

含偶氮苯并噻唑发色团的二阶 非线性光学互穿网络聚合物*

刘志红 谢洪泉** 何 平 过俊石

(华中理工大学化学系 武汉 430074)

摘 要 合成了含偶氮苯并噻唑(BT)发色团的聚氨酯/环氧树脂互穿网络聚合物(IPN), 其中聚氨酯网络由(丙烯酸 β 羟丙酯-BT-2 甲基丙烯酸酯)共聚物与苯酚封闭的双端异氰酸酯的BT-1反应形成, 而环氧树脂网络由含环氧基的BT与含BT的苯二胺反应形成. 同时实施这二种反应即形成IPN. IPN经红外光谱、凝胶含量测定及DSC等表征. 其薄膜经160℃、8.5kV电晕极化, 由可见光谱测量及一维刚性取向气体模型计算得到宏观二阶非线性光学极化系数 $\chi^{(2)}$ 为 2.18×10^{-7} e.s.u., 在120℃经240h序参数几乎不变.

关键词 互穿网络聚合物, 二阶非线性光学材料, 聚氨酯, 环氧树脂, 发色团

近年来人们对二阶非线性光学(NLO)材料的兴趣愈来愈浓, 主要由于它在电光器件的应用前景日益远大. 有机二阶NLO材料, 特别是高分子NLO材料, 比无机材料有许多优越之处, 例如很大的非共振NLO系数、超快的响应速度、高的激光损伤阈值及容易加工等. 已知含有给电子及受电子端基的大 π 键化合物呈现NLO性质. 高分子中含有这种链段经极化取向后也呈现NLO性质. 然而NLO高分子的最大缺点是极化取向的发色团会松弛, 使NLO性衰减, 特别是使用温度较高时. 人们用提高玻璃化转变温度(T_g)或交联的办法使NLO性质保持稳定^[1]. 最近 Marturunkakul 等^[2,3]报道用互穿网络聚合物(IPN)的方法使NLO性质稳定. 他们合成了含分散红发色团的环氧树脂/酚氧-硅酮IPN, 并指出经活化后这种高分子在110℃经168h NLO活性不变, 但在120℃则明显下降. 不久前我们报道了含分散红发色团的聚丙烯酸酯/聚氨酯^[4]、聚氨酯/环氧树脂^[5]及聚丙烯酸酯/环氧树脂^[5]三种IPN, 并指出前二种IPN在120℃仍呈现良好的NLO稳定性. 本文报道的是含苯基偶氮苯并噻唑(BT)发色团的聚氨酯/环氧树脂IPN的合成、电晕极化及其极化膜的NLO性质. 这是由于考虑到BT发色团的超极化度 β 值比分散红的高^[6].

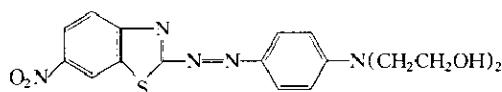
1 实验部分

1.1 发色团化合物的合成

2-氨基-6-硝基苯并噻唑制法见文献[7].

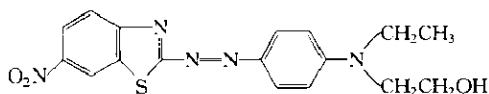
2-[4'-(N,N-二- β -羟乙基)氨基-苯偶氮]-6-硝基苯并噻唑(BT-1), 分子式如下:

* 1997-12-01 收稿, 1998-01-13 修稿; 武汉市青年科技晨光计划资助项目; ** 通讯联系人



制法见文献[7]. 产物的 $^1\text{H-NMR}$ (丙酮- d_6): $\delta_{3.2}$ (s, 8H), $\delta_{3.9}$ (s, 2H), $\delta_{7.5}$ (d, 2H), $\delta_{8.2}$ (d, 1H), $\delta_{8.4}$ (d, 2H), $\delta_{8.6}$ (d, 2H).

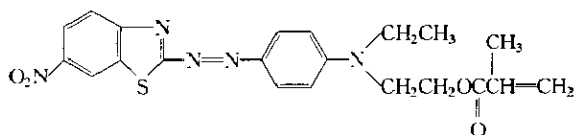
2-[4'-(N-乙基, N- β 羟乙基)氨基-苯偶氮]-6-硝基-苯并噻唑(BT-2)如下式:



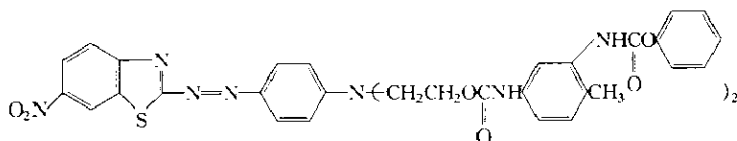
其合成方法同 BT-1, 见文献[7], 只是以 N-乙基, N-(β 羟乙基)苯胺代替 N, N-二(β 羟乙基)苯胺.

1.2 单体的合成

甲基丙烯酸酯封端的 BT-2(BT-2-MA)由下式表示, 制法见文献[7].

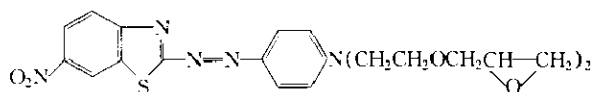


苯酚封闭的双端异氰酸酯的 BT-1, 由下式表示:



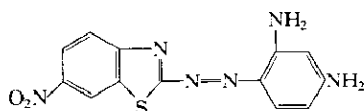
制备方法为等计量的 BT-1 及 TDI 在 75°C DMF 中反应 1h, 然后在 90°C 反应 2h. 再加入等计量的苯酚, 使余下的 NCO 基封闭. 在 100°C 反应 2h, 直至用苯胺检测无 NCO 基为止. 冷却, 产物用乙醇沉出.

2-[4'-(N, N-二缩水甘油基乙基)氨基-苯偶氮]-6-硝基-苯并噻唑(BT-1-EO), 分子式为:



合成方法为 6.2g BT-1 及 0.7g 钠加至 200mL 纯化的 1,4-二氧六环中, 回流 6h, 生成 BT-1 钠盐. 减压蒸馏除去溶剂. 加入 200mL 环氧氯丙烷及少量四乙基溴化铵, 回流 24h. 然后水洗. 未反应完的环氧氯丙烷则用蒸馏除去. 所得产物为暗红色半固体, 用红外光谱测得环氧基.

2-(2',4'-二氨基-苯偶氮)-6-硝基-苯并噻唑(DABT), 分子式为:



制备方式如下: 搅拌下将冰冷的苯并噻唑的重氮盐缓慢加至含 5.4g m-氨基苯胺、10mL 浓盐酸及 120mL 水的溶液, 反应 0.5h. 沉淀经过滤, 水洗及干燥. 产物为棕色粉末, 产率 95%, 熔点 $225 \sim 226^\circ\text{C}$.

1.3 预聚物的合成

含 BT-2 的多羟基聚合物由 BT-2-MA 与丙烯酸 β -羟丙酯以 1/1 重量比在 60℃ 以 2 摩尔 % AIBN 作为引发剂在氯苯中氮下共聚 24h 而成. 除去多数溶剂后, 预聚物用甲醇沉淀而得. 纯化方法采用先溶于 CH_2Cl_2 , 再用甲醇沉淀. 纯化产物在 80℃ 真空干燥. 转化率为 72%. 测定其发色团含量的数值与投料计算值分别为 4.85×10^{20} 在 6.86×10^{20} 分子/g, 可见产物中 BT-2-MA 偏少. 由此可算出产物实际 OH 含量.

含 BT-1 的环氧基预聚物的合成按下法进行: 按 $\text{EO}/\text{NH}_2 = 1$ 的摩尔比将 BT-1-EO 及 DABT 在 130~140℃ 充分熔融混合 3min, 然后在 110℃ 反应 1h, 120℃ 反应 20min. 最后加 DMF 终止反应, 得到环氧预聚物的 DMF 溶液.

1.4 极化膜的制备

将苯酚封闭的双端异氰酸酯的 BT-1 与多羟基聚合物以 $\text{NCO}/\text{OH} = 1/1$ 摩尔比在 DMF 中混合, 配成 10% 浓度, 过滤, 滤液在 50℃ 旋转涂膜在干净玻片上, 转速 1500r/min 共 30sec. 真空干燥 48h, 得聚氨酯薄膜. 将环氧预聚物的 DMF 溶液同样旋转涂膜及真空干燥得环氧预聚物膜. 将苯酚封闭的双端异氰酸酯的 BT-1 与 1.3 节所述二种预聚物以 $\text{NCO}/\text{OH} = 1$ 及 $\text{环氧}/\text{NH}_2 = 1$ 比例溶于 DMF 成 10% 浓度, 同样过滤、旋转涂膜及真空干燥, 得 IPN 的预聚物薄膜. 然后将这三种预聚物膜分别在电晕极化仪上以 2℃/min 的速度加热. 极化仪包含一钨丝正电极及一圆铜片负电极. 电极间距离为 1.5cm. 最佳极化及交联固化条件为: 当温度升至 100℃ 时加电晕电压, 直至 160℃ 及 8.5kV. 保持 1h. 将极化膜自然冷却至 100℃, 然后用水套快速冷却至室温. 最后除去电场. 以同样组成及同样吸光度峰值的膜经同样加热固化但不用电晕极化作为参比膜.

1.5 极化膜的表征

用岛津 UV-240 光谱仪测定聚合物的可见光谱. 用岛津 IR-435 红外光谱仪测定涂在 KBr 晶片上并经 160℃ 固化的聚合物的红外光谱. 用 CDR-1 量热仪测定聚合物的示差扫描量热(DSC)曲线, 升温速度为 10℃/min. 极化膜的厚度及折光指数由椭圆偏振光谱仪测量. 工作波长 632.8nm. 凝胶含量系将已称重的薄膜在 DMF 中浸泡 24h 后过滤, 干燥, 称重得到.

1.6 NLO 聚合物的 NLO 性质及其稳定性

通过追踪极化膜在 120℃ 序参数的衰减来测定其稳定性. 序参数(Φ)系根据薄膜在极化前后可见光谱中吸光度峰值的变化求得: $\Phi = 1 - \frac{A_P}{A_0}$ (其中 A_0 、 A_P 依次为膜极化前后的吸光度峰值)^[4].

2 结果和讨论

2.1 交联聚合物及 IPN 的形成

应用苯酚封闭异氰酸酯端基的目的是避免 NCO 端基与空气中水份作用. 苯酚封闭的双端异氰酸酯的 BT-1 在 120℃ 分解, 并与多羟基预聚物反应生成聚氨酯网络. 表 1 表明经 160℃ 固化 30min 聚氨酯的凝胶已达 96%, 60min 已达 99%, 而环氧预聚物在 160℃

30min 后凝胶达 91%, 较低, 但 60min 已提高到 96%. IPN 的凝胶含量 30min 介乎二者之间, 60min 也达 99%, 红外光谱表明 IPN 中已无环氧基团及 NCO 基团存在, 说明二种反应均已完全, 并充分生成网络.

2.2 极化交联聚合物及 IPN 膜的性质

这三种极化聚合物薄膜的表面显得十分均匀和光滑, 浸泡于 DMF 或四氢呋喃中不发生变化. 聚合物膜经极化后红外光谱没有改变, 说明电晕极化未发生明显的分解或挥发.

极化膜呈现良好的透明性. 表 2 列出二种交联聚合物及其 IPN 的某些性质. 聚氨酯的密度及折光指数均比环氧树脂的高, 而 IPN 的更高. DSC 曲线表明交联聚氨酯和环氧树脂的 T_g 分别为 140℃ 及 178℃, 而前者的分解温度(T_d)则比后者为高. IPN 则显示出二个 T_g , 比二个网络的 T_g 内移. 可以归诸于二个网络的互穿而引起强迫互容.

Table 2 Some properties of the poled crosslinked polymer film and IPN film

Polmer	Density at 20℃	Refractive	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_d(^{\circ}\text{C})$	$N \times 10^{-20}$
	(g/cm ³)	index (632.8nm)			(molecules/cm ³)
Polyurethane	1.38	1.762	140	295	9.99
Epoxy-based polymer	1.24	1.674	178	225	19.0
IPN	1.41	1.788	142, 170	245	15.9

为了得到更大的二阶 NLO 效应, 必须选择高 β_0 值及偶极矩(μ)的发色团. 本工作选用的 BT 发色团的 β_0 和 μ 值依次为 60×10^{-30} e. s. u. 和 9.47D, 均比分散红的 49.9×10^{-30} 及 8.7 高^[6]. 本工作研制的聚氨酯、环氧树脂及 IPN 的发色团密度(N)通过吸光值测量依次为 9.99×10^{20} 、 19.0×10^{20} 及 15.9×10^{20} 分子/cm³, 如表 2 所示.

宏观二阶 NLO 极化系数 $\chi^{(2)}$ 可以通过一维刚性取向气体模型[8]及薄膜极化前后可见吸光度峰值的变化算得:

$$\chi^{(2)} = N\beta F(\cos^3 \theta)$$

其中 F 为局域场因子, $(\cos^3 \theta)$ 是极化膜中发色团的平均取向因子, 后者可以根据 $(\cos^3 \theta) = (0.6\phi)^{1/2}$ 来估算. ϕ 即序参数.

图 1~3 表明这二种交联聚合物及 IPN 膜在极化前后的可见光谱吸光度. 在电晕极化下发色团沿电场方向排列, 导致垂直于薄膜的入射光的吸光度降低. 聚氨酯、环氧树脂及 IPN 的序参数依次为 0.23、0.19 及 0.32(表 3), 算得 $\chi^{(2)}$ 依次为 1.10×10^{-7} 、 1.59×10^{-7} 及 2.18×10^{-7} e. s. u. 后者比含分散红发色团的 IPN 的 $\chi^{(2)}$ (1.74×10^{-6} e. s. u.) 为高^[5], 虽然序参数较低, 但因 β 值高而导致 $\chi^{(2)}$ 增高.

Table 3 Order parameter and $\chi^{(2)}$ of the three poled films

Poled Polymer	ϕ	$(\cos^3 \theta)$	F	$\chi^{(2)} \times 10^7$ (e. s. u.)
Polyurethane	0.23	0.37	4.93	1.10
Epoxy-based polymer	0.19	0.34	4.10	1.59
IPN	0.32	0.44	5.20	2.18

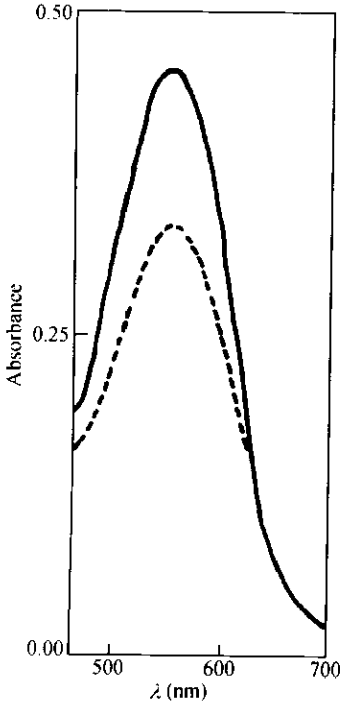


Fig. 1 Absorption spectra of the crosslinked polyurethane film: (—) unpoled; (---) poled

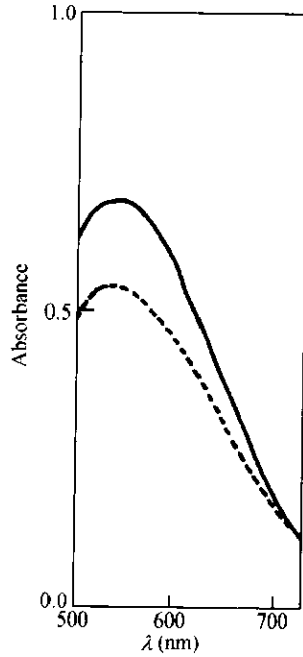


Fig. 2 Absorption spectra of the epoxy-based polymer film: (—) unpoled; (---) poled

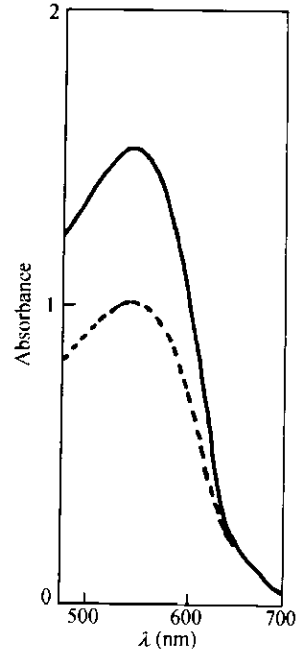


Fig. 3 Absorption spectra of the IPN film: (—) unpoled; (---) poled

2.3 极化膜中发色团取向的松弛

表 4 表示三种聚合物的极化膜在 120℃ 序参数的变化 $\Phi(t)/\Phi(0)$. $\Phi(0)$ 为起始序参

Table 4 Temporal behavior of the order parameter ratios of the three polymers

Poled polymer	$\phi(t)/\phi(0)$			
	24h	48h	96h	240h
Polyurethane	0.97	0.97	0.96	0.95
Epoxy based polymer	0.99	0.99	0.98	0.98
IPN	0.99	0.99	0.99	0.99

数. 可见二种交联聚合物在 120℃ 经 240h 均可保持 95% 以上的 NLO 活性. 这是由于高度交联阻碍了取向的发色团的松弛. 环氧树脂稳定性较好些, 其差别可能是后者的 T_g 高些. 然而 IPN 的稳定性更好, 这归功于互穿网络及其二种网络间的永久缠结, 一方面阻碍取向的发色团移动, 另一面减少聚合物的自由体积.

REFERENCES

- 1 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. *Chem Rev*, 1994, 9: 31 ~ 75
- 2 Maturunkakul S, Chen J I, Li L, Jeng R J, Kumar J, Tripathy S K. *Chem Mater*, 1993, 5: 592 ~ 596
- 3 Chen J I, Maturunkakul S, Li L, *et al.* *Macromolecules*, 1993, 26: 7379 ~ 7381
- 4 Xie H Q, Huang X D, Guo J S. *Polym Adv Technol*, 1996, 71: 309 ~ 314
- 5 Xie H Q, Huang X D, Guo J S. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 537 ~ 542
- 6 Miller R D, Burland D M, Dawson D, Hedrick J, Lee V Y, Meylan C R, Tweek R J, Volksen W, Walsh C A, Micht J, Dowling J. *Polym, Prepr*, 1994, 35(2): 122 ~ 123
- 7 Liu Z H(刘志红), Guo J S(过俊石), Xie H Q(谢洪泉). *Chinese J Appl Chem(应用化学)*, 1996, 13(6): 84 ~ 86
- 8 Mortazari M, A. Knoesen A, Kowel S T, *et al.* *J Opt Soc Am B*, 1989, 6: 733 ~ 737

NONLINEAR OPTICAL INTERPENETRATING POLYMER NETWORKS CONTAINING AZO-BENZOTHAZOLE CHROMOPHORE GROUPS

LIU Zhihong, XIE Hongquan, HE Ping, GUO Junshi

(*Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract Interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy-based polymer containing phenylazo-benzothiazole (BT) chromophore groups were synthesized. Crosslinked polyurethane was obtained by the reaction between (2-hydroxypropyl acrylate-BT-2 methacrylate) copolymer and phenol-capped NCO-terminated BT-1, whereas crosslinked epoxybased polymer was formed by reaction between epoxy-containing BT and BT-containing aniline. The IPNs were synthesized by carrying out the above two reactions simultaneously, and were characterized by gel content, IR spectra and differential scanning calorimetry. The IPN shows two T_g at 142°C and 170°C. Thin, transparent poled films of the IPN were prepared by spin-coating, followed by thermal curing and corona poling at 160°C for 1h. The second-order nonlinear optical properties of the poled films were studied by a visible light absorbance measurement according to the one-dimensional rigid oriented gas model. Long-term stability of the dipole alignment at 120°C was demonstrated for the IPN.

Key words Interpenetrating polymer network, Second-order nonlinear optical material, Polyurethane, Epoxy based polymer, Chromophore group