰亚胺化反应所需的苛刻条件,在温和条件下就可以获得很高的官能化度.得到的聚酰亚胺具有良好的成膜性、溶解性和很好的热稳定性.聚合物的非线性光学系数(d_{33})为 39.2 pm/V.

REFERENCES

- 1 Meredith G R, van Dusen J G, Williams D J. *Macromolecules*, 1982, 15: 1385 ~ 1389
- 2 Meredith G R, Bull M R S. *Macromolecules*, 1998, 31: 24 ~ 29
- 3 Katz H, Singer K, Sohn J, Dirk C, King L, Gordon H. *J Am Chem Soc*, 1987, 109: 6561 ~ 6563
- 4 Yesodha S K, Sadasiva C K, Tsutsumi N. *Prog Polym Sci*, 2004, 29: 45 ~ 74
- 5 Leng W N, Zhou Y M, Xu Q H, Liu J Z. *Polymer*, 2001, 42: 7749 ~ 7754
- 6 Yang S Y, Peng Z H, Yu L P. *Macromolecules*, 1994, 27: 5828 ~ 5832
- 7 Yu D, Yu L P. *Macromolecules*, 1994, 27: 6718 ~ 6721
- 8 Yu D, Gharavi A, Yu L P. *Macromolecules*, 1995, 28: 784 ~ 786
- 9 Yu D, Gharavi A, Yu L P. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 11680 ~ 11686
- 10 Chen T A, Jen A K-Y, Cai Y. *Macromolecules*, 1996, 29: 535 ~ 539
- 11 Chen T A, Jen A K-Y, Cai Y. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 7295 ~ 7296
- 12 Mitsunobu O, Wada M, Sano T. *J Am Chem Soc*, 1972, 94: 679 ~ 680
- 13 He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Zhou Qixiang(周其康). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (3): 336 ~ 340
- 14 Zhu P W, Wang P, Wu W, Ye C. *J Nonlinear Opt Phys*, 1999, 8(4): 461 ~ 469
- 15 Rochon P, Batalla E, Natansohn A. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 136 ~ 138
- 16 Kim D Y, Tripathy S K, Li L, Kumar J. *Appl Phys Lett*, 1995, 66: 1166 ~ 1168

NONLINEAR OPTICAL AZO POLYIMIDE FROM POST-POLYMERIZATION AZO-COUPLING REACTION

HUANG Furong, HE Yaning, YE Gang, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A nonlinear optical (NLO) azo polyimide has been synthesized by post-polymerization azo coupling reaction. In the process, a new diamine monomer, ([2-(*N*-ethylanilino)-ethoxyl] *p*-phenylenediamine), was synthesized and then reacted with 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoroisopropylidene dianhydride (6FDA) to obtain a polyimide-based precursor polymer. The precursor polymer owned excellent solubility in DMSO, DMF and other polar organic solvents. Through post-polymerization azo-coupling reaction of the precursor polymer, the NLO azo polyimide was obtained. This synthetic scheme can avoid exposure of the azo chromophore to the rigorous imidization conditions required in the synthesis of polyimide. By the scheme, the degree of functionalization of the azo polyimide can reach about 100% under mild reacting condition and the product can be easily separated from the solution. The polymer synthesized was characterized by using spectroscopic methods and thermal analysis. The polymer shows good solubility, processibility and thermal-stability. The d_{33} of the polymer film is 39.2 pm/V.

Key words Post-polymerization azo-coupling reaction, Second-order nonlinear optic, Polyimide