

光引发制备互穿聚合物网络 及其二阶非线性光学性能^{*}

黄 晓¹, 张灵志¹, 蔡志岗², 梁兆熙¹

(1. 中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275;

2. 中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室)

摘 要: 合成了一种含生色团的环氧单体, 将它与酚醛缩水甘油醚和双环氧丙烯酸酯及光引发剂溶解在一起后涂膜, 用 UV 光照固化, 同时在高压电场下极化, 得到了一种极化互穿聚合物网络. 该体系二阶非线性光学系数 d_{33} 值为 9.4×10^{-8} esu, d_{33} 热稳定性良好.

关键词: 非线性光学; 极化聚合物; 光交联; 互穿聚合物网络; 生色团

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A

二阶非线性光学材料作为光电子技术的基础材料, 在信息、图像处理、光调制、光波导等方面具有重要的作用和巨大的应用前景, 已成为国际上研究的热点. 极化聚合物作为有机二阶非线性光学材料具有响应快、非线性光学效应大、易于加工等优点, 近年发展极快. 一般是把具有二阶 NLO 活性的生色团分子掺杂或键合在聚合物链或网络中, 采用高压电场极化, 使生色团分子沿电场取向的方法制备极化聚合物. 但是当撤去电场后, 生色团会取向弛豫, 为了解决这个问题, 可以采用高 T_g 的聚合物^[1] 或交联聚合物作母体材料.

极化聚合物的交联可分为热交联^[2] 和光交联^[3,4], 其中光交联可以在常温下进行, 避免热交联过程高温带来的不利因素, 易于控制, 而且极化膜的器件化可采取成熟的光刻技术. 光交联多是通过肉桂酸酯衍生物的光 [2+2] 环加成反应, 或 (甲基) 丙烯酸酯基的光聚合交联.

本文合成了一种含生色团的环氧单体: 4-硝基-4'-缩水甘油醚 (GNS). 将它与含环氧官能团的酚醛缩水甘油醚低聚物 (oligo[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]) 和双酚 A 二环氧丙烯酸酯 (BPGD) 及光引发剂硫盐 (BDS·2PF₆) 溶解在一起后涂膜. 由于硫盐的光解产物既可引发阳离子聚合又可引发自由基聚合, 在极化时用 UV 光照, 可以得到环氧交联网络和丙烯酸酯交联网络的互穿聚合物网络 (IPN), 而提高材料非线性光学活性及聚合物网络稳定性.

1 实验部分

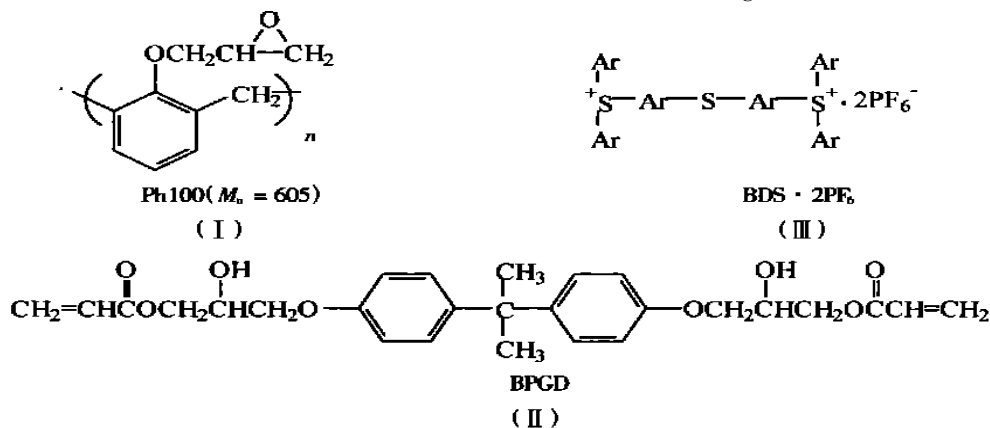
1.1 试剂及原料

对硝基苯乙酸, Aldrich, 直接使用; 对羟基苯甲醛, Aldrich, 直接使用; 环氧氯丙烷, AR, 上海试剂一厂, 减压蒸馏; 酚醛缩水甘油醚 (Ph100, $M_n = 605$, 3.8 环氧基/分

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (980346, 980279)

收稿日期: 1999-10-15; 作者简介: 黄 晓 (1975~), 男, 硕士; 通讯联系人, 梁兆熙.

子, I), Aldrich; 双酚 A 二环氧丙烯酸酯 (BPGD, II), Aldrich 公司产品, 直接使用; 光引发剂双[4(二苯基磺)苯基]硫·双六氟磷酸盐 (BDS·2PF₆, IID, Degussa 公司产品, 商品名 Degacure KI 85B, φ=55% 的碳酸异丙酯溶液; 四氢呋喃 (THF), AR, 经无水处理后精制使用. 离子交换树脂 Amberlite IRA-400 (Cl), Heidelberg 公司产品, 直接使用.



1.2 测试方法及仪器

紫外光源为 150 W 高压汞灯, 辐射强度为 0.25 mW/cm^2 , 光强计探头灵敏区为 320 ~ 400 nm; T_g 用 Perkin-Elmer DSC-7C 测定, 升温速率 10°C/min ; FTIR 谱用 Nicolet 205 型红外光谱仪测定; SHG 信号的检测用 SJ-2 型, 被动锁模 Nd: YAG 激光器, 8 kV 电压极化, 同时用 UV 光固化.

1.3 4-硝基-4'-缩水甘油醚 (GNS) 的合成 (Scheme 1)

GNS 的合成成分两步: 首先合成 4-硝基-4'-羟基 (NHS), 然后环氧官能化.

(1) 20.0 g 对羟基苯甲醛和 37.0 g 对硝基苯乙酸与 5 mL 六氢吡啶在 140°C 下搅拌回流 4 h, 冷却后研碎得深红色固体; 用 50 mL 冷无水乙醇洗 3 次, 得到桔黄色固体; 干燥后用 φ 95% 乙醇/DMF 混合溶剂 (体积比 1:1) 重结晶得到亮黄色片状结晶; 再用丙酮/水 (体积比 1:1) 的混合溶剂重结晶, 得长针状橙黄色晶体 27 g.

产率: 68%, $T_m = 215 \sim 216^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{DOX}) = 375 \text{ nm}$.

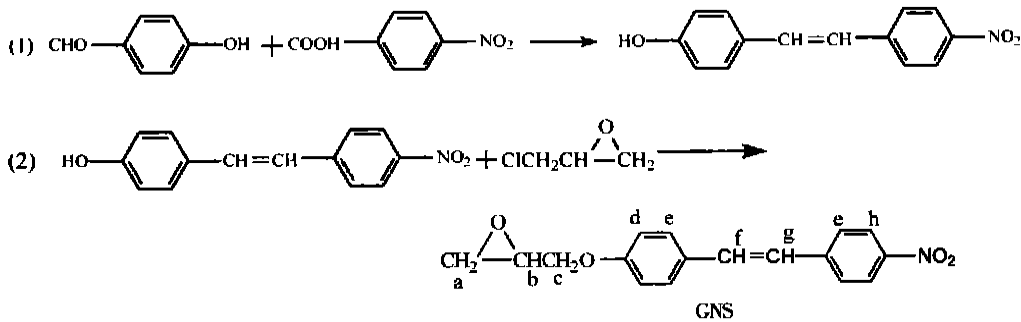
FT-IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3 410 (Ph-OH), 1 630 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1 510, 1 335 ($-\text{NO}_2$). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$): 9.2 (s, 1H, OH), 8.14 ~ 8.24 (d, 2H, nitrophenyl), 7.55 ~ 7.65 (d, 1H, CH=CH, trans), 7.37 ~ 7.47 (4H, nitrophenyl, aromatic), 7.0 ~ 7.2 (d, 1H, CH=CH), 6.8 ~ 6.9 (d, 2H, aromatic).

(2) 0.1 mol 环氧氯丙烷, 0.5 g KI, 30 ~ 40 mL 丙酮 (纯化) 室温搅拌 20 h 后, 加入 0.02 mol NHS, K_2CO_3 2.8 g, 搅拌回流 24 h. 溶液过滤, 滤液过离子交换树脂柱. 减压蒸去溶剂, 粗产物干燥后, 用 THF/φ=95% 乙醇 (体积比 2:1) 重结晶得亮黄色片状晶体 2.1 g. 产率: 33%, $T_m = 126 \sim 128^\circ\text{C}$, $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 374 \text{ nm}$.

FT-IR(KBr) ν/cm^{-1} : 1 600.6, 1 582 (芳环的骨架振动), 1 630 ($-\text{C}=\text{C}-$), 1 512.7, 1 340.2 ($-\text{NO}_2$), 1 251.7 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), 911.3 (环氧吸收峰). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 8.20 ~ 8.22 (2H, Hh), 7.48 ~ 7.52, 7.59 ~ 7.60 (4H, He), 7.20 ~ 7.21 (1H, Hg), 7.03 ~ 7.04 (1H, Hg), 6.94 ~ 7.04 (2H, Hd), 4.22 ~ 4.30, 3.97 ~ 4.00 (2H, Hc), 3.37 ~ 3.39 (1H, Hb), 2.78 ~ 2.79, 2.93 ~

2. 95(2H, H_A).

Scheme 1:



1. 4 聚合物膜的制备

GNS、Ph100、BPGD ($w(\text{GNS})/w(\text{Ph100})/w(\text{BPGD})=10/45/45$)溶于 THF 溶剂, BDS·2PF₆ 的加入量为反应物总量的 5%. 超声波混合 15 min 后, 旋涂于盖玻片, 经室温真空干燥 24 h 后保存备用. 薄膜记为 Ph100GSB. 另外, 将 GNS 和 Ph100 ($w(\text{GNS})/w(\text{Ph100})=12/88$) 溶于 THF 溶剂, BDS·2PF₆ 加入量为反应物总量的 5%.

超声波混合 15 min 后, 旋涂于盖玻片, 经室温真空干燥 24 h 后保存备用. 薄膜记为 Ph100GS, 用于对比实验. 2 个样品膜厚约 3 μm.

2 结果与讨论

2. 1 聚合物极化交联条件的优化

光交联体系采用电晕极化, 电压 8 kV. 光交联在室温进行, 光照时间通过实验确定.

Ph100GSB 和 Ph100GS 2 个体系在硫酸盐 BDS·2PF₆ 存在下发生光交联聚合. 硫酸盐经光解后产生自由基和质子氢, 因此该引发剂既可引发阳离子聚合又可引发自由基聚合^[3], 使 Ph100GSB 体系中环氧基和丙烯酸基发生聚合及交联反应.

Ph100GSB 的光交联过程通过红外光谱监测—C=C—及环氧基团的吸收减少来观察. 实验表明 UV 光照 30 min 之后, 光交联反应已基本进行完全. 图 1(a)是未光照膜的 FT-IR 谱图, (b)是光照 30 min 后膜的 FT-IR 谱图.

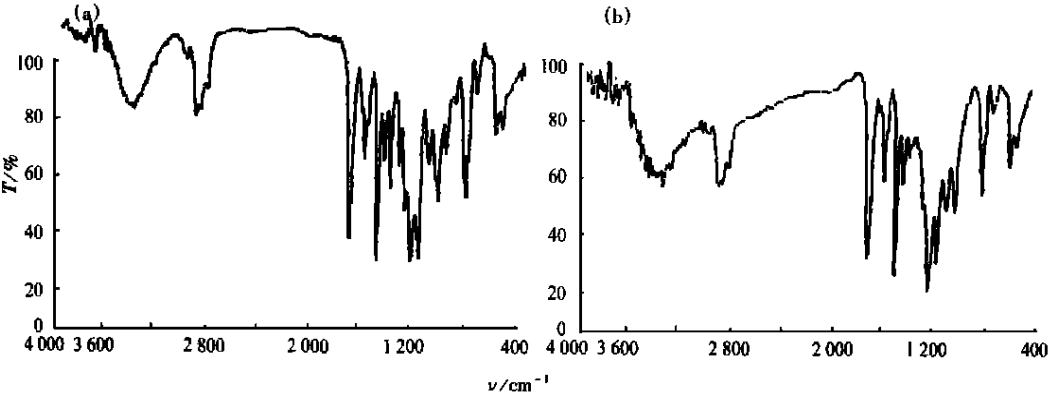


图 1 Ph100GSB 在光照前 (a) 和光照 30 min (b) 后的红外谱图
Fig.1 IR spectrum for Ph100GSB in pristine (a) and luminating for 30 min (b)

从中看到,光照 30 min 后,双键的吸收($1\,630\text{ cm}^{-1}$)和环氧的吸收(906 cm^{-1})基本消失, $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 的羟基吸收逐渐增大,同时由于丙烯酸酯的双键交联丧失了部分共轭性, $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰从 $1\,721\text{ cm}^{-1}$ 漂移至 $1\,728\text{ cm}^{-1}$.这说明 $\text{BDS}\cdot 2\text{PF}_6$ 是 Ph100GSB 交联的有效高活性光引发剂,形成 2 种交联链相互贯穿的 IPN 体系.光照 30 min 后,聚合物 DSC 谱图(图 2)上观察不到 T_g 转变.将光照 30 min 后的固化膜浸泡在 THF 中 48 h 仍不褪色,证实生色团确已键合在聚合物网络上.而未固化的膜在 THF 中数秒内就已完全溶解.作为对比的 Ph100GS 在同样条件下光照 30 min 后,在测定范围内聚合物 DSC 谱图(图 2)上也观察不到 T_g 转变,固化膜在 THF 中浸泡 48 h 不褪色.

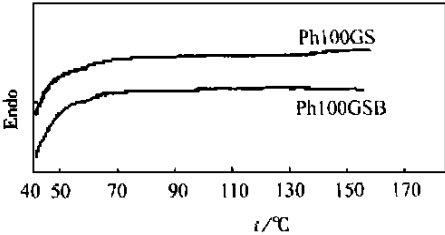


图 2 Ph100GSB 和 Ph100GS 交联膜的 DSC 谱图
Fig.2 DSC of the poled films of Ph100GSB and Ph100GS

2.2 聚合物膜的 SHG 及其高温稳定性的测定
极化聚合物膜的 SHG 信号的测量数据见表 1.

表 1 光交联体系二阶非线性光学性能
Tab.1 Second order NLO properties of photo-crosslinked systems

体系	组成 w/ %	$E_f^{2\omega}/\text{mJ}$	$\chi^{(2)}/\text{esu}$	d_{33}/esu
Ph100GS	Ph100/GNS= 88/ 12	$2\,687\times 10^{-10}$	5.12×10^{-8}	2.56×10^{-8}
Ph100GSB	Ph100/ GNS/ BPGD= 45/ 10/ 45	3.619×10^{-9}	1.88×10^{-7}	9.4×10^{-8}

由图 3a 可知 Ph100GS 在室温放置 25 d 之后,其 d_{33} 值保留初值的 52%; Ph100GSB 在室温放置 25 d 后, d_{33} 值仍保留了初值的 66%; $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 120 min 后 d_{33} 值保留了初值的 31% (图 3b).

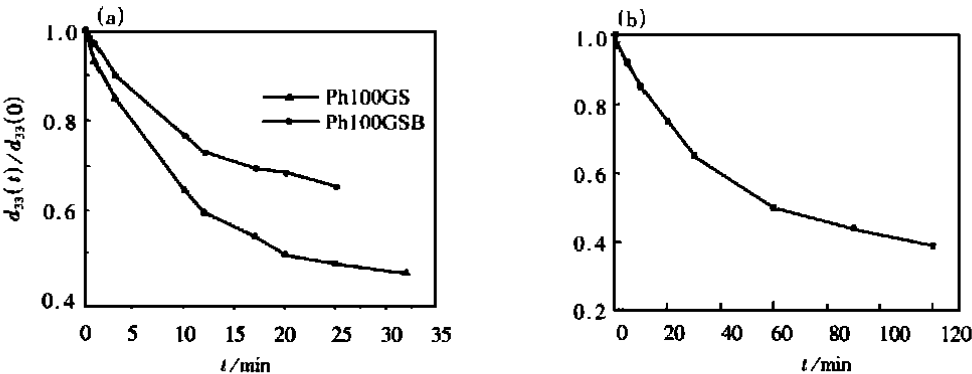


图 3 2 个极化膜 SHG 信号的室温衰减 (a) 和 Ph100GSB 极化膜 SHG 信号的 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 衰减 (b)
Fig.3 SHG decay of poled polymer films at room temperature (a) and Ph100GSB poled film at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)

因此可以认为后者由于生成了互穿聚合物网络的结构,网络之间的互相缠结限制了生色团的松弛取向^[5],而 GNS 聚合后产生的线型聚合物链,与 Ph100 聚合后产生的交联链可

形成半互穿聚合物网络 (semi-IPN), 因此 Ph100GSB 膜的 d_{33} 值的稳定性明显优于 Ph100GS 膜.

3 结 论

本文采用硫 盐 $\text{BDS} \cdot 2\text{PF}_6$ 光引发剂制备光引发互穿网络的极化聚合物体系 Ph100GSB. 测试结果表明, 体系的 d_{33} 值为 $9.4 \times 10^{-8} \text{ esu}$, 热稳定性良好, 表明生成了互穿网络的结构, 网络之间的相互缠结限制了生色团的取向松弛, 因而有助于提高二阶非线性光学性能的稳定性.

参考文献:

- [1] JENG R J, CHEN Y M, KUMAR J, et al. Novel crosslinked guest-host system with stable second-order nonlinearity[J]. Pure Appl Chem(A), 1992, 29(12): 1115.
- [2] CHEN M, DALTON L R, YU L P, et al. Thermosetting polyurethanes with stable and large second-order optical nonlinearity[J]. Macromolecules, 1992, 25: 4032.
- [3] HANEMANN T H, NOEL C, HAASE W. Novel photocrosslinkable systems for nonlinear optics[J]. Adv Mater, 1995, 7(5): 465.
- [4] MASSE C E, CONROY J L, CAZECA M. Second-order nonlinear optical properties of a photocrosslinkable epoxy-based polymer[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 513.
- [5] ZHANG L Z, CAI Z G, YU Q S, et al. Photocrosslinked polymer and interpenetrating polymer network for nonlinear Optics[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1081~1087.

Second Order Nonlinear Optical Properties of a Photocrosslinked Interpenetrating Polymer Network

HUANG Xiao^{*}, ZHANG Ling-zhi, CAI Zhi-gang, LIANG Zhao-xi

Abstract: A photocrosslinked IPN system based on oligo [(phenyl glycidyl ether) -co-formaldehyde], bisphenol A glycerolate diacrylate and a stilbene chromophore with epoxy group was prepared by using the sulfonium salt $\text{BDS} \cdot 2\text{PF}_6$ as photoinitiator. After poled and photocrosslinked, the IPN film exhibits relatively stable second-order nonlinear optical activity. After 25 days at room temperature, its d_{33} value retained 66% of the original value; after 120 min at 80 °C, its d_{33} value retained 31% of the original value.

Keywords: nonlinear optics; poled polymer; photo-crosslinking; IPN; stilbene chromophore

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China