

二阶非线性光学互穿聚合物网络的合成与表征^{*}

张灵志 杨 华 于清水 蔡志岗 梁兆熙

(中山大学高分子研究所 超快速激光光谱学国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要 合成表征了由侧链带有羟基的聚甲基丙烯酸酯共聚物与二异氰酸酯 (TDI) 热交联聚合物网络以及丙烯酰化环氧聚合物的热交联网络组成的新型二阶非线性光学 (NLO) 互穿聚合物网络 (IPN) 体系, 此 IPN 体系只有一个 T_g , 具有优良的光学品质. SHG 测量表明, IPN 的非线性光学稳定性较好, 其二阶非线性光学系数 d_{33} 值在 80°C 下经 480 min 几乎未见衰减, IPN 体系的 d_{33} 值也较高, 达到 $1.86 \times 10^{-7} \text{ esu}$.

关键词 甲基丙烯酸酯共聚物, 环氧聚合物, 互穿聚合物网络, 二阶非线性光学

分类号 O 621.3

二阶非线性光学 (NLO) 聚合物在电光器件和倍频器件等方面已有很现实的应用前景, 因此, 最近 10 年来 NLO 聚合物的研究得到迅猛发展. 二阶 NLO 聚合物的实用化关键在于材料的非线性光学性能必须在高温下具有长期的稳定性, 生色团的取向弛豫是 NLO 聚合物实用化面临的突出问题. 现已发展了多种聚合物体系解决这一问题, 如合成高 T_g 聚合物体系^[1], 通过热交联^[2]或光交联^[3]方式获得聚合物交联网络, 这几种聚合物体系都能显著提高生色团取向的稳定性.

聚合物互穿网络 (IPN) 是指 2 种或 2 种以上的聚合物网络以物理的方式相互贯穿而形成的交织网络聚合物. IPN 形成的永久物理缠结能显著抑制聚合物分子链的运动, 限制取向生色团的无规化弛豫, 因此, IPN 体系将能显著提高材料的 NLO 稳定性^[4,5].

本文设计合成了一种侧链带有羟基的新 NLO 聚甲基丙烯酸酯共聚物, 表征了这种共聚物与 TDI 以及丙烯酰化 NLO 环氧聚合物同时热交联形成 IPN 体系的热交联过程, 并考察了 IPN 体系高温下的二阶 NLO 系数稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

对硝基偶氮苯酚 (NHA) 的合成参考文献 [6], 对硝基联苯胺 (NBA) 的合成参考文献 [7], 化学结构由 $^1\text{H NMR}$, 元素分析和红外光谱确定; 甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 为 Aldrich 产品; 甲苯-2, 4-二异氰酸酯 (TDI) 为上海化学试剂公司进口分装; 环

^{*} 国家教委博士点基金 (955821) 和广东省自然科学基金 (950029) 资助项目

收稿日期: 1998-02-24 张灵志, 男, 29 岁, 讲师, 博士

氧树脂 E₄₄, 环氧值为 0.447; 溶剂四氢呋喃 (THF), 二氧六环 (DOX), 苯乙酮和氯苯经纯化干燥后使用.

1.2 测试方法及仪器

¹H NMR 由 JEOL FX90 Q NMR 仪测定; UV-VIS 谱用 Shimadzu 240 紫外可见分光光度计测定; 元素分析用 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪测定; FTIR 用 Nicolet 250 红外光谱仪测定; 玻璃化转变温度 (*T_g*) 用 Perkin-Elmer DSC-7C 差示扫描量热仪测定, 升温速率 10 °C/min; 数均相对分子量 (*M_n*) 和重均相对分子量 (*M_w*) 由 Waters 208LC 凝胶渗透色谱 (GPC) 测定, THF 作流动相, 聚苯乙烯定标, 采用 Shodex GPCA-803 柱. 环氧树脂 E₄₄ 环氧值用盐酸丙酮法测出.

1.3 功能化甲基丙烯酸酯单体 (MAZ) 的合成与表征

GM A 8.4 g 和 NHA 10.0 g 溶于 THF/DOX (*V*(THF)/*V*(DOX) = 3/1) 混合溶剂 40 mL, 滴入三乙胺 2 mL, 加入抗氧剂 2, 6-二叔丁基对甲酚 0.1 g, 搅拌溶解, 70 °C 下回流 2 d. 浓缩反应液, 甲醇稀释后, 再用水沉淀, 产物干燥后用 95% 乙醇重结晶 2 次, 得黄橙色固体 11.7 g, 产率 74%, *θ*_{mp} 136~137 °C. ¹H NMR (丙酮) δ 8.3~8.5 (d, 2H), 7.9~8.1 (m, 4H), 7.0~7.2 (m, 2H), 5.6~6.2 (s, 2H), 4.2~4.4 (s, 2H), 4.4 (s, 2H), 2.6~3.0 (s, 4H), 1.9 (t, 3H); IR (KBr) ν /cm⁻¹: 3 479 (—OH), 1 693 (—C=O), 1 630 (—C=C—), 1 518, 1 342 (—NO₂); 元素分析 (C₁₉H₁₈N₃O₆, *w* %) 括号中的数字为计算值): C 58.80 (59.37), H 4.86 (4.72), N 10.42 (10.93).

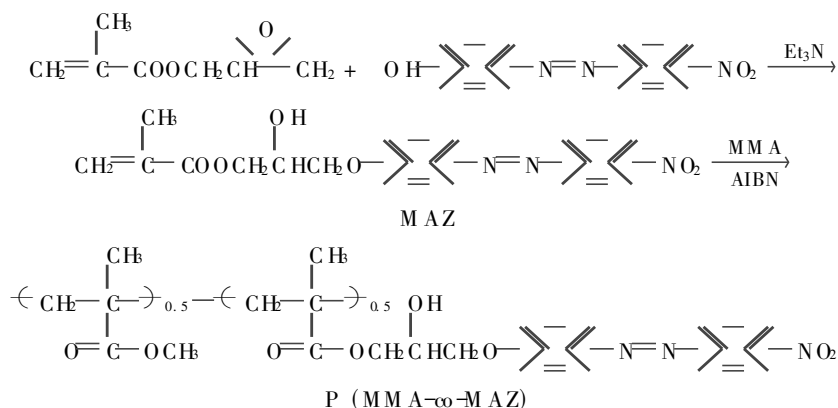


图 1 功能化甲基丙烯酸酯共聚物 P (MMA-co-MAZ) 的合成路线

Fig. 1 Synthetic scheme of functionalized methacrylate copolymer

1.4 共聚物 P (MMA-co-MAZ) 的合成与表征

单体 MAZ 3.22 g (8.39 mmol) 溶于 5 mL 氯苯和 10 mL 苯乙酮, 氩气气氛保护下升温至 70 °C, 注入 0.4 g (4.0 mmol) 甲基丙烯酸甲酯 MMA 的 2 mL 氯苯溶液; 0.138 g AIBN 溶于 4 mL 苯乙酮/氯苯 (*V*(苯乙酮)/*V*(氯苯) = 1/1), 分 4 次隔 30 min 注入反应体系, 继续反应 20 h. 冷却后, 以石油醚沉淀, 再用 CH₂Cl₂ 溶解, 石油醚/乙醚 (*V*(石油醚)/*V*(乙醚) = 3/1) 重沉淀 2 次, 真空干燥得橙红色粉末 2.1 g, 产率 58% (图 1). *T_g* = 111 °C, *T_d* = 285 °C, λ_{max} = 368 nm. ¹H NMR (CDCl₃) δ 8.1~8.4 (Ar-H), 7.6~8.0 (Ar-H), 6.8~7.1 (Ar-H), 4.0~4.4 (—CH—O), 3.4~3.6 (—CH—OH), 0.8~2.0 (—CH₃ 和 —CH₃); IR (KBr) ν /cm⁻¹: 3 465 (—OH), 1 728 (—C=O), 1 525 和 1 342

(—NO₂), 1 250(C—O); 元素分析 [(C₅H₈O₂)_{0.5}(C₁₉H₁₈N₃O₆)_{0.5}, w % ,括号中的数字为计算值}: C 58. 71(59. 50), H 5. 45(5. 41), N 8. 67(8. 70); $\bar{M}_n = 3\ 738$; $\bar{M}_w = 6\ 920$.

1. 5 环氧聚合物 (PENB) 的合成与表征

0. 54 g 对硝基苯胺和 1. 1 g 环氧树脂 E₄₄在 N₂ 气氛下 140℃ 反应 2 h, 160℃ 反应 3 h. 红色聚合物沉淀用丙酮/乙醇溶解重沉淀 2次, 50℃ 真空干燥 24 h. 产率 90% (图 2). $T_g = 89^\circ\text{C}$; $\lambda_{\max}(\text{THF}) = 399\text{ nm}$. IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3 389(OH), 1 509, 1 334(—NO₂).

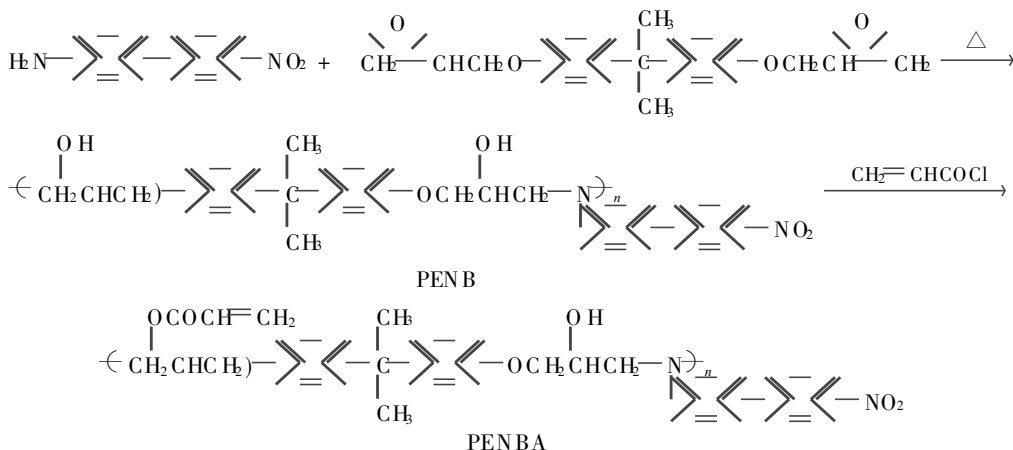


图 2 功能化环氧聚合物 (PENBA) 的合成路线

Fig. 2 Synthetic scheme of functionalized epoxy-based polymer (PENBA)

1. 6 丙烯酰化环氧聚合物 (PENBA) 的合成与表征

2. 0 g 甲基丙烯酰氯的 10 mL THF 溶液慢慢滴入 15 mL PENB (3. 0 g) THF 溶液中, 室温下反应 24 h. 反应混合物倾入 800 mL 甲醇中, 过滤, 用甲醇洗数次, 聚合物室温下真空干燥 12 h. 产率 92%; $T_g = 103^\circ\text{C}$; $\bar{M}_n = 12\ 400$, $\bar{M}_w = 32\ 500$; UV (THF) $\lambda_{\max} = 398\text{ nm}$. IR(KBr) ν/cm^{-1} : 1 724 (C=O), 1 661 (C=C), 1 511, 1 338(—NO₂).

1. 7 IPN 预交联膜制备及二次谐波产生 (SHG) 测量

共聚物 P(MMA-co-MAZ) ($w = 40\%$) 和 PENBA ($w = 60\%$) 溶于 DOX 中, 超声波混合 15 min, 按 $V(\text{NCO}) : V(\text{OH}) = 1.2 : 1$ 滴入 TDI 的 DOX 溶液, 再加入 $w = 3\%$ 的 Et₃N 作为催化剂, 摇匀后, 分别旋涂于抛光载玻片, 石英片和 NaCl 单晶片上, 50℃ 下真空干燥 8 h, IPN 体系膜厚约 15 μm .

本文采用电晕极化方式, 电极与聚合物膜表面距离为 1 cm, SHG 测量装置参见文献 [8], 极化聚合物膜的二阶 NLO 系数由 Maker 条纹二次谐波产生技术测定. 聚合物膜在电场作用下升温至 160℃, 极化电压 8 kV, 极化时间 30 min, 然后维持电压, 直至聚合物膜冷至室温止.

2 结果与讨论

2. 1 单体和聚合物的合成与表征

MAZ 及其 PMMA-co-MAZ 的合成路线见图 1, 二者的化学结构由 ¹H NMR, FTIR 和元素分析的结果得以确证. 共聚物的组成由 ¹H NMR 谱中甲基丙烯酸酯的 —CH₂ 和 —CH₃ (W0. 8~ 2. 2) 积分强度与硝基芳环 2 个 H (W8. 1~ 8. 4) 的积分强度比计算而得.

$r(-CH_2)/r(-CH_2) = 1.0$, 这个结果与元素分析的结果完全一致.

丙烯酸化环氧聚合物 PENBA 的合成见图 2 首先亲核性的染料分子 NBA 引发环氧树脂 E₄ 开环聚合得到聚合物 PENB, 然后丙烯酰氯通过酯化反应与聚合物 PENB 中的羟基反应接上可热交联基团丙烯酸酯得到功能化环氧聚合物 PENBA. 因为聚合物 P (P(MMA-co-MAZ)) 和 PENBA 的相容性很好且吸收光谱匹配, 因此最后得到的 IPN 体系应该有较好的光学品质.

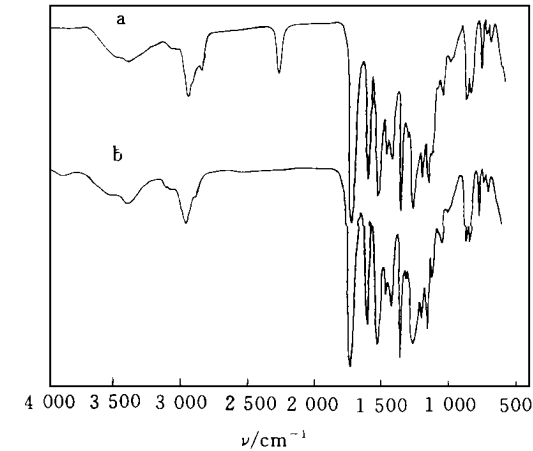


图 3 P(MMA-co-MAZ)/PENBA 预交联膜在 160 °C 下固化 60 min 前 (a) 后 (b) 的 IR 图谱

Fig. 3 IR spectra of precrosslinked P(MMA-co-MAZ)/PENBA before (a) and after (b) curing at 160 °C for 60 min

2.2 IPN 的形成与表征

P(MMA-co-MAZ)/PENBA 的预交联膜 160 °C 下固化 60 min 前后的 IR 谱见图 3, 异氰酸酯基 (NCO) 在 2270 cm⁻¹ 的吸收交联后完全消失, 酯羰基吸收也稍向高波数偏移, 这是由于 PENBA 中的丙烯酰基交联反应后共轭性损失造成的. 其 DSC 曲线中在扫描升温过程中没有产生 NCO/OH 反应放热峰, 只有一个 T_g (108 °C), 固化后的 T_g 由固化前的 108 °C 增大到 124 °C. 固化前的预交联膜已是只有一个 T_g (108 °C) 的均匀体系, 这是由于预交联膜已有轻度交联, 因此其 T_g 介于 P(MMA-co-MAZ) 的 T_g (111 °C) 和 PENBA 的 T_g (103 °C) 之间, 而且光学显微镜下 IPN 膜清晰透明, 说明这种 IPN 体系相容性很好.

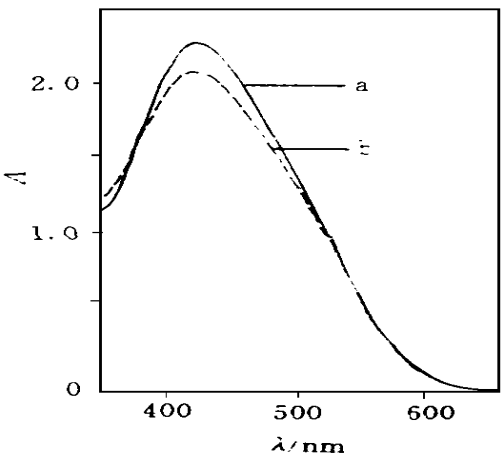


图 4 P(MMA-co-MAZ)/PENBA 膜的 UV-vis 吸收谱

Fig. 4 UV-vis spectra of the P(MMA-co-MAZ)/PENBA samples

a 极化交联前; b 极化交联后

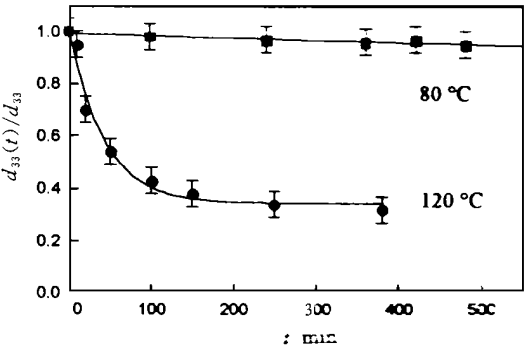


图 5 IPN 体系在高温下的 SHG 衰减曲线

Fig. 5 SHG decay of IPN at elevated temperature

2.3 IPN体系的 NLO性能

图 4是 IPN 预交联膜极化交联前后的吸收谱, 极化交联后吸收有所降低, 且稍向短波偏移. 这是因为电场极化成使 NLO生色团沿电场方向取向, 而同时形成的聚合物网络冻结了生色团的取向, 使得垂直于膜表面的入射光吸收下降, 这也确证了生色团的极化取向过程.

极化交联后形成的 IPN体系显著抑制了聚合物分子链的运动, 限制了生色团的取向弛豫, 因此大大提高了材料的 SHG稳定性. IPN膜 80℃下其 d_{33} 值经 480 min后几乎未见衰减, 120℃高温下 d_{33} 值经 200~ 350 min左右降为初值的~ 35% (图 4). 通过测量计算 IPN体系的 d_{33} 值较高, 为 1.86×10^{-7} esu.

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. *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. *Macromolecules*, 1992, 25 4032
- 3 Hanemann T H, Noel C, Haase W. Novel photocrosslinkable systems for nonlinear optics. *Adv Mater*, 1995, 7 (5): 465
- 4 Srikanth S P R, Zhou P G, Frish H L. Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks with nonlinear optical properties. *Polym Sci (A)*, 1996, 34 1049
- 5 Xie H Q, Huang X D, Guo J S. Synthesis and properties of two kinds of nonlinear optical interpenetrating polymer networks. *Appl Polm Sci*, 1996, 60 537
- 6 王葆仁. 有机合成反应 (下册). 北京: 科学出版社, 1985. 711
- 7 Sherwood D W, Calvin M. Resonance in substituted biphenyls. *Am Chem Soc*, 1942, 64 1350
- 8 Liang Z X, Yan X Z, Chen L. Synthesis and second-order nonlinear optical characteristics of linear and crosslinked epoxy polymers. *React & Funct Polym*, 1997, 32 75

Synthesis and Characterization of Interpenetrating Polymer Networks with Second-Order Nonlinear Optical Properties

Zhang Lingzhi* Yang Hua Yu Qingshui Cai Zhigang Liang Zhaoxi

Abstract An novel interpenetrating polymer network consisting of thermally crosslinked polymethacrylate copolymer/TDI network and an NLO active epoxy-based polymer network was synthesized and characterized. The IPN samples with excellent optical quality showed only one T_g , and its optical nonlinearity was rather stable after being heated at 80℃ for 480 min. The second-order nonlinear coefficient of 1.86×10^{-7} esu for the IPN system was also obtained.

Keywords methacrylate copolymer, epoxy polymer, interpenetrating polymer networks, second-order nonlinearity

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China