

文章编号: 0258-7025(2009)11-3007-04

# 实时测量聚合物薄膜的玻璃化转变温度

杨艳芳<sup>1</sup> 徐凯<sup>1</sup> 何英<sup>1</sup> 李春芳<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 上海大学理学院物理系, 上海 200444  
<sup>2</sup> 中国科学院西安光学精密机械研究所瞬态光学技术国家重点实验室, 陕西 西安 710068

**摘要** 根据热膨胀原理, 利用基于衰减全反射原理建立的 CCD 薄膜实时监控系, 提出了测量聚合物材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 的方法。用监测系统实时监测聚合物薄膜在升温过程中薄膜折射率及厚度的变化。实验结果发现薄膜的热膨胀系数  $\beta$  和温度相关的折射率  $dn/dT$  在升温过程中发生了突变, 这个突变点所对应的温度就是聚合物薄膜的  $T_g$ 。以掺杂型聚合物 DR1/PMMA 薄膜为例, 给出了测量过程和实验结果, 并检验了用该方法测量聚合物薄膜  $T_g$  的重复性和可靠性。

**关键词** 光波导; 聚合物; 玻璃化转变温度; 热膨胀; 折射率

**中图分类号** O631, TN252 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093611.3007

## Determining the Glass Transition Temperature of Polymer Films with Real-Time

Yang Yanfang<sup>1</sup> Xu Kai<sup>1</sup> He Ying<sup>1</sup> Li Chunfang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China  
<sup>2</sup> State Key Laboratory of Transient Optics Technology, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710068, China

**Abstract** According to thermal expansion principle, a novel real-time method is proposed in this paper for determining the glass transition temperature ( $T_g$ ) of thin polymer films based on the attenuated total reflection technique. The method is that the changing values of the refractive index and the thickness of the polymer film can be determined with the ascending temperature using the real-time system. Experimental results definitely show that curves of temperature dependence of the thermal expansion coefficient ( $\beta$ ) and the refractive index ( $dn/dT$ ) change discontinuously and exist a same intersection point. The temperature of intersection point is the polymeric  $T_g$ . With host-guest DR1/PMMA, the measurement procedures and experimental results are given. The repeatability and reliability of measuring  $T_g$  of polymer by this method are examined.

**Key words** optics waveguide; polymer; glass transition temperature; thermal expansion; refractive index

## 1 引 言

二阶非线性光学聚合物材料(NLOP)由于其较大的非线性光学系数, 良好的光学透明性、加工性, 超快的响应频率和价格低廉等优点, 在光通信领域发展迅速, 尤其是聚合物波导电光器件的研究受到越来越多的关注<sup>[1~7]</sup>。对于集成聚合物波导器件,

聚合物材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是一个重要参数。它的意义不仅在于它与材料的取向稳定性息息相关, 而且体现在聚合物薄膜极化条件的选择——极化温度选在  $T_g$  附件<sup>[8~11]</sup>。

玻璃化转变温度是描述非晶态体的玻璃化转变特性的定量指标。在玻璃化转变温度前后, 聚合物

收稿日期: 2008-10-06; 收到修改稿日期: 2009-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(10774099, 60877055)、上海市青年基金科技启明星(08QA14030)和上海市重点科技建设项目(S10305)资助课题。

作者简介: 杨艳芳(1973—), 女, 博士, 副教授, 主要从事有机聚合物材料光学特性和光信息传输等方面的研究。

E-mail: yangyangzhaoyb@yahoo.com.cn

的体积性质、热力学性质、电学性质等都发生明显的变化,所以跟踪这些性质随温度的变化就可以确定  $T_g$ 。通常情况下,聚合物材料玻璃化转变温度的测定方法有多种,比较常见的是热分析法——示差扫描量热法(DSC)<sup>[12]</sup>,这一化学测量的方法虽然比较简单,但使用的仪器比较昂贵,而且测量结果与聚合物薄膜的厚度相关,不同薄膜厚度有不同的玻璃化转变温度<sup>[13,14]</sup>。此外,还有一种测量过程非常复杂的 X-射线反射仪的测量方法也在使用<sup>[15]</sup>。玻璃化转变是一个比较长的过程,需要大量的实验数据支持,所以需要大量的时间和实验测量次数,这就需要寻求一种操作简单、价格低廉、测量准确的方法。本文依据非晶态高聚物的线膨胀系数在玻璃化转变温度前后不一样的原理,提出基于波导衰减全反射原理 CCD 实时监控系统来测量聚合物薄膜的玻璃化转变温度。即在对聚合物薄膜升温过程中,根据波导的衰减全反射光谱中导模峰对折射率敏感的特性<sup>[16,17]</sup>实时测量聚合物薄膜折射率及厚度随温度的变化,然后采用拟合的实验方法就可得到聚合物薄膜的  $T_g$ 。与现有的测量方法相比,这种光学测量方法操作简单,并且由于此光学测量过程更接近于聚合物薄膜的极化实验和电光波导器件的制备过程,所以这一光学实验技术的测量更准确、更有实际意义。

## 2 理论分析——实时衰减全反射原理

一般的聚合物薄膜参数(折射率和厚度)分析方法,主要是基于对多层薄膜结构的衰减全反射谱(ATR)的测量和共振角度的分析计算<sup>[16]</sup>。测量样品的结构选用棱镜-波导耦合结构,如图 1 所示,从上至下分别为:耦合棱镜,金属层和聚合物波导层。根据耦合条件当  $k_0 n_0 \sin \theta = \beta_m$  ( $k_0$  为真空中的波矢,  $n_0$  为棱镜折射率,  $\theta$  为光在棱镜底面上的入射角,  $\beta_m$  是第  $m$  阶导模的传播常数),会激发导模共振,入射光耦合进波导层中,反射光的能量衰减,反射光强随入射角变化的曲线(ATR 谱)中会产生一系列的吸收峰,每一个吸收峰对应一个共振模式(即导模)。当聚合物薄膜的某个参量(如折射率  $n_1$  或厚度  $h$ )发生微小变化时,导模的传播常数发生变化,耦合角  $\theta$  随之发生相应的变化,因此,可以通过耦合角的移动来了解波导聚合物薄膜参数的微小变化情况。

在基于多层薄膜结构的 ATR 谱测量聚合物薄膜参数的过程中,角度扫描的机械部分必不可少。

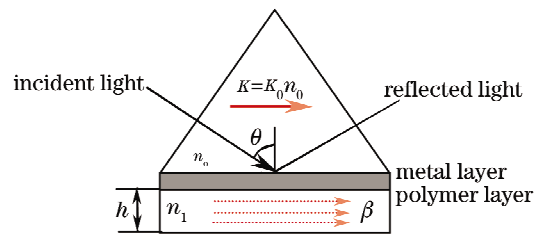


图 1 棱镜-波导耦合结构

Fig. 1 Framework of a prism-waveguide optics coupling system

机械传动部件的存在一方面会使整个测量系统的结构更加复杂,另一方面通过机械扫描获取 ATR 谱线的时间较长,缺乏实时性。为了解决这一问题,采用 CCD 摄像头将波导导模的 ATR 谱以图像形式直接显示于计算机屏幕上。当聚合物薄膜在加热过程中折射率  $n_1$  或厚度  $h$  发生微小变化时,体现在 CCD 拍摄到的反射光斑的图像是光斑中的暗线产生移动。暗线的移动代表了耦合角  $\theta$  的变化。测量时,最少选定两组导模为研究对象,记录加温前的初始耦合角,然后将光斑坐标化,利用耦合角偏移量  $\Delta\theta$  与暗线移动距离  $\Delta L$  之间的正比关系,得到实时变化的  $\Delta\theta$  数值。由耦合条件计算得到两个导模的传播常数。建立两个导模的模式本征方程组,解出该时刻的聚合物薄膜折射率  $n_1$  和厚度  $h$ <sup>[18]</sup>。

## 3 实验与结果

实验装置如图 2 所示,监测系统由激光器、空间滤波器、聚焦透镜、波导耦合棱镜及 CCD 装置组成。半导体激光器发出的激光束经过一个偏振器后成线偏振光(TM 偏振态),再经过圆形小孔滤波,滤去光束中的高级衍射光斑,成为仅有零级衍射的均匀的发散光束再经过一个短焦距的透镜汇聚光线聚焦于耦合棱镜底面上,相当于光线以多角度入射。反射光先

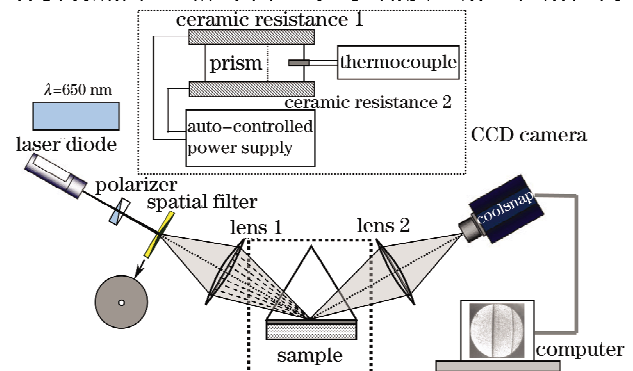


图 2 实验装置图

Fig. 2 Experimental setup of the real-time measuring system

由透镜聚焦,再由 CCD 接收,通过数据线传到微机上进行图像和数值处理。这时,计算机屏幕上会出现一组清晰的暗线(即衰减全反射吸收峰)。

在调试中需要注意两点。1)激光波长的选取。因为在测量中需要实时观察反射光斑中暗线的移动,所以在本实验中选取可见的激光波长为 650 nm。激光波长的选定决定了实验装置对聚合物材料有一定的限制,聚合物材料的最大吸收波长( $\lambda_{\max}$ )必须远离 650 nm 波长,否则光会被聚合物材料全部吸收,测量不到反射光斑。聚合物 DR1/PMMA 薄膜的最大吸收波长在 480 nm 附近,而在 650 nm 处的吸收很小,几乎接近零。2)小孔滤波中的小孔半径必须小于光束的零级衍射的大小,否则观察到的发散光斑的质量不好。

实验中的自动温控装置由两个陶瓷加热电阻、测温热电偶、自动温控继电器和一个可调谐直流电源构成。按文献[19]的方法对薄膜升温及探测,在整个测量过程中需要注意热电偶一端要与聚合物薄膜紧密接触,否则探测的温度有误差。

本文选取的实验材料是客体发色团分散红 1 (DR1)和母体聚合物聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的掺杂型材料。将发色团 DR1 以 12% 质量分数掺杂在母体 PMMA 中,并在一氯代苯中充分溶解配置成质量分数为 10% 的溶液后用 0.4  $\mu\text{m}$  过滤器过滤溶液去除大的分子颗粒以保证得到比较好的聚合物薄膜。然后在镀有厚度 45 nm 金膜的棱镜(ZF7,  $n_0=1.7979@650\text{ nm}$ )上旋涂成膜。最后将样品放入烘箱,在温度 50  $^{\circ}\text{C}$  下抽真空过夜,去除薄膜内部

残留的溶剂分子,使薄膜坚固且有韧性。用 ATR 光谱测量方法得到在常温、波长 650 nm 时聚合物薄膜的折射率为 1.5129(TM),厚度为 4.158  $\mu\text{m}$ 。

从 30  $^{\circ}\text{C}$  开始对样品以 10  $^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$  的升温速率进行加热,在每一个温度段稳定后进行摄像,以每 10  $^{\circ}\text{C}$  为间隔用 CCD 摄像保存一次反射光斑图样。图 3 给出了聚合物薄膜在 30  $^{\circ}\text{C}$  和 150  $^{\circ}\text{C}$  时接收的反射光斑图样。由图可见导模峰有明显的移动。为同时监控聚合物薄膜的厚度和折射率,必须考虑两阶导模的监测,实验中考虑用暗线比较细、移动量较大的  $\text{TM}_1, \text{TM}_2$  两阶导模。通过计算,图 4 给出了在 650 nm 波长 TM 偏振下折射率和厚度在温度范围 30 ~ 150  $^{\circ}\text{C}$  内的变化曲线。线性拟合发现温度相关的折射率  $dn/dT$  和线热膨胀系数  $\beta$  发生了不连续的变化,曲线有一个共同交叉点,交叉点对应的温度 108  $^{\circ}\text{C}$  就是 DR1/PMMA 薄膜的玻璃化转变温度。

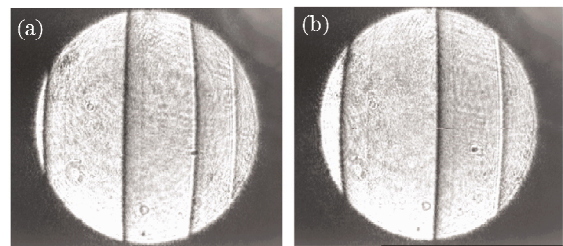


图 3 对应于导模的暗线及其移动。(a)30  $^{\circ}\text{C}$ ; (b)150  $^{\circ}\text{C}$   
Fig. 3 (a)  $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dark lines from right to left corresponding to  $\text{TM}_1, \text{TM}_2, \text{TM}_3$ , and  $\text{TM}_4$ ); (b)  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (dark lines from right to left corresponding to  $\text{TM}_1, \text{TM}_2$  and  $\text{TM}_3$ )

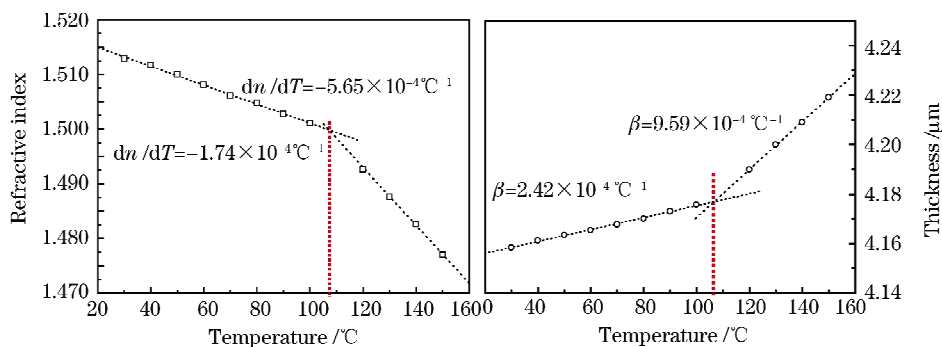


图 4 折射率、厚度随温度的变化关系

Fig. 4 Refractive index and thickness determined from scanned ATR spectrum is plotted versus, temperature

从图 4 拟合的实验数据明显看出,  $dn/dT$  值在玻璃化转变温度后比玻璃化转变温度前稍微有所增大。这样的实验结果可以用 Lorentz-Lorentz 的关系来解释<sup>[20]</sup>, 众所周知, 材料折射率的大小依赖于它的分子极化率密度的大小。在对薄膜升温的过程

中, 材料的热膨胀引起了聚合物薄膜厚度变大, 密度变小, 因而它的折射率就会随温度的升高有变小的趋势。在温度高于 108  $^{\circ}\text{C}$  时出现的折射率变化增大趋势是由于聚合物材料从玻璃态转变为高弹态, 而引起材料的热膨胀系数变大。从整个测量过程可

知,本文所用的方法是利用薄膜体积变化来确定玻璃化转变温度的,测定的是折射率和厚度随温度的变化。在加热过程中,聚合物材料的温度变化是一个松弛过程,所以  $T_g$  值的大小和测试条件有关。升温测量中,升温速度快, $T_g$  向高温方向移动。因此在测量时应根据需要注意升温速率。但是,即使升温速率相同,不同膜厚测量的  $T_g$  值也不同, $T_g$  值随聚合物厚度减小而有所降低。所以,在制备聚合物波导电光器件时,应根据聚合物膜厚的不同采取不同的极化升温速率、极化温度。

## 4 结 论

提出用光学测量技术实时测量聚合物薄膜在加热过程中材料的折射率和厚度的变化。发现聚合物薄膜的光学参数在整个升温过程中有一个突变,应用数据拟合的方法得到聚合物材料从玻璃态转变为高弹态的温度点——玻璃化转变温度。本方法不仅可以测量聚合物薄膜的玻璃化转变温度,而且可以根据反射光斑中暗线的扭曲程度来判断薄膜由于环境的变化破损的程度。最为重要的是这种方法在整个测量过程中在波导薄膜上的扫描光点没有移动,所以对薄膜的成膜性要求不高。

## 参 考 文 献

- P. R. Ashley, Jr. T. A. Tumolillo. Channel waveguides in electro-optic polymers using a photopolymer cladding technique [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 884~886
- C. C. Teng. Traveling-wave polymeric optical intensity modulator with more than 40 GHz of 3-dB electrical bandwidth [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 1538~1540
- T. E. Van Eck, A. J. Ticknor, R. S. Lytel *et al.*. Complementary optical tap fabricated in an electro-optic polymer waveguide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 1588~1590
- S. Edris, G. Alireza, J. Sirus *et al.*. Grating based electro-optic switch with azo nonlinear optical polymers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 171114
- Y. Enami, C. T. DeRose, C. Loychik *et al.*. Low half-wave voltage and high electro-optic effect in hybrid polymer/sol-gel waveguide modulators [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 143506
- T. Katchalski, L. Y. Guy, A. A. Friesem *et al.*. Light modulation with electro-optic polymer-based resonant grating waveguide structures [J]. *Opt. Express*, 2005, **13**: 4645
- Wang Zhi, Zhang Jinlei, Meng Qingwen. Effect of the electrodes in electro-optic polymer modulator on waveguide characteristics [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34** (3): 379~382
- 王 智, 张金磊, 孟庆文. 光纤聚合物电光调制器电极对波导特性的影响 [J]. *中国激光*, 2007, **34** (3): 379~382
- A. Belardini, L. Dominici, M. C. Larciprete *et al.*. Enhanced stability of the second order optical properties of high- $T_g$  fluorinated electro-optic copolymer [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 231110
- Y. F. Yang, Y. Jie, Z. Q. Cao *et al.*. Fabrication and characteristics of thermal crosslinking polyurethane integrated double-channel electro-optic modulator [J]. *Opt. & Laser Tech.*, 2007, **39** (5): 1008~1011
- Y. Jiang, Z. Q. Cao, Q. S. Shen. Improved attenuated-total-reflection technique for measuring the electro-optic coefficients of nonlinear optical polymers [J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 2000, **17**: 805~808
- Yun Bin Feng, Hu Guohua, Lü Changgui *et al.*. Characteristics and mechanisms of corona poling of chromophore-doped polymers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28** (12): 2379~2382
- 恽斌峰, 胡国华, 吕昌贵等. 掺杂型聚合物的电晕极化特性及其机理研究 [J]. *光学学报*, 2008, **28** (12): 2379~2382
- Qiu Fengxian, Xu Hongliang, Yang Dongya *et al.*. Synthesis and research of photochromism based on side-polyimide containing azobenzene group [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34** (4): 525~529
- 邱凤仙, 徐红良, 杨冬亚等. 含偶氮苯侧链型聚酰亚胺的合成及光致变色性能 [J]. *中国激光*, 2007, **34** (4): 525~529
- He Pingsheng, Zhu Pinping, Yang Haiyang. Some new understanding on glass transition of polymers [J]. *Chemistry Online*, 2006, **2**: 154~157
- 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 对聚合物玻璃化转变的几点新认识 [J]. *化学通报*, 2006, **2**: 154~157
- S. Marceau, J.-H. Tortai, J. Tillier *et al.*. Thickness-dependent glass transition temperature of thin resist films for high resolution lithography [J]. *Microelectronic Engin.*, 2006, **83**: 1073~1077
- W. E. Wallace, R. A. L. Jones, W. L. Wu. Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature [J]. *Phys. Rev. E*, 1995, **52**: 3329~3332
- Qiu Fengxian, Zhou Yuming, Liu Juzheng *et al.*. Thermal-optical properties based on the fluorine-containing polyimide [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33** (2): 233~237
- 邱凤仙, 周钰明, 刘举正等. 含氟聚酰亚胺的热光性能 [J]. *中国激光*, 2006, **33** (2): 233~237
- Yuan Wen, Guo Qin, Sang Minghuang *et al.*. Theoretical and experimental research on voltage sensing based on attenuated-total-reflection [J]. *Act. Optica Sinica*, 2004, **24** (9): 1199~1202
- 袁 文, 郭 琴, 桑明煌等. 衰减全反射型电压传感器的理论和实验研究 [J]. *光学学报*, 2004, **24** (9): 1199~1202
- Cao Zhuangqi. Transfer Matrix Technique in Guided Wave Optics [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2001.
- 曹庄琪. 导波光学中的转移矩阵方法 [M]. 上海交通大学出版社, 2001
- Yang Yanfang, Yin Jie, Yuan Wen *et al.*. Crosslinking temperature determination of crosslinkable polyurethane using optical intensity attenuation method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27** (3): 410~413
- 杨艳芳, 印 杰, 袁 文等. 用光强衰减方法测量交联型聚氨酯甲酯的交联温度 [J]. *光学学报*, 2007, **27** (3): 410~413
- W. B. Li, P. N. Segre, R. W. Gammon *et al.*. Determination of the temperature and concentration dependence of the refractive index of a liquid mixture [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101** (6): 5058~5069