

研究简报

用光干涉法测定聚合物的折射率、
热膨胀系数及玻璃化温度*

李长江 岑安邦

(北京化工学院)

聚合物的折射率 n 是表征其光学性质的基本参数之一。块状透明聚合物的折射率通常是用 Abbe 折射仪测定的。薄膜样品折射率的测定较为困难,一般也是通过全内反射临界角的测量来得到的,精度一般为 10^{-3} 。用这种方法不易测定双折射及折射率随温度等的微小变化,给一些研究带来了较大的误差^[1]。

另一方面,聚合物的折射率与克分子极化强度 R 的关系由 Lorentz-Lorenz 方程

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{M} \rho \quad (1)$$

给出,其中 M 是分子量, ρ 为密度。而光在均匀透明聚合物中传播的光程 δ 为聚合物的折射率与光在介质中光路程的几何长度 l 的乘积:

$$\delta = nl \quad (2)$$

可见,研究折射率或光程随温度的变化,与研究物质热膨胀一样,能够提供有关聚合物的结构和热力学状态转变的有用信息。

由式 (2) 对温度求导数可得相对光程温度系数等于相对折射率温度系数和热膨胀系数的代数和:

$$\frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dT} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{3\rho} \frac{d\rho}{dT} \quad (3)$$

一般,高聚物的 $\frac{dn}{dT} < 0$, $\frac{d\rho}{dT} < 0$, 且在玻璃化温度 T_g 处均有明显变化。这就使得光程随温度变化曲线的斜率在 T_g 附近发生明显的变化,从而测定 T_g 。

将式 (1) 对温度求导数,可得相对折射率温度系数与热膨胀系数的如下关系

$$\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = - \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{2n^2} \alpha \quad (4)$$

将式 (4) 代入式 (3) 得

$$\frac{1}{\delta} \frac{d\delta}{dT} = \left[1 - \frac{(n^2 + 2)(n^2 - 1)}{2n^2} \right] \alpha \quad (5)$$

式 (5) 中方括号中的因子,在 $T < T_g$ 时,对于特定的高聚物可视为常数。这样,从光程随温度的变化曲线中就可以同时得到热膨胀系数 α 和折射率温度系数。

* 1984年1月11日收到。

用光干涉法能够十分灵敏地检测光程的微小变化 ($0.02\mu\text{m}$ 以下)。实验装置为一 Rayleigh 干涉仪系统^[2], 如图 1 所示。从狭缝 S 发出的光, 经透镜 L_1 准直后照到平行于 S 的双缝 S_1 和 S_2 上。从 S_1 和 S_2 发出的两束相干平行光, 其上部分别垂直穿过待测样品 T 、固定补偿片 c_1 和比较样品 T_0 和可调补偿片 c_2 , 然后由透镜 L_2 会聚在它的焦平面上。根据 Young 双缝干涉原理, 在此相干形成平行于狭缝的主条纹系统。其零级亮条纹对于光轴中心的位置与两光束的光程差成正比地改变。而从双缝发出的两束相干平行光的下半部分未经任何样品, 所以在此形成一个固定的副条纹系统, 其条纹间隔与主条纹系统的相同, 而且它的上边缘与主条纹系统的下边缘衔接。这样副条纹系统就为计量主条纹系统偏移了多少条纹数提供了基准标记。测量时, 采用白光作光源, 调节可调补偿片 c_2 的显微读数系统, 以连续改变 S_2 来的光的光程, 使主条纹系统的消色差的零级亮条纹的位置移动, 直到与副条纹系统的零级亮条纹完全重合。这样, T 和 T_0 的光程差所引起的主条纹系统的位移就可以通过显微读数系统检测出来。补偿器的读数与主系统的条纹级数间的对应关系可用单色光(钠黄光)校准。于是待测样品的折射率 n 就可由下式计算出来:

$$nl - n_0l_0 = \lambda\Delta m \quad (6)$$

式中 n_0 , l_0 分别为比较样品的折射率和厚度, λ 为单色光的波长, Δm 为主条纹系统因待测样品和比较样品间的光程差所引起的干涉条纹级次的改变量(即移动的条纹数)。

由于 Rayleigh 干涉仪系统是一种用于精确测定光程差的装置, 因此它更适合于测量样品光程随温度的微小变化。为此, 只需将待测样品置于一管状恒温器中, 光可沿其轴向

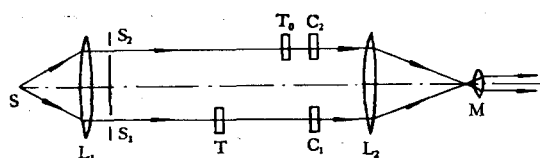


图 1 实验装置示意图

S 狭缝光源; L_1 透镜; S_1 、 S_2 双缝; T 待测样品; T_0 比较样品; L_2 透镜;
 C_1 固定补偿片; C_2 可调补偿片; M 显微读数系统。

通过。这里用的恒温器在 $-60\sim 120^\circ\text{C}$ 温度范围内, 可连续等速升温, 温度测量精度为 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

待测样品为聚合物薄膜或薄片。由于补偿片所能补偿的光程差是有限的, 所以在以空气为比较样品时, 薄膜样品的厚度 l 取 $10\sim 100\mu\text{m}$ 为宜。而在测量样品的光程随温度的变化时, 样品的厚度应在 0.5mm 以上, 以保证足够的灵敏度。薄膜样品的厚度也是用光干涉法测量的, 其精度为 10^{-4} 。

用光干涉法测定聚合物薄膜的折射率, 其精度比全反射法高, 而且折射率的测定范围不受限制。表 1 列出了我们用光干涉法测定的几种聚合物薄膜在 20°C 下的折射率 n_D , 圆括号内的数字表示最后两位有效数字的标准误差。为了便于比较, 表中还给出了文献中用全反射法测量的结果。

图 2、图 3 分别为 PS 和 PET 样品在升温速度 $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 条件下测得的光程随温度变

表 1 几种聚合物薄膜的折射率

样品名称	n_D	
	光干涉法	全反射法
PP	1.4791(06)	1.49 ^[1]
PS	1.6106(05)	1.599 ^[3]
PET	1.5965(08)	1.588 ^[4]
PVDF	1.4406(15)	1.434 ^[5]
PE	1.4990(08)	1.51—1.545 ^[6]
PVC	1.5448(03)	1.54—1.55 ^[6]
PVAC	1.4576(12)	1.4665 ^[6]
CA	1.4604(08)	1.48—1.50 ^[6]

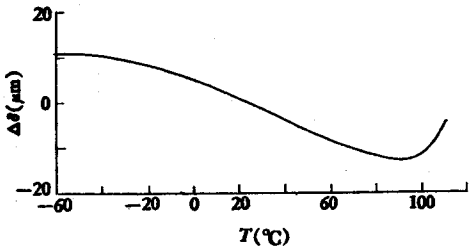


图 2 PS 样品 $\delta(T)$ 曲线

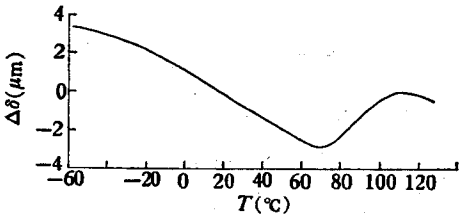


图 3 PET 样品 $\delta(T)$ 曲线

表 2 光干涉法测定的几种聚合物的 T_g 、 α 和 $\frac{dn}{dT}$

样品名称	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$\alpha(1/^{\circ}\text{C})$	$\frac{dn}{dT}(1/^{\circ}\text{C})$
PS	92	1.02×10^{-4}	-2.32×10^{-4}
PET	70	1.05×10^{-4}	-2.31×10^{-4}
PMMA	102	2.51×10^{-4}	-4.33×10^{-4}
PVC	55	1.57×10^{-4}	-3.09×10^{-4}

化的曲线 $\delta(T)$ 。当 $T < T_g$ 时,光程随温度的增加而减小;而当 $T > T_g$ 时,光程随温度的增加而增大。曲线在 T_g 处出现极点,这一点很容易在实验中通过主条纹系统移动方向的变化,十分灵敏、准确地测定出来。对 PMMA 和 PVC 样品也表现了相同的特性。用这一方法测定的几种聚合物的 T_g 列于表 2 中。还列出了由 $\delta(T)$ 曲线上同时得到的这种样品的热膨胀系数和折射率温度系数。

实验结果表明,光干涉法是测定聚合物的光学、热学性质和研究其结构和热力学状态转变的简单、灵敏的实验方法之一。

参 考 文 献

[1] Cavanaugh, D. B., Wang, C. H., *J. Appl. Phys.*, 1982, 53 (4), 2793.
[2] Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, 6th ed., Pergamon Press, Oxford, 1980, p. 268.
[3] Lindsay, S. M., Halawith, B., Patterson, G. D., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1982, 20, 583.
[4] Cavanaugh, D. B., Wang, C. H., *J. Appl. Phys.*, 1981, 52, 5998.

- [5] Wang, C. H., Cavanaugh, D. B., Hagashigaki, Y., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 941.
[6] Brandrup, J., Immergut, E. H. Ed., *Polymer Handbook*, 2nd ed., Wiley interscience, New York, 1975, p. III-241.

A SIMPLE OPTICAL INTERFERENCE METHOD FOR T_g , REFRACTIVE INDEX AND THERMAL EXPANSION DETERMINATION

LI Changjiang and CEN Anbang
(Beijing Institute of Chemical Technology)

ABSTRACT

This paper reported a method to measure refractive index of transparent polymer films using Rayleigh interferometer. In the range of $-60-120^{\circ}\text{C}$, plots of the optical path of light transmission in the polymer vs various temperatures were obtained, and from the same curves T_g , thermal expansion coefficient and temperature coefficient of refractive index of polymer films were estimated. It is shown that optical interference method is a simple and sensitive method.