

甲基丙烯酸甲酯共聚物的超声特性研究*

胡建恺

(中国科学技术大学内耗与固体缺陷开放实验室, 合肥, 邮政编码: 230026)

周静 徐文英

(中国科学技术大学材料科学和工程系, 合肥, 邮政编码: 230026)

摘 要

用超声脉冲回波法对甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯 (MMA-BMA)、含交联剂的甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸 (MMA-MAA) 和苯乙烯-甲基丙烯酸 (ST-MAA) 等三类共聚物进行了超声衰减和声速实验研究。结果表明, 随 BMA 含量的增加, MMA-BMA 共聚物的超声衰减增大, 而声速减小; 交联剂的加入使共聚物 MMA-MAA 和 ST-MAA 的超声衰减明显增大。随着温度的升高, MMA-BMA 的超声衰减单调缓慢增加, 当温度上升到 T_g 时则急剧增大。 T_g 值随 BMA 的含量增加而降低。文章对上述结果给予了解释。

关键词 超声衰减、声速、共聚物、交联

近年来, 用超声方法研究高聚物的物理性质和微观结构引起人们很大兴趣^[1-3]。这主要是由于兆赫频率以上的超声波对于具有较复杂结构的高聚物的动态特性和微观结构的变化响应敏感, 从中能得到较为丰富的信息。本工作对共聚物 MMA-BMA、含交联剂的 MMA-MAA 和 ST-MAA 三类样品进行了超声衰减和声速的实验研究, 试图探讨共聚物组分、结构对超声特性的影响以及共聚物的超声温度动态特征。结果表明, 共聚物的组分比例和交联剂的加入对超声特性和玻璃化转变温度 T_g 都有明显的影响。

实 验 部 分

本实验选用了 11 个样品, 其制备组分及比例列于表 1。其中样品 1—5 为不同比例的 MMA-BMA 共聚物; 样品 6 为 MMA-MAA 共聚物, 7 和 8 分别为含交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGD) 和含双甲基丙烯酸钡盐 (BM) 交联剂的 MMA-MAA 共聚物; 样品 9 为共聚物 ST-MAA, 10 和 11 分别为加交联剂 EGD 和 BM 的 ST-MAA 共聚物。

样品制备方法是选用化学纯的 MMA、BMA、ST、MAA 和交联剂 EGD、BM。首先在 NaOH 溶液中经过洗涤以除去阻聚剂, 然后经蒸馏得到 MMA, BMA 和 ST 单体。使用纯化的偶氮二异丁腈 (AIBN) 按表 1 中的组分比例进行共聚, 将共聚溶液倒入

* 1991 年 1 月 8 日收到; 国家自然科学基金资助课题

表 1 共聚物样品的组分比例

样品编号	MMA (wt%)	BMA (wt%)	MAA (ml)	ST (ml)	EGD (wt%)	BM (wt%)
1	100					
2	80	20				
3	60	40				
4	40	60				
5	20	80				
6	10*		2			
7	10*		2		1	
8	10*		2			1
9			2	10		
10			2	10	2	
11			2	10		1

* 表示以 ml 为单位

模具中,在恒温箱中恒温一定时间即得到定形样品。为了进行超声实验,需将样品的两个平行端面进行光学加工,使表面平整度和两端面的平行度均达 5×10^{-5} 弧度。

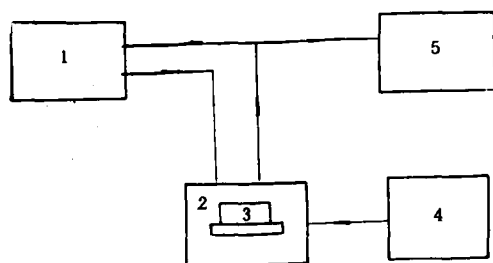


图 1 超声测试方框图

- (1) CTS 超声脉冲发射接收仪; (2) 样品室;
(3) 样品; (4) 控温仪; (5) 示波器

超声实验方框图如图 1 所示。CTS 超声测试仪发射超声脉冲到待测样品上,在样品中传播,到端面反射而得出一系列回波显示在示波器的荧光屏上。为了得到较好的回波信号,在超声换能器和样品之间使用硅油并使之达到完好耦合。在进行超声温度动态特性测量时,对样品室的温度需进行控制,使测温精度好于 0.1°C 。

在进行超声衰减和声速测量时,从示波器荧光屏上显示的超声回波列中选择合适的两个相邻回波,记下其幅度值和两回波脉冲峰顶的时间差,用下面的公式来计算样品中的超声衰减 α 和声速 ν :

$$\alpha = 20 \lg_{10} \left(\frac{A_1}{A_2} \right) / 2L \quad (\text{dB/cm}) \quad (1)$$

$$\nu = \frac{2L}{\Delta t} \quad (\text{m/s}) \quad (2)$$

式中, A_1 、 A_2 分别为所选定的相邻的超声回波 1 和 2 的幅度, L 为样品的厚度, Δt 为所选定的两相邻回波脉冲的时间间隔。

本实验使用超声纵波换能器,频率分别为 2.5 兆赫兹和 5 兆赫兹;测试温区从 20 至 120°C 。

结 果 与 讨 论

1. 超声衰减

(1) 共聚物 MMA-BMA 的组分比例与超声衰减的关系

表 2 为样品 1—11 在室温下的超声衰减测试结果。其中 1—5 为不同比例组分的 MMA-BMA 共聚物样品, 组分比例对超声衰减的影响绘于图 2 中。

表 2 室温下共聚物的超声衰减

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
α (dB/cm) 2.5MHz	5.0	7.4	11.9	13.4	13.6	7.2	10.6	11.4	7.1	10.8	9.7
α (dB/cm) 5.0MHz	6.5	9.5	13.2	15.5	17.8	9.3	12.8	13.3	8.3	14.1	13.2

图 2 表明, 共聚物 MMA-BMA 的超声衰减 α 随 BMA 的含量增加而增大。在频率为 2.5 兆赫兹时, BMA 含量在 60% 以下 α 值增长较快; 当 BMA 含量为 60% 时, α 值达 13.4 dB/cm。再继续增加 BMA, 则 α 值趋于饱和。当频率为 5 兆赫兹时, α 值随 BMA 含量的增加近于线性增长。当 BMA 含量达 80% 时, α 值高达 17.8 dB/cm。

物理上, 高聚物的超声衰减主要归因于粘弹弛豫和散射效应。前者是由于超声波在高聚物中传播时, 介质中应力与应变之间有滞后现象; 而散射效应是由于晶粒和介质的不均匀性而产生的。对于非晶态线型高分子 MMA-BMA 而言, 主要是粘弹弛豫对超声衰减的贡献, 它来自高分子的体积膨胀效应和侧链的运动。BMA 侧链的丁酯基比 MMA 侧链的甲酯基长得多, 所以产生的粘弹阻尼比较大。这导致共聚物 MMA-BMA 的超声衰减随 BMA 的含量增高而增大。

(2) 交联剂对超声衰减的影响

表 2 中, 样品 7 和 8 为共聚物 MMA-MAA 中分别加入了 1% 的交联剂 EGD 和 BM, 样品 10 和 11 为共聚物 ST-MAA 中分别加入了 2% 的 EGD 和 1% 的 BM 交联剂。由实验结果可知, 超声衰减 α 因交联剂的加入都有明显地增加。比较样品 6 和样品 7、8, 在 2.5 兆赫兹时由于加入了 1% 的交联剂 EGD 或 BM 使得 α 分别净增了 3.4 dB/cm 和 4.2 dB/cm; 在 5 兆赫兹时则分别净增 3.5 dB/cm 和 4.0 dB/cm。把样品 10 和 11 与样品 9 相比, 在 2.5 兆赫兹时, α 值分别增加了 3.7 和 2.6 dB/cm; 在 5 兆赫兹时则分别增加 5.8 和 4.9 dB/cm。

在共聚物中加入交联剂使共聚物形成了轻度交联的网状结构。以 MMA-MAA 中加入 BM 为例, 其网状结构如下:

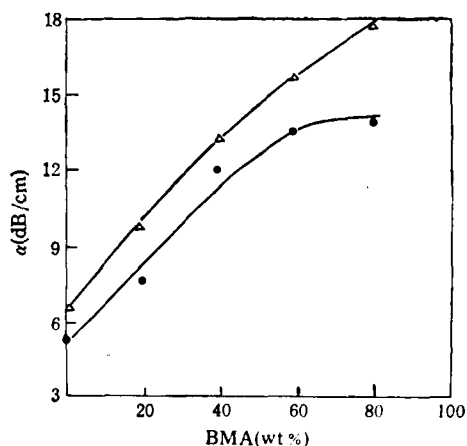
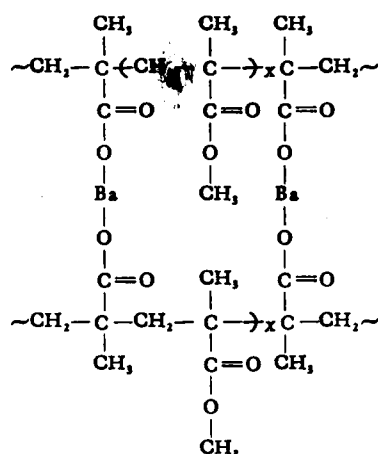


图 2 共聚物 MMA-BMA 的超声衰减与其组分比例的关系
—●— 2.5MHz; —△— 5MHz.



这种交联的网状结构对于超声波产生散射,特别是 Ba 金属原子的散射使得超声衰减大为增加。

加入交联剂可以明显增加共聚物的超声衰减这一实验结果对于研制高衰减材料提供了一条可行的途径。

(3) 超声衰减的温度动态特性

不同比例组分的共聚物 MMA-BMA 的超声衰减随温度的变化关系如图 3 所示。

图 3 表明,共聚物 MMA-BMA 的超声衰减随温度的上升而缓慢单调地增加,而当达到了玻璃化转变温度 T_g 后,超声衰减急剧增加。图 3 还表明, T_g 与共聚物 MMA-BMA 的组分比例有关。随着 BMA 含量的增高, T_g 向低温方向移动,这正是本节(1)中关于超声衰减的讨论中的必然结果。因为粘弹弛豫是对 MMA-BMA 共聚物的超声衰减起主要作用, BMA 侧链较 MMA 长得多,其柔性和自由体积比 MMA 大,故在较低温度即可进入玻璃化转变。所以导致了 T_g 随 BMA 的含量增加而降低。

用超声衰减温度动态法测得的 T_g 值与 DSC 法测得的 T_g 值并列于表 3 中。

表 3 用超声法与 DSC 法测得的 MMA-BMA 的 T_g 值

样品编号	1	2	3	4	5
T_g (°C) 超声法	95	90	86	60	45
T_g (°C), DSC	111	101	85	59	40

比较可知,两者是相近的。这说明超声方法是研究聚合物相变区域物理特性的一种有效手段。

2. 声速

室温下共聚物的超声纵波声速测试结果列于表 4 中,其中 1—5 号样品为不同比例组分的共聚物 MMA-BMA。组分比例对声速的影响画于图 4。

表 4 共聚物室温下的纵波声速 V_l

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
V_l (m/s)	2352	2181	1748	1672	1398	1970	1541	1398	1698	1311	1383

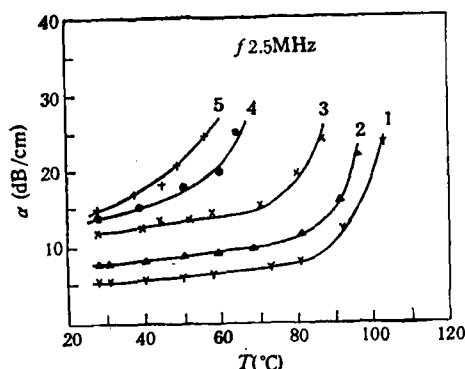


图3 共聚物 MMA-BMA 的超声衰减对温度的依赖关系

样品: -Y- 1; -▲- 2; -X- 3; -O- 4; -+- 5

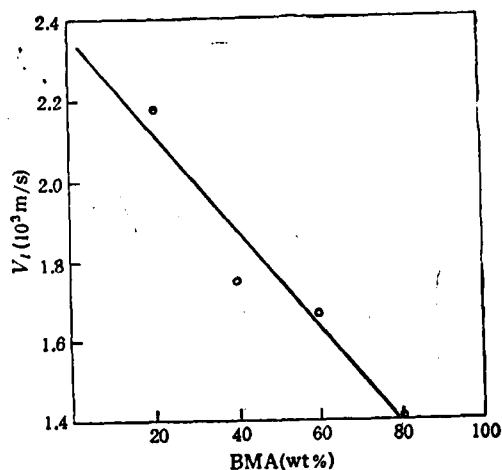


图4 共聚物 MMA-BMA 的超声纵波声速与组分比例的关系

由图4可知,随 BMA 含量的增加,声速呈线性下降。BMA 含量每增加 10%, 声速下降约 120m/s。

聚合物中纵波声速公式为

$$V_l = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \quad (3)$$

式中 E 为材料的相氏模量, ρ 为材料密度。MMA 与 BMA 的密度 ρ 相近,但 BMA 的相氏模量 E 远比 MMA 小,因而 BMA 的声速比 MMA 小得多。这使得共聚物 MMA-BMA 的声速随 BMA 的含量增多而减小。

从表4可知,交联剂的加入使声速减小。在室温 (T_g 以下),加入交联剂对于相氏模量 E 影响很小,声速的降低主要是由于材料密度增加的缘故。

上述超声声速实验结果,为用共聚物制做超声延迟材料提供了有益的启示。

参 考 文 献

- [1] Henglein, A., *Ultrasonics*, 1987, 25, 6
- [2] Perepechko, I., "Low-temperature Properties of Polymers", Pergamon press, Oxford, 1980, 206
- [3] Mason, W. P., "Physical Acoustics II B", Academic Press, New York and London, 1965, 44

ULTRASONIC BEHAVIOUR STUDIES ON METHYL METHACRYLATE COPOLYMERS

HU Jiankai

*(Internal Friction and Solid Defects Laboratory, University of Science and Technology of China,
Hefei, Post code: 230026)*

ZHOU Jing, XU Wenying

(Department of Materials Science and Engineering, USTC, Hefei, Post code: 230026)

ABSTRACT

Ultrasonic attenuation and velocities have been measured in three kinds of copolymers: Methyl methacrylate-Butyl methacrylate (MMA-BMA), Methyl methacrylate-Methyl acrylic acid (MMA-MAA) containing different kinds of crosslinkers and Styrene-Methyl acrylic acid (ST-MAA) containing crosslinker EGD and BA respectively.

Experimental results indicate that ultrasonic attenuation increases and velocity decreases in MMA-BMA as increasing BMA content. Adding crosslinkers EGD or BA in MMA-MAA and in ST-MAA, ultrasonic attenuation increases, velocity decreases evidently. The glass transition temperature T_g in MMA-BMA shifts towards lower temperature as BMA content increasing.

Key words Ultrasonic attenuation, Ultrasonic velocity, Copolymer, Crosslinker