

研究简报

用光干涉法研究聚对苯二甲酸乙二醇酯 非晶态薄膜的吸水性*

李长江 高俊英

(北京化工学院物理教研室, 北京) (北京燕山石油化工公司, 北京)

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 光干涉, 吸水性

高分子材料的吸水性已有很多研究, 这是因为在它们的制造加工过程中, 以及在使用防护涂层、薄膜和纤维时, 尤其对强吸水性材料, 吸水率是表征其性能的重要参数之一, 具有很大的实际重要性。吸水率通常是用重量法、容量法和浮力法等基于吸水前后的重量变化的直接方法和通过红外吸收光谱、介电性质、NMR 和 DSC 等间接方法测定的^[1]。最近有人提出了一种弯曲-悬臂法研究高分子材料的吸湿溶胀特性的新方法^[2]。

我们用光干涉法研究了 PET 非晶态薄膜的吸水溶胀性质。光干涉法灵敏度高, 能够检测光程小于 $0.02 \mu\text{m}$ 的微小变化。操作方便, 并且能够连续实时地观测吸水率随时间的变化, 从而测定高分子材料的吸水率、平衡吸水率、溶胀率和扩散系数等重要参数。

光在均匀透明高聚物薄膜样品中传播的光程 δ 为介质的折射率 n 与光在介质中光路程的几何长度 l 的乘积:

$$\delta = nl \quad (1)$$

样品因吸水将引起折射率和厚度的改变, 相应地光程发生变化。用光干涉法能够十分灵敏地检测光程的微小变化。对式 (1) 微分可得吸水引起的光程变化率 $d\delta/\delta$ 等于折射率变化率 dn/n 和溶胀率 dl/l 的代数和:

$$d\delta/\delta = (dn/n) + (dl/l) \quad (2)$$

此外, 一维溶胀率 dl/l 与重量吸水率 dw/w 之间在理论上有下列关系:

$$dw/w = (d\rho/\rho) + (3dl/l) \quad (3)$$

其中 $d\rho/\rho$ 的样品吸水后的密度变化率。假设样品吸水后的密度 ρ 、比容 V 和折射率 n 均满足加和性法则, 即

$$\rho = \left(\frac{l_0}{l}\right)^3 \rho_0 + \left[1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right] \rho_w \quad (4)$$

$$V = \left(\frac{l_0}{l}\right)^3 V_0 + \left[1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right] V_w \quad (5)$$

$$V(n-1) = \left(\frac{l_0}{l}\right)^3 V_0(n-1) + \left[1 - \left(\frac{l_0}{l}\right)^3\right] V_w(n_w-1) \quad (6)$$

* 1986年4月26日收到。

式中符号下标 0 指干燥样品、 w 指水的相应参数。对式 (4)–(6) 微分并考虑到式 (2) 和 (3), 可得样品因吸水引起的折射率变化率、一维溶胀率和光程变化率与重量吸水率之间有如下关系:

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{\rho}{\rho_w}\right)^2 \left(\frac{n_w}{n} - l\right) \frac{dw}{w} \quad (7)$$

$$\frac{dl}{l} = \frac{1}{3} \frac{\rho}{\rho_w} \frac{dw}{w} \quad (8)$$

$$\frac{d\delta}{\delta} = \left\{ \frac{\rho}{\rho_w} \left[\frac{\rho}{\rho_w} \left(\frac{n_w}{n} - l\right) + \frac{1}{3} \right] \right\} \frac{dw}{w} \quad (9)$$

在吸水率很小的情况下, 式 (7)–(9) 等式右边的 ρ 和 n 可分别用 ρ_0 和 n_0 代替。因此, 吸水率和溶胀率与光程变化率成正比。只要测得光程变化率随浸泡时间的变化曲线就可以得到重量吸水率以及溶胀率的时间依赖关系。

实验装置为一 Rayleigh 干涉仪系统, 其原理和操作方法与文献 [3] 中所描述的相同, 只是在这里待测样品置于一装有蒸馏水的比色皿中, 光垂直样品通过, 狭缝方向与薄膜样品取向一致。薄膜样品原料是北京燕山石油化学工业公司长征化工厂 1982 年生产的 PET 切片, 其特性粘数 $\eta = 0.656$, 熔点 $T_c = 262^\circ\text{C}$, 玻璃化温度 $T_g = 70^\circ\text{C}$ 。样品 I 是经单向限幅压延成的薄片, 折射率 $n_D = 1.5965$, 厚度 $l_0 = 720 \mu\text{m}$, 密度 $\rho_0 = 1.338 \text{ g/cm}^3$, 结晶度小于 5%, 可以认为是各向同性的非晶态样品。样品 II 是经单向拉伸的薄膜, 厚度 $l_0 = 150 \mu\text{m}$ 。测量之前, 先将样品在 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 下保温 $24 \pm 1 \text{ h}$, 进行干燥处理, 然后放在硅胶干燥器中冷至 20°C 备用。考虑到因取向引起的折射率各向异性可能产生的影响, 测量在样品确定的方位下进行。

图 1 为用光干涉法测量的两种 PET 薄膜样品的吸水率与时间的关系曲线。为了便于比较, 图中还给出了对样品 I 用重量法测量的结果。重量法所使用的样品厚度为 $720 \mu\text{m}$, 面积为 $5.0 \times 5.0 \text{ cm}^2$ 的正方形薄片。

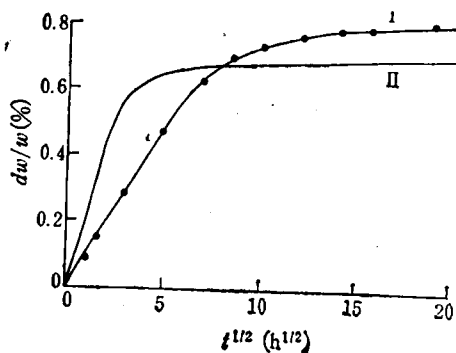


图 1 PET 非晶态薄膜的吸水性

(I) 是 $720 \mu\text{m}$ 厚的限幅压延薄片; (II) 是 $150 \mu\text{m}$ 厚的单向拉伸薄膜; $-\bullet-$ 是重量法的测量结果

实验结果表明, 光干涉法和重量法的测量结果符合得很好, 但对薄膜样品, 重量法的测量精度不高。从图 1 曲线上可以看出 PET 非晶态薄膜的吸水过程可近似看做 Fick 型^[4], 即吸水初期的直线部分满足:

$$\frac{W(t)}{W(\infty)} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{l^2}\right)^{1/2} \quad (10)$$

其中 $W(t)$ 为经 t 时间后的吸水率, $W(\infty)$ 为平衡吸水率, D 为扩散系数。由实验曲线上求得的两种样品的平衡吸水率、平衡溶胀率和扩散系数列于表 1 中, 圆括号内的数字表示最后一位有效数字的标准误差, 平衡吸水率经多次测量的一致性误差小于 3%。

单向拉伸薄膜的扩散系数和平衡吸水率都比压延薄片为低, 可能与高聚物分子链在拉伸方向上的取向和取向时的结晶趋势有关^[5]。拉伸取向的结果, 分子间的空隙和其它

表 1 PET 非晶态薄膜的吸水性

样 品	厚度 (μm)	平衡吸水率 (%)	平衡溶胀率 (%)	扩散系数 $\times 10^{14}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
限幅压延薄片	720(5)	0.80(1)	0.36(1)	42(2)
单向拉伸薄膜	150(3)	0.70(2)	0.32(1)	8.6(9)

间隙减少,使水分子在其中的扩散困难,并使平衡吸水率减小。

另一方面,从上述理论分析可以看出,高聚物吸水的结果,由于一部分水分子浸润或扩散到高聚物内部的间隙内,发生溶胀过程,同时密度或折射率因加和性法则而减小。这种效应同高聚物在加热时的情况类似^[3]。加热使高聚物产生热膨胀的同时,其密度和折射率也将减小。这说明高聚物的玻璃化温度转变与吸水性有密切关系,吸水的结果使玻璃化温度下降^[6]。可见,光干涉法是研究透明高聚物薄膜的吸水性或其它溶剂在其中扩散的规律的简单而灵敏的方法。

参 考 文 献

- [1] 高分子学会编,“高分子材料の試験法と評価”,培風館,東京,1980,190.
- [2] Berry, B. S. and Pritchett, W. C., *IBM. J. Res. Dev.*, 1984, 28, 662.
- [3] 李长江、岑安邦,高分子通讯,1985,3,212.
- [4] Crank, J., “The Mathematics of Diffusion”, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, 11.
- [5] Cavanaugh, D. B. and Wang, C. H., *J. Appl. Phys.*, 1981, 52, 5998.
- [6] 杨始盈、陈向明、陈玉君,高分子通讯,1985,3,207.

OPTICAL INTERFERENCE METHOD FOR THE STUDY OF MOISTURE SWELLING IN PET FILMS

LI Changjiang

(Beijing Institute of Chemical Technology Division of Physical Teaching and Research, Beijing)

GAO Junying

(Beijing Yamshan Petrochemical Corporation, Beijing)

ABSTRACT

This paper reported a method to measure moisture swelling of amorphous PET films using Rayleigh interferometer. Plots of the optical path of light transmission in the polymer vs soaking time were obtained, and from the same curves, time dependence of the moisture swelling, saturated (equilibrium) water absorption and diffusion coefficient of PET films were estimated. These results are in agreement with those obtained by the weighting method. It is shown that optical interference method is a simple but sensitive method for the study of water absorption and swelling in transparent polymer films.

Key words

Polyethylene terephthalate (PET), Optical interference, Moisture swelling