# 聚醚酰亚胺多孔膜结构调控 及其声学超材料吸声隔声性能

顾 凯1,2,朱英文2,尹 振1,佘晓俊2,王 坤2,崔 博2\*,朱孟府3\*

(1. 天津科技大学 化工与材料学院, 天津 300457;

- 2. 军事科学院 军事医学研究院环境医学与作业医学研究所, 天津 300050;
  - 3. 军事科学院 系统工程研究院卫勤保障技术研究所, 天津 300161)

摘要:以聚醚酰亚胺(PEI)为膜材料、N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,采用相转化法制备 PEI 多孔膜,并构建 PEI 多孔膜声学超材料,考察了 PEI 浓度、刮膜厚度和凝固浴组成对多孔膜厚度、密度、形貌结构、拉伸强度以及多孔膜声学超材料在低频范围吸声性能和隔声性能的影响. 结果表明:PEI 浓度增加抑制了多孔膜指状孔结构形成,使多孔膜密度增加,声学超材料的平均吸声系数由 0.075 减小到 0.040,平均隔声量由 4.126 dB 增加到 6.263 dB;刮膜厚度增加使多孔膜指状孔数量减少,厚度增加,声学超材料的平均吸声系数由 0.113 减小到 0.043,平均隔声量由 3.149 dB 增加到 8.317 dB;凝固浴中加入 NMP 促进了多孔膜海绵状孔结构形成,当 NMP 浓度达到 80%(v/v)时,多孔膜基本为海绵状孔结构,增加 NMP 浓度使多孔膜密度增加、厚度减小,由于密度和厚度的相反作用,在实验频率范围内凝固浴组成对多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能的影响规律不明显.

关键词:聚醚酰亚胺;多孔膜;结构调控;声学超材料;吸声;隔声

中图分类号: TQ028; O422.4; TB535 文献标志码: A

文章编号: 1007-8924(2023)05-0065-09

doi: 10.16159/j. cnki. issn1007-8924. 2023. 05. 009

噪声广泛存在于日常生活和工业生产中,长期处于噪声环境除会引起听觉系统损害外,还会引发机体精神生理异常反应、操作能力下降、厌烦反应和消极社会行为等<sup>[1]</sup>. 噪声根据声音频率可分为低频噪声、中频噪声和高频噪声,其中低频噪声具有传播距离远、透声能力强、隔离难度大等特点,是噪声控制的难题. 传统声学材料受限于质量定律,无法有效

控制低频噪声<sup>[2]</sup>. 近年来,声学超材料的出现为低频噪声控制提供了新思路. 声学超材料是指由特殊设计的人工声学微结构单元周期排列在弹性介质中构成的新型声学材料或结构,具有超常的物理性能,与传统声学材料相比具有更好的低频降噪性能<sup>[3]</sup>. 声学超材料从结构上可分为薄膜型、平板型、超原子型、混合盘绕型、迷宫型、亥姆霍兹共振腔型等<sup>[4]</sup>,其

收稿日期: 2023-04-11; 修改稿收到日期: 2023-08-11

基金项目: 自主科研项目(2021ZZKY04)

第一作者简介: 顾 凯(1997-),男,安徽六安人,硕士生,主要从事膜材料制备及其声学性能研究 \* 通讯作者,崔 博, E-mail:iamcuib@sina.com;朱孟府,E-mail:zmf323@163.com

引用本文: 顾 凯,朱英文,尹 振,等.聚醚酰亚胺多孔膜结构调控及其声学超材料吸声隔声性能 [J]. 膜科学与技术, 2023,43(5):65-73.

Citation: Gu K, Zhu Y W, Yin Z, et al. Structure control of the polyetherimide porous membrane and its acoustical metamaterial sound absorption and the sound insulation properties[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2023, 43(5):65-73.

中薄膜型声学超材料具有结构简单、质量轻等特点,可与传统声学材料结合使用,是当前声学超材料的主要研究方向.薄膜型声学超材料基于局域共振原理,主要围绕其吸声特性、隔声特性、理论分析、试验设计以及构造不同几何结构的宽频隔声等方面开展研究<sup>[5]</sup>. Yang 等<sup>[6]</sup>通过调整附加质量实现了薄膜型声学超材料对不同频率声波的反射. Naify 等<sup>[7]</sup>发现动态质量密度为负的薄膜型声学超材料在低频范围的隔声量与质量定律预测相比显著增加,通过改变声学超材料质量特性可以将共振频率调节到特定值. 张忠刚等<sup>[8]</sup>制备出具有低频宽带吸声性能的薄膜型声学超材料,能有效吸收 100~1 000 Hz 范围内的低频声波.

膜作为声波传播介质,是薄膜型声学超材料的重要组成部分,其厚度、密度、力学性能等直接影响薄膜型声学超材料的吸声性能和隔声性能<sup>[9]</sup>. Ma 等<sup>[10]</sup>通过改变膜厚度和表面刚度提高了声学超材料的低频隔声性能. Li 等<sup>[11]</sup>设计了一种具有多层蜂窝结构的薄膜型声学超材料,通过改变膜密度和厚度可以将隔声峰值频率调谐到特定值. 然而,现有研究中大多采用致密结构膜构建薄膜型声学超材料,很少考虑膜结构对声学超材料性能的影响,缺乏对非致密结构多孔膜材料的相关研究.

多孔膜是指存在大量穿透性微孔的膜材料,具有密度低、重量轻等特点.其中,采用相转化法制备的多孔膜通常为非对称结构,其致密皮层的孔隙率低、孔径较小,多孔疏松层的孔隙率高、孔径较大.声学研究表明,疏松多孔材料的结构在声波传递过程中可以通过孔隙耗散声能进行吸声,而致密结构可以通过表面反射声波进行隔声[12].目前,多孔膜声学超材料降噪性能的影响规律还有待深入研究[13-14],因此开展多孔膜结构调控、声学性能影响因素分析的研究,对调节声学超材料作用频率范围及提高降噪性能具有重要意义.

本研究以结构稳定性和热稳定性好的聚醚酰亚 胺(PEI)为膜材料[15-16],以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)为溶剂,采用相转化法制备具有非对称结构的 PEI 多孔膜,以 PEI 多孔膜为基本单元构建多孔膜声学超材料,考察 PEI 浓度、刮膜厚度和凝固浴组成对多孔膜结构和基本性能的影响,研究多孔膜声学超材料在 50~1 600 Hz 频率范围的平均吸声系数和平均隔声量,探讨多孔膜结构调控对声学超材料吸声性能和隔声性能的影响.

### 1 实验部分

#### 1.1 实验材料和仪器

#### 1.1.1 材料

聚醚酰亚胺(Ultem-1000),美国基础创新(GB)公司;N-甲基吡咯烷酮,AR,上海阿拉丁生物科技股份有限公司;异丙醇、正己烷,AR,上海麦克林生物科技有限公司.

#### 1.1.2 仪器

数显磁力搅拌器(ZNCL-GS-190 \* 90), 巩义市予华仪器有限责任公司;真空干燥箱(DZF-6020MBE)、电热鼓风干燥箱(BXH-130),上海博讯医疗生物仪器股份有限公司;刮膜机(AFA-V),东莞市大来仪器有限公司;数显千分测厚规(量程 0~10 mm,精度 0.001 mm),北京卡斯特默科技发展有限公司;电子天平(BSA223S),赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;场发射扫描电子显微镜(SIGMA300),德国蔡司集团;拉力试验机(HF-9002S),江苏力高检测设备有限公司;阻抗管(BK 4206),丹麦B&K声学和振动测量公司.

#### 1.2 多孔膜制备

图 1 为 PEI 多孔膜的制备流程图. 将一定量的 PEI 和 NMP 加入三口烧瓶,在 60 ℃下搅拌使 PEI 完全溶解,冷却至室温后真空脱泡,得到 PEI 铸膜液. 将适量铸膜液倾倒在刮膜机上,调节刮膜厚度进行刮制,随后转移至凝固浴中进行相转化成膜. 待完全成膜后,采用异丙醇-正己烷溶剂交换法处理,防止干燥过程中膜孔出现塌陷[17]. 最后,经过常温鼓风干燥即可制备出 PEI 多孔膜.

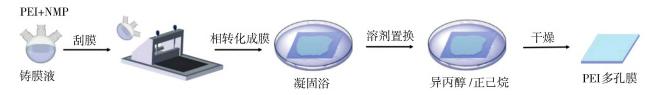


图 1 PEI 多孔膜制备流程图

Fig. 1 Preparation schematic of the PEI porous membrane

#### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 厚度和密度

采用千分测厚规测量 PEI 多孔膜的厚度;采用 天平对多孔膜进行称重,通过多孔膜的质量、面积和 厚度计算多孔膜密度.

#### 1.3.2 形貌结构

采用扫描电子显微镜观察 PEI 多孔膜的截面 形貌. 将多孔膜样品裁剪成细条状浸入液氮中淬断, 用导电胶固定在样品台上,在测试前对样品进行喷 金处理.

#### 1.3.3 拉伸强度

采用拉力试验机测量 PEI 多孔膜的拉伸强度测试,多孔膜样品规格为 50 mm×10 mm,拉伸速率为 10 mm/min.

#### 1.3.4 吸声和隔声

图 2 为实验设计的 PEI 多孔膜声学超材料结构,由铝合金圆环和 PEI 多孔膜组成,其中铝合金圆环的外径、内径和厚度分别为 Φ100 mm、Φ90 mm和 5 mm,通过胶黏剂将 PEI 多孔膜固定在两个铝合金圆环之间,多孔膜的预紧力为 30 N/m.

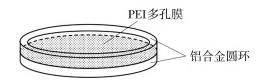


图 2 多孔膜声学超材料结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the porous membrane acoustic metamaterial structure

采用阻抗管测试多孔膜声学超材料的吸声系数和隔声量<sup>[18-19]</sup>,测试频率范围为 50~1 600 Hz.分别以平均吸声系数和平均隔声量表示多孔膜声学超材料在实验频率范围内的吸声性能和隔声性能<sup>[20]</sup>.

# 2 结果与讨论

#### 2.1 PEI 浓度的影响

讨论不同 PEI 浓度对多孔膜结构和基本性能以及多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能的影响,刮膜厚度为 400  $\mu$ m、凝固浴组成为去离子水.

#### 2.1.1 多孔膜厚度和密度

图 3 为不同 PEI 浓度制备的多孔膜厚度和密度.由图 3 可知,随 PEI 质量分数从 15%增加到 25%,多孔膜厚度基本为 200 µm 左右,多孔膜密度从 238.5 kg/m³增加到 432.4 kg/m³,表明 PEI 浓度对多孔膜厚度影响较小但可以提高膜密度.这主要是由于 PEI 浓度增加使单位体积铸膜液黏度增大,铸膜液中 PEI 分子数增多,发生相互缠结的可能性增大,从而提高了 PEI 多孔膜的密度[21].

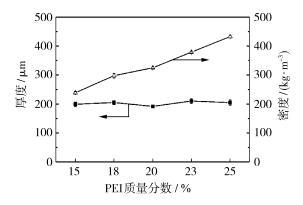


图 3 不同 PEI 浓度多孔膜的厚度和密度

Fig. 3 Thickness and density of porous membranes with different PEI concentrations

#### 2.1.2 多孔膜形貌

图 4 为不同 PEI 浓度制备的多孔膜截面扫描 电镜照片,从图中可以看出,采用相转化法制备的 PEI多孔膜具有清晰的非对称结构,包含致密皮层

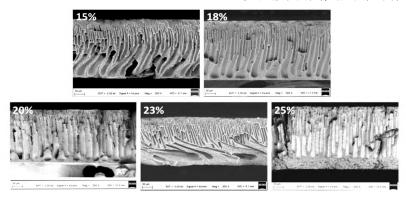


图 4 不同 PEI 浓度多孔膜的截面 SEM 照片

 $Fig.\ 4\quad The\ cross-sectional\ SEM\ images\ of\ porous\ membranes\ with\ different\ PEI\ concentrations$ 

及由指状孔和海绵状孔组成的多孔支撑层.当 PEI 质量分数为 15%时,指状孔长度接近膜厚度,而海绵状孔结构主要分布在指状孔之间.随着 PEI 浓度增加,多孔膜皮层的厚度增加,支撑层的指状孔尺寸减小、数量减少,海绵状孔数量增多.

PEI 多孔膜结构是铸膜液的热力学特性、凝固浴介质以及相转化成膜传质过程等共同作用的结果<sup>[22]</sup>. PEI 浓度增加使铸膜液与凝固浴接触界面附近的 PEI 浓度提高,使多孔膜皮层厚度增加.同时,PEI 浓度增加使铸膜液黏度增大、流动性减小,相转化过程中溶剂和凝固浴的交换速率降低,发生延迟分相,促进了海绵状孔结构的形成,使多孔膜结构更致密<sup>[23]</sup>.

#### 2.1.3 多孔膜拉伸强度

拉伸强度的大小可以反映膜在声波作用下的振动状态,对薄膜型声学超材料的吸声性能和隔声性能具有一定影响<sup>[19]</sup>.图 5 为不同 PEI 浓度制备的多孔膜拉伸强度,由图可知,多孔膜的拉伸强度与 PEI 浓度有很大关系,随着 PEI 浓度增加,拉伸强度增加.当 PEI 质量分数为 15%时,多孔膜拉伸强度为127.4 MPa,当 PEI 质量分数增加到 25%时,多孔膜拉伸强度为127.4 MPa,当 PEI 质量分数增加到 25%时,多孔膜拉伸强度为 379.9 MPa.这可能是由于 PEI 浓度增加抑制了多孔膜的指状孔形成,海绵状孔数量增多,荷载可承受面积增大,不容易发生形变,从而使 PEI 多孔膜拉伸强度增加<sup>[23]</sup>.

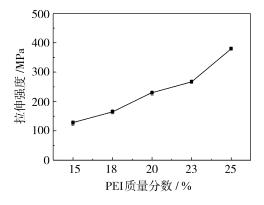


图 5 不同 PEI 浓度多孔膜的拉伸强度 Fig. 5 Tensile strength of porous membranes with different PEI concentrations

# 2.1.4 多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能

图 6 为不同 PEI 浓度制备的多孔膜声学超材料平均吸声系数和平均隔声量.由图 6 可知,随着PEI 浓度增加,多孔膜声学超材料平均吸声系数减小,平均隔声量增加.当 PEI 质量分数为 15 %时,多

孔膜声学超材料的平均吸声系数和平均隔声量分别 为 0.075 和 4.126 dB;随着 PEI 质量分数增加到 25%,多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小到 0.040,平均隔声量增加到 6.263 dB. 声学研究表 明,薄膜型声学超材料可等效成弹簧-质量系统,通 过薄膜共振耗散声波能量,可在共振频率附近产生 吸声效果;同时,薄膜型声学超材料在入射声波激励 下产生负有效质量,形成类似刚性平面,通过局域共 振对声波进行反射,产生隔声效果[6].增加 PEI 浓 度,提高了多孔膜的密度和拉伸强度,在厚度基本不 变的情况下,海绵状孔占比增大,多孔膜结构趋于紧 密,多孔结构振动所需作用力增强,需要更多的能量 才能促使质点振动,导致多孔膜的固有振动频率提 高,使多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小,吸声 性能下降. 另外, 当声波进入膜孔内部后, 主要以反 射的方式进行传播,膜密度增加使多孔膜对声波的 反射作用增强,使多孔膜声学超材料的平均隔声量 增加,隔声性能提高.

第 43 卷

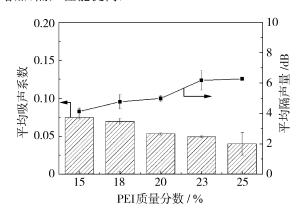


图 6 不同 PEI 浓度多孔膜的平均吸声系数和平均隔声量 Fig. 6 Average sound absorption coefficient and average sound transmission loss of porous membranes with different PEI concentrations

#### 2.2 刮膜厚度的影响

讨论不同刮膜厚度对 PEI 多孔膜结构和基本性能以及多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能的影响,PEI 质量分数为 23%、凝固浴组成为去离子水.

#### 2.2.1 多孔膜厚度和密度

图 7 为不同刮膜厚度制备的 PEI 多孔膜厚度和密度. 由图 7 可知,刮膜厚度为  $100~\mu m$  时,PEI 多孔膜厚度为  $45.~9~\mu m$ ,随着刮膜厚度增加到  $600~\mu m$ ,多孔膜厚度增加到  $304.~3~\mu m$ ,多孔膜厚度约为刮膜厚度的 50%. 另外,随刮膜厚度从  $100~\mu m$ 

增加到 600 μm,多孔膜密度基本为 380 kg/m³ 左右,表明刮膜厚度对多孔膜密度的影响较小.

#### 2.2.2 多孔膜形貌

图 8 为不同刮膜厚度制备 PEI 多孔膜截面扫描电镜照片,从图中可以看出,当铸膜液组成一定时,采用相转化法制备非对称多孔膜,刮膜厚度决定了多孔膜的最终厚度. 当刮膜厚度为 100 µm 时, PEI 多孔膜结构中指状孔比例较高,海绵状孔数量较少. 随着刮膜厚度增加,相转化成膜过程中溶剂与凝固浴的交换速率降低,多孔膜指状孔变长变粗,但尺寸和数量占多孔膜总体的比例减少. 海绵状孔数量增多,从扫描电镜照片中并未发现不同刮膜厚度制备的 PEI 多孔膜中海绵状孔形态存在显著差异,这表明当PEI浓度固定时,刮膜厚度对多孔膜海绵

状孔结构影响较小.

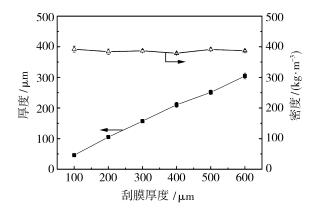


图 7 不同刮膜厚度多孔膜的厚度和密度 Fig. 7 Thickness and density of porous with different scraping thicknesses

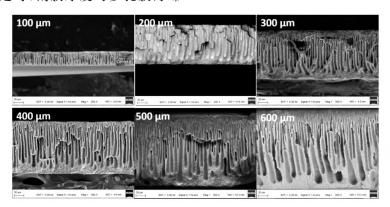


图 8 不同刮膜厚度多孔膜的截面 SEM 照片

Fig. 8 The cross-sectional SEM images of porous membranes with different scraping thicknesses

### 2.2.3 多孔膜拉伸强度

图 9 为不同刮膜厚度制备 PEI 多孔膜的拉伸强度,从图中可以看出,刮膜厚度与拉伸强度有很大关系,随着刮膜厚度增加,多孔膜拉伸强度减小.当

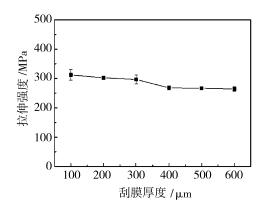


图 9 不同刮膜厚度多孔膜的拉伸强度 Fig. 9 Tensile strength of porous membranes with different scraping thicknesses

PEI 浓度一定时,随刮膜厚度从  $100~\mu m$  增加到  $600~\mu m$ ,多孔膜的拉伸强度从 312.0~MPa 减小到 263.7~MPa. 这主要是由于多孔膜中指状孔尺寸增大,使多孔膜承受载荷的面积减小,导致拉伸强度减小[24].

# 2.2.4 多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能

图 10 为不同刮膜厚度制备的多孔膜声学超材料平均吸声系数和平均隔声量. 由图 10 可知, 刮膜厚度对多孔膜声学超材料的吸声性能和隔声性能有很大影响,随着刮膜厚度增加,多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小,平均隔声量增加. 当刮膜厚度为100 μm 时,多孔膜声学超材料的平均吸声系数和平均隔声量分别为 0.113 和 3.149 dB,随着刮膜厚度增加到 600 μm,平均吸声系数减小到 0.043,平均隔声量增加到 8.317 dB. 声学研究表明,改变薄膜厚度会影响其刚度,从而改变薄膜型声学超材料的带隙和固有振动频率[25]. 在膜密度基本不变的情况

下,随多孔膜厚度增大,孔隙通道长度变长,多孔膜的比表面积变小,减小了空气流阻,进而降低了材料在中低频段的吸声能力,吸声系数的峰值会向低频移动,多孔膜的带隙起始频率降低且带宽增加,固有振动频率提高,导致 PEI 多孔膜声学超材料吸声性能降低、隔声性能提高.

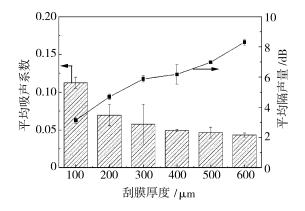


图 10 不同刮膜厚度多孔膜的平均吸声系数 和平均隔声量

Fig. 10 Average sound absorption coefficient and average sound transmission loss of porous membranes with different scraping thicknesses

#### 2.3 凝固浴组成的影响

分别采用去离子水和 NMP 水溶液为凝固浴,讨论不同凝固浴组成对 PEI 多孔膜结构和基本性能以及多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能的影响,PEI 质量分数为 23%、刮膜厚度为 400 μm.

#### 2.3.1 多孔膜厚度和密度

图 11 为不同凝固浴制备 PEI 多孔膜的厚度和密度. 由图 11 可知,当凝固浴为去离子水(即 NMP浓度为 0%)时,多孔膜厚度为 210.6  $\mu$ m,密度为 384.6 kg/m³.随着凝固浴中NMP浓度增加,多孔

膜厚度减小、密度增加. 这主要是由于凝固浴中加入 NMP 使铸膜液中部分 PEI 溶解至凝固浴中,导致 多孔膜厚度减小,同时凝固浴中的 NMP 降低了相 转化成膜速率,发生延迟分相,使多孔膜密度增加. 当 NMP 浓度为 50%(v/v)时,PEI 多孔膜的厚度和 密度分别为  $171.1~\mu m$  和  $475.3~kg/m^3$ ,此后随着 NMP 浓度继续增加,多孔膜的厚度和密度基本保持不变.

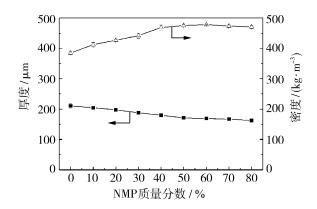


图 11 不同 NMP 浓度多孔膜的厚度和密度 Fig. 11 Thickness and density of porous membranes with different NMP concentrations

#### 2.3.2 多孔膜形貌

图 12 为不同凝固浴制备 PEI 多孔膜的截面扫描电镜照片,从图中可以看,随着凝固浴中 NMP 浓度增加,PEI 多孔膜中指状孔数量减少,海绵状孔数量增多. 这主要是由于凝固浴中加入 NMP 提高了PEI 的溶解性,使相转化成膜时间延长,促进了海绵状孔结构的形成<sup>[26]</sup>. 当 NMP 浓度达到 80%(v/v)时,多孔膜除皮层附近存在少量水滴孔外基本为海绵状孔结构,这可能是由于 PEI、水和 NMP 的三相体系达到临界值,使多孔膜结构趋于均匀<sup>[27]</sup>.

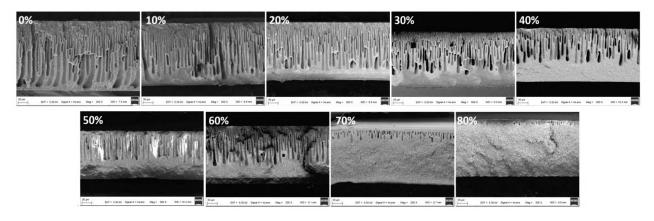


图 12 不同 NMP 浓度 PEI 多孔膜的截面 SEM 照片

Fig. 12 The cross-sectional SEM images of porous membranes with different NMP concentrations

#### 2.3.3 多孔膜拉伸强度

图 13 为不同凝固浴制备 PEI 多孔膜的拉伸强度,由图可知,当凝固浴为去离子水时,PEI 多孔膜的拉伸强度为 192.1 MPa,随着凝固浴中 NMP 浓度增加,由于多孔膜中指状孔数量减少,海绵状孔数量增多,多孔膜结构更致密,拉伸强度增加.当 NMP浓度增加到 80% (v/v)时,多孔膜的拉伸强度为415.3 MPa,

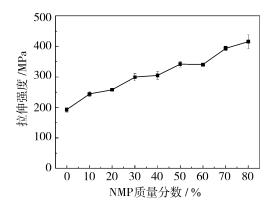


图 13 不同 NMP 浓度多孔膜的拉伸强度 Fig. 13 Tensile strength of porous membranes with different NMP concentrations

#### 2.3.4 多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能

图 14 为不同凝固浴制备的多孔膜声学超材料平均吸声系数和平均隔声量. 由图 14 可知,与去离子水相比,向凝固浴中加入 NMP 使多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小,平均隔声量增加. 当 NMP 浓度大于 10%(v/v)时,随着凝固浴中 NMP 浓度增加,多孔膜声学超材料的平均吸声系数先增加后减小再增加,平均隔声量除 NMP 浓度为 30%

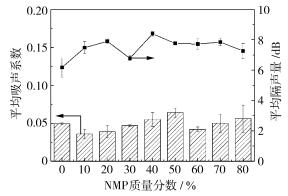


图 14 不同凝固浴组成多孔膜的平均吸声系数 和平均隔声量

Fig. 14 Average sound absorption coefficient and average sound transmission loss of porous membranes with different NMP concentrations

(v/v)时较小外呈现先增加后减小的趋势. 根据 PEI 浓度和刮膜厚度对多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能影响的分析,多孔膜的密度和厚度是影响声学超材料吸声性能和隔声性能的主要因素. 随着凝固浴中 NMP 浓度增加,指状孔转化成海绵状孔的过程减小了多孔膜的厚度,提高了 PEI 多孔膜的密度,多孔膜密度增加,使多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小、平均隔声量增加,而多孔膜厚度减小使声学超材料的平均吸声系数增加、平均隔声量减小. 受多孔膜密度和厚度的相反作用,在实验频率范围内凝固浴组成对多孔膜声学超材料吸声性能和隔声性能的影响规律不明确,有待后续深入研究.

# 3 结论

采用相转化法制备出具有非对称结构的 PEI 多孔膜,构建了多孔膜声学超材料,并表征其在50~1 600 Hz 频率范围的吸声性能和隔声性能.

- 1) PEI 浓度增加使铸膜液黏度增大,使多孔膜密度和拉伸强度增加,提高了多孔膜的固有振动频率和对声波的反射作用,使多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小,平均隔声量增加.
- 2) 刮膜厚度的增加降低了相转化成膜过程中溶剂与凝固浴的交换速率,对多孔膜密度影响不显著.增加厚度降低了多孔膜的带隙起始频率,提高了固有振动频率,使多孔膜声学超材料的平均吸声系数减小,平均隔声量增加.
- 3) 凝固浴中 NMP 浓度增加使相转化成膜时间延长,PEI 多孔膜指状孔数量减少,海绵状孔数量增多,多孔膜厚度减小,密度和拉伸强度增加. 受多孔膜厚度减小、密度增加的相反作用,在实验频率范围内凝固浴组成对多孔膜声学超材料平均吸声系数和平均隔声量的影响规律不明确.

总之,通过改变 PEI 多孔膜制备过程中 PEI 浓度、刮膜厚度、凝固浴组成,可以调控 PEI 多孔膜的结构,从而改变多孔膜的密度和厚度,进而影响多孔膜声学超材料的吸声性能和隔声性能.

#### 参考文献:

- [1] 盖志辉,崔 博, 佘晓俊,等. 基于 NES-C4 的噪声环境作业人员视觉相关作业工效的研究[J]. 解放军预防医学杂志, 2017, 35(9):1028-1030,1040.
- [2] 赵松龄. 噪声的降低与隔离(下册)[M]//上海: 同济大学出版社,1989:5-6.

- [3] Ding Y, Liu Z, Qiu C, et al. Metamaterial with simultaneously negative bulk modulus and mass density [J]. Phys Rev Lett, 2007, 99(9):093904.
- [4] 冯 涛, 王余华, 王 晶, 等. 结构型声学超材料研究及应用进展[J]. 振动与冲击, 2021, 40(20):150-157.
- [5] Yang Z, Mei J, Yang M, et al. Membrane-type acoustic metamaterial with negative dynamic mass[J]. Phys Rev Lett, 2008, 101:204301.
- [6] Yang Z, Dai H, Chan N, et al. Acoustic metamaterial panels for sound attenuation in the 50~1 000 Hz regime [J]. Appl Phys Lett, 2010, 96:041906.
- [7] Naify C J, Chang C M, Mcknight G, et al. Transmission loss and dynamic response of membrane-type locally resonant acoustic metamaterials [J]. J Appl Phys, 2010, 108 (11):114905.
- [8] 张忠刚,朱浩宇,罗 剑,等. 吸声型薄膜声学超材料低频宽带吸声性能研究[J]. 应用声学,2019,38(5):869-875.
- [9] 温激鸿. 声学超材料基础理论与应用[M]//北京: 科学出版社,2019:224-234.
- [10] Ma F, Wu J, Huang M. One-dimensional rigid film a-coustic metamaterials [J]. J Phys D: Appl Phys, 2015, 48(46):465305.
- [11] Li Y, Zhang Y, Xie S. A lightweight multilayer honeycomb membrane-type acoustic metamaterial[J]. Appl Acoust, 2020, 168:107427.
- [12] Wang S, Zhang X, Li F, et al. Sound transmission loss of a novel acoustic metamaterial sandwich panel: Theory and experiment[J]. Appl Acoust, 2022, 199:109035.
- [13] Chen Y, Huang G, Zhou X, et al. Analytical coupled vi-broacoustic modeling of membrane-type acoustic metama-terials: Plate model[J]. J Acoust Soc of Am, 2014,136(3):2926.
- [14] 陈 斌, 黄修长. 周期结构振动控制研究现状[J]. 噪声与振动控制, 2011, 31(5):37-41.
- [15] 段翠佳,曹义鸣,陈 赞. ZIF-8 对 Ultem<sup>8</sup> 1000 中空 纤维气体分离膜性能影响研究[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(3):88-94.

- [16] 侯影飞,王金凤,刘敏. PVA/PEI 复合纳滤膜的制备 及性能优化[J]. 膜科学与技术,2016,36(6):53-60.
- [17] 徐红梅,魏俊富,王晓磊,等.中空纤维超滤膜干燥过程中膜孔演变规律研究[J]. 天津工业大学学报,2014,33(3):7-11.
- [18] 张书诚,邢 剑,徐珍珍. 基于废弃聚苯硫醚滤料的 多层吸声材料制备及其性能[J]. 纺织学报,2022,43 (12):35-41.
- [19] Jang J Y, Park C S, Song K. Lightweight soundproofing membrane acoustic metamaterial for broadband sound insulation[J]. Mech Syst Sign Process, 2022, 178:109270.
- [20] 王贡献, 史蒙飞, 向 磊, 等. 带背腔薄膜型声学超材料低频隔声特性分析[J]. 噪声与振动控制, 2023, 43 (1):1-6.
- [21] 李树轩, 黄良伟, 苏保卫, 等. 交联聚酰亚胺耐溶剂超滤膜的制备及性能研究[J]. 膜科学与技术, 2018, 38 (5):47-54.
- [22] Hussain A, Mehmood A, Saleem A, et al. Polyetherimide membrane with tunable porous morphology for safe lithium metal—based batteries[J]. Chem Eng J, 2023, 453:139804.
- [23] 欧阳果仔, 李新冬, 张 鑫, 等. 聚醚酰亚胺耐溶剂超滤膜的制备及性能研究[J]. 材料工程, 2022, 50(8): 160-168.
- [24] 丁成成,孔 伟,杨 帅,等.聚酰亚胺不对称多孔膜的制备及表征[J].南京工业大学学报(自然科学版), 2020,42(2):187-194.
- [25] Xu X, Wang X, Mei Y. A design method for absorption of low-frequency noise using acoustic metamaterials[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019, 569(3):032040.
- [26] 储 健,王丽华,虞鑫海.新型聚芳醚砜锂离子电池 隔膜的制备及性能[J]. 膜科学与技术,2021,41(6):75-84.
- [27] 项 军,胡肖丽,唐 娜,等. 基于 NIPS 法聚苯砜超 滤膜海绵状孔结构的微观调控[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(6):71-79.

# Structure control of the polyetherimide porous membrane and its acoustical metamaterial sound absorption and the sound insulation properties

# GU Kai<sup>1,2</sup>, ZHU Yingwen<sup>2</sup>, YIN Zhen<sup>1</sup>, SHE Xiaojun<sup>2</sup>, WANG Kun<sup>2</sup>, CUI Bo<sup>2</sup>, ZHU Meng fu<sup>3</sup>

(1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Institute of Environmental Medicine and Occupational Medicine, Academy

of Military Medical Sciences, Academy of Military Sciences, Tianjin 300050, China; 3. Institute of Medical Support Technology, Academy of Military Science of Chinese PLA, Tianjin 300161, China)

Abstract: The polyetherimide (PEI) porous membrane was prepared by phase inversion process using PEI as the membrane material and N-methylpyrrolidone (NMP) as the solvent, in which the PEI porous membrane acoustic metamaterial was further constructed. The effects of PEI concentration, scraping thickness, and coagulation bath composition on the thickness, density, morphology, and tensile strength of the PEI porous membrane, as well as the sound absorption properties and sound insulation properties of the porous membrane acoustic metamaterial in the low-frequency range were investigated. The results showed that increasing the PEI concentration inhibited the formation of finger-like pore structures and increased the density of the PEI porous membrane. By increasing the membrane density, the average absorption coefficient of the porous membrane acoustic metamaterial decreased from 0.075 to 0.040, and the average sound transmission loss increased from 4.126 dB to 6.263 dB. Increasing the scraping thickness decreased the number of finger-like pores and increased the thickness of the PEI porous membrane. The average absorption coefficient of the porous membrane acoustic metamaterial decreased from 0.113 to 0.043, and the average sound transmission loss increased from 3.149 dB to 8.317 dB. The addition of NMP to the coagulation bath promoted the formation of sponge-like pore structures in the PEI porous membrane. The PEI porous membrane was basically a fully sponge-like structure with the NMP concentration of 80% (v/v). Increasing the NMP concentration increased the density and decreased the thickness of the PEI membrane. Due to the opposite effect of density and thickness, the effect of coagulation bath composition on the sound absorption properties and sound insulation properties of the porous membrane acoustic metamaterial was not obvious in the experimental frequency range.

Key words: polyetherimide; porous membrane; structure control; acoustic metamaterial; sound absorption; sound insulation

# 水处理废膜"重生"技术亮相工博会

2013年9月19日,同济大学环境科学与工程学院院长王志伟教授团队携自主研发的"水处理膜材料再生与循环利用技术"亮相第二十三届工博会高校展区.

膜分离技术是控制水体污染、再生水资源的关键. 2022 年,我国膜产业总值已超过 3 600 亿元. 同时,膜技术在市政、芯片、医药、化工等各个领域的水处理工程中均已实现规模化应用.

然而,水处理膜领域一直存在一个关键行业痛点——膜材料更换频率高、投入费用大.由于处理水质复杂、使用过程频繁化学清洗等原因,导致实际水处理膜的使用寿命通常仅为理论值的60%.尤其是万吨级别的膜处理工程,3至5年即需更换新膜,投资动辄高达数百至上千万元.全球每年有五分之一的水处理膜用户均面临材料报废、更换新膜的需求,并且,废弃膜材料还需作为固废甚至危废委外处置,不仅处置成本昂贵,其造成的严重资源浪费和负面环境影响,给用户带来了沉重的经济负担.

基于上述行业痛点问题,王志伟团队研发出具有自主知识产权的水处理膜材料再生与循环利用技术——膜力焕新技术.该技术通过"膜立净一膜快补一膜焕新"3个环节,能够将报废的有机膜进行再生循环利用,让报废膜焕发全新生机.再生膜性能与新膜达到完全相同水平,并在报废基础上延长2年以上膜寿命,为用户节省50%以上的膜投资或使用成本.同时,膜力焕新技术能够显著降低报废膜处理处置对环境产生的危害,兼具碳补偿收益,以助力用户面向双碳目标的绿色创新发展.

该技术工艺为国际首创,现已授权国家发明专利 4 项,美国专利 1 项,形成 40 余项知识产权整体布局,在领域内国际权威期刊发表论文 6 篇,研发膜再生系列标准化药剂产品 12 项.

"'膜力焕新技术'不仅实现了成本削减,更实现了碳排削减.科技赋能绿色发展,创新助力'双碳'目标."王志伟说.

中国科学报