

含对硝基偶氮苯胺生色团的键合型 有机/无机复合材料的合成及其二阶非线性光学特性*

奚红霞 李 忠

(华南理工大学化工所 广州 510640)

· 梁兆熙

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)作中间体,用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法合成了含对硝基偶氮苯胺(DO3)生色团的新型键合型有机/无机复合非线性光学(NLO)材料,在这种有机生色团与无机玻璃键合形成的交联网络结构中,无机玻璃的刚性三维结构和优良的高温稳定性能有效抑制 NLO 生色团的极化松弛.二次谐波信号(SHG)测量表明,合成的键合型聚合物膜的二阶非线性光学系数(d_{33})值达 5.79×10^{-7} esu, NLO 稳定性也较好;在室温下放置 90 天后,其 d_{33} 值能维持初始值的 93.5%;在 100℃ 下放置 300min 后,其 d_{33} 值仍能维持初始值的 60%.

关键词 溶胶-凝胶法,有机/无机复合非线性光学材料,聚合物膜,极化松弛,生色团

Sol-gel 法是近年来出现的一种制备二阶 NLO 材料的新方法,这种方法的主要优点在于能在低于有机生色团的分解温度下,将无机玻璃与有机生色团进行掺杂或键合,制备有机/无机复合 NLO 材料,通过无机玻璃的刚性无定型三维结构和优良的高温稳定性来抑制 NLO 生色团的取向松弛,提高 NLO 材料的高温稳定性.其中掺杂法简单易行,但由于受有机生色团在无机溶胶中溶解度的限制,材料的 NLO 活性难以提高,并且高温下有机生色团的极化松弛现象也不能有效地克服.近年来键合法制备有机/无机复合 NLO 材料成为研究热点,通过将有机生色团键合到无机硅氧网络上,来突破溶解度对有机生色团在 NLO 材料中含量的限制,同时也进一步克服有机生色团的极化松弛^[1,2].本文选取对硝基偶氮苯胺(DO3)为生色团,通过中间体 KH560 与无机硅氧网络键合,制取键合型有机/无机复合 NLO 材料.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

正硅酸乙酯(AR)、发烟硝酸(AR)、 γ -缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷(CP,经减压蒸馏提纯后使用);所用溶剂 1,4-二氧六环(AR)、N,N-二甲基甲酰胺(AR)、无水乙醇(AR)、乙醇(AR,

95%)、正己烷(AR)等都经纯化处理后使用.

1.2 测试方法及仪器

pH 值由 PHS-3 型精密酸度计测定;粘度(η)由 RHEOTEST2-50HZ-TYRRV α (Germany)滚筒式旋转粘度计测定;¹H-NMR 由 JELO FX90Q 型核磁共振谱仪测定;FTIR 由 Nicolet 205 型红外光谱仪测定;UV-VIS 由 Shimadzu240 型紫外-可见分光光度计测定;玻璃化转变温度(T_g)由 Perkin-Elmer DSC-2C 型差示扫描量热仪测定.

1.3 含 DO3 生色团的烷氧基硅烷染料(DO3ASD)的合成和表征^[3]

在严格干燥的两颈瓶中加入 10mL 1,4-二氧六环,通 N₂ 吹扫 15min 后,边搅拌边加入 2.42g DO3 和 2.38g KH560,并加入几滴三乙胺作催化剂.加完后将体系升温至 50~60℃,N₂ 保护下回流搅拌反应 24h,反应液用干燥过的正己烷沉淀,所得红褐色粉末状固体即为 DO3ASD, $T_m = 36^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{DOX}) = 427\text{nm}$.

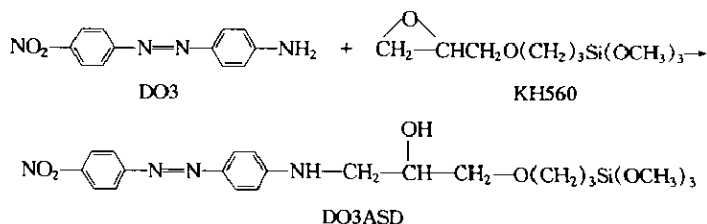
IR (KBr, cm^{-1}): 3353 (ν N—H), 3437 (ν OH), 2945 (ν CH₂), 2875 (ν OCH₃), 1602, 1454 (ν C=C), 1630 (δ N—H), 1419 (ν N=N), 1307 (ν C_{Ar}—NH—), 1510, 1335 (ν NO₂), 1103 (ν Si—O), 948 (δ Si—O), 751 (δ C—N—O).

Calc. for C₂₁H₃₀N₄O₇Si: C(52.72), H(6.28),

* 1999-10-26 收稿, 2000-01-26 修稿;广东省自然科学基金(基金号 950029)和广东省博士后基金(基金号 9622)资助

N (11.72); Found: C (52.91), H (6.21), N (11.96); $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6, \delta$): 8.31 ~ 8.42 (*d*, 2H, $\text{HAr}-\text{NO}_2$), 7.79 ~ 8.03 (*t*, 4H, ArH , $\text{HAr}-\text{NO}_2$), 7.63 ~ 7.71 (*d*, 2H, $\text{HAr}-\text{N}-$), 7.19 ~ 7.30 (*s*, 1H, NH), 4.4 ~ 4.8

(*s*, 2H, CHOH), 4.0 ~ 4.4 (*t*, 4H, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$), 3.1 ~ 3.15 (*t*, 2H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 1.59 ~ 1.5 (*t*, 2H, CH_2-Si), 1.15 ~ 1.30 (*t*, 9H, $-\text{CH}_3$), 0.56 ~ 0.89 (*t*, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$).



1.4 含有机生色团硅溶胶的制备和表征

将正硅酸乙酯 (TEOS)、1.3 节制备的 DO3ASD、 H_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 按一定的摩尔比配好, 装入反应瓶中, 边搅拌边缓缓滴加 1mol/L HNO_3 溶液, 随着 HNO_3 的加入, 反应瓶中的溶液变得浑浊, 并伴有热量放出, 这是 TEOS 和 DO3ASD 在酸催化下发生放热的水解反应引起的. 继续搅拌混合溶液一段时间后, HNO_3 的解胶作用使溶液重新变得透明, 并且大量热量的产生使得溶剂乙醇和 TEOS、DO3ASD 水解产生的乙醇部分挥发掉; 最后将混合溶液密闭, 在室温下搅拌、陈化 4 天, 制得具有一定粘度的稳定、透明的含有机生色团硅溶胶, 实验测得此溶胶的 pH 值约为 3.5, 粘度约为 8.2mPa .

1.5 聚合物膜的制备和表征

取一定量 1.4 节制备的硅溶胶, 用 1,4-二氧六环稀释制取涂膜液, 超声波振荡混合 20min, 过滤待用; 选择光洁、透明、无划痕的盖玻片 (厚 1mm , 面积 $2.5 \times 2.5\text{cm}^2$) 作支撑底膜, 用旋转涂膜方式进行涂膜; 涂好的膜先自然干燥两天, 然后在 50°C 下真空干燥 2h, 得到均匀、透明的聚合物膜, 干燥保存.

1.6 聚合物膜的极化交联和 SHG 测量

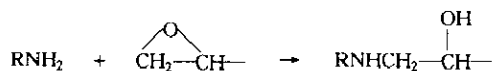
本文采用电晕极化方式使聚合物膜极化交联, 极化电极的阳极为一垂直固定在极化加热台上的铝板, 阴极为一根平行于阳极铝板的钨丝, 两电极相距约 1cm ; 极化电压 8kV ; 极化温度 170°C ; 极化时间视不同膜材料而定; 然后维持电压, 将聚合物膜迅速降温至 30°C 以下, 用 SJ-2 型被动锁模 Nd:YAG 激光系统测量聚合物膜的 SHG 值及 NLO 性能的稳定性, 测量条件为, 被动锁模 Nd:YAG 激光器发出的基频光作为光源, 采

用 P 偏振输出, 基频光波长为 1064nm ; 脉宽 60ps ; 倍频信号光波长为 532nm , 石英作参比晶体 ($d_{33} = 0.5\text{pm/V}$). 具体的实验装置和 d_{33} 值计算方法见文献[4].

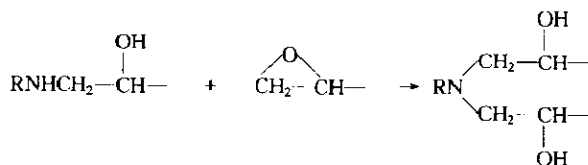
2 结果与讨论

2.1 含 DO3 生色团的烷氧基硅烷染料 (DO3ASD) 的合成和表征

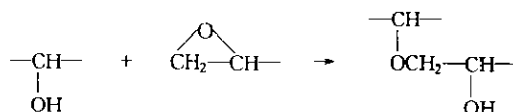
KH560 是一种常见的有机硅烷中间体, 其上的环氧基很活泼, 易开环与生色团 DO3 上的伯胺发生加成反应, 生成含仲胺的 DO3ASD, 即:



但是生成的仲胺又能进一步和环氧基反应生成叔胺, 即:



并且上述两反应生成的羟基也能与环氧基发生亲核加成反应, 即:



因此抑制仲胺和羟基的开环, 保证 DO3 与 KH560 的亲核反应停留在仲胺阶段是这个合成反应成功的关键. 由于 DO3ASD 中的仲胺基 $-\text{NH}-\text{R}$ 比 DO3 中的 $-\text{NH}_2$ 活性小, 且周围位阻

很大,它与环氧基团的进一步加成反应较难进行,需较高温度提供反应所需能量,并且一般情况下羟基开环反应的温度要比氨基开环的温度高,因此,抑制仲胺和羟基的开环可通过控制反应温度来实现.研究表明:控制反应温度低于 60°C ,可达到消除副反应的目的.并且在 $-\text{NH}_2$ 与环氧基团的加成反应中,生成的一 OH 会与 TEOS 中的烷氧基团 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 发生缩合反应,这在一定程度上会降低 DO3ASD 和 TEOS 的缩聚交联^[5].

2.2 含有机生色团硅溶胶的制备和表征

DO3ASD 实际上也是一种硅醇盐,它与 TEOS 有相似的水解缩聚特性^[6],实验中以乙醇为水解反应的溶剂,室温为溶胶的制备和陈化温度;加水量 r 选择小于但接近硅醇盐完全水解所需的化学计量水(对 TEOS, $r < 4$; 对 DO3ASD, $r < 3$);选择 HNO_3 作为水解缩聚反应的催化剂和胶溶剂,且使溶胶中 $[\text{HNO}_3] = 0.07\text{mol/L}$. 实验表明在上述条件下制得的含有机生色团硅溶胶稳定,涂膜性能好,且能长期存放保存.

值得注意的是,由于 DO3ASD 是 TMOS 上的一个烷氧基团 $-\text{OCH}_3$ 被复杂的大分子基团取代的结果,按照自由体积理论,位阻效应会使 DO3ASD 的水解缩聚活性较 TMOS 降低^[6],因此 DO3ASD 的水解缩聚需要较大的能量,这可通过延长反应时间或提高反应温度来实现,通过比较室温下反应 2 天、室温下反应 4 天和 50°C 下反应 2 天三种条件下制得的含 DO3ASD 硅溶胶的性质发现:室温下反应 2 天的硅溶胶涂膜性能差,膜层干燥后发“雾”,变得不完全透明,这是 DO3ASD 未被完全水解,溶剂挥发后从溶胶中析出引起的;室温下反应 4 天和 50°C 下反应 2 天两种条件下制得的硅溶胶涂膜性能都较好,膜层干燥后保持清晰透明,但是 50°C 下反应 2 天制得的硅溶胶凝胶化时间较室温制取的溶胶明显缩短,粘度也增大,这表明 50°C 下制得的溶胶均匀性不好,有大的胶粒存在,因此实验中选择在室温下反应 4 天的条件制备含 DO3ASD 生色团的硅溶胶.

2.3 聚合物膜的制备和表征

键合型有机/无机复合 NLO 膜中生色团的含量是由涂膜用硅溶胶的制备中烷氧基硅烷染料(DO3ASD)的加入量决定的,从理论上讲,由于突破了溶解度的限制,DO3ASD 在 TEOS 中的加入量可以无限多,并且加入量越多,制得的聚合物膜中有机生色团的含量就越高,NLO 活性也就越

大.事实上,不加 TEOS,直接用 DO3ASD 在适当的条件下进行水解缩聚反应也可以制取涂膜液,因为 DO3ASD 本身就是一种硅醇盐,Jeng 等就做过这种尝试^[7].但是这里由于 DO3ASD 的分子结构中可水解的基团较少,单独水解制取的涂膜液粘度会偏低,从而影响膜的完整性,因此需加入一定量的 TEOS 改善涂膜液的质量,TEOS 在这里一定程度上起着改善成膜质量的粘合剂和增塑剂的作用^[8].实验中我们选定 1:1 的摩尔比作为 DO3ASD 与 TEOS 的加量比.

另外,1.4 节中制备的含有机生色团硅溶胶并不能直接作为制备聚合物膜的涂膜液,为保证成膜的质量还必须添加适当种类和用量的溶剂稀释至适当的粘度,由于不受有机生色团溶解度的限制,选择溶剂时主要考虑溶剂的沸点对后续干燥和交联过程的影响,所选溶剂的沸点不能太低(如丙酮、乙醇等),否则涂膜后挥发太快,易造成膜层分布不均,受热开裂;所选溶剂的沸点也不能太高(如 DMF),否则涂膜后挥发太慢或在实验条件下不能完全除掉,也会影响成膜的质量.其次,所选溶剂与玻璃底膜的亲和性也不能太差,1,4-二氧六环和四氢呋喃都是适宜的稀释溶剂.另外,稀释剂加量的最佳值以一次旋涂所得聚合物膜的厚度适中,在后续的干燥和交联过程中不发生膜层的开裂和破碎为宜,实验表明硅溶胶与稀释剂体积比为 4:1 的稀释比例较适宜.

2.4 聚合物体系最佳极化交联条件的考察

为了选择聚合物膜 DO3ASD 极化交联的最佳温度,我们首先用 DSC 对含有机生色团硅溶胶体系的热交联过程进行研究,从图 1 可以看出,室温下风干的含 DO3ASD 硅溶胶的玻璃化温度(T_g)不是一个确定值,而是一个较宽的范围($58 \sim 140^{\circ}\text{C}$),这是硅溶胶分子量分布较宽引起的;

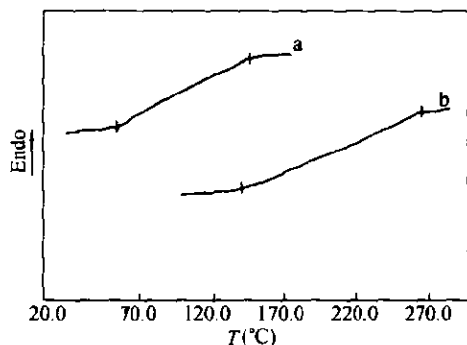


Fig. 1 DSC scans at different curing temperatures
a) Room temperature; b) 170°C for 1h

170℃ 温度下热交联 1h 后,含 DO3ASD 硅溶胶的玻璃化温度范围上移至 136~263℃,与热交联前相比有显著提高,这证明高温热处理后含 DO3ASD 硅溶胶的确已发生了交联反应。

热交联前后的 FTIR 谱也可以证实交联反应的发生,从图 2 中可以看出,170℃ 下极化交联 1h 后,FTIR 图上 3400 cm^{-1} 处的—OH 伸缩振动吸收峰、1640 cm^{-1} 处的 H—O—H 弯曲振动吸收峰和 951 cm^{-1} 处的 SiOH 弯曲振动吸收峰都明显减弱,而在 1100 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 伸缩振动吸收峰却明显变宽、变强;进一步的研究还表明热处理温度越高,硅溶胶的交联程度就越完全,玻璃化温度也越高,因此在低于有机生色团分解温度的前提下,采用的极化交联温度越高,聚合物膜的高温稳定性也会越好,TGA 测试表明 DO3ASD 的热分解起始温度为 237℃,但是受所使用测量系统的限制,本实验仅选择 170℃ 作为交联温度;从图 2 中还可以看出,热交联前后 DO3ASD 聚合物膜在 1510 和 1335 cm^{-1} 附近的一 NO_2 伸缩振动吸收峰和在 1602 和 1454 cm^{-1} 附近的一 $\text{C}=\text{C}$ —伸缩振动吸收峰以及在 1420 cm^{-1} 的附近— $\text{N}=\text{N}$ —伸

缩振动吸收峰均未发生峰形和强度的变化,由此可以证明在此热交联条件下有机生色团未发生分解反应。

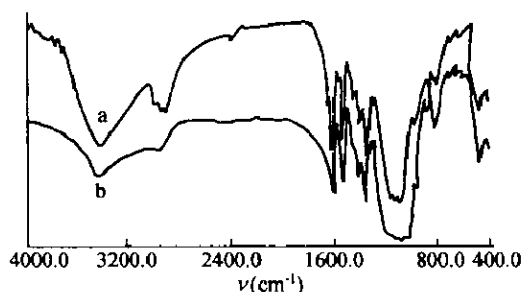


Fig. 2 FTIR spectra for DO3ASD
a) Original; b) Right after poling and curing

为了选择 170℃ 交联温度下的最佳交联固化时间,我们考察了一系列交联固化时间下含 DO3ASD 硅溶胶的玻璃化温度,从表 1 中数据可以看出,随着交联时间的增加,含 DO3ASD 硅溶胶的 T_g 迅速增大,但当交联时间达到 1h 后,再增加交联时间,硅溶胶的 T_g 变化不大,因此我们选择 1h 为聚合物膜的交联固化时间。

Table 1 The relationship between crosslinking time and T_g of DO3ASD-Sol

Crosslinking time(min)	0	20	40	60	80	120
$T_g(^\circ\text{C})$	58~140	100~210	120~250	136~263	137~263	137~265

最后,我们将 170℃ 下交联固化 1h 的 DO3ASD 膜放入 1,4-二氧六环和四氢呋喃(两者均为 DO3 的良溶剂)中浸泡 1h,发现两种溶剂均未发生肉眼可观察到的颜色变化,这进一步证明在此极化交联条件下有机生色团已被牢牢锁定在干凝胶网络中。

图 3 为 DO3ASD 膜在极化交联过程中 UV-VIS 吸收性质的变化情况,图中曲线 b 的吸收强度远低于曲线 a,这是极化作用使有机生色团按电场方向取向的结果,有机生色团的取向导致了垂直于膜的入射光最大吸收减少,但曲线 b 的吸收峰形状与曲线 a 完全一致,只是最大吸收峰位置略有蓝移,这一现象证明有机生色团在极化交联过程中未被损坏,有机生色团最大吸收峰位置的变化则是由 DO3ASD 的水解产物与 TEOS 的水解产物的进一步交联引起的,交联的结果使有机生色团键合上新的硅氧基团、其周围化学环境的变化导致了最大吸收峰位置的蓝移;图中虚线

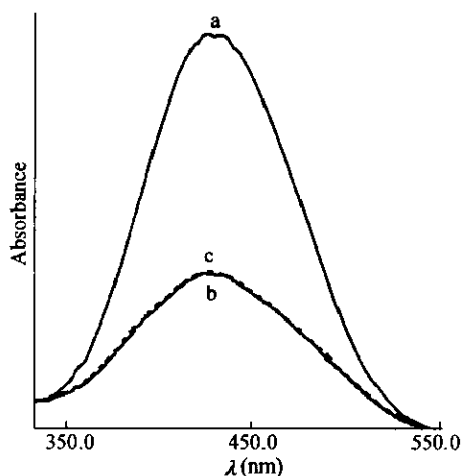


Fig. 3 UV-VIS spectra of DO3ASD
a) Original; b) Right after poling and curing;
c) Cured at 100℃ for 5h

所示曲线 c 为 100℃ 下加热 5h 后 DO3ASD 膜的 UV-VIS 谱图,图中曲线 c 与曲线 b 几乎完全重

合,这表明 100℃ 下加热 5h DO3ASD 膜未发生明显的有机生色团损坏、挥发现象.

2.5 聚合物膜的 SHG 值和 NLO 性能测量

在 170℃ 和 8kV 电压下极化交联 DO3ASD 膜 1h,测得其 d_{33} 值为 5.79×10^{-7} esu,对比掺杂型膜 DO3/Sol 的 d_{33} 值(4.14×10^{-8} esu)^[9],我们不难看出:与无机组份的键合使得含同样生色团

分子的键合型聚合物膜的 d_{33} 值较掺杂型有显著提高;从图 4 可以看出,键合型聚合物膜 DO3ASD 的 SHG 常温衰减主要发生在开始的 60 天内,60 天之后 d_{33} 值的衰减基本停止,90 天后 DO3ASD 膜的 d_{33} 值大约为其初始值的 93.5%,与掺杂型膜 DO3/Sol 相比^[9],键合型膜的常温稳定性也有显著提高;从图 5 可以看出,DO3ASD 膜的 SHG

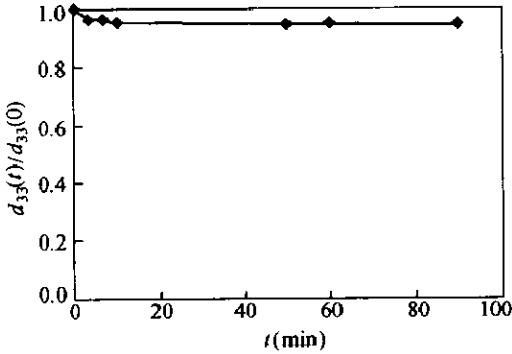


Fig. 4 SHG decay of the poled and cured DO3ASD at RT

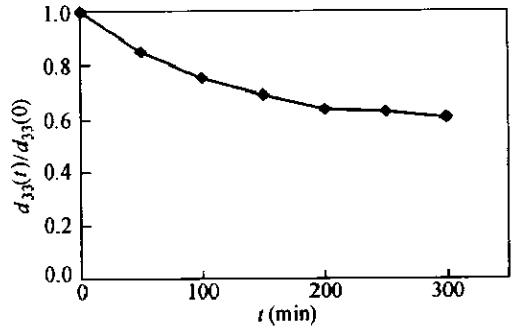


Fig. 5 SHG decay of the poled and cured DO3ASD at 100℃

高温(100℃)衰减曲线与常温衰减曲线特征相似,都是在测量开始时有一个较快的衰减过程,大约 200min 后衰减明显趋缓,100℃ 下加热 300min 后,DO3ASD 膜的 d_{33} 值约为其初始值的 60%,与掺杂型膜 DO3/Sol 相比(同样条件下,掺杂型膜 DO3/Sol 的 d_{33} 值下降 68%)^[9],键合型膜的高温

稳定性也有显著提高.以上结果表明,所制备的键合型膜的 d_{33} 值、SHG 常温和高温稳定性都较掺杂型膜有显著提高,这表明与无机 SiO₂ 网络的化学键合更加有效地限制了有机生色团的极化松弛.

REFERENCES

- 1 Beecher J, Durst T, Frechet J, Godt A, Willand C. *Macromolecules*, 1994, 27(24): 3472~3477
- 2 Masse C, Conroy J, Cazeca M, Jiang X, Sandman D, Kumar J, Tripathy S. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 513~518
- 3 Jeng R, Chen Y, Jain A, Kumar J, Tripathy S. *Chem Mater*, 1992, 4: 972~975
- 4 Liang Zhaoxi, Zhang Linzhi, Yan Xinzong. *Reactive and Functional Polymers*, 1997, 32: 75~79
- 5 Lebeau B, Brasselet S, Zyss J. *Chem Mater*, 1997, 9(4): 1012~1017
- 6 Kim J, Plawsky J, Wagenen E, Korenowski G. *Chem Mater*, 1993, 5: 1118~1125
- 7 Jeng R, Chen Y, Chen J, Kumar J, Tripathy S. *Macromolecules*, 1993, 26: 2530~2534
- 8 Cot L, Guzard C, Larbot A. *Industrial Ceramics*, 1988, 8(3): 143~148
- 9 Xi Hongxia. *New Second-Order Nonlinear Optical Organic/Inorganic Composites by Sol-Gel Technique*. Postdoctoral Research Report, Zhongshan University. 1998. 52~74

SYNTHESIS OF NEW ORGANIC/INORGANIC HYBRID MATERIAL CONTAINING 4-NITRO-4'-AMINO AZOBENZENE AND ITS SECOND-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES

XI Hongxia, LI Zhong

(*The Research Institute of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640*)

LIANG Zhaoxi

(*The Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Sol-gel technology, because of the use of homogeneous liquid solutions and the ability to form gels at room temperature, provides an attractive route to the preparation of a three-dimensional inorganic network, especially films. A three-dimensional network of organic/inorganic hybrid nonlinear optical (NLO) materials can be prepared by doping optically active organics into sol-gel liquid solution or bonding organic chromophores with inorganics at the temperature below decomposition temperature (T_d) of organic chromophores without risking the degradation of organic components. The properties of hybrid NLO materials can be tailored by changing the starting chromophores. The three-dimensional networks can restrict the dipole alignment relaxation of NLO chromophores, so the resulting NLO materials have high NLO susceptibility, low optical loss, high glass transition temperatures and good high-temperature stability. In this report, a new kind of bonded organic/inorganic hybrid NLO materials (DO3ASD) containing 4-Nitro-4'-amino azobenzene was synthesized through sol-gel process by using γ -glycidoxypropyl trimethoxysilane (KH560) as intermediates. The preparation process and quality of DO3ASD were studied and characterized by FTIR, $^1\text{H-NMR}$, UV-VIS, TGA, DSC, SEM and SHG measurements. The results show that this bonded polymer film has a high NLO coefficient (d_{33}) of 5.79×10^{-7} esu, and exhibit good SHG stability, the d_{33} values can maintain about 93.5% of its initial value at room temperature for 90 days, and can maintain about 60% at 100°C for 300min. These facts demonstrated that the chemical bonding of the chromophores to the SiO_2 networks can effectively reduce the dipole alignment relaxation of chromophores, thus lead to a better orientational stability.

Key words Sol-gel technology, Nonlinear optical materials, Inorganic glass, Doping, Bonding, Chromophore, Dipole alignment relaxation