

光度的下降是由于交联后发色团所处的化学环境变化而非发色团的分解引起的。和 b 膜相比,极化薄膜 c 不仅存在上述情况,而且由于发色团分子偶极沿电场方向取向, $\lambda_{\max}$ 的位置和强度继续变化。 $\lambda_{\max}$ 由 b 的 581nm 蓝移至 c 的 575nm。从 b 和 c 强度的变化可以估算出取向序参数 (Φ)。计算公式如下:

$$\phi = 1 - \frac{A}{A_0} \quad (3-1)$$

这里, A 和 A_0 分别是极化和未极化的聚氨酯薄膜的吸光度^[19-20]。根据上式,计算得到的 Φ 值为 17%,这说明极化效率适中,可进一步提高。

3.2.5.2 电光性质

极化聚合物的电光系数 (γ_{33}) 采用改进 ATR 方法测量。我们在相同条件下分别测定了摩尔挂接率为 31.3% 和 44.4% 两个样品的电光系数,结果列于表 3-4 中。从表中数据可以看出,同一个样品,在不同波长下测得的电光系数是不一样的,在接近材料最大吸收波长的 832nm 的电光系数 (11.7pm/V) 比 980nm (7.8pm/V) 的高。而在同一波长下,发色团挂接率不同,电光系数也不同:发色团摩尔挂接率 44.4% 的样品的电光系数为 16.06pm/V,几乎是挂接率 30% 样品的 1.5 倍。这个结果与下面的理论是一致的:如果极化效率相同,材料的宏观电光活性与发色团的装载密度成线性关系^[17]。

表 3-4 P1/TDI 极化薄膜的电光系数

发色团摩尔挂接率		31.3%	44.4%
γ_{33} (pm/V)	832nm	11.7	16.06
	980nm	7.8	/

虽然获得的电光系数不算太高,但考虑到 NLO 发色团相对低的 β 值、中等的挂接率和极化效率,这个值还是可以接受的。而且,我们可以通过发色团结构的修饰以及挂接率和极化效率的进一步提高等手段来获得更大的电光系数。实际上,我们已经从理论上推算出,该材料的电光系数可以提高到 100pm/V@832nm 以上;而在 1300nm 也可与铌酸锂相当^[21]。

3.2.5.3 取向热稳定性

最大限度地提高 NLO 材料中发色团的取向热稳定性是目前极化聚合物研究最具挑战意义的课题。取向热稳定性的优劣是衡量 NLO 聚合物材料的关键指标,是决定材料能否实用化的重要因素。

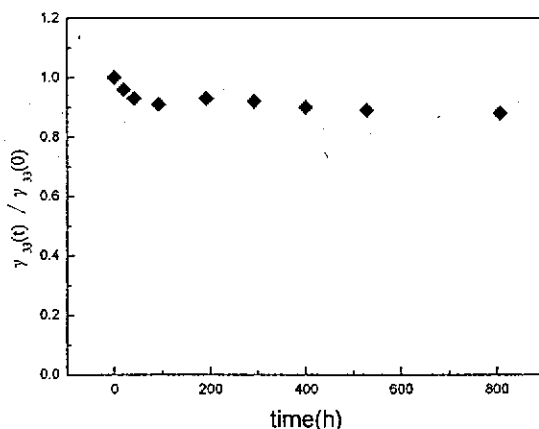


图 3-13 交联聚氨酯材料的取向热稳定性

将已测定了电光系数 $\gamma_{33}(0)$ 的极化聚合物薄膜于室温放置 500h, 电光系数没有明显衰减。这说明材料在室温时的取向稳定性是非常好的。再在 100 °C 的恒温炉中烘烤 808h, 中间每隔一段时间测定其电光系数 $\gamma_{33}(t)$, 然后以 $\gamma_{33}(t)/\gamma_{33}(0)$ 对时间作图来考察聚合物材料的取向热稳定性, 如图 3-13 所示。从图中可看出, 在开始的 50h 内 γ_{33} 值有明显衰减, 约降为初始值的 92%。之后, γ_{33} 值趋于稳定, 直到 808h 后仍然保持了大约 88% 的初始电光系数。这表明该交联聚氨酯材料具有很好的取向热稳定性。这主要是交联策略的应用起到了关键的作用。

第三节 聚合物 P4 的合成和表征

3.3.1 聚合物的合成

3.3.1.1 单体的合成

NLO 聚合物 P4 的前体聚合物 BP-TH 也是通过环氧树脂 DGEBA 和相应的单体化合物 2-对氨基苯乙烯基噻吩 2 的均相聚合反应得到的。其中, 单体化合物 2 的合成经历了四步反应, 如图 3-14 所示。2-氯甲基噻吩 4 和 2-噻吩甲基三苯基氯化磷 5 根据文献方法合成^[22]。化合物 5 与对硝基苯甲醛通过 Witting 反应可制备出化合物 6。它经 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 还原即得到单体 2。

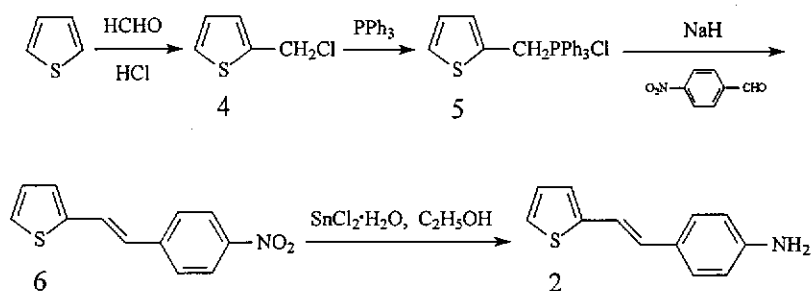


图 3-14 单体 2-对氨基苯乙烯基噻吩 2 的合成

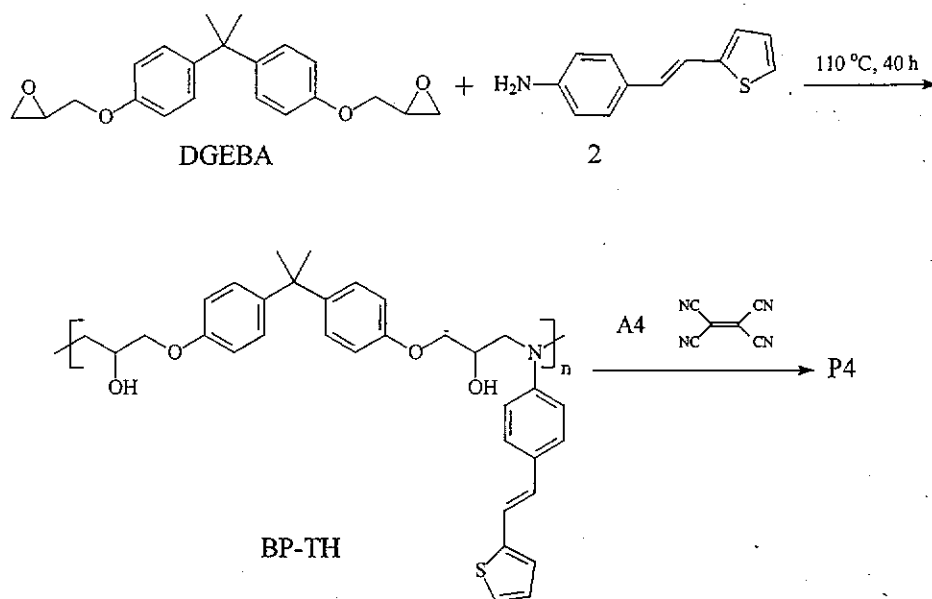


图 3-14 NLO 聚合物 P4 的合成

3.3.1.2 聚合物 P4 的合成及其交联

NLO 聚合物 P4 的合成路线如图 3-14 所示。单体氨基化合物 2 和环氧树脂 DGEBA 于 110°C 均相聚合反应 40 h 可以得到前体聚合物 BP-TH。在 DMF 中, BP-TH 和受体四氰乙烯 (TCNE) 发生三氰乙烯化反应即可得到 NLO 聚合物 P4。使用交联剂 TDI 也可以对 P4 进行交联来获得交联聚氨酯 3D 网络以提高极化聚合物膜的取向热稳定性。

3.3.2 聚合物的表征和性质

3.3.2.1 红外和紫外-可见吸收光谱

和 BP-ABA 一样, BP-TH 的红外光谱中, 环氧基典型的吸收峰几乎完全消失, 出现了 $-\text{OH}$ 的宽的吸收峰。在 3103cm^{-1} 左右的吸收峰来自噻吩环上的 C-H 伸缩振动。三氰乙烯化后的 NLO 聚合物 P4 在 2216cm^{-1} 附近出现了尖而强的吸收峰, 其相应于发色团中 $-\text{CN}$ 的伸缩振动。与 TDI 交联后, 在 1732cm^{-1} 左右出现了新峰, 它来自 $-\text{NCO}$ 与 $-\text{OH}$ 反应生成的 $-\text{NHCOO}-$ 基团中 C=O 的伸缩振动。

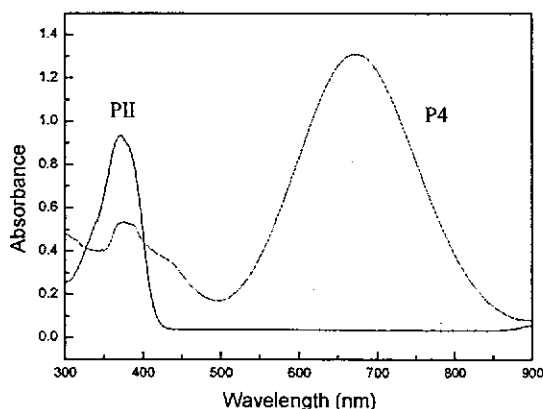


图 3-15 BP-TH 和 P4 的紫外-可见吸收光谱

聚合物 BP-TH 和 P4 的 UV-vis 光谱如图 3-15 所示。可以看出, BP-TH 的最大吸收波长 λ_{max} 在 372nm 处; 而 P4 除了在 672nm 处有一个最大吸收峰外 (对应于侧链发色团的 λ_{max}), 在 372nm 处仍有一个小吸收峰。这说明, 三氰乙烯化反应也是不完全的。此外, 和上节的 P1 和 P2 相比, 由于受体吸电子能力的增强

或共轭链的增长, P4 的 $\lambda_{\max}$ 明显红移。这预示着 P4 可能会获得更高的电光活性。

3.3.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 谱和发色团挂接率

对于 NLO 聚合物 P4 来说, 没有挂接三氰乙烯受体时, 噻吩环上 H_a (见图 3-16) 的化学位移约为 7.2ppm。三氰乙烯化以后, 由于三氰乙烯的强的拉电子效应, H_b 的化学位移向低场移动, 大约在 7.9ppm 附近。从它的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (图 3-16) 中, 可以发现在化学位移 7.9355ppm 处有一个峰, 它就是 H_b 的化学位移。这说明三氰乙烯化反应确实发生了。

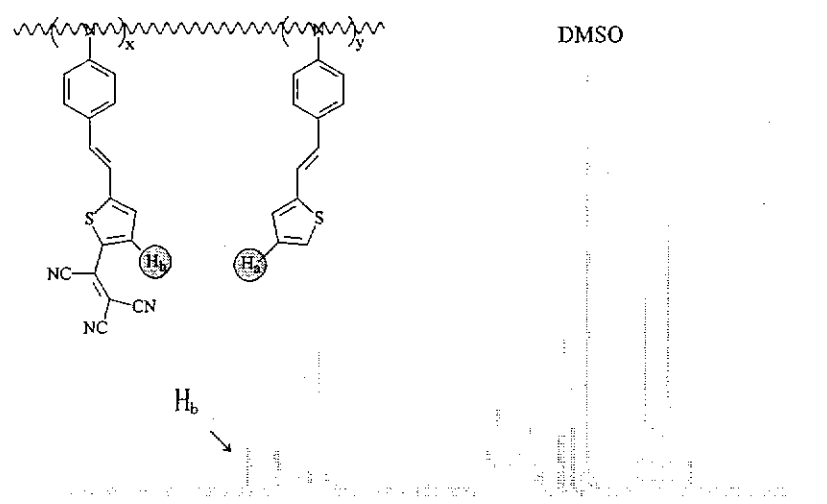


图 3-16 聚合物 P4 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱

表 3-5 聚合物 P4 中发色团的挂接率

聚合物	P4	
摩尔挂接率(%)	73.4 ^a	69.3 ^b
重量百分比(%)	44.0	43.0

^a UV-vis 光谱; ^b $^1\text{H-NMR}$.

除了利用上节提到的 UV-vis 光谱法可以测定 P4 中发色团的挂接率之外, 也可从 $^1\text{H-NMR}$ 谱图对 P4 的挂接率进行分析。如上所述, P4 中噻吩环上 H_b 的化学位移在 7.9355ppm 处; 而聚合物骨架上甲基 ($-\text{CH}_3$) 的化学位移位于 1.5ppm 附近。如果摩尔挂接率为 100%, 那么二者的积分值之比应该为 1:6。从材料的

$^1\text{H-NMR}$ 光谱实际计算的这个比值为 $(0.6483:5.6113) = (1:8.66)$, 所以实际挂接率是 $(1:8.66/1:6) = (0.693)$, 即 69.3%。这和 UV-vis 光谱法测得的数据 (73.4%) 吻合很好, 如表 3-5 所示。

3.3.2.3 溶解性和成膜性

聚合物 P4 及其前体聚合物 BP-TH 在普通有机溶剂(如 DMF, DMSO, DMAc, NMP, THF、二氧六环和环己酮等)中均具有良好的溶解度; 而交联聚氨酯则不溶于这些溶剂。由于溶解性良好, P4 可涂出很好的聚合物膜。

3.3.2.4 玻璃化转变温度

图 3-17 是聚合物 BP-TH 和 P4 的 DSC 曲线。从图中可以看出, 它们的 T_g 分别是 114°C 和 164°C 。可见, 通过三氰乙烯化反应引入发色团后, 聚合物 P4 的 T_g 比其前体聚合物 BP-TH 的整整高出 50°C 。这可能与三氰乙烯受体强烈的拉电子效应大大增强了共轭体系的极性而导致分子间强烈的相互作用有关; 同时, 发色团刚性共轭链长度的加长也可能是一个原因^[18,23]。

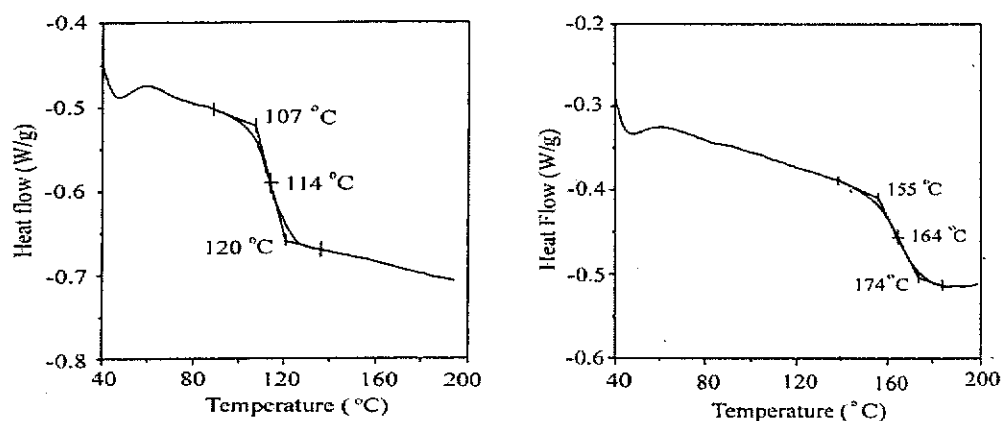


图 3-17 是聚合物 BP-TH 和 P4 的 DSC 曲线

关于聚合物 P4 的 NLO 性质正在进一步的研究中。

第四节 聚合物 P5 系列的合成和改性

3.4.1 聚合物的合成

在制备 NLO 聚合物 P5 系列时,除了环氧树脂 DGEBA 之外,用到的氨基化合物有三个,它们是苯胺 3a (AN)、间丁基苯胺 3b (BAN) 和对二异辛基苯胺 3c (DOAN)。单体 3b 和 3c 的合成采用了如图 3-18 的合成路线。其中, 3b 从苯出发经丁酰化、硝化、两次还原共四步反应制得。3c 则是从对二氯苯经格氏反应、硝化和还原三步反应得到。

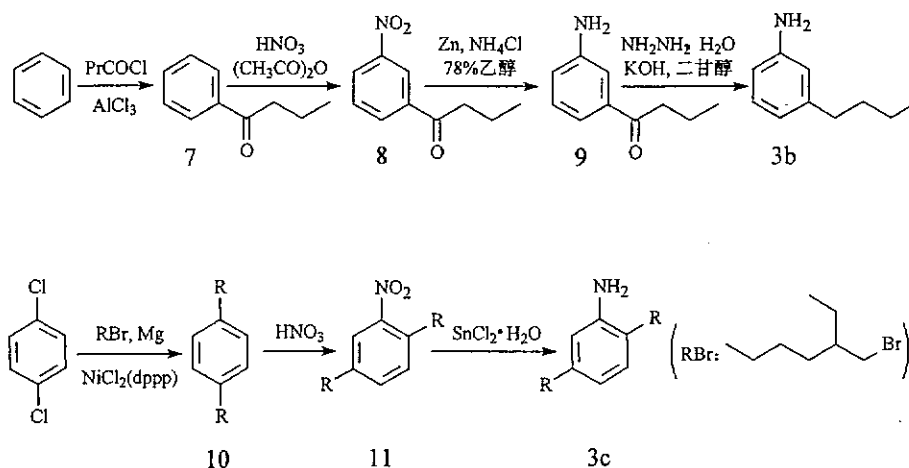


图 3-18 单体 3b 和 3c 的合成

单体 3a、3b 和 3c 分别和 DGEBA 聚合合成前体聚合物 BP-AN、BP-BAN 和 BP-DOAN; 它们再和 2-氨基-3,5-二硝基噻吩的重氮盐发生偶合反应即可得到相应的 NLO 聚合物 P5 系列 (即 P5a-c), 如图 3-19 所示。

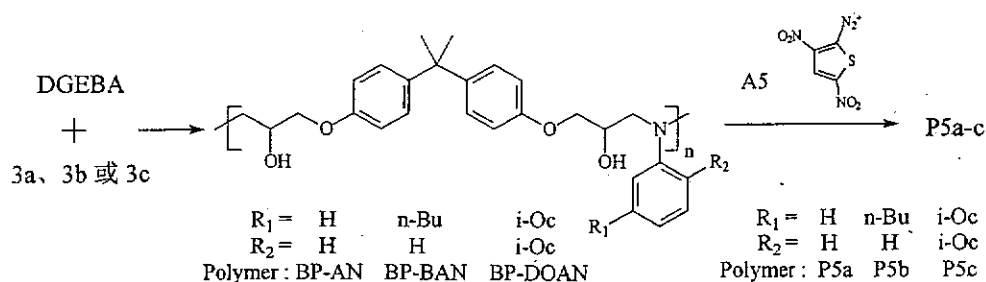


图 3-19 聚合物 P5a-c 的合成

3.4.2 聚合物的表征和性质

三种前体聚合物 BP-AN、BP-BAN 和 BP-DOAN 的红外吸收光谱除了在 $2975\text{--}2875\text{cm}^{-1}$ 之间的烷基吸收峰的强弱有所区别外, 谱图几乎相同。引入发色团后, P5a-c 在 1510 和 1340cm^{-1} 附近的吸收峰则是由 -NO_2 的伸缩振动引起的。其中 P5c 薄膜的 λ_{max} 在 629nm , 和其相应的发色团一致 (发色团在 PMMA 薄膜中的 λ_{max} 在 633nm)。

三种前体聚合物在普通有机溶剂中具有极好的溶解度; 发色团引入后得到的 NLO 聚合物 P5a-c 的溶解度随取代烷基链数目的增多和体积的增大而增大。例如, P5a 几乎不溶于任何溶剂, 而 P5c 的溶解度已达到可以涂出较好薄膜的程度。

3.4.3 聚合物的改性

对于 NLO 聚合物 P5a-c 而言, 实际上只引入了一种发色团, 它们的区别仅在于侧链发色团中苯环上的取代基 (氢原子或长链烷基) 不同而已。但是, 如上所述, 这种取代基对材料的溶解度具有很大的影响。聚合物 P5a 不溶于普通有机溶剂, 将丁基 (-Bu) 引入到高分子的发色团中得到 P5b, 其溶解度并没有什么明显改善; 当两个大烷基异辛基 (i-Oc-) 引入后, 得到的聚合物 P5c 的溶解度显著提高, 可溶于 NMP、DMF、THF、环己酮等溶剂中, 并可涂出质量较好的薄膜。由此可见, 烷基链体积越大, 数目越多, 聚合物的溶解度越大。但同时带来的问题是, 单体苯胺衍生物的合成难度随之增大。为了进一步提高其溶解度, 可考虑在受体一边 (噻吩环上) 也引入适当的烷基, 相信会有更好的结果。有关材料的进一步改性和 NLO 性能的研究正由我室其它同志进行。

第五节 实验部分

3.5.1 原料和试剂

丙二腈 (CP, 中国医药公司北京采购站), 噻吩 (A.R., 北京市兴津化工厂), 乙酸酐 (A.R., 北京化工厂), 无水乙醇 (A.R., 北京化工厂), 乙醚 (A.R., 北京化工厂), 石油醚 (60~90℃, A.R., 北京金星化工厂), 乙酸乙酯 (A.R., 北京化工厂), 四氢呋喃 (A.R., 北京化工厂), N,N-二甲基甲酰胺 (A.R., 北京化工厂), 氯仿 (A.R., 北京化工厂), 三苯基膦 (Fluka 公司), 甲苯 (AR, 天津化学试剂一厂), 甲醛 (AR, 天津化学试剂一厂, 37% 甲醛溶液), 哌啶 (AR, 北京化工厂), 对硝基甲苯 (AR, 北京化工厂), 对硝基苯甲醛 (AR, 北京化工厂), 苯二甘醇 (AR, 天津市化学试剂三厂), 85% 水合肼 (A.R., 北京化工厂), (dppp)NiCl₂ (Acros 化学公司), 对二氯苯 (A.R., 中国医药集团上海化学试剂公司), 2-乙基-1-溴己醇 (A.R., 天津市化学试剂一厂), 异佛尔酮 (Aldrich 化学公司), 3-苯基-2-异恶唑啉-5-酮 (Aldrich 化学公司), 丙酮 (A.R., 北京化工厂), 环己酮 (A.R., 天津市化学试剂二厂), N-甲基-2-吡咯烷酮 (A.R., 天津博迪化学试剂有限公司), 四氰乙烯 (即受体 A4, Aldrich 化学公司), 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI, A.R., 上海化学试剂有限公司), 二氯亚砷 (AR, 天津市化学试剂一厂), 正丁酸 (A.R., 北京化工厂), 冰乙酸 (A.R., 北京化工厂), 丙酸 (C.R., 天津市化学试剂一厂), 乙酸铵 (A.R., 天津市天大化工实验厂), 金属钠 (阿托兹精细化工有限公司), 镁带 (A.R., 天津市化学试剂一厂), 锌粉 (A.R., 北京化工厂), 硫 (A.R., 北京双环化学试剂厂), 氢化钠 (AR, 天津市华北地区特种试剂开发中心; 分散于矿物油中, 含量 50%), 无水氯化钙 (A.R., 天津市化学试剂三厂), 无水硫酸镁 (A.R., 天津市大港一中化工厂), 无水三氯化铝 (AR, 金山区兴塔美心化工厂), 九水合硫化钠 (AR, 天津市化学试剂三厂), 二水合氯化亚锡 (A.R., 北京双环化学试剂厂), 氯化铵 (A.R., 北京化学试剂三厂), 氯化钠 (A.R., 天津化学试剂一厂), 氢氧化钾 (A.R., 北京化工厂), 氢氧化钠 (A.R., 北京化工厂), 碳酸钠 (AR, 天津市化学试剂三厂), 碳酸氢钠 (A.R., 北京化工厂), 碳酸钾, 亚硝酸钠 (A.R., 北京化工厂), 浓硫酸 (A.R.,

北京化工厂), 盐酸 (AR, 天津市化学试剂三厂), 发烟硝酸 (A.R., 北京化工厂), 浓硝酸 (A.R., 北京顺义李遂化工厂, 65%)。

受体 A1 (即 TCF) 的合成见第二章。

原料和试剂的处理:

2-乙基-1-溴乙醇: 无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏。

环己酮: 无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏。

TDI: 用前减压蒸馏。

绝对乙醚的制备和镁带的处理见第二章。

3.5.2 仪器和设备

Bio-Rad FTS165 型红外光谱仪; UV-2001 型紫外光谱仪; BRUKER AVANCE DPX 400MHz ^1H NMR 谱仪; TA5000, 2910MDSC 差热扫描分析仪 (DSC); Perkin-Elmer 7 Series 热重分析仪 (TGA); DI-Nanoscope IIIa 原子力显微镜; 台式匀胶机 (KW-4A 型); 高折射率棱镜; 半导体激光器; 起偏器; 探测器; $\theta/2\theta$ 仪; 计算机等。

3.5.3 聚合物薄膜的制备、表征和极化

将 NLO 聚合物溶于干燥重蒸的环己酮中配制成 20% 左右的溶液, 加入一定量重蒸的甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI, 控制 $\text{OH}/\text{NCO}=1$), 搅拌均匀, 经 $0.2\mu\text{m}$ 过滤器过滤后旋涂在洁净的玻璃片或银膜 (溅射在棱镜上) 上。转速控制在 1500-3000r/min, 厚度为 $1-3\mu\text{m}$ 。涂好的薄膜于 40°C 真空干燥 24h。

薄膜表面微观形貌采用原子力显微镜进行研究, 工作模式为 Tapping 模式。为使结果具有普遍意义, 在每个薄膜表面的不同位置进行 5 次测量。

极化方式为电晕极化。将样品放入极化装置中, 调整针尖到样品的距离约 1.5cm。采用逐步极化的过程: 30 分钟内温度从室温慢慢升到 110°C , 电压随之慢慢升到 3500 伏; 在 $110-120^\circ\text{C}$ 保持 30 分钟, 电压达到 3800 伏。这时发色团已充分极化取向。继续升温至 $150-160^\circ\text{C}$, 保持 20 分钟, 使交联反应充分进行, 以

“锁定”已经极化取向的发色团分子。降温至室温后，撤去电场，极化过程结束。整个极化过程中电流小于 $4\mu\text{A}$ 。

附：玻璃片的清洗及亲水处理——将新领的载玻片裁成所需尺寸，先用新配制的重铬酸钾洗液浸泡 48 h，用清水洗净后依次在丙酮、乙醇、蒸馏水和二次蒸馏水中超声处理 15 min，再用二次蒸水洗净后浸泡在异丙醇中备用。

3.5.4 电光系数的测量

极化聚合物薄膜的电光系数 (γ_{33}) 采用改进的 ATR 方法测量。其测量方法参见第四章。

3.5.5 化合物的合成

(1) 对氨基苯甲醛 1 的合成^[13]

在 150mL 烧杯中加入 60 毫升水，3 克 (12.5mmol) 结晶九水合硫化钠，1.5 克 (46.9 mmol) 升华硫，2.7 克 (67.5mmol) 片状氢氧化钠。然后在蒸气浴上加热 15-20 分钟，并间歇搅拌。

200mL 圆底烧瓶中加入 5 克 (36.5mmol) 对硝基甲苯和 30 毫升 95% 乙醇，加热。然后将上述溶液倾倒入内，加热回流 3 小时。接着进行水蒸汽蒸馏，当馏出液清澈时停止蒸馏。残留物于冰浴中冷却，并间或剧烈振荡和搅拌。2 小时后，抽滤，并用 50mL 冰水洗涤至中性。尽快置于放有氢氧化钾的真空干燥器中干燥 24h。得到黄色晶体 2 克，产率 45%。3475, 3353(NH_2), 1668(CHO)。

(2) 2-氯甲基嘧吩 4 的合成^[22]

在 250mL 烧瓶中加入 51mL 嘧吩、26mL 浓盐酸和 65mL 37% 甲醛溶液，用冰盐浴冷却至 0°C 以下，向体系中快速通入氯化氢，数分钟后，温度升高至 5°C 左右，调节通入氯化氢气体的速度，控制体系温度不超过 5°C ，3h 后停止反应。分出油层，用石油醚萃取水层三次，将石油醚与油层合并，无水氯化钙干燥后，旋转蒸发除去石油醚，通过 15cm 维格柱减压蒸馏，收集 $73-75^\circ\text{C}/17\text{mm}$ 的馏分（文献值： $73-75^\circ\text{C}/17\text{mm}$ ），得产物 41g，产率 49%。

(3) 2-噻吩甲基三苯基氯化磷 5 的合成^[22]

将 52.4g (0.2mol) 三苯基磷溶解于 80mL 甲苯, 加入 26.5g (0.2mol) 氯甲基噻吩 4, 室温搅拌反应过夜, 然后回流 5h, 过滤, 依次用甲苯、乙醚洗涤, 真空干燥, 得 77 g 白色产物, 产率 98%。IR (cm^{-1}): 3081, 1447。

(4) 2-对硝基苯乙烯基噻吩 6 的合成

冰浴下, 向 12g (30.4mmol) 化合物 5 在 120mL 无水 THF 的混合物中分批加入 1.8g (37.5mmol, 分散于矿物油中, 含量 50%) 氢化钠, 室温搅拌反应 1h。体系由乳白色逐渐变黄直至橙红色。将 5g (33.1mmol) 对硝基苯甲醛溶于 50mL 的 THF 溶液滴入其中。滴毕, 室温搅拌反应 2h, 薄层色谱显示原料消失。旋蒸浓缩, 倒入剧烈搅拌的 200g 冰水, 产生大量红褐色油状物。倾去上层液体, 向底层油状物中加入少量乙醚, 充分搅拌, 过滤, 固体用少量乙醚洗涤两次, 收集固体, 干燥, 得 5g 橙黄色粉末状固体, 产率 71%。产物可通过柱色谱 (SiO_2 , 石油醚/乙酸乙酯=5/1) 进一步纯化。M.p. 179-180°C。IR (cm^{-1}): 3105(噻吩环 C-H), 1592(C=C), 1508, 1344(NO_2); $^1\text{H-NMR}$ (氯仿- d_1 , ppm): 8.20(d, $J_{\text{H-H}}=8.82$, 2H), 7.79(d, $J_{\text{H-H}}=8.58$, 2H), 7.39(d, $J_{\text{H-H}}=16.08$, 1H), 7.30(d, $J_{\text{H-H}}=5.07$, 1H), 7.18(d, $J_{\text{H-H}}=3.55$, 1H), 7.05(m, $J_{\text{H-H}}=8.67$, 1H), 6.95 (d, $J_{\text{H-H}}=16.04$, 1H)。

(5) 2-对氨基苯乙烯基噻吩 2 的合成

在氩气保护下, 将 2.31 克 (10 mmol) 化合物 6 加入到 20mL 乙醇与乙酸乙酯的混合物 (V/V=1/1) 中。充分搅拌后, 将 11 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (48 mmol) 加入其中。反应混合物加热至 75°C, 搅拌反应 5h。冷却到室温, 倾倒入碎冰中。用饱和 NaOH 溶液调至强碱性, 乙醚萃取三次, 有机层用无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液旋蒸至干, 得黄色固体。采用柱色谱 (SiO_2 , 石油醚/乙酸乙酯=5/1) 纯化, 得 1.4g, 产率 70%。M.p. 122-123°C。IR (cm^{-1}): 3453, 3367(NH_2), 3091(噻吩环 C-H), 3029(ArH), 1602(C=C)。

(6) 丁酰氯的合成^[24]

在装有氯化钙干燥管, 回流冷凝管的三口瓶中加入 56 克 (33.4ml, 0.47mol)

二氯亚砷。水浴上加热，用分液漏斗将 35.2 克 (36.7ml, 约 0.4mol) 正丁酸在 1 小时内滴入。反应放出的气体用水吸收。加完后，水浴加热 1.5 小时，油浴蒸馏，收集 70-110℃ 粗馏分，于分流柱中重蒸分馏，收集 100-101℃ 馏分（与文献值一致），得 36 克，产率 85%。

(7) 苯丁酮 7 的合成^[25]

向装有搅拌器，带有氯化钙干燥管的分液漏斗和连有吸气装置的回流冷凝器的 1.5L 三口瓶中加入 213 克 (263ml, 3mol) 经钠干燥的无水苯，再加入用苯浸湿的 140 克粉状无水 AlCl_3 。剧烈搅拌下，经分液漏斗加入 105 克 (102ml, 1mol) 丁酰氯（开始先加入 3-4 毫升，微热，使反应有氯化氢放出时，停止加热，继续滴加丁酰氯，约两小时加完）。再回流 0.5 小时，反应混合物颜色变深，冷却至室温后，搅拌下倒入 2 千克碎冰中，分出上层油层，依次用 10% 的氢氧化钠水溶液和水洗涤，无水硫酸镁干燥。回收苯后，剩余物常压蒸馏，收集 227-230℃ 的馏分，得到苯丁酮 75 克，产率 51%。红外光谱与标准图谱一致。

(8) 间硝基苯丁酮 8 的合成

在搅拌下将 5.2 克 (0.035mol) 苯丁酮中加入到 33 克发烟硝酸和 32 克乙酸酐的混合物中，温度保持在 5℃ 以下。0.5 小时后将反应液倾倒入碎冰中；有白色沉淀析出。抽滤，固体在乙醇中重结晶，得到白色脆性片状物 3.1g，熔点 61℃，产率 46%。IR (cm^{-1}): 3089(ArH), 2970-2878(CH), 1688($\text{C}=\text{O}$), 1612($\text{C}=\text{C}$), 1529, 1353(NO_2)。

(9) 间氨基苯丁酮 9 的合成^[26]

1000mL 三口瓶中，加入 13.5g (70mmol) 间硝基苯丁酮，加入 500mL 78% 的乙醇 (410mL 95% 乙醇, 90mL 水)，搅拌成糊状。5g 氯化铵 (46.5mmol) 溶于 70mL 水的溶液和 150g 锌粉加入上述悬浊液中，加热回流 2h，趁热过滤，并用 50mL 热的 78% 乙醇洗涤滤饼（锌及其氧化物），趁热过滤，将滤液冷却，倾倒入 500g 碎冰中（并加入 20g 氯化钠进行饱和），析出沉淀。抽滤，得粗产物，用乙醇重结晶得 4g 产品，产率 35%。IR (cm^{-1}): 3437, 3370(NH_2), 3034(ArH),

2965-2865(CH), 1592(C=C)。

(10) 间丁基苯胺 **3b** 的合成^[26]

间氨基苯丁酮粗产物 9.5 克 (58.3mmol) 溶于 40 毫升二甘醇中, 然后加入 11 克氢氧化钾的 28 毫升二甘醇和 8 毫升 85% 水合肼溶液中。加热回流 10 小时, 不再有氮气时反应完成。冷却到室温后用三倍水稀释。用 100 毫升乙醚萃取, 再用水洗涤乙醚层两次, 然后 50℃ 真空浓缩, 残留物减压蒸馏收集 130℃/15mm 馏分, 得浅黄色油状物 5.2g, 产率 60%。IR (cm^{-1}): 3436, 3369(NH_2), 3034(ArH), 2958-2859(CH), 1591(C=C)。

(11) 2-乙基-1-溴己烷的合成

在装有恒压滴液漏斗和温度计、氮气导气管的三口瓶中加入 22mL (18.3g, 1.4mol) 异辛醇, 冷却到 0℃ 左右, 剧烈搅拌下滴入 6.4mL (18.3 克, 67.6mmol) 三溴化磷。反应始终在氮气气氛下进行。滴加完毕, 慢慢升温至 60℃, 然后在这个温度继续反应 4 小时。反应过程中有大量溴化氢放出, 用导气管引入到饱和碳酸氢钠水溶液中吸收。反应完毕, 用水泵抽去残余溴化氢。减压蒸馏得到粗产物, 冷却到 0℃ 左右, 用冷浓硫酸洗涤 (3*10 mL) 后, 用饱和氯化钠水溶液洗涤至中性, 再用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤 (2*10mL), 无水氯化钙干燥过夜。过滤, 滤液减压蒸馏, 收集 75-77℃/16mm 馏分, 得无色液体 18.7 克, 产率 69%。产物的 IR 光谱与标准谱图一致。

(12) 对二异辛基苯 **10** 的合成^[27]

在 1000mL 的三颈瓶上分别装置搅拌器, 冷凝管 (上装 CaCl_2 干燥管), 恒压滴液漏斗和 N_2 导入管。快速通 N_2 15-20min 后, 向瓶中加入 19.8g (0.815mol) 新活化的镁带, 快速 N_2 流下加强热 10min。冷至室温后, 从冷凝管上方加入 80mL 绝对乙醚。在滴液漏斗中加入 130mL (143g, 0.74mol) 2-乙基-1-溴己烷和 80mL 绝对乙醚的混合液。先往瓶中滴加 10-15mL 混合液, 数分钟内反应开始, 溶液呈微沸状态。反应开始时较激烈, 待缓和后, 自冷凝管上端加入 140mL 绝对乙醚并滴入其余的 2-乙基-1-溴己烷/乙醚混合液, 控制滴加速度, 使瓶内溶液呈微沸状态。加完后, 小火回流 0.5h 得相应的格氏试剂/乙醚溶液。

在装有回流冷凝管（上装 CaCl_2 干燥管），恒压滴液漏斗，温度计和 N_2 导入管的四颈瓶中，加入 0.5g $[(\text{dppp})\text{NiCl}_2]$ ，将上述格氏试剂/乙醚溶液转入瓶内，在 N_2 气氛下，加热回流 5min。移走加热套，将 44g(0.30mol)对二氯苯的 200mL 乙醚溶液慢慢滴入其中，滴速以维持体系微沸回流为宜。滴毕，室温条件下继续搅拌 1.5 h，混合物温度开始下降，降至 35-40℃时，油浴小心加热至 55-60℃，保持 15-20h。快速搅拌下慢慢倾入到 500g 碎冰中，用浓盐酸酸化至大部分固体溶解后，抽滤以除掉不溶性杂质。于分液漏斗中分去有机层（上层），水层用乙醚萃取（3×100mL）。合并有机相，用饱和 NaCl 溶液洗涤，无水 MgSO_4 干燥。滤去固体，滤液首先旋蒸去乙醚溶剂，再减压蒸馏，收集 166-170℃/4mm 馏分，得 50g 浅黄色油状液体即对二异辛基苯 10，产率 55%。IR (cm^{-1}): 3050(ArH), 2960-2862(CH), 1376(C-CH₃), 825(Ar-H, 面外弯曲)。

(13) 2-硝基-对二异辛基苯 11 的合成

向装有温度计和滴液漏斗的三口瓶中加入 6g (20mmol) 对二异辛基苯，剧烈搅拌下滴入 7.5mL 浓硫酸和 7.5mL 浓硝酸（65%，d1.4）的混合物。随着加入，反应体系温度上升，达 50℃后，保持 2h。冷至室温，倒入剧烈搅拌的冰水中。分出油层，水层用乙醚萃取（3×20mL）。合并有机相，用水洗涤数次，再依次用饱和 NaHCO_3 溶液和饱和食盐水洗涤，无水硫酸镁干燥过夜。过滤，滤液旋蒸浓缩，残留物分馏，收集 165-190℃/2mm 馏分。收集范围较宽，是因为混合物分馏效果不佳，此温度范围的馏分仍有前馏分杂质，并且前馏分中也混有产物。估算产率约在 60%左右。此粗品可直接用于下一步还原反应。粗品可通过柱色谱（ SiO_2 ，石油醚）进一步纯化。IR (cm^{-1}): 2954-2863(CH), 1530, 1352(NO_2)。

(14) 2,5-二异辛基苯胺 3c 的合成

将 12.3g(52.3 mmol)化合物 12 溶于 100mL 乙醇中。分批加入 60g(266mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。反应混合物加热至 75℃，搅拌反应 5h。冷却到室温，倾倒入碎冰中。用饱和 NaOH 溶液调至强碱性，乙醚萃取三次，有机层用无水硫酸镁干燥。过滤，滤液旋蒸至干，残留物减压蒸馏，收集 145-175℃/1mm 馏分，得粗品。采用柱色谱（ SiO_2 ，石油醚/乙酸乙酯=50/1）纯化，得浅黄色油状物 5.2g，产率

37%huo48%。IR (cm^{-1}): 3473,3379(NH_2), 2960-2858(CH), 1622($\text{C}=\text{C}$)。MS(m/z): 317(M^+), 218($\text{M}^+-\text{C}_7\text{H}_{15}$)。

(15) 受体 A2 的合成^[14]

将 7.5mL (50mmol) 异佛尔酮, 3.5g (53mmol) 丙二腈溶于 15mL 无水乙醇中, 滴加 10 滴重蒸吡啶, 室温搅拌 5h, 出现沉淀, 抽滤, 得黄色固体 6.3g, 用乙醇重结晶, 得 4.9g 黄色晶体, 产率 53%。m.p. 72-73 $^{\circ}\text{C}$; IR (cm^{-1}): 2962($-\text{CH}_3$), 2221(CN), 1615($\text{C}=\text{C}$)。

(16) 受体 A3 的合成^[15]

在一个装有连续除水装置的反应瓶中加入 15.2g (0.11mol) 重蒸的异佛尔酮, 16.1g (0.10mol) 3-苯基-2-异恶唑啉-5-酮, 2g 乙酸铵, 4mL 乙酸和 40mL 氯仿, 加热回流 18 小时。冷却至室温后, 用水洗涤两次 (2*20mL), 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液旋蒸除去氯仿, 残留物用甲醇重结晶两次, 得到桔黄色片状固体 4.5g, 产率 16%。IR: 3040(ArH), 2962-2890(CH), 1730(COO), 1604($\text{C}=\text{C}$)。

(17) 聚合物 BP-ABA 的合成

在氮气保护下, 将 5.0g (13.3mmol) 处理过的 DGEBA 和 1.61g (13.3mmol) 新制的对氨基苯甲醛 1 于油浴中慢慢加热, 同时充分搅拌, 混合均匀, 体系基本透明。4h 内温度升至 130-140 $^{\circ}\text{C}$, 然后在此温度保持 30h。冷至室温, 得到橙黄色固体。将固体粉碎后加入 20ml N,N-二甲基甲酰胺搅拌 72 小时, 过滤, 收集固体, 并用丙酮洗涤数次。固体于 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 小时, 得橙黄色粉末状产物 4.7g, 产率 71.1%。IR (cm^{-1}): 3405(OH), 2965-2871(CH), 2744, 1662 ($\text{C}=\text{O}$)。

(18) 聚合物 BP-TH 的合成

将 1.10g (2.93mmol) 处理过的 DGEBA 和 0.59g (2.94mmol) 2-对氨基苯乙烯基噻吩 2 混合, 油浴 70 $^{\circ}\text{C}$ 充分搅拌, 混合均匀, 得到均一透明的浅黄色溶液。3h 内温度升至 110 $^{\circ}\text{C}$, 然后在此温度保持 40h。冷至室温, 得到橙黄色固体。将固体粉碎后溶于 10ml N,N-二甲基甲酰胺中, 然后于乙醇中沉降。倾去上层液体, 下层粘稠物用乙醇洗涤后, 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 小时, 得橙黄色蜂窝状固体 1.6g,

产率 95%。IR (cm^{-1}): 3350(OH), 3103 (噻吩环 C-H), 3035(ArH), 2967-2872(CH), 1605(C=C)。 λ_{max} (nm): 372/DMF。

(19) 聚合物 BP-AN、BP-BAN 和 BP-DOAN 的合成

BP-AN: 24.26g 处理过的 DGEBA 与 6.0g 重蒸苯胺均匀混合, 慢慢加热, 约 4 小时升至 110℃ (油浴温度), 保持 40 小时。所得产物溶于 100 毫升氯仿/甲醇 (v/v=4/1) 中, 然后加到搅拌中的 500 毫升丙酮中, 得到糊状沉淀。静止, 倾去上层以除掉低分子量杂质。向糊状沉淀中加入石油醚, 不断搅动, 沉淀硬化。倾去石油醚, 沉淀物置于真空烘箱中 40-50℃干燥过夜, 得白色多孔状产物 27g, 产率 89%。IR (cm^{-1}): 3251(OH), 2973, 2938, 2874(CH)。

BP-BAN 和 BP-DOAN 的合成方法与 BP-AN 类似。不同的是, 聚合产物溶解在 DMF 中, 于乙醇中沉降。所得产品也均为白色多孔状产物。产率依次是 84%、72%。他们的红外光谱类似, 只是吸收峰的强度有所差异。

(20) NLO 聚合物 P1 的合成

将 1.0g (2.0mmol) 聚合物 PI 和 0.6g (3.0mmol) 受体 A1 (即 TCF) 加入到 15mL N-甲基-2-吡咯烷酮中, 于 25℃搅拌反应 72 小时。反应过程中, 可以观察到体系颜色逐渐由浅黄色变为紫红色, 最后变为蓝紫色。反应完毕, 过滤, 搅拌下将滤液慢慢倾入 100ml 饱和氯化钠溶液中。过滤收集沉淀, 沉淀用水洗涤数次, 干燥, 得紫黑色固体。将上述固体溶于 10ml 环己酮中, 过滤, 滤液在 50ml 乙酸乙酯/石油醚 (V/V=1/3) 中进行沉降。收集固体, 固体分别用乙酸乙酯/石油醚和丙酮洗涤, 50℃真空干燥 24 小时, 得产物 1g, 产率 74%。测得的发色团摩尔挂接率: 31.3%。IR (cm^{-1}): 3385(OH), 3038 (ArH), 2968-2875(CH), 2226(CN), 1666(残留 CHO), 1596 (C=C); λ_{max} (nm): 587/薄膜, 531/二氧六环。

如果反应 48h, 测得的发色团摩尔挂接率只有 24.6%; 如果将反应温度提高到 60℃, 则反应 48h 测得的发色团摩尔挂接率可提高到 44.4%。

(21) NLO 聚合物 P2 的合成

将 1.0g (2.0mmol) 聚合物 PI 和 0.6g (3.2mmol) 受体 A2 加入到 15mL N-

甲基-2-吡咯烷酮中, 然后加入催化量的乙酸铵和几滴乙酸。混合物于 70℃ 搅拌反应 60h。过滤, 搅拌下将滤液慢慢倾入 80ml 乙醇中。下层粘稠物依次用乙醇和丙酮洗涤。真空 50℃ 干燥过夜, 得枣红色蜂窝状固体 0.9g, 产率 68%。测得的发色团摩尔挂接率为 18.2%。IR (cm⁻¹): 3391(OH), 3039(ArH), 2962-2870(CH), 2742, 1669 (残留 CHO), 2217(CN), 1596 (C=C); $\lambda_{\max}$ (nm): 512/薄膜, 496/THF。

(22) NLO 聚合物 P3 的合成

将 1.0g (2.0mmol) 聚合物 PI 和 0.9g (3.2mmol) 受体 A3 加入到 15ml 环己酮中, 滴入两滴吡啶。混合物搅拌下于 60℃ 反应 24 小时, 减压蒸馏浓缩。然后向残留物中加入 20ml 石油醚, 沉淀收集后分别用乙醇、丙酮洗涤, 50℃ 真空干燥 24 小时, 得紫红色蜂窝状固体 1.2g, 产率 79%。测得的发色团摩尔挂接率为 96.6%。IR (cm⁻¹): 3390 (OH), 2936-2862 (CH), 1708 (C=O); $\lambda_{\max}$ (nm): 542/薄膜, 532/THF。

(23) NLO 聚合物 P4 的合成

将 1.3g (2.25mmol) 聚合物 PII 溶于 50mL DMF 中。在剧烈搅拌下, 将 1.15g (9.01mmol) 四氰乙烯 (TCNE, 即受体 A4) 分批加入其中。加毕, 于 45℃ 油浴中搅拌反应 12h。水中沉降, 抽滤, 固体用水洗涤直滤液基本无色。然后用乙醇洗涤三次, 40℃ 真空干燥 24h, 得黑绿色蜂窝状固体 1.4g, 产率 92%。测得的发色团摩尔挂接率为 73.4%。IR (cm⁻¹): 3390 (OH), 2964-2875 (CH), 2216 (CN); $\lambda_{\max}$ (nm): 672, 372/DMF。

(24) NLO 聚合物 P5a-c 的合成

将 0.08g (1.16mmol) 亚硝酸钠缓慢加入 0.5ml 浓硫酸中 (冰浴), 加热至 30℃ 使其溶解, 再冷至 5℃。向其中缓缓滴加 0.5ml 丙酸和 3ml 乙酸的混合物 (反应液温度升高并保持在 15℃)。滴毕, 将反应液冷至 0℃, 缓缓加入 0.20g (1.06mmol) 2-氨基-3,5-二硝基噻吩 (即受体 A5), 继续搅拌反应 0.5 h, 得黄褐色粘稠重氮盐溶液。

控制 0℃ 左右, 将上述重氮盐溶液慢慢滴加到剧烈搅拌下的 1.0mmol 的聚合

物 BP-AN、BP-BAN 或 BP-DOAN 溶于 30mL DMF 中的溶液中，反应体系很快变绿色。滴毕，0℃左右搅拌反应 2h，加入 1.6g 醋酸钠。再于 5℃下搅拌过夜。将反应混合物倾入 150ml 水中，析出大量绿色沉淀，抽滤并用去离子水充分洗涤滤饼，室温风干，分别得产物 P5a-d，产率在 60-80%之间。对于 P5a 和 P5b，重氮盐溶液滴加过程中就有绿色固体析出，这主要是由于其溶解度极差造成的。它们的 IR 光谱和 UV-vis 光谱非常一致。IR (cm^{-1}): ~ 3400 (OH), ~ 3040 (ArH), $2960-2870$ (CH), ~ 1608 (C=C), $\sim 1510, \sim 1325$ (NO_2); λ_{max} (nm): 629/薄膜。

(25) 交联聚氨酯 3D 网络的形成

将充分干燥的薄膜放在烘箱中于 160℃加热 20-30min，由于交联反应可形成聚氨酯 3D 网络；如果进行极化，则形成发色团取向的聚氨酯 3D 网络。

第六节 本章小结

- 1) 发展了一条合成基于环氧的交联型聚氨酯非线性光学(NLO)材料的新方法。和国际上广泛采用的路线(TDI/TEA 体系)相比,我们提出的路线不仅绕开了发色团单体繁琐的合成和纯化步骤,避免了剧烈的聚合条件对发色团的破坏,而且具有取代基类型容易变换、功能团含量可以控制等优点;甲苯二异氰酸酯(TDI)作为交联剂仅仅是在涂膜前才加入到体系中,大大提高了材料的防潮性能,因此无论是前体聚合物还是 NLO 聚合物都很稳定,易于制备、纯化和储存。这一成果已申请国家专利。
- 2) 设计了三条合成路线,运用了三种后功能化反应类型(Knoevenagel 缩合反应、三氰乙烯化反应、重氮化偶合反应),制备出了 5 种基于环氧的新型 NLO 聚合物 P1、P2、P3、P4 和 P5a-c。其中, P1, P2 和 P3 聚合物材料采用先制备含有醛基(-CHO)的前体聚合物再通过 Knoevenagel 缩合反应进行后功能化的路线,以前未见文献报道。
- 3) 利用 UV-vis 光谱和 $^1\text{H-NMR}$ 谱对发色团挂接率进行了测量;利用 UV-vis 光谱和 TGA 对聚合物材料的热稳定性和光稳定性进行了初步研究;利用 IR 光谱,结合材料的 T_g 和 T_d 对 P1/TDI 聚氨酯材料的极化条件进行了优化,制定了逐步极化的实验方案。
- 4) 筛选得到了可加工性、热稳定性和非线性光学活性及其取向热稳定性等综合性能优秀的 NLO 聚合物材料 P1。利用改进的衰减全反射(ATR)方法测定了发色团挂接率不同的 P1/TDI 交联聚氨酯材料在两种波长下的电光系数,其最高值为 16.06pm/V。对材料的取向热稳定性研究表明,在空气中于 100 $^{\circ}\text{C}$ 高温下烘烤 808 h,仍然保持了 88%的初始电光活性。

参考文献

- [1] D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 31.
- [2] L.R. Dalton, A. Harper, A. Ren, F. Wang, G. Todorova, J. Chen, C. Zhang, M. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 8.
- [3] S. Ermer, S.M. Lovejoy, P.V. Bedworth, D.S. Leung, H.B. Warren, J.A. Epstein, D.G. Gorton, L.S. Dries, R.E. Taylor, R.R. Barto, Jr., W.Eades, T.E. Van Eck, A.S. Moss, W.W. Anderson, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 605.
- [4] K. Y. Sandhya, K.S.P. Chennakattu, T. Naoto, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 45.
- [5] H. Ma, S. Liu, J.D. Luo, S. Suresh, L. Liu, S.H. Kang, M. Haller, T. Sassa, L.R. Dalton, A.K.-Y. Jen, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 565.
- [6] 丁孟贤, 何天白, 聚酰亚胺新型材料, 科学出版社, 北京, 1998。
- [7] C. Zhang, C.G. Wang, L.R. Dalton, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 253.
- [8] C. Zhang, C.G. Wang, J.L. Yang, L.R. Dalton, G.L. Sun, H. Zhang, W.H. Steier, *Macromolecules* **2001**, *34*, 235.
- [9] M. Chen, Larry R. Daiton, Luping Yu, Y. Q. Shi, William H. Steier, *Macromolecules* **1992**, *25*, 4032.
- [10] F. Wang, A. S. Ren, M. He, A. W. Harper, L.R. Dalton, Hua Zhang, S. M. Garner, A. Chen, William H. Steier, *ACS Polym. Prepr.* **1998**, *39* (2), 1065
- [11] Yuxia Zhao, Zhao Li, Ling Qiu, Jianfeng Zhai, Jiayun Zhou, Yuquan Shen, Gang Xu, Peixian Ye, *European Polymer Journal* **2001**, *37*, 445
- [12] Z. Li, Y.X. Zhao, J.Y. Zhou, Y.Q. Shen, *Adv. Mater. Opt. Electr.* **1999**, *9*, 195.
- [13] E. Campaigne, W.M. Budde, G.F. Schaefer, *Org. Synth.* **1948**, *31*, 6.
- [14] 任宇, 硕士学位论文, 北京师范大学, 2000。
- [15] Brooker L. G. S., Craig, A. C., Heseltine D. W., Jenkins, P. W., Lincoln, L. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2443.
- [16] S.S. H. Mao, Y. Ra, L. Guo, C. Zhang, L.R. Dalton, A. Chen, S. Garner, W.H. Steier, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 146.
- [17] W. N. Leng, Y. M. Zhou, Q. H. Xu, J. Z. Liu, *Polym.* **2001**, *42*, 7749.
- [18] Xiaogong Wang, Jayant Kumar, Sukant K. Tripathy, Lian Li, Jeng-I Chen, Sutiyo Marturunkakul, *Macromolecules* **1997**, *30*, 219.
- [19] M. Mortazavi, A. Knoesen, S. Kowel, B. Higgins, A. Dienes, *J. Opt. Soc. Am. B*

1989, 6, 733.

- [20] R.H. Page, M.C. Jurich, B. Reck, A. Sen, R.J. Twieg, J.D. Swalen, G.C. Bjorlund, C.G. Wilson, *J. Opt. Soc. Am. B* **1990**, 7, 1239.
- [21] Y.Q. Shen, J.M. Hao, L. Qiu, Z.Q. Cao, Y.F. Yang, Q.S. Shen, K. Clays, Y.X. Zhao, A. Persoons, *J. Non. Opt. Phys. Mater.* **2004**, 13, 55.
- [22] 翟剑峰, 博士学位论文, 中国科学院理化技术研究所, 北京, **2004**。
- [23] 干福熹, 信息材料, 天津大学出版社, 天津, **2000**。
- [24] B. Helferich, W. Schaefer, *Org. Synth.*, CV 1, 2th Ed. 1967, 147.
- [25] 樊能廷, 有机合成事典, 北京理工大学出版社, 北京, 1992。
- [26] B.R. Baker, Robert E. Schaub, et al., *J. Org. Chem.*, 1952, 17, 164.
- [27] M. Kumada, K. Tamao, K. Sumitani, *Org. Synth.* 1978, 58, 127.

第四章 衰减全反射型 (ATR) 电光调制器 的制备及其电光调制行为

4.1 引言

随着信息时代的到来,目前的电子技术已不能满足高速度信息传递与处理以及大容量数据运算的要求。激光通讯和光纤通讯正在取代以电子作为信息载体的电磁波通讯。电光调制器则是光纤通讯系统中最常用的元器件之一。由于有机聚合物材料具有明显高于无机晶体的非线性光学系数、皮秒至飞秒的响应速度、高的光学损伤阈值、灵活的分子可修饰性、高分子可加工性以及所制成器件的可集成性等一系列优点,故有机聚合物电光调制器的研制得到了国际范围空前的重视和迅速发展^[1-9]。特别是美国《Science》期刊在 2000 年报道了世界上第一个半波电压低于 1V 的聚合物电光调制器制备成功^[6]以及 2002 年报道了带宽高达 200GHz 的电光调制器在实验室问世^[10],标志着有机聚合物电光调制器向实用化迈进了重要的一步。

目前,研究最广泛的有机聚合物电光调制器通常采用 Mach-Zehnder (M-Z) 型结构,存在制备工艺复杂、成本昂贵、光学损耗高等缺点。相比之下,衰减全反射型 (attenuated-total-reflection, ATR) 电光调制器由于制备工艺相对简单、几乎不存在传输损耗以及可实现多路信号的同时传输等优点,越来越受到人们的重视^[11-13]。

4.2 工作思路

交联聚氨酯电光材料是目前研究较多的一类非线性光学材料。我们实验室经过几年的努力开发出一系列聚氨酯电光材料^[14-16],尤其是 S616 交联型聚氨酯材料具有制备简单、易于纯化、稳定性好以及电光活性高、可加工性好等优点。因此,在器件制备方面具有很大的潜力。但是, S616 材料在成膜性、薄膜质量和厚度方面并不能满足器件化的要求。而制备优质光学质量的电光聚合物薄膜是保证器件化工作顺利进行和优化器件性能的关键环节^[7,17-18]。

我们与上海交通大学合作, 承担国家自然科学基金重点项目“反射型聚合物波导电光调制器及相关器件的研制”的课题。本部分工作主要是根据器件制备的要求对 S616 交联型聚氨酯在材料性能方面进行改进, 使之在成膜性能、薄膜质量和厚度等方面进一步提高, 制备高品质、高性能的适合器件化要求的薄膜。进而与器件制备单位合作, 一起研制棱镜耦合衰减全反射型 (ATR) 电光调制器原型器件。

4.3 ATR 电光调制器的结构和工作原理^[19]

目前研究的基于导模共振的衰减全反射型 (ATR) 电光调制器具有较为理想的器件参数。有机聚合物 ATR 电光调制器的结构如图 4-1 所示。它是一种采用棱镜耦合的金属包覆聚合物波导的结构, 图中由上至下由棱镜、上电极、电光聚合物 (芯层电光材料)、缓冲层 (包层) 和下电极五部分构成。棱镜一般采用高折射率玻璃, 如 ZF7 ($n_1 = 1.806@650\text{nm}$) 或 S-NPH2 ($n_1 = 1.8876@650\text{nm}$), 目的是将光引入波导中。上下电极为金属薄膜, 通常为金或银。其中上电极兼具吸收入射光的能量, 产生导模共振峰的功能。

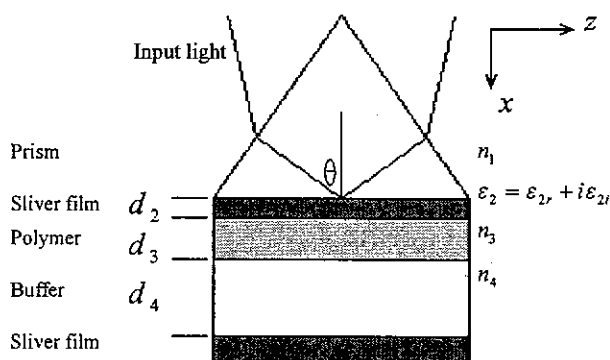


图 4-1 ATR 电光调制器结构示意图

根据衰减全反射理论可知, 整个系统可以看作是一个受棱镜微扰的对称金属包覆波导结构。调制器工作时, 经准直的线偏振入射光入射至棱镜底面上并反射, 其反射光强随入射角的变化曲线即衰减全反射谱, 衰减全反射谱既可以采用模拟

软件理论计算获得,也可以利用实验测量获得。图 4-2 是实际测量到的以 S616 交联聚氨酯材料为电光芯层的 ATR 谱,由图可见衰减全反射谱线上有四个吸收峰,每一个吸收峰对应于一个共振模式。吸收峰的最低点对应的角度就是该模式的同步角。在同步角处,当棱镜中的光波矢沿棱镜底面方向的分量与波导导模的特征波矢(传播常数)大小一致时,就会激发模式共振,这时会引起反射能量的急剧下降,形成一个吸收峰。由图可见,吸收峰的下降沿和上升沿都具有较好的直线性。

当我们通过上下金属电极对波导导模层(即电光聚合物芯层)施加一个电场时,导模层的折射率(n_3)由于极化聚合物的线性电光效应(即 Pockels 效应)而发生微小改变^[20]。由于导模的传播常数严格依赖于导模层的折射率,所以这时也会引起导模传播常数的变化,并进而引起模式同步角的改变。这样,对应于整个 ATR 谱线的变化将是整个谱线在角度方向上的平移,如图 4-3 所示。在 ATR 谱中任意一个吸收峰的下降沿存在着一段线形区,在图中用 AB 表示。该段区域的线性较好、斜率较大,工作点一般就选择在 AB 段的中点 S 处(即保持光线入射角 $\theta = \theta_s$,其中 θ_s 称为电场敏感角)。当在电极上施加一个工作电压后,由于极化聚合物的电光效应,芯层电光材料的折射率会产生微小变化,进而引起整个 ATR 谱线的平移,使得 θ_s 处的反射光强随工作电压的变化而发生变化(ΔI),从而实现了一个反射光强调制器的功能。

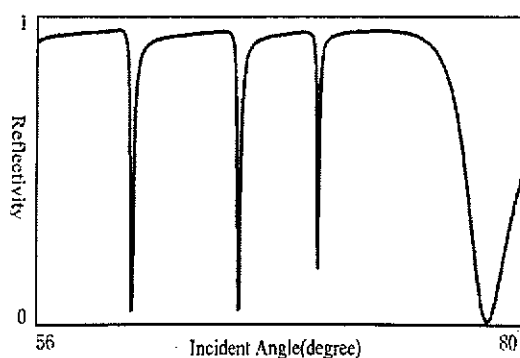


图 4-2 电光芯层 S616 材料的 ATR 谱

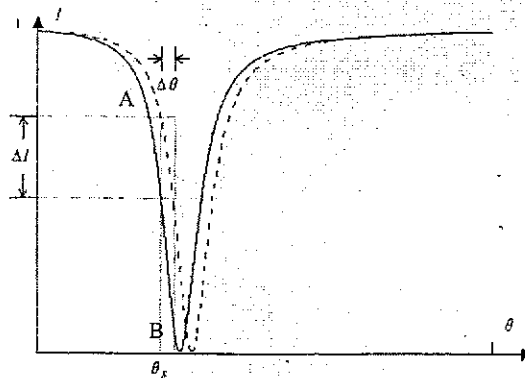


图 4-3 电场作用下 ATR 谱线的移动

下面对调制器的工作原理进行理论分析。由于施加了电场 E 而引起的同步角的变化 $\Delta\theta$ 为:

$$\Delta\theta = \frac{d\theta}{dn_3} \Delta n_3 = \frac{d\theta}{dn_{eff}} \frac{dn_{eff}}{dn_3} \Delta n_3 \quad (4-1)$$

其中 n_3 和 n_{eff} 分别是极化聚合物薄膜的折射率和有效折射率。电场引起的极化聚合物折射率的变化为:

$$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_3^3 \gamma_{i3} E \quad (4-2)$$

$i=1$ 或 3 分别对应与 TE 和 TM 的偏振方向, γ_{i3} 则是相应的电光系数。根据金属波导的特性可知:

$$\frac{dn_{eff}}{dn_3} \approx 1 \quad (4-3)$$

已知棱镜耦合条件为 (n_1 为棱镜的折射率):

$$n_{eff} = n_1 \sin\theta \quad (4-4)$$

将 4-2、4-3、4-4 式代入 4-1 式, 整理可得:

$$\Delta\theta = -\frac{\gamma_{i3} n_3^3}{2n_1 \cos\theta} E \quad (4-5)$$

设 ATR 下降沿的斜率为 k , $\Delta I = k\Delta\theta$, 则有:

$$\Delta I = -\frac{k\gamma_{i3} n_3^3}{2n_1 \cos\theta} E \quad (4-6)$$

上式即反射光强与所施加电场之间的依赖关系, 这就是电光调制器的工作原理。

如果我们将式 4-6 整理, 就可得到电光系数的计算公式:

$$\gamma_{i3} = - (2n_1 \cos\theta / k n_3^3 E) \Delta I \quad (i = 1 \text{ or } 3) \quad (4-7)$$

实验上只要将入射光的偏振设置为 TE 或 TM, 并测得式 4-7 中其余各物理量, 便可获得 γ_{13} 和 γ_{33} 。而我们平常所说的电光系数则是指 TM 下的 γ_{33} 。

实验测量装置如图 4-4 所示。其中, 偏振器用来产生偏振光, 实验中选择 TM 模式。ATR 电光调制器被置于 $\theta/2\theta$ 转台上以精确控制入射角的大小, 反射

光的强度用光电探测器 (硅光电池) 进行测量。用计算机来接收由探测器探测到的信号并转换为电信号进行数字化, 绘制 ATR 谱。

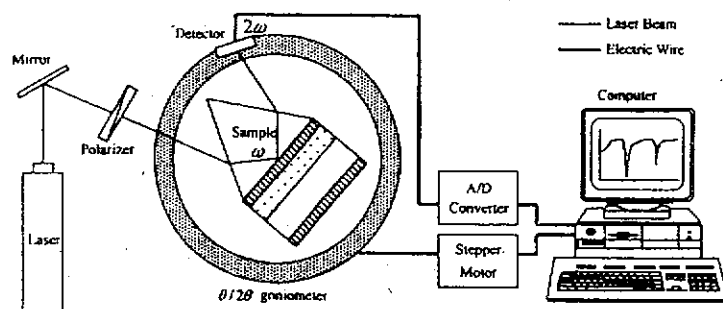


图 4-4 ATR 电光调制器测量装置示意图

4.4 结果与讨论

4.4.1 器件用优质聚合物薄膜的制备和表征

4.4.1.1 优质聚合物薄膜的制备和表征

ATR 电光调制器要求电光聚合物芯层材料制备成薄膜时应具有光学质量, 膜面要平整均匀、光滑洁净, 不存在针孔、弹坑、颗粒和橘皮等缺陷, 另外应具有一定的厚度。S616 交联聚氨酯是一种具有较大电光活性和良好可加工性能的 NLO 聚合物材料。但是, 当用以往的 S616 材料制备 ATR 电光调制器时, 存在两个主要缺点: 薄膜厚度太薄, 存在橘皮现象。

为解决这个问题, 我们首先从材料的制备入手, 通过改进合成方法和实验条件, 使材料在纯度方面得到提高。此外, 通过控制聚合物的分子量和改进薄膜旋涂方法, 使薄膜在光学质量和厚度方面有了很大程度的提高: 制备的薄膜透明性好, 膜面平整光洁且没有其它缺陷; 薄膜厚度从原来小于 $1.5\mu\text{m}$ 提高到 $3\mu\text{m}$ 以上, 甚至高达 $4.5\mu\text{m}$ 。

一般而言, 制备调制器时, 涂膜溶液要经过 $0.2\text{--}0.4\mu\text{m}$ 过滤器过滤以除去不溶杂质方可涂膜。这不仅使工艺复杂, 还会造成材料的巨大浪费。为此, 我们对材料进行了认真的预处理。经过处理的材料可加工性得到提高, 不经过滤即可涂

布出优质薄膜。图 4-5 是由计算机采集的放大 50 倍的空白 (a) 和薄膜 (b) 的典型金相显微镜照片。从图中来看, 薄膜膜面平整均匀, 但存在许多斑点。通过细心观察可以发现, 薄膜照片中几乎所有的斑点都和空白照片中的斑点一一对应。这就意味着薄膜照片中的斑点来自空白, 如显微镜的镜头、光路等而非薄膜本身。事实上, 当我们转动目镜时, 大部分斑点也跟着转动, 不动的斑点应该是物镜上的瑕疵。这说明我们所制得的 S616 材料不经微过滤器过滤就可涂出无颗粒无斑点的优质薄膜。

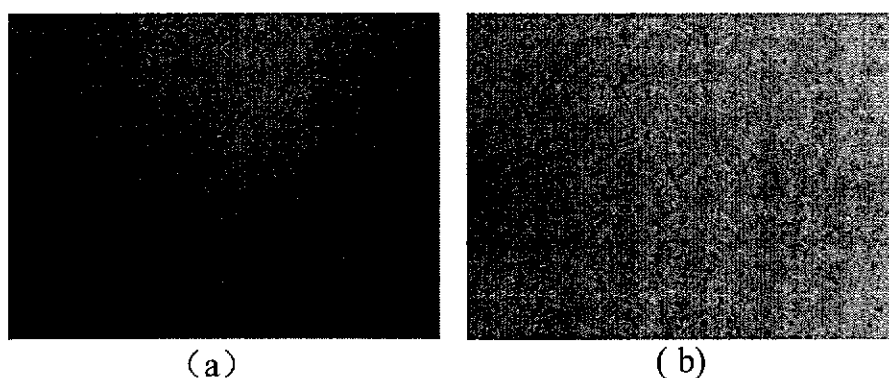


图 4-5 放大 50 倍的背景(a)和薄膜(b)的照片

4.4.1.2 聚合物薄膜表面微观形貌研究

极化和交联都会对薄膜微观结构造成影响。薄膜结构的改变必定影响材料的性能。因此, 研究交联和极化对薄膜微观结构 (纳米级, nanoscale) 的影响具有重要意义。我们采用原子力显微镜 (AFM) 研究了涂膜基底、交联剂、热交联和电场极化对薄膜表面纳米结构 (形貌) 的影响。为使结果具有普遍意义, 在每个样品的不同位置进行 5 次测量。图 4-6 是薄膜典型的高分辨 AFM 图像及其横切面曲线图, 相应的纳米结构信息 (数据) 列于表 4-1 中 (所有数据均是不同位置多次测量的平均值)。

从 AFM 图像及相关数据可以看出, 薄膜特别是 1a 表面形成了规整且相互平行的纳米级带状结构; 电场极化或热交联后, 膜表面的带状结构消失或基本消失, 出现了纳米级环状结构, 而前者的环宽、环高和环径相对较大。这种变化在以玻璃为基底、不含交联剂的薄膜上表现最为明显。而交联剂 TDI 的加入对薄膜特

别是以 ITO 玻璃为基底的薄膜表面结构也有影响, 不仅使带状结构的规整性降低, 而且带宽、带高和带间距也有所增加。经热交联和极化后, 形成的环状结构也不如无 TDI 的明显。

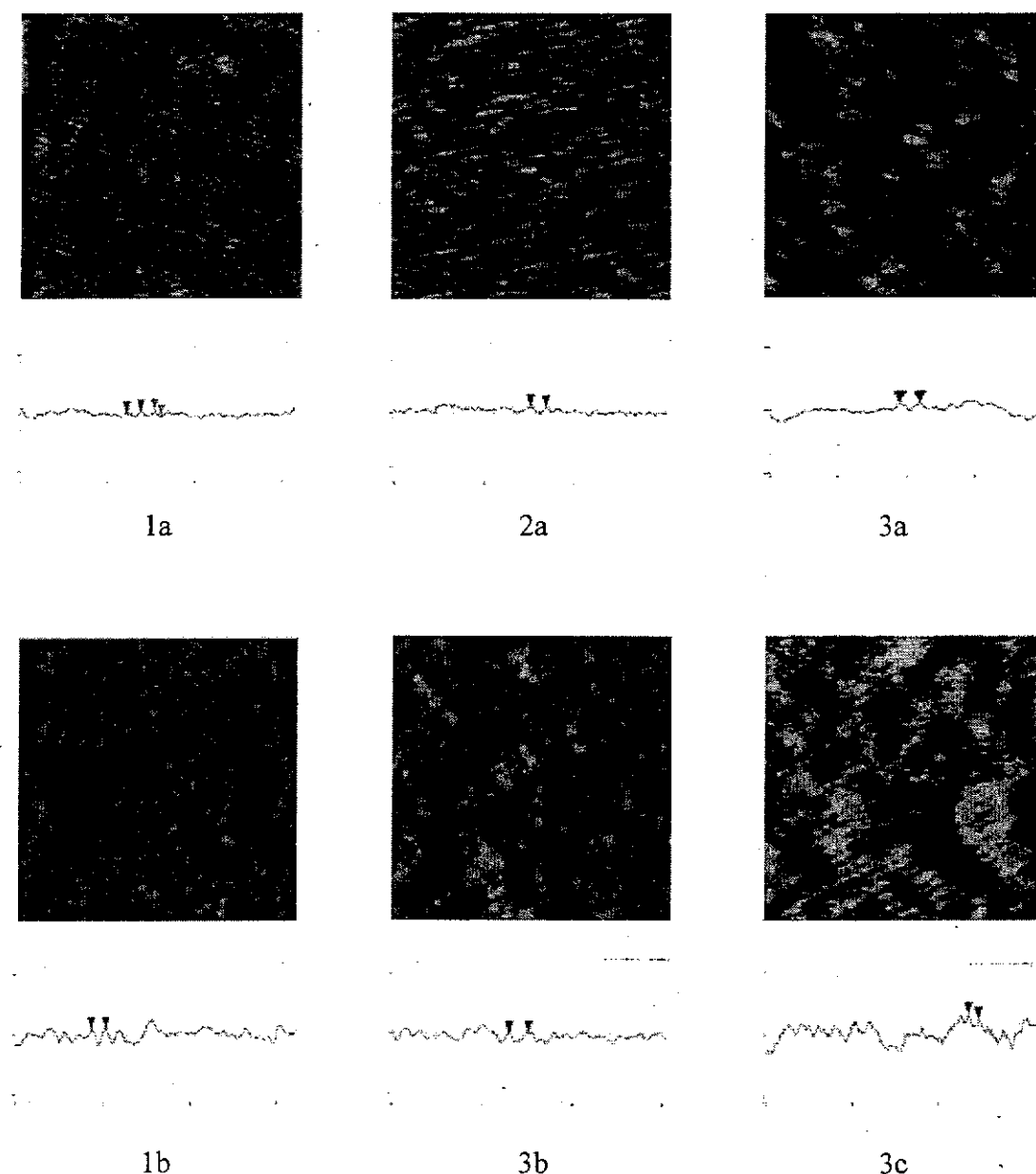


图 4-6 聚合物薄膜典型的 AFM 图像($300 \times 300\text{nm}$, 上)及其横切面曲线图(下)

从 AFM 测量获得的薄膜表面粗糙度的平方根 (ρ_{RMS}) 的平均值在 $0.90 \pm 0.01\text{nm}$ 和 $1.35 \pm 0.10\text{nm}$ 之间; 极化或热交联后, ρ_{RMS} 的平均值增大到

1.44±0.13nm 和 2.29±0.12nm 之间。此外,从横切面曲线来看,薄膜表面高低起伏很小且比较均匀。热交联特别是电场极化后膜表面高低起伏的均匀性降低且平均突起高度也有所上升。

由此可见,电场极化和热交联特别是前者对薄膜表面微观结构产生较大的影响,不仅导致薄膜表面微观形貌的改变,而且使薄膜表面的粗糙度加大。尽管如此,这些变化和微米级的膜厚相比,还是非常小的。这说明所制备的聚合物薄膜表面在电场极化和热交联前后都非常平整光滑,所选用的电场极化和热交联条件几乎没有对薄膜的质量造成影响。

表 4-1 相应薄膜的纳米结构信息

样品号	样 品	基底/ 处理	环的直径 (Φ : nm)	带间距 (d: nm)	带宽/环宽 (w: nm)	带高/环高 (h: nm)	ρ_{RMS} (nm)
1a	S616	Glass		7.14±0.09	4.83±0.79	0.15±0.05	1.35±0.10
1b	S616	Glass/ 极化	17.2±0.14	/	7.68±0.04	3.93±0.03	1.44±0.13
2a	S616/ TDI	Glass	/	7.41±0.06	5.37±0.01	0.26±0.07	0.90±0.01
3a	S616/ TDI	ITO	/	7.67±0.10	5.48±0.1	0.22±0.07	1.05±0.18
3b	S616/ TDI	ITO/ 极化	13.2±0.04	/	5.93±0.01	0.50±0.03	2.29±0.12
3c	S616/ TDI	ITO/ 交联	10.6±0.02	/	5.25±0.02	0.22±0.07	1.80±0.04

4.4.2 电光系数的提高

电光系数高,不仅调制器的调制性能好,而且半波电压(V_{π})也小。这种小的半波电压(<6V 甚至<1V)是全波调制和全光开关等器件实用化所必需的,对于实现毫米波通讯和提高光纤通讯系统的效率意义重大^[6]。

所谓半波电压(驱动电压)是指光波通过电光介质后产生相位差为一个 π 所需的电压。降低半波电压有多种方法,其中提高电光系数是最有效的途径^[6]。为提高电光系数,我们采取了增加发色团含量和提高极化效率的方法。通过对材料

合成方法进行改进,使发色团的摩尔挂接率由原来的 40% 提高到 85%,发色团的数密度整整提高到了原先的两倍多。为提高极化效率,我们设计了逐步极化的方案(见实验部分)。其核心内容是较低温度 120-140℃ 下充分极化以便发色团有效取向;然后高温至 150-160℃ 进行交联,以便“锁住”已经极化的发色团分子。

通过上述工作, S616 材料的电光系数得到很大的提高,由 20pm/V^[21] 最大提高到了 32pm/V (测量波长 832nm)。但我们也发现,发色团挂接率提高到原来的 2 倍多,而电光系数却没有成倍提高。这可能是由于发色团之间的静电相互作用的缘故。如果在发色团分子中引入位阻基团(如丁基,异辛基等烷基)来降低这种作用,必将会获得更高的电光系数^[22-24]。

4.4.3 电光调制器的调制特性

4.4.3.1 单路光调制

我们使用 S616 材料作为电光聚合物芯层薄膜制备成功 ATR 电光调制器。对图 4-2 是电光调制器在工作波长为 832nm 时的吸收峰曲线,即 ATR 谱。图中几个共振吸收峰对应着不同的导模。因为吸收峰的宽度与损耗有关并决定了驱动电压,所以我们选择最窄的吸收峰(一般为 TM_1 峰,具有最大斜率值 k) 下降沿的中点作为工作点。当将一个电场(如 40V, 50kHz)施加到调制器上下电极后,由于聚合物的电光效应(即 Pockels 效应)而引起极化聚合物折射率的变化,使整个 ATR 谱线产生一个微小的移动,引起反射光强随工作电压的变化,从而实现了一个反射光强调制器的功能。

(1) 调制信号的示波器演示

图 4-7 是接受模块将信号直接输出到示波器的电光调制效果图(正弦波),上边为输入信号,下边是调制信号。由图可见,调制过程具有很好的线性度。和施加的调制驱动电压相比,由于优质光学质量的薄膜降低了散射光损耗的缘故,被调制的反射光信号没有明显的延迟或变形。

(2) 音频和视频信号的无线传输演示

利用此调制器,我们还进行了音频信号和视频信号的无线传输实验,也都获

得了成功。例如，我们用音频信号作为调制信号输入发射模块，并在远端由接受模块将信号放大后输出到扬声器，从扬声器成功获得了音频信息（实验布置如图 4-8 所示）。通过对音质优劣和音量大小的判断，可形象地了解调制器的调制效果。

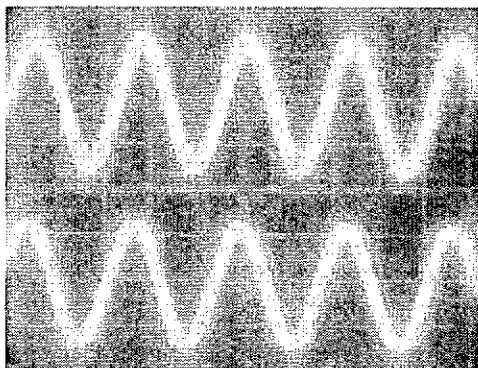


图 4-7 示波器显示的电光调制效果

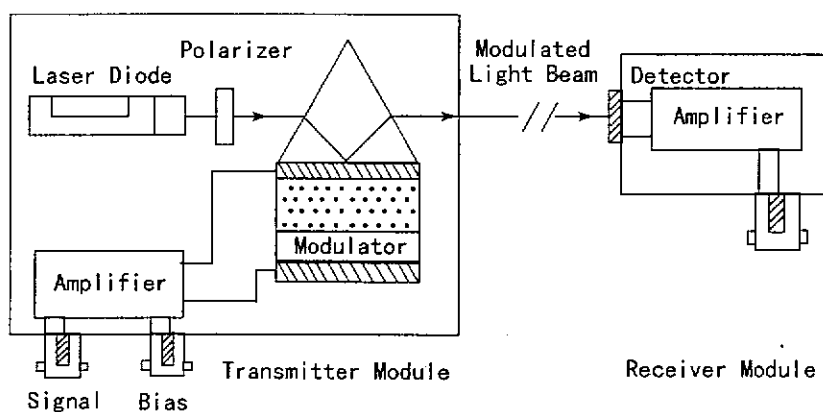


图 4-8 电光调制器无线光通讯实验

（3）调制器的基本数据

对于单路光传输的调制，一些基本数据列在表 4-2 中。从表中可以看出，不同波长下测得的电光系数和获得的调制信号是不一样的。如对于实验 A，电光系数从 650nm 的 96pm/V 到 832nm 的 32pm/V，再到 980nm 的 14 pm/V 和 1300nm 的 8.8 pm/V，相差很大；而调制电压依次为 0.3V，0.3V，0.13V，0.1V。而对于两次不同实验如实验 A 和 B，在相同波长如 832nm 下的电光系数也不同，分别

是 32pm/V 和 28pm/V。差别虽然不大,但反映了每次实验的不可完全重复性。因为电光系数的大小受众多因素的影响,如电光聚合物薄膜的厚度和质量、电场极化效率的高低、ATR 测量仪器误差和人为误差的大小、激光器的光束质量等等,而这些因素每一次实验是不可能完全一样的。

表 4-2 调制器的一些基本数据

实验编号	A				B	
聚合物膜厚(μm)	2				3	
聚合物膜折射率	1.70				1.71	
工作波长 (nm)	650	832	980	1300	832	980
工作电压 (V)	40	40	40	40	/	/
调制信号 (V)	0.3	0.3	0.13	0.1	/	/
电光系数 (pm/V)	96	32	14	8.8	28	16

4.4.3.2 多路光同时调制

衰减全反射电光调制器工作时,它的工作角是在某一个共振峰的下降沿的中点。但是对于一定厚度的电光介质,它可以承载多个模式,不同波长下的导模共振又不相同,因而在实验中当每一路光的入射角分别对应于其不同的导波共振模式,就可实现多路光的同時调制。

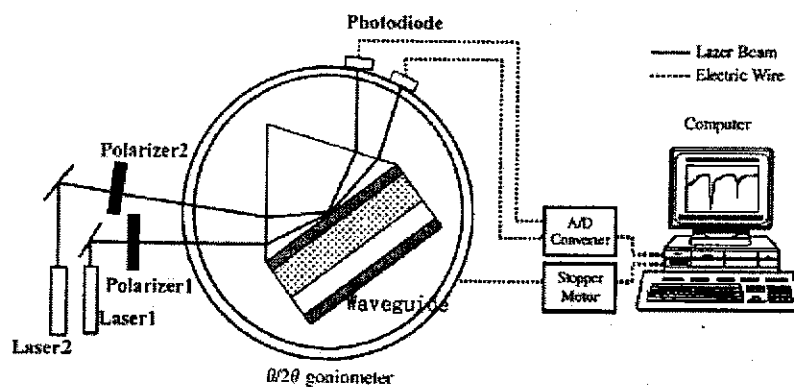


图 4-9 双路光传输装置示意图

图 4-9 是双路光调制装置示意图。由于电光聚合物芯层薄膜的厚度有较大提高 ($3\text{--}4\mu\text{m}$), 其可支持 4-5 个 TM 或 TE 导模, 如图 4-10a。工作时, 来自不同半导体激光器的两束光束分别经起偏器 1 和 2 产生 TM 或 TE 偏振光。这两束光以不同的入射角入射到棱镜底部上电极, 并且保证它们恰好分别在两个不同的同步角所产生的 ATR 吸收峰下降沿的中点 S 处 (见图 4-10b), 而这两个同步角对应着两个不同的导模。如果在上下两个电极上施加一个电信号, 极化聚合物的折射率将会由于电光效应发生变化, 导致 ATR 谱线发生位移。这样, 两束反射光在强度上同时得到调制。两束光的强度分别用两个光电二极管测量。

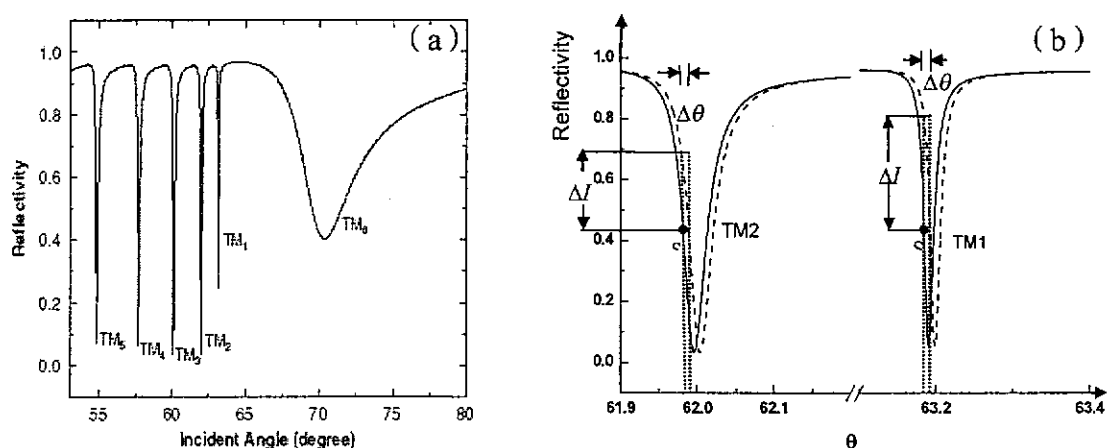


图 4-10 调制器的 ATR 谱(a)及其在电场作用下的移动(b)

采用这种方法, 可通过三种方式对单个电极电光调制器实现多路光的同时调制: (a) 同一波长下不同导波共振模式方式; (b) 不同波长下相同导波共振模式方式; (c) 不同波长下不同导波共振模式方式。下面对三种不同工作方式的调制过程和结果进行简要阐述。

如图 4-9 所示, 选取激光器 1 和 2 的波长均为 832nm , 输出光偏振方向均为 P 偏振, 两个导波共振模式分别为 TM1 和 TM2, 其同步角分别是 θ_{1ATR} 和 θ_{2ATR} 。用探测器 1 和 2 分别接收从激光器 1 和 2 出射的光束。开始工作时, 使 $\theta/2\theta$ 仪转动并停在光束 1 的 TM1 模吸收峰的下降沿中点处, 以此作为光束 1 的工作角 θ_1 , 对应的 TM1 模式的同步角 θ_{1ATR} 为 64.05° 。然后保持 $\theta/2\theta$ 转台不动, 调节

光束 2 与棱镜底面所成的入射角为 θ_2 , 使其位于 TM2 模吸收峰的下降沿中点处, θ_{2ATR} 为 63.42 度。如图 4-10b 所示。然后在调制器的上下电极间加一个 20V 的交流电信号, 由于聚合物的电光效应, 整个 ATR 谱将微小移动, 可实现两路光的的同时调制, 得到两路不同的光信号, 其大小分别为 1.7V 和 1.6V, 并将其同时显示在示波器上, 如图 4-11a 所示。

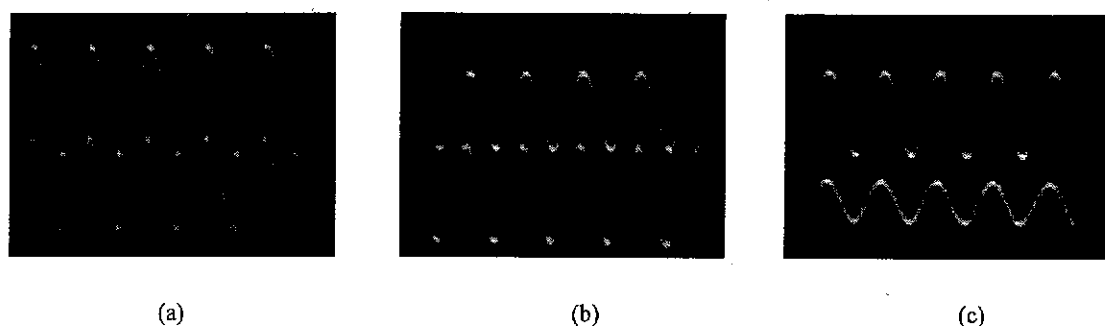


图 4-11 三种类型双路光传输的调制效果

利用相同的原理和步骤我们也实现了对方式 (b) 和方式 (c) 的两路光的的同时调制。在方式 (b) 中实现的是不同波长 (832nm 和 980nm)、同一导波共振模式 (TM1) 的两路光的的同时调制。工作角分别为 63.6134 度和 62.1707 度, 在调制器的上下电极上加一个 20V 电信号, 利用调制器的工作原理, 得到两路不同的光信号, 其大小分别为 1.7V 和 1.4V, 并将其同时显示在示波器上, 如图 4-11b 所示。在方式 (c) 中实现的是不同波长、不同导波共振模式 (832nm, TM1 模; 980nm, TE2 模) 的两路光同时调制。工作角分别为 62.3347 度和 60.6719 度, 得到两路不同的光信号的大小分别为 1.7V 和 1.0V, 如图 4-11c 所示。表 4-3 中给出了这三种情况下的调制深度。

上述仅给出了两路光的调制, 对于多路光的调制, 只需找到不同波长下所对应的各个不同导波共振模式的同步角, 然后采用多个激光光源, 利用相同的原理, 使其每一个光源在棱镜底部的入射角对应所选共振模式的同步角, 然后在棱镜的另一侧同时采用和激光器相同个数的探测器接收反射的光束, 就可以实现对多路光的的同时调制。

表 4-3 调制器在 25 V 调制电压下的基本调制数据

$\gamma_{13}(\text{pm/V})$	$\Delta I(\text{V})$	Reflectivity index(%)
(a) $\gamma_{33} = 30$ at 832 nm	3V@TM1	42.9
	2.8V@TM2	40
(b) $\gamma_{33} = 18.5$ at 980 nm	3V@832nm	42.9
	2.6V@980nm	36.7
(c) $\gamma_{13} = 6.2$ at 980 nm	3V@832nm, TM1	42.9
	0.8V@980nm, TE2	14

4.5 实验部分

4.5.1 试剂和原料

S616 NLO 聚合物材料（自制），甲苯-2,4-二异氰酸酯（TDI, A.R., 上海化学试剂有限公司），聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA, Aldrich 化学公司），环己酮（A.R., 天津市化学试剂二厂）。

4.5.2 仪器和设备

台式匀胶机（KW-4A 型），金相显微镜（50 倍），DI-Nanoscope IIIa 原子力显微镜；高折射率棱镜（ZF7, $n_1=1.806$ ；S-NPH2, $n_1=1.8876$ ），半导体激光器，起偏器，探测器， $\theta/2\theta$ 仪，发射模块，接受模块，计算机等。

4.5.3 调制器的制备

首先，在棱镜的底面上用溅射的方法制作一层银膜做顶电极，并确认其厚度在 55nm 左右。其次，在银膜上用旋转涂膜的方法制备（S616/TDI）聚合物薄膜即电光芯层；薄膜的厚度可以通过溶液的浓度和旋转速度得到控制，一般在 2 μm 以上；充分干燥后，对薄膜进行电场极化，同时发生交联反应形成聚氨酯 3D 网络。然后，旋涂 PMMA ($n_4=1.49$) 薄膜作为包层，厚度约在 3 μm 。最后，再溅射一层银膜作为底电极。这样，一个棱镜耦合 ATR 电光调制器就制备出来了。

极化条件如下：将上述薄膜置于电晕极化装置中，调整针尖-样品距为 1.5-2cm，控制升温速度并同步增加电压，在 20 分钟内温度升至 110 $^{\circ}\text{C}$ ，电压增

加到 3000 伏, 保持 10 分钟后, 将温度和电压升至 120°C 、3200 伏, 再保持 10 分钟, 然后将温度和电压升至 130°C 、3400 伏, 保持 10 分钟, 最后, 将温度和电压升至 160°C 、3800-4300 伏保持 20 分钟, 停止加热, 自然降温至室温后, 关闭电压, 即得到交联型极化聚合物薄膜。

4.5.4 调制实验

将制备好的电光调制器放在 $\theta/2\theta$ 转台上, 打开并调对光路。开动转台, 并用计算机扫描出整个 ATR 谱线。选择一个适当的吸收峰 (一般为最窄的吸收峰 TM_1) 并使转台停在其下降沿的中点处即 S 点, 以此作为调制器的工作角。然后保持 $\theta/2\theta$ 转台不动在调制器的上下电极施加电压, 如分别加上不同的调制信号, 如正弦波、三角波、方波等, 就能观察到反射光强的变化。如果把电信号和被调制的光信号输入到示波器, 就会观察到如图 4-6 的调制效果图。如果用音频信号或视频信号作为调制信号输入发射模块, 并在远端由接受模块将信号放大后输出到扬声器或显示器, 就实现了无线光通讯。

对于双路光传输的调制, 也要按上述方法为第一束光选择某一个模式下的工作角。然后, 在保持转台不动的情况下, 将第二束光入射进来, 并仔细调整直到第二束光的入射角恰好位于在另一个 ATR 吸收峰下降沿的中点, 对应的角度即为第二束光的工作角。然后在电极上施加一个电信号, 导致 ATR 谱线发生微小位移。这样, 两束反射光在强度上就会同时得到调制。将调制信号输入到示波器, 就会观察到如图 4-11 的调制效果图。

4.5.5 电光系数的测量

如果测量或计算出下列参数, 就可根据式 4-7 计算电光系数。这些参数是: 加电场前后光强变化量 ΔI , 棱镜的耦合角 θ , 导模吸收峰下降沿斜率 k , 电场强度 E (通过电压值间接测得), 棱镜折射率 n_1 和聚合物折射率 n_3 。

4.6 本章小结

- 1) 根据器件制备的要求,通过对所研制的 616 材料制备方法的改进和涂膜工艺的优化,制备出优质光学质量的电光聚合物薄膜:薄膜透明性好,膜面平整均匀,没有针孔、弹坑、颗粒和橘皮等缺陷;金相显微镜和原子力显微镜(AFM)对膜表面形貌的研究表明,薄膜光滑洁净,没有缺陷。特别是 AFM 研究还获得了膜表面微观结构信息;相关数据说明极化和热交联对膜表面微观结构均会造成影响。此外,根据 ATR 电光调制器对聚合物芯层薄膜厚度的需要,制备出了厚度高达 $4.5\mu\text{m}$ 而没有缺陷的光学质量的薄膜。
- 2) 通过提高发色团的挂接率和优化极化条件,使材料的电光系数得到很大提高,由原来的 20pm/V 最大提高到了 32pm/V (测量波长 832nm),在 650nm 波长下高达 96pm/V 。
- 3) 与上海交大合作,用 S616 交联聚氨酯作为芯层材料成功制备出衰减全反射型(ATR)电光调制器原型器件。利用该调制器,不仅成功实现了单路光调制,而且实现了对单个电极电光调制器的多路光的同时调制。示波器显示的调制结果表明,调制过程具有很好的线性度。和输入信号相比,输出信号没有明显的延迟或变形。此外,利用所研制的电光调制器成功地进行了音频和彩色视频信号的无线传输演示。
- 4) 对于单路光调制,获得的调制信号在波长 650 、 832 、 980 和 1300nm 下依次为 0.3 、 0.3 、 0.13 和 0.1V ,而电光系数依次为 96 、 32 、 14 和 8.8pm/V 。实现的三种方式双路光调制及其结果为:(a)同一波长(832nm)、不同导波共振模式(TM1 和 TM2)方式,调制光信号分别为 1.7V 和 1.6V ;(b)不同波长(832nm 和 980nm)、相同导波共振模式(TM1)方式,调制光信号分别为 1.7V 和 1.4V ;(c)不同波长、不同导波共振模式(832nm ,TM1 模; 980nm ,TE2 模)方式,调制光信号分别为 1.7V 和 1.0V 。三种方式的相应电光系数依次为 $30\text{pm/V}(832\text{nm})$ 、 $18.5\text{pm/V}(980\text{nm})$ 和 $6.2\text{pm/V}(980\text{nm})$ 。