

P(VAc-co-TAIC)大孔树脂颗粒的制备及声学性能

Preparation and Acoustic Properties of Macroporous
P(VAc-co-TAIC) Resin Beads

孙卫红¹, 晏 欣¹, 朱 锡², 周立清¹

(1 海军工程大学 化学与材料系, 武汉 430033;

2 海军工程大学 船舶与海洋工程系, 武汉 430033)

SUN Wei-hong¹, YAN Xin¹, ZHU Xi², ZHOU Li-qing¹

(1 Department of Chemistry and Material, Naval University of Engineering,

Wuhan 430033, China; 2 Department of Naval Architecture and

Ocean Engineering, Naval University of Engineering,

Wuhan 430033, China)

摘要: 采用悬浮聚合制备了醋酸乙烯酯-三烯丙基异氰酸酯共聚物大孔树脂颗粒, 研究了交联剂和致孔剂用量对大孔树脂颗粒密度、孔体积和孔隙率的影响, 结果表明: 树脂的孔体积和孔隙率随致孔剂的用量及树脂颗粒直径的增加而增大。空气声吸收性能测试结果表明: 在 PU/EP 共混物基体中加入大孔树脂颗粒能增强其吸声效果; 水声性能测试表明: 在 PU/EP 共混物基体中加入 10% (质量分数) 的大孔树脂颗粒能显著提高其吸声系数, 平均吸声系数由 0.13 增加到 0.65, 峰值由 0.29 增加到 0.94。

关键词: 醋酸乙烯酯; 三烯丙基异氰酸酯; 大孔树脂颗粒; 空气声吸收性能; 水声性能

中图分类号: TQ316.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)01-0033-05

Abstract: Macroporous P(VAc-co-TAIC) resin beads were prepared by suspension polymerization. The influences of the amount of crosslinking agent and porogen and bead diameter on pore volume and porosity were investigated. The results show that pore volume and porosity increase with increasing the bead diameter and content of porogen. The airborne acoustic absorption coefficients of the composites composed of PU/EP blend matrix and the resin beads were measured by using transfer function method, and the results show that the acoustic absorption coefficient of the matrix is improved with adding the resin beads. The results of underwater acoustic property test show that the underwater acoustic absorption coefficient of the matrix is evidently improved with adding 10% (mass fraction) of the resin beads, average acoustic absorption coefficient increases from 0.13 to 0.65, and the peak value increases from 0.29 to 0.94.

Key words: vinyl acetate; triallyl isocyanurate; macroporous resin bead; airborne acoustic absorption property; underwater acoustic property

噪声污染与水污染、空气污染一起被称为当代三大污染, 控制噪声污染的有效方法之一是使用吸声材料。现有的吸声材料大多均为多孔型吸声材料和穿孔型吸声材料, 而更易于组装和加工, 并且能在更宽的频率范围内具有较好吸声效果的高分子颗粒吸声材料却研究得很少。高分子颗粒吸声材料因内部存在微孔, 它对声波具有空气黏滞作用和弛豫效应, 因而具有良好的吸声性能, 国内外一些文献报道了这类新型吸声

材料的吸声机理、制备应用和理论模型^[1-5]。聚醋酸乙烯酯(Polyvinyl Acetate, PVAc)的玻璃化温度略高于室温, 并且具有阻尼值高、价格低廉等特点^[6]。本工作通过悬浮聚合制备了醋酸乙烯酯-三烯丙基异氰酸酯共聚物大孔树脂颗粒, 研究了致孔剂对树脂颗粒密度、孔体积和孔隙率的影响, 并将制得的树脂颗粒与 PU/EP 共混物混合形成复合材料, 初步探讨大孔树脂颗粒对基体材料吸声性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

醋酸乙烯酯 (Vinyl Acetate, VAc) 采用减压蒸馏法除去阻聚剂, 聚丙二醇 (Propylene Glycol, $M_n = 2000$, PPG-2000) 减压除去微量的水分, 对甲基苯酚蒸馏提纯。三烯丙基异氰酸酯 (Triallyl Isocyanurate, TAIC)、聚乙烯醇、甲苯二异氰酸酯 (Toluene Diisocyanate, TDI)、偶氮二异丁腈 (2, 2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)、环氧树脂 (Epoxy resin, epoxy value = 0.51eq (equivalent) / 100g, E-51) 未经处理, 直接使用。环氧树脂和封端聚氨酯用固化剂为丙烯酸丁酯和二乙烯三胺加成物, 自制。

1.2 试样的合成

1.2.1 封端聚氨酯预聚体的合成

将计量的 TDI 加入到 1000mL 的三口瓶中, 装上搅拌器、冷凝管和干燥管, 开动搅拌器, 同时加入计量的 PPG-2000 (摩尔比 NCO / OH = 2 / 1), 逐步升温至 75℃ 反应 2h, 再升温至 80℃ 反应 1h。降温至 60℃, 加入计量的对甲基苯酚封端, 60℃ 反应 2h, 70~75℃ 反应 12h, 冷却, 出料, 得到封端聚氨酯预聚体 (Polyurethane Prepolymer, PU)。

1.2.2 P(VAc-co-TAIC) 大孔树脂颗粒的合成

在装有搅拌器、冷凝管和温度计的 1L 三口烧瓶中, 加入计量的 NaCl、聚乙烯醇、磷酸钙和去离子水, 升温至 50℃, 搅拌溶解, 然后在搅拌作用下, 加入计量 VAc, TAIC 及 AIBN, 于 65℃ 聚合 1h, 70℃ 聚合 6h, 75℃ 聚合 3h, 制得乳白色不透明微粒, 过滤, 水洗, 用乙醇洗涤 3 次并浸泡 24h, 再用乙醇抽滤, 置于 70℃ 烘箱真空干燥。过筛, 收集粒径为 0.2~0.7mm 的颗粒备用。

1.2.3 PU/EP 共混物-大孔树脂颗粒复合材料的制备

将 PU 预聚体和 E-51 于 50℃ 烘箱加热 1h, 并按 PU/EP = 70/30 的比例混合均匀, 再加入计量的大孔树脂颗粒和少量消泡剂, 搅拌均匀, 并抽真空脱去气泡, 然后加入计量的固化剂, 低速搅拌 (避免打破树脂颗粒), 真空脱气, 注模。室温固化 24h, 60℃ 固化 6h, 得到 PU/EP 共混物-大孔树脂颗粒复合材料试样。试样形状为圆柱形, 直径为 100, 57, 30mm, 厚度 20mm。

1.3 性能测试

1.3.1 大孔树脂颗粒的表征

大孔树脂颗粒的真密度 (骨架密度) 采用比重瓶法测定, 用正庚烷作为比重瓶液; 最实堆密度采用 10mL 烧杯作为装载容器并以水作为参照测定; 孔体积和孔

隙率通过测定大孔树脂颗粒在正庚烷中吸收增量得到^[7]。

1.3.2 PU/EP 共混物基体及其复合材料吸声性能的测试

按照传递函数法测量试样在不同频率下空气声中的吸声系数。测试仪器为 4206A 型双传声阻抗测量管, 依据的测试标准为 ISO10534-2 (相应国标为 GB/T18696.2-2002), 试样为 $\phi 100\text{mm}$ (低频用) 和 $\phi 30\text{mm}$ (高频用)、厚度均为 20mm 的两种圆柱形样品。

按照脉冲管法测量试样的水声吸声系数和声压反射系数。测量仪器为 +57 型脉冲声管, 依据的测试标准为 GB/T14369-1993, 试样为 $\phi 57\text{mm}$ 、厚度为 20mm 的圆柱形样品, 测试前试样在水中均浸泡 24h 以上。

2 结果与讨论

2.1 致孔剂和交联剂对大孔树脂颗粒密度、孔体积和孔隙率的影响

表 1 列出了大孔树脂颗粒的密度、孔体积和孔隙率。总体来看, 致孔剂用量对大孔树脂颗粒的真密度影响不大, 而随着交联度的增加, 真密度有一定的增加。当交联剂 TAIC 由 20% (质量分数, 下同) 增加至 40% 时, 树脂的孔体积先减小后增加 ($0.723\text{cm}^3/\text{g} \rightarrow 0.371\text{cm}^3/\text{g} \rightarrow 0.518\text{cm}^3/\text{g}$); 孔隙率在 TAIC 含量为 20% 和 30% 时基本保持不变 ($34.2\% \rightarrow 34.6\%$), 而在其含量为 40% 时增至 42.6%, 这可能是因为当交联度较低时, 孔主要由附聚形成, 在处理过程中, 由于孔的稳定性较差而易坍塌, 从而形成大孔, 故该树脂中大孔较多, 比表面积却较低, 因而孔体积较大, 孔隙率较小。随着 TAIC 用量的进一步增加, 交联度增加, 形成的孔稳定且富集, 因而孔隙率和孔体积均变大。

从表 1 还可以看出, TAIC 用量都为 30% 时, 随着致孔剂正庚烷用量的增加, 致孔效能也逐渐增大, 即树脂的孔体积和孔隙率均增大, 其堆密度随之减少; 当致孔剂用量为 100% 时, 孔体积达到 $0.647\text{cm}^3/\text{g}$, 孔隙率为 60.1%, 但其堆密度很小, 仅为 $0.141\text{g}/\text{cm}^3$ 。

2.2 粒径对大孔树脂颗粒孔体积和孔隙率的影响

表 2 为不同直径的树脂颗粒的孔体积和孔隙率, 选取了三种组成比不同的树脂作为研究对象, 从该表中可以看出, 颗粒越大, 孔体积和孔隙率也越大, 这是因为形成的树脂颗粒越大, 悬浮聚合时聚合物液滴中被引入致孔剂的量越多, 从而抽提致孔剂后留下的孔也越多, 树脂的孔体积和孔隙率也就越大, 相应的树脂堆密度也会越小。

表 1 树脂的密度、孔体积和孔隙率

Table 1 True density, pore volume and porosity of resins

Sample	PVA/TAIC/Porogen	True density/	Pore volume/	Porosity/ %	Tap density/
	mass ratio	(g • cm ⁻³)	(cm ³ • g ⁻¹)		(g • cm ⁻³)
1	70/ 30/ 50	1. 23	0. 371	34. 6	0. 306
2	70/ 30/ 75	1. 23	0. 475	38. 0	0. 236
3	70/ 30/ 100	1. 24	0. 647	60. 1	0. 141
4	60/ 40/ 50	1. 27	0. 518	42. 6	0. 268
5	80/ 20/ 50	1. 16	0. 723	34. 2	0. 318

表 2 不同直径的树脂颗粒的孔体积和孔隙率

Table 2 Pore volume and porosity of resins with different diameters

Sample	PVA/TAIC/Porogen	Pore volume/	Porosity/ %
	mass ratio	(cm ³ • g ⁻¹)	
1	70/ 30/ 50 ^a	0. 286	26. 5
2	70/ 30/ 50 ^b	0. 371	34. 6
3	70/ 30/ 50 ^c	0. 401	38. 6
4	70/ 30/ 75 ^a	0. 413	40. 8
5	70/ 30/ 75 ^b	0. 475	38. 0
6	70/ 30/ 75 ^c	0. 667	39. 5
7	70/ 30/ 100 ^b	0. 647	60. 1
8	70/ 30/ 100 ^c	1. 009	63. 7

Note: ^a $\phi < 0. 2\text{mm}$, ^b $0. 2\text{mm} < \phi < 0. 45\text{mm}$, ^c $0. 45\text{mm} < \phi < 0. 71\text{mm}$

2.3 复合材料的空气声吸收性能

表 3 为大孔树脂颗粒(VAc/TAIC/Porogen= 70/30/50)在复合材料基体中含量分别为 0%, 10%, 20%, 30% 和 40% 时, 1/3 倍程频条件下复合材料在空气声中的吸声系数, 由于采用的基体材料为非泡沫型 PU/EP 共混物材料, 密度大, 材料密实, 因此, 它在空气中的反射系数较高, 导致进入材料内部的声波较小, 故吸声系数较低, 但对空气传播的声频仍有一定程度的吸收。该吸收也能反映出复合材料的吸声规律以及大孔树脂颗粒的加入对声性能的影响。

从表 3 和图 1 可以看出, 该复合材料在 200~1600Hz 低频条件下的吸声系数较 1600~5500Hz 的中高频吸声系数要低。加入大孔树脂颗粒, 能提高基体材料的吸声系数, 这是由于该树脂颗粒为大孔高分子颗粒, 一方面, 大孔树脂颗粒中有许多孔隙, 可产生空气的黏滞作用吸声; 另一方面, VAcTAIC 共聚物具有良好的阻尼特性而产生弛豫吸收作用, 使得声能转化为分子运动热能耗散掉, 从而增强了吸声效果。

2.4 大孔树脂颗粒对 PU/EP 基体高频条件下空气声吸收性能的影响

如图 2 所示, 加入大孔树脂颗粒之后, 在声波频率大于 1600Hz 条件下, 复合材料在空气声中的吸声系数随树脂颗粒用量的增加而上升, 并且均出现周期性

表 3 复合材料 1/3 倍程频吸声系数

Table 3 1/3 octave acoustic absorption coefficient of composite materials

Frequency/ Hz	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
200	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02
250	0. 05	0. 02	0. 02	0. 02	0. 02
315	0. 09	0. 05	0. 03	0. 02	0. 03
400	0. 04	0. 06	0. 05	0. 03	0. 05
500	0. 03	0. 05	0. 05	0. 06	0. 06
630	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05	0. 05
800	0. 06	0. 06	0. 07	0. 07	0. 07
1000	0. 07	0. 07	0. 08	0. 07	0. 07
1250	0. 06	0. 07	0. 08	0. 07	0. 07
1600	0. 09	0. 07	0. 08	0. 08	0. 10
2000	0. 13	0. 13	0. 14	0. 13	0. 14
2500	0. 09	0. 07	0. 08	0. 07	0. 10
3150	0. 12	0. 14	0. 15	0. 13	0. 12
4000	0. 13	0. 16	0. 18	0. 16	0. 16
5000	0. 07	0. 22	0. 26	0. 24	0. 19

Note: 1[#] - resin bead/ PU-EP blend= 0/ 100, 2[#] - resin bead/ PU-EP blend = 10/ 90, 3[#] - resin bead/ PU-EP blend = 20/ 80, 4[#] - resin bead/ PU-EP blend= 30/ 70, 5[#] - resin bead/ PU-EP blend = 40/ 60

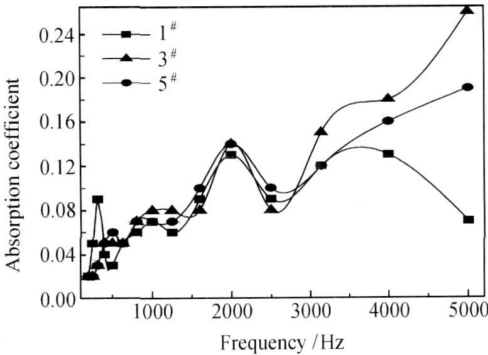


图 1 不同树脂颗粒用量复合材料的 1/3 倍程频吸声系数曲线

Fig. 1 1/3 octave acoustic absorption coefficient of composite materials with different content of resin beads

谐振峰, 由于材料损耗因子随频率的周期性变化, 所以吸声系数曲线随频率的增加呈周期性变化。根据描述

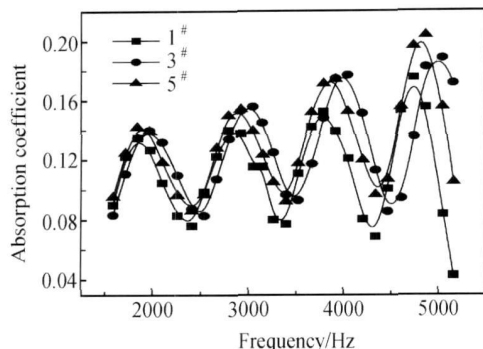


图2 不同树脂颗粒用量的复合材料
高频吸声系数曲线

Fig. 2 High frequency acoustic absorption
coefficient of composite materials with
different content of resin beads

聚合物松弛行为的三元件模型, 损耗因子 $\tan\delta$ 可表示为^[8, 9]

$$\tan\delta = \frac{(G_{\infty} - G_0)\tau\omega}{G_0 + G_{\infty}(\tau\omega)^2} \quad (1)$$

式中: G_{∞} 和 G_0 分别为聚合物的松弛前剪切模量和松弛后剪切模量; τ 为松弛时间; ω 为角频率。可见, 损耗因子随频率的改变成周期性变化。图2出现周期性吸收峰, 且振幅越来越大, 这是因为当温度恒定即聚合物各种分子运动单元的最可几松弛时间 τ 一定时, 改变声波即动态交变应力的频率^[10], 即是改变外力的作用时间——周期。在不同频率区域 τ 与作用时间的相对关系不同, 分子的运动状态不同, 因而出现周期性

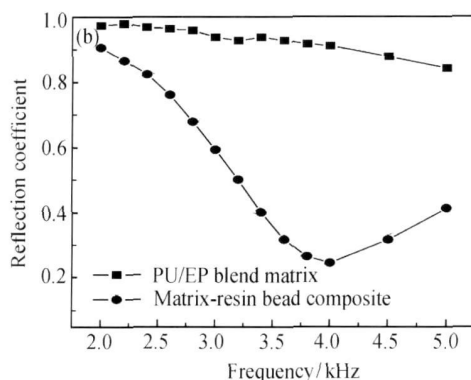
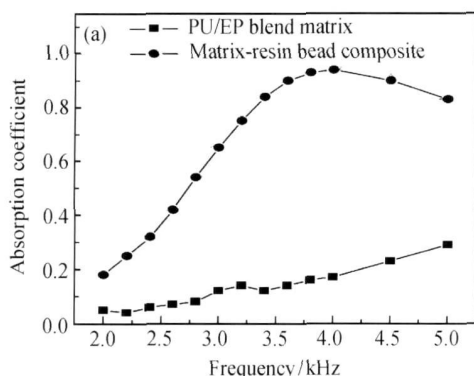


图3 树脂填料改性复合材料的水声性能 (a) 吸声系数; (b) 反射系数

Fig. 3 Underwater acoustic properties of composite materials with resin beads
(a) absorption coefficient; (b) reflection coefficient

入大孔树脂颗粒后显著降低, 平均声压反射系数由 0.93 降低至 0.51, 这主要是因为填料的加入减轻了材料的密度, 使得复合材料的特征阻抗能够更好地与水的特征阻抗相匹配, 从而减小了基体材料的反射系数。

变化。表现为频率增加时, 损耗因子成周期性变化, 最大损耗因子逐渐增加, 因而吸声系数曲线波峰值逐渐增大。

从图2还可以看出, 当加入树脂颗粒且用量由 20% 增加到 40% 时, 波幅逐渐增大, 平均吸声系数逐渐增加, 所以大孔树脂颗粒的加入能有效地改善基体材料的吸声性能, 这是因为大孔树脂颗粒可通过其自身高分子链段运动的热耗散以及孔隙中空气的黏滞作用来消耗声能。

2.5 复合材料的水声吸声性能

PU/EP 共混物基体材料具有较好的阻尼特性, 并且其阻抗与水较匹配, 可用作水下吸声材料^[11]。图3为 PU/EP 共混物基体材料以及在该基体中加入 10% 大孔树脂颗粒 (VA C/TAIC/Porogen = 70/30/50) 的复合材料的水声性能。从图3可以看出, 大孔树脂颗粒的加入能显著改善基体材料的水声性能, 主要表现在 2~5kHz 频率范围内吸声系数明显提高, 加入大孔树脂颗粒后平均吸声系数由 0.13 增加到 0.65, 峰值由 0.29 增加到 0.94, 且特征吸声峰频率在加入大孔树脂填料后向低频方向移动。这进一步表明大孔树脂颗粒加入到基体后, 形成散射粒子, 它可将传递的纵波转化为横波, 通过黏弹性高分子材料压缩损耗比剪切损耗小以及横波损耗比纵波损耗大的原理, 结合大孔树脂颗粒内孔隙空气的黏滞作用从而改善了基体材料的水声吸声性能。

从图3还可以看出: 基体材料的反射系数在加

3 结论

(1) 合成了 P(VAC-co-TAIC) 大孔树脂颗粒, 树脂的孔体积和孔隙率随致孔剂的用量及树脂颗粒直径的增加而增大。

(2) 传递函数法测量复合材料空气声吸收性能表明,大孔树脂颗粒的加入能提高复合材料在空气声中的吸声系数,频率越高,效果越明显;大于 1600 Hz 条件下复合材料的平均吸声系数及周期性谐振峰波幅随树脂颗粒用量的增加而逐渐增大。

(3) 大孔树脂颗粒(VAc/TAIC/Porogen = 70/30/50)填料的加入能显著改善 PU/EP 基料的水声性能,加入填料后平均吸声系数由 0.13 增加到 0.65,峰值由 0.29 增加到 0.94;平均声压反射系数由 0.93 降至 0.51,且特征吸声峰频率在加入大孔树脂填料后向低频方向移动。

参考文献

- [1] YEAP H N, HONG L. Acoustic attenuation characteristic of surface modified polymeric porous microspheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(2): 1202–1212.
- [2] BAIRD A M, KERR F H. Wave propagation in a viscoelastic medium containing fluid-filled microspheres[J]. *Journal of Acoustic Society of America*, 1999, 105(3): 1527–1538.
- [3] ZHOU H, LI B, HUANG G S. Sound absorption characteristics of polymer microparticles[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(4): 2675–2679.
- [4] 刘吉轩, 陈天宁, 张升陞, 等. 高分子颗粒孔隙结构材料的吸声特性研究[J]. *应用声学*, 1996, 15(4): 38–42.
- [5] 周洪, 李波, 黄光速. 高分子微粒吸声材料的声学特性[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(3): 190–193.
- [6] 晏欣, 姚树人. P(VAc-co-DBM)/PVA 乳胶 IPN 阻尼材料的合成及动态力学性能[J]. *功能高分子学报*, 2001, 14(9): 315–318.
- [7] WAN Y, HUANG W Q, WANG Z, et al. Preparation and characterization of high loading porous crosslinked poly(vinyl alcohol) resins[J]. *Polymer*, 2004, 45(1): 71–77.
- [8] HARTMANN B, LEE G F, LEE J D, et al. Sound absorption height and width limits for polymer relaxation[J]. *Journal of Acoustic Society of America*, 1997, 101(4): 2009–2011.
- [9] KERWIN E M. Damping of flexural waves by a constrained viscoelastic layer[J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1959, 31(7): 952–962.
- [10] 于晓强, 李耀先, 王静媛, 等. 聚合物材料的吸声系数-温度-频率三元关系的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(1): 144–147.
- [11] GAUNAURD G C. One dimensional model of acoustic absorption in a viscoelastic medium containing short cylindrical cavities[J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1977, 62(2): 298–307.
- [12] 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50979110)
- [13] 收稿日期: 2010-02-02; 修订日期: 2010-11-23
- [14] 作者简介: 孙卫红(1982—), 男, 博士研究生, 从事功能高分子材料方面的研究工作, 联系地址: 湖北武汉海军工程大学理学院化学与材料系(430033), E-mail: sunweihong3000@126.com
- (上接第 32 页)
- [7] 康宏亮, 陈成, 庄宇刚, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的结构和热性能[J]. *应用化学*, 2005, 22(3): 346–348.
- [8] CHANG J H, AN Y U, CHO D, et al. Poly(L-lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II)[J]. *Polymer*, 2003, 44(13): 3715–3720.
- [9] KRIKORIAN V, POCHAN D J. Poly(L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties[J]. *Chem Mater*, 2003, 15(22): 4317–4324.
- [10] 王磊, 夏华. 聚乳酸/蒙脱石纳米复合材料的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(1): 23–24.
- [11] SINHA R S, YAMADA K, OKAMOTO M, et al. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology[J]. *Polymer*, 2003, 44(3): 857–866.
- [12] SINHA R S, YAMADA K, OKAMOTO M, et al. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties[J]. *Polymer*, 2003, 44(21): 6633–6646.
- [13] PAUL M A, ALEXANDRE M, DEGE E P, et al. Exfoliated polylactide/clay nanocomposites by in situ coordination insertion polymerization[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24(9): 561–566.
- [14] SINHA R S, BOUSMINA M. Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(8): 962–1079.
- [15] 任杰, 杨爽. 一种原位聚合制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的方法[P]. 中国专利: CN1654541, 2005-08-17.
- [16] LEE S, KIM C H, PARK J K. Improvement of processability of clay/poly lactide nanocomposites by a combinational method: in situ polymerization of L-lactide and melt compounding of polylactide[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 1664–1669.
- [17] 袁龙飞, 马小惠, 汪凌, 等. 聚乳酸/有机蒙脱土纳米插层复合材料原位插层聚合工艺及结构表征研究[J]. *硅酸盐通报*, 2009, 28(1): 102–107.
- [18] 甄卫军, 马小惠, 袁龙飞, 等. 聚乳酸/有机蒙脱土纳米插层复合材料的制备及表征[J]. *非金属矿*, 2008, 31(4): 48–52.
- [19] 冯西桥. PP/蒙脱土纳米复合材料的流动性能[J]. *科学通报*, 2001, 46(4): 348–351.
- [20] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 24–36.
- [21] 收稿日期: 2009-10-29; 修订日期: 2010-07-17
- [22] 作者简介: 车晶(1987—), 女, 博士研究生, 从事可生物降解聚乳酸材料研究工作, 联系地址: 北京市海淀区中关村南大街 5 号, 北京理工大学材料学院杨荣杰课题组(100081), E-mail: h999521@126.com