

Relaxation mechanisms in nonlinear optical polymers

Doctoral Thesis

Author(s):

Prêtre, Philippe

Publication date:

1995

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001475129>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH No. 11193

**Relaxation Mechanisms in Nonlinear Optical
Polymers**

A dissertation submitted to the
Swiss Federal Institute of Technology
Zürich

for the degree of Doctor of Natural Sciences

presented by

Philippe Prêtre

Dipl. Phys. ETH
born May 4, 1963
citizen of Corgémont, BE

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. P. Günter, examiner
Prof. Dr. U.W. Suter, co-examiner

1995

Abstract

Understanding relaxational processes in nonlinear optical polymeric materials is of fundamental importance in order to evaluate the long-term stability of poled polymers. Although the possibility of using poled polymers for nonlinear optical and electro-optic applications was proposed some time ago, the actual usefulness of these materials has remained questionable due to stability problems of the poling induced order of the nonlinear optical chromophores within these polymers.

An essential requirement for stabilizing polymeric nonlinear optical materials is the formation of a glassy state at relatively high temperatures. Amorphous polymers, among other glasses, typically show evidence of a phase transition from a liquid-like to a glassy state when cooled from high temperatures. The temperature at which this transition occurs, known as the glass transition, T_g , is recognized to be primarily a kinetic phenomenon, whether or not it is valid to classify it as a true phase transition. The physical origin of the glass transition is primarily associated with the cooperative motions of large scale molecular segments of the polymer. The actual experimental observation of a glass transition is most easily probed by measuring enthalpic changes in the polymer as a function of temperature via differential scanning calorimetry (DSC). Several phenomenological theories describe the primary aspects of the glass transition, at least as they are experimentally observed.

In this work a variation of one the phenomenological theories, the Adam-Gibbs theory based on the Tool-Narayanaswamy approach, was used in an attempt to gain a better understanding of the temperature dependence of relaxational processes in nonlinear optical polymers. The variation consists of the replacement of the weakly developed preexponential time factor by physically more meaningful terms, primarily the relaxation time at T_g . As a result, a normalized relaxation law below T_g with $(T_g - T)/T$ as the relevant scaling parameter was proposed. With the help of this model relaxation times as a function of both temperature and processing conditions (cooling rates, annealing times and temperatures, etc.) could be calculated. An algorithm was developed for modeling most of the observed thermal responses of glassy polymers as they are probed by DSC measurements. Extensive enthalpy relaxation measurements on amorphous modified polyimide side chain polymers were successfully

described by the model predictions in the case of simple cooling processes. However, the modeling of the DSC measurements was based on extreme (although still physically meaningful) parameters. In addition, the results for physically aged or sub- T_g annealed probes were in qualitative agreement with the model expectations.

Dielectric relaxation measurements above T_g and decay measurements of the second harmonic light produced from poled polymer films below T_g were performed in order to relate results from enthalpic measurements to the orientational stability of the induced nonlinear optical properties as the main aspect from a technological point of view. The combination of these measurements confirmed the proposed normalized relaxation law for nonlinear optical side chain polymers. In contrast, similar guest host systems appear to have a limited relative thermal stability due to the weak coupling of the chromophores to the polymer backbone. Typically, nonlinear optical side chain polymers with a T_g of 170 °C are expected to retain 40 % of their initial second harmonic response for at least 10 years at 80 °C with a possible increase in the relaxation time by one order of magnitude through an appropriate annealing process.

Of further importance is the connection to well established phenomenological descriptions of the behavior of glassy materials above the glass transition, mainly the Williams-Landel-Ferry (WLF) theory. The Tool-Narayanaswamy procedure using appropriate WLF parameters for the nonlinear optical polymers provided an excellent framework for the nonlinear extension of the liquid state relaxation behavior through the glass transition as suggested by the consistency between observed and calculated relaxation times below the glass transition.

Zusammenfassung

Zur Beschreibung der Langzeitstabilität gepolter Polymere ist das Verständnis der Relaxationsprozesse in solchen Materialien von grosser Wichtigkeit. Obwohl der Gebrauch gepolter Polymere für nichtlinear optische und elektro-optische Anwendungen bereits vor einiger Zeit vorgeschlagen wurde, blieb deren Tauglichkeit aus Gründen von Stabilitätsproblemen der induzierten Ordnung der nichtlinear optischen Chromophore bisher unsicher.

Wichtig zur Stabilisierung nichtlinear optischer Polymere ist die Bildung einer Glasphase bei relativ hohen Temperaturen. Amorphe Polymere, wie andere Gläser auch, zeigen typischerweise einen Phasenübergang von einem flüssigkeitsähnlichen zu einem glasartigen Zustand, wenn sie von hohen Temperaturen abgekühlt werden. Die Glasstemperatur T_g , bei welcher dieser Übergang stattfindet, ist primär ein kinetisches Phänomen, ob nun ein wirklicher Phasenübergang vorliegt oder auch nicht. Ihr physikalischer Ursprung liegt hauptsächlich in der gekoppelten Bewegung weitreichender Molekularsegmente des Polymers. Am einfachsten kann der Glasübergang durch das Messen von Enthalpieänderungen des Polymers als Funktion der Temperatur mittels der DSC-Methode (Differential Scanning Calorimetry) studiert werden. Daneben existieren mehrere phänomenologische Theorien zur Beschreibung der primären Aspekte des Glasübergangs, wenigstens so weit sie experimentell beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurde eine leicht modifizierte Version einer dieser phänomenologischen Theorien - die Adam-Gibbs Theorie basierend auf dem Tool-Narayanaswamy Formalismus - dazu verwendet, die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsprozesse in nichtlinear optischen Polymeren zu verstehen. Die Modifikation besteht im Ersetzen eines theoretisch nur wage deutbaren Proportionalitätsfaktors durch physikalisch sinnvollere Terme, primär die Relaxationszeit bei der Glasstemperatur. Als direktes Resultat konnte ein normiertes Relaxationsgesetz unterhalb T_g mit $(T_g - T)/T$ als relevantem Skalierungsparameter postuliert werden. Dieses Modell erlaubte auch die Berechnung von Relaxationszeiten als Funktion sowohl der Temperatur als auch anderer Prozessbedingungen (Kühlraten, Aushärtzeiten und -temperaturen, etc.). Ein dazu entwickelter Algorithmus diente der Modellierung der meisten beobachteten thermi-

schen Reaktion glasartiger Materialien, wie sie in DSC-Experimenten gemessen werden. Umfangreiche Enthalpie-Relaxationsmessungen an amorphen, modifizierten Polyimid-Seitenketten-Polymeren konnten im Falle einfacher Kühlprozesse erfolgreich beschrieben werden. Allerdings wurde dazu eine Parametrisierung mit Werten im Grenzbereich des physikalisch Sinnvollen benötigt. Im weiteren waren auch die Resultate ausgehärteter Proben in qualitativer Übereinstimmung mit den Modellberechnungen.

Um die Beziehung der Resultate der DSC-Messungen zur Stabilität der induzierten, nichtlinear optischen Eigenschaften als wichtigstem technologischen Aspekt herauszufinden, wurden weitere Relaxationsmessungen durchgeführt. Oberhalb der Glastemperatur waren dies dielektrische Verlustmessungen und unterhalb der Glastemperatur Messungen des Zerfalls des frequenzverdoppelten, nichtlinear optischen Signals, das durch gepolte Polymere produziert werden kann. Mit der Kombination all dieser Messungen konnte das normalisierte Relaxationsgesetz für nichtlinear optische Seitenkettenpolymere bestätigt werden. Vergleichbare Gast-Wirt-Systeme hingegen scheinen aufgrund der schwachen Kopplung der Chromophore an die Polymerhauptkette eine beschränkte thermische Stabilität aufzuweisen. Seitenkettenpolymere mit einer Glastemperatur von 170 °C behalten typischerweise 40 % ihrer ursprünglichen nichtlinear optischen Eigenschaften für mindestens 10 Jahre bei 80 °C bei. Durch einen geeigneten Aushärtungsprozess lässt sich dieser Wert noch um eine weitere Größenordnung erhöhen.

Weiter von Bedeutung ist die Verbindung zu etablierten phänomenologischen Theorien, vornehmlich zu derjenigen von Williams, Landel und Ferry (WLF). Der Tool-Narayanaswamy Formalismus lieferte mit der WLF Parametrisierung einen ausgezeichneten Rahmen für die nicht-lineare Erweiterung des Relaxationsverhaltens der Flüssigphase in den Bereich des Glasübergangs. Untermuert wurde dies vor allem durch die Übereinstimmung beobachteter und berechneter Relaxationszeiten unterhalb des Glasübergangs.