

偶氮苯侧链结构对聚丙烯酸酯三阶非线性光学性能影响*

方 敏¹ 徐洪耀^{1**} 光善仪¹ 唐本忠^{1,2} 蒋民华³

(¹安徽大学化学化工学院 安徽省绿色高分子材料重点实验室 合肥 230039)

(²香港科技大学化学系 香港九龙) (³山东大学晶体材料重点实验室 济南 250100)

摘 要 设计合成了一系列含偶氮苯非线性生色团的丙烯酸酯,并采用溶液聚合法合成了功能化的聚丙烯酸酯,利用 FTIR、NMR、UV 等对化合物的结构进行了表征,证实得到了指定结构的化合物.利用 Z-扫描技术对合成的聚丙烯酸酯的非线性光学性能进行了研究,通过对聚合物的非线性光学吸收拟合,计算得到非线性吸收系数 β 和三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$,并探讨了取代基生色团分子结构与高分子三阶非线性光学性能的关系,结果显示增大侧链生色团 π 电子离域长度或强 D- π -A(推拉基团)结构均可有效提高聚合物的三阶非线性光学性能.

关键词 非线性光学,聚丙烯酸酯,偶氮苯,Z-扫描

自从 21 世纪 60 年代初 Franken 等发现石英晶体的倍频效应以来,非线性光学(NLO)材料的研究有了飞跃的发展.随着信息时代的到来,高速光通信、光信息处理和光计算等领域取得了飞速发展,对三阶非线性光学材料的研究起到了巨大的推动作用,也提出了更高的要求.早期 NLO 材料的研究主要集中于无机晶体和半导体材料,许多已得到了实际应用,如 LiNbO_3 、 KH_2PO_4 及 GaAs 等.与这些无机材料相比,有机 NLO 材料因具有 NLO 效应强、响应速度快、光学损耗阈值高、介电常数低等优点,使其得到了更快的发展.作为 NLO 材料,聚合物的分子链以共价键连接,因而还具有力学强度机械强度高、化学稳定性优异、加工性能优良、易制成器件和使材料多样化等诸多优点^[1,2].

偶氮类化合物是一类含有共轭大 π 电子体系的物质,当连接有给电子和吸电子的取代基时,电子移动更为有利,从而增大其非线性光学效应.含推拉电子结构偶氮 NLO 生色团具有较大的二阶非线性极化率^[1,2].根据 Schuling 的非线性光学理论^[3],二阶非线性生色团连接到高分子中,将有效提高材料的三阶非线性光学性能,由此这类三阶非线性高分子材料相继被合成^[4-6],然而系统研究二阶非线性生色团结构对高分子三阶非线性性

能影响规律的文献较少报道.

本文设计、合成和表征了一系列含不同偶氮苯非线性色团的聚丙烯酸酯,并运用 Z-扫描技术对聚合物的三阶非线性光学性能进行了研究,系统探讨了聚合物中生色团结构对高分子三阶非线性光学性质的影响规律,为新型非线性光学材料的设计提供基础.

1 实验部分

1.1 试剂及测试仪器

对溴苯胺,Acros,分析纯;三苯基膦二氯化钼,Acros,分析纯;苯乙炔,Fluka,分析纯;*N*-甲基苯胺,东京化成,分析纯;对硝基苯胺,北京市昌平石鹰化工二厂,分析纯;盐酸,江阴市化学试剂厂,化学纯;亚硝酸钠,上海振兴试剂厂,分析纯;乙酸钠,淮南市化学试剂厂,分析纯;碘化亚铜,北京市平谷双燕化工厂,分析纯;二环己基碳酰亚胺(DCC)、4-(*N,N*-二甲基)氨基吡啶(DMAP)和三乙胺,中国医药集团上海化学试剂公司,化学纯;苯酚和氯化铵,分析纯,江苏洪声化工厂;氨水,江苏洪声化工厂,化学纯;无水乙醇、四氢呋喃、二氯甲烷、石油醚、乙酸乙酯等溶剂均为分析纯.

红外光谱分析采用 Nicolet 170sx 型傅立叶变换红外光谱仪;¹H-NMR 采用 BRUKER AVANCE/

* 2004-12-28 收稿,2005-03-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 90206014,50472038),安徽省优秀青年基金(基金号 04044060),安徽省高层次人才研究奖励基金(基金号 2004x027)和新世纪优秀人才基金(基金号 NCET-04-0588)资助项目;

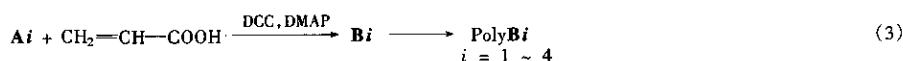
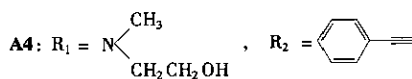
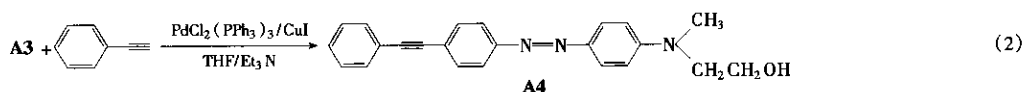
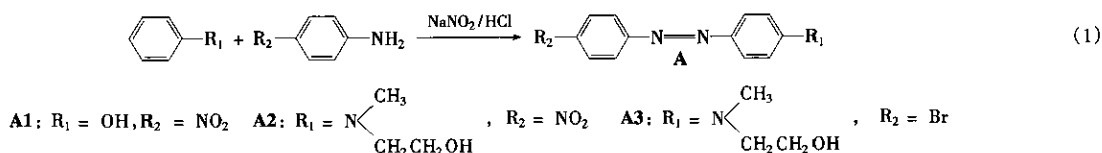
** 通讯联系人, E-mail: xuhongy@mail.hf.ah.cn

DMX 500 核磁共振仪;聚合物的分子量的测定是采用 Waters 515 型凝胶渗透色谱仪,以 THF 为淋洗液,窄分布的聚苯乙烯为标样.紫外-可见吸收光谱和待测样品在 532 nm 波长透过率均采用 TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计测试.非线性光学测试采用 Z-扫描技术具体如下.光源是 Continuum 公司的 ns/ps 调 Q 倍频 Nd:YAG 激光器,波长为 532 nm,脉宽为 8 ns,重复频率为 1 Hz,入射到样品上的脉冲能量为 0.4 mJ,透镜焦点处光束腰半径为 26 μm ,激光的峰值功率为 2.36 GW/cm.实验所用的样品池厚度为 1 mm,样品的浓度为 0.1 mg/mL(溶剂 THF, POLYB3 的浓度为 0.02 mg/mL).激光束近似为高斯光束.入射光经可调衰减器后,由分束镜分成两束.一束作为参考

光,由能量探测器 D1(RJP735)接收,用来监测入射激光能量变化;置于一高精度可移动的平台,沿入射光方向移动(Z 坐标方向).样品位于焦点处,在焦点后方 75 cm 处放置直径为 2 mm 的小孔(小孔线性透射率 $S = 0.12$),小孔前的分束片将透射过样品的光束分成两束,一束光用探测器 D2 接收,作为测定非线性吸收的信号;另一束前面放有光阑,用探测器 D3 接收进入小孔的光信号,作为非线性测试的信号.

1.2 聚合物的合成^[7-9]

A1 ~ A3 是按(1)式合成,而 A4 是由 A3 与苯乙炔反应(2)式合成的.单体 Bi 则按(3)式合成的,聚合而生成相应的聚合物.



1.2.1 偶氮苯生色团的合成 4-硝基偶氮苯酚(A1)的合成是将 2.76 g 对硝基苯胺溶于 6.9 mL 浓盐酸中,冰水浴冷却,在快速搅拌下滴加 1.52 g NaNO₂ 的冰水溶液(15%),反应温度控制在 5℃ 以下.在冰水浴下放置 15 min 后,将 0.2 g 尿素用适量蒸馏水溶解,滴入到重氮盐中,除去过量的亚硝酸,获得对硝基苯胺的重氮盐溶液.将 1.97 g 苯酚溶于 0.90 g NaOH 的水溶液中后倒入 200 mL 氯化铵-氨水的缓冲溶液中(pH 约为 9),冰水冷却,搅拌下缓慢滴入重氮盐溶液.继续反应 2 h,滴加盐酸调节 pH 值至 5~6,抽滤,水洗,用乙醇重结晶,干燥后得到金黄色针状晶体,产率 87%. FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3416 (—OH); 1593, 1508, 1458 (—Ar); 1335 (—NO₂). ¹H-NMR (CDCl_3, δ): 5.34 (1H, s, OH); 6.98 (2H, d, $J_{3',2'} = J_{5',6'} = 8.5$, 3'-and 5'-H); 7.94 (2H, d, 2'- and 6'-H); 7.99 (2H, d, $J_{6,5} = J_{2,3} = 8.7$, 2- and 6-H); 8.37 (2H, d, 3- and 5-H).

4-硝基-4'-[(N-甲基, N-羟乙基)胺基]偶氮

苯(A2)的合成是将 2.76 g 对硝基苯胺溶于 6.9 mL 浓盐酸中,冰水浴冷却,在快速搅拌下滴加 1.52 g NaNO₂ 的冰水溶液(15%),反应温度控制在 5℃ 以下.在冰水浴下放置 15 min 后,将 0.2 g 尿素用适量蒸馏水溶解,滴入到重氮盐中,除去过量的亚硝酸,获得对硝基苯胺的重氮盐溶液.将 3.17 g N-甲基, N-羟乙基苯胺溶于 200 mL 乙酸-乙酸钠的缓冲溶液中(pH 约为 6),冰水浴冷却,搅拌下缓慢滴加重氮盐溶液.继续搅拌 2 h,抽滤,水洗,用乙醇重结晶得紫色片状晶体,产率 81%. FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3497 (—OH); 2958 (—CH₂); 1599, 1515, 1421 (—Ar); 1335 (—NO₂). ¹H-NMR (CDCl_3, δ): 1.28 (1H, s, OH); 3.27 (3H, s, CH₃); 3.73 (2H, t, $J = 5.1$, CH₂CH₂OH); 3.96 (2H, t, CH₂CH₂OH); 6.96 (2H, d, $J_{3',2'} = J_{5',6'} = 8.6$, 3'- and 5'-H); 8.03 (4H, d, 2'-, 6'-, 2- and 6-H); 7.87 (2H, d, $J_{3,2} = J_{5,6} = 8.6$, 3- and 5-H).

4-溴-4'-[(N-甲基, N-羟乙基)胺基]偶氮苯(A3)的合成是将 3.5 g 对溴苯胺溶于 1.52 g

NaNO₂ 的冰水溶液(15%),冰水冷却.激烈搅拌下缓慢滴入 8 mL 浓 HCl 反应温度控制在 5℃ 以下.在冰水浴下放置 15 min 后,将 0.2 g 尿素用适量蒸馏水溶解,滴入到重氮盐中,除去过量的亚硝酸,获得对溴苯胺的重氮盐溶液.

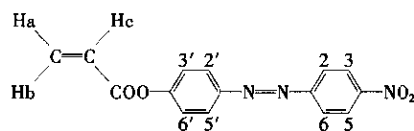
将 3.17 g *N*-甲基, *N*-羟乙基苯胺溶于 200 mL 乙酸-乙酸钠的缓冲溶液中(pH 约为 6),冰水浴冷却,搅拌下缓慢滴加重氮盐溶液.继续搅拌 2 h,抽滤,水洗,用乙醇重结晶得黄色絮状晶体,产率 70%. FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 3352 (—OH); 2950, 2914 (—CH₂); 1598, 1511 (—Ar). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 1.57 (1H, s, OH); 3.14 (3H, s, CH₃); 3.64 (2H, t, *J* = 5.5, CH₂CH₂OH); 3.90 (2H, t, CH₂CH₂OH); 6.83 (2H, d, *J*_{3',2'} = *J*_{5',6'} = 8.9, 3'- and 5'-H); 7.60 (2H, d, *J*_{3,2} = *J*_{5,6} = 8.6, 3- and 5-H); 7.73 (2H, d, 2- and 6-H); 7.87 (2H, d, 2'- and 6'-H).

1-苯基, 2-[4-(*N*-甲基, *N*-羟乙基)胺基偶氮苯基]乙炔(A4)的合成是将 49 mg 三苯基膦二氯化钼, 7 mg CuI 和 2.5 g A3 溶于 20 mL 三乙胺(干燥、重蒸)和 25 mL 四氢呋喃(干燥、重蒸)溶液中后,注入 0.86 mL 苯乙炔,无水无氧的氮气保护下回流搅拌 3 h.抽滤除去沉淀,滤液减压除溶剂后得到固体粗产物,将粗产物溶于四氢呋喃,用无水乙醇/石油醚重结晶得到亮深红色晶体,产率 86%. FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 3385 (—OH); 2919 (—CH₂); 1598 (—Ar). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 1.26 (H, s, OH); 3.17 (3H, s, CH₃); 3.65 (2H, t, *J* = 4.9, CH₂CH₂OH); 3.91 (2H, t, CH₂CH₂OH); 6.89 (2H, d, *J*_{3',2'} = *J*_{5',6'} = 6.6, 3'- and 5'-H); 7.36 (3H, t, 9-, 10- and 11-H); 7.55 (2H, d, *J*_{3,2} = *J*_{5,6} = 8.1, 3- and 5-H); 7.63 (2H, d, *J*_{8,9} = *J*_{12,11} = 8.2, 8- and 12-H); 7.87 (2H, d, 2- and 6-H); 7.93 (2H, d, 2'- and 6'-H). ¹³C-NMR (DMSO, δ): 39.5 (CH₃); 54.9, 60.5 (CH₂); 89.7, 91.4 (C≡C); 112.0, 122.5, 123.3, 124.4, 125.5, 131.8, 132.6, 144.1, 152.2, 152.5 (Ph)

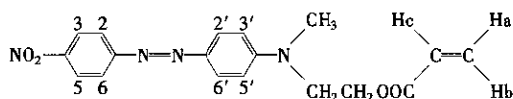
1.2.2 丙烯酸酯的合成 在装有 30 mL 无水二氯甲烷的圆底烧瓶中,加入 10 mmol 含羟基的偶氮苯化合物(A1 ~ A4), 11 mmol 的二环己基碳酰亚胺(DCC), 12 mmol 的丙烯酸, 1 mmol 的 4-(*N*, *N*-二甲基)氨基吡啶(DMAP), 氮气保护下室温搅拌,薄层色谱跟踪反应,反应 72 h 后过滤除去生

成的双环己基脲,滤液减压除溶剂二氯甲烷,得到的固体物溶于 THF 中,用中性氧化铝柱分离,洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯 = 4:1,得红色固体,产率 67% ~ 80%.

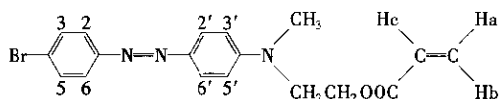
丙烯酸(4-硝基偶氮苯)氧酯(B1), FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 1730 (C=O); 1595, 1529, 1491 (—Ar); 1342 (—NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 6.09 (1H, d, *J* = 10.3, Ha); 6.36 (1H, q, Hc); 6.67 (1H, d, *J* = 17.5, Hb); 7.35 (2H, d, *J*_{3',2'} = *J*_{5',6'} = 8.5, 3'- and 5'-H); 8.04 (4H, d, 2'-, 6'-, 2- and 6-H); 8.39 (2H, d, *J*_{6,5} = *J*_{2,3} = 8.9, 3- and 5-H).



丙烯酸 [*N*-(4-硝基偶氮苯基), (*N*-甲基)氨基]-2-乙酯(B2) FTIR (KBr 压片, cm⁻¹): 2927, 2855 (—CH₂); 1722 (C=O); 1600, 1514, 1443 (—Ar); 1335 (—NO₂). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 3.20 (3H, s, CH₃); 3.82 (2H, t, *J* = 5.6, CH₂CH₂O); 4.42 (2H, t, CH₂CH₂O); 5.86 (1H, d, *J* = 10.4, Ha); 6.10 (1H, q, Hc); 6.67 (1H, d, *J* = 17.3, Hb); 6.87 (2H, d, *J*_{3',2'} = *J*_{5',6'} = 8.8, 3'- and 5'-H); 8.02 (4H, d, 2'-, 6'-, 2- and 6-H); 8.33 (2H, d, *J*_{6,5} = *J*_{2,3} = 8.7, 3- and 5-H).



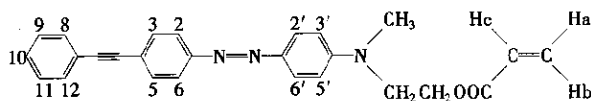
丙烯酸 [*N*-(4-溴偶氮苯基), (*N*-甲基)氨基]-2-乙酯(B3), IR (KBr 压片, cm⁻¹): 2927, 2855 (—CH₂); 1714 (C=O); 1647, 1604, 1545, 1516 (—Ar). ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 3.14 (3H, s, CH₃); 3.77 (2H, t, *J* = 5.9, CH₂CH₂O); 4.40 (2H, t, CH₂CH₂O); 5.84 (1H, d, *J* = 10.5, Ha); 6.10 (1H, q, Hc); 6.38 (1H, d, *J* = 17.2, Hb); 6.82 (2H, d, *J*_{3',2'} = *J*_{5',6'} = 8.9, 3'- and 5'-H); 7.59 (2H, d, *J*_{3,2} = *J*_{5,6} = 8.6, 3- and 5-H); 7.65 (2H, d, 2- and 6-H); 7.91 (2H, d, 2'- and 6'-H).



丙烯酸 [*N*-(4-苯乙炔基)偶氮苯基], (*N*-甲基)氨基]-2-乙酯(B4), IR (KBr 压片, cm⁻¹): 2919 (—CH₂); 1720 (C=O); 1599, 1511 (—Ar). ¹H-

NMR (CDCl_3 , δ): 3.10 (3H, s, CH_3); 3.78 (2H, t, $J = 5.8$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4.40 (2H, t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 5.85 (1H, d, $J = 10.5$, Ha); 6.10 (1H, q, Hc); 6.39 (1H, d, $J = 17.4$, Hb); 6.82 (2H, d, $J_{3',2'} = J_{5',6'} = 8.7$,

3'- and 5'-H); 7.37 (3H, t, 9- 10- and 11-H); 7.56 (2H, d, $J_{3,2} = J_{5,6} = 6.7$, 3- and 5-H); 7.64 (2H, d, $J_{8,9} = J_{12,11} = 7.6$, 8- and 12-H); 7.85 (2H, d, 2- and 6-H); 7.90 (2H, d, 2'- and 6'-H).



1.2.3 聚合物的合成 采用溶液聚合法聚合. 在聚合瓶中加入 3.0 mmol 单体和 0.24 mmol 的引发剂 AIBN, 抽真空-充氮气 3 次后注入 10 mL DMF, 氮气保护下于 70℃ 反应 48 h. 反应结束后在搅拌状态下将反应液逐滴滴加到 200 mL 甲醇中沉淀, 过滤, 真空干燥得红褐色固体产物. 化合物 B1、B2、B3 和 B4 均采用上述合成过程, 结果见表 1.

Table 1 Yield and molecular weight of polymers

Sample	Yield	$M_n \times 10^{-3}$	PDI
PolyB1	35.4%	4.94	1.23
PolyB2	36.8%	2.91	1.16
PolyB3	37.9%	3.52	1.18
PolyB4	32.2%	5.63	1.31

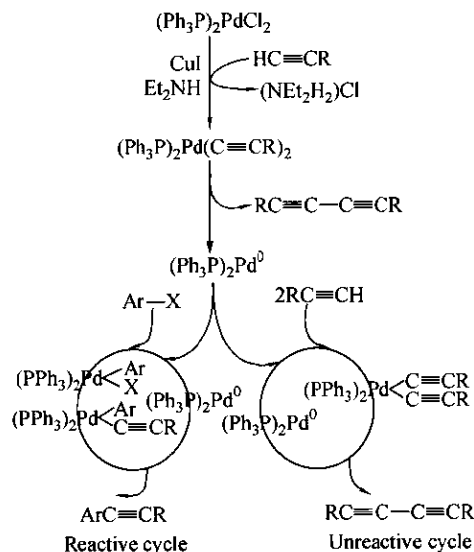
$^1\text{H-NMR}$ 表明单体聚合后在 5.8~6.7 之间的 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 3 组峰消失, 同时 6.8~8.4 之间的苯环的质子峰变宽, 在 1.0~2.1 之间出现一组新的亚甲基峰, 这证明单体发生了聚合, 得到了聚合物. 丙烯酸酯的侧链的空间体积较大, 阻碍聚合反应, 导致了聚合物的分子量不高.

2 结果与讨论

2.1 合成条件的优化

2.1.1 重氮和偶合反应的影响因素^[7] 在重氮盐合成中, 随 pH 值的增大, 游离的芳胺浓度增大, 反应速度加快, 当增至 pH 值为 5 左右, 偶合反应速度不变, 一直到 pH 值增大到 1.0 以上, 重氮盐转变为反式重氮酸盐, 速度又开始下降. 因此, 对于 A2 和 A3 采用 pH 约为 6 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液体系; 而对于 A1, 为了防止酚钠解离, 在弱碱性条件下进行重氮化, 即使用氯化铵-氨水缓冲体系, 使偶合反应可以在较大的速度下进行. 由于重氮盐较不稳定, 偶合反应要控制在低温下 (0~5℃) 进行.

2.1.2 取代苯乙炔的合成 (A4)^[8] A4 采用 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{CuI}$ 为催化剂进行 Sonogashina 反应



Scheme 1 The reaction mechanism of $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ as catalyst

得到, 示意图 1 为三苯基膦二氯化钯和碘化亚铜催化生成取代乙炔的机理^[8,9]. 根据机理可知, 少量二炔的生成是不可避免的. 当芳卤化物活性较低时, Pd(0) 化合物易与炔类化合物反应而不与芳卤化合物反应. 结果主要生成了二炔偶联产物. 在氧气存在下, Pd 有助于 Cu 催化炔类化合物进行偶联反应; 在无氧条件下, 将无二炔产物产生. 因此, 该反应须在无氧条件下进行. 由于偶氮苯在三乙胺中溶解性较差, 采用加入四氢呋喃作溶剂、三乙胺作缚酸剂, 取得很好的结果. 同时, 由于苯乙炔中苯环的空间位阻较大, 将反应在回流状态下进行, 大大缩短了反应时间, 提高了产率.

2.1.3 丙烯酸酯的合成 酯化方法一般可采用强酸催化成酯, 但产率不高; 亦可采用先把酸转化成酰氯, 再与醇成酯, 但步骤繁琐, 总的产率也受到较大影响. 本文在这里选用在 DCC 和 DMAP 存在下催化酸 (丙烯酸) 和醇 (A 系列化合物) 直接成酯, 反应条件温和, 步骤少, 产率高, 重复性好^[10,11]. 由于酯化反应是一种平衡反应, 采用过量酸使反应向成酯的方向进行, 提高了酯化的产率.

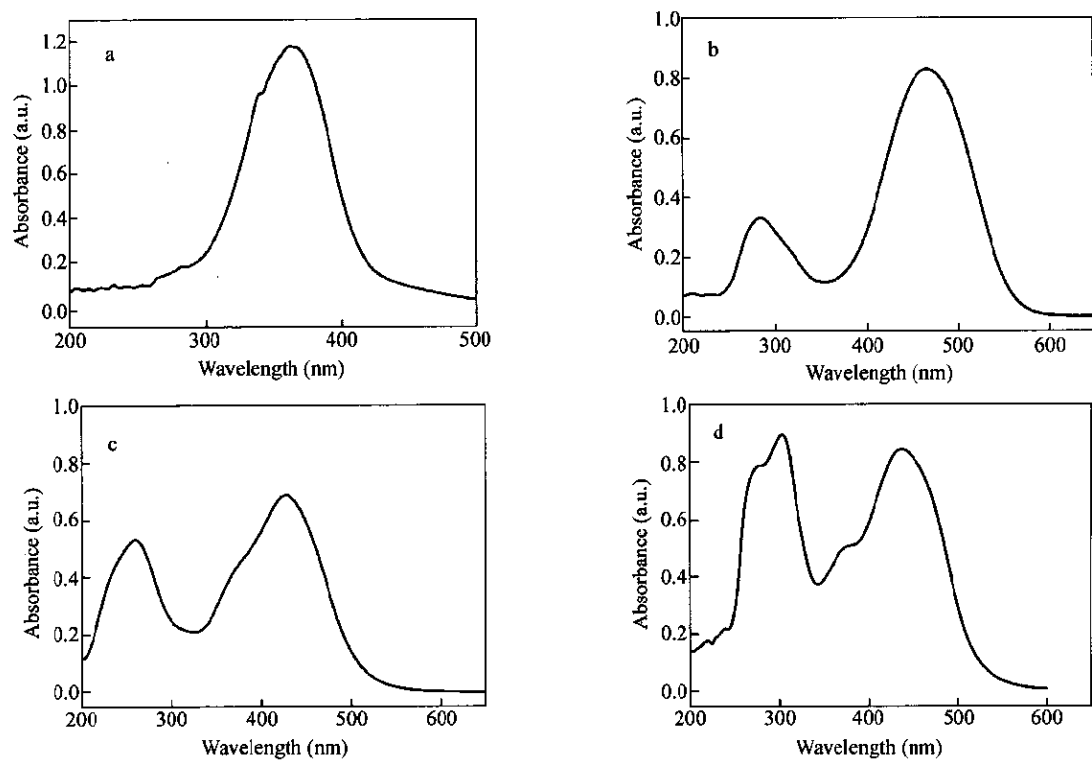


Fig. 1 The UV absorption spectra of polymer
a) PolyB1; b) PolyB2; c) PolyB3; d) PolyB4
Concentration: 1×10^{-3} mg/mL; Solvent: THF

2.2 光学性能

2.2.1 电子吸收光谱 图 1 呈现出 PolyB1、PolyB2、PolyB3 和 PolyB4 的电子吸收光谱,由图 1 可知 PolyB1 的光谱最大吸收峰在 338 nm, PolyB2 的光谱最大吸收峰在 465 nm, 而 PolyB3 和 PolyB4 的光谱最大吸收峰分别位于 427 nm 和 433 nm. 由此可见 PolyB2 呈现出最大电子离域度,其次为 PolyB4, PolyB1 具有最小的电子离域. 这可能由于 PolyB2 和 PolyB3 分子中具有推拉电子结构, PolyB4 分子中苯乙炔基和偶氮苯形成了更大的共轭体系的结果.

2.2.2 非线性光学性能 非线性光学性能采用 z-扫描技术研究,光源为 Q 调的 Nd:YAG 激光器,波长为 532 nm,脉宽为 8 ns,重复频率为 1 Hz,入射到样品上的脉冲能量为 0.4 mJ,透镜焦点处光束腰半径为 26 μ m,激光的峰值功率为 2.36 GW/cm. 实验所用的样品池厚度为 1 mm,样品的浓度为 0.1 mg/mL(溶剂:THF, PolyB3 的质量浓度为 0.02 mg/mL).

由 4 种单体 A1 ~ A4 聚合得到相应的 4 种聚丙烯酸酯 PolyB1、PolyB2、PolyB3 和 PolyB4,采用 Z-扫描技术对它们的光学性能进行研究^[12],图 2(a) ~

2(d)分别呈现出它们的 Z-扫描的开孔数据.从 4 种聚丙烯酸酯的 Z-扫描数据中可看出,归一化非线性透过率在入射激光焦点处有一个明显的谷,这表明 4 种聚丙烯酸酯都有较强的非线性吸收,但非线性折射很小(可以忽略不计),因此它们三阶非线性系数主要来自于非线性吸收这部分的贡献.

由样品在 532 nm 波长的线性透过率 T_0 和样品池厚度 L ,由 $\alpha = -\ln T_0/L$ 可以计算得到样品在 532 nm 波长的线性吸收系数;将 α 和 L 带入 $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$,可以计算得到 L_{eff} ;再根据式(4)对开孔的 Z-扫描数据进行数值拟合,就可得到样品的非线性吸收系数 β ,再由公式 $\chi^{(3)} = 9 \times 10^8 n_0^2 \epsilon_0 c^2 / 2\omega$ (其中取样品的 n_0 近似于溶剂 THF 的折射率值, $n_0 = 1.42$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, $c = 3 \times 10^8$ m/s)^[12,13],可计算得到聚合物的三阶非线性系数 $\chi^{(3)}$ (虚部),列入表 2 内.

Table 2 Nonlinear optical properties of polymers					
Polymer	T_0	α (1/m)	L_{eff} (m)	β (m/W)	$\chi^{(3)}$ (esu)
PolyB1	73%	315	8.57×10^{-4}	2.88×10^{-11}	5.87×10^{-12}
PolyB2	31%	1171	5.89×10^{-4}	4.49×10^{-11}	9.16×10^{-12}
PolyB3	62%	478	7.94×10^{-4}	2.96×10^{-11}	6.02×10^{-12}
PolyB4	47%	755	7.02×10^{-4}	3.71×10^{-11}	7.57×10^{-12}

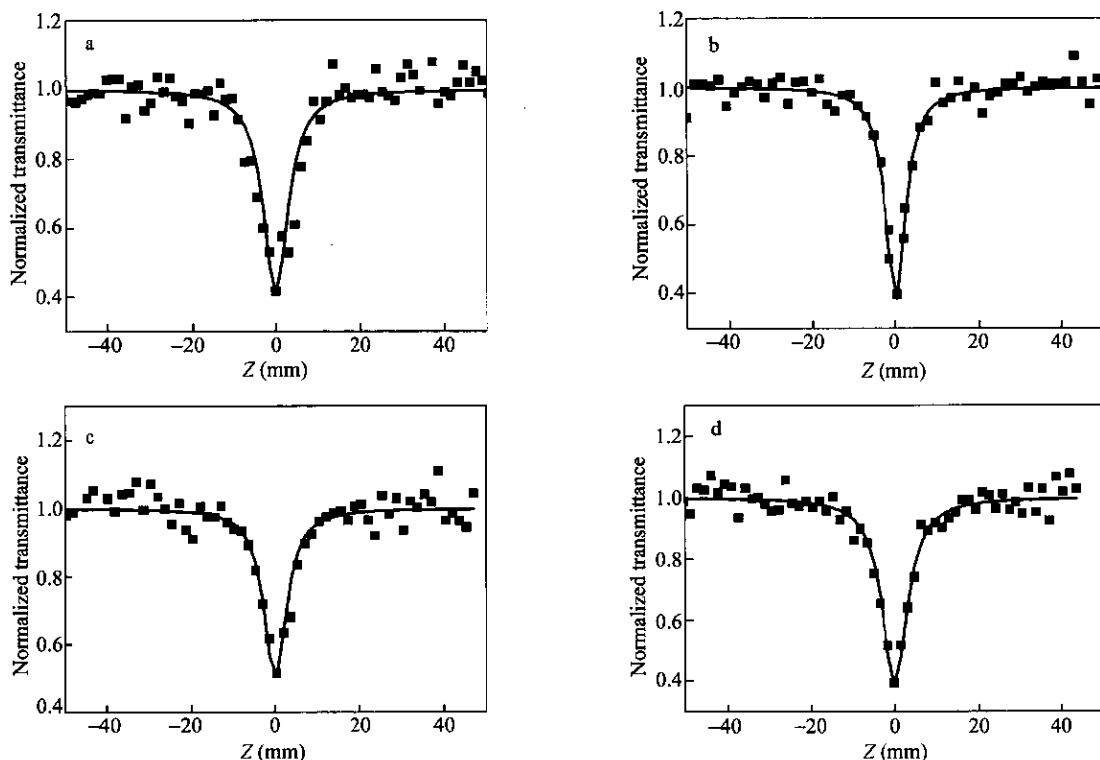


Fig. 2 Normalized open-aperture Z-scan transmittance of polymer

a) PolyB1; b) PolyB2; c) PolyB3; d) PolyB4

The solid curve is the theoretical result.

$$T(z, s = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \text{ for } |q_0| < 1 \quad (4)$$

其中, $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$

从表 2 可以看出, 4 个聚合物中 PolyB2 的非线性吸收系数和 $\chi^{(3)}$ 值最大, 非线性光学性质最好, PolyB4 其次, PolyB1 最差。

从聚合物的结构分析, 4 个聚合物的主链相同, 因此它们的非线性光学性质的差异, 主要是由侧链结构的不同造成的。4 个聚合物的非线性生色团都是偶氮苯基团, PolyB2 的偶氮苯基团连有吸电子基—NO₂ 和供电子基—N(CH₃)CH₂CH₂—,

形成了 D- π -A 结构, 容易发生分子内电荷转移, 而 PolyB1 分子中—OR 基因的供电子能力不及—N(CH₃)CH₂CH₂; PolyB3 的偶氮苯上的取代基—Br 的吸电子能力远小于—NO₂, 因此 PolyB1 和 PolyB3 的非线性光学性能比 PolyB2 差。PolyB4 的偶氮苯上的苯乙炔基和偶氮苯形成了更大的共轭链, 共轭体系增大, 共轭长度增加, 非线性光学性能增加, 因此 PolyB4 的非线性光学性能好于 PolyB3; 但由于 PolyB4 没有形成 D- π -A 结构, 其非线性光学性能不及 PolyB2。这与紫外-可见电子吸收光谱的测试结果是一致的。

REFERENCES

- 1 Ma Jianbiao(马建标). Functional Polymer Materials(功能高分子材料). Beijing(北京): Chemical Industry Publisher(化学工业出版社), 2000. 234 ~ 236
- 2 Yu Zhibin(余志滨), Yang Zhou(杨洲), He Yaning(和亚宁), Wang Xiaogong(王晓工), Ye Cheng(叶成). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 345 ~ 349
- 3 Sun Jianping(孙建平), Wu Hongcai(吴洪才), Li Baoming(李宝铭), Ying Zujin(应祖金). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2004, 25: 372 ~ 375
- 4 Schuling A. Chem Phys Lett, 1967, 1: 195 ~ 199
- 5 Sone T, Asako R, Masuda T, Tabata M, Wada T, Sasabe H. Macromolecules, 34: 1586 ~ 1592

- 6 Sata T, Nomura R, Wada T, Sasabe H, Masuda T. *J of Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 2489 ~ 2492
- 7 Wang Baoren(王葆仁). *Organic Synthetic Reaction(II)(有机合成反应(下册))*. Beijing(北京): Beijing Science Publisher(北京科学出版社), 1988. 706 ~ 711
- 8 Yin Shouchun(尹守春), Xu Hongyao(徐洪耀), Tang Benzong(唐本忠), *Chin J Syn Chem(合成化学)*, 2004, 12(1): 31 ~ 37
- 9 Nguyen P, Yuan Z, Agocs L, Lesley G, Marder T B. *Inorg Chem Acta*, 1994, 220: 289 ~ 296
- 10 Tong Baoyun(童保云), Xu Hongyao(徐洪耀), Yu Qin(余芹), Li Cun(李村), Guang Shanyi(光善仪). *Chin J Syn Chem(合成化学)*, 2004, 12(3): 210 ~ 212
- 11 Tong Baoyun(童保云), Xu Hongyao(徐洪耀), Yu Qin(余芹), Guang Shanyi(光善仪), Tang Benzong(唐本忠). *Chin J Syn Chem(合成化学)*, 2004, 12(2): 147 ~ 151
- 12 Bahae M S, Said A A, Wei T H, Hagan D J, Stryland E W V. *IEEE J Quantum Electron*, 1990; 26: 760 ~ 769
- 13 Zhang C, Song Y L, Kuhn F E, Wang Y X, Fun H K, Xin X Q. *J Mater Chem*, 2002, 12: 239 ~ 249

EFFECT OF SIDE-CHAIN STRUCTURE ON THE THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ACRYLATE POLYMERS

FANG Min¹, XU Hongyao¹, GUANG Shanyi¹, TANG Ben Zhong^{1, 2}, JIANG Minhua³

(¹ Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, The Key Laboratory of Environment-Friendly Polymer Materials of Anhui Province, Anhui University, Hefei 230039)

(² Department of Chemistry, Hong Kong University of Science and Technology, Kowloon, Hong Kong)

(³ Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250001)

Abstract A series of acrylate monomers containing long conjugated azobenzene groups were prepared and polymerized in *N,N*-dimethylformamide (DMA) using 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as initiator at 70 °C. The monomers and polymers were characterized by FTIR, ¹H-NMR and UV. The molecular weights of polyacrylates were determined by gel permeation chromatography (GPC). The third-order nonlinear optical properties of these polymers were determined by the Z-scan technique with 8 ns pulses at 532 nm, and the relationship between nonlinear optical properties and the molecular structures of substituted chromophores was investigated. The results revealed that all these polymers possessed well nonlinear absorption, and enlarging π -electron conjugated length and strengthening D- π -A push-pull capacity of side-chain chromophores of polymers will effectively enhance the third-order nonlinear optical properties of polymers.

Key words Nonlinear optical property, Polyacrylate, Azobenzene, Z-scan technique