

文章编号: 0529-6579 (1999) 05-0045-05

有机/无机复合非线性光学材料的制备与性能^{*}

张灵志¹, 蔡志岗², 尹全东², 杨 华¹, 梁兆熙¹

(1. 中山大学高分子研究所, 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: 设计合成了一种含偶氮苯基团的功能化有机硅氧烷, 并与正硅酸乙酯进行水解缩合, 形成的溶胶进行旋转涂膜和干燥处理得到凝胶膜. 经电晕场极化交联后获得有机/无机复合二阶非线性光学材料. SHG 测量表明, 这种有机/无机复合材料的二阶非线性光学系数 (d_{33}) 较高, 达到 5.79×10^{-7} esu; 非线性光学的热稳定性较好, 室温下 1 440 h 后 d_{33} 维持初值的 96%, 100 °C 下 5 h 后 d_{33} 维持为初值的 60%.

关键词: 溶胶-凝胶法; 有机/无机复合材料; 二阶非线性光学; 偶氮苯化合物

中图分类号: O 621.3 **文献标识码:** A

二阶非线性光学 (NLO) 聚合物材料在光调制器和倍频波导器件等方面具有非常现实的应用前景, 近年来这方面的研究得到极大重视并取得了很大进展^[1,2]. 然而, 聚合物电场极化后生色团的偶极取向弛豫造成其非线性光学性能衰减, 使聚合物材料的实用化面临较大困难, 提高极化聚合物的热稳定性成为关键. 就有机聚合物体系而言, 提高材料非线性光学性能的热稳定性主要有两条途径, 开发高 T_g 聚合物 (如聚酰亚胺)^[3] 和通过各种方式 (如光、热) 制备交联聚合物网络^[4,5], 从而抑制生色团电场极化后的取向弛豫过程, 提高材料的 NLO 热稳定性.

溶胶-凝胶 (Sol-Gel) 法是一种新兴的制备材料的湿化学方法, 可以通过低温化学手段裁剪和控制材料的显微结构, 并且能够制备一些传统方法难于得到的材料, 因而近年来在电子陶瓷、光学以及复合材料等领域得到广泛应用. Sol-Gel 技术应用于二阶 NLO 材料也有两大类, 一是把具有较高分子极化率的有机生色团分子掺杂于无机溶胶, 这种体系由于生色团分子与无机基体之间的相溶性较差, 材料产生相分离, 甚至生色团分子出现结晶现象而使其光学性能劣化^[7]; 二是通过生色团分子的功能化使其键合于无机母体, 制得有机/无机复合 NLO 材料; 这种有机/无机复合材料可以解决主客体间的相容性问题, 提高材料中 NLO 生色团含量, 而且可以抑制生色团客体的结晶趋势, 改善材料的光学透明

* 基金项目: 广东省自然科学基金 (980279, 980346) 资助项目; 广东省博士后启动基金 (984143) 资助项目

收稿日期: 1998-11-22 作者简介: 张灵志, 男, 1969 年生, 讲师, 博士

性,同时由于无机主体网络的形成,也提高了材料非线性光学性能的热稳定性^[7,8]。总之,由 Sol-Gel 技术得到的有机/无机复合材料具有优良的光学品质、良好的成膜性能和 NLO 热稳定性,兼有无机材料和有机材料的性能优势,有望开发出性能稳定适用于器件化的材料。

本文通过把 NLO 生色团分子(对硝基偶氮苯胺)键接到无机母料 γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅氧烷上,设计合成了一种含有 NLO 生色团的有机硅氧烷中间体,再通过正硅酸乙酯 Sol-Gel 化而制备一种有机/无机复合 NLO 材料,并对材料的结构形成及其 NLO 性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂及格原料

硝基偶氮苯胺(DO₃)为 Aldrich 产品,乙醇重结晶后使用;正硅酸乙酯(TEOS)为上海白鹤化工厂产品,直接使用; γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅氧烷(KH-560)为 Aldrich 产品,减压蒸馏,收集 120 °C/2.67×10² Pa 馏分;溶剂二氧六环、正己烷及催化剂三乙胺等使用前都经纯化处理。

1.2 功能化有机硅氧烷合成

2.42 g 对硝基偶氮苯胺(DO₃)与 2.38 g γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅氧烷(KH-560)在 N₂ 气氛保护下边搅拌边加入有 10 mL 二氧六环的反应瓶中,并滴入几滴三乙胺作催化剂。将反应体系升温至 60 °C 搅拌 24 h,冷却后用干燥的正己烷沉淀,得到红褐色的固体粉末 DO₃DTS。T_m=36 °C, $\lambda_{\max}$ =427 nm。IR (KBr, cm⁻¹): 3 437 (—OH), 3 353 (—N—H), 1 602 (aromatic), 1 511, 1 335 (—NO₂), 1 278 (—C—NH—), 1 138 (—Si—O—)。

1.3 含 DO₃DTS 硅溶胶和聚合物膜的制备

将 n (TEOS) : n (DO₃DTS) : n (H₂O) : n (乙醇) 按 1 : 1 : 6.7 : 5, 边搅拌边慢慢加入 1 mol/L HNO₃, 反应体系变浑浊,并伴有放热产生,这是由于 TEOS 和 DO₃DTS 在酸催化下发生水解反应而放热。继续搅拌一段时间后,由于硝酸的解胶作用使得溶液重新变透明起来。最后将此溶液密封,室温下搅拌、陈化 4 d 得到透明的粘稠的含有机生色团的硅溶胶,其 pH 值=3.5,粘度为 8.2 mPa·s。

取上述溶胶以二氧六环稀释,超声波混合 20 min,过滤后旋涂于洁净的盖玻片和硅片上,室温下在干燥器中自然干燥 2 d,然后在 50 °C 下真空干燥 2 h,得到均匀透明的聚合物膜,膜厚 3 μ m。

1.4 SHG 测量

采用电晕极化方式,电极与膜表面距离为 1 cm,极化聚合物膜的二阶非线性光学系数由 Maker 条纹二次谐波产生技术测定,SHG 测量装置参见文献^[9]。聚合物膜在电场作用下升温至 170 °C,极化电压 8 kV,极化时间 100 min,然后维持电压,使聚合物膜冷至室温。

2 结果与讨论

2.1 功能化有机硅氧烷合成

KH-560 是一种常见的有机硅烷中间体,其环氧基易于与—NH₂ 发生亲核加成反应而

开环(图 1). 反应产生的羟基和仲胺也会与环氧基发生开环反应, 但是仲胺的反应活性比对硝基偶氮苯胺的 $-NH_2$ 要小, 且空间位阻大; 另外羟基 ($-OH$) 开环反应一般也比 $-NH_2$ 开环需要更大的能量; 因此, 这两种副反应可以通过调节反应温度来加以控制, 实验中使温度控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 可较好地抑制副反应的发生. 此反应过程的 FTIR 谱监测可以看到, 906 cm^{-1} 的环氧特征吸收随着反应进行不断减弱, 开环后产生的 $3\text{ }330\text{ cm}^{-1}-OH$ 吸收峰不断增强, 证实了反应的进行.

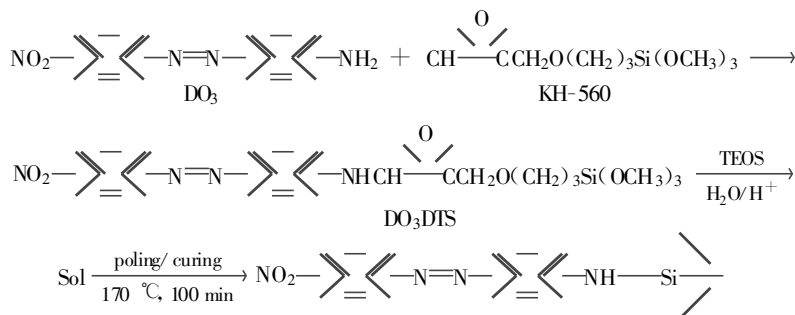


图 1 功能化有机硅氧烷及有机/无机复合材料制备路线

Fig 1 Preparing route of the functionalized silicone and the organic/inorganic composite

2.2 聚合物膜极化交联条件的优化

为优化材料的极化交联条件, 对其热性能和 FTIR 谱进行考察. TGA 测试结果表明材料的热分解温度 T_d 为 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热稳定性良好, 实验中选取 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为极化交联温度. 极化交联时间通过 DSC 监控固化后体系的 T_g 随时间的变化加以确定, 如图 2 所示, 在前 80 min 内 T_g 随时间的增大而增大, 此后 T_g 的增幅不大, 因此实验选取的极化交联时间为 100 min . DSC 测量表明, $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化 100 min 后聚合物 T_g 较高, 为 $176\text{ }^{\circ}\text{C}$. 极化交联后的膜片在良溶剂 DMF 中浸泡 2 h , 溶液不变色, 说明反应性中间体 DO_3DTS 已基本固化完全.

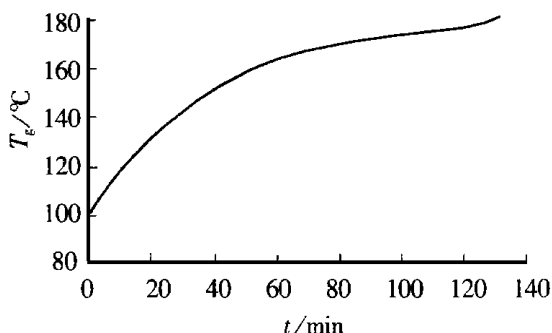


图 2 Sol-Gel 体系 T_g 随固化时间变化曲线

Fig 2 Glass transition temperature of the Sol-Gel system as a function of curing time at $170\text{ }^{\circ}\text{C}$

固化前后的 FTIR 谱(图 3)的比较发现, 固化后 $1\text{ }170\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 吸收峰增强, 而 $3\text{ }400\text{ cm}^{-1}$ 的 $-OH$ 峰减弱, 同时 $1\text{ }136\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{Si}-\text{OCH}_3$ 变弱, 进一步证实了高温下发生了缩合反应. $1\text{ }510\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\text{ }341\text{ cm}^{-1}$ 处 $-\text{NO}_2$ 中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩震动和 861 cm^{-1} 处的弯曲震动在固化前后几乎没有变化, 说明了生色团在固化过程中没有分解.

2.3 聚合物膜的 SHG 性能测量

对固化后材料的二阶 NLO 性能及其稳定性进行了研究, 极化膜的二阶非线性光学系数

(d_{33})由 Maker 条纹二次谐波产生技术测定. 极化膜的 d_{33} 值较高, 达到 5.79×10^{-7} esu; NLO 稳定性也较好, 室温下 1 440 h 后其 d_{33} 值维持初值的 96%(图 4a), 100 °C 下 5 h 后其 d_{33} 值仍能维持初值的 60%(图 4b).

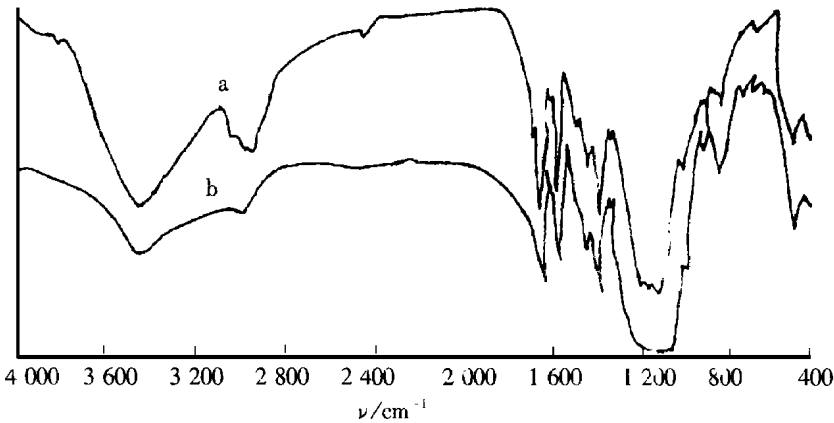


图 3 Sol-Gel 体系极化交联前后的 FTIR 谱
Fig 3 FTIR spectra of the Sol-Gel system
(a) 交联前; (b) 交联后

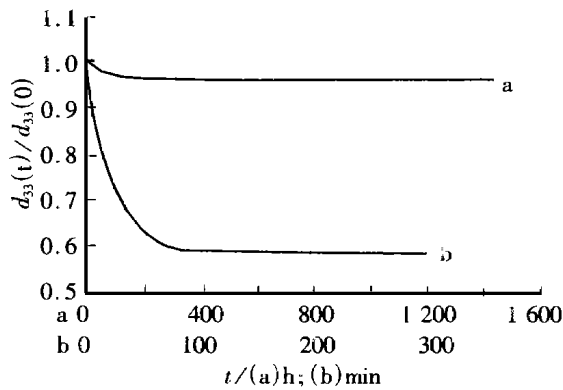


图 4 极化后有机/无机复合材料膜室温(25 °C, a)和 100 °C(b)下的 SHG 衰减曲线
Fig 4 SHG decay of the poled and cured Sol-Gel films at 25 °C(a) and 100 °C(b)

3 结 论

合成了一种含偶氮苯基团的功能化有机硅氧烷中间体, 采用溶胶-凝胶法与正硅酸乙酯进行水解缩合获得一种新型有机/无机复合的二阶非线性光学材料. 通过 FTIR、DSC 和 TGA 等测量手段对材料的缩合交联反应进行了表征, 对极化交联条件进行了优化. SHG 测量表明这种复合材料的非线性光学性能的热稳定性较好, 其 d_{33} 值也较高.

参考文献:

- [1] BURLAND D M, MILLER R D, WALSH C A. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems[J] . Chem Rev, 1994, 94(1): 31.
- [2] DALTON L R. Polymeric electro-optic modulators[J] . Chemistry & Industry, 1997(7): 510.
- [3] YU D, GHARAVI A, YU L P. A generic approach to functionalizing aromatic polyimides for second-order nonlinear optics[J] . Macromolecules, 1995, 28(3): 784.
- [4] JENG R J, CHEN Y M, KUMAR J, et al. Novel crosslinked guest-host system with stable second-order nonlinearity [J] . J M S-Pure Appl Chem, 1992, A29(12): 1115.
- [5] 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.
- [6] KLEIN L C. Sol-Gel optics[M] . Boston: Kluwer Academic Publisher, 1994. 417.
- [7] LEBEAU B, BRASSEKET S, ZYSS J. Design, characterization, and processing of hybride organic-inorganic coatings with very high second-order optical nonlinearities[J] . Chem Mater, 1997, 9(4): 1012.
- [8] CHEN J L, MARTURUNKAKUL S, LI L, et al. Dipolar relaxation in a second-order nonlinear optical interpenetrating polymer network[J] . Macromolecules, 1993, 26: 7379.
- [9] CAIZ G, XU Z L, YANG P Q, et al. Influence of side groups on second harmonic generation efficiency of poled polymer films[J] . Chinese Science Bulletin, 1995, 41(13): 1135.

Preparation and Properties of a Second-Order Nonlinear Optical Organic/Inorganic Composite Containing Azobenzene Groups

ZHANG Ling-zhi^{*}, CAI Zhi-guang, YING Quan-dong, YANG Hua, LIANG Zhao-xi

Abstract: A functionalized silicone containing azobenzene units was designed and synthesized. By a Sol-Gel process of the silicone and tetraethoxysilane, a novel second-order nonlinear optical organic/inorganic composite was developed after curing and poling under corona electric field. The SHG measurements indicated that the NLO composite has a high optical nonlinearity ($d_{33} = 5.79 \times 10^{-7}$ esu) and a rather good thermal stability. Its d_{33} value maintains 96% of the initial value after 1 440 hours at room temperature, and 60% after 5 hours at 100 °C.

Keywords: Sol-Gel method; organic/inorganic composite; second-order optical nonlinearity; azobenzene compound

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