

·研究简报·

聚酰亚胺多层膜的制备及其在非线性光学中的应用^{*}

宋乃恒^{1**} 王植源^{2**}

(¹北京分子科学国家实验室 教育部高分子化学与物理重点实验室 北京大学化学学院 北京大学 北京 100871)

(² Department of Chemistry, Carleton University, 1125 Colonel by Drive, Ottawa, Ontario, K1S 5B6 Canada)

摘 要 报道了一种通过旋涂制备 NLO 聚合物多层膜的方法. 紫外-可见吸收光谱及膜的厚度表征说明, 在所得多层膜的结构中, 聚合物单层膜的厚度可以较好地控制在 100 ~ 200 nm 之间, 所得含有 5 个双层的 NLO 多层膜(厚度 1.6 μm)具有良好的结构均一性, 光学显微镜下没有观察到明显的结构缺陷. 与单层具有较大厚度的 NLO 聚合物薄膜(如 2 ~ 4 μm)相比, 所得聚合物多层膜可以允许掺杂更多的发色团而不发生相分离.

关键词 聚酰亚胺多层膜, 非线性光学, 制备, 光学性质

非线性光学(NLO)聚合物在超高速电光调制领域具有广阔的应用前景, 其合成与器件研究一直是受到广大科研工作者的密切关注^[1,2]. 近年来, 美国华盛顿大学的 Jen 和 Dalton 等在 NLO 聚合物的材料合成发方面取得了突破性的进展, 制备了高效的 NLO 发色团和基于这些发色团的新型大分子和聚合物材料^[3~6], 这些 NLO 材料经电场极化后, 其电光活性可高达 $> 300 \text{ pm/V}$, 是无机晶体材料铌酸锂($r_{33} = 31 \text{ pm/V}$)的 10 倍, 从而大大提高了有机 NLO 聚合物相对于无机 NLO 晶体材料的优越性. 然而尽管如此, 想要真正实现 NLO 聚合物的商业化及其在电光器件中的广泛应用目前还有待于获得具有优良综合材料性能(如电场极化效率、取向稳定性、成膜性、光化学稳定性、光损耗等)的新型 NLO 聚合物.

NLO 聚合物的制备通常可以分为两种方法, 一是将发色团通过物理掺杂的方法引入到聚合物体系中; 二是通过化学键将发色团与聚合物的主链或侧链相连, 制备共价型聚合物材料. 相比较而言, 共价型 NLO 聚合物在提高发色团数密度和取向稳定性方面具有显著的优越性, 但物理掺杂方法更加简便, 在材料制备过程中可以很容易地进行配方并控制材料的纯度和光学性质, 因此一直受到关注. 目前, 基于物理掺杂方法制备高效 NLO 聚合物的难点在于如何克服发色团之间的强相互作用、提高发色团的掺杂浓度以及改善聚合物在多层膜制备过程中的耐溶剂性. 虽然这些问题可以通过改性发色团或者使用极性基质聚合物(如

聚酰亚胺)等方法得到一定程度的改善, 但效果并不十分理想. 因此开发新的 NLO 材料的制备方法, 综合优化 NLO 聚合物的材料性能一直是该领域的研究热点和难点.

将具有高 NLO 活性的发色团引入到超薄的聚合物薄膜(*e. g.*, $< 100 \text{ nm}$)中, 并使其与另外一种不含有发色团的聚合物薄膜交替叠层, 可望制备新型、具有良好综合性能的 NLO 聚合物多层膜材料. 在该多层膜结构中, 由于 NLO 聚合物层与层之间存在一层聚合物间隔层, 因此可以有效地改善在薄膜加热过程中因为热对流而造成的发色团之间的聚集, 同时, 也可以减少在电场极化过程中的电击穿现象. 另外, 当聚合物薄膜的厚度足够小时, 发色团在其中的松弛将可能会受到限制, 从而可以提高极化材料的取向稳定性. 目前, 利用多层膜的方法制备 NLO 材料的研究鲜见报道.

本文报道了一种基于旋涂法制备 NLO 聚合物多层膜的方法. 关于利用交替旋涂制备光学均一性聚合物多层膜的方法我们已有报道^[7]. 针对旋涂法制备多层膜对发色团溶解性的要求, 还合成了一种新型的电荷分离型 NLO 发色团(BPIPP-DEMI), 其在不同的旋涂溶剂中具有显著的溶解性差异, 从而为 NLO 聚合物多层膜的制备提供了材料基础. 实验结果表明, 这种多层膜的方法简便可行, 具有潜在的应用前景.

1 试剂与仪器

含羧基聚酰亚胺 API 和含哌嗪聚酰亚胺 BPI (示意式 1)的合成参见文献方法^[7,8]. 1,4-二(3-

氨基丙基)哌嗪(BAPP)购于 Aldrich Chemical Inc., 并经减压蒸馏提纯. 所有其它化学试剂均购于 Aldrich Chemical Inc., 未经进一步纯化, 直接使用.

化合物熔点用 Fisher-Johns 熔点仪测得, 温度未经校正. ^1H and ^{13}C -NMR 谱图用 Bruker-400 核磁仪测得, 用 TMS 作为内标. 红外光谱用 Bomem Michelson 120 FTIR 光谱仪测得. 溶解性测量是将约 10 mg 的样品加入到 1 mL 的溶剂中并检验其溶解状态. 玻璃化转变温度用 DSC Q100 差热分析仪在氮气环境下测得. 薄膜厚度用 VASE Ellipsometer(J. A. Woollam Co., Inc.)测得, 分析软件为 WVASE32. 紫外-可见吸收光谱用 Perkin Elmer Lambda 900 UV/Vis/NIR 光谱仪测得.

2 NLO 发色团的合成

2.1 1,4-二[3-(*N*-苯酞酰亚胺基)丙基]哌嗪(BPIPP) 在一圆底烧瓶中加入 1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪(0.8768 g, 4.377 mmol), 苯酞(1.2966 g, 8.754 mmol)和冰醋酸(10 mL). 将混合物在 130℃ 下加热搅拌 4 h 后倒在碳酸钾水溶液中(300 mL, 6 mol/L), 过滤收集沉淀, 用蒸馏水充分洗涤到中性, 真空烘箱($ca. 10^3$ Pa)中 80℃ 干燥. 氯苯中重结晶得淡黄色针状晶体 1.80 g (产率 89.4%, mp 166 ~ 167℃; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 7.77 ~ 7.84 (8H, m); 3.57 (4H, t, $J = 6.4$ Hz, 6.4 Hz); 2.10 (4H, t, $J = 6.4$ Hz, 6.4 Hz); 1.96 (8H, br); 1.63 (4H, 五重峰, $J = 6.4$ Hz, 6.4 Hz, 6.4 Hz, 6.4 Hz); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , δ): 168.72, 134.04, 132.59, 123.39, 56.29, 53.22, 36.92, 25.42; IR (KBr, cm^{-1}): 1770, 1708 ($\nu_{\text{C=O}}$ 酰亚胺); MS (EI, m/z): 460 (M^+ , 16.7%).

2.2 1,4-二[3-(*N*-苯酞酰亚胺基)丙基]-2-[(4-二氰基亚甲基环己-2,5-二烯亚基)氰基甲基]哌嗪-2-烯(BPIPP-DEMI) 将 BPIPP(2.19 g, 4.70 mmol)溶解在氯苯(80 mL)中, 加热回流, 通过滴液漏斗向溶液中逐滴滴加 7,7,8,8-四氰基亚甲基醌(TCNQ, 1.92 g, 9.40 mmol)的氯苯(50 mL)溶液. 滴加完毕后, 将反应混合液在 150℃ 下搅拌加热 19 h, 直到紫外-可见光谱上的自由基负离子的特征吸收峰消失. 过滤收集滤液, 黑色沉淀物在索氏提取器上用乙醚提取, 合并滤液和提取液, 旋转蒸干, 所得黑色残留物经柱色谱分离(乙醚/甲苯, 1/4, $R_f = 0.55$), 得到紫色粉末状产物 0.42 g (收

率 14.1%). UV-Vis 吸收 (CH_3CN , nm): 617, 657; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ): 7.87 (9H, m); 7.77 (2H, d, $J = 8.0$ Hz); 6.94 (2H, d, $J = 8.0$ Hz); 3.51 (4H, t, $J = 6.4$ Hz, 6.4 Hz); 2.10 ~ 2.38 (8H, m); 1.68 (4H, m); IR (KBr, cm^{-1}): 2167, 2120 ($\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$); MS (EI, m/z): 635 (M^+ , 9.7%).

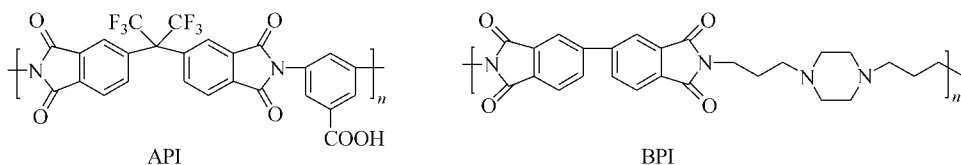
3 NLO 聚合物多层膜的制备

分别制备 API 和 BPI 在四氢呋喃和氯仿中的溶液(2 wt%), 同时制备含有发色团 API/BPIPP-DEMI 的四氢呋喃溶液(2 wt%), 其中 BPIPP-DEMI 相对于 API 的浓度为 10 wt%. 所有溶液都经孔径为 0.45 μm 的微孔过滤器过滤, 以除去微小颗粒和灰尘. 将作为基底用的石英片浸泡在 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5:1:1, 体积比)的混合液中, 80℃ 下加热 15 min, 用蒸馏水充分洗涤. 在石英片上先以 2600 r/min 的转速旋涂一层 API (0.5 wt% in THF) 或 BPI (0.5 wt% in CHCl_3), 然后交替旋涂 API/BPIPP-DEMI 的 THF 溶液和 BPI 的氯仿溶液, 转速分别为 1500 r/min (旋转时间为 10 s) 和 2800 r/min (旋转时间为 30 s). 每次旋涂一层聚合物薄膜后, 都用弱氮气流将薄膜轻轻吹干, 然后再进行下一次旋涂. 多层膜的叠加用 UV-Vis 光谱仪跟踪并表征.

4 聚合物的性质

含羧基聚合物 API ($T_g > 300^\circ\text{C}$) 和含碱性哌嗪基团聚合物 BPI ($T_g = 148^\circ\text{C}$) 的结构式如示意图 1 所示. 这两种聚合物具有截然相反的溶解性, 例如 API 易溶于四氢呋喃, 但不溶于氯仿, 而 BPI 可溶解在氯仿中, 但不溶于四氢呋喃, 这种溶解性的显著差异为交替旋涂聚合物溶液, 从而制备具有良好多层膜结构的聚合物薄膜创造了条件. 另外, API 的羧酸基团和 BPI 的碱性哌嗪基团可以发生较强的酸碱相互作用, 从而确保了 API 和 BPI 聚合物薄膜具有良好的层间粘合性. 关于利用 API 和 BPI 构筑聚合物多层膜的研究已有报道^[7], 通过交替旋涂 API 的四氢呋喃溶液和 BPI 的氯仿溶液, 可以制备得到单层膜的厚度为 2 ~ 200 nm, 总厚度为 2 ~ 3 μm , 且具有良好光学均一性的多层膜.

为了探索聚合物多层膜在 NLO 材料中的潜在应用, 首先利用已知的 NLO 发色团分散红 19 (DR19, $\lambda_{\text{max}} \sim 486$ nm) 作为掺杂剂, 制备 NLO 聚合物多层膜. DR19 在四氢呋喃中具有良好的溶解



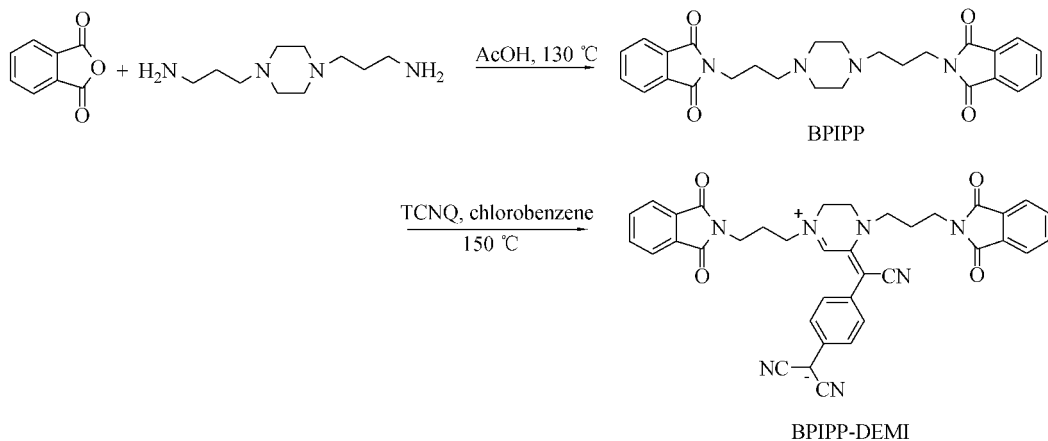
Scheme 1 Chemical structures of matrix polymers API and BPI

性,但在氯仿中的溶解性较差,因此可以将其掺杂在 API 的四氢呋喃溶液中来制备 NLO 多层膜.我们以石英片为底物,对多层膜的制备用 UV-Vis 光谱的方法进行了跟踪,希望能够看到 486 nm 处的吸收峰强度可以随着 API/DR19 层数的增加而线性地增加.然而遗憾的是,在多层膜的制备过程中,发现当在 API/DR19 薄膜上旋涂 BPI 的氯仿溶液时,部分 DR19 会被洗掉,从而造成多层膜中发色团含量的不可控以及发色团在薄膜中的不均匀分布.因此,为了制备具有高非线性光学活性,且同时具有良好光学均一性的 NLO 聚合物多层膜,所用 NLO 发色团在旋涂溶剂中的溶解性应与基质聚合物相匹配,即在基质聚合物的溶剂中具有良好的溶解性,但不溶于另一聚合物的旋涂溶剂中.针对这一性质要求,我们制备了具有电荷分离型结构的 NLO 发色团 BPIPP-DEMI.

5 NLO 发色团 BPIPP-DEMI 的合成与性质

所谓电荷分离型 NLO 发色团就是指发色团在基态时的结构以电荷分离的共振式为主,根据

Marder 等的键长更替理论,这类发色团与中性发色团一样可以实现大的一阶超极化率(β)^[9],同时,由于通常具有较大的偶极距,因此电荷分离性发色团可以实现更大的 $\mu\beta$ 值.对于 BPIPP-DEMI,其化学结构与 Szablewski 等^[10]所合成的 NLO 发色团 DEMI 以及我们所合成的发色团 PQDM 相似^[11,12],由于 DEMI ($\mu\beta_0 = 9450 \times 10^{-48}$ esu)和 PQDM ($\mu\beta_0 = 27000 \times 10^{-48}$ esu)均具有非常大的 NLO 活性,因此 BPIPP-DEMI 应同样具有较大的 NLO 活性. BPIPP-DEMI 的合成如示意式 2 所示,所得 BPIPP-DEMI 为黑紫色粉末,易溶于四氢呋喃、乙腈和 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),不溶于氯仿和二氯甲烷,因此非常适用于制备基于 API 和 BPI 的 NLO 聚合物多层膜.其在乙腈中的低能带吸收峰位于 657 nm 和 617 nm(图 1),在四氢呋喃($\epsilon = 7.58$)和甲醇($\epsilon = 32.7$)溶液中表现出显著的负性溶致色变效应($\Delta\lambda_{\text{THF-methanol}} = 54$ nm),说明该发色团应具有较大的 β 值.



Scheme 2 Synthesis of BPIPP-DEMI

6 NLO 聚合物多层膜的制备与表征

为了制备 NLO 聚合物多层膜,我们首先检验了 BPIPP-DEMI 与基质聚合物 API 的相容性.通过将 BPIPP-DEMI 以不同比例(如 1 wt% ~ 10 wt%)与 API 混合并溶液涂膜,发现当 BPIPP-DEMI 在

API 中的浓度为 6 wt% 时,所得薄膜就会发生相分离.当用旋涂法制膜时,最大可掺杂浓度为 10 wt%,但当聚合物薄膜经热处理(如 100 °C, 2 h)时,发色团容易发生聚集并产生显著相分离.

为了验证多层膜制备 NLO 材料方法的可行

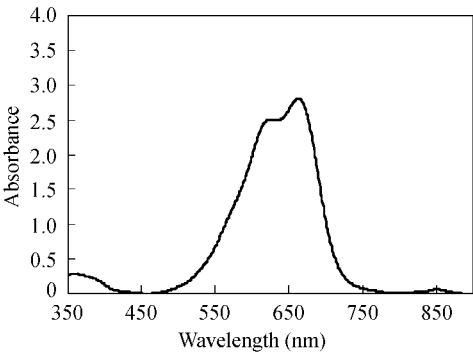


Fig. 1 UV-Vis absorption spectrum of BPIPP-DEMI in acetonitrile ($c = 1.8 \times 10^{-4}$ g/mL)

性,本研究通过调节旋涂条件和聚合物的浓度,使聚合物单层膜的厚度约 150 nm,这样既可以通过几次(如 3 ~ 4 次)交替旋涂后得到适合于电场极化的薄膜厚度(如 $> 1 \mu\text{m}$),同时还不会因光散射而造成透光性的下降.含羧基聚合物 API 被用作 BPIPP-DEMI 的基质聚合物,UV-Vis 吸收光谱的研究表明发色团 BPIPP-DEMI 对 API 中的羧基稳定,含哌嗪聚合物 BPI 作为聚合物间隔层,其与 API 之间较强的酸碱相互作用有利于旋涂层对底层聚合物的浸润,从而获得具有良好界面粘合性的多层膜.在实验中,BPI 的氯仿溶液浓度为 2 wt%; API/BPIPP-DEMI 的四氢呋喃溶液浓度为 2 wt%,BPIPP-DEMI 相对于 API 的比例为 10 wt%.聚合物 API 和 BPI 在发色团的吸收位置 ($> 600 \text{ nm}$) 都没有显著的光学吸收,因此可以用 UV-Vis 吸收光谱来跟踪 NLO 多层膜的制备过程,另外,还利用椭偏仪对每次旋涂聚合物薄膜后,多层膜厚度的变化进行了表征.

图 2 给出了 NLO 多层膜的 UV-Vis 吸收光谱.从图中可见,发色团 BPIPP-DEMI 在 $> 600 \text{ nm}$ 处的吸收峰强度随着双层膜(即 API/BPIPP-DEMI 层和 BPI 层)数目的增加而稳定地增强,说明发色团没有在旋涂间隔聚合物 BPI 层的过程中被洗掉.另外,聚合物在 300 ~ 400 nm 处的吸收也随着双层

膜的增加而增强(图 2 中插图),这也说明通过交替旋涂 API/BPIPP-DEMI 的四氢呋喃溶液和 BPI 的氯仿溶液可以容易地制备均一的 NLO 聚合物多层膜.在多层膜制备过程中,用椭偏仪对聚合物单层膜的厚度及多层膜的厚度进行了测量,发现 API/BPIPP-DEMI 层和 BPI 层的厚度分别为约 150 nm 和 185 nm,经过 5 次双层膜的叠加后,所得多层膜的厚度为 $1.6 \mu\text{m}$,薄膜呈均一蓝色,在光学显微镜下没有观察到明显的缺陷.值得注意的是,虽然旋涂所得 API/BPIPP-DEMI 薄膜(厚度 2 ~ 4 μm)在 10 wt% 发色团含量时会发生明显的相分离,但在所制备的 NLO 聚合物多层膜中,即使薄膜经加热处理(如真空下 100°C , 2 h),也没有发现有明显的相分离现象,说明 NLO 聚合物薄膜厚度的降低以及引入间隔聚合物层,有助于抑制发色团之间的相互作用,提高发色团的数密度.

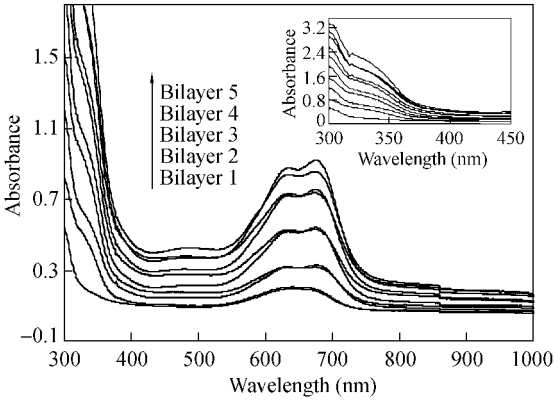


Fig. 2 UV-Vis spectra of NLO multilayer films on a quartz substrate. The inset shows the enlarged section of 300 ~ 400 nm of the spectrum

综上所述,本文给出了一种制备 NLO 聚合物薄膜的方法,即通过旋涂法将发色团引入到聚合物多层膜的体系中.这种方法可以有效地提高发色团的数密度,并可望使材料具有良好的电场极化效率和取向稳定性.

REFERENCES

1 Dalton L. Adv Polym Sci, 2002, 158: 1 ~ 86
2 Kajzar F, Lee K S, Jen A K Y. Adv Polym Sci, 2003, 161: 1 ~ 85
3 Zhang C, Dalton L R, Oh M C, Zhang H, Steirer W H. Chem Mater, 2001, 13: 3043 ~ 3050
4 Luo J, Ma H, Jen A K Y. C R Chimie, 2003, 6: 895 ~ 902
5 Kim T D, Kang J W, Luo J, Jang S H, Ka J W, Tucker N, Benedict J B, Dalton L R, Gray T, Overney R M, Park D H, Herman W N, Jen A K Y. J Am Chem Soc, 2007, 129: 488 ~ 489

- 6 Shi Y,Zhang C,Zhang H,Bechtel J H,Dalton L R,Robinson B H,Steier W H. *Science*,2000,288 119 ~ 122
- 7 Song N,Wang Z Y. *Macromolecules*,2003,36 5885 ~ 5890
- 8 Song N,Yao D,Wang Z Y,Sundararajan P R. *Polymer*,2005,46 3831 ~ 3837
- 9 Marder S R,Gorman C B,Tiemann B G,Perry J W,Bourhill G,Mansour K. *Science*,1993,261 186 ~ 189
- 10 Szablewski M,Thomas P R,Thornton A,Bloor D,Cross G H,Cole J M,Howard J A K,Malagoli M,Meyer F,Bredas J L,Wenseleers W,Goovaerts E. *J Am Chem Soc*,1997,119 3144 ~ 3154
- 11 Song N,Men L,Gao J P,Bai Y,Beaudin A M R,Yu G,Wang Z Y. *Chem Mater*,2004,16 3708 ~ 3713
- 12 Beaudin A M R,Song N,Bai Y,Men L,Gao J P,Wang Z Y,Szablewski M,Cross G,Wenseleers W,Campo J,Goovaerts E. *Chem Mater*,2006,18 1079 ~ 1084

PREPARATION AND POTENTIAL USE OF POLYIMIDES MULTILAYERS FOR NONLINEAR OPTICAL APPLICATIONS

SONG Naiheng¹, WANG Zhiyuan²

⁽¹⁾ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871*

⁽²⁾ *Department of Chemistry, Carleton University, 1125 Colonel by Drive, Ottawa, Ontario, Canada K1S 5B6*

Abstract Non-linear optical (NLO) polymers have potential application in ultra-fast electro-optic modulators. Although physical doping of NLO chromophores into a matrix polymer appears to be efficient in the preparation of NLO polymers and electric poling, it suffers from low chromophore loading and poor temporal stability. In this paper, a new approach of preparation towards highly efficient NLO materials was demonstrated by doping a novel type of zwitterionic chromophore (BPIPP-DEMI) into an acid-containing matrix polyimide (API) and fabrication via alternate spin-coating of polymeric multilayer films comprising layers of the resulting NLO polymer and layers of a spacing tertiary amine-containing polyimide (BPI). The individual polymer layers had a thickness in the range of 100 ~ 200 nm, which can be readily controlled by adjusting the concentration of polymer solutions and the spin speed. Investigation of the UV-Vis absorption and the growth in the thickness of the multilayer films indicated a uniform growth of multilayer films. A five bi-layer NLO multilayer film (1.6 μm) was thus fabricated, with each API layer containing 10 wt% of the NLO chromophore BPIPP-DEMI. In contrast to API films containing 10 wt% of BPIPP-DEMI, which showed significant phase separation, NLO multilayer films containing the same amount of BPIPP-DEMI exhibited no obvious phase separation under optical microscope, indicating a better host for NLO chromophores.

Keywords Polymeric multilayer, Nonlinear optics, Preparation, Optical properties