

PMMA 型非线性光学膜的制备及其极化取向

张 韬, 王世伟, 赵莉莎, 赵 冰, 崔占臣

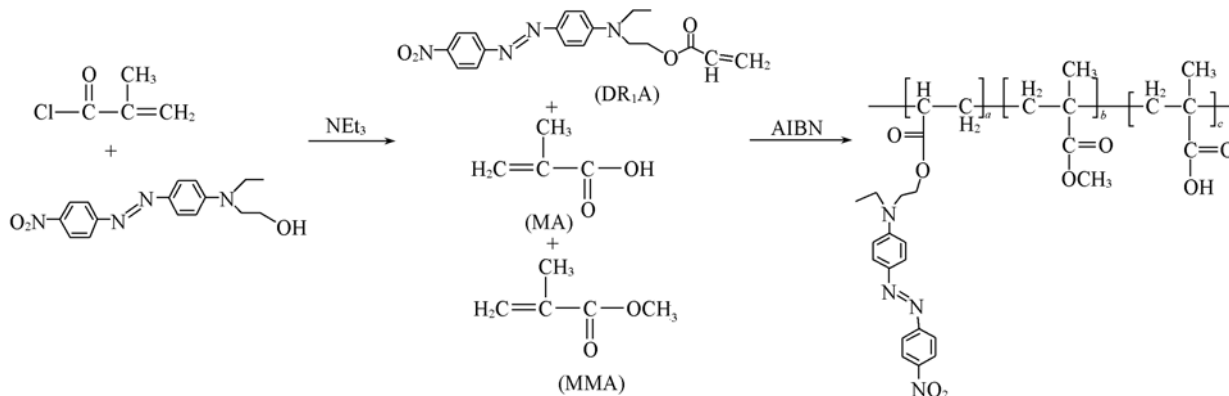
(吉林大学超分子结构与材料教育部重点实验室, 化学学院, 长春 130012)

摘要 采用封管反应, 以较高产率(80%以上)合成了一种 PMMA 型的极化非线性光学聚合物材料. 该材料具有很好的成膜性, 用电晕极化的方法使其旋涂膜中的生色团极化取向, 并利用偏振红外光谱和偏振紫外光谱等方法, 对膜中生色团极化前后的取向进行了研究.

关键词 非线性光学膜; 极化取向; 偏振红外; 偏振紫外

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2008)10-2083-03

二阶非线性光学(NLO)聚合物由于具有非线性系数高, 响应快, 成本低, 易加工, 结构可设计等一些无机晶体无法比拟的优点^[1]. 以 PMMA 型聚合物为聚合物主体的非线性光学膜材料已有报道^[2]. 为了得到更好的具有应用价值的非线性光学膜材料, 人们采用交联和有机-无机杂化等方法提高材料的热稳定性, 并合成具有高一阶超极化率的新型生色团分子提高材料的光学性能^[3]. 但对于旋涂而得到的极化聚合物膜中生色团在极化过程中的具体取向研究较少, 而生色团的取向直接影响极化聚合物膜的性质. 本文从分子设计着手, 合成了具有双键的发色团单体 DR₁A, 并将其与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和甲基丙烯酸(MA)共聚(Scheme 1); 将共聚物用四氢呋喃溶解, 旋涂成均匀透明的薄膜; 采用高温电晕极化使生色团取向, 利用偏振红外和偏振紫外光谱对生色团极化前后的取向进行了研究.



Scheme 1 Synthetical routes of the polymer(DR₁A-MMA-MA)

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

分散红一号(DR₁)购于 Aldrich 公司, 经重结晶后使用; α -甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 α -甲基丙烯酸(MA)均为分析纯, 经蒸馏后使用; 丙烯酰氯购于 Fluka 公司; 无水四氢呋喃经金属钠回流精制; 其它试剂皆为分析纯. AVATAR360 FTIR 型红外光谱仪(粉末样品, 溴化钾压片); 日本岛津 UV-3100 紫外-可见分光光度计(测量范围 200 ~ 800 nm); Varian Unity-500 核磁共振波谱仪(氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为内标); NETZSCH DSC 204 型差热分析仪(NETZSCH 标准模式, 升温速率为 10 K/min);

收稿日期: 2008-03-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50573028)资助.

联系人简介: 赵 冰, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事分子组装体的光谱研究. E-mail: zhaob@mail.jlu.edu.cn

崔占臣, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 从事功能性光学聚合物材料研究. E-mail: cuizc@jlu.edu.cn

XERTEX80V 型偏振红外光谱仪; UV-3600 型偏振紫外光谱仪.

1.2 实验过程

DR₁A 和聚合物的合成路线参见 Scheme 1^[4-6]. 用四氢呋喃作溶剂将聚合物溶解, 用孔径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯超滤膜过滤后将其旋涂(1000 ~ 2000 r/min)于石英玻璃和 CaF₂ 基底上, 得到厚度为 200 ~ 300 nm 的聚合物薄膜. 将聚合物薄膜置于 60 °C 真空烘箱中干燥 12 h 以除去残留的溶剂, 得到红褐色的薄膜. 将薄膜置于极化箱中, 在加电场极化的同时进行程序升温. 于 120 °C 极化 1 h, 设定极化电场电压 $U_m = 12$ kV, 电晕针尖与薄膜表面距离约为 1 cm. 最后在电场存在下降温至室温, 分别测定石英基底的薄膜的偏振紫外光谱和 CaF₂ 基底的薄膜的偏振红外光谱.

2 结果与讨论

2.1 偏振红外光谱的表征

红外光谱的线性二色技术是一种在膜体系中获得分子取向的有力手段^[7], 其基本公式为

$$\cos(2\omega) = (1 - \alpha)/(1 + \alpha), \quad \sin(i) = n_s \sin(r),$$

$$\beta(i) = \left\{ \left[n_s(1 + n_s(v)) \right] / \left[\cos(r) + n_s(v) \cos(i) \right] \right\} \cdot$$

$$\left\{ \left[\sin^2(i) / \left[(\tan^2 \Phi) (\cos^2 \omega) (n_t^4) \right] \right] + \left[\cos(i) \cos(r) \right] / n_s(v) \right\}$$

其中面内二色比 $\alpha = A_{\perp} / A_{\parallel}$, A_{\perp} 和 A_{\parallel} 分别为当入射光角度(φ)为 0° 时, 光偏振角(φ')为 90° 和 0° 时薄膜中某一峰位的吸收值. 面外二色比 $\beta = A_{\parallel}(i = 60^\circ) / A_{\parallel}(i = 0^\circ)$, 式中 $A(i)$ 是红外吸收值, i 则为薄膜的平面与红外光电矢量的夹角. 二色比 β 与基底的面外各向异性有关. n_t 为膜的折射率, $n_s(v)$ 为所用固体基底的反射系数. 利用二色比可以估计基底的法线方向与某一特定振动偶极距的夹角 Φ .

聚合物的偏振红外光谱如图 1 所示, 将图 1 中 2950 cm⁻¹ 处的亚甲基的强度以及 CaF₂ 的 $n_t = 1.5$ ^[8] 带入方程(1), 得到亚甲基的取向角约为 33.7°, 由此确定烷基链与基底的取向角为 33.7°.

2.2 紫外光谱的表征

比较极化前后聚合物薄膜的紫外-可见吸收光谱(图 2)可知, 极化后膜层的紫外最大吸收峰, 即发色团中偶氮的吸收峰明显减少, 但没有明显的峰位移, 这是由于聚合物中发色团偶极距方向极化后沿极化电场方向一致取向的结果^[9]. 这种极化影响可以用 $\Phi = 1 - A_p / A_0$ 表达, 式中, A_p 为极化后聚合物膜的吸收强度, A_0 为极化前聚合物的吸收强度, 常数 Φ 为电晕极化序列参数. 根据上式得到聚合物的 Φ 值为 0.34, 证明聚合物薄膜中发色团已经在极化条件下充分取向^[10].

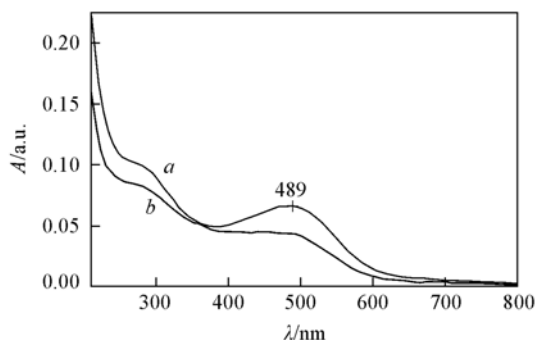


Fig. 2 UV-Vis absorbance spectra of the polymer film before (a) and after (b) poling

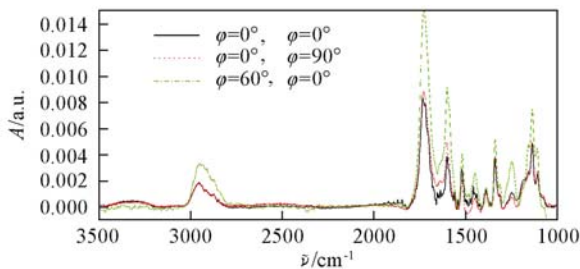


Fig. 1 Polarized IR spectra of P(DR₁M-MMA-MA)

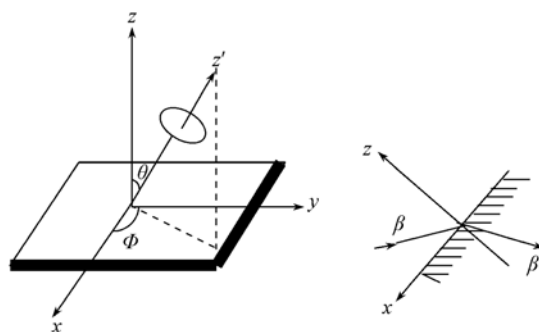


Fig. 3 Schematic illustration of measurement principle for the polarized UV absorption spectrum

2.3 偏振紫外光谱的表征

偏振紫外光谱的测量原理示意图见图 3. 其中 z 轴为基片的法线方向, z' 轴为发色团的取向, z' 轴与 z 轴的夹角 θ 等于发色团与法线的夹角, 而 $90^\circ - \theta = \alpha$ 即为所研究的取向. 偏振光与 z 轴成 β' 角入

射, 在膜层内的折射角为 β . 定义双色比 $D = A_{//} / A_{\perp}$, 其中 $A_{//}$, A_{\perp} 分别为入射光偏振(电矢量)平行和垂直 y 轴方向时的吸光度, 分别测定垂直入射和 $\beta' = 45^\circ$ 时的 D 值(图 4); 根据 Yoneyama 方程^[11]:

$$\begin{cases} \cos^2 \theta = \frac{D_0 - (1 + D_0 \sin^2 \beta) D_\beta}{(1 - 2 \sin^2 \beta) D_\beta - (1 + D_\beta \sin^2 \beta) D_0} \\ \beta = \sin^{-1} [n \sin(\beta' / n_2)] \end{cases} \quad (2)$$

其中 D_0 与 D_β 分别为以 0° 和 45° 入射时的双色比, n_1 与 n_2 分别为空气和薄膜的折射率. $n_1 = 1$, $n_2 = 1.53$ 可以计算出发色团的取向角 $\alpha = 49.23^\circ$. 由 P(DR₁M-MMA-MA) 膜中生色团电晕极化后的取向(图 5) 可以看出, 即使是经过极化, 发色团仍与基底成一定的角度. 而 P(DR₁M-MMA-MA) 中发色团的取向角较小, 这可能是由于发色团在聚合物中的含量较少而造成了倒塌. 我们将进一步地研究发色团的含量与其取向角之间的关系及由此对光电系数 R_{33} 值的影响.

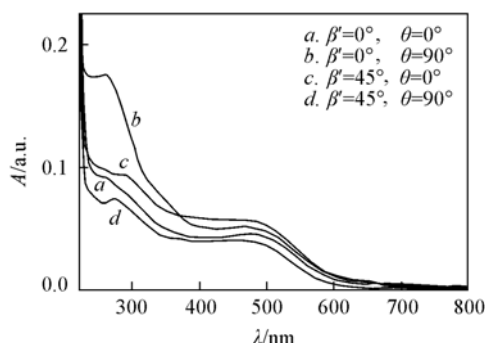


Fig. 4 Polarized UV-Vis spectra of P(DR₁M-MMA-MA)

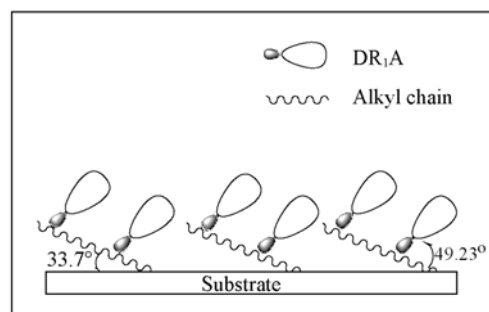


Fig. 5 Sketch of the orientation of chromophores in P(DR₁M-MMA-MA)

参 考 文 献

- [1] Eaton D. F. . Science[J], 1991, **253**: 281—287
- [2] WANG Yao(王耀), FU Na(付娜), CHUAI Xiao-Hong(揣晓红), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(3): 565—569
- [3] Chen Lujian, Qian Guodong, Jin Xuefeng, *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2007, **111**: 3115—3121
- [4] Natansohn A. , Rochon P. , Gosselin J. , *et al.* . Macromolecules[J], 1992, **25**: 2268—2273
- [5] Lee M. H. , Lee H. J. , Han S. G. , *et al.* . Thin Solid Films[J], 1996, **283**: 247—250
- [6] Zhu Xiao-lei, You Xiao-zeng, *et al.* . Journal of Molecular Structure[J], 2000, **523**: 197—204
- [7] Michel Vandevyver, Andre Barrau. Journal of Colloid and Interface Science[J], 1982, **85**: 571—585
- [8] Irving H. Malitson. Applied Optics[J], 1963, **2**: 393—400
- [9] Page R. H. , Jurich M. C. G. , Reck B. , *et al.* . J. Opt. Soc. Am. B[J], 1990, **7**: 1239—1250
- [10] Tao X. , Watanabe T. , Miyata S. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 1996, **18**: 1326—1332
- [11] Yoneyama M. , Sugi. M. , Aaito. M. , *et al.* . J. Appl. Phys. [J], 1985, **25**: 961—965

Preparation and Polarizing Orientation of PMMA Types of NLO Film

ZHANG Tao, WANG Shi-Wei, ZHAO Li-Sha, ZHAO Bing*, CUI Zhan-Chen*

(Key Laboratory of Supra Molecular Structure and Materials of the Ministry of Education, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The poly[(DR₁A)-co-(MMA)-co-(MA)] nonlinear optical polymeric materials were prepared through sealed-tube reactive method in high yields. The material can be made into good films by spin coating, the chromophore in the films can be oriented by corona polarization. We study the chromophore oriented before and after polarization by polarized infrared spectrometry and polarized ultraviolet spectrometry.

Keywords Nonlinear optic(NLO) film; Polarization orientation; Polarized infrared spectrometry; Polarized ultraviolet spectrometry

(Ed.: W, Z)