

科研简报

聚甲基丙烯酸甲酯体系研究Ⅳ.

辐射对线型结构和交联网状结构的聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变性质的影响

叶寅 梅周蕾 叶良华 李萍

(中国科学院上海原子核研究所)

摘要 本文研究了化学结构为线型的和交联网状的聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变性质以及辐射作用对该性质的影响。

关键词 辐射效应; 线型聚甲基丙烯酸甲酯; 交联聚甲基丙烯酸甲酯; 温度-形变性质。

前言

辐射对高聚物的温度-形变性质的影响是一个有实际意义的问题,因为在核工程技术和宇航研究中常用于作为绝缘、耐腐蚀、短时间内耐高温等的合成材料,辐射对其热机械性能的效应是人们所关心的问题。

本文除了研究线型结构聚甲基丙烯酸甲酯以外,还研究了交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯的耐温性能,估计了它的热加工可能性。

实验部分

1. 线型结构聚甲基丙烯酸甲酯

市售商品,透明板材。不同来源的试样,玻璃化温度 T_g 不同,变化范围在 $80\sim 105^\circ\text{C}$ 。本文选用粘均分子量 $M_v = 3 \times 10^5$ 、 $T_g = 105^\circ\text{C}$ 的试样。

2. 交联网状结构聚甲基丙烯酸甲酯^[1,2]

透明板材,本实验室制备,交联点间链的平均分子量^[1,2] $M_c = 2.5 \times 10^4$ 。

3. 辐射源

见前报^[2]。

4. 分子量 M_v 测定和交联点间链分子量 M_c 测定

均见前报^[2]。

5. 温度-形变曲线的测定

用自制的恒力压缩式简易温度-形变仪,测定样品的温度-形变曲线。用直线外推法求玻璃化温度 T_g 和粘流温度 T_f 。

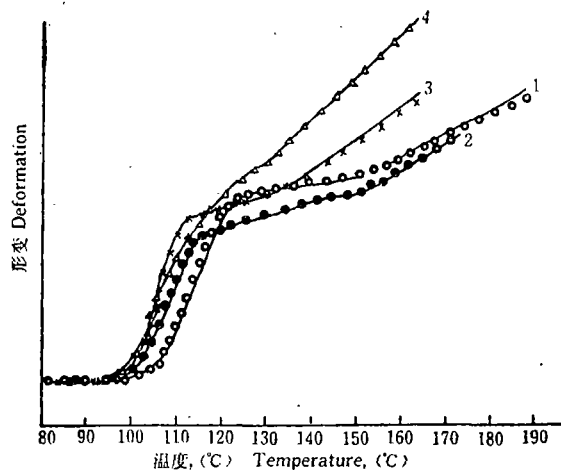


图 1 线型聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变曲线图

Fig. 1 The temperature-deformation curve of linear polymethyl methacrylate

辐射剂量(rad): 1-0; 2- 1×10^6 ; 3- 5×10^6 ; 4- 1×10^7

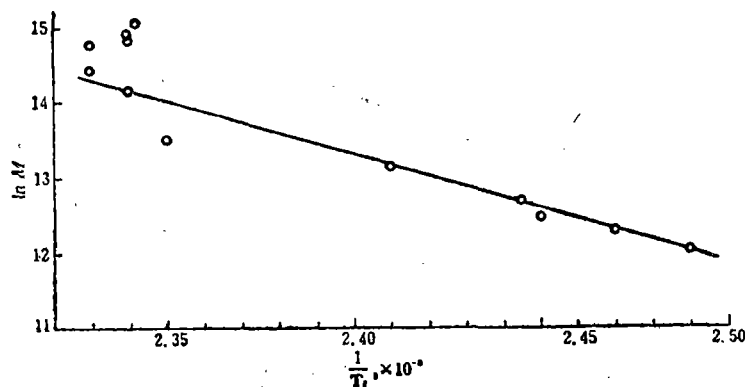


图 2 线型聚甲基丙烯酸甲酯的 $\ln M \sim \frac{1}{T_f}$ 图

Fig. 2 Variation of molecular weight M and flow temperature T_f .

至于辐照对高聚物 T_f 的影响, 乃因辐照使大分子链裂解, 链分子易于移动, 因而材料流动温度降低。

表 1 列出了线型高聚物辐照后的 T_g 和 T_f 的值。按照于同隐^[5]从 Каргин 的简化分子模型出发, 改进的高聚物分子量和 T_f 的关系式:

$$\ln M = A - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_f}$$

处理表 1 中的 T_f 数据和辐照裂解后的 M 数据^[3], 由图 2 得:

$$\ln M = 47.65 - 14.33 \times 10^3 \cdot \frac{1}{T_f}$$

式中 T_f 以绝对温度 K 表示。该式较文献[5]的直线方程 $\ln M = 35.1 - 9.8 \times 10^{-3} \cdot \frac{1}{T_f}$ (用荷重 7.5 Kg/cm² 测试冷压聚甲基丙烯酸甲酯) 的截矩和夹角稍大。由于式样和测试条件的不同, 一切影响

结果和讨论

1. 线型聚甲基丙烯酸甲酯

线型聚甲基丙烯酸甲酯试样, 经辐照吸收不同剂量后的温度-形变曲线示于图 1。可见, T_g 受辐照影响较小, 稍有降低; T_f 受辐照影响较大, 降低较多, 且剂量愈高, 降低愈多, T_g - T_f 之间的高弹区域愈短。

辐照对试样 T_g 和 T_f 的效应, 系由于辐照改变了高聚物的分子量及其分布, 发生了裂解反应^[3]。众所周知, 高分子链端链段运动所受到的约束, 比高分子链中央的链段的小。在一定条件下, 链端有可能发生运动, 而链中央的链段尚未运动。而且与链端相邻的一定长度的那些链段也可能比链中央的那些链段易于运动。所以, 分子量小的高聚物, 由于有着较多端链,

相对于分子量大的高聚物, 易于受热而运动, 因而降低了 T_g 。

J. A. Brydson^[4]曾认为, 在低分子量下, 高分子链端的影响区域比在长链中的小些, 因而指出聚合度为 $n-1$ 的高聚物与相同数目的单体相混合的混合物, 它的 T_g 比聚合度为 $n/2$ 的均匀高聚物的 T_g 高, 虽然这两种情况的数均分子量相同。这意味着, 达一定剂量后, 很低分子量时, 高聚物的 T_g 影响不大的缘故。

表1 线型聚甲基丙烯酸甲酯 T_g 和 T_f 值
Table 1 T_g and T_f value of linear poly-methyl methacrylate

剂量, (rad) Dose, (rad)	玻璃化温度 T_g (°C) Glass transition temperature (°C)	粘流温度 T_f (°C) Flow temperature, (°C)
0	105	155
1×10^4	106	155
5×10^4	106	156
1×10^5	106	156
5×10^5	100	154
1×10^6	102	152
2×10^6	104	142
3×10^6	104	136
4×10^6	105	135
5×10^6	100	132
1×10^7	98	128

M 和 T_f 测定结果的因素, 都有可能导致上述关系式的差异。

2. 交联网状聚甲基丙烯酸甲酯

图3表示了不同交联程度的聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形态曲线。交联程度大, M_c 低于 2.5×10^4 时, 无粘流态出现; 交联程度小, M_c 高于 2.6×10^4 出现粘流态, 且 T_g 和 T_f 随 M_c 增高而降低。

图4表明了交联高聚物玻璃化温度 T_g 随 M_c 的变化。图中的直线方程为:

$$T_g = 121 + 1.55 \times 10^5 \frac{1}{M_c}$$

图4和该直线方程式不仅明显地表示了交联程度大的高聚物较交联程度小的高聚物有较高的 T_g 和 T_f 值(即有较高的耐温性), 而且还

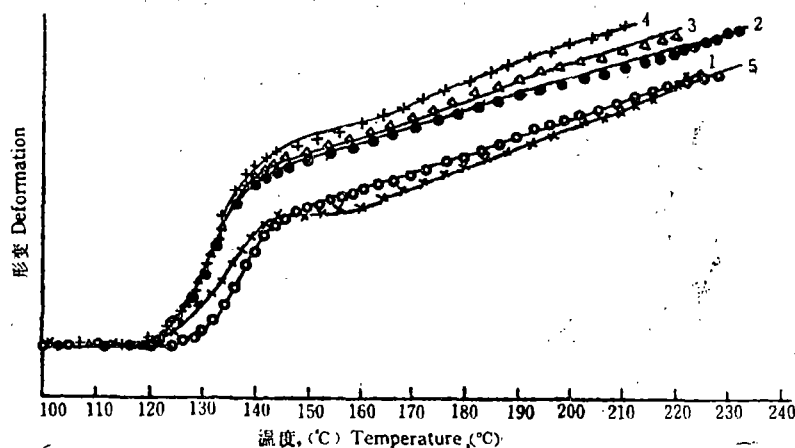


图3 交联聚甲基丙烯酸甲酯的温度-形变曲线图

Fig. 3 The temperature-deformation curve of cross-linked polymethyl methacrylate

M_c 值: 1— 2.4×10^4 ; 2— 2.5×10^4 ; 3— 2.6×10^4 ; 4— 4.8×10^4 ; 5— 8.8×10^4

表明出线型高聚物理论上的 T_g 上限。图4中横坐标原点 M_c 无限大, 即具有最小交联度的交联高聚物或最高分子量的线型高聚物聚甲基丙烯酸甲酯, 它的 $T_g = 121^\circ\text{C}$ 。通常的线型聚甲基丙烯酸甲酯的 $T_g = 105^\circ\text{C}$ ^[8]。所以, 本文研究的交联聚甲基丙烯酸甲酯比线型工业制品, T_g 提高 20~30 $^\circ\text{C}$, 即提高了在玻璃态下作为结构材料使用的耐温性, 具有明显的实际意义。而交联聚合物比线型聚合物的 T_f 值只提高 3~10 $^\circ\text{C}$, 因而对适当交联聚合物的加工成型, 只需比线型聚合物的加工稍增高几度而已。

辐照对交联试样的温度-形变的影响示于图5。由于辐照高聚物裂解, 改变了它的凝胶溶胶分配, 交联点间链的平均分子量 M_c 值增高^[3], 因而未辐照试样不存在粘流态的行为发生了变化: 随着辐照剂量增高, 高聚物的 T_g 和 T_f 值下降, 高弹区域缩短。达辐照剂量 $5 \times 10^7 \text{rad}$ 时, 交联

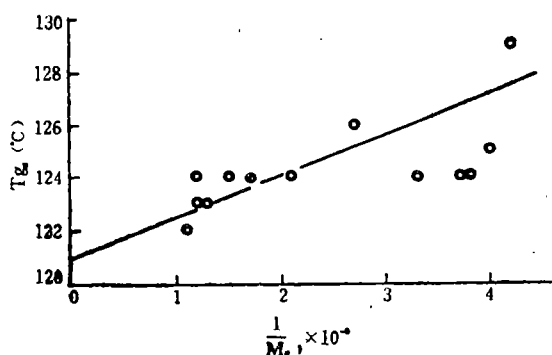


图4 交联聚甲基丙烯酸甲酯 $T_g \sim \frac{1}{M_c}$ 图

Fig. 4 $T_g \sim \frac{1}{M_c}$ relationship of cross-

linked polymethyl methacrylate

高聚物已裂解成为线型高聚物^[3]。而且,由其温度-形变曲线(见图4)看出,其分子量甚小,仅有玻璃态和粘流态两种状态,无高弹态。

辐照对高交联程度聚合物的效应启示我们,可利用辐照方法使高交联度聚合物裂解,有粘流态存在,而且能降低 T_f , 便于加工。

结 论

(1) 线型聚甲基丙烯酸甲酯辐照裂解,分子量降低,导致 T_g 稍降低, T_f 明显降低。它们的 T_f 与其分子量之间呈线性关系,可用方程;

$$\ln M = 47.65 - 14.33 \times 10^3 \frac{1}{T_f}$$

来描述。(2) 高交联度的聚甲基丙烯酸甲酯没有明显的粘流态和 T_f 存在,但 M_c 大于 2.5×10^4 聚合物,却存在有粘流态和 T_f 。随着辐照剂量增高,辐照裂解, M_c 增大, T_g 和 T_f 明显降低。由此推断出 $M_c = 0$ 时的线型聚合物 $T_g = 121^\circ\text{C}$ 。(3) 交联聚甲基丙烯酸甲酯比线型聚甲基丙烯酸甲酯的 T_g 提高 $20 \sim 30^\circ\text{C}$, 即材料耐温性大为提高,而 T_f 只提高 $3 \sim 10^\circ\text{C}$, 这意味着对聚合物的热加工并不十分困难。

参 考 文 献

- [1] 梅周蕾、叶良华、叶寅、李萍, 化学世界, 26 (12), 452 (1985).
- [2] 叶良华、梅周蕾、叶寅、李萍, 核技术(11), 43 (1986).
- [3] 叶良华、李萍、梅周蕾、叶寅, 4 (4), 48~51 (1986).
- [4] J. A Brydson, Polymer Science, A Materials Science Handbook (edited by A. D. Jenkins), Chap. 3, p. 194, North-Holland publishing company, (1972).
- [5] 于同隐、鲍其霜, 高分子通讯, 6 (6), 438 (1964).
- [6] R. P. Kamboun and R. E. Robertson, Polymer Science, A Materials Science Handbook (edited by A. D. Jenkins), Chap. 11, p. 68, North-Holland publishing company, (1972).

(1985年11月27日收)

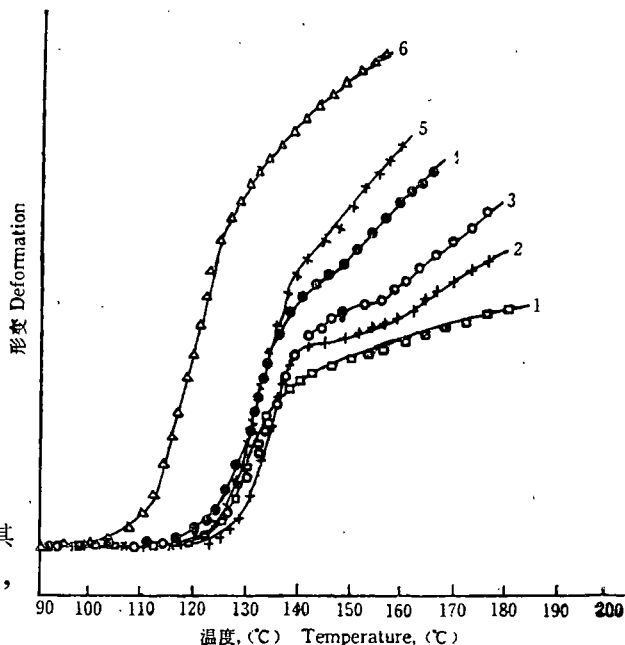


图5 交联聚甲基丙烯酸甲酯温度-形变性质的辐射效应

Fig. 5 The influence of radiation on the temperature-deformation curves of cross-linked polymethyl methacrylate

辐照剂量(rad): 1—0; 2— 1×10^4 ;
3— 1×10^5 ; 4— 5×10^6 ;
5— 1×10^7 ; 6— 5×10^7

A STUDY OF THE SYSTEM OF POLYMETHYL METHACRYLATE

(IV) THE EFFECT OF RADIATION ON THE

TEMPERATURE-DEFORMATION PROPERTIES

OF LINEAR AND CROSS-LINKED

POLYMETHYL METHACRYLATE

Ye Yin Mei Zhoulei Ye Lianghua Li Ping

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT For linear polymethyl Methacrylate, it may be observed that with high molecular weight the glass transition temperature is almost independent of molecular weight but with decreasing molecular weight induced by radiation decreases quite sharply. On the other hand, the flow temperature is dependant on molecular weight and is reduced markedly with increasing radiation dose. A relation between molecular weight and flow temperature is proposed, $\ln M = 47.65 - 14.33 \times 10^3 \cdot \frac{1}{T_f}$, where M is molecular weight, T_f is flow temperature in °K.

There are obvious flow temperature and viscous liquid state for cross-linking polymethyl methacrylate except high cross-linked polymer with M_c (average molecular weight between cross-links) 2.5×10^4 . An effect of cross-linking on glass transition is observed. Additional cross-link will cause an additional restriction to the flexibility of the molecules. Hence it may be processed that,

$$T_g = 121 + 1.55 \times 10^5 \cdot \frac{1}{M_c}$$

where T_g and 121 are the glass transitions of cross-linked and linear polymer respectively.

Because glass transition temperature determines the upper limit of temperature of glass-like thermoplastic and the T_g value raises 20–30°C, then the outstanding improvement of cross-linked polymethyl methacrylate, as compared with the linear materials, is its increased heat resistance. Moreover this polymer exhibits a considerable possibility for heat processing because T_f raises only 3–10°C higher than that of commercial linear polymer.

KEY WORDS Radiation effect; Linear polymethyl methacrylate; Cross-linked polymethyl methacrylate; Temperature-deformation property.