

聚合物的分子结构与吸声性能研究*

王清华^{1**} 李效东¹ 杨盛良¹ 孟宪林² 张海永²

(¹ 国防科技大学航天与材料工程学院 长沙 410073) (² 海军装备技术研究所 北京 102442)

摘 要 以甲苯二异氰酸酯和聚乙二醇为原料合成了聚氨酯,同时以乙烯基聚二甲基硅氧烷和含氢硅油为原料合成了硅橡胶.然后,以上述合成的硅橡胶和聚氨酯橡胶分别作为消声涂层的基体材料,研究了聚合物分子结构对涂层吸声性能的影响.采用傅利叶变换红外光谱(FTIR)表征了聚合物的分子结构,用驻波管法测量了涂层的吸声系数,用拉伸法和剪切法测定涂层的拉伸模量和剪切模量,并利用有限元程序 ANSYS8.0 模拟分析了涂层在水压下的形变.测试结果表明,不同结构的聚合物,在常压和高压下呈现出不同的吸声性能.具有柔性链状结构的硅橡胶基涂层,在水压作用下形变较大,吸声系数随水压增大而迅速减小.而含氢键结构的聚氨酯基涂层,在水压作用下形变较小,吸声系数随水压增大而升高.分析认为聚合物自由体积的大小和运动可能是影响涂层吸声性能的重要因素.橡胶体积压缩后,在一定程度上减少了自由体积的大小,限制了自由体积的运动,因此,选择刚性结构的聚合物作为涂层基体,调节自由体积,是制备在高压下具有高吸声性能涂层的重要途径.

关键词 消声涂层, 分子结构, 自由体积, 水压, 吸声性能

舰船是海军作战的主要装备,现代科学技术的飞速发展,给舰船的发展带来了深刻的影响,一些新技术在舰船上的应用,给未来海上作战方式带来了深刻的变化.潜艇向着大潜深的方向发展,随之而来的对抗型潜艇装载的对抗武器向着高性能、高精度、高威力和高潜深方向发展^[1,2].研究大潜深的潜艇声隐身材料,是适应现代潜艇的大潜深、高战斗性能发展趋势的迫切需要.

研究和合成具有较高的阻尼性能的高分子材料,是消声材料研究的一个重要内容^[3,4,5,6].

涂层基体的分子结构,是影响涂层物理性能的根本因素.本文从两个典型的分子结构体系,一个是线型结构,一个是交联结构,研究涂层的聚合物基体的分子结构对加压条件下涂层吸声性能的影响.合成了随压力增加吸声系数升高的聚氨酯基消声涂层.

无定形高分子链按一定的构象势能随机卷曲自然形成的极微小的相对封闭的空间,称之为自由体积.一般自由体积的尺寸在 1 nm 以下.因为几乎不可能有任何气体分子能渗透进入,自由体积内形成微小的真空区间.声波是一种机械波,它的传递依靠质点的振动传递来传播,在近真空状态下,声波不能传递而发生反射和绕射.因此,橡

胶分子中自由体积的存在,使得声波多次被反射和绕射而改变传播方向,相当于增加了涂层的厚度,这是橡胶类高分子具有吸声效果的基本要素之一.

1 实验部分

1.1 样品制备

主要原料,2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI,中国上海试剂一厂)、聚乙二醇 2000(广东汕头市西陇化工厂)、聚乙二醇 600(广东汕头市西陇化工厂)、甲基丙烯酸甲酯(天津市科密欧化学试剂开发中心)、二月桂酸二丁基锡(上海山浦化工有限公司)、石墨(市售),乙烯基聚二甲基硅氧烷(GMX05),含氢硅油(GMX505).

聚氨酯基涂层合成是将经过脱水处理的 1000 g 聚乙二醇 2000 和 17.7 g 一缩二乙二醇混合均匀,加热至 50℃,在氮气保护下,向其中缓缓滴加 348 g TDI、控制—CNO/—OH(数比)在 1.2.滴加完备,在 80℃下恒温反应 4 h 制成淡黄色预聚体,预聚体中游离—CNO 的含量在 6%(用二正丁胺法测定).取 100 g 预聚体,加入 64.3 g 聚乙二醇 600、10 g 甲基丙烯酸甲酯、34.9 g 石墨和 0.2 g 二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀,倒入模具,在

* 2007-08-21 收稿,2007-09-21 修稿;** 通讯联系人, E-mail: qh721002@126.com

室温下固化 5 h,脱模,制备成 5 cm 厚的测试样品.

硅橡胶基涂层合成是以含乙烯基的聚二甲基硅氧烷作为基础聚合物,含氢硅油作为交联剂,二者按 10:1 质量比与 20 wt% 的石墨高速搅拌均匀,倒入模具,室温固化 8 h 左右,制成 5 cm 厚的测试样品.

1.2 实验仪器与测试方法

吸声性能的测试仪器采用中科院声学所 $\Phi 57$ mm 脉冲声管,按 GB/T14369-93 标准(声学水声材料样品插入损失和回声降低的测量方法),测试涂层在 3 ~ 30 kHz 的吸声系数.测试条件为常压,声波入射方向→水→(样品 + 6 mm 钢板)→空气末端.加压,声波入射方向→水→(样品 + 6 mm 钢板)→空气末端.

利用傅利叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)法表征涂层基体的分子结构,采用 Nicolet-360 红外光谱仪进行测定.

涂层的剪切模量和拉伸模量测试,在株洲电力机车研究所橡塑弹性元件检测中心,按 GJB981-90 标准,测试橡胶的拉伸模量 E 和剪切模量 μ .

2 结果与讨论

2.1 吸声涂层高分子材料基体的结构表征

以不同的聚合物作为消声涂层的基体,研究聚合物结构对吸声性能的影响.在本研究中采用室温固化的硅橡胶和室温固化聚氨酯作为消声涂层的基体.涂层固化后,将涂层样品切片,测定涂层 IR 图谱.硅橡胶基涂层的 IR 结构表征如图 1 所示,聚氨酯橡胶涂层的 IR 结构表征如图 2 所示.

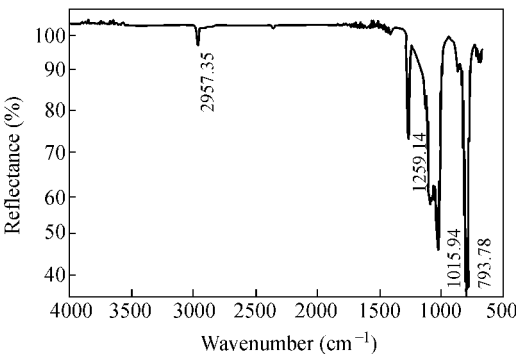


Fig. 1 IR of silicon rubber-matrix coating

在图 1 中,1015.94 cm^{-1} 对应 Si—O,2957.35 cm^{-1} 对应 CH_2 ,1259.14 cm^{-1} 对应 Si— CH_3 ,793.78

为 Si—C 的红外特征峰,可知涂层中硅橡胶基涂层中的聚合物是聚硅氧烷.

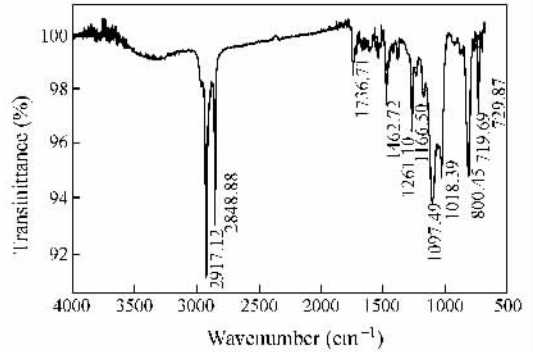


Fig. 2 IR of PU-matrix coating

在图 2 中,2917.12 cm^{-1} 和 2848.88 cm^{-1} 对应 CH_2 ,1736.21 cm^{-1} 对应 C=O,1462.72 cm^{-1} 和 800.45 cm^{-1} 对应 NO_3^- (催化剂中含硝酸盐),1261.10 cm^{-1} 对应 C—N,1097.49 cm^{-1} 和 1018.39 cm^{-1} 对应 C—O—C,719.69 cm^{-1} 对应 $(\text{CH}_2)_n$,可知聚氨酯基涂层中的聚合物是带苯环的氨基甲酸酯.

2.2 涂层的吸声性能表征

以硅橡胶和聚氨酯作为涂层的基体材料,涂层的其它组分相同,测试涂层在 0 ~ 3 MPa 下,3 ~ 30 kHz 范围内的吸声性能,图 3(a) 所示的是硅橡胶基涂层在不同压力下的吸声曲线,图 3(b) 是硅橡胶基涂层平均吸声系数随压力的变化关系,图 4(a) 所示的是聚酯基涂层在不同压力下的吸声曲线图,图 4(b) 所示的是聚氨酯基涂层平均吸声系数随压力的变化关系图.

从图 3(a) 可以看到,硅橡胶基涂层随水压增加吸声性能迅速下降,从图 4(a) 可以看到聚氨酯基涂层的吸声性能随水压增加而增加.从图 3(b) 和图 4(b) 可以看到,硅橡胶基涂层的平均吸声系数随水压增加而迅速下降,在 3 ~ 30 kHz 范围内,在常压下,硅橡胶基涂层的平均吸声系数为 92.6%,压力增加,平均吸声系数从 0.5 MPa 下的 26.9% 降到 3 MPa 下的 13%;聚氨酯基涂层在不同水压下,平均吸声系数随水压增加而升高,在常压下,平均吸声系数为 68.5%,水压从 0.5 MPa 升高到 3 MPa,平均吸声系数从 75.2% 增加到 87.6%.

2.3 涂层基体的分子结构与抗压性能关系模拟

采用有限元方法对不同分子结构涂层的样品进行加压模拟,分析样品在水压下的变形.采用有

限元程序 ANSYS8.0 进行分析.

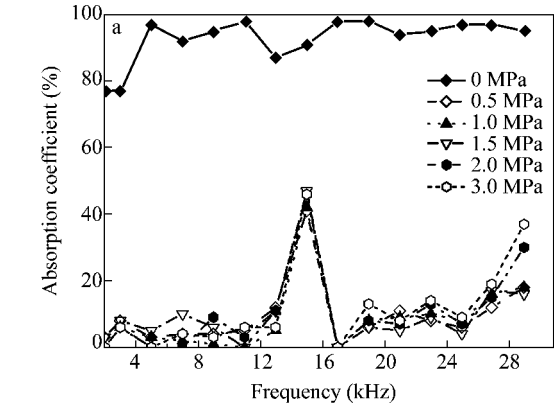


图 3(a) 不同水压下硅橡胶基体的频率响应曲线

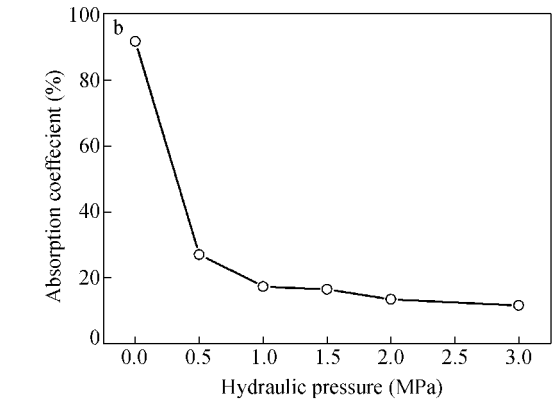


图 3(b) 不同水压下硅橡胶基体涂层的平均吸声系数

2.3.1 创建有限元模型^[7] 为了模拟出样品在压力情况下的变形情况,创建的样品模型和测试样品的形状一样,均为圆柱形,它可看作是由一长方形绕其某一固定边旋转一周所得.长方形的固定边为圆柱的中轴,将其设为圆柱的 Y 轴;长方形的另一边为圆柱的底面圆半径,将其设为圆柱的 X 轴.模型的大小与测试样品相同,底面圆直径为 56.5 mm,高为 50 mm.

圆柱体是由长方形旋转 1 周所得,它是轴对称图形,对其进行应力分析,可简化为对旋转前的长方形进行分析.在平面上建立 X 、 Y 直角坐标系,在直角坐标系中对样品进行加压模拟分析.其中, λ 为拉梅常数, μ 为剪切模量, K 为体积压缩模量, E 为杨氏模量, σ 为泊松比, S 为体积纵波模量.在表 1 中, E 和 μ 是测试值,另外 4 个常数是根据这 6 个常数间的关系的计算值^[8].将材料

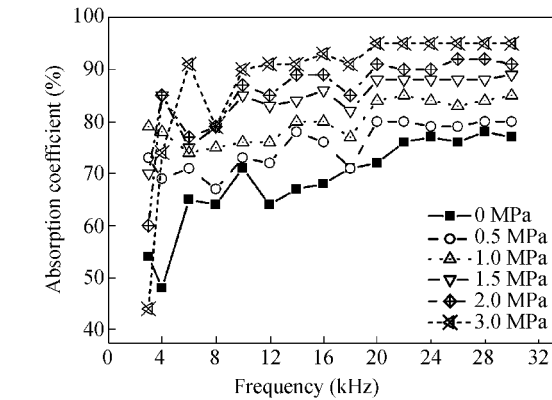


图 4(a) 不同水压下频率响应曲线

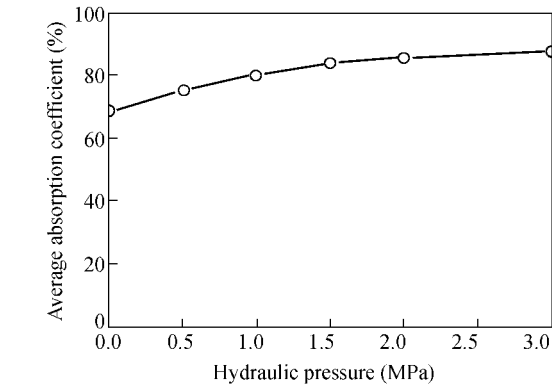


图 4(b) 不同水压下平均吸声系数

数值输入到 ANSYS 分析软件中,准备进行模拟计算.

Table 1 The mechanics capability of coat						
Sample	λ (MPa)	μ (MPa)	K (MPa)	E (MPa)	σ	S (MPa)
Silicon rubber	8.149	0.557	8.521	1.636	0.468	9.264
Polyurethane rubber	143.84	4.140	146.61	12.315	0.486	152.13

2.3.2 施加载荷及求解 (1)施加载荷,设定约束条件.测试压力为 0.5 ~ 3 MPa,因此,分别在 0.5、1、1.5、2、3 MPa 下对硅橡胶模型施加压力.样品测试是在脉冲声管中进行的.硅橡胶样品的直径为 56.5 mm,而脉冲声管的内径为 57 mm,且脉冲声管中充满了海水,可以认为,在压力作用下,样品沿 X 轴方向没有位移.因此,在模拟实验前,将圆柱体模型的两边施加约束,使之在压力作用下沿 X 轴方向固定不变.

(2) 求解. 在压力作用下, 硅橡胶模型内部会受到应力的作用. 在不同压力下, 通过计算, 可以得到模型在压力作用下的具体变形量. 将变形量转化为体积压缩率后对压力作图, 如图 5 所示.

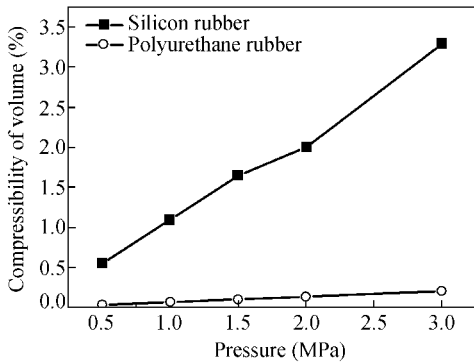


Fig. 5 The compressibility of volume under different pressures

从图 5 可以看到, 样品体积压缩率均随着压力的增加而增大. 还可以看出, 硅橡胶样品随压力的增加, 在 0.5 ~ 3 MPa 压力范围内, 硅橡胶基涂层的体积压缩率为 0.55% ~ 3.29%, 而聚氨酯基涂层的体积压缩率仅为 0.03% ~ 0.20%, 体积压缩率远比聚氨酯大.

由 2.1 节表征结果图 2 可知, 聚氨酯涂层的基体是含大量分子间氢键的聚醚型聚氨酯, 含有大量由异氰酸酯和羟基反应形成的氨基甲酸酯极性基团. 该基团的内聚能很高^[9], 含有大量氨基甲酸酯基团的刚性链段间相互作用的能量加合起来是非常大的, 在线型聚氨酯链之间形成一种假交联的网络结构. 在室温下, 聚合物具有共价键交联网络所表现出来的物理性能和机械行为. 具有刚

性结构的聚氨酯, 由于体积变形量小, 压力增加时分子间隙自由体积变化不大. 同时, 加压后, 氢键在交变应力作用下发生破坏和重建, 增加了能量的消耗. 声波进入涂层以后, 水压增加, 声波传递速度增加, 在较高频率段, 由于共振吸收增强, 导致吸声系数增加.

由 2.1 节表征结果图 1 可知, 硅橡胶涂层的基体是聚硅氧烷. 聚硅氧烷分子结构中, Si 原子上充足的甲基将高能量的聚硅氧烷主链屏蔽起来; C—H 极性很小, 使分子间相互作用力十分微弱; 聚硅氧烷呈螺旋状结构、有机侧基(甲基)朝外排列、并绕 SiO 键旋转, 引起体积变大^[10]. 由于具有这种特殊的分子结构, 当受到很大外力作用时, 体积可以压缩变小. 具有柔性结构的硅橡胶, 随着水压增大, 柔性分子链极易滑移变形, 使得分子间隙自由体积迅速变小、自由体积运动受阻, 声波的传播方向改变变小, 相当于极大的减少了涂层的厚度, 使得涂层的吸声性能迅速下降.

综上所述, 高分子材料基体链段间存在一定的自由体积, 该自由体积近似真空状态, 是改变声波传播方向、增加剪切形变的重要因素, 是涂层吸声性能的基本要素之一.

选择合适的高分子材料体系, 通过调整高分子的化学结构改变分子极性. 通过优化高分子的链结构可以改善自由体积的尺寸和分布. 通过对材料的改性可以提高材料的压缩模量以抑制自由体积的变形, 是制备在高压下具有优良吸声性能涂层的有效途径.

REFERENCES

- Hou Xiaomeng(侯晓蒙). World Outlook(国际展望), 2002, (16) 58 ~ 60
- Fu Cheng(福成), Yang Bin(杨斌), Wang Bin(王斌). China Ordnance Industry(国防科技工业), 2002, (3) 58 ~ 59
- Burtion S A. Maritime Defense, 1994, 19(2) 26 ~ 28
- Zhou Hong(周洪), Huang Guangsu(黄光速), Chen Xirong(陈喜荣), He Xianru(何显儒). Progressing in Chemistry(化学进展), 2004, 16(3) 50 ~ 54
- Li Qiang(李强), Huang Guangsu(黄光速), Jiang Luxia(江璐霞). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (3) 409 ~ 413
- He Xianru(何显儒), Huang Guangsu(黄光速), Zhou Hong(周洪), Jiang Luxia(江璐霞), Zhao Xiaodong(赵小东), Zhang Jun(张俊), Wang Jianhua(王建华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (1) 108 ~ 112
- Chen Jianping(陈建平), He Yuanan(何元安), Lu Shaojie(卢少杰). Ship Verification Information(舰船论证参考), 2004, (1) 40 ~ 44
- Wang Rongjin(王荣津). Underwater Materials Handbook(水声材料手册). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1983. 7 ~ 10
- Hepburn B C. Polyurethane Elastomer(聚氨酯弹性体). Liaoning(辽宁): Liaoning Science Press(辽宁科学出版社), 1985. 54 ~ 55
- Xing Songming(幸松民), Wang Yilu(王一璐). Synthetic Technics and Apliation of Organic Silicon(有机硅合成工艺及产品应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2000. 371 ~ 793

STUDIES ON THE RELATIONSHIP BETWEEN SOUND ABSORPTION
AND MOLECULAR STRUCTURE OF POLYMERS

WANG Qinghua¹, LI Xiaodong¹, YANG Shengliang¹, MENG Xianlin², ZHANG Haiyong²

⁽¹⁾ College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073)

⁽²⁾ Navy Equipment Technology Institute, Beijing 102442)

Abstract Two coating matrix materials, polyurethane and silicone rubber were used for investigating the relationship between absorption and molecular structure of polymers under hydraulic pressure. The polyurethane was synthesized with toluene diisocyanate and polyethylene glycol as main raw materials, and the silicone rubber was prepared with vinyl polydimethyl siloxane and hydrogen-containing silicone fluid. The molecular structure of polymers was analyzed by using Fourier transform infrared spectroscopy. The sound absorption performance was measured by the standing wave tube method. The mechanical performance of coating films was characterized by tensile and shear moduli measurements, and their volume change under hydraulic pressure was simulated by using a file ANSYS 8.0. The different polymer presented different sound absorption performance under ordinary and hydraulic pressure. As frequency ranged from 3 to 30 kHz under ordinary pressure, the average absorption coefficient of silicone rubber-based coatings was 92.6%, and that of polyurethane-based coatings was 68.5%. The sound absorption performance of coatings changed noticeably with hydraulic pressure increased. The sound absorption performance of silicone rubber with flexible molecule chain structure decreased rapidly when the hydraulic pressure increased. The average absorption coefficient changed from 26.9% under 0.5 MPa down to 13% under 3 MPa. The sound absorption ability of polyurethane with rigid molecule chain structure increased when the hydraulic pressure increased. The average absorption coefficient changed from 75.2% under 0.5 MPa to 87.6% under 3 MPa. The results of finite element analysis showed that the volume compressibility of silicone rubber-based coatings increased from 0.55% to 3.29%, and that of polyurethane-based coatings changed from 0.03% to 0.20% when the hydraulic pressure increased from 0.5 MPa to 3 MPa. The polymer of polyurethane-based coatings was a polyether-type polyurethane with a large number of intermolecular hydrogen bonds and carbonate polar groups from TDI and hydroxyl groups. The cohesive power of the carbonate groups was very large, the total power of interaction of the rigid molecule chains with large numbers of carbonate groups was powerful, which engendered network-like structure among linear chains. The free volume of polyurethane with rigid molecule chains changed slightly as the volume compressibility was less under hydraulic pressure. The flexible molecule chains of silicone rubber were easy to slide under hydraulic pressure, which resulted in rapid decrease of free volume, and the molecular motion was blocked. The sound absorption performance was affected by the size free volume and the movement of polymer molecules. These results indicate the importance of molecular structure and free volume adjusting in preparing excellent anechoic coatings under high hydraulic pressure.

Keywords Anechoic coating, Molecule structure, Free volume, Hydraulic pressure, Sound absorption performance