

文章编号: 0253-2239(2007)03-0410-4

# 用光强衰减方法测量交联型聚氨酯的交联温度\*

杨艳芳<sup>1</sup> 印 杰<sup>1</sup> 袁 文<sup>2</sup> 曹庄琪<sup>3</sup> 沈启舜<sup>3</sup> 陈煦蔚<sup>3</sup>

1 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240  
2 江西师范大学物理与通讯电子学院, 南昌 330027  
3 上海交通大学物理系, 上海 200240

**摘要:** 提出了用导波光学方法测量交联型聚合物材料的交联温度。即在对聚合物薄膜处理时, 利用光波导的衰减全反射光谱中导模峰对聚合物材料的折射率敏感的特性, 来测量聚合物材料参量。研究了交联型聚氨酯材料在升温过程中薄膜折射率的变化。实验结果发现, 温度相关的折射率  $dn/dT$  会发生不连续变化。整个  $dn/dT$  曲线有两个交叉点, 这两个交叉点之间的温度范围就是聚合物材料的交联温度范围。第一个和第二个交叉点的温度分别被称之为材料的开始交联温度和完全交联温度。测得的交联型聚氨酯材料的交联温度即最佳极化温度范围为 85~122 °C。通过对不同极化条件(是指开始极化的温度在测得的交联温度范围中变化)下聚氨酯材料电光系数的测量验证了交联温度测量结果的准确性。

**关键词:** 光波导; 交联温度; 衰减全反射; 折射率

中图分类号: TN252 文献标识码: A

## Crosslinking Temperature Determination of Crosslinkable Polyurethane Using Optical Intensity Attenuation Method

Yang Yanfang<sup>1</sup> Yin Jie<sup>1</sup> Yuan Wen<sup>2</sup> Cao Zhuangqi<sup>3</sup> Shen Qishun<sup>3</sup> Chen Xuwei<sup>3</sup>

1 Department of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiaotong University, 200240  
2 Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027  
3 Department of Applied Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

**Abstract:** Guided-wave optics method is used to determine the temperature of the crosslinking polymer films. In the parameters of polymer films are determined according as the guided modes peaks in the attenuated total reflection spectrum depend strongly on the refractive index of polymer films. The refractive index change of the crosslinkable polyurethane is investigated with the ascending temperature. Experimental results show that the curve for the change of refractive index with temperature  $dn/dT$  evolves uncontinuously, and there exist two intersection points. The temperature range between the two intersection points is regarded as the polymeric crosslinking temperature range. The first and second intersection point are regarded as the beginning temperature of crosslinking and the completing temperature of crosslinking, respectively. The crosslinking temperature range of the polyurethane, namely optimal poling temperature range, is from 85 °C to 122 °C. The measured result is examined and convinced by the measurement of electro-optic coefficient of the poled polyurethane film with several temperatures in the range of crosslinking temperature at which the poling process starts.

**Key words:** optical waveguide; crosslinking temperature; attenuated total reflection; refractive index

## 1 引 言

近年来, 由于非线性光学聚合物材料固有的优点使它在光通信领域得到快速发展。四种类型的聚合物材料得到广泛研究: 1) 主客型, 2) 侧链型, 3) 主链型, 4) 交联型。其中交联型聚合物材料与其他三

种类型的聚合物材料相比, 具有很好的时间和温度稳定性而逐渐成为研究主流<sup>[1~7]</sup>。对于交联型聚合物材料, 材料的交联温度对于集成光波导器件是一个非常重要的参量。为了得到较好的极化效果, 最好能保证极化与交联过程同时进行。如果交联在极

\* 国家自然科学基金(60237010)资助课题。

作者简介: 杨艳芳(1973-), 女, 上海人, 上海交通大学博士后, 主要从事有机聚合物材料和导波光学、集成光学的研究。  
E-mail: yanfangyang@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2006-05-23; 收到修改稿日期: 2006-07-18

化前完成,材料的发色团分子的转动受到阻碍而导致小的非线性系数。反过来,如果电晕极化场在温度较低时应用,可能会击穿聚合物薄膜。目前,人们仅仅是用傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)光谱监测在升温过程中交联剂成分吸收光谱的变化来确定交联型聚合物材料的交联温度。这个化学测量过程不仅非常耗时,并且由于测量结果受聚合物薄膜厚度的影响而不准确。

本文提出用导波光学方法测量聚合物材料的交联温度。基于波导的衰减全反射光谱中导模峰对聚合物材料加热过程中折射率敏感的特性<sup>[8,9]</sup>,找到了同时开始极化与交联的温度,这对于改善交联型聚合物材料的极化工艺,提高极化效果有着现实意义。

## 2 实 验

### 2.1 聚合物材料和薄膜的制备

热交联型聚氨基甲酸酯材料由两个单体组成,如图 1 所示。图 1(a)是 4-N,N-2-(2-羟乙基)-氨基-2',4'-二硝基-偶氮苯作为侧链型预聚物的生色分子结构<sup>[10]</sup>,图 1(b)是 2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)的分子结构,它是合成三维结构聚氨基甲酸酯的交联剂成分<sup>[11]</sup>。热交联是通过预聚物中羟基(OH)和交联剂中的氰酸酯(CNO)发生化学反应而形成三维结构。首先将预聚物粉末溶于干燥重蒸的环己酮中,充分搅拌后配置成 20% 的溶液,当粉末完全溶解后将交联剂(TDI)按预聚物/TDI = 1 g/216  $\mu$ l 的比例滴入溶液。搅拌均匀过滤后在镀有厚度为 45 nm 金膜的棱镜(型号 S-NPH2, OHARA 公司提供,  $n=1.88758$ , 832 nm)上进行旋转涂膜。在室温经过 24 h 的真空烘焙去除溶剂,然后将样品放入真空烘箱,保持 40  $^{\circ}$ C 恒温 12 h 以上,使其彻底固化。必须注意聚合物薄膜的烘干温度。烘干温度必须低于材料的交联温度,这是由于过高的烘干温度

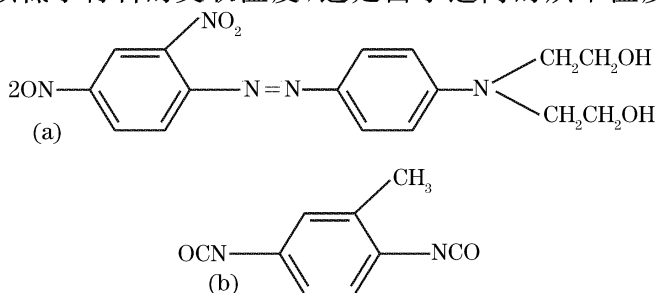


图 1 分子结构。(a)预聚物发色团的分子结构,  
(b)交联成分的结构

Fig. 1 Molecular structures of (a) the chromophore of prepolymer and (b) the crosslinker

会引起交联反应而影响测量结果。用差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)方法测得侧链型预聚物和交联聚氨基甲酸酯的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为 110  $^{\circ}$ C 和 170  $^{\circ}$ C。

### 2.2 实验装置及结果

实验装置如图 2 所示,整个装置由两部分构成。图中虚框即上半部分是一个自动温控对聚合物薄膜的加热装置。下半部分是改进后的  $m$ -线测量仪。一束由半导体激光器发出的波长为 832 nm 的激光,经过一个偏振器后入射于棱镜和金膜的表面。反射光由硅光电池探测器探测,探测器探测的反射光强随入射角的变化曲线被称为衰减全反射(Attenuated total reflection, ATR)谱。利用平板波导本征方程,就可以从扫描的衰减全反射谱中计算不同温度下聚合物薄膜的折射率<sup>[12]</sup>。

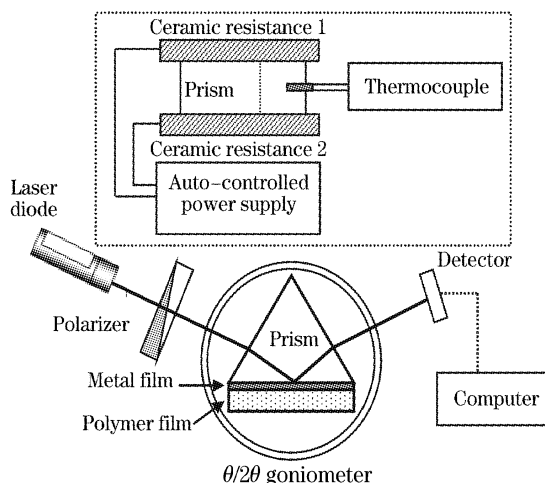


图 2 测量聚合物材料在升温过程中折射率变化的实验装置图

Fig. 2 Experimental setup to measure the refractive index of polymer waveguide as a function of temperature in the heating process

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。两个陶瓷加热电阻与一个自动温控继电器相连,直流电源通过继电器给陶瓷加热电阻加热。探测热电偶一端与聚合物薄膜紧密接触,另一端与自动温控继电器相连,它的作用是将聚合物薄膜的温度反馈给自动温控继电器。当继电器预设一个加热温度后,继电器内部电路开关打开,直流电源与陶瓷电阻连通,开始给聚合物薄膜加热,继电器通过热电偶的反馈温度,适时地通过切断-接通电路而使温度保持恒定。实验中为了避免在高温状态下聚合物薄膜受外界因素的损坏,采用新的加热方法对聚合物薄膜进行加热,镀有聚合物薄膜的棱镜夹在两个陶瓷电

阻之间,聚合物薄膜直接接触的是空气,在温度测量过程中用玻璃罩杯罩在棱镜加热装置上,所以温度的稳定性可以控制在 $\pm 2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

测量过程中,从 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始对聚合物薄膜以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 的升温速率进行加热,在每一个温度段稳定后进行衰减全反射谱的扫描。当对聚合物薄膜进行加热时,由于聚合物薄膜的厚度和折射率的改变,使各导模的耦合角发生改变,各导模所对应的吸收峰的位置发生不同程度的偏移。图3为聚合物薄膜在 $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $T=170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时扫描的衰减全反射谱。该谱线上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是该模式的同步角。从图中可以明显的看出,模式最低的共振峰 $\text{TM}_1$ 移动的角度最大,所以采用角度移动较大的低阶模式 $\text{TM}_1$ 、 $\text{TM}_2$ 和 $\text{TM}_3$ 的同步角来计算聚合物薄膜在不同温度下的折射率。

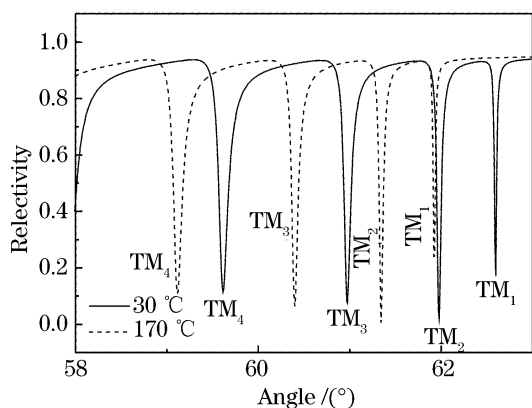


图3 温度在 $30\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时扫描的衰减全反射谱

Fig. 3 Attenuated total reflection spectrum of the fabricated prism-waveguide system at temperature  $30\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$

图4为聚氨基甲酸酯薄膜在 $832\text{ nm}$ 波长下TM偏振折射率随温度范围从 $30\sim 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的变化曲线。利用线性拟合,发现温度相关的折射率 $dn/dT$ 发生不连续的变化,整个 $dn/dT$ 曲线有两个交叉

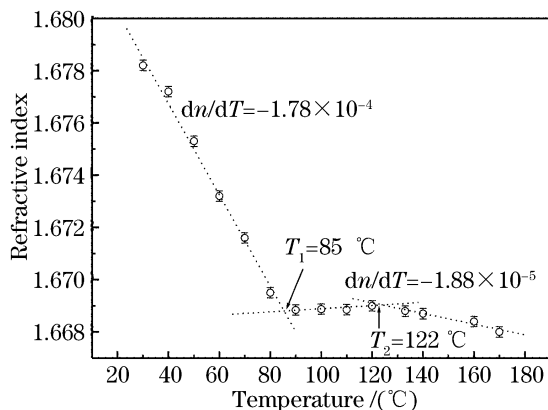


图4 折射率随温度的变化关系

Fig. 4 Refractive index versus temperature

点,认为这两个交叉点之间的温度范围就是聚氨基甲酸酯材料的交联温度范围。第一个交叉点的温度 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 被认为是材料的开始交联温度,第二个交叉点的温度 $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ 被认为是材料的完全交联温度。

### 3 讨 论

由图4所拟合的实验数据可知,在未达到交联温度之前( $30\sim 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),交联反应未发生,聚合物混合体系热膨胀系数恒定,大小为 $-1.78\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 。在交联反应结束后( $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上),聚合物体系趋于稳定, $T_g$ 趋于恒定,热膨胀系数趋于恒定,大小为 $-1.88\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。可以明显看出,值在交联反应前比交联反应结束后大一个数量级左右。这样的实验结果可以用洛伦兹-洛伦茨(Lorentz-Lorenz)的关系来解释<sup>[13]</sup>,材料折射率的大小依赖于它的分子极化率密度的大小。在对聚氨基甲酸酯薄膜升温的过程中,材料的热膨胀引起了聚合物薄膜密度变小,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 $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时出现的折射率变化很小的趋势,是由于材料的完全交联使聚合物薄膜形成三维结构的网络而阻止发色团分子的运动,从而引起材料的热膨胀变得很小。另外,在交联反应的过程中( $85\sim 122\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),热的化学反应和体系的热膨胀的两者相互作用使材料的折射率发生不规则的变化。从以上分析可知,折射率变化曲线的两个拟合突变点,清晰地反映出了交联型聚氨基甲酸酯材料的交联反应开始至结束的过程,它三个阶段的不同变化说明中提出的光学实验技术是可行的。

从整个测量过程可知,文中所用的方法是利用体积变化来确定交联温度范围的,测定的是折射率随温度的变化。在加热过程中,聚合物材料温度的变化是一个松弛的过程,因而交联温度值的大小和测试条件有关。升温测量中,升温速度快,交联温度向高温方向移动。对于确定的升温速率( $10\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ ),只能说梯度交点——交联温度值的准确性。这是由于在升温过程中对聚合物材料折射率的拟合决定梯度交点的值。图4给出折射率的误差在 $0.0003$ 范围内。折射率的误差越小,得到的交联温度越准确。这个测量方法的结果比化学方法傅里叶变换红外光谱的结果更加准确。

为了进一步验证测量结果的准确性,测量了聚氨基甲酸酯材料在不同极化条件下的电光系数。不同的极化条件是指聚合物材料的开始极化温度在测得的交联温度范围内变化。在极化时,除过开始极

化温度不同外,其它的极化参量(如极化电压和极化时间)都相同。根据极化聚合物材料的电光系数的表达式<sup>[14]</sup>,可以计算出六种不同开始极化温度(80 °C, 85 °C, 90 °C, 100 °C, 110 °C和 120 °C)的聚氨基甲酸酯材料的电光系数,如表 1 所示。从表中可以明显看出,交联型聚合物材料的电光特性强烈地依赖它的交联温度,开始极化的温度越接近于开始交联温度,材料的电光系数越大。当开始极化的温度恰好等于材料的开始交联温度 85 °C 时,最大

的电光系数 24.62 pm/V 能够获得。即使开始极化温度稍稍偏离材料的开始交联温度(如 80 °C 和 90 °C),材料的电光系数也有明显的减小。随着开始极化温度的升高,材料的电光系数快速的减小。当开始极化温度为 120 °C 时,由于材料的完全交联而使我们无法测量到光信号。从表中的实验结果我们能更加确信用来测量材料的交联温度的导波光学实验技术是正确的、可行的。

表 1 不同极化条件下测量得到的聚氨基甲酸酯材料的电光系数  $\gamma_{33}$

Table 1 Measured electro-optic coefficient  $\gamma_{33}$  at different beginning poling temperature for polyurethane

	Different poling condition		Measured electrooptic coefficient $\gamma_{33}$ (pm/V), 632 nm at 20 V driving voltage
	Beginning poling temperature	After 30 min poling temperature	
	and voltage / °C, V	and voltage / °C, V	
1	80, 3000	170, 4100	19.83
2	85, 3000	170, 4100	24.62
3	90, 3000	170, 4100	19.96
4	100, 3000	170, 4100	1.69
5	110, 3000	170, 4100	0.68
6	120, 3000	170, 4100	No optical signal

## 4 结 论

本文提出用光学实验技术测量交联型聚合物材料的交联温度。它是通过材料折射率在升温过程中的突变找到了发生交联化学反应的温度段。与现有的化学测量方法相比较,由于这个光学测量过程更接近于材料的极化实验和电光波导器件的制备过程,所以这个光学实验技术的测量更有意义。本方法不仅适用于测量各类交联型聚合物的交联反应温度,而且可以测量主链型、侧链型、主客型等其他聚合物体系的玻璃化转变温度,为后续的聚合物研究工作提供了有效实验手段。

## 参 考 文 献

- 1 Yu Shi, Dong Wang, Jie Yin *et al.*. Side-chain second-order nonlinear optical poly(urethane-imide)/photosensitive polyimide blends with the improved dipole orientation stability by photocrosslinking[J]. *Materials Letters*, 2002, **52**: 53~56
- 2 Manfred Eich, Bernd Reck, D. Y. Yoon *et al.*. Novel second-order optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field[J]. *J. Appl. Phys.*, 1989, **66**(7): 3241~3247
- 3 M. Chen, L. R. Dalton, L P Yu *et al.*. Thermosetting polyurethane with stable and large second-order optical nonlinearity[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**: 4032~4035
- 4 Luping Yu, Waikin Chan, Srivatsan Steier. Thermally curable second-order nonlinear-optical polymer[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(14): 1655~1657
- 5 Chengzeng Xu, B. Wu, Larry R. Dalton *et al.*. Novel double-end cross-linkable chromophores for second-order nonlinear optical materials[J]. *Macromolecules*, 1992, **25**: 6714~6715
- 6 Yongqiang Shi, William H. Steier, Mai Chen *et al.*.

- Thermosetting nonlinear optical polymer: polyurethane with disperse red 19 side groups[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**(21): 2577~2579
- 7 Huang Xudong, Guo Junshi, Xie Hongquan. Nonlinear optical interpenetrating polymer networks[J]. *J. Functional Polymers*, 1996, **9**(1): 71~77 (in Chinese)  
黄旭东, 过俊石, 谢洪泉. 互穿网络型二阶非线性光学极化聚合物[J]. *功能高分子学报*, 1996, **9**(1): 71~77
- 8 Qiu Fengxian, Zhou Yuming, Liu Juzheng *et al.*. Thermal optical properties based on the fluorine-containing polyimide[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(2): 233~237 (in Chinese)  
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
- 9 Yuan Wen, Guo Qin, Sang Minghuang *et al.*. Theoretical and experimental research on volt age sensing based on attenuated-total-reflection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(9): 1199~1202 (in Chinese)  
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
- 10 Shen Yuquan, Qiu Ling, Li Zao *et al.*. The second order nonlinear optical property of a series polyester containing push-pull azobenzene chromophore in their side chain[J]. *J. Materials Science*, 1999, **34**: 1513~1517
- 11 Mai Chen, Luping Yu, Larry R. Dalton *et al.*. New polymers with large and stable second-order nonlinear optical effect[J]. *Macromolecules*, 1991, **24**: 5421~5428
- 12 Cao Zhuangqi. *Transfer Matrix Technique in Guided Wave Optics* [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2001. 1~29 (in chinese)  
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. 1~29
- 13 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
- 14 Yi Jiang, Zhuangqi Cao, Qishun Shen *et al.*. Improved attenuated-total-reflection technique for measuring the electro-optic coefficients of nonlinear optical polymers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, **17**(5): 805~808