

热释电研究聚碳酸酯掺杂染料体系的玻璃化转变*

罗 强 印 杰** 朱子康 鲍忠桢

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 采用热刺激电流/松弛谱图分析法(TSC/RMA)研究了聚碳酸酯掺杂染料体系(TDAA/PC)的玻璃化转变,发现染料含量增加,体系的玻璃化转变温度(T_g)随之降低,玻璃化转变的温度范围变宽.在TDAA掺杂质量比达到4wt%时,其玻璃化转变(协同松弛)延伸至95℃,温度范围增加到35℃.在较大的温度范围内存在协同松弛,说明在低于 T_g 数十度的温度时,染料发色体的极化松弛仍然主要受聚合物玻璃化转变的控制.

关键词 热刺激电流,玻璃化转变,极化松弛,极化聚合物,掺杂体系

染料发色体的极化热稳定性是非线性光学(NLO)极化聚合物实现器件化的主要障碍,普遍认为NLO性质衰减的主要原因在于染料发色体的热活化运动和聚合物的松弛运动^[1].随着松弛研究的深入,发现染料发色体的重新取向与聚合物的大范围链段运动 α -转变(玻璃化转变)互相耦合^[1~4].与差式扫描量热分析(DSC)等传统聚合物松弛研究手段相比,热刺激电流具有高的分辨率和低的等效测试频率,尤其是松弛谱图分析法(RMA),对聚合物的协同松弛(玻璃化转变)具有较高的灵敏度,可以较准确地确定聚合物玻璃化转变的温度范围^[5,6].近来有关TSC用于NLO极化聚合物的松弛研究^[4,7~10],绝大部分都是反映染料发色体的热活化运动,较少研究聚合物的松弛过程.本文拟采用TSC/RMA,从聚合物松弛角度出发探讨染料发色体的掺入对体系玻璃化转变的影响,以获得有关极化热稳定性的进一步认识.

1 实验部分

1.1 试样膜的制备

将聚碳酸酯(PC,上海中联化工厂, $\bar{M}_n$ 为 2.3×10^4)和染料(2'-噻唑-4-(N,N-二甲基)氨基偶氮苯(TDAA),上海交通大学精细化工研究所提供)溶于氯仿,控制溶液的固含量为5wt%左右,掺杂比例(染料与聚合物的质量比)分别为0、1wt%、2wt%、4wt%,采用浇注成膜或旋转成膜法将溶液涂在铝箔上,加热(在 T_g 附近)真空干燥,膜的厚度在10~100 μ m范围内.

1.2 TSC谱图的测量

TSC的测量是在上海交通大学自制的热刺激电流仪上进行的,升温速度为3℃/min.

1.2.1 TSC的总体极化法(Global spectrum) 试样膜加一铝电极,固定于试样炉中,在氮气气氛中升温至玻璃化温度附近,施加一强静电场(极化场强约为10MV/m)进行平板极化,极化2min后,自然冷却至室温再去掉极化电压,试样两端连接至微电流计上,线性升温,记录电流-温度曲线,即为TSC总体极化图谱.

1.2.2 TSC的部分极化法(Fractional polarization) 试样膜在极化温度下施加强静电场进行平板极化,保持电场降温至极化温度以下10℃后,去掉极化电场,试样膜两端短接,自然冷却至极化温度以下50℃时,再与微电流计连接,线性升温测得电流-温度曲线,即为TSC部分极化图谱.

1.3 DSC谱图的测量

样品DSC曲线的测量是在PE Pyris I差热扫描量热仪中进行的.试样在氮气气流中升温至聚合物的玻璃化温度附近,迅速冷却后再次升温,记录下第二次升温过程中的热容变化,升温速度为20℃/min.

2 结果与讨论

真空干燥后的试样膜经热重分析(TGA)测试,在200℃内无失重,证明PC膜中的TDAA在实验温度范围内保持稳定.图1为聚碳酸酯及其染料掺杂体系的TSC总体极化谱图,随着染料掺

杂比例的提高,峰温逐渐降低,同时峰的宽度和高度都有所增加.同时采用 DSC 对掺杂体系进行分析,图 2 选取的是掺杂比例为 4wt% 组分的 DSC 谱图.

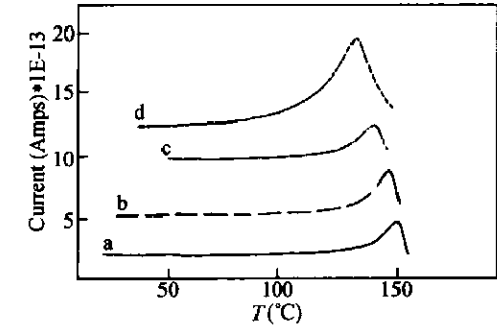


Fig. 1 Global TSC spectra for PC doped with a)0; b)1wt%;c)2wt%;d)4wt% of TDAA

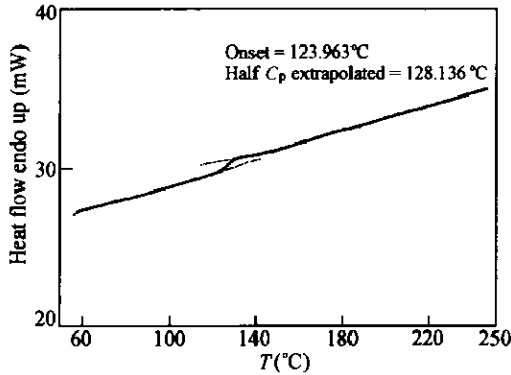


Fig. 2 DSC spectrum for PC doped with 4wt% of TDAA

图 3 为掺杂比例为 4wt% 的 PC 掺杂 TDAA 体系的 TSC 部分极化谱图,图中的短划线表示极化温度.由于计算松弛时间只需要对前半峰进行积分处理,因此部分极化法的电流峰只记录到峰顶出现后即停止.可以看到峰温一般都高于极化温度,在远离 T_g 时,电流峰较平坦,在玻璃化转变附近,电流峰变得尖锐,过后又趋于平缓.采用 RMA,对部分极化法的电流峰进行积分处理,由 Bucci 理论^[5],便可求得松弛时间,如图 4 所示.假定松弛时间与温度关系都服从 Arrhenius 方程,由此求得各个极化温度下的表观活化能 E_a ,见图 5.零熵预测(Zero entropy prediction)活化能曲线是根据绝对速率方程得到的^[6],由此计算的活化能与温度的关系如图 5 中直线所示.对于低温的非协同松弛(次级松弛等),测量的 E_a 应该与零熵预测的 E_a 值一致.对于协同松弛(玻璃化

转变),测量的 E_a 将偏离预测值,而在 T_g 附近达到最大值,取 E_a 偏离预测值时的温度作为玻璃化转变的温度下限,由此可确定玻璃化转变的温度范围^[5,6].

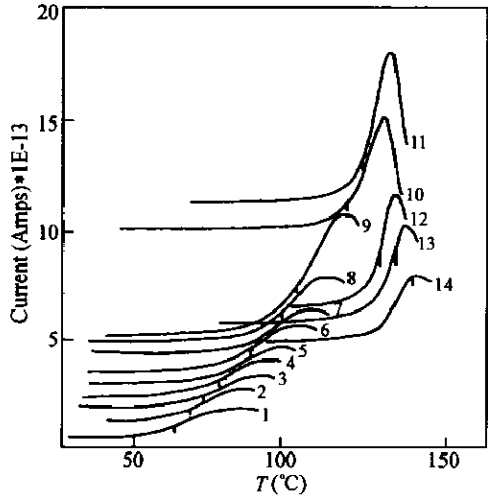


Fig. 3 Fractional polarization spectra for PC doped with 4wt% of TDAA
The short dash lines indicate the polarization temperature.

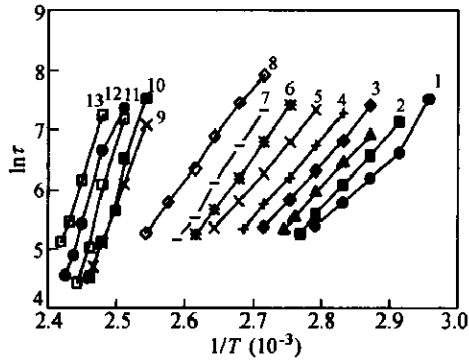


Fig. 4 Arrhenius plots of Bucci curves for PC doped with 4wt% of TDAA calculated from the fractional polarization spectra

体系中其它染料含量的研究结果如图 5 所示,随着染料的加入, E_a 值逐渐降低,同时从更低的温度开始偏离预测值.

RMA 确定 PC 掺杂染料体系玻璃化转变的温度范围如图 6 所示,从图中发现 DSC 测得玻璃化转变的温度范围相比 RMA 结果要窄.对于链段协同松弛运动,TSC/RMA 的灵敏度与传统测试方法相比要高得多,这在 TSC 对大量聚合物的松弛研究中都得到了充分体现^[5,6].

从图 6 中还可以看出,随着染料的掺入,玻璃

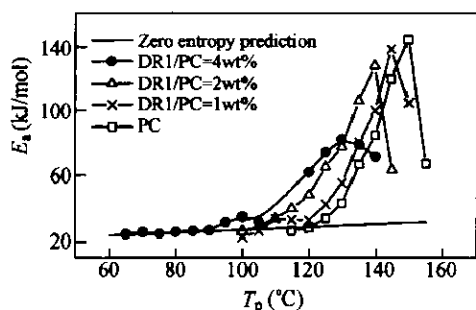


Fig.5 Apparent activation energy E_a versus polarization temperature for PC doped with different amounts of TDAA

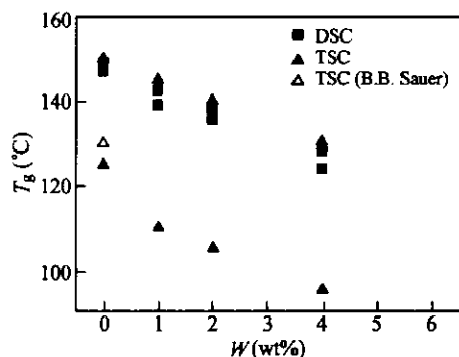


Fig.6 Comparison of the temperature range of glass transition for PC doped with TDAA obtained by TSC and DSC

Results obtained by DSC was estimated from the temperature of the onset at which the heat flow line deviates from the base line.

化转变的温度范围变宽.如此大的温度范围,是否由于 β 转变与 α 转变的融合引起的?实验结果表明,可以排除 β 转变因素.温度范围的变宽与染料的加入有明显的关系,根据自由体积理论,小分子的加入,可以明显降低 T_g .对于PC, T_g 与 T_p 存在如式(1)所示的经验关系式^[11]

$$T_p \cong 0.32 T_g (K) \quad (1)$$

染料小分子的加入,在降低了聚合物 T_g 的同时很难认为 β 转变会移向高温.而且实验证明,PC中存在二氯甲烷、水等小分子时, β 转变的松弛强度明显降低,峰温移向低温^[11].同时考虑到在TSC的等效测试频率下,原来位于 -130°C 附近PC的 β 转变^[6],与玻璃化转变融合的可能性很小.综上所述,染料小分子的加入造成玻璃化转变温度范围的变宽,主要是对PC协同松弛运动(α 转变)影响的结果.

众所周知,染料的掺杂比例增加,会降低聚合

物的 T_g ,并因此降低染料发色体的极化热稳定性,这与图6结果相一致.同时更值得注意的是,PC玻璃化转变的温度范围随之变宽,对于掺杂比例为4wt%的PC,玻璃化转变的温度范围增加至 35°C ,玻璃化转变延伸至 95°C .说明协同松弛跨越一个较大的温度范围,可以在较低的温度进行,这对极化热稳定性的降低有着更明显的作用.认识到这一点,将有助于对NLO极化聚合物的松弛现象获得更深入的了解.

首先,在聚合物 T_g 以下温度发生的极化松弛,其松弛时间的决定因素却是玻璃化转变?对于PC等大多数无定型的均聚物,活化能在 T_g 附近开始偏离理论值,玻璃化转变是一个很窄的温度范围^[5],因此在低于 T_g 时的松弛运动为次级松弛.当掺入染料后,PC的玻璃化转变范围变宽,使得在低于 T_g 数十度的温度范围内,协同松弛依然存在.尽管协同松弛在整个松弛中占的比例很小,然而大量的实验证明,染料发色体的极化松弛主要受链段的协同松弛控制^[1-4].因此,当温度低于DSC测得的 T_g 值时,玻璃化转变(协同松弛)仍然控制着染料发色体的极化松弛.

其次,玻璃化转变温度范围的确定,可以更好地说明松弛时间与温度关系的非Arrhenius行为.对于粘弹性松弛,当温度高于 T_g 时,松弛时间与温度关系常用W-L-F方程表示,次级松弛则服从Arrhenius方程^[12].对于极化松弛,Stahelin等^[13]研究了PMMA、聚醚酰亚胺等聚合物掺杂染料体系,发现温度低于 T_g 时染料发色体的极化松弛时间与温度关系不符合Arrhenius方程.同样Kattz^[14]的实验结果表明,在低于 T_g 的一定温度范围内,极化松弛时间对温度的依赖性偏离Arrhenius方程.

考虑到实验中极化松弛的测定,大多数是在 $T_g - 100^\circ\text{C}$ 至 T_g 范围进行^[1-4,7,9,10,13,14].当温度低于DSC测得的 T_g 值时,并不意味着玻璃化转变(协同松弛)的完全冻结,在此温度范围协同松弛的存在,使得极化松弛是一个多重松弛,协同松弛和次级松弛都对极化强度的衰减做出了贡献,因此松弛时间与温度关系自然不符合Arrhenius方程.可以推论,当温度降低到足以使协同松弛完全冻结,极化松弛时间与温度的关系将重新符合Arrhenius方程.在Stahelin等^[13]用二阶谐波拟合的松弛时间对温度图谱中,低温段的松弛时间 τ 取对数后对温度 T 的倒数作图,呈

直线关系,可以证明以上推论的合理性.对于在 T_g 以下偏离 Arrhenius 方程的极化松弛, Kattz^[14] 尽管提出不同的松弛时间与温度关系,

但同时预测,温度远远低于 T_g ($T < T_g - 100^\circ\text{C}$) 时,松弛时间对温度的依赖性将符合 Arrhenius 方程.

REFERENCES

- 1 Singer K D. Adv Nonlinear Opt, 1996, 3: 193~220
- 2 Burland D M, Miller R D, Walsh C A. Chem Rev, 1994, 94: 31~75
- 3 Ghebremichale F, Kuzyk M G, Lackritz H S. Prog Polym Sci, 1997, 22: 1147~1201
- 4 Kohler W, Robello D R, Dao P T. J Chem Phys, 1990, 12: 9157~9166
- 5 Sauer B B, Kim Y H. Macromolecules, 1997, 30: 3323~3328
- 6 Nogales A, Sauer B B. J Polym Sci, Polym Phys, 1998, 36: 913~918
- 7 Zheng G Q, Xu Y L, Wang W L. Polym Int, 1994, 35: 273~280
- 8 Ren W, Bauer S, Yilmaz S. J Appl Phys, 1994, 75: 7211~7219
- 9 White K M, Cross E M, Francis C V. Polym Prepr, 1994, 35: 172~173
- 10 Tsutsumi N, Matsumoto O, Sakai W. Macromolecules, 1997, 30: 4584~4589
- 11 Qian Baogong(钱保功), Xu Guanfan(许观藩), Yu Fusheng(余赋生). Transition and Relaxation of Polymers(聚合物的转变与松弛). Science Press. Beijing: 1986. 180~534
- 12 Hedvig P. Dielectric Spectroscopy of Polymer. Beijing: Mechanical Industry Press, 1981. 53
- 13 Stahelin M, Walsh C A, Burland R D. J Appl Phys, 1993, 73: 8471~8479
- 14 Kaatz P, Pretre P, Meier U. Macromolecules, 1996, 29: 1666~1678

GLASS TRANSITION OF POLYCARBONATE DOPED WITH DYES STUDIED BY TSC

LUO Qiang, YIN Jie, ZHU Zikang, BAO Zhongzhen

(School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Thermal stimulated current/relaxation map analysis (TSC/RMA) is applied to study 2'-thiazole-4-(*N,N*-dimethyl)amino azobenzene/polycarbonate (TDAA/PC) system in an attempt to understand the influence of the dye doping content on the glass transition of the system. When the doping level increases to 4% (weight percent), the low temperature tail of glass transition extends to 95°C and the temperature range of glass transition increases to 35°C . The observation of the cooperative relaxation in a quite wide temperature range indicates that the dipolar relaxation of the dye is principally controlled by the glass transition at temperature tens degrees below T_g .

Key words Thermal stimulated current, Glass transition, Dipolar relaxation, Guest-host system, Poled polymer