

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.12.023

无机填料对功能弹性体吸声性能的影响^{*}

孙卫红,刘波,高孔军,李阳,彭茂林

(中国人民解放军91872部队,山东青岛 266012)

摘要: 基于调节聚氨酯/环氧树脂(PUR/EP)弹性体基材声阻抗,增加材料对声能弛豫吸收和传播路径、加大声波损耗的目的,在基材中加入空心玻璃微珠和云母两种无机材料,并通过改变无机材料的添加量和梯度结构设计对其水声吸声性能展开了研究。研究表明:无机填料云母和空心微珠的加入均能有效改善PUR/EP基材的吸声性能。空心微珠量越多,吸声效果越佳。云母添加量的影响规律为5%含量时平均吸声系数高,而高云母含量则只能对基材的低频吸声性能的提高贡献较大。这两种无机填料的梯度分层复合材料的吸声性能要优于非梯度材料(总含量10%)。

关键词: 吸声材料;弹性体;水声;聚氨酯;玻璃微珠;云母

中图分类号: U668.3+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)12-0112-05

Effect of Inorganic Fillers on Underwater Acoustic performance of Functional Elastomers

Sun Weihong, Liu Bo, Gao Kongjun, Li Yang, Peng Maolin

(Troops 91872 of PLA, Qingdao 266012, China)

Abstract : Two kinds of inorganic materials : hollow glass beads and the mica were added to polyurethane / epoxy (PUR / EP) elastomer substrate for the purpose of increasing the acoustic absorption and propagation path, adjustment of the acoustic impedance, and increasing the acoustic loss. Its underwater acoustic absorption performance was studied by changing the amount of inorganic materials and gradient structure design. The results show that inorganic fillers such as mica and hollow glass microspheres can effectively improve the underwater acoustic absorption properties of the PUR / EP blend matrix. The more of the contents of hollow glass microspheres, the better the acoustic absorption of the blends. The average absorption coefficient is high when the amounts content of mica is 5%, high mica content can only give larger contribution to the low-frequency acoustic absorption properties of the matrix. The acoustic absorption properties of gradient layered composites by these two inorganic filler is superior to the non-gradient materials (10% of the total content).

Keywords : acoustic absorption material ; elastomer ; underwater acoustic ; polyurethane ; hollow glass microsphere ; mica

近年来,随着声纳技术的迅速发展,水下航行体的声隐身越来越受到世界各国的高度重视。在水声对抗领域,将水声吸声覆盖层黏贴于水下航行体表面,使覆盖层既能吸收水下航行体自身的机械噪声,又可吸收敌方主动声纳的声波探测信号的方法成为一种行之有效的手段^[1],采用这种方法能来控制水下航行体声辐射,改变其声目标特性,从而降低被对方声纳发现的概率,缩短对方声纳发现的探测距离。

聚氨酯(PUR)由于其具有优异的阻尼、力学、可浇铸性能以及声学阻抗与水相匹配的特性,因而已在水声吸声领域得到相对广泛的应用^[2],而且PUR材料的制备工艺相对简单,目前,PUR吸声材料已经成为未来水下航行体吸声材料的发展方向。英法合资的METOD公司对PUR材料在潜艇吸声

领域的应用做了广泛的研究,其研究结论称合适的分子及配方设计,能够获得理想的吸声效果^[3],有望在水下吸声领域得到更广泛的应用^[4]。环氧(EP)树脂粘性好、耐磨性佳、化学稳定性和力学性能优异,但其常温下的阻尼性能较差,且固化物硬而脆,固化时产生内应力,不适宜直接作为水声吸声材料使用。通过设计成IPN结构和其他共混、交联、接枝体系,EP树脂已经被用来改善PUR的力学性能和高温阻尼性能。因此,EP树脂-PUR交联共混物能够获得比单一PUR有效阻尼温域更宽的弹性体,并且,EP树脂的加入,将会使得弹性体的粘结性能和力学强度大大提升^[5]。

^{*} 山东省自然科学基金项目(ZR2013EMQ007)

联系人:孙卫红,工程师,主要从事装备保障方面研究工作

收稿日期:2017-10-06

无机填料能够调节共混物弹性体的声阻抗,使其达到有效吸声的同时与水的声阻抗更加匹配^[6]。共混物弹性体会因为无机填料粒子的加入而具有更强的分子间内摩擦力,从而使得声能得到更加有效的耗散^[7],另外,共混物弹性体因为其中无机填料的添加从而可使声波发生波形变换,并能使入射纵波转化为容易被弹性体吸收的横波,从而加大声波的损耗,达到更好的吸收性能^[8-9]。

然而,目前所报道的浇铸型 PUR 弹性体水声吸声基体材料多采用端 NCO 基 PUR 预聚物和扩链剂体系,这种体系主要存在 PUR 预聚物存储时间短、浇铸温度高、难以现场浇铸等问题。并且,对云母等填料通过梯度结构设计改善吸声性能尤其是低频吸声性能的报道很少。因此,研究新型实用性好且可室温浇铸的 PUR 基弹性体水声吸声基材,并研究无机填料结构参数、添加量和梯度分部对功能弹性体吸声性能的影响,具有十分重要的意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

聚醚二元醇 (PPG): 相对分子质量 2000, 天津化工厂;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 化学纯, 武汉市江北化工厂;

对甲苯酚: 分析纯, 上海飞歌化学有限公司;

EP 树脂: E-51(环氧值 0.51): 岳阳石化公司;

空心玻璃微珠: 马鞍山矿院新材料科技有限公司;

云母粉: 扬州众博冶金科技有限公司;

丙烯酸丁酯-二乙烯三胺固化剂: 自制;

甲酚封端 PUR 预聚物: 自制^[10]。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum BX II 型, 美国 Perkin Elemer 公司;

水声测试脉冲声管: +57 型, 中船重工集团 715 研究所。

1.3 声学材料制备

PPG 与 TDI 合成端 NCO 基 PUR 预聚物, 一般在 60~80℃ 的温度下反应 2~3 h, 也可通过 NCO 的测定来判断合成反应是否完成。对于对甲苯酚与端 NCO 基 PUR 预聚物的封端反应, 综合考虑到反应速率、副反应、高温解封等因素, 将合成的温度设定为 70~75℃, 催化剂用量为 0.1%。高转化率是合成存储稳定性好的对甲酚封端 PUR 预聚物的关键。在实际合成中, 由于高温解封逆反应的发生, 故封端

时间比理论计算的时间要长。通常采用红外光谱监测 NCO 吸收峰, 若基本消失, 即可停止反应。

将 PPG 脱水处理后, 取 1 L 规格的三口瓶, 加入计量的 TDI, 并加装电动搅拌器、干燥管及冷凝管, 同时加入计量的 PPG (注意摩尔比 $\text{NCO} : \text{OH} = 2 : 1$), 在 75℃ 条件下反应 2 h, 80℃ 反应 1 h。降温至 60℃, 得到端 NCO 基的预聚物。采用二正丁胺法测定该预聚物的 NCO 的含量, 并根据实际的 NCO 值, 加入对甲苯酚 (摩尔比 $\text{NCO} / \text{OH} = 1 / 1.05$) 和 0.1% 的三乙胺, 升温至 75℃ 反应 14 h, 检测反应物系统的 FTIR 谱, 图谱上 NCO 吸收峰基本消失, 说明反应基本完成。冷却、出料, 合成出了水声吸声基体材料的主要组分——对甲酚封端 PUR 预聚物。密闭封装保存备用。

将对甲酚封端 PUR 预聚体与 EP 树脂 E-51 按 70 : 30 的质量比混合均匀, 再加入计量的空心微珠或云母, 然后加入 9% 的丙烯酸丁酯-二乙烯三胺固化剂, 并加入少量消泡剂, 抽真空脱去气泡并搅拌均匀, 注模、固化, 得到弹性体声学试样。试样为直径为 57 mm、厚度 40 mm 的圆柱体。

1.4 声性能测试

按照 GB/T18696.2-2002 和 GB/T14369-2011, 在脉冲声管中测量试样的水声透射系数和声压反射系数 (测试频率 2~12 kHz), 并计算得到水声吸声系数。声学试样测试之前需在水中浸泡 24 h 以上。

2 结果与讨论

2.1 空心微珠添加量对 PUR/EP 材料吸声性能的影响

空心微珠是一种近年来应用的具有明显的减轻质量和隔音保温效果, 使制品具有很好的抗龟裂性能和再加工性能的新型微粒材料, 由于抗压强度高、熔点高、电阻率高、热导系数和热收缩系数小, 其应用领域涉及到航空航天、新型高速列车、隔热涂料等。空心微珠是一种中空的圆球形粉末, 硼硅酸盐是其主要成分, 壁厚在 1~2 μm 之间, 粒径在 30~100 μm 之间, 而密度很小, 只有 0.1~0.7 g/cm^3 , 图 1 是空心微珠的外形图, 参数见表 1。

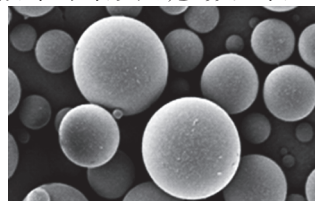


图 1 空心玻璃微珠的形状

表1 空心玻璃微珠的物理参数表

空心微珠型号	颜色	粒径/ μm	密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	漂浮率/%	含水量/%	pH值
QH700	纯白	80~250	0.08	> 93.5	< 0.5	8~9

空心玻璃微珠可填充性好,与 PUR 以及 EP 树脂等多种树脂具有良好的填充相容性,可有效地减轻材料质量的同时提升合成材料的压缩强度以及冲击强度。更为重要的,加入一定量的空心微珠,可对所合成材料的声学性能具有增加内摩擦和散射声波的效果,能增加微相分离的程度,提高粘滞吸声和热传导吸声作用。因而空心微珠可以作为吸声基材的填料。

图2为不同玻璃空心微珠含量(5%,10%和15%)的 PUR/EP (70/30) 基复合材料的水声吸声系数和反射系数频谱图。

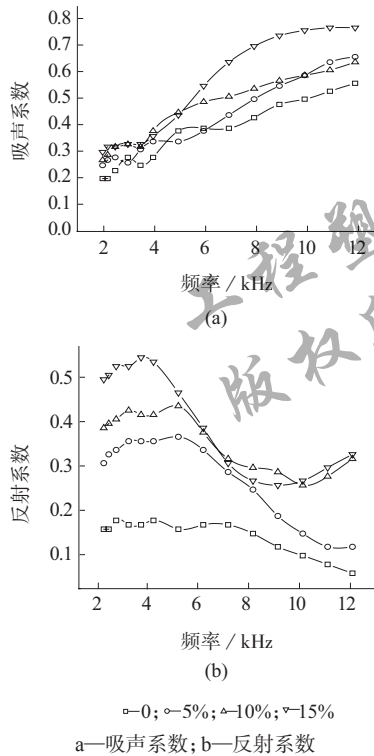


图2 不同玻璃空心微珠含量的 PUR/EP 弹性体的水声性能

从图2a可以看出,随着玻璃微珠含量的增加,复合材料在2~12 kHz的平均吸声系数逐渐增加。当含量从0%,5%,10%递增至15%时,平均吸声系数由0.36,0.42,0.45递增至0.52。从图2b可以看出,平均反射系数则随着空心微珠含量的增加而增加,这是由于随着空心微珠含量的增多,复合材料的密度逐渐减小,声波在其中传播时声速也越来越低,因此材料的声阻抗与水的声阻抗的匹配度逐渐降低,反射系数逐渐变大。

增加空心玻璃微珠的含量会产生两个方面的作用:一是增强基材与填料界面作用力及体系内摩擦力,增强声能耗散;二是可以提高基材内波形转换的程度,增大粒子及空心玻璃微珠内部微空腔的散射作用,同时也增强了其声压反射性能。而对上述含空心微珠的基材进行含量梯度变化设计成阻抗渐变的结构时,会使其解决填料含量过多引起的阻抗不匹配,反射系数过大的问题,声波从阻抗较小的人射层逐渐传递到阻抗较大的人射层,逐渐发生耗散,因而在总的填料含量不变的情况下,吸声性能会优于相应填料含量的材料,声压反射系数会低于相应填料含量的材料。

2.2 空心微珠梯度分布对 PUR/EP 基材吸声性能的影响

图3为玻璃空心微珠三层浇铸[三层空心微珠含量分别是5% (人射面)、10%以及15%]的 PUR/EP(70/30)基梯度结构弹性体及空心玻璃微珠含量为10%的 PUR/EP材料的水声吸声系数和反射系数频谱图。

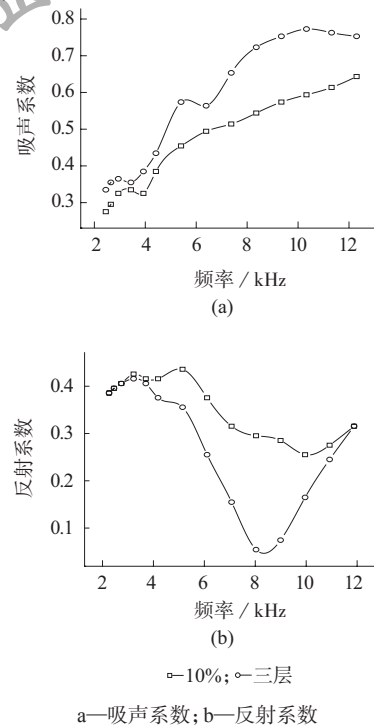


图3 含空心玻璃微珠10%及 PUR/EP 梯度结构弹性体的水声性能

从图3a可以看出,三层等厚度浇铸的空心玻璃微珠含量梯度分布的复合材料(微珠平均含量为10%)平均平均吸声系数为0.55,最大吸声系数为0.77,大大优于微珠含量为10%的单层浇铸弹性体(平均吸声系数为0.42),也优于微珠含量为15%的

单层浇铸弹性体(平均吸声系数为 0.52),并且平均声压反射系数低于微珠含量为 10% 的单层浇铸弹性体,在特定频率范围内(7~9 kHz)甚至还低于纯基材的声压反射系数。

2.3 云母添加量对 PUR/EP 基材吸声性能的影响

云母具有六方形的片状晶形,这种外观特点可增加材料的声耗散。云母的颜色随化学成分的变化而异,主要随 Fe 含量的增多而变深。云母的特性是具有独特的耐酸、耐碱、化学稳定性能,还有良好的绝缘、耐高温和光泽性。云母在工业上广泛应用于涂料、油漆、电绝缘、橡胶、消防等行业。

一般认为,片状、带空心的结构的声学填料能够改善弹性体的声性能,这是因为这些添加物填充到弹性体的聚合物网络后,能够增加弹性体网络结构和添加物分子的能量耗散,当声波的传入使得聚合物的分子链运动时,上述填料的加入会增强整个体系的内摩擦,从而增加材料对入射声波的耗损。笔者采用的云母填料是片状云母,在外力的作用下有取向作用,会增大 PUR/EP 基材与片状云母之间的内摩擦力,使其有效的阻尼温域进一步拓宽,从而更能衰减声能。

图 4 为不同云母含量(5%、10% 和 15%)的 PUR/EP (70/30) 基弹性体的水声吸声系数和反射系数频谱图。可以看出,云母填料的加入能够明显地改善基材的水声吸声性能。云母含量为 5% 时,平均吸声系数最大(0.69),而云母含量为 15% 时,在低频(2~4 kHz)的平均吸声系数最大(0.67),大于云母含量为 5% 时的 0.60 和 10% 时的 0.64。这是由于低频时声波波长较长,增大基材中云母的含量,也就增大弹性体的低频声耗散性能。但云母含量为 15% 的弹性体的中高频(6~12 kHz)吸声性能最差(平均吸声系数为 0.63),而云母含量适中(10%)的弹性体的中高频(6~12 kHz)吸声系数最佳(平均吸声系数为 0.79),且在频率范围内声压反射系数也最小(0.40),这可能是因为这个频段下该材料与水的声阻抗较匹配的缘故。当云母的含量从 5% 增加到 10% 及 15% 时,其平均声压反射系数也相应的增大,由 0.49 增加到 0.50 及 0.64。这是由于云母含量的逐步升高使得弹性体的密度和弹性模量均发生了改变,从而使得弹性体阻抗与水特征阻抗匹配性降低。

一般地,片状云母能增强高分子链间的摩擦,提高聚合物材料的损耗因子。当弹性体中云母量逐

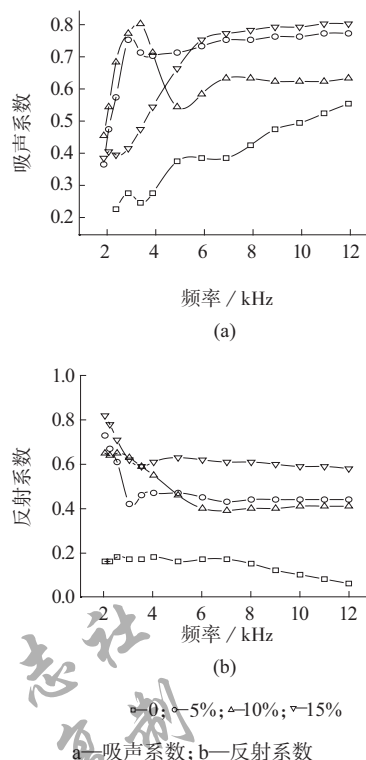


图 4 不同云母含量的 PUR/EP 弹性体的水声性能

渐增加时,声能会在云母这种片状填料间发生剪切变形,从而增加聚合物及填料之间的内摩擦,从而可以热能的形式耗散更多的声能,能够提升弹性体的声损耗模量。此外,声波遇到弹性体中的片状云母会导致局部的微变形以及膨胀,同时增加云母粒子的振动效果,并以破坏分子间的非键作用力的形式来增加材料对入射声波能量的弛豫吸收。上述声学试样的测试结果也表明了片状云母能增强 PUR/EP 共混物基体材料的水声吸声性能。在测试频段范围内,云母含量为 5% 的综合吸声性能最优,而云母含量为 15% 的弹性体弹性体低频吸声性能最好。

2.4 云母梯度分布对 PUR/EP 基材吸声性能的影响

图 5 为含云母 10% 及不同云母含量三层浇铸[三层云母含量分别为 5% (入射面), 10% 和 15%]的 PUR/EP (70/30) 基梯度结构弹性体的水声吸声系数和反射系数频谱图。从图 5 可以看出,梯度分层弹性体的低频声性能有所提高,在 2~2.2 kHz 频段平均吸声系数为 0.60,在 2~4 kHz 范围内的吸声性能要优于添加量为 10% 的单层弹性体,在 5~12 kHz 的吸声系数大于 15% 的单层弹性体。就声压反射系数而言,该梯度分层材料的声压反射系数在低频段时要小于云母含量为 10% 的单层弹性体,但中高频段时声压反射系数高于单层弹性体。这是

因为上述含 10% 云母的梯度弹性体,由于其云母含量梯度变化,导致声波入射的方式是从阻抗较小的人射层逐渐传递到阻抗较大的人射层而发生耗散,弹性体的声学阻抗与水的阻抗更加匹配,其吸声性能较同种类的均一化设计的非梯度材料也更优,声压反射系数会低于相应填料含量的材料。

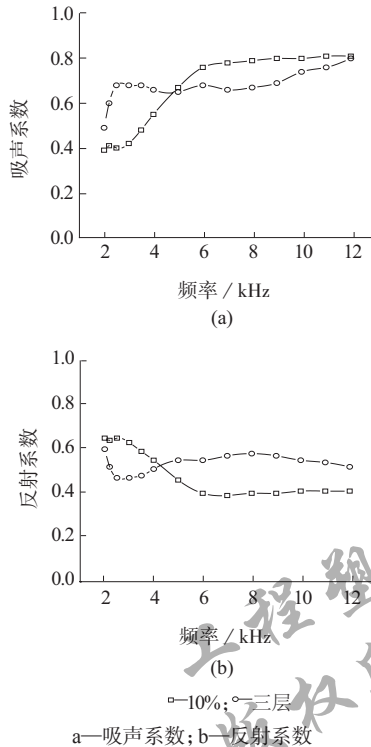


图5 含云母 10% 及 PUR/EP 梯度结构弹性体的水声性能

3 结论

主要研究了玻璃空心微珠和云母两种无机填料的加入对 PUR/EP (70 / 30) 基功能弹性体水声吸声材料的影响。探讨了填料的添加量、填料-弹性体的梯度结构等对弹性体吸声性能的影响,主要结论如下:

(1) 中空玻璃微珠能显著改善弹性体基材的水声吸声性能,当玻璃微珠的含量由 5% 增大到 10% 至 15% 时,弹性体在 2 ~ 12 kHz 的吸声系数逐渐增加,反射系数则随着空心微珠含量的增多而逐渐变大,对含玻璃微珠的 PUR/EP 吸声材料进行等厚度分层时,其吸声性能要好于未经过梯度分层的均质材料。

(2) 云母填料的加入能够改善弹性体的水声吸声性能,云母含量为 5% 时,平均吸声系数较大,而云母含量为 15% 时,低频时吸声系数较大。梯度分层复合材料的低频声性能有所提高,在 2 ~ 2.2 kHz

频段平均吸声系数为 0.60,在 2 ~ 4 kHz 范围内的吸声性能要优于添加量为 10% 的单层复合材料,在 5 ~ 12 kHz 的吸声系数大于 15% 的单层复合材料。

参考文献

- [1] Ivansson, S M. Sound absorption by viscoelastic coatings with periodically distributed cavities[J]. Journal of the Acoustical Society of America, 2006, 119(6):3 558-3 567.
- [2] 罗忠,李华东. 水下吸声夹芯复合材料的声学性能 [J]. 高分子材料科学与工程学报, 2013, 29(5):83-87.
Luo Zhong, Li Huadong. Acoustic property of underwater absorption sandwich composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(5):83-87.
- [3] Zhang Qiong, Zhao Fukuan, Wang Rongqing. A new forecasted method of echo stealth effect for underwater target with laying anechoic tiles[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 2003, 114 (4):2 468.
- [4] Jayakumari V G, Shamsudeen R K, Ramesh R. Modeling and validation of polyurethane based passive underwater acoustic absorber[J]. Journal of the Acoustical Society of America, 2011, 130 (2):724-730.
- [5] Zia K M, Bhatti H N, Bhatti I A. Methods for polyurethane and polyurethane composites recycling and recovery:A review[J]. Reactive and Functional Polymer, 2007, 67 (8):675-692.
- [6] Hasheminejad S M, Kazemirad S. Scattering and absorption of sound by a compound cylindrical porous absorber with an eccentric core[J]. Acta acustica United with Acustica, 2008, 94(1):79-90.
- [7] Yang Haibin, Li Yue, Zhao Honggang, et al. Acoustic anechoic layers with singly periodic array of scatterers:Computational methods, absorption mechanisms, and optimal design[J]. Chin. Phys.B, 2014, 23(10):104 304:1-9.
- [8] Jayakumari V G, Shamsudeen R K, Ramesh R. Modeling and validation of polyurethane based passive underwater acoustic absorber[J]. Journal of the Acoustical Society of America, 2011, 130 (2):724-730.
- [9] 杨德森,孙玉,胡博,等. 阻抗梯度变化介质的声学特性 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2014, 35(12):1-9.
Yang Desen, Sun Yu, Hu Bo, et al. Acoustic characteristics of the media with gradient change of impedance[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2014, 35(12):1-9.
- [10] Sun Weihong, Yan Xin, Zhu Xi. Synthesis, hollow structure and underwater acoustic properties of multihollow crosslinked copolymer beads[J]. Colloid and Polymer Science, 2012, 290(1):73-80.