

· 研究简报 ·

功能化线型聚氨酯的合成及其二阶非线性光学特性的研究*

颜星中 陈用烈 梁兆熙^{***}

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

蔡志岗 杨佩青 徐志凌 李 鹏

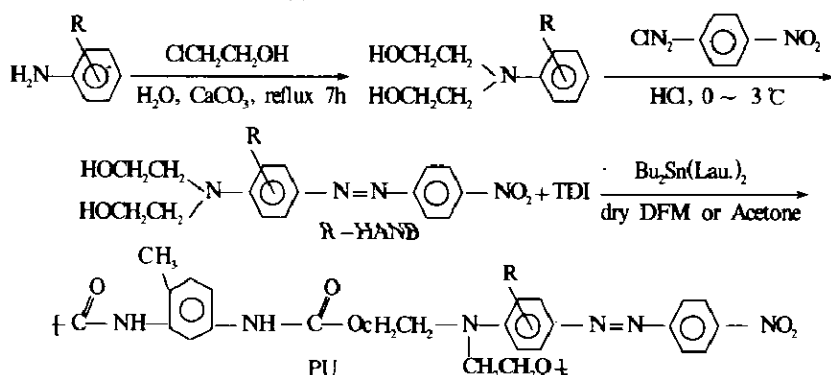
(中山大学国家超快速激光光谱重点实验室 广州 510275)

关键词 4'-(N,N二羟乙基)-氨基-4-硝基偶氮苯, 聚氨酯, 二次谐波

近10年来, 非线性光学(NLO)聚合物以其较高的NLO系数、较高光学损伤阈值、超快响应时间以及易于加工成型等优点已成为NLO材料研究领域中的一个十分活跃的课题, 其应用前景已在波导器件的研制中初露端倪^[1,2]. NLO聚合物要求聚合物基质具有优异的光学品质, 介电性能以及较高的热稳定性, 即具有较高的玻璃化转变温度 T_g ^[3]. 聚氨酯能满足这一要求, 且异氰酸酯类单体的活泼性能为NLO聚合物设计提供多种途径. 欧洲, 已有许多关于聚氨酯型NLO聚合物的专利报道^[4~6]. 美国, 有报道将聚氨酯用于设计交联型极化聚合物^[7~9]. 日本, 在NLO活性聚脲的合成上辟开了新思路^[10,11]. 我们合成了一类含双羟基的偶氮染料: 4'-(N,N二羟乙基)氨基-4-硝基偶氮苯及其衍生物(R-HANB), 并以此合成了一类具有较高NLO活性的新型聚氨酯(PU).

1 R-HANB和功能性线性PU的合成

R-HANB和PU按下面路线合成:



将等摩尔甲苯二异氰酸酯(TDI)与R-HANB的二甲基甲酰胺(DMF)溶液或丙酮溶液在60℃左右聚合4h后, 再在室温下反应20~24h. 产物用乙醇沉淀, 并以DMF为溶剂, 乙醇为沉淀剂进行二次以上重沉淀提纯. 最后以乙醇洗涤至洗脱液接近不带红色. 产物新鲜沉淀为紫黑色可拉丝的浆状物, 经60℃真空干燥12h以上, 成深紫红色.

* 1995-03-21收稿; 1995-10-10修稿; 高等学校博士点专项基金和广东省自然科学基金资助; ** 通讯联系人

PU 结构经 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 分析确定, 其特征基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$ 中酰胺质子的化学位移 δ 在 $8.5 \sim 9.1$ 之间, $-\text{NO}_2$ 的两个强吸收带出现在 1520cm^{-1} 和 1340cm^{-1} 附近, $-\text{N}=\text{N}-$ 在 4 种 PU 中有强度可变的吸收带 1610cm^{-1} . 图 1 为 PU 的 DSC 曲线. 明显看出 PUCI 没有 T_g , 只有宽的熔融峰, 而另 3 种 PU 的 T_g 均在 100°C 以上. 表 1 列出了 PU 和对应 R-HANB 的其它相关数据.

Tab.1 Data of chromophores and polyurethanes

R	R-HANB					PU			
	Elem. Anal. ^a			MS ^b <i>m</i> ⁺ / <i>e</i>	¹ H-NMR ^c (<i>δ</i>)		PU	Yield (%)	[η] ^d (g /dL)
	C%	H%	N%						
H	57.57 (58.18)	5.47 5.45	16.33 16.97)	330	8.2 ~ 8.4 (<i>d</i> , 2H) 6.7 ~ 6.9 (<i>d</i> , 2H)	7.6 ~ 8.0 (<i>d</i> , 4H) 3.1 ~ 3.9 (<i>s</i> , 10H)	PUH	39.4	0.83
o-CH ₃	59.05 (59.30)	5.72 5.81	16.31 16.28)	344	8.0 ~ 8.4 (<i>d</i> , 2H) 7.0 ~ 7.3 (<i>t</i> , 1H) 2.0 ~ 2.3 (<i>d</i> , 3H)	7.3 ~ 8.0 (<i>t</i> , 4H) 2.7 ~ 4.3 (<i>m</i> , 10H)	PUMe	38.3	0.67
o-OCH ₃	55.72 (56.67)	5.39 5.56	15.25 15.56)	360	8.0 ~ 8.4 (<i>d</i> , 2H) 6.7 ~ 7.0 (<i>d</i> , 1H) 3.3 ~ 3.7 (<i>s</i> , 8H)	7.0 ~ 8.0 (<i>m</i> , 4H) 3.7 ~ 4.0 (<i>s</i> , 3H)	PUOMe	37.2	0.66
m-Cl	52.50 (52.67)	4.65 4.66	15.37 15.36)	364	8.0 ~ 8.5 (<i>d</i> , 2H) 6.5 ~ 7.0 (<i>d</i> , 2H) 3.0 ~ 4.0 (<i>m</i> , 8H)	7.3 ~ 8.0 (<i>t</i> , 3H) 4.7 ~ 5.0 (<i>s</i> , 2H)	PUCI	55.4	1.22

a. () Calculation value; b. FAB data; c. in d^6 -DMSO; d. Intrinsic viscosity in DMF at 25°C

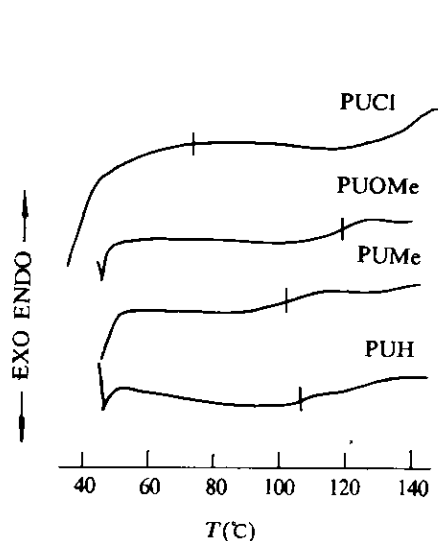


Fig.1 DSC curves of polyurethanes
(Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

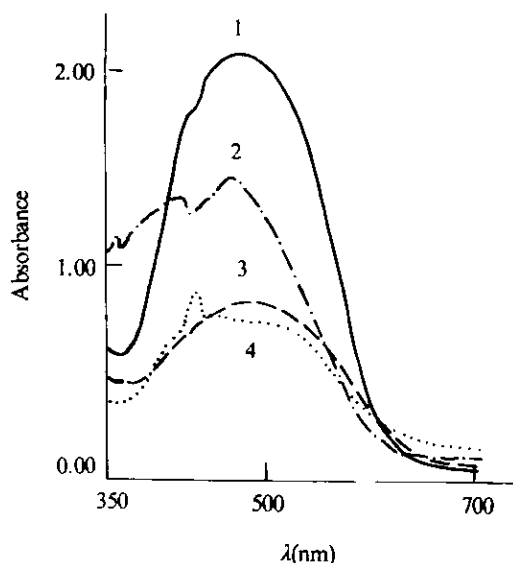


Fig.2 UV-Vis spectra of PU films
(①: PUH, ②: PUMe, ③: PUOMe, ④: PUCI)

2 制膜、极化和二次谐波(SHG)测量

将 PU 的 DMF 溶液旋转涂敷在 1mm 厚的抛光玻璃片上, 再在 60℃ 真空下干燥 12h 即得 PU 膜。实验中发现外观上 4 种膜均透明, 但 PU 的较大极性和刚性导致较难获得物理上均匀的薄膜。从 DSC 分析已发现 PUCI 与其它 3 种 PU 在形态上的差异, 其膜的 UV-Vis 谱(图 2)上也出现了因生色团聚集造成的尖锐的吸收峰($\lambda=432\text{nm}$)。

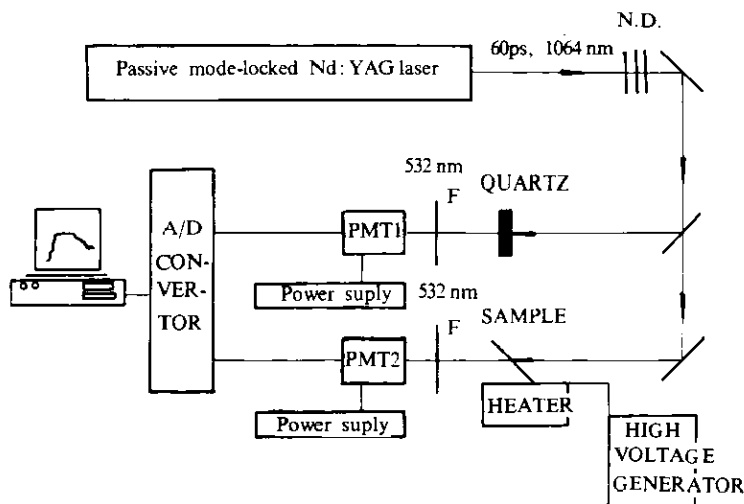


Fig.3 Setup of SHG measurement system

极化和 SHG 测量采用图 3 所示装置, 膜与入射光成 45 度角, 以 3mm 厚石英晶体作参比, 测定极化膜与石英晶体的 SHG 强度比值($I_s^{2\omega}/I_{\text{ref}}^{2\omega}$)。极化膜的二阶非线性极化率 $x^{(2)}$ 与 SHG 强度有以下关系:

$$x^{(2)} \propto (I_s^{2\omega}/I_{\text{ref}}^{2\omega})^{1/2}$$

表明所测比值越高, 极化膜的 $x^{(2)}$ 越大。

影响极化膜的 SHG 强度的因素主要是极化膜的生色团浓度、生色团的一阶超极化率(β)以及生色团的取向度等。R-HANB 是一类具有较高 β 的生色团分子, 其 β_{CT} 与基态偶极矩 μ_g 的复合量较大(表 2), 且 4 种 PU 的生色团摩尔含量均约为 50%。因此对于 PU 膜,

Tab.2 Second-order nonlinear optical properties and absorbance of R-HANB and solid PU films

R - HANB			PU Films			
R	λ_{max} (nm)	$\beta_{\text{CT}}\mu_x^2$ ($\times 10^{30}\text{esu}$)		λ_{max} (nm)	SHG ^c ($I_s^{2\omega} / I_{\text{ref}}^{2\omega}$)	Decay time (min, SHG $\rightarrow$ 0)
H	503	293	PUH	470	1.11	2.2
o-CH ₃	459	881	PUMe	466	1.14	≥ 10
o-OCH ₃	507	1522	PUOMe	475	0.67	≈ 1
m-Cl	495	730	PUCI	...	0.39	≈ 1

a. in DMF; b. Calculated by solvatochromic method using DMF and chloroform as solvents; c. f is an instrument parameter of SHG measurement system ($0 < f \leq 1$), Thickness of film is about few micrometers

极化条件选择对其 SHG 的影响将起决定作用。因为生色团的取向度与极化条件密切相关。因 PU 极性较强, 刚性大, 且有的 T_g 也高, 极化温度均选择 130°C [$>T_g$ 或 T_m], 此时极化阈值电压约为 6KV。经一段时间 ($>15\text{min}$) 的极化测得的结果列于表 2。从表 2 看出 PU 膜具有较高 NLO 活性。实验发现 PUMe 极化膜在极化温度下去压, 其 SHG 信号要 10min 后才降为零, 而 PUH 极化膜去压后, 在前 10s 内的衰减特别快, 为初始 SHG 信号的一半以上, 然后才在 2min 内缓慢衰减至零。从表 2 所列衰减时间看出, 极化膜在 130°C 下的 SHG 稳定性有以下顺序: $\text{PUMe} > \text{PUH} > \text{PUOMe} \approx \text{PUCl}$ 。

这些特征是生色团热松弛和生色团偶极间相互作用的综合影响的表现。在聚合物主链相似的情况下, 生色团大小对 SHG 的稳定有较大影响。含带有取代基的生色团的 PU 极化膜的 SHG 衰减应较不带取代基的慢。因此生色团对极化膜的 SHG 的稳定作用有以下顺序: $\text{HANB} < \text{o-CH}_3\text{-HANB} < \text{m-Cl-HANB} < \text{o-OCH}_3\text{-HANB}$ 。但另一方面, R-HANB 为刚性棒状结构, 且作为侧基时其偶极作用距离较近, 在极化温度下易产生 Maier-Saupe 型热致相互作用, 即极化度的各向异性有利于偶极的平行取向^[12], 也就有利于提高 SHG 的稳定性, 在 PU 极化膜中这种作用的大小由生色团偶极作用的位阻确定有以下顺序: $\text{HANB} > \text{o-CH}_3\text{-HANB} > \text{m-Cl-HANB} > \text{o-OCH}_3\text{-HANB}$ 。PU 极化膜表现出的 SHG 的稳定性是上述两方面的综合影响。至于 PUH 极化膜去压后其 SHG 信号在前 10s 内具有较快的衰减速率, 则与膜中生色团被迫取向产生的应力有关。

参 考 文 献

- [1] Eaton D F. *Science*, 1991, **253**(5017): 281
- [2] Schwerzel R E. *The Spectrum*, 1993, **6**(4): 1
- [3] 叶 成, 方世璧. 高分子学报, 1990, (2): 95
- [4] Remi M. *Fr Demande FR*, 2, 646, 671, 1990
- [5] Gerard M. *Fr Demande FR*, 2, 650, 287, 1991; *Fr Demande FR*, 2, 250, 283, 1991
- [6] Dieter D, Bernhard R. *Ger Offen DE*, 3, 904, 797, 1990
- [7] Chen M, Dalton L R, Yu L P, et al. *Macromolecules*, 1992, **25**: 4032
- [8] Xu C, Wu B, Dalton L R, et al. *Macromolecules*, 1992, **25**: 6716
- [9] Xu C, Wu B, Beker M W, et al. *Chem Mater*, 1993, **5**: 1439
- [10] Kajikawa K, Nagamori H, Takezoe H, et al. *Jpn J Appl Phys*, 1991, **20**(10A): 1377
- [11] Nalwa H S, Watanabe T, Kakuta A, et al. *Polymer*, 1993, **34**(3): 657
- [12] Van der Vorst C P G M, Picken S J. *J Opt Soc Am*, 1990, **B7**: 320

SYNTHESIS AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF LINEAR FUNCTIONALIZED POLYURETHANE

YAN Xingzhong, CHEN Yonglie, LIANG Zhaoxi

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

CAI Zhigang, YANG Peiqing, XU Zhiling, LI Peng

(*State Key Lab of Ultrafast Laser Spectroscopy, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Chromophores (R-HANB) with “push-pull” structures, based on 4-(N,N'-dihydroxyethyl) amino-4-nitroazobenzene (HANB) has been designed and synthesized. Linear polyurethanes with high second-order nonlinear optical activity were obtained through their reaction with toluene diisocyanate (2,4 isomer). The second harmonic generation temporal stability of poled polyurethane films was in the following order at the same temperature: $o\text{-CH}_3\text{-HANB} > \text{HANB} > o\text{-OCH}_3\text{-HANB} \approx m\text{-Cl-HANB}$, which could be explained by the effect of the free volume of the thermal motion for chromophores and the thermotropic interaction due to polarizability anisotropy of dipoles in films.

Key words 4'-(N, N' dihydroxy ethyl) amino-4-nitro azobenzene, Poled polymer, Polyurethane, Second harmonic generation