

综 述

电光高分子材料的最新研究进展

胡志鹏^{1, 2}, FACCINI Mirko², VERBOOM Willem², 印 杰^{1*}

(1. 上海交通大学 化学 化工学院, 上海 200240;

2. 荷兰 Twente 大学 化工系, P.O. BOX 217, 荷兰)

摘要: 电光高分子材料由于其在光电子信息领域的潜在应用前景已得到了广泛关注和深入研究。本文在简要介绍电光效应及其材料等相关知识的基础上, 综述了最近几年来电光高分子材料的研究进展, 主要包括生色团的设计与合成, 以及掺杂型、侧链型、主链型、交联型、互穿网络型和树枝型等聚合物材料体系的设计与合成。

关键词: 电光高分子; 生色团; 设计

现今信息技术中起主导作用的是微电子(microelectronics)技术, 其传递信息的载体是电子。但电子信息传输方式在速度、容量、空间相容性等方面具有固有的缺陷, 而光子传递信息则具有良好的并行性、高频率、高密度以及抗电磁干扰等优点。因而, 信息的载体必然由电子发展到光子。目前, 信息的探测、传输、存储、显示和处理已由光子和电子共同参与来完成, 由此产生的光电子(optoelectronics)技术在信息领域具有广阔的应用前景^[1, 2]。

光电子技术面临的首要问题是如何把信号加载到光波上去, 目前最常用的方法是利用线性电光(electro-optical, EO)效应进行调制, 而电光材料的研究是能否较好地实现此项技术的关键性课题^[3]。其中, 电光高分子(或称极化聚合物)被认为是最有前途的电光材料之一^[4], 尤其是近年来, 一些研究小组相继成功地研制出了原型器件^[5, 6], 更加确立了此类材料的发展潜力。

本文在简要介绍相关背景知识的基础上, 综述了电光高分子材料的最新研究进展, 主要包括生色团和聚合物材料的设计、合成。

1 电光效应及材料概述

电光效应是指在外加电场 E 作用下介质折射率 n 发生变化的现象。其中, 折射率变化与外加电场成比例的关系称为线性电光效应^[7], 可表示如下

$$\Delta n = -\frac{n^3}{2} r_{33} E \quad (1)$$

式中 r_{33} 为电光系数。相应地, 在介质中传输的光波的相位变化也正比于外加电场

$$\Delta\phi = \frac{\pi n^3 r_{33} LE}{\lambda} \quad (2)$$

式中 L 为光程长, λ 为入射光波长。实现大小为 π 的相位变化所需的最小电位称为半波电位(或称驱动电压)

作者简介: 胡志鹏(1982—), 男, 上海交通大学材料专业硕士研究生, 04 年~05 年作为交换生在荷兰 Twente 大学化工系学习, 主要从事电光高分子材料的研究。

* 通讯联系人, E-mail: jyin@sjtu.edu.cn.

$$V_{\pi} = \frac{\lambda h}{n^3 r_{33} L \Gamma} \quad (3)$$

式中 h 为电极距, Γ 为电波和光波的重叠积分(通常近似为 1)。

从本质上而言, 线性电光效应是二阶非线性光学(nonlinear optics, NLO) 现象的一种特殊情况, 要求构成材料的分子集合体必须具有非中心对称的结构。电光调制器就是基于上述效应设计制成的, 其中最为常见的是 Mach-Zehnder 型调制器(见图 1a)。

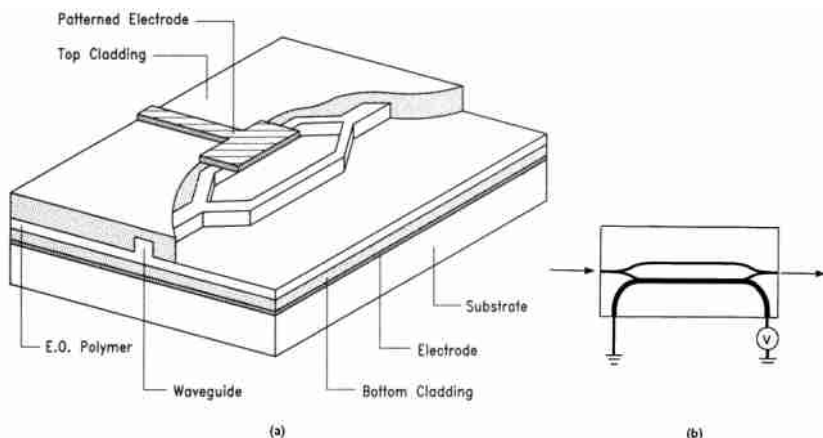


图 1 Mach-Zehnder 干涉型电光调制器的结构示意图^[7,8]

Figure 1 Schematic representation of a Mach-Zehnder modulator

工作原理如图 1b 所示。光线输入后被分成两束能量相等的光束, 各自沿刻在电光材料上的两个平行波导通道传播。通过对其中一个通道施加电压来调制两束光之间的相位差, 两束相干光就会在会合处发生干涉。这样, 输入的电信号就以幅度调制的方式被转换成光信号。

电光调制器中起到关键作用的部分是电光材料。目前已实现商品化的电光材料都是无机或半导体材料, 如无机晶体 LiNbO_3 和半导体单晶 GaAs ^[9]。然而, 这些材料的介电常数较高, 无法实现高速大容量的电光调制, 而且难以与光纤、超大规模集成电路(VLSI)集成。新一代的光电子技术要实现突破, 就必须发展高效率、快速响应的新型电光材料。

Meredith 等^[10] 在 1982 年首先提出了电光高分子的概念, 即在高分子材料中通过掺杂或化学键合引入生色团分子, 在强电场作用下, 使分子偶极沿电场方向取向并被冻结, 使聚合物材料显示统计意义上的宏观非中心对称, 从而在强光作用下显示二阶 NLO 特性。其电光系数可表示如下

$$r_{33} = \frac{2N\beta f(\omega) \langle \cos^3 \theta \rangle}{n^4} = \frac{2N\mu^2 f_0 f(\omega) E}{5kTn^4} \quad (4)$$

式中 N 为生色团分子的数密度, β 为分子二阶 NLO 系数(也称作一阶超极化率), $f(\omega)$ 和 f_0 为局域光场修正因子, $\langle \cos^3 \theta \rangle$ 为取向因子, μ 为偶极矩, k 为 Boltzmann 常数, T 为极化温度。

与无机材料及其它有机材料(如有机金属化合物、LB 膜和自组装多层体系)相比, 电光高分子具有一系列显著优点, 如介电常数低、光学损耗阈值高、易于分子设计和加工成型等, 因而被认为是最有希望率先实现商业化的一类电光材料^[11]。

电光高分子材料实现实用化之前, 需要先达到以下指标^[12]:

- (1) 具有足够大的电光活性($r_{33} \geq 100 \text{ pm/V}$) 以实现较低的半波电位 $V_{\pi} (\leq 1 \text{ V})$;
- (2) 在工作波段(1.3 ~ 1.5 μm) 具有低的光损耗($\leq 1 \text{ dB}$, 包括吸收和散射损耗);
- (3) 具有良好的热取向、化学及光化学稳定性。

电光高分子材料的设计包括两个层次: 生色团的设计和聚合物体系的设计。

2 生色团的分子设计与合成

电光高分子体系中的生色团通常是一维电荷转移分子,即在适当的 π 共轭桥两端接上电子给体(D)和受体(A)形成D- π -A结构。

生色团分子设计的主要目标之一是提高其 β 或 $r\beta$ 。Oudar等^[13]提出的双能级模型和Marder等^[14]提出的键长交替(Bond length alternation, BLA)原理较好地解释了生色团的构性关系,为 $r\beta$ 值的优化提供了很有效的理论指导。表1^[15]列举了过去十年中成功合成的一系列生色团分子,可以看出 $r\beta$ 值不断提高的演变过程。

然而,高 $r\beta$ 值是实现实用化的必要非充分条件,生色团的设计还需考虑热、化学及光化学稳定性等因素。实际上,近年来的研究工作更多偏向于这些方面,并取得了不小的进展。

生色团的设计大都集中在开发各种受体基团和共轭桥上,而给体基本上都是采用胺类基团。有关报道^[16,17]表明,用二芳基胺给体替代二烷基胺,可以使生色团的热稳定性显著提高,而 $r\beta$ 虽略有降低但仍可以保持在相同数量级的水平上。另一方面,最近报道的一些新型给体基团,如三苯基膦氮(azaphosphane)^[18](见图2a)、二茂铁^[19](见图2b)等,同时具有较高的 $r\beta$ 值和良好的稳定性,颇具发展潜力。

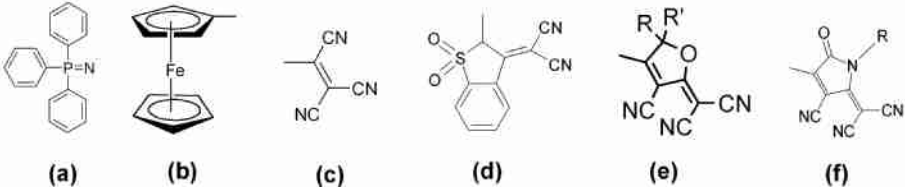


图 2 电子给体基团和受体基团的几个最新例子
Figure 2 Recent examples of electron-donating and electron-accepting groups

自上世纪90年代以来,许多受体基团相继被引入到生色团中,包括硝基、异噻唑酮、硫代巴比妥酸、氰基乙烯基等。其中,三氰基乙烯基(见图2c)受体曾被认为是最有效的一类,通常能使生色团具有很高的NLO活性,但是其化学稳定性较差。因此,近几年的研究集中在通过引入“保护结构”来提高稳定性。作为一个重要的例子,Ahlheim等^[20]报道的3-二氰基乙烯基-2,3-二氢-苯并噻吩-1,1-二氧化物受体(见图2d),使生色团具有更高的 $r\beta$ 和更好的稳定性。不过,目前最成功的结构改进当数Dalton等^[11,12]引入的三氰基咪唑受体基团(见图2e),带有这类受体的生色团通常具有理想的综合性能,如易溶于旋涂溶剂、拥有良好的热稳定性(热分解温度 $T_d > 300^\circ\text{C}$)和很高的光学非线性($r\beta > 15,000 \times 10^{-48} \text{ esu}$)。最近,在此基础上,Firestone等^[21]设计并合成了三氰基吡咯啉受体(见图2f),将其替代三氰基咪唑受体引入到相应的生色团中,可使 β 值提高近两倍。

增长 π 共轭桥长度尽管可以提高生色团的 $r\beta$ 值,但同时也会降低热、化学稳定性,因此,单纯的长链多烯共轭桥并不可取。一种改进方法是将环状结构(六元环或四氢萘环^[22],如表1中的CLD生色团)引入共轭多烯链中,锁定分子构像,阻止顺反异构化,从而可以在保持较高 $r\beta$ 值的同时显著提高稳定性。另一种方法是用芳香环代替多烯结构中的碳碳双键:采用苯环共轭桥可以获得很好的稳定性,但 $r\beta$ 值较低,所以具有较低共振能(低芳香性)的杂环(如噻吩或噻唑环)是更好的选择^[23]。

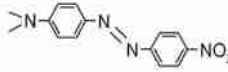
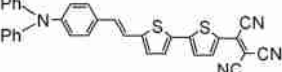
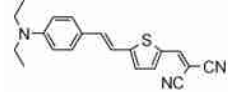
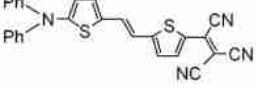
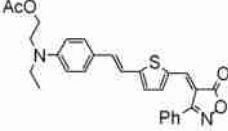
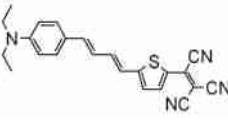
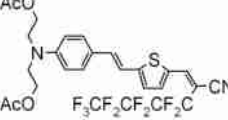
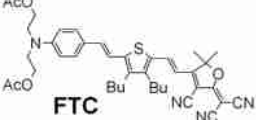
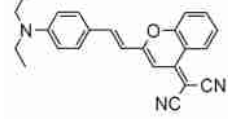
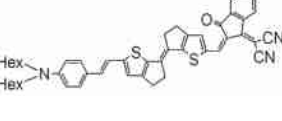
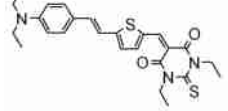
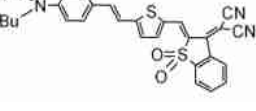
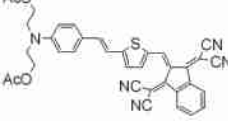
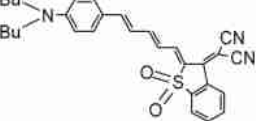
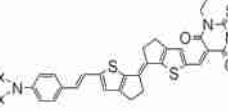
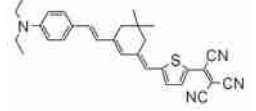
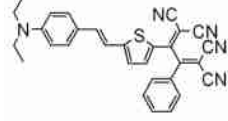
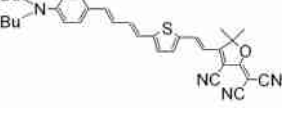
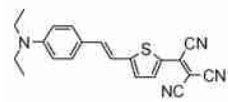
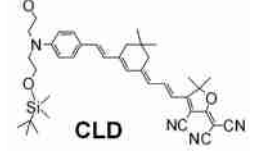
此外,生色团的结构修饰也是十分重要的问题。实际上,许多具有很高的 $r\beta$ 值的生色团分子引入到高分子体系中后并不能实现相应的高电光系数,这个问题一度使许多大公司纷纷放弃电光高分子的研发^[11]。直到上世纪末,Dalton等^[24]发现,生色团偶极之间的相互作用是根本原因所在:这种静电作用会使生色团倾向于中心对称的宏观排列,从而极大影响电光系数,而且生色团偶极矩越大、浓度越高,问题就越严重。

根据统计机械力学分析和实验验证,Dalton等提出,若生色团的周边接上大的位阻基团,可以降低

分子间的偶极作用, 从而提高光电系数(见图 3)^[29]; 另外, 球形或是扁球形的生色团最有利于实现有效的宏观非中心排列^[30]。

表 1 有代表性的生色团的分子结构及其 $\mu\beta$ 值^[15]

Table 1 Representative organic electro-optic chromophores and their corresponding $\mu\beta$ values

NLO chromophore	$\mu\beta$ (10 ⁻⁴⁸ esu) at 1907 nm	$M\beta/M_w$	NLO chromophore	$\mu\beta$ (10 ⁻⁴⁸ esu) at 1907nm	$\mu\beta/M_w$
	580 $r_{33}=13\text{pm/V}$ at 1330nm (30wt% in PMMA)	2.1		10600	19.8
	1300	3.9		10200	22.1
	2000	4.1		9800	25.5
	3300	4.3		18000	25.9
	1720	4.7		19400	26.4
	2400	5.1		15000	27.1
	6100	9.7		13500 $r_{33}=55\text{pm/V}$ at 1330nm (20wt% in PC)	27.1
	10400	14.1		13000	27.2
	$r_{33}=36\text{pm/V}$ at 1330nm (25wt% in PQ-100)			$r_{33}=65\text{pm/V}$ at 1330nm (20wt% in PMMA)	
	6200	17.3		35000 $r_{33}>60\text{pm/V}$ at 1330nm (30wt% in PMMA) $V_{\pi}=0.8\text{ V}$	45.7

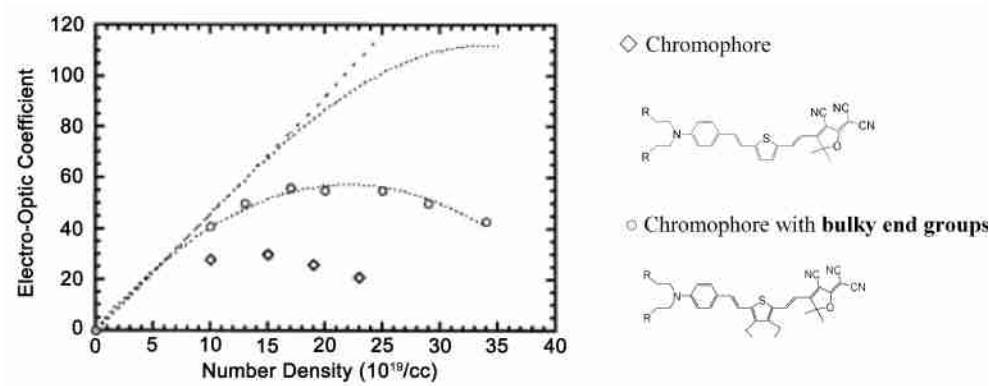


图 3 FTC 生色团/聚甲基丙烯酸甲酯体系的电光活性与生色团浓度的关系^[29]
Figure 3 Variation of EO activity with chromophore number density for composite materials consisting of the FTC chromophores in poly(methyl methacrylate) (PMMA)

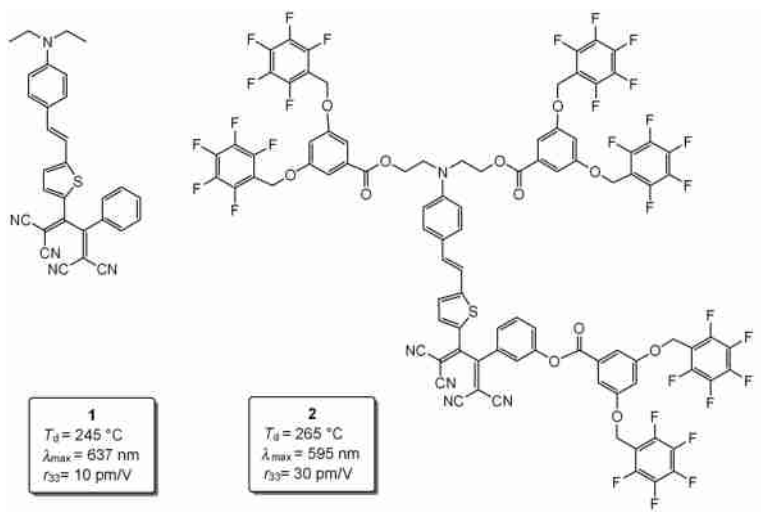


图 4 树枝化生色团 2 与原型生色团 1 的性能对比^[27]
Figure 4 Dendritic chromophore 2 versus its pristine chromophore 1

最近,他们进一步发现,引入树枝化结构可以更有效地分隔生色团分子,显著提高极化效率^[27]。如图4所示,与生色团1相比,经树枝化修饰得到的生色团2所实现的电光系数提高了2倍,而且耐热性也有所增强。

3 高分子体系的设计与合成

根据生色团的包含方式不同,电光高分子材料可分为掺杂型、侧链型、主链型、交联型、互穿网络型和树枝型。

3.1 主客体掺杂体系

由具有NLO活性的生色团客体溶于聚合物主体所形成,其最大特点是制备简单。但是,受主客体相容性的限制,当生色团超过一定数量时,易发生积聚,产生相分离,增大光损耗,因而生色团的掺杂含量不高,难以实现理想的电光系数。同时,由于生色团客体的增塑作用,使体系的 T_g 大大降低,导致取向弛豫也很快^[28]。

基于提高稳定性的考虑,早期使用的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)等低 T_g 聚合物主体,已被聚酰亚胺(PI)、聚喹啉(PQ)等高 T_g 的聚合物主体取代^[29,30]。但是,PI体系溶解成膜困难,而且高 T_g 需要高极化温度,致使生色团易于分解或升华。因此,目前应用得最广泛的主体材料是非晶聚碳酸酯

(APC, 图 5) 和 PQ^[11]。其中, APC 具有适中的 T_g (205 °C) 和较低的介电常数, 而且与许多高 $\mu\beta$ 生色团相容性良好^[31]。

为了解决主客掺杂体系存在的诸多问题, 近年来更多的研究集中在合成生色团键合于高分子链的聚合物材料体系。

3.2 侧链型电光高分子

侧链型电光高分子是将生色团作为侧链键合到高分子主链上, 从而可以显著增大生色团的含量, 提高取向稳定性。

这类体系的研究报道比较多^[32], 包括聚苯乙烯 (PS)^[33]、PMMA^[34] 等碳链聚合物体系和聚酯 (Polyester)^[35]、PQ^[36]、聚氨酯 (PU)^[37]、PI 等高 T_g 的聚合物体系。其中, PI 体系通常具有良好的热稳定性, 显示出较好的发展潜力。文献^[38] 较为系统地综述了近年来侧链型 PI 的研究进展。然而, 正如掺杂型 PI 一样, 较差的加工性能、较高的极化温度和较低的极化效率, 阻碍了侧链型 PI 体系的实用化^[39]。

近年来关于 PI 体系的研究, 大多是在主链中引入柔性基团以改善其溶解和成膜性能, 如引入酰胺键^[40]、醚键^[41]、酯键^[42] 和氨酯键^[43] 等。其中, Lu 等^[42] 采用两步法合成了一系列侧链含分散红 19 的新型聚酯酰亚胺 (Polyester-imide, PEI) (见图 6), 可溶于各种极性溶剂和一些常规的低沸点溶剂, 具有理想的热性能 ($T_g = 186 \sim 229$ °C, $T_d = 283 \sim 301$ °C) 和成膜性能。此外, PEI3 极化膜还具有良好的取向稳定性: 在 120 °C 经过 450h 后, 序参数仍保持初始值的 92%; 在 150 °C 下经过 300 h 后, 序参数仍保持初始值的 76%。在 650nm 处测得 PEI3 的电光系数 r_{33} 为 11.5 pm/V。

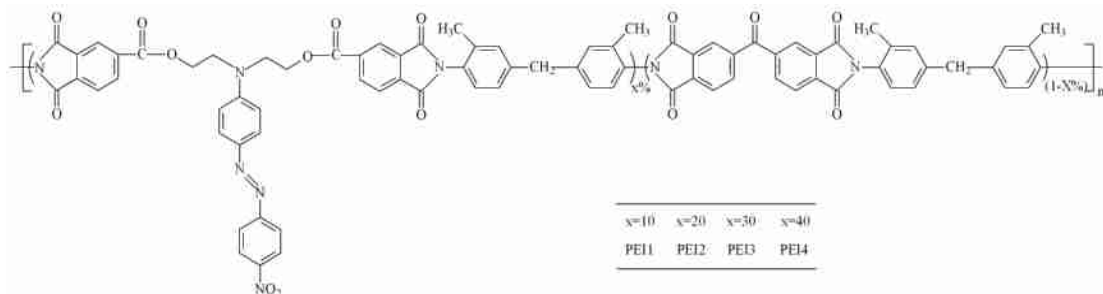


图 6 聚酯酰亚胺的化学结构^[42]

Figure 6 Chemical structure of PEIs

3.3 主链型电光高分子

将生色团分子整个地引入到高分子主链中可进一步提高取向稳定性, 形成所谓的主链型高分子。这类材料的主要缺陷是加工性能欠佳, 溶解性、极化效率和耐热性很难同时优化^[44]。

为了解决上述问题, 最近 Hsue 等^[45, 46] 在分子主链中引入二维电荷转移生色团, 得到了 Δ 形高分子 (见图 7a)。该体系中生色团头对头、尾对尾地相互连接, 偶极矩垂直于高分子主链, 比常规的生色团头对尾主链高分子更易于极化。根据此设计思想, 他们合成了骨架中包含二维吡啶生色团的 Δ 形 PI (见图 7b), 可溶于 DMF、DMSO 等常用非质子溶剂中, 210 °C 极化后其 NLO 系数 d_{33} 为 17.2 pm/V (1.06 μ m), 在 100 °C 下经过 600h 后仅下降了 2%, 其取向耐热性可达 240 °C。

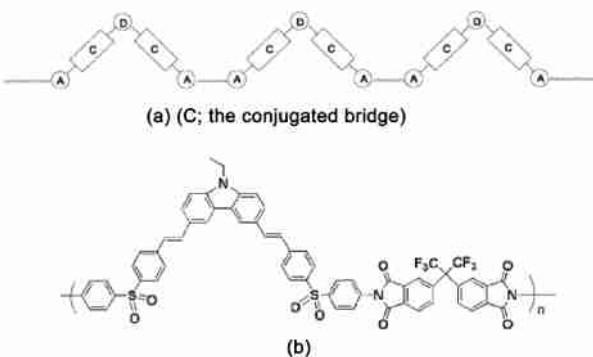


图 7 Δ 形主链高分子^[45, 46]

Figure 7 The lambda-shaped main-chain polymer

3.4 交联型电光高分子

通过热交联或光交联来增强高分子链的相互作用,可以有效地抑制生色团的自由转动,提高取向稳定性。为使极化得以进行,交联必须在极化过程中或极化后进行^[47]。值得注意的是,交联过程会引发一些问题,如溶解性变差、成膜质量降低、光学损耗加大等,这就需要选择合适的交联体系、交联剂和交联工艺。

热交联体系通常要求在高温下进行热处理,固化速度慢,甚至有可能导致生色团分解或升华;而光交联可以克服这些缺点,而且其最显著的优点是可以利用掩膜法在聚合物局部区域实现选择性极化与交联,提供聚合物薄膜的图案化处理^[48],因此比热交联更有前途。

近年来研究较多的交联体系包括环氧树脂^[49,50]、PI^[51]、PU^[52,53]等。其中,性能较为突出的是: Zhang 等^[52]将正己基修饰的 CLD 生色团键合到交联的 PU 网络中(见图 8),交联密度为 1.27mmol/g, $r_{33}=41\text{pm/V}$ (1.06 μm), 133 $^{\circ}\text{C}$ 下保持取向稳定,光损耗为 2.56dB/cm (1.3 μm);此外,通过研究交联和单体刚性对热固型 PU 体系电场极化效率和偶极取向松弛的影响,他们指出,过度交联不利于体系的电场极化,而且仅交联本身并不足以提供很高的生色团取向热稳定性,而使用刚性单体是同时提高热稳定性和和极化效率的关键。

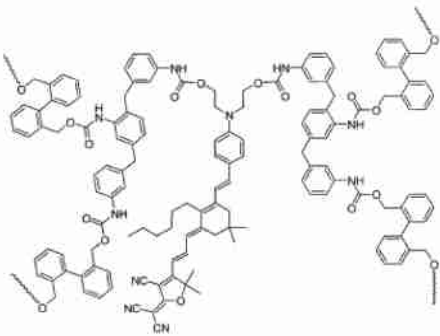


图 8 CLD-PU 交联网络^[52]
Figure 8 Chemical structure of CLD-PU crosslinked network

3.5 互穿网络型电光高分子

互穿聚合物网络(Interpenetrating Polymer Networks, 简称 IPN)是两种或两种以上高分子链互相缠结形成互相贯穿的交联网络,这种特殊结构有利于各组分之间实现良好的协同效应而赋予 IPN 许多优异性能^[54]。其中每一高分子的移动都受阻于不同网络间的缠结,在限制已取向 NLO 生色团的松弛方面有巨大潜力,因而,用 IPN 结构来改善取向稳定性已成为电光材料研究的一个新途径^[55]。

通过选择相容性好、交联度大和 T_g 高的两类聚合物构成网络可以在热稳定性方面产生协同作用。例如, Marturunkakul 等^[56]将含丙烯酰基的环氧型预聚物 BPAZO、侧链含偶氮苯生色团的硅氧烷染料(ASD)及 1,1,1-三(4-羟苯基)乙烷制得 IPN 体系,极化后 d_{33} 值为 33pm/V, 110 $^{\circ}\text{C}$ 下 168h 后未见衰减。Xie 等^[57]也合成了多种 IPN 体系,例如聚氨酯酰亚胺(PU)/EP 体系在 110 $^{\circ}\text{C}$ 经 240h 后 d_{33} 仍保持原值的 99%。

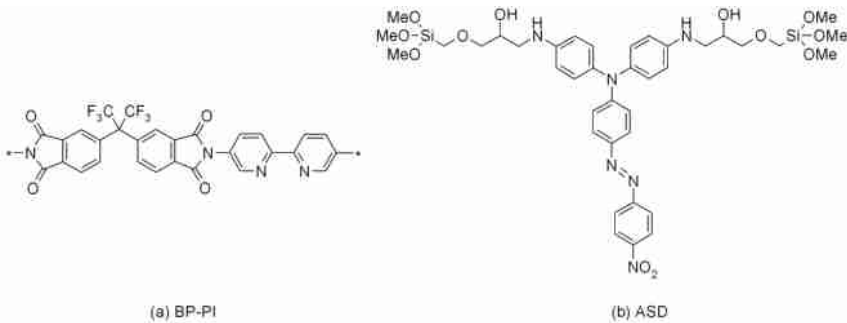


图 9 BP-PI (a) 和 ASD (b) 的化学结构^[59]
Figure 9 Chemical structure of bipyridine-containing PI (a) and ASD (b)

最近, Jeng 等利用 ASD 和功能化的 PI^[58,59]或马来酰亚胺^[60,61]制备了多种新型 IPN 体系,其中基于 BP-PI 和 ASD(见图 9)的一系列半-IPN 体系极化后测得 r_{33} 为 2.2~17.0pm/V (830nm), 100 $^{\circ}\text{C}$ 下表现出良好的取向稳定性。

3.6 树枝状(Dendritic)电光体系

这是一种新型的电光材料体系,引入树枝状结构不仅可以有效地抑制生色团偶极间的相互作用,还可以提高化学和光化学稳定性,改善溶解性和加工性能;在引入的树枝状基团中采用卤素原子(通常是

氟)或氬原子取代氢原子,还可以降低工作波段的光学损耗^[15]。Dalton 小组和 Jen 小组在这方面做了出色的工作,设计并合成了各种综合性能优越的体系。这些电光体系大致可以分为两类:交联型树枝状电光大分子(crosslinked EO dendrimer)和树枝化电光高分子(dendronized EO polymer)。

3.6.1 交联型树枝状电光大分子 这类大分子包含四个部分:可连接多个生色团的核心基团、生色团、树枝状基团和可交联基团(见图 10)。电场极化后,通过交联可以锁定生色团取向,实现稳定的电光活性^[6]。

Ma 等^[63]在多支点的核心基团上连接了三个生色团 **1**(见图 4),而在树枝状基团的最外围加上可交联的三氟乙烯基,得到了具有 NLO 活性的树枝状大分子(见图 11)。

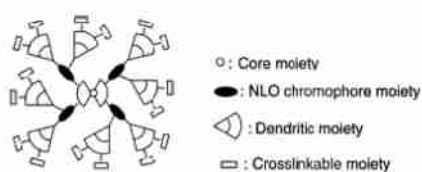


图 10 可交联的树枝状电光大分子示意图^[15]

Figure 10 A cross-linkable NLO dendrimer

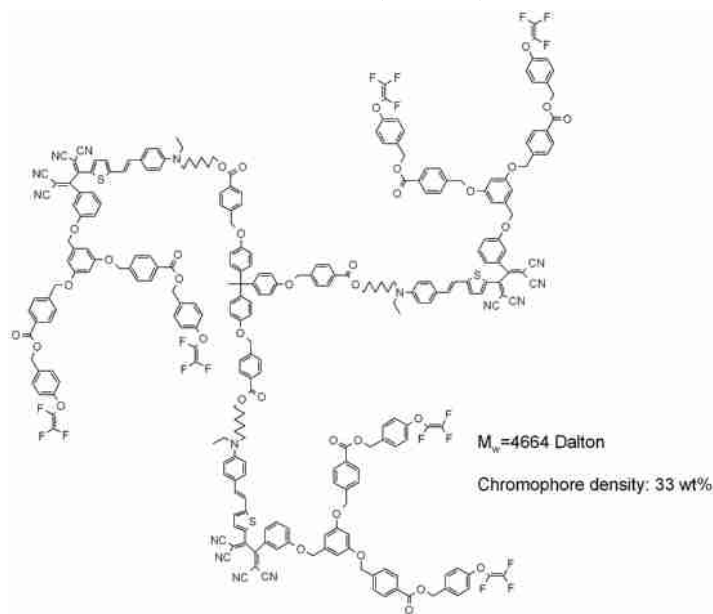


图 11 含多个生色团的交联型树枝状电光大分子^[63]

Figure 11 A multiple-chromophore-containing cross-linkable NLO dendrimer

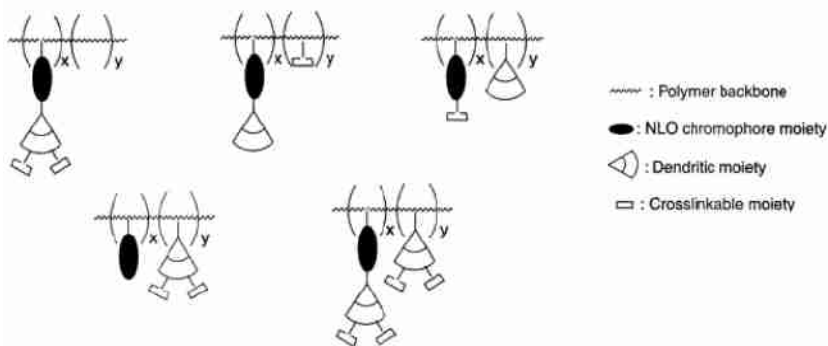


图 12 各种结构的可交联树枝化电光高分子^[15]

Figure 12 Various structures of cross-linkable dendronized EO polymers

通过依次进行的极化、交联过程,最后测得的 r_{33} 为 60 pm/V ($1.55 \mu\text{m}$),且在 85°C 下经过 1000h 后仅下降了不到 10%。与生色团 **1** PQ 主客体掺杂体系相比,综合性能有了显著的提高,足以证明引入树枝化结构的有效性。

3.6.2 树枝化电光高分子 将树枝状结构引入到传统的电光高分子(通常为侧链型)中,便得到了树枝

化电光高分子(见图 12)。这类体系综合了线性聚合物良好的加工性能和树枝状大分子较高的极化效率,而且相比于后两者,树枝化电光高分子具有更好的结构设计灵活性^[15]。最近两年,相关的研究报道陆续出现,包括树枝化 PS^[64,65]、树枝化 PI^[39,66,67] 等。

Luo 等^[61] 合成的树枝化侧链型 PS(图 13),其侧链上连有树枝化修饰的 CLD 生色团和氟化的树枝状基团。此聚合物具有很好的溶解性和成膜性,极化后得到的 r_{33} 更高达 111pm/V ($1.3\mu\text{m}$),室温下几百个小时后仍能保持大于 90% 的活性(未交联 $T_g=90^\circ\text{C}$),交联后取向稳定性可望进一步提高。

为了获得更好的热稳定性,Luo 等^[39] 又把类似的生色团和树枝状基团引入到 PI 的侧链上,得到的树枝化 PI(见图 14)具有较高的 T_g (150°C),可溶于多种常见溶剂,极化后测得 $r_{33}=71\text{pm/V}$ ($1.3\mu\text{m}$),在 85°C 下经过 650h 后活性仍能保持 90% 以上。

4 结束语

综上所述,近年来电光高分子在材料的设计和合成上取得了重大的进展,生色团分子构性关系进一步明确,聚合物体系的综合性能也越来越接近实用化的要求,其中,侧链型及交联型电光高分子已成为研究主流。然而,现有这些体系都还难以同时实现高电光活性、高稳定性和低光学损耗,高 r_{33} 值的获得往往以稳定性的降低为代价^[11]。相对而言,树枝化电光高分子体系最有潜力实现理想的综合性能,将成为今后一个重要的发展方向。

另一方面,对于电光材料的器件化而言,其光化学稳定性至关重要,但目前这项性能还未得到足够的重视。据报道^[68],CLD、FTC 等具有高 $\mu\beta$ 值的生色团光化学稳定性较差,极易被空气中的单线态氧氧化而诱发光降解,制成的器件需要高成本的封装来隔绝空气。因而,今后在这方面还需要进一步了解机理和研究改善方法^[69]。

尽管电光高分子材料短时间内还不能取代现有的晶体材料,但我们可以预计,通过材料化学家、器件物理学家的共同努力,电光高分子材料的实用化研究将不断取得新的突破,在不久的将来真正走向市场。

参考文献:

- [1] 干福熹. 中国科学院院刊, 1998, (4): 268~271.
- [2] Service R. Science, 1995, 267: 1918~1921.
- [3] 罗敬东, 詹才茂, 秦金贵. 高分子通报, 2000, (1): 9~19.
- [4] Verbiest T, Houbrechts S, Kauranen M, et al. J Mater Chem, 1997, 7 (11): 2175~2189.
- [5] Shi Y, Zhang C, Zhang H, et al. Science, 2000, 288 (5463): 119~122.
- [6] Lee M, Katz H E, Erben C, et al. Science, 2002, 298 (5597): 1401~1403.
- [7] Dalton L R, Steier W H, Robinson B H, et al. J Mater Chem, 1999, 9 (9): 1905~1920.
- [8] Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Chem Rev, 1994, 94 (1): 31~75.

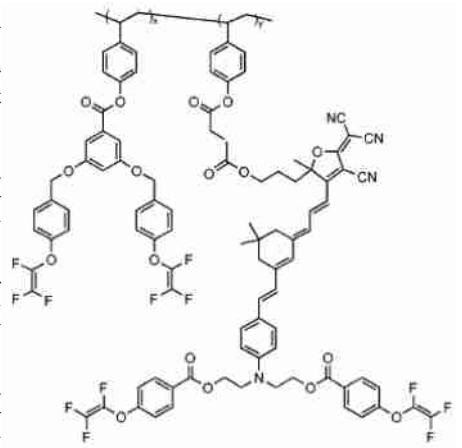


图 13 高度树枝化的侧链型 CLD-聚苯乙烯^[61]

Figure 13 A fully side-chain-dendronized polystyrene with a CLD-type chromophore

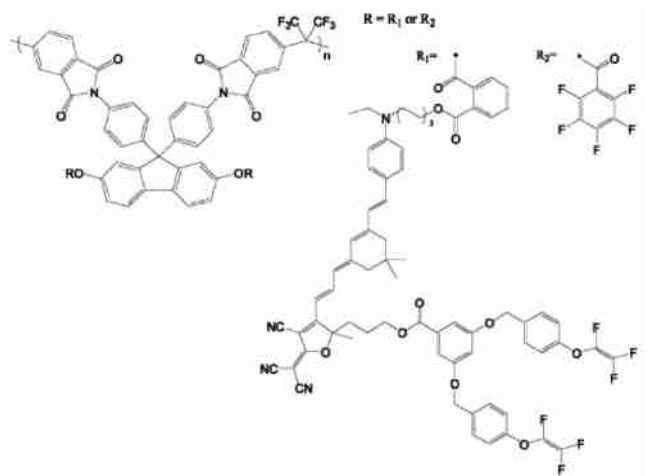


图 14 树枝化的侧链型 CLD-聚酰亚胺^[39]

Figure 14 A side-chain-dendronized polyimide with a CLD-type chromophore

- [9] Clays K, Coe B J. *Chem Mater*, 2003, 15 (3): 642 ~ 648.
- [10] Meredith G, Vandusen J, Williams D. *Macromolecules*, 1982, 15 (5): 1385 ~ 1389.
- [11] Dalton L R. *Adv Polym Sci*, 2002, 158: 1 ~ 86.
- [12] Dalton L R. *J Phys: Condens Matter*, 2003, 15: 897 ~ 934.
- [13] Oudar J L, Chemla D S. *J Chem Phys*, 1977, 66 (6): 2664 ~ 2668.
- [14] Marder S R, Cheng L T, Tieman B G. *Science*, 1994, 263: 511 ~ 514.
- [15] Ma H, Liu S, Luo J D. *Adv Funct Mater*, 2002, 12 (9): 565 ~ 574.
- [16] Staub K, Levina G A, Barlow S. *J Mater Chem*, 2003, 13 (4): 825 ~ 833.
- [17] Hu Z, Fort A, Barzoukas M, et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108 (25): 8626 ~ 8630.
- [18] Katti K V, Raghuraman K, Pillarsetty N, et al. *Chem Mater*, 2002, 14 (6): 2436 ~ 2438.
- [19] Liao Y, Eichinger B E, Firestone K A, et al. *J Am Chem Soc*, 2005, 127 (8): 2758 ~ 2766.
- [20] Ahlheim M, Barzoukas M, Bedworth P V, et al. *Science*, 1996, 271 (5247): 335 ~ 337.
- [21] Firestone K A, Reid P, Lawson R, et al. *Inorganica Chimica Acta*, 2004, 357 (13): 3957 ~ 3966.
- [22] Shu Y C, Gao Z H, Shu C F, et al. *Chem Mater*, 1999, 11 (6): 1628 ~ 1632.
- [23] Breitung E M, Shu C F, McMahon J, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122 (6): 1154 ~ 1160.
- [24] Harper A W, Sun S, Dalton L R, et al. *J Opt Soc Am B*, 1998, 15 (1): 329 ~ 337.
- [25] Robinson B H, Dalton L R. *J Phys Chem A*, 2000, 104 (20): 4785 ~ 4795.
- [26] Pereverzev Y V, Prezhdo O V, Dalton L R. *Chem Phys Chem*, 2004, (5): 1821 ~ 1830.
- [27] Luo J, Ma H, Haller M, et al. *Chem Commun*, 2002, (8): 888 ~ 889.
- [28] 叶成, Zyss J. *分子非线性光学的理论与实践*. 北京: 化学工业出版社, 1996, 161 ~ 165.
- [29] Samyn C, Verbiest T, Persoons A. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21 (1): 1 ~ 15.
- [30] Kajzar F, Lee K S, Jen A K ~ Y. *Adv Polym Sci*, 2003, 161: 1 ~ 84.
- [31] Barto R R, Frank C W, Bedworth P V. *J Phys Chem B*, 2004, 108 (25): 8702 ~ 8715.
- [32] 蒋伟春, 浦鸿汀, 李新碗, 等. *高分子通报*, 2004, (5): 28 ~ 38.
- [33] Kato M, Shiraga T, Kimura T, et al. *Polym Adv Technol*, 2002, 13 (2): 120 ~ 126.
- [34] Choi D H, Kang J S, Hong H T. *Polymer*, 2001, 42 (2): 793 ~ 800.
- [35] Nemoto N, Miyata F, Nagase Y, et al. *Macromolecules*, 1996, 29 (7): 2365 ~ 2371.
- [36] Ma H, Jen A K ~ Y, Wu J, et al. *Chem Mater*, 1999, 11 (8): 2218 ~ 2225.
- [37] Yang Z, Qin A, Zhang S. *Eur Polym J*, 2004, 40 (8): 1981 ~ 1986.
- [38] 隋郁, 印杰, 郭晓霞, 等. *功能材料*, 2000, 31 (1): 5 ~ 8.
- [39] Luo J, Haller M, Li H, et al. *Macromolecules*, 2004, 37 (2): 248 ~ 250.
- [40] Kim H K, Moon I K, Lee H J, et al. *Polymer*, 1998, 39 (9): 1719 ~ 1726.
- [41] Lee K ~ S, Moon K ~ J, Woo H, et al. *Adv Mater*, 1997, 9 (12): 978 ~ 981.
- [42] Lu J, Yin J. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2003, 41 (2): 303 ~ 312.
- [43] 朱娜, 隋郁, 印杰, 等. *高等学校化学学报*, 2000, 21 (11): 1771 ~ 1775.
- [44] Wright M I, Mullick S H, Lackritz S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27 (11): 3009 ~ 3015.
- [45] Kuo W J, Hsiue G H, Jeng R J. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22 (8): 601 ~ 606.
- [46] Tsai H C, Kuo W J, Hsiue G H. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26 (12): 986 ~ 991.
- [47] 谢洪泉. *石化技术与应用*, 2003, 21 (4): 235 ~ 238.
- [48] 刘新星. *广州化学*, 2000, 25 (4): 50 ~ 57.
- [49] Zhang L, Cai Z, Yu Q, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 71 (7): 1081 ~ 1087.
- [50] Serhatil I E, Yagci Y, Hattermer E, et al. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2001, 39 (10): 1589 ~ 1595.
- [51] Sui Y, Wang D, Yin J, et al. *Materials Letters*, 2002, 52 (1): 53 ~ 56.
- [52] Zhang C, Wang C, Yang J, et al. *Macromolecules*, 2001, 34 (2): 235 ~ 243.
- [53] Zhang C, Wang C, Dalton L R, et al. *Macromolecules*, 2001, 34 (2): 253 ~ 261.
- [54] 吴培熙, 张留成. *聚合物共混改性*. 北京: 中国轻工业出版社, 1996, 351 ~ 387.
- [55] 吴伟颖, 冯敏辉, 梁兆熙. *广州化工*, 1995, 23 (3): 17 ~ 23.
- [56] Marturunkakul S, Chen J, Li L, et al. *Chem Mater*, 1993, 5 (5): 592 ~ 594.
- [57] Xie H, Liu Z, Liu H, et al. *Polymer*, 1998, 39 (12): 2393 ~ 2398.
- [58] Jeng R J, Hung W Y, Chen C P, et al. *Polym Adv Technol*, 2003, 14 (1): 66 ~ 75.
- [59] Kuo W J, Chang M C, Juang T Y, et al. *Polym Adv Technol*, 2005, 16 (7): 515 ~ 523.
- [60] Jeng R J, Chang C C, Chen C C, et al. *Polymer*, 2003, 44 (1): 143 ~ 155.

[61] Chen C P, Huang G S, Jeng R J, et al. Polym Adv Technol, 2004, 15 (10): 587~592.
[62] Pereverzev Y V, Prezhdo O V, Dalton L R. Chem Phys Lett, 2003, 373 (2): 207~212.
[63] Ma H, Chen B Q, Sassa T, et al. J Am Chem Soc, 2001, 123 (5): 986~987.
[64] Luo J, Liu S, Haller M, et al. Adv Mater, 2002, 14(23): 1763~1768.
[65] Luo J, Haller M, Ma H, et al. J Phys Chem B, 2004, 108 (25): 8523~8530.
[66] Do J Y, Park S K, Ju J J, et al. Macromol Chem Phys, 2003, 204 (3): 410~416.
[67] Do J Y, Park S K, Ju J J, et al. Polym Adv Technol, 2005, 16 (3): 221~226.
[68] Oh M C, Zhang H, Zhang C, et al. IEEE J E Sel Top In QE, 2001, 7 (5): 826~835.
[69] Galvan-Gonzalez A, Stegeman G I, Jen A K Y, et al. J Opt Soc Am B, 2001, 18 (12): 1846~1853.

Recent Advances in Electro-optic Polymers

HU Zhi-peng^{1, 2}, FACINI Mirko², VERBOOM Willem², YIN Jie¹

(1. School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Faculty of Chemical Technology, University of Twente, P. O. BOX 217, 7500 AE Enschede, the Netherlands)

Abstract: Electro-optical (EO) polymers have been extensively studied due to their potential applications in optoelectronics. In this article, based on a brief introduction to the EO effect and materials, recent advances in EO polymers were reviewed. The emphasis was placed on the design and synthesis of the chromophore and various polymer systems including guest/host, side-chain, main-chain, crosslinked, IPN and dendritic polymers.

Key words: EO polymer; Chromophore; Design