

二阶非线性光学聚合物材料的最新研究进展

蒋伟春^a, 浦鸿汀^{a*}, 李新碗^b, 陈建平^b

(^a 同济大学材料科学与工程学院功能高分子研究所, 上海 200092;

^b 上海交通大学区域光纤通信网及新型光通信系统国家重点实验室, 上海 200030)

摘要:随着激光技术与光纤通信技术的蓬勃发展,迫切要求提高非线性光学极化聚合物的性能,以满足器件化的要求,这就需要从分子设计和极化方法等方面进行研究和优化。本文以聚合物主链结构为线索,以非线性光学性能为依据,介绍了二阶非线性光学聚合物的最新研究进展,并展望了该类聚合物在光通信领域的应用前景。

关键词:非线性光学效应;极化聚合物;互穿聚合物网络;研究进展

引言

非线性光学(Nonlinear Optic, NL^0)是研究在强光(激光)作用下物质的响应与场强呈现的非线性关系的科学。与场强有关的光学效应称为非线性光学效应。如今,信息技术(IT)的发展引人注目,而激光和光纤通信技术是取代微电子和集成电路技术的新兴通信技术,利用电光和光电转换以及全光网络可以大大提高通信效率。集成光系统包括了波导、光开关、光转换器等重要器件,在这些器件中都必须使用非线性光学材料。正如半导体材料的进步推动了微电子与集成电路的大规模发展,NLO 材料性能的提高也是光通信时代发展的推动剂。最初的 NLO 材料是以无机材料(铌酸锂等)为基础的,随后,人们发现某些有机物也具有非线性光学效应(苯并芘等);80 年代中期以来,聚合物非线性光学材料的开发及其器件化的研究飞速发展。这是由于有机及聚合物材料具有无机材料所不可比拟的优点,如:聚合物的结构多样,使人们可以根据具体器件的性能要求进行分子设计;聚合物的电光响应速度可达到纳秒(10^{-9} s)甚至飞秒(10^{-15} s)级,大大提高了通信效率;聚合物的传输损耗较小;聚合物的加工性能优越,可制成各种不同形状的器件;等等^[1,2]。

具有 NLO 生色团的聚合物要显示宏观 NLO 性能,还需要进行极化,使生色团沿电场方向取向,因此往往称这类聚合物为极化聚合物(poled polymer)。极化聚合物的主要考查指标为:电光系数 r_{33} 或 NLO 系数 d_{33} 、玻璃化转变温度 T_g 及 NLO 热稳定性、光传输损耗、材料自身的热和光稳定性、加工性能等,其中以前两项最为重要。本文将以聚合物主链结构为线索,以 NLO 性能为依据,综述二阶 NLO 聚合物的最新研究进展。

1 主客掺杂聚合物体系

主客掺杂聚合物体系(host-guest polymer system)是将具有 NLO 生色团的小分子(客体)溶于聚合

基金项目:国家 863 计划(2001AA122074)和上海市光科技计划(036105009)资助项目;

作者简介:蒋伟春(1979-),男,上海市人,同济大学材料学硕士研究生,研究方向为电光聚合物。

* 通讯联系人,浦鸿汀(1966-),男,江苏昆山人,博士,教授, e-mail: puhongting@mail.tongji.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物主体中,从而制成 NLO 材料。这类材料的最大特点是制备简单,但受主客体相容性的限制,生色团的含量不能很高,因而宏观 NLO 系数不大,而且由于客体以分子分散状态存在,取向的弛豫也很快。因此提高其二阶 NLO 系数和改善其稳定性是首要解决的问题。最初的研究集中于以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)等透明性和成膜性好的聚合物为主体,偶氮苯(如分散红 1)或其他有机小分子为客体生色团的体系。根据文献的报道^[3],PMMA/DR1(分散红 1)体系的电光系数 r_{33} 仅为 1pm/V (1047nm),并且两周以后就下降了一半。后来,陆续有学者报道了以高 T_g 的刚性主链聚合物为主体的掺杂体系。其中以聚酰亚胺为主体的研究最多。最近,郑建邦等^[4]提出用化学气相沉积(CVD)聚合方法制备聚酰亚胺主体材料可解决 PI 体系溶解成膜困难的问题,改善膜的光学均匀性,并可根据需要控制膜的厚度。王化滨等^[5]报道了以酚酞聚羟基醚(PHP)和酚酞-联苯二酚-二氯二苯酮三元共聚物(TCP)(两者的结构式如图 1 中 a1, a2 所示)为主体,DR1 为掺杂剂的 NLO 材料。经过升温电晕极化,证明其有较高的取向和较慢的松弛。Shi 等^[6]利用新型的高透明性 PEK-c(聚醚酮)为聚合物主体(T_g 约为 228°C)掺入 20% 的 DR1,该体系的 $\chi_{33}^{(2)}$ 为 11.02pm/V ,并且在 80°C 下 2400s 后,其二阶 NLO 系数仅下降 15%。另外,合成高超极化率的小分子生色团,并掺入聚合物主体中也可以有效提高材料的电光系数,如 Dalton 等^[7]合成了一系列高超极化率的生色团分子 CLD,并将其掺入非晶聚碳酸酯(APC)中,该类材料中 CLD-72(结构式见图 1 中 a3)掺杂体系的 r_{33} 可达到 126pm/V (1060nm),并且已用于制作电光调制器。但近年来国内外这方面的报道逐渐趋少。

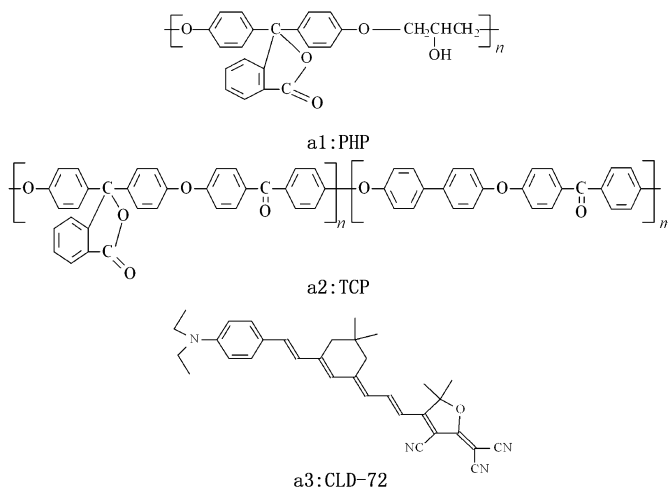


图 1 PHP、TCP 和 CLD-72 的结构式

Figure 1 Chemical structure of PHP, TCP and CLD-72

2 侧链型极化聚合物

侧链型极化聚合物是将生色团通过化学反应键合到聚合物主链上,从而可以大大地增加生色团的含量,提高取向的稳定性。有关这类聚合物的报道非常多,总结起来可分为以下几类:

2.1 碳链共聚物

碳链共聚物是指主链只含碳而没有杂原子的共聚物,主要包括以甲基丙烯酸、苯乙烯、马来酸酐为主链的自由基共聚物。从 80 年代开始就有含 NLO 侧基的甲基丙烯酸酯共聚物的报道。该类

聚合物的合成过程一般是先将带羟基官能团的生色团与甲基丙烯酸(酐氯)进行酯化反应,然后再与 MMA(甲基丙烯酸甲酯)通过自由基共聚合获得,合成路线简单,易于实施。由于解决了聚合物主链与生色团的相容性问题,使得生色团含量大大提高,该类聚合物的 r_{33} 往往在 20pm/V 以上,与 PMMA 掺杂型材料相比,其非线性光学性能有了很大的提高。但由于主链无刚性基团,柔顺性好,这类聚合物的 NLO 取向稳定性仍较差^[8~10]。Park 等^[12]合成了一系列含有苯并噻吩的生色团,将其接于甲基丙烯酸的酯基上,并与 MMA 共聚,如图 2 所示得到了 5 种 NLO 共聚物 b1~b5,并选择一种不含噻吩环的芪型侧链聚合物(b6)作对比。这些聚合物的 T_g 在 $115\sim 143^\circ\text{C}$ 之间,与 PMMA 相当,而 b4 的 T_g 最高,这是由于其含有最长且最刚硬的生色团。对 b1 和 b6 的紫外光谱分析显示这两种聚合物的最大吸收波长 λ_{max} 基本相同,但它们的紫外降解行为显著不同。经相同时间的紫外光照射后,b1 膜的吸收比 b6 膜小,这是由于苯并噻吩基团的共轭 π 电子桥的键能比芪基团的大。因此加入噻吩基团可使聚合物的光化学稳定性大大提高。这些聚合物的 d_{33} 值在 $63\sim 153\text{pm/V}$ 之间,以含苯并噻吩-噻吩环的 b2 为最高(152.8pm/V)。李建科等^[11]合成了侧链为呋喃杂环 Schiff 碱生色团(结构如图 3 所示)的 MMA 共聚物。与苯并噻吩取代苯作为 π 电子桥相似,呋喃的引入增加了共轭长度,可提高超极化率 β ,增加侧链的刚性和取向稳定性,极化后其序参数 ϕ 在 340h 内基本未见下降。最近以 (*N*-取代)马来酰亚胺和取代苯乙烯为主链的 NLO 共聚物研究也比较多。由于马来酸酐类单体有很强的交替共聚倾向,而生色团交替排列有利于增加取向度,提高极化效率,因此这类聚合物的光电系数比较高^[13,14]。Kato 等^[14]首先合成了几种 *N*-取代马来酰亚胺和乙烯基单体的交替共聚物(结构见图 4),然后进行聚合物反应,将 DR1 通过醚键接于聚合物上,d1 和 d2 的 r_{33} 分别达到了 51.0 和 60.4pm/V (632.8nm),且 T_g 近 200°C ,NLO 稳定性极佳。

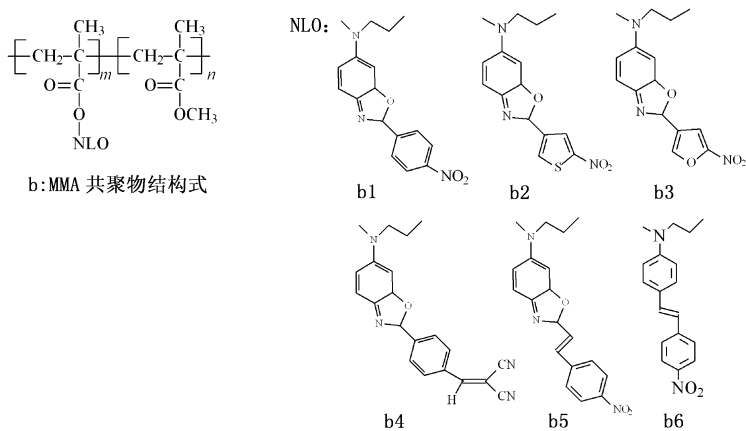


图 2 PMMA 共聚物的化学结构式

Figure 2 Chemical structure of PMMA copolymers

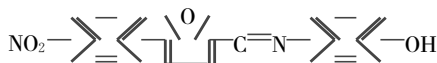


图 3 含呋喃的 NLO 生色团结构图

Figure 3 Chemical structure of NLO chromophore containing furan group

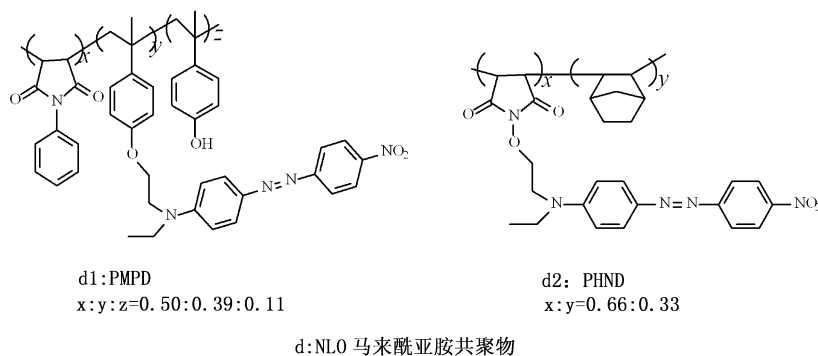


图4 马来酰亚胺共聚物的结构图

Figure 4 Chemical structure of maleimide copolymers

2.2 聚酯和不饱和聚酯

聚酯和后面将论述的聚酰胺、聚酰亚胺等都可通过缩聚反应制得。一般的脂肪族聚酯由于主链柔顺性较好, T_g 较低, 当侧链存在液晶结构时, 可使 T_g 有所上升, 也可降低链段的取向^[15,16]。而芳香族聚酯的主链刚性增加, T_g 明显提高, 可有效地抑制极化后取向弛豫, 成为理想的 NLO 材料之一^[17]。不饱和聚酯, 特别是芳香族不饱和聚酯, 由于主链具有双键官能团, 可以进行光交联或自由基共聚交联组成交联聚合物网络, 也可使材料的热稳定性大大提高。Noniewicz 等^[18] 系统地研究了以芳香族不饱和和共聚酯为主链或主体的三类(掺杂型、侧链型、交联型)NLO 材料。他们设计了 3 种 NLO 生色团(分别以偶氮苯(I)、偶氮苯并噻唑(II)和二苯腙(III)为 π 电子桥, 均以二甲胺基为电子给体, 硝基为电子受体)和 5 种苯二甲酸酯共聚单元(e1~e42)(见图 5), 其中 $x=33\text{mol}\%$, $y=62\text{mol}\%$, $z=5\text{mol}\%$ 为共聚单元在整个共聚物分子中的平均含量。e1~e3 均无 NLO 性能, e1 的芳环含量最高, 其作用是提高聚合物的强度; e2 具有紫外活性的双键, 可发生交联反应; e3 可调节 T_g , 以利于成膜; e41 和 e42 均含有 NLO 侧链。通过界面缩聚可得到 e1-e2-e3 和 e1-e2-e4 的三元共聚物, 再通过紫外光交联则可形成芳香族聚合物网络 PAr。e1-e2-e4 为侧链交联型 NLO 聚合物, 而 e1-e2-e3 本身并没有 NLO 性能, 在与上述三种 NLO 生色团共混后, 可组成掺杂型 NLO 聚合物。侧链型 e1-e2-e42 的 T_g 为 39°C , 比 e1-e2-e41 高 4°C , 这也说明了将含硫杂环(苯并噻唑)结构引入生色团可有效地提高侧链的刚性, 从而增加 NLO 取向稳定性。将 5 种聚合物旋涂成膜后发现以 II 掺杂的 PAr 膜光学均匀性不好, 这是由于硫的析出和结晶所造成的。这说明苯并噻唑引入生色团后, 虽然提高了 T_g , 增加了电光系数, 但其自身的化学稳定性仍有待提高。由于界面缩聚时水相中生色团的溶解度不高, 使得侧链型 NLO 聚酯的生色团含量很低, 因此该文中未报道这两种材料的电光系数。而 I、III 两种体型掺杂 NLO 聚合物的 r_{33} 分别为 10.08 和 7.14pm/V , 经过 72h 后分别下降了 46% 和 62%, 这与线型 PMMA 或 PS、PC 掺杂型 NLO 材料相比, 有了明显的提高。

2.3 芳香族聚酰胺与氢键

聚酰胺(PA)与分子结构相似的聚酯相比, T_g 和力学性能都有所提高, 这是由于聚酰胺可以形成分子内或分子间的氢键作用。特别是侧链端连有带硝基的生色团后, 硝基上氧的电子云密度较大, 更易与主链上的酰胺基团形成氢键, 从而可以抑制链段的运动而表现出比聚酯更为优越的 NLO 热稳定性。Kim 等^[19] 用直接缩聚(溶液缩聚)的方法合成了 5 种不同结构的芳香族聚酰胺(f1~f5), 为了便于比较, 又合成了一种含对硝基苯胺侧基的 NLO 聚酯(f') (结构式见图 6)。这些聚合物的

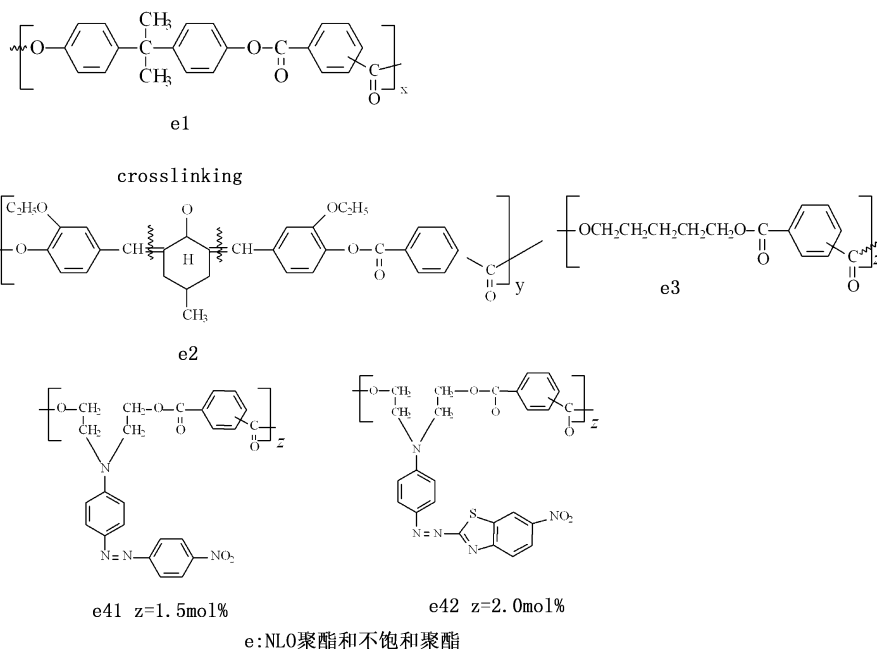


图 5 NLO 芳香族聚酯的共聚单元结构式

Figure 5 Chemical structure of copolymeric units of NLO polyarylates

物理性质测试显示, f1~f4 的 T_g 均在 160°C 左右, 而 f5 和 f' 的 T_g 则低了很多, 这就是由于前者在苯环对位上含有硝基取代基, 可与酰胺基团上的质子产生氢键的作用, 而后者不含硝基(f5)或主链不含酰胺基团(f')。一般来说, 即使不存在硝基取代基, 聚酰胺自身也能产生氢键, 而聚酯则不能。但 f5 的 T_g 比 f' 低, 说明 f5 并不能产生或仅产生很弱的氢键作用, 最合理的解释是主链上苯环的位阻太大, 阻碍了氢键的产生。氢键的作用也可从 IR(红外)光谱上反映出来。若硝基参与了氢键的形成, 则其伸缩振动的 IR 吸收峰将红移^[20]。此研究的 IR 谱显示, f' 的 N-O 伸缩振动峰出现在 1336cm^{-1} 处, 而 f1 的该峰红移至 1310cm^{-1} 。该研究的紫外光谱显示, 与 f1 和 f2 相比, f3 和 f4 的最大吸收波长 λ_{max} 红移, 而 f' 蓝移; 同时, f3 和 f4 的摩尔吸光率 ϵ 非常高, 这都说明生色团共轭长度的增加有利于提高聚合物的 NLO 性能。经过旋涂法成膜后, 经过折射测定技术^[21] 测定了 f1 的电光系数 r_{33} 为 3.2pm/V ($0.63\mu\text{m}$), f3 为 4.6pm/V ($0.83\mu\text{m}$)。f3 的 r_{33} 较高的原因就在于两者生色团共轭长度的差异, 但两者的 NLO 系数并没有预想的高, 这是由于极化方法和测试手段有待改进。在室温下放置 80d 后, 两者的 r_{33} 基本未减少; 而且 f1 在 80°C 时, 15d 后仍保持原来的电光系数, 这些都归功于氢键的作用。Suter 等^[22, 23] 报道了一种新型的聚酰胺(结构如图 6, f6 所示), 其 d_{33} 可达到 40pm/V (1543nm)。与 f3 相比, 其硝基直接接在主链的苯环上, 可能会增加分子内氢键的作用; 而 f3 的硝基远离主链, 其分子间氢键作用比较强。另外, 还有在聚合物主链上引入硅原子以 DANS-二胺为生色团组成聚酰胺的报道^[24], 其 T_g 也在 150°C 左右, 极化条件优化后测得 d_{33} 为 $18\sim 26\text{pm/V}$ 。

2.4 聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)是 NLO 聚合物领域研究最为广泛, 取得的成果也最为丰富的一类聚合物。迄今已有一些以聚酰亚胺材料为核心的波导器件问世。聚酰亚胺是四元酸二酐和氨基通过缩聚并成环(亚胺化)得到的。带 NLO 侧基的 PI 主要的合成方法有 二步法(即先将含生色团的单体预聚, 再热

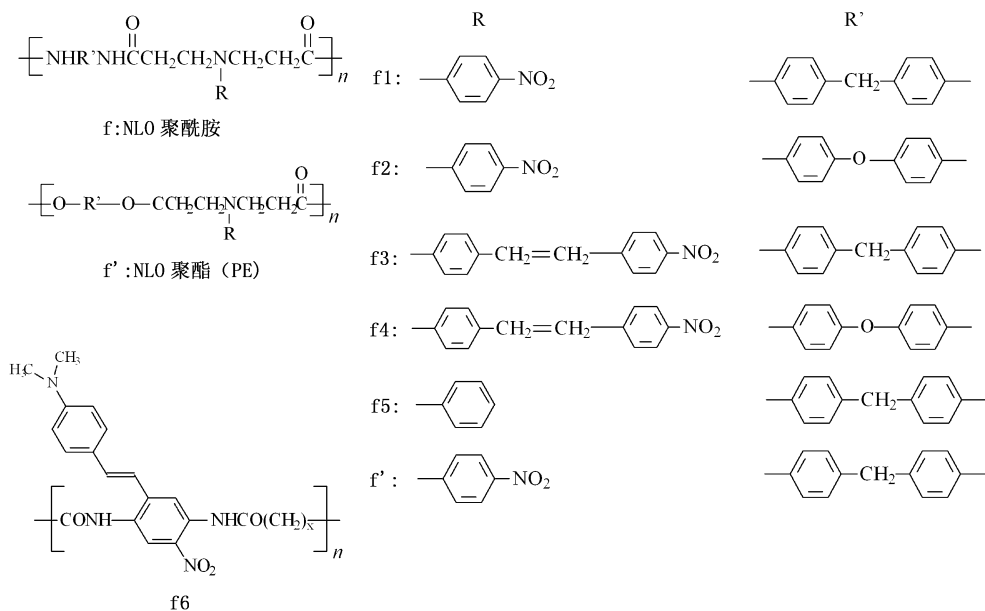


图6 NLO聚酰胺(f1~f6)和NLO聚酯(f')的结构式

Figure 6 Chemical structure of NLO polyamides(f1~f6)and NLO polyester(f')

亚胺化得到 NLO-PI)或温和反应法(即先合成带有可反应基团但不含生色团的 PI,再通过温和反应将生色团接于 PI 主链上,形成 NLO-PI)以及化学气相沉积聚合等。与 PA 相比 PI 的主链上具有含氮杂环的结构,使其刚性大为提高, T_g 一般在 150°C 以上,热稳定性良好。PI 根据主链上除酰亚胺外的基团类型还可分为聚氨酯-酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、聚醚酰亚胺等等,类型繁多、性能不一,因此可根据具体器件所需的性能进行分子设计以达到应用的目的。Kim 等^[25]以功能化芪衍生物为基础合成了一类新型的 NLO 聚酰胺-酰亚胺材料(结构式见图 7)。合成的方法是:先从偏苯三酸酐缩酐(TMA)出发合成两种带两个羧基的酰亚胺单体 BCI 和 BTI,再与生色团 DANS-二胺缩聚,分别合成 g^1 和 g^2 , g^3 是由 TMA 和 DANS-二胺直接缩聚得到的。前两者的合成过程避免了高温亚胺化,可有效防止生色团的降解,提高 NLO 性能。三者的 T_g 分别为 224°C 、 178°C 和 142°C 。 g^1 主链的苯环和酰亚胺杂环的含量最高,并且无需热亚胺化,因此 T_g 最高。三者的电光系数 r_{33} 为 1.9、6.8、7.4 pm/V,这是由于 g^3 的生色团含量最高。室温下放置 20d 后,三者的 r_{33} 均保持原状; 100°C 下, 10h 后 g^2 的 r_{33} 仅下降 20%,因此这类聚合物已满足制造多层频率波导的要求。Li 等^[26]用 N,N -二胺乙基苯胺与均苯四酸二酐缩聚获得了聚酰胺酸 PA,用 N,N -二羟乙基苯胺与偏苯三酸酐缩酐和对二胺联苯共缩聚获得了聚酯-酰胺酸 PB,随后通过偶氮化反应,将硝基偶氮苯引入聚合物侧链,并用噻吩替代生色团中与硝基相连的苯环,研究了两个系列的聚酰亚胺预聚体-聚酰胺酸。电晕极化后,经过二次谐波产生(SHG)方法分析,PA 系列的 d_{33} 在 50 pm/V 左右,PB 系列的 d_{33} 在 19.5~32.5 pm/V 之间,而且加热到 240°C 两者的 d_{33} 仅下降 20%左右。印杰等^[27]报道了用两步法合成以分散红为生色团的聚氨酯-酰亚胺,其 T_g 在 $171\sim 211^\circ\text{C}$ 之间。限于篇幅,本文仅对 NLO-PI 作简要介绍,系统综述见文献[28]。

2.5 线型聚氨酯

聚氨酯(PUR)是主链中含有氨基甲酸酯的聚合物,与 PA 类似,若以硝基为电子受体的 NLO 聚

氨酯也能形成分子间或分子内氢键作用, 提高 NLO 热稳定性^[19]。结构相似的聚氨酯比 PA 的 NLO 稳定性更好, 比 PI 稍差。但聚氨酯的合成过程比 PI 简单, 容易实现, 因此也有极高的器件化价值。PUR 有线型和体型交联两种结构, 线型 PUR 可通过二异氰酸酯和二元醇缩聚而成。早在 1991 年, Dalton 等^[31]就用 3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯二异氰酸酯和 DR19 合成了一种线型 PUR, 极化后其 d_{33} 达到 223 pm/V、 r_{33} 为 22 pm/V, 常温下 300h 后仅下降 10%。谢洪泉等^[29]利用 DR19 和一种以双偶氮苯为共轭电子桥的生色团 (3R), 与脂肪族或芳香族的二异氰酸酯缩聚, 获得了两种线型 PUR, 其 T_g 在 160℃ 左右, 其中以 3R 为生色团的 PUR 其二阶超极化率 $\chi_{33}^{(2)}$ 高达 8.18×10^{-7} esu, 并且在室温下放置 3 个月, 其序参数保持初值的 98%。Yoon 等^[34]合成了 Y 型线型聚氨酯 h (结构见图 8)。该聚合物的 NLO 热稳定性较好, T_g 在 250℃ 左右, d_{33} 在 25~35 pm/V 之间。Woo 等^[42]将 DR19 中的硝基替换成三氰乙烯基组成新的生色团, 并与两种芳香族二异氰酸酯缩聚。所合成 PUR 的 T_g 为 158℃, r_{33} 达到 62.7 pm/V (633nm), 由于氢键作用, 直到 140℃, 极化膜仍有很好的取向稳定性。

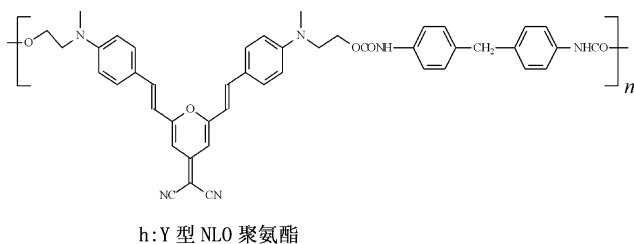


图 8 Y 型聚氨酯的结构图

Figure 8 Chemical structure of Y-shaped polyurethane

2.6 含氟聚合物

众所周知, 在一般的聚合物中用氟取代氢后, 性能会发生很大的变化, 因此 Teflon[®]、Nafion[®] 等性能优越的全氟聚合物在各领域都有广泛的应用。由于氟原子半径小, 电负性却很大, 可以提高侧链的极性和 NLO 热稳定性, 改善聚合物的溶解性和加工性能, 因此将氟原子引入非线性光学聚合物也是提高聚合物 NLO 性能的崭新方法之一。而且近年来的研究发现含氟聚合物的光学损耗比较小, 就 NLO 系数、取向弛豫特性和光学损耗性三方面来评价, 含氟 NLO 聚合物的综合性能最为优越。Ushiwata 等^[30]合成了四个系列 12 种带不同双酚结构或电子受体的聚芳醚, 在主链的苯上引入两个氟原子 (结构见图 9, i)。这些聚合物的 T_g 均在 135℃ 以上, 化学结构分析和实验结果都证实了 R³-Ar⁴ 组成的 h, 其 T_g 最高 (209℃)。这些聚合物的 1.3 μm 光传输损耗为 0.42 dB/cm, 远高于器

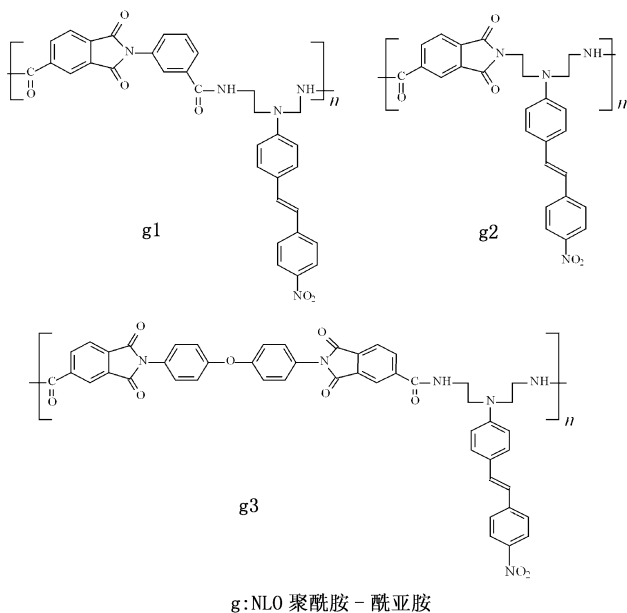


图 7 NLO 聚酰胺-酰亚胺的结构式

Figure 7 Chemical structure of NLO polyamideimides

件化的要求(1dB/cm)。h22 和 h24 的 $\chi_{33}^{(2)}$ 分别为 61 和 57 pm/V (1.3 μm), 这是由于它们生色团的含量最高。

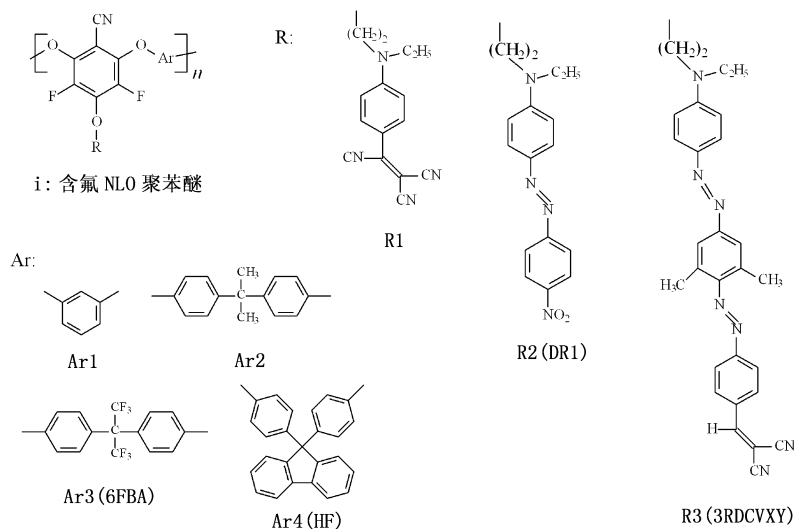


图9 NLO 含氟聚苯醚的分子结构图

Figure 9 Chemical structure of NLO fluorine-containing poly(phenyl ether)

3 交联型极化聚合物

从以上侧链型极化聚合物的报道中可见,虽然取向弛豫和热稳定性能有了大幅的提高,但工作温度下(80~120℃),长时间使用,该类材料的电光效应仍会有 10%~50% 的降低,因此人们又想出了合成交联型极化聚合物来提高取向稳定性,以满足电光器件长时间高性能使用的要求。但交联过程也会引发诸多问题,如会降低膜的光学透明性,增加光传输损耗,会有一定的体积收缩和小分子释放,影响成膜质量,降低膜的电光系数等,这就需要选择合适的交联体系、交联剂和交联工艺来弥补缺陷。只有多官能度单体所合成的聚合物才能发生交联,形成体型结构。由于交联会使产物不溶不熔,难以成膜,交联过程一般都在极化同时或极化后进行,交联的方法有热交联和光交联两种。热交联是在升温极化的同时,线形聚合物上剩余的官能团之间发生热缩合,从而形成体型聚合物网络。光交联是在极化后,通过一定时间和一定波长的紫外光照射,使线形聚合物形成网络。除某些 NLO 不饱和聚酯可通过紫外光照射而不需要加入交联剂即可形成交联网络外^[18,31],比较常见的交联聚合物有环氧树脂、聚氨酯和互穿聚合物网络(IPN)等。下面就分别介绍。

3.1 环氧树脂

环氧树脂是由环氧化合物和羟基或氨基先缩合成线形聚合物,在加热或光照条件下,剩余的官能团和交联剂(以异氰酸酯居多)继续反应而生成的热固性树脂。采用不同的环氧单体,其树脂的固化机理不同。梁兆熙等^[32]以 4-氨基-4'-硝基联苯(PNB)为生色团,合成了羟基环己烷和双酚 A 型环氧树脂 j1 和 j2(结构见图 10),以六亚甲基二异氰酸酯为交联剂,在升温电晕极化的同时发生了部分或全部热交联(这取决于极化温度和时间),从而形成了网络结构。文中并未明确报道电光系数,而相对 SHG 强度在最初的 3~4d 下降了 20%,之后就未见下降。他们还合成并表征了含环氧侧基,同样以 PNB 为生色团的甲基丙烯酸甲酯热交联共聚物^[33]

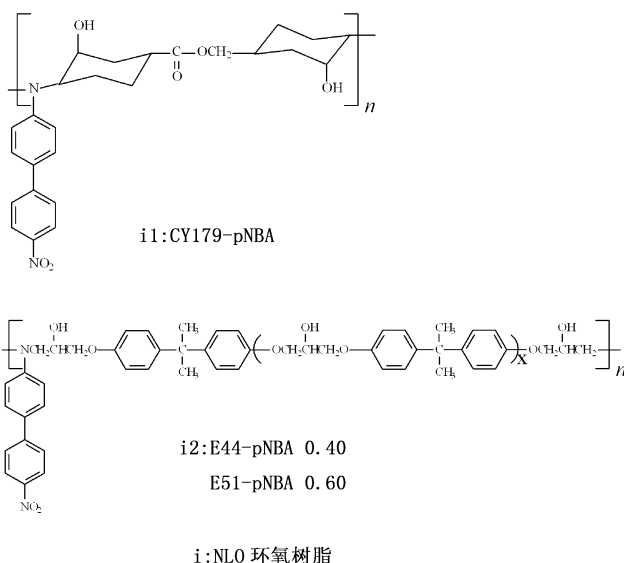


图 10 NLO 环氧树脂的化学结构图

Figure 10 Chemical structure of NLO epoxy resins

3.2 体型聚氨酯

体型聚氨酯是交联的热固性树脂,一般可通过多官能度的羟基与异氰酸酯缩合成线性聚合物,再通过极化同时发生热交联形成体形结构。交联聚氨酯体系可提高生色团取向有序度和稳定性,从而提高聚合物 NLO 性能。由于吡啶阳离子具有很强的吸电子能力,离子型吸电子基团会使整个分子的极性增加。任诤等^[35]研究了基于吡啶盐的交联聚氨酯的合成与 NLO 性质,所制得聚合物薄膜的 d_{33} 为 12.5 pm/V ,但取向稳定性并不理想。谢洪泉等^[36]利用 β -羟丙基丙烯酸酯-DR1-甲基丙烯酸酯共聚物和苯酚封端的 DR19-二异氰酸酯反应,制得了交联 PUR,极化后的交联薄膜在 120°C 下 160h 后仍能保持 98% 的 NLO 活性, NLO 稳定性极佳。

3.3 互穿聚合物网络

互穿聚合物网络(IPN)是一种高分子合金,其独特之处在于两种或两种以上相互贯穿的三维交联共聚网络。IPN 呈两相或多相结构,这种互穿的多相结构有利于各相之间发挥良好的协同效应而赋予 IPN 共聚物许多优异的性能^[37]。应用于 NLO 材料的 IPN 能显著抑制聚合物的链段运动,提高生色团取向稳定性。我国在这个领域的研究起步较早,处于领先地位,以谢洪泉^[38~40]的研究小组所取得的成果最为丰富。谢洪泉等^[38,39]研究了以 DR1 和 DR19 为生色团的聚氨酯-环氧树脂互穿网络 NLO 聚合物。他们先将环氧树脂、带生色团的聚氨酯、多羟基聚丙烯酸酯等多官能度线性预聚物按一定比例溶解成膜,然后用程序升温 and 升压电晕极化法制成极化的 IPN 聚合物膜。该膜的光学特性良好, DSC 显示该 IPN 仅有一个 T_g (172°C),说明两种网络结构的相容性较好,其二阶超极化率 $\chi_{33}^{(2)}$ 为 $1.74 \times 10^{-7} \text{ esu}$,在 100°C 下 300h 其序参数 ϕ 保持不变, NLO 热稳定性优良,这都归因于 IPN 结构可缩小生色团的活动空间。近期,他们又将苯并噻唑基团引入 IPN,合成了三种含偶氮苯并噻唑的生色团 BT-1, BT-2 和 DABT(结构式见图 11),使得体系的 NLO 热稳定性和 NLO 系数更为提高, $\chi_{33}^{(2)}$ 达到 $2.18 \times 10^{-7} \text{ esu}$, IPN 的序参数在 120°C 下 240h 保持稳定^[40]。另有学者^[41]利用光引发制备 IPN-NLO 聚合物。该研究采用硫酸盐 BDS • 2PF₆ 作为光引发剂,合成了含生色团的环氧单体

与普通环氧树脂互穿的聚合物网络,其 d_{33} 为 9.4×10^{-8} esu, 并且热稳定性较好。

4 结束语

综上所述,甲基丙烯酸酯类共聚物的 NLO 系数比较高,但取向稳定性不好,而芳香族聚酯的取向稳定性有所提高。聚酰胺和聚氨酯由于氢键作用,NLO 热稳定性大为改善。NLO 聚酰亚胺的取向稳定性极佳,已基本满足制作波导的要求。而基于马来酰亚胺的 NLO 交替共聚物是近年来发展起来的 NLO 综合性能很好的材料,其发展值得关注。对于一些 T_g 较低的聚合物可通过热交联或光交联提高其取向稳定性,互穿聚合物网络是交联体系发展的方向。目前,聚合物光波导的实验室研究已比较成熟,但聚合物电光调制器和电光开关的研究还刚刚起步,现有的这些电光聚合物还无法全面满足制作这些器件的要求,必须从理论和实践上有所突破。因此,为了适应光电子技术和器件的发展,人们需要进一步提高聚合物的 NLO 性能,从分子设计,合成和极化工艺等方面作出努力。

参考文献:

- [1] 叶成, J 习斯. 分子非线性光学的理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [2] Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Chem Rev, 1994, 94: 31~75.
- [3] Hill J P, Pentelis P, Davis G J. SPIE, 1989, 1177: 165~176.
- [4] 郑建邦, 曹猛, 吴洪才, 等. 光电子技术与信息, 2001, 14(5): 29~33.
- [5] 王化滨, 杨春才, 韩孝族, 等. 功能高分子学报, 1995, 8(2): 111~116.
- [6] Shi W, Xu Z, Fang C, et al. Opt Laser Eng, 1999, 32: 139~145.
- [7] Zhang C, Ren A, Dalton L R, et al. Polym Prep, 1999, 40: 49~50.
- [8] Choi D H, Song S Y, Lim S J, et al. Syn Met, 1995, 71: 1731~1732.
- [9] 黄智华, 王化滨, 杨春才, 等. 高等学校化学学报, 1994, 15(1): 136~139.
- [10] 黄旭东, 谢洪泉. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(5): 36~41.
- [11] 李建科, 韩孝族, 王德利. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(1): 136~138.
- [12] Park K H, Yeon K M, Lee M Y, et al. Polymer, 1998, 39 (26): 7061~7066.
- [13] Sung P H, Chen C Y, Wu S Y, et al. J Polym Sci Polym Chem, 1996, 34: 2189~2194.
- [14] Kato M, Shirage T, Kimura T. Polymer Adv Tech, 2002, 13: 120~126.
- [15] 颜星中, 蔡志岗, 杨佩青, 等. 高分子材料科学与工程, 1997, 13(4): 104~108.
- [16] 谌东中, 姜旭卫, 余学海. 高分子学报, 2001, 1: 94~98.
- [17] 张会旗, 甘湘潭, 万绍荣, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4): 36~39.
- [18] Noniewicz K, Brzozowski Z K. Reac Func Polym, 1997, 33: 343~349.
- [19] Kim Y W, Jin J, Jin M Y, et al. Polymer, 1997, 38 (9): 2269~2275.
- [20] Tomas W P, Zofia U L, Ruth J, et al. J Am Chem Soc, 1987, 109: 7786~7797.
- [21] Teng C C, Man H T. Appl Phys Lett, 1990, 56: 1734~1739.
- [22] Weder C, Neuenschwander P, Suter U, et al. Macromolecules, 1994, 27: 2181~2186.
- [23] Weder C, Neuenschwander P, Suter U, et al. Macromolecules, 1995, 28: 2377~2382.
- [24] So B K, Lee K S, Lee S M, et al. Opt Mater, 2002, 21: 87~92.

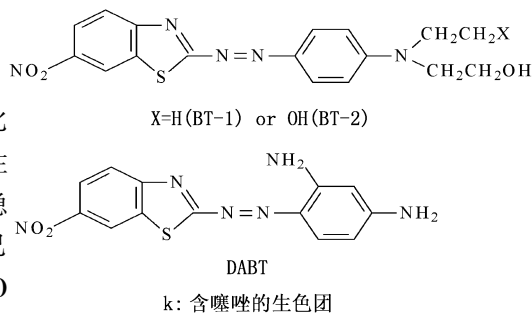


图 11 含噻唑的新型生色团结构式
Figure 11 Chemical structure of novel chromophores containing thiazole group

- [25] Kim H K, Moon I K, Lee H J, et al. *Polymer*, 1998, 39 (8-9); 1719~1726.
- [26] Li Z, Zhao Y, Zhou J, et al. *Eur Polym J*, 2000, 36; 2417~2421.
- [27] 朱娜, 隋郁, 印杰, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21(11); 1771~1775.
- [28] 隋郁, 印杰, 郭晓霞, 等. *功能材料*, 2000, 31(1); 5~8.
- [29] 刘志红, 谢洪泉, 林基森, 等. *功能材料*, 1998, 29(1); 96~99.
- [30] Ushiwata T, Okamoto E, Komatsu K, et al. *Opt Mater*, 2002, 21; 61~65.
- [31] Chen M, Yu L, Dalton L R. *Macromolecules*, 1991, 24; 5421~5428.
- [32] Liang Z X, Yan X Z, Chen Y L, et al. *Reac Func Polymer*, 1997, 32; 75~81.
- [33] Zhang L Z, Li Y, Liang Z X, et al. *Reac Func Polymer*, 1999, 40; 255~262.
- [34] Yoon C B, Jung B J, Shim H K. *Syn Met*, 2001, 117; 233~235.
- [35] 孟凡青, 许东, 任诤, 等. *高分子材料科学与工程*, 2001, 17(6); 52~56.
- [36] Xie H Q, Huang X D, Guo J S. *Polymer*, 1996, 37 (5); 771~775.
- [37] 王槐三, 寇晓康. *高分子化学教程*, 北京: 科学出版社, 2002; 213~214.
- [38] 黄旭东, 刘志红, 谢洪泉, 等. *高分子材料科学与工程*, 1998, 14(1); 83~85.
- [39] 黄旭东, 谢洪泉. *功能材料*, 1996, 27(1); 32~36.
- [40] Xie H Q, Liu Z H, Liu H, et al. *Polymer*, 1998, 39 (12); 2392~2398.
- [41] 黄晓, 张灵芝, 蔡志岗, 等. *中山大学学报(自然科学版)*, 2000, 39(5); 49~53.
- [42] Woo H Y, Shim H K, Lee K S. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199; 1427~1433.

Recent Advance in Research and Developments of Second-order Nonlinear Optical Polymers

JIANG Wei-chun^a, PU Hong-ting^a, LI Xin-wan^b, CHEN Jian-ping^b

(^a *Institute of Functional Polymers, School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China*; ^b *National Key Laboratory on Local Fiber-optic Communication Network and Advanced Optic Communication Systems, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China*)

Abstract: With the rapid developments of laser and optical fiber communication techniques, improving the electro-optical properties of nonlinear optical poled polymers was seriously demanded. This could be realized by researches and optimizations in the aspects of molecular design and poling method. In this paper, we summarized the more recent development of synthesis, structures and properties of nonlinear optical polymers with the clue of the main-chain structure and the gist of nonlinear optical properties of the polymers as well as prospected their future application in optic communication.

Key words: Nonlinear optical effect; Poled polymer; Interpenetrating polymer network; Research advance