

# 微孔聚合物皮层厚度测量的扫描声显微方法\*

潘志云<sup>1</sup>, 胡建恺<sup>1</sup>, 张谦琳<sup>2</sup>, 徐进<sup>1</sup>, 王进<sup>3</sup>

(1. 中国科技大学电子工程与信息科学系, 合肥 230027; 2. 中国科技大学研究生院, 北京 100039;

3. 中国科学院化学所, 北京 100080)

摘要: 微孔发泡是一种有广泛应用前景的聚合物改性方法。皮层的存在对微孔结构材料的性能有很大的影响, 皮层厚度的测量、工艺控制和理论计算是微孔材料加工中的主要问题。文章介绍了一种测量微孔聚合物皮层厚度的新的有效方法——扫描声显微(SAM)方法, 并测量了微孔聚苯乙烯和微孔聚碳酸酯的皮层厚度。

关键词: 微孔聚合物; 皮层厚度; 扫描声显微方法

中图分类号: TB559

文献标识码: A

## The measurement method about the skin thickness of micro-cellular foam polymer using scanning acoustic microscope

PAN Zhi-yun<sup>1</sup>, HU Jian-kai<sup>1</sup>, ZHANG Qian-lin<sup>2</sup>, XU Jin<sup>1</sup>, WANG Jin<sup>3</sup>

(1. University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Graduate School of USTC,

Beijing 100039, China; 3. Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, China)

**Abstract:** Microcellular foam polymer is the material that will be used in many areas. Because the skin can influence its performance deeply, the measurement, process control and theoretical calculation of the skin thickness have become the main problems in the processing of microcellular foam polymer. An effective new measurement method about the skin thickness of microcellular foam polymer scanning acoustic microscope (SAM) method is introduced. The skin thickness of microcellular foam polystyrene and polycarbonate was measured too.

**Key words:** microcellular foam polymer; skin thickness; scanning acoustic microscope(SAM) technique

### 1 引言

微孔聚合物是一种由许多非常小的气泡核构成的热塑性发泡物质, 不但能减轻重量, 降低材料消耗, 而且其力学和热学性能都有更明显的改善, 将在食品包装、安全头盔、绝缘、绝热和吸声材料、飞机附件等方面得到广泛的应用, 是 21 世纪的新型材料<sup>[1]</sup>。

微孔聚合物一般由无泡孔的皮层和有大量微小泡孔的芯层组成。皮层的存在对于微孔聚合物的力学和热学性质有很大影响。研究证明, 皮层厚度与泡孔直径和泡孔密度直接相关, 而微孔聚合物的性能又主要取决于泡孔密度和泡孔直径。因而, 可以通过测量微孔聚合物的皮层厚度来控制各种工艺参数, 得到所预期刚度和强度的微孔材料。皮层厚度测量对于微孔聚合物材料的工艺控制和理论计算有

着重要的意义<sup>[2,3]</sup>。

现有测量微孔聚合物皮层厚度的方法是扫描电子显微镜(SEM)方法<sup>[2,3]</sup>, 是一种破坏性实验方法, 而且测量区域小, 偶然因素较大。鉴于 SEM 方法的缺点, 本文采用扫描声显微镜(SAM)方法测量微孔聚合物的皮层厚度。

### 2 样品及实验

本实验样品采用具有皮层和芯层结构的微孔聚苯乙烯和微孔聚碳酸酯及相应的纯树脂, 纯样品为 2mm、长 30mm 的圆棒, 制备好的微孔样品尺寸有一定变化(微孔聚苯乙烯平均直径为 1.88mm, 微孔聚碳酸酯平均直径为 2.12mm), 其中微孔聚碳酸酯样品的皮层与芯层分界面较模糊。

实验使用声聚焦脉冲回波法, 实验仪器是宽场脉冲扫描声显微镜(WFPSAM), 主要获得 B-scan 和 G-scan 两种图像。B-scan 图是针对样品内部的一系列回波作单行扫描所获得的样品侧剖面图, G-scan 图是针对来自样品的某一回波所作的逐行扫描图。

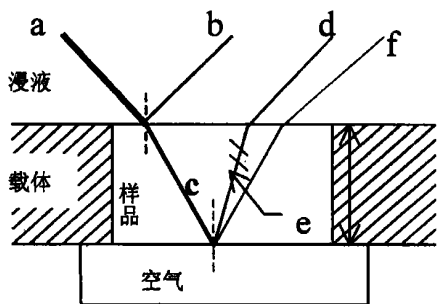
由于样品与浸液(水)的声特性阻抗近似, 为提

收稿日期: 2000-07-25; 修回日期: 2001-04-06

国家自然科学基金资助项目(19874059, 59871048)

作者简介: 潘志云(1977), 女(壮族), 广西荔浦人, 硕士研究生, 研究方向: 超声技术。

高样品底面反射波的能量,将样品底部与水隔离,如下图所示,图中还给出了主要波形转换的示意。



a: 入射纵波; b: 表面反射纵波; c: 表面折射纵波;  
f: 底面反射纵波的折射纵波;  
e: 底面反射横波; d: e 波的折射纵波

图 1 实验示意图

利用图 1 所示的 d 波进行 G-scan, 即可从图上读出微孔材料的皮层厚度。

使用 50MHz 超声镜头, 微孔聚合物样品如图 1 放置, B-scan 图(图 2 和图 3) 很清晰地显示出微孔聚合物圆棒皮层和芯层的结构, 其中亮线代表来自样品和载体表面的回波, 图中下部的两个大亮点代表了皮层底面的位置, 两个大亮点间即为芯层。微孔聚苯乙烯的 B-scan 图(图 2) 中样品底面与表面之间的一些亮点呈现出芯层中较大直径泡孔的图像。

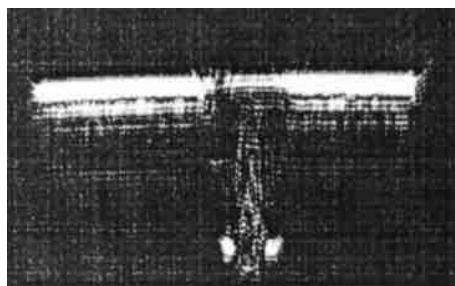


图 2 微孔聚苯乙烯 B-scan 图

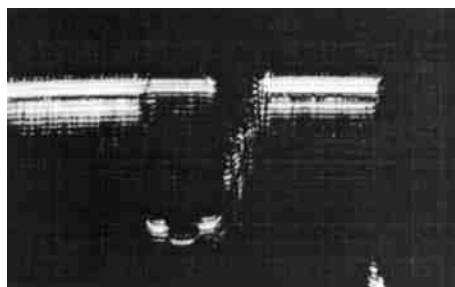


图 3 微孔聚碳酸酯 B-scan 图

选定底面反射纵波作 G-scan 图, 如图 4 和图 5 所示。图中的亮环即微孔聚合物的皮层, 亮环中的暗区是芯层。亮环外的暗区是由于载体的超声衰减和声速与样品均有极大差异造成的, 芯层暗区的形



图 4 微孔聚苯乙烯底面回波 G-scan 图

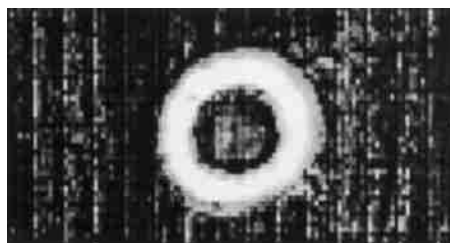


图 5 微孔聚碳酸酯底面回波 G-scan 图

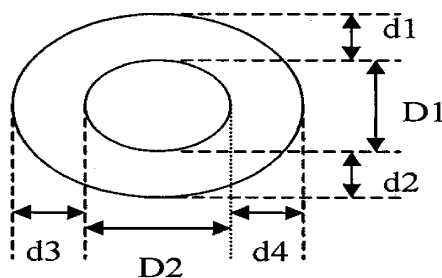


图 6 微孔聚合物皮层厚度测量示意图

成主要是由于其超声衰减明显大于皮层。皮层和芯层在 G-scan 图上有明显的分界线, 圆棒的外径和皮层厚度并不均匀。

在图 4、图 5 上从水平方向和垂直方向各测得两个厚度值, 测量示意图如图 6, 测量结果如表 1 所示。可见具有微孔结构的聚苯乙烯和聚碳酸酯圆棒皮层的平均厚度分别为 0.37mm 和 0.42mm, 芯层平均外径分别为 1.10mm 和 1.25mm。

表 1 微孔聚合物皮层厚度和芯层直径测量结果

|      | 皮层厚度 / mm |       |       |       |      | 芯层直径 / mm |       |      | 外径 / mm  |
|------|-----------|-------|-------|-------|------|-----------|-------|------|----------|
|      | $d_1$     | $d_2$ | $d_3$ | $d_4$ | $d$  | $D_1$     | $D_2$ | $D$  | $2d + D$ |
| 聚苯乙烯 | 0.36      | 0.36  | 0.37  | 0.43* | 0.37 | 1.20      | 1.00  | 1.10 | 1.84     |
| 聚碳酸酯 | 0.48      | 0.40  | 0.35  | 0.45  | 0.42 | 1.36      | 1.15  | 1.25 | 2.09     |

\* 此值偏差较大, 求平均值时略去。

### 3 误差分析和结论

皮层厚度测量的几个主要误差来源分别为: 超声波长对 SAM 分辨率的限制、扫描精度和读图精

度的限制, 测量皮层厚度和芯层直径的总理论误差为 0.03mm~ 0.04mm, 本实验外径的测量误差为 0.03mm, 实验和理论比较符合。

在微孔聚合物皮层厚度的定义上, 超声显微镜 (SAM) 方法与扫描电子显微镜 (SEM) 方法有较大的差异; SEM 方法认为皮层厚度是从样品边线沿垂直到第 1 个泡孔的垂直线长度的统计平均, 测量结果偶然因素大, 而且不能体现皮层的力学性质; SAM 方法则认为声学特性 (主要是声衰减) 与芯层有明显差异的区域是皮层 (这种差异显示在 SAM 的 G-scan 图中, 参见图 4 和图 5), 通过轴向上声衰减的积累在声图像上显现明确的皮层与芯层交界, 能准确反映材料的声学特性。显然, 两种方法的测量结果是不同的。

固体的声学特性能反映其力学特性, 对于微孔 (发泡) 聚合物, 由于其泡孔极小且分布均匀, 使高分子聚合物中的微隙圆孔化<sup>[4]</sup>, 泡孔的弛豫效应缓解了聚合物中的应力集中, 从而提高了体系的韧性。同时, 在弛豫过程中引起了超声波的弛豫吸收<sup>[5]</sup>, 造成超声衰减的变化。超声衰减越大, 说明由泡孔引起的弛豫效应越大, 体系的韧性相应增大。即芯层的超声衰减与其韧性等力学特性是直接相关的。

另外, 在样品上沿某一条通过皮层和芯层的弦, 隔一定距离定点测量声速 (利用 SAM 的定位功能, 在各点的 A-scan 图上测量图 1 所示 b 波与 f 波的声时差, 可计算出各点的纵波声速。由于样品尺寸较小, 常规的声平面波仪器无法测量其声速), 结果如图 7 和图 8 所示。微孔聚苯乙烯皮层和芯层的纵波声速均方误差分别为 9.57m/s 和 6.77m/s, 微孔聚碳酸酯皮层和芯层的纵波声速均方误差分别为 6.70m/s 和 5.99m/s。

由图中可以看出, 在皮层区域中声速相差不大, 芯层区的情况类似, 皮层与芯层的交界处声速梯度很大。这个结果与以声衰减为主要依据的 SAM 的 G-scan 图相吻合, 进一步说明 SAM 方法所定义的微孔聚合物皮层准确地反映了材料的声学特性和力学特性, 更适用于微孔聚合物材料的工艺控制和理

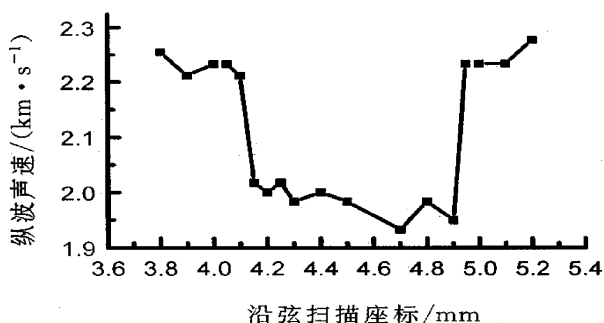


图 7 微孔聚苯乙烯纵波声速变化图

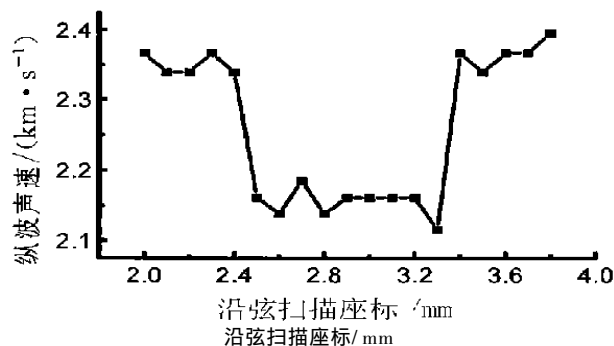


图 8 微孔聚碳酸酯纵波声速变化图

论计算。

此外, 与 SEM 方法相比, SAM 方法还具有无损、测量区域大、直观、简便、快捷、投入低的优点。

综上所述, 在具有皮层结构的微孔聚合物的力学性能为主要控制指标的情况下, 用声学特性差异来区分皮层和芯层更为合理。SAM 方法因其对声学 and 力学特性的准确反映, 为微孔聚合物的皮层测量、工艺控制和理论计算提供了一种新的有效手段。

#### 参考文献:

- [1] 李开林, 彭玉成, 颜家华. 微孔 (发泡) 塑料的研究进展 [J]. 现代化工, 1998, (6): 11-14
- [2] V. Kumar, J. E. Weller. A model for the unfoamed skin on microcellular foams [J]. polymer engineering and science, 1994, 34(3): 169-173.
- [3] S. K. Goel, E. J. Beckman. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon [J]. Polymer Engineering and Science, 1994, 34(14): 1148-1156.
- [4] 张鹰, 郑安呐, 韩哲文. 微孔发泡塑料的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 207-210.
- [5] 杜功焕, 朱哲民, 龚秀芬. 声学基础下册. 第 1 版 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 214-223.