

含偶氮类非线性光学活性侧基的 聚酰亚胺的合成及表征*

麻 洪 段晓芳 陈 萍 邱 玲 张家新 翟剑峰 沈玉全**

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

孟继本

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 报道八种含偶氮类非线性光学活性侧基的聚酰亚胺材料的合成及表征. 由于采用了新的合成路线, 聚合物中的发色团含量最高接近 100% (mol). 预聚体聚酰胺酸易溶于二甲基亚砜、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等有机溶剂, 成膜性好, 亚胺化后得到较高软化点的聚酰亚胺.

关键词 聚酰胺酸, 偶氮苯, 聚酰亚胺, 二阶非线性光学材料

人类正面临着信息时代的到来, 因而面临着对接收和传播信息的各种光电子器件包括电光调制器, 电光开关等的巨大社会需求, 这就要求提供大量价格适当的非线性光学材料, 进行加工并将它们进一步做成器件. 直到现在, 无机晶体 (如铌酸锂等) 仍处于主导地位, 但是由于它们成本昂贵, 不易于大规模生产. 因此最近 10 多年来, 有机聚合物非线性材料引起了人们广泛的兴趣^[1].

有机非线性光学材料通常以极化聚合物薄膜形态进行器件化, 极化聚合物体系则主要有主客体型、侧链型、主链型和交联型四种. 稳定性、光学损耗和电光活性是这些类型极化聚合物的主要性能指标^[2]. 所谓极化聚合物是指其中的光学活性的功能团已在外电场下进行了定向排列, 因而赋予材料二阶非线性光学活性. 但这种功能团取向的聚合物体系在热力学上不稳定, 尤其升高温度时更明显. 人们采取各种方法来提高取向稳定性, 如: (1) 使非线性功能团处于聚合物交联状态中^[3,4], (2) 提高聚合物体系的玻璃化转变温度, 如采用聚酰亚胺体系^[5,6]. 第一个聚酰亚胺非线性光学材料是主客体体系^[7,8], 取向稳定性得到显著提高, 但缺点是: (1) 在高的极化和亚胺化温度时非线性光学发色团易于分解和升华; (2) 发色团含量相对较低且易于相分离. 为了解决这些问题, Marks^[9], Dalton^[5,10,11], Yu^[6,12,13]等设计和合成发色团键合到聚合链上的聚酰亚胺材料, 改善了体系的稳定性. 1995 年, IBM 公司的 Burland 和 Miller^[14]等发表了 T_g 高达 350℃ 的侧链型聚酰亚胺非线性光学材料. 在制备这些聚合物材料时, 他们都采用了先合成非线性光学发色团功能化了的二胺单体, 然后再和二酐单体聚合. Jen^[15]曾报道通过三氟乙烯基化聚酰亚胺得到较好稳定性和电光活性的非线性光学材料. 本文报道含偶氮类非线性光学活性侧基的聚酰亚胺系列材料的合成和表征. 在合成反应中, 我们采取了先合成聚酰亚胺聚合

* 1996-05-2 收稿, 1996-08-28 修稿; 国家“863”计划和国家自然科学基金资助课题; ** 通讯联系人

物,再引进功能团侧基的新路线.该路线显示了易于提高功能团含量的优点,同时特别有利于制备系列化合物过程中简化合成步骤等.

1 实验部分

四氢呋喃在四氢铝锂存在下蒸馏.吡啶经氢氧化钾干燥后蒸馏.N-甲基-2-吡咯烷酮在五氧化二磷存在下减压蒸馏.二胺使用前经乙醇重结晶精制,其中4,4'-二胺基二苯醚使用前经减压升华精制.对硝基苯基重氮四氟硼酸盐按文献[16]方法合成.偏苯三酸酐酰氯和N-二苯基二乙醇胺均为Aldrich化学公司产品.

1.1 单体和聚合物的制备

1.1.1 单体二酐 PCDA 在50mL二口瓶中加入2.2g(10mmol)偏苯三酸酐酰氯和15mL无水四氢呋喃,冰浴冷至5℃以下,搅拌让其溶解.0.9g(5mmol)N-苯基二乙醇胺和0.8g(10mmol)吡啶溶于4mL无水四氢呋喃中,在剧烈搅拌下往上述溶液中滴加.滴加完后,撤去冰浴,室温反应24h.抽滤,把橙红色固体用醋酐重结晶两次,100℃油浴真空干燥12h,得单体二酐PCDA 2.0g,产率74%,熔点198~199℃.IR(KBr压片): $\nu_{C=O}$ 1847、1775、1719 cm^{-1} ; ν_{CH_2} 2980、2940 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 3.84 (t, 4H, -NCH₂-), 4.45 (t, 4H, -OCH₂-), 6.50~8.50 (m, 11H, ArH). MS: 529(M⁺), 324, 219(B), 175, 103.

1.1.2 聚酰胺酸 PAA 的合成 在25mL三口瓶中加入0.05407g(0.5mmol)对苯二胺和1.50mL精制的NMP,冰浴冷却,通入氮气,搅拌使二胺溶解.间隔15min分两批加入单体二酐PCDA 0.26473g(0.5mmol),用0.82mL NMP冲洗称样的小烧杯,冲洗液并入反应瓶中.先冰浴反应5h,再室温反应24h,得黄色聚酰胺酸溶液PAA.

1.1.3 1(PA)的制备 在剧烈搅拌下,向上述聚酰胺酸溶液中同时加入0.150g(0.63mmol)对硝基苯基重氮四氟硼酸盐和0.080g(1.00mol)无水醋酸钠,立即变红色.室温,继续搅拌反应10h.在剧烈搅拌下,将红色溶液投入10mL水中沉析.抽滤,用水洗涤数次,室温真空干燥24h,得红色固体1(PA).

1.1.4 1(PI)的制备 取少量聚酰胺酸1(PA)溶于适量的NMP中,用玻璃棉过滤,滤液在玻璃片上旋转涂膜,转速500~1000转/min,时间30s.120℃氮气氛中干燥10h,在15min内升温至200℃,保温半小时,自然降温,得红色聚酰亚胺薄膜1(PI).

1.1.5 2~8(PA)的制备 采用与1.1.3类似的方法.

1.1.6 2~8(PI) 采用与1.1.4类似的方法.

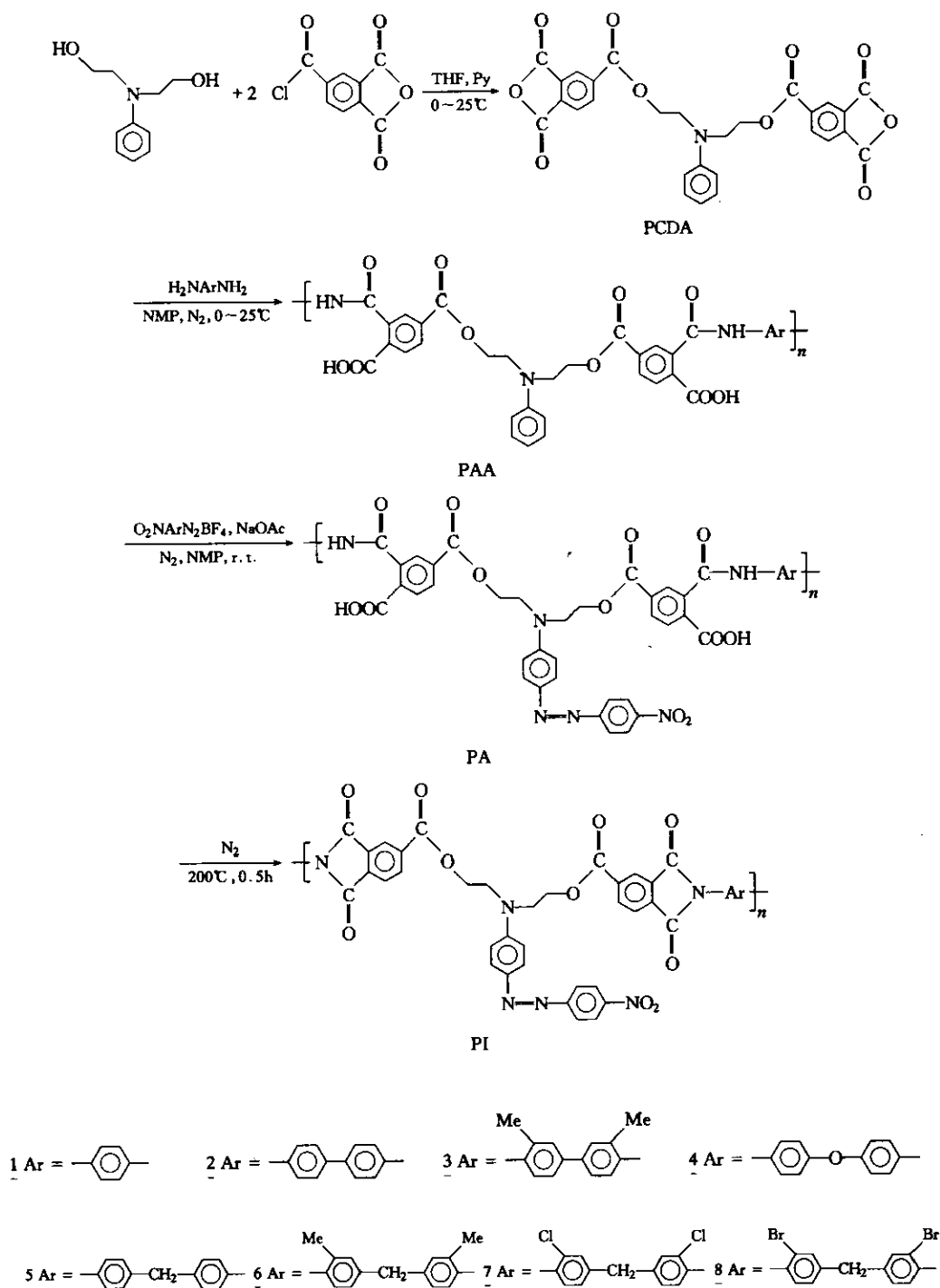
1.2 表征

红外光谱采用PE 983G型红外光谱仪.紫外可见吸收光谱采用惠普8451A型紫外光谱仪.可见近红外吸收光谱采用日立M-330型光谱仪. $^1\text{H-NMR}$ 谱采用Varian Gemini 300型NMR谱仪.质谱采用Trio-2000型质谱仪.熔点和软化点采用熔点仪.

2 结果和讨论

2.1 合成路线

本文报道的系列聚酰亚胺的合成路线如下所示:



Scheme 1 Syntheses of Poly(amic acid)s and Polyimides

不难看出,本合成路线特别适合系列材料的制备,即只要改变重氮盐的类型和用量,就可以得到不同发色团类型和含量的聚酰亚胺非线性光学材料.我们也曾试验了先亚胺

化,然后再重氮化偶合的方法.如所预期的那样,我们发现1(PI)在有机溶剂中的溶解性不如1(PA)好,不利于旋转涂膜,因此选择了先让聚酰胺酸1(PA)重氮化偶合,旋转涂膜,然后再干燥,亚胺化的途径.

如 Scheme 1 所示,合成反应的第一步是先得到二酐部分具有 N 取代的苯胺活性基团的聚酰胺酸 PAA.在第二步中,PAA 与重氮盐反应,在聚酰胺酸中引入偶氮功能基团,得1(PA).1(PA)经亚胺化得聚酰亚胺1(PI).

与通常重氮化偶合在无机酸溶液中进行的做法不同,我们采用了直接在 NMP 溶液中进行重氮化偶合的实验方案,大大改善了反应物的溶解度.反应过程中形成的聚酰胺酸提供了重氮化偶合所需要的酸性环境.

2.2 化学结构

2.2.1 红外光谱 聚酰胺酸(PA)的红外光谱在 1720cm^{-1} 左右和 1660cm^{-1} 左右分别显示酰胺基和羧基中的羰基吸收(表 1). 1510cm^{-1} 左右和 1335cm^{-1} 左右的红外吸收分别源于聚酰胺酸侧链非线性光学发色团中硝基的反对称和对称伸缩振动.当亚胺化后,在 $1775\sim 1780\text{cm}^{-1}$ 出现一个新的吸收带,在 1660cm^{-1} 左右的吸收带完全消失,这是伴随亚胺化过程的特征变化.非线性光学发色团的硝基吸收带无明显变化,说明非线性光学发色团受亚胺化过程影响很小.

Table 1 The characteristic IR absorption bands of poly (amic acid) (PA) and polyimide (PI)

Polymer	Absorption bands (KBr, cm^{-1})	
	(PA)	(PI)
1	1717, 1661, 1510, 1336	1777, 1721, 1512, 1337
2	1717, 1661, 1510, 1335	1779, 1720, 1504, 1337
3	1717, 1657, 1510, 1336	1775, 1718, 1511, 1336
4	1721, 1661, 1510, 1335	1776, 1714, 1509, 1335
5	1717, 1657, 1509, 1335	1775, 1718, 1511, 1336
6	1721, 1660, 1511, 1335	1775, 1718, 1511, 1336
7	1721, 1658, 1511, 1335	1780, 1720, 1512, 1337
8	1719, 1655, 1511, 1336	1779, 1723, 1513, 1338

2.2.2 紫外-可见吸收光谱 聚酰胺酸(PA)和聚酰亚胺(PI)都呈现对硝基偶氮基的典型吸收带.聚酰胺酸(PA)在有机溶剂中的吸收位置受溶剂极性影响较大,在四氢呋喃中最大吸收波长为 460nm 左右,而在 N-甲基-2-吡咯烷酮中最大吸收波长为 486nm (表 2).聚酰胺酸薄膜的最大吸收波长约 $460\sim 470\text{nm}$,当亚胺化后,最大吸收波长略有蓝移(表 3).

2.2.3 $^1\text{H-NMP}$ 谱 八种聚酰胺酸的 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据总结在表 4 中,它们在 $\delta 4.05$ 左右呈现与氮相连亚甲基质子的化学位移,在 $\delta 4.60$ 左右出现与氧相连亚甲基质子的化学位移.芳香质子的化学位移在 $\delta 7.00\sim 8.00$ 左右,而酰胺质子和羧基质子的化学位移分别在 $\delta 10.0$ 和 13.4 左右.

Table 2 The maximum absorption wavelength of poly (amic acid) (PA) in different solvents

Polymer	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	
	THF	NMP
<u>1</u> (PA)	458	486
<u>2</u> (PA)	452	486
<u>3</u> (PA)	458	486
<u>4</u> (PA)	458	486
<u>5</u> (PA)	458	486
<u>6</u> (PA)	460	486
<u>7</u> (PA)	460	486
<u>8</u> (PA)	458	486

Table 3 The maximum absorption wavelength of poly-(amic acid) (PA) and polyimide (PI) in thin solid film

Polymer	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	
	(PA)	(PI)
<u>1</u>	466	428
<u>2</u>	456	452
<u>3</u>	462	466
<u>4</u>	464	458
<u>5</u>	464	458
<u>6</u>	464	458
<u>7</u>	462	450
<u>8</u>	460	456

Table 4 The $^1\text{H-NMR}$ spectra data of poly(amic acid) (PA)

Polymer	Chemical shift δ (DMSO- d_6)					
	$-\text{HCH}_2-$	$-\text{OCH}_2-$	ArH	$-\text{NHCO}-$	$-\text{COOH}$	Others
<u>1</u> (PA)	4.10	4.65	7.00~8.70	10.45	13.5	
<u>2</u> (PA)	4.04	4.60	7.00~8.50	10.56	/	
<u>3</u> (PA)	4.06	4.63	7.10~8.55	9.95	13.4	2.35(s, CH_3)
<u>4</u> (PA)	4.04	4.60	6.80~8.45	10.50	/	
<u>5</u> (PA)	4.04	4.40	7.04~8.44	10.40	/	3.94(s, $-\text{CH}_2-$)
<u>6</u> (PA)	4.05	4.60	6.90~8.45	9.83	13.4	3.83(s, $-\text{CH}_2-$)
<u>7</u> (PA)	4.04	4.60	6.80~8.80	10.12	13.4	
<u>8</u> (PA)	4.06	4.60	6.90~8.80	10.10	13.3	

2.2.4 发色团含量 聚合物中键合的发色团含量与功能团位阻, 键合反应过程等诸多因素有关, 发色团含量增大意味着聚酰胺酸侧链的对硝基苯基偶氮基的增多, 也即芳香质子含量增多。反映在 $^1\text{H-NMR}$ 谱上, 芳香质子的峰面积对亚甲基质子的峰面积的比例增大, 设 $x(\text{mol}\%)$ 为发色团含量, 则利用下述公式可以计算 x 值:

$$A_x + B(1 - x) = C/D * 8$$

$$x = (8C/D - B)/(A - B)$$

其中, A 是聚合物中含发色团的结构单元的芳香质子数, B 是聚合物中不含发色团的结构单元的芳香质子数, C 是聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 谱中芳香质子的峰面积, D 是聚合物 $^1\text{H-NMR}$ 谱中亚甲基质子的峰面积。八种聚酰胺酸(PA)的发色团含量列于表 5。

Table 5 The chromophore density in the poly (amic acid) (PA)

Poly (amic acid) (PA)	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Chromophore density $x(\text{mol}\%)$	100	52	89	82	100	94	100	100

2.3 物理特性

几种预聚体聚酰胺酸(PA)都易溶于二甲基亚砷(DMSO), N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 在四氢呋喃、环己酮中部分溶解。其中的 NMP 溶液经旋转涂布, 干燥可得红色透明均一的薄膜。加热亚胺化, 薄膜性质无明显变化。并且亚

胺化薄膜的软化点都高于 250℃。

综上所述,本文报道了八种带偶氮侧基的聚酰亚胺非线性光学材料的合成和性能表征.通过带有苯胺侧基的聚酰胺酸直接在 NMP 溶剂中与重氮化合物反应,制备了系列聚酰亚胺材料.这些材料在溶解度、玻璃化转变温度以及功能团含量等方面性能优良,显示了在有机光功能材料特别是在有机非线性光学材料方面良好的应用前景。

REFERENCES

- 1 Service R F. *Science* 1995, 267:1918~1921
- 2 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. *Chem Rev*, 1994, 94:31~38
- 3 Xu c, Wu B, Dalton L R, et al. *Mater Res Soc Sym Proc*, 1994, 328:461~466
- 4 Boogers J A F, Klasse P Th A, et al. *Macromolecules*, 1994, 27:205~209
- 5 Becker M W, Dalton L R, Jen A K-Y, et al. *Chem Mater*, 1994, 6:104~108
- 6 Peng Z H, Yu L P, *Macromolecules*, 1994, 27:2638~2640
- 7 Wu J W, Valley J R, Ermer, S, et al. *Appl Phys Lett*, 1991, 58:225~227
- 8 Valley J R, Wu J W, Ermer S, et al. *Appl Phys Lett*, 1992, 60:160~162
- 9 Lin, J T, Hubbard M A, Marks T J, et al. *Chem Mater*, 1992, 4:1148~1149
- 10 Dalton L R, Wu B, Jen A K-Y, et al. *Polym Prepr*, 1994, 35:128~129
- 11 Liang Z Y, Dalton L R, *Chem Mater*, 1995, 7:941~944
- 12 Yu D, Yu L P. *Polym Prepr*, 1994, 35:132~133
- 13 Yang S Y, Peng Z H, Yu L P. *Macromolecules*, 1994, 27:5858~5862
- 14 Verbiest T, Burland D M, Miller R D, et al. *Science*, 1995, 268:1604~1606
- 15 Jen A K-Y, Drost K J, Dalton L R, et al. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 965~966
- 16 Schilling M L, Katg H E, Cox D F. *J Org Chem*, 1988, 53:5538~5540

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE ATTACHED WITH NONLINEAR OPTICAL AZO SIDE-CHAIN

MA Hong, DUAN Xiaofang, CHEN Ping, QIU Ling

ZHANG Jiaxin, Zhai Jianfeng, SHEN Yuquan

(*Institute of Photographic chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

MENG Jiben

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjing 300071*)

Abstract Eight polyimide polymers containing NLO azobenzene side-chain have been synthesized and characterized. High chromophore content up to 100% (mol) has been achieved due to the utilizing of a novel synthetic route. The prepolymers are soluble in many organic solvents and have good film forming property. The softening points of the materials after imidization are rather high.

Key words Poly(amic acid), Azobenzene, Polyimide, Second-order nonlinear optical material