

用会聚偏振光测定双轴热拉伸 有机玻璃板的双折射值的研究*

吕 锡 慈 罗 和 璋

(中国科学技术大学近代化学系) (化工部锦西化工研究院)

摘 要

介绍了用会聚偏振光测定双轴热拉伸定向有机玻璃板双折射值的原理和实验方法,并提出了对 Kramer 计算公式的简化和改进。测定了双折射值与拉伸度、拉伸温度的关系并分析了干涉图。

有机玻璃经双轴热拉伸定向以后,是光学各向异性材料,可用其双折射值来表征分子取向程度^[1,2]。然而,因为是双轴取向结构,故不能用一般测定单轴取向高聚物双折射值的方法。Kramer 根据二轴晶体在聚敛偏振光下的特性^[3],提出了会聚偏振光方法^[2,4,5],但计算繁杂。本工作是对 Kramer 提出的计算公式的简化和改进,并在此基础上测定了双轴定向有机玻璃双折射干涉图及双折射值与拉伸度、拉伸温度等的关系。

一、原 理

双轴定向有机玻璃具有“二光轴晶体”的光学性能,三个主折光指数值 α 、 β 、 γ 各不一样(γ 垂直取向平面)。对具有这种光学特性的材料,不能简单地用补偿器测定双折射值($\gamma-\alpha$)或($\gamma-\beta$)。虽然双轴定向有机玻璃板厚度比较大,可以在同时垂直于拉伸方向和拉伸平面的方向上切取并抛光小块样品,用平行偏振光测定双折射值,但必须先确定拉伸方向。Kramer 提出用会聚偏振光测定双轴定向有机玻璃的双折射值^[2,4,5],仪器原理见图 1。光源 L 发出的光通过起偏振片 P,高度会聚的透镜 C 成象在 F 点后,以锥状光束照在样品 S 上。锥状光束中的光以不同角度照射在样品上,这和平行光在所有入射角(小于最大锥角)下倾斜入射样品的效果是一样的。偏振光的两个成份在通过具有双折射特性的板材后要发生相对滞后,在滞后值等于波长整数倍的那种角度位

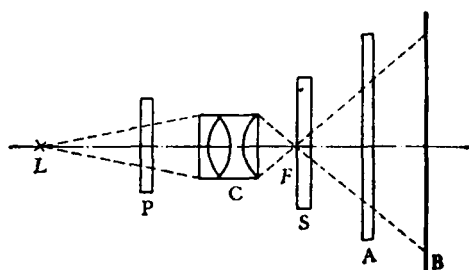


图 1 会聚偏振光测双轴定向有机玻璃
双折射值原理图

L 光源, P 起偏振片, C 聚光透镜,
S 样品, A 检偏振片, B 屏

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1979 年 2 月 1 日收到。

置上,两个成份经过检偏振片以后在屏上形成干涉图。然而,平行偏振光倾斜入射双轴取向平面时,在任意入射角 i 时的双折射值 $(\gamma' - \alpha')$ 和该材料的极大双折射值 $(\gamma - \alpha)$ 之间有如下关系^[2,6]:

$$(\gamma' - \alpha') = (\gamma - \alpha) \sin \theta \cdot \sin \theta' \quad (1)$$

样品中光轴、主折光指数和入射光方向关系见图 2。样品厚为 b ; θ' , θ 分别为样品中光束与两光轴 A_1 、 A_2 之间的夹角; V 为光轴与主折光指数 γ 之间的夹角。由图 2 中不难看出:

$$\left. \begin{aligned} \theta &= \phi + V \\ \theta' &= \phi - V \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

同时,在折射角为 ϕ 的倾斜入射中,双折射滞后值 R 为:

$$R = b(\gamma' - \alpha') / \lambda \cos \phi \quad (3)$$

故,

$$(\gamma' - \alpha') = R \lambda \cos \phi / b \quad (4)$$

由屏上干涉级数和公式 (4) 可算出任意入射角 i 时的双折射值 $(\gamma' - \alpha')$ 。这样,由公式 (1) 求极大双折射值 $(\gamma - \alpha)$, 便是通过干涉图而计算角 θ 和 θ' (或角 ϕ 和角 V) 的问题了。

Kramer^[2] 根据折射定律推导得:

$$c = (a + d) \frac{n \sin \phi}{(1 - n^2 \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}}} + b \operatorname{tg} \phi + t \frac{\frac{n}{n'} \sin \phi}{\left(1 - \frac{n^2}{n'^2} \sin^2 \phi\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

其中, c 为干涉环长半轴 (测 V 角时为两光轴露点距离 $1/2$), a 为 F 到样品表面的距离, d 为样品另一面到检偏振片的距离, 屏与检偏振片叠合在一起厚为 t 。

当 t 比 $(a + d)$ 小许多时, 式 (5) 中最后一项可忽略不计。 (5) 式两边都除以 $(a + d)$, 则得到无量纲表达式

$$C = \frac{n \sin \phi}{(1 - n^2 \sin^2 \phi)^{\frac{1}{2}}} + B \operatorname{tg} \phi \quad (6)$$

其中, $C = c / (a + d)$, $B = b / (a + d)$

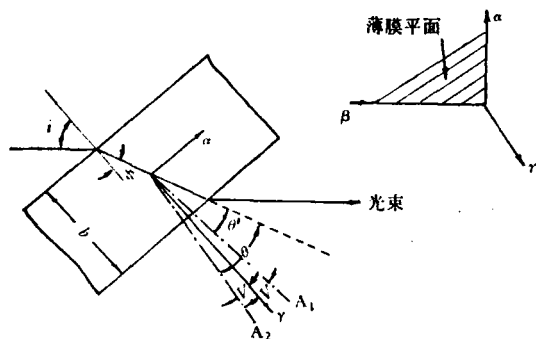


图 2 双轴定向有机玻璃入射光、折射光、主折光指数、光轴关系图

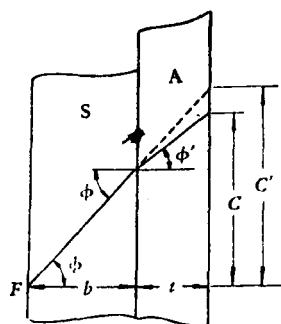


图 3 简化后的光路计算图

式中 n 和 n' 分别为有机玻璃样品和检偏振片玻璃的折光指数。(6) 式即为 Kramer 由测定 a 、 b 、 c 、 d 值求算角 ϕ 的计算公式。但公式(6)不能直接解出, 只能用平分法或图解法, 计算繁杂。为此我们作了简化改进处理。

在(5)式中, 当 $n \approx n'$ 时可将仪器设计得使式中 $(a + d)$ 项为零, 而对第三项作 $n \approx n'$ 的近似处理, 从而可得简便计算公式。当样品表面正好处在光源的象点 F 上, 检偏振片叠放在样品的另一面上, 则便满足 $a + d = 0$ 的要求。简化后的光路计算见图3。

由图3, $a = 0$, $d = 0$; 又, 因为 $n \approx n'$, 因此公式(5)可化为:

$$c = (b + t) \cdot \lg \phi \quad (7)$$

这样, 测定 c 值后可直接由(7)式算出角 ϕ 。类似地可求出角 V 。再由公式(1)、(4), 可计算得 $(\gamma - \alpha)$ 值。根据图3, 作 $n \approx n'$ 假定时, 引入约 1% 误差*。

二、仪器及双折射值测定

光源为北京灯泡厂生产的溴钨灯, 22 伏, 250 瓦。它的灯丝面积小, 干涉图及消光影边界清晰。检偏振片装在有机玻璃框架里, 可以作 360° 旋转。使用南京江南光学仪器厂 800 倍显微镜载物台下的聚光透镜。光源到透镜的距离取 265 毫米, 能同时满足干涉图清晰度和亮度的要求。为便于干涉图形的观察和测量, 仪器元件安装在直立的带有散热装置的铁皮箱中。实验在暗室中进行。

下面是按简化公式(7)进行的计算, 以说明双折射值的测定计算步骤。

样品: 聚甲基丙烯酸甲酯拉伸板, $b = 9.65$ 毫米; 检偏振片厚 $t = 4$ 毫米, 由干涉图测得

$$2c_1 = 2.5 \text{ 毫米 (两光轴露点之距离)}$$

$$2c_2 = 11.1 \text{ 毫米 (第一级干涉椭圆之长轴)}$$

由公式(7),

$$\lg \phi = c_2 / (b + t) = 0.406, \quad \phi = 22^\circ 6'$$

$$\lg V = c_1 / (b + t) = 0.0915, \quad V = 5^\circ 14'$$

$$\theta = \phi + V = 27^\circ 20'$$

$$\theta' = \phi - V = 16^\circ 52'$$

由(1)、(4)式:

$$(\gamma - \alpha) = \frac{5000 \times \cos \phi \times 10^{-7}}{9.65 \times \sin \theta \cdot \sin \theta'} = 3.61 \times 10^{-4}$$

$$(\gamma - \beta) / (\gamma - \alpha) = \cos^2 V \text{ (见文献 3)}$$

$$(\gamma - \beta) = 3.56 \times 10^{-4}$$

这里用对人眼相对灵敏度为 30% 的绿光 $5000 \text{ \AA}$ 进行换算。

* $n = 1.496$, $n' = 1.535$, 所以 $\sin \phi' / \sin \phi = 0.975$ 。由图 3 知, $\Delta c = c' - c = t(\sin \phi - \sin \phi') / \cos \phi \approx 25t \cdot \lg \phi / 1000$ 。

实验中应用简化公式, 一般 $\phi \approx 22^\circ$, $c \approx 5$ 毫米, 仪器常数 $t = 4$ 毫米, 所以 $\Delta c / c \times 100\% \approx 1\%$ 。

这就是说, 作 $n \approx n'$ 处理, 将实际测量值 c 当作 c' 计算时约引入 1% 左右误差。

三、结果和讨论

实验用样品为不含增塑剂的有机玻璃在 135°C 下双轴拉伸的板材。

用会聚偏振光测定双轴拉伸有机玻璃双折射的干涉图见图 4, 其中 (a) 是拉伸比较均匀处, (b) 是拉伸不均匀处的干涉图。对应于图 4(a) 的主折光指数 α 、 β 、 γ , 两光轴露点 A_1 、 A_2 , 消光影及两偏振片的振动方向 P-P、A-A 关系见图 5。在干涉环长轴方向上有一对双曲线, 为消光影, 这是在 P-P、A-A 方向振动的光, 即两偏振片振动方向的反映。双曲线的顶点即是光轴的出露点。两光轴露点之间的距离 $2c_1$ 越大, 对应的角 $2V$ 就大。在拉伸比较均匀的地方 $2c_1$ 就小 (图 4a), 在板材周边部分 $2c_1$ 就大 (图 4b)。图上所见到

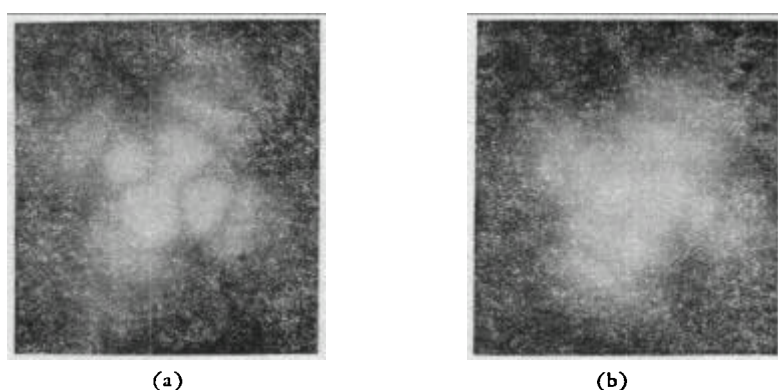


图 4 会聚偏光仪测定定向有机玻璃双折射干涉图, (a) 拉伸比较均匀处, (b) 拉伸不均匀处。

的第一级干涉色带较为清楚, 第二级干涉色带更宽, 但光度更弱。干涉环的长轴即为测定的 $2c_2$ 值, 板材上拉伸比较均匀的地方, 干涉环近似于圆或长短轴相近的椭圆; 拉伸不均匀的地方, 干涉椭圆长短轴之差值就大, 直到拉伸板材的周边部分, 干涉图成了哑铃形的外形。

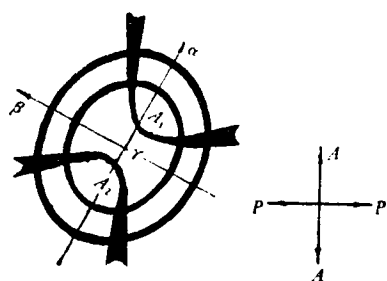


图 5 对应图 4(a) 上主折光指数 α 、 β 、 γ 和光轴露点 A_1 、 A_2 消光影及偏振片振动方向 P-P、A-A 关系图, 内圈为第一级干涉。

然而, 在两个拉伸夹具之间的板材边缘处, 哑铃形的长轴顺着板边排列; 而在夹具的正上方, 哑铃形长轴垂直板边排列。这表明在板边的不同地方, 分子的主要取向方向不一样。这一情况当然要影响到离板边稍远的地方。

曾分别测定双轴定向有机玻璃干涉图长、短轴上的双折射值 $(\gamma - \alpha)$ 、 $(\gamma - \beta)$, 以及用热松弛回弹法^[7]测定长、短轴方向的拉伸比, 结果列于表 1。

$$\text{样品 A } (\gamma - \beta)/(\gamma - \alpha) = 0.985$$

$$(\gamma - \alpha) = 4.55 \times 10^{-4}$$

$$\text{样品 B } (\gamma - \beta)/(\gamma - \alpha) = 0.92 \quad (\gamma - \alpha) = 3.85 \times 10^{-4}$$

表 1 数据表明, 双折射干涉椭圆的长、短轴分别表示了极大和极小拉伸方向。

因为 $(\gamma - \alpha) > 0$, $1 > (\gamma - \beta)/(\gamma - \alpha) > 0$, 所以定向有机玻璃三个主折光指数的大小顺序为 $\gamma > \beta > \alpha$ 。由热松弛回弹实验, α 方向是极大拉伸方向, 分子链沿 α 方向

表 1 热回弹法测定定向有机玻璃双折射干涉椭圆长、短轴方向的拉伸比 ϵ

样 品	长、短轴方向	l^* (毫米)	l_0 (毫米)	拉伸比 $\epsilon(\%)$
样 品 A	长轴方向	36.64	17.14	113
	短轴方向	34.02	17.09	99.5
样 品 B	长轴方向	34.56	16.85	106
	短轴方向	37.40	22.78	64

* l 和 l_0 分别表示热回弹前、后的长度。

排列的取向程度要大于 β 方向。 γ 方向是垂直取向平面的方向，分子链在 γ 方向的排列几率最小。 高聚物的双折射是由于具有各向异性的极化率的分子基团取向排列的结果，

因此上述结果表明，有机玻璃的链结构单元 $\left(\text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}} \right)_n$ 中，各分子基团和化学键

极化率矢量之总和在平行主链方向的极化率分量 $\bar{P}_{\parallel}$ 要小于垂直主链方向的极化率分量 $\bar{P}_{\perp}$ 。 同时，双轴定向有机玻璃的双折射值 $(\gamma - \beta) > (\beta - \alpha)$ ，这是“正二轴晶”的光学特性^[3]。 用带石膏补偿器的偏光显微镜鉴定双轴定向有机玻璃，证实具有“正二轴晶”光学特性。 这说明，上面用会聚偏振光所得测定结果的分析是正确的。

双轴定向有机玻璃的双折射值与拉伸度的关系见图 6。 表明在同一拉伸温度和拉伸速度下，在直到 140 % 拉伸度范围内，双折射值 $(\gamma - \alpha)$ 和拉伸比之间存在线性关系。 热拉伸用原板是甲基丙烯酸甲酯的铸型本体聚合物，分子量在 2×10^6 左右。 135℃ 正好处在有机玻璃温度-形变曲线的高弹平台区。 由于这种极高分子量有机玻璃分子链段的缠结等物理交联，热拉伸时主要发生高弹形变，因此分子链段的取向程度与拉伸比成正比。 将定向有机玻璃在自由状态下加热到拉伸温度时，样品几乎松弛回弹到拉伸前的原板厚度，这一现象从侧面证实，热拉伸过程主要是发生高弹可逆形变，拉伸完毕后迅速冷却拉伸板材，使取向了的分子链段冻结起来。 双折射值与拉伸比的这种线性关系，表明可以用

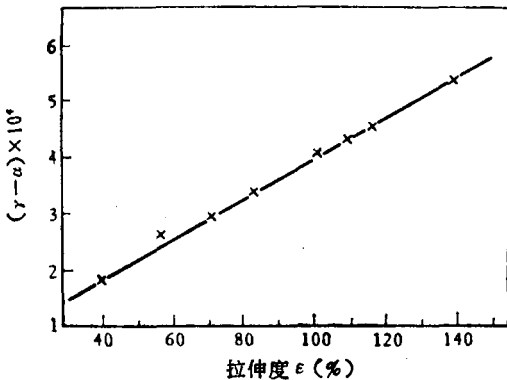


图 6 135℃ 拉伸温度下定向有机玻璃双折射值与拉伸度关系图

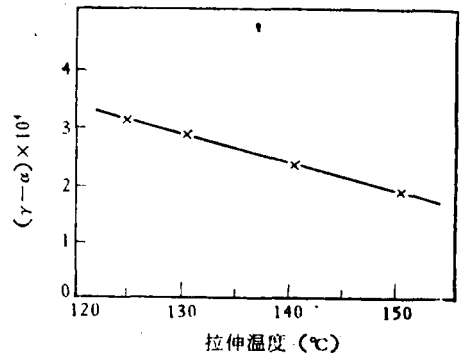


图 7 68% 拉伸度下有机玻璃双折射值与拉伸温度关系图

双折射值($\gamma - \alpha$)来表示有机玻璃这种无定形聚合物分子的有效取向程度^[4,8,9]。

图 7 表明在同一拉伸度下随着拉伸温度的提高,双折射值下降。这说明,在相同拉伸度情况下,较高拉伸温度时在板材中形成的分子有效取向程度低。这是因为在较高拉伸温度下,大分子在拉伸取向的同时发生解取向倾向也增大。

参 考 文 献

- [1] Ladbury, J. W., *The Plastics Institute, Transaction and Journal*, 28(77), 184 (1960).
- [2] Kramer, M. J., *NRL Report*, 4989(1957).
- [3] 李寿元,晶体光学,人民教育出版社,198(1961).
- [4] Kramer, M. J., *NRL Report*, 4624(1955).
- [5] Kramer, M. J., *ibid*, 4751(1956).
- [6] Stein, R. S., *J. Polym. Sci.*, 24, 387(1957).
- [7] *USAF, Mil-p-25690A*, 1962.
- [8] Невеков, А. Н., *Высокомош. Соед*, А 11(5), 1059(1969).
- [9] Невеков, А. Н., *там же*, Б 16(2), 454 (1970).

STUDY ON BIREFRINGENCE OF BIAXIALLY HOT-STRETCHED ACRYLICS BY USING CONVERGENT POLARIZED LIGHT

Lü Xiei

(*Dep. of Modern Chemistry, Chinese University of Science and Technology*)

Luo Hezhang

(*The Chemical Industrial Institute of Jinxi*)

ABSTRACT

An experimental method and its related principle using convergent polarized light for determining the birefringence of biaxially hot-stretched acrylics were presented. The equation proposed by M. J. Kramer has been simplified by the authors. The relationships between birefringence and percentage of stretch, stretching temperatures were studied and interference patterns were examined.