

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.12.027

硅藻土填料对发泡聚氨酯复合材料吸声性能的影响^{*}

姚金金, 郭郊, 张可新, 王宇, 王蕾, 金松哲

(长春工业大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

摘要: 利用铝酸酯偶联剂对硅藻土进行表面改性, 采用一步发泡法制备了聚氨酯(PUR)/硅藻土多孔复合材料, 利用傅立叶变换红外光谱研究了铝酸酯偶联剂改性硅藻土的效果, 分析了硅藻土粒径和添加量对PUR复合材料组织、力学性能和吸声性能的影响。结果表明, 在研究范围内, 硅藻土粒径增加, 压缩强度先减小后增加, 峰值吸声系数增加, 峰值吸声频率向高频移动; 硅藻土含量增加, 压缩强度略有降低, 峰值吸声系数增加, 峰值吸声频率向低频移动; 而对于经铝酸酯偶联剂改性的硅藻土, 当其含量为60份, 粒径为5 μm 时, 其吸声性能更好, 吸声系数峰值达到0.94, 对应频率为1000 Hz。

关键词: 聚氨酯; 复合材料; 吸声系数; 发泡; 硅藻土

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)12-0118-05

Effect of Diatomite Fillers on Sound Absorption Performance of Foaming Polyurethane Composites

Yao Jinjin, Guo Jiao, Zhang Kexin, Wang Yu, Wang Lei, Jin Songzhe

(School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Diatomite was modified with aluminate coupling agent in aqueous solution which was used to prepare PUR / diatomite porous composites foamed by using one-step method. The modification effect of aluminate coupling agent on diatomite was investigated by FTIR, and the effect of diatomite diameter and content on the microstructure, the mechanical property and the sound absorption property of the composites were also studied. The results show that the compressive strength increases after decreasing, the peaking sound absorption coefficient increases, and peaking sound absorption frequency moves to the high frequency with the increase of the diameter of diatomite, also the compressive strength decreases slightly, the peaking sound absorption coefficient increases and peaking sound absorption frequency moves to the low frequency with increasing diatomite content in the range of the study. For the diatomite modified with aluminate coupling agent, when the diatomite content is 60 phr, and the particle size is 5 μm , the better sound absorption performance of the prepared composites is obtained, the peaking sound absorption coefficient is 0.94, and the corresponding peaking frequency is 1000 Hz.

Keywords: polyurethane; composite; sound absorption coefficient; foam; diatomite

噪声污染已成为当代世界性的问题, 同水污染和大气污染一起被列为全球3大污染^[1]。噪声是有害的, 有时会严重影响交流、健康和生活质量^[2], 各个领域的专家进行了各种各样有关声学性能的研究。噪声控制行业一直热衷于多孔介质的吸声性能研究, 包括汽车消音器, 空调配件, 泵腔和高架道路等领域^[3]。如今, 噪声控制引起了交通和建筑业的广泛兴趣^[4]。

聚氨酯(PUR)泡沫塑料经常用作声学用途^[5], 是重要的多孔吸声材料, 它综合了PUR的多孔吸声功能和柔性材料的阻尼吸声功能, 因此具有较好的吸声性能^[6]。硅藻土具有高度多孔结构, 低密度, 高表面积^[7], 耐热并具有一定的强度, 使其达到了多孔吸声材料的要求, 更好地改善材料的力学和声学性

能。而关于硅藻土和PUR多孔吸声材料的研究, G. E. Fulmer等^[8]曾将硅藻土加入到PUR软泡沫中, 而朱海星等^[9]将硅藻土加入到PUR硬泡沫来改善其力学性能。但对PUR/硅藻土复合材料吸声性能的研究还比较少, 特别是在硅藻土等无机物的粒径大小和添加量对其吸声性能的影响方面。

笔者通过改性硅藻土提高其与PUR的相容性, 采用一步发泡法制备了PUR/硅藻土多孔复合材料, 研究了硅藻土粒径和添加量对PUR/硅藻土复合材料的组织与孔道形态、力学性能, 特别是吸声性

^{*} 吉林省科技支撑计划重大科技攻关招标项目(201302024004 GX)

联系人: 金松哲, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事高性能复合材料研究

收稿日期: 2015-09-16

能的影响。

1 实验方法

1.1 主要原材料

硅藻土:上海亮江钛白化工制品有限公司;

多元醇:聚醚 4110 :阻燃聚醚-2 :聚醚 220=5 :3 :2,工业纯,长春天邦聚氨酯有限公司;

异氰酸酯:MDI44V20,工业纯,长春天邦聚氨酯有限公司;

发泡剂:HCFC-141b,分析纯,长春天邦聚氨酯有限公司;

开孔剂:AK-9905,分析纯,长春天邦聚氨酯有限公司;

铝酸酯偶联剂:DL-411-A,南京品宁偶联剂有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:FTIR-650 型,广州市默菲仪器有限公司;

恒温恒湿试验箱:HDHWS-50 型,上海恒鼎设备厂;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-5600LV 型,德国科尔蔡司公司;

电子万能试验机:WDW-200 型,一诺世纪实验仪器有限公司;

传递函数阻抗管吸声测试系统:AWA8551T 型,杭州爱华仪器有限公司。

1.3 试样制备

采用一步发泡法按照表 1 的配方制备 PUR/硅藻土多孔复合材料。首先选取粒径分别为 5, 10, 20 μm 的硅藻土,硅藻土含量分别为 20 份(质量)、40 份和 60 份,铝酸酯偶联剂添加量为硅藻土质量的 1%;然后使用铝酸酯偶联剂对硅藻土表面进行改性处理,再按顺序向纸杯中添加原料并搅拌均匀,使其自由发泡,并将其放入恒温箱,在 80℃ 下保温 8 h 使其充分熟化;最后,将其加工成所需形状进行组织性能分析。

表 1 PUR/硅藻土多孔复合材料基础配方

组分	添加量 / 份
硅藻土	20 ~ 60
多元醇	100
异氰酸酯	100
发泡剂	20
开孔剂	1
铝酸酯偶联剂	0.2 ~ 0.6

1.4 性能测试

应用恒温恒湿试验箱对制备试样进行恒温熟化;

采用 SEM 观察 PUR/硅藻土多孔复合材料的组织和孔隙形态并拍照;

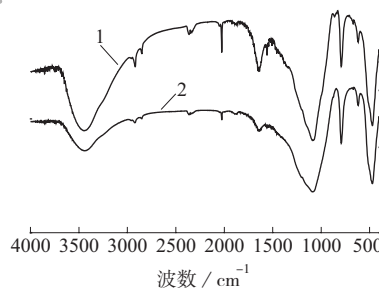
压缩强度按照 GB/T 6669-2008 测试;

吸声系数按照 GB/T 18696.2-2002 测试。

2 结果和讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为硅藻土和经铝酸酯偶联剂改性的硅藻土的 FTIR 光谱分析结果。由图 1 可知,硅藻土经铝酸酯偶联剂改性后,3400 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 左右的吸收峰相对减弱,说明硅藻土中二氧化硅的 Si—OH 基数量和物理吸附水量减少。797 cm^{-1} 和 471 cm^{-1} 等二氧化硅的特征吸收峰没有显著变化,而 Si—O 键的伸缩振动吸收峰(1100 cm^{-1} , 820 cm^{-1} 左右)强度有所增强,说明铝酸酯偶联剂的加入并未改变二氧化硅的晶体结构和相组成,只是其表面的部分羟基与偶联剂作用生成 Si—O 键,表面有机成分增多,疏水性增强。



1—铝酸酯偶联剂改性硅藻土; 2—未改性硅藻土

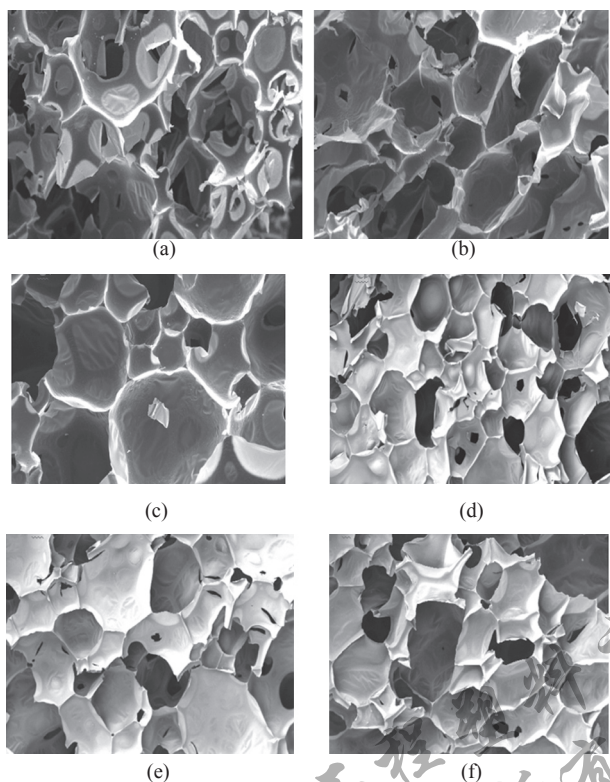
图 1 硅藻土及铝酸酯偶联剂改性的硅藻土的 FTIR 谱图

2.2 PUR/硅藻土多孔复合材料组织与孔道形态

图 2 是 PUR/硅藻土多孔复合材料的微观形貌 SEM 照片。

其中,图 2a~图 2c 为硅藻土含量 60 份时,不同粒径硅藻土制备的 PUR/硅藻土多孔复合材料的微观形貌;图 2d~2f 为硅藻土粒径为 5 μm 时,不同硅藻土含量制备的 PUR/硅藻土多孔复合材料的微观形貌。由图 2a~图 2c 可以看出,随着硅藻土粒径的增大, PUR/硅藻土多孔复合材料的孔径尺寸和孔道长度略有增加,孔隙率增加,从而有利于声波的吸收,提高吸声效果。由图 2d~2f 可以看出,随硅藻土含量的增加, PUR/硅藻土多孔复合材料的孔隙率降低,孔径尺寸不均。这是由于复合材料中的孔隙多来自于 PUR 的发泡, PUR 量相对减少,

降低了发泡过程中气体形成,从而使得复合材料的孔隙率降低,而硅藻土量的增加造成的团聚,形成了不同的孔径尺寸。



硅藻土粒径: a—5 μm ; b—10 μm ; c—20 μm ;
硅藻土含量: d—20份; e—40份; f—60份

图2 PUR/硅藻土多孔复合材料的微观形貌的SEM照片

2.3 PUR/硅藻土多孔复合材料的压缩强度

由于多孔材料的拉伸强度分散性较大,主要研究了PUR/硅藻土多孔复合材料的压缩强度。图3是不同粒径、不同含量硅藻土填充PUR复合材料的压缩强度。

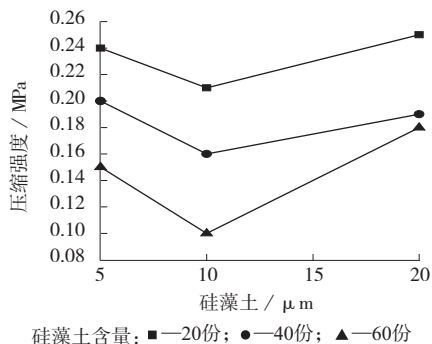


图3 不同粒径、不同含量硅藻土PUR/硅藻土复合材料的压缩强度

从图3可以看出,不同含量硅藻土复合材料的压缩强度均随着硅藻土粒径的增加先减小后增加,这主要是由于硅藻土粒径增大,颗粒之间接触总面积变小,颗粒粘结强度进而变小,而由于无压状态下

较大的原料堆密度引起的团聚现象起主要作用,造成混合不均,从而使压缩强度降低,当硅藻土粒径继续增大时,原料堆密度变小,团聚现象弱化,混合均匀,宏观表现为压缩强度增大;另外,从图3还可看出,材料的压缩强度随着硅藻土含量的增加而减小,其中硅藻土含量由20份增加到60份时,强度由原来的0.25 MPa减小到0.18 MPa,降低幅度较小,这主要是因为硅藻土含量增多,非常容易发生团聚,但由于改性处理,降低了这种弱化作用,使硅藻土能与PUR更好地交联,从而压缩强度变化不大,有利于大量硅藻土的填充利用。

2.4 PUR/硅藻土多孔复合材料的吸声性能

(1) 硅藻土粒径对PUR/硅藻土复合材料吸声性能的影响

图4为不同粒径硅藻土填充PUR复合材料的吸声系数曲线。

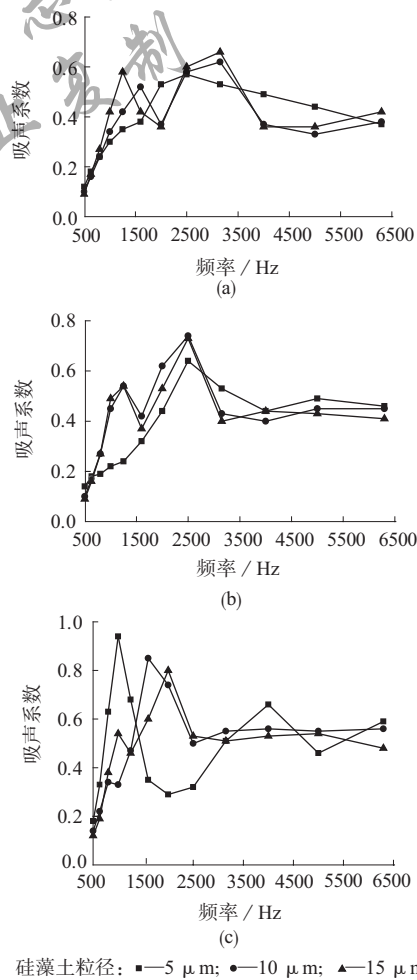


图4 不同粒径硅藻土的PUR/硅藻土复合材料的吸声系数

从图4可看出,当硅藻土含量为20份和40份

时,随着硅藻土粒径的增加,材料的峰值吸声系数增大,峰值吸声频率向高频移动;当硅藻土含量为 60 份,粒径为 5 μm ,在 1000 Hz 时,材料的吸声系数最大为 0.94。这可以由公式 (1) 和公式 (2)^[10] 来解释:

$$P = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$f = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\frac{P}{DL}} \quad (2)$$

式中: P ——孔隙率;

ρ ——实际密度;

ρ_s ——基体密度;

ρ/ρ_s ——相对密度;

f ——峰值频率;

c ——声速;

D ——孔径;

L ——孔道有效长度。

当硅藻土含量较低时,随着硅藻土粒径的增加,虽然 D 和 L 略有增加,但由于硅藻土的多孔结构,粒径越大,孔内包含的气体越多,从而导致制备的复合材料的相对密度较低,由式 (1) 知, P 将显著变大,从而由式 (2) 便知, f 将增大,即向高频移动;而当硅藻土含量较高时,虽然 P 有所降低,但是 D 和 L 减小程度更大,从而使得峰值吸声频率增大,即向高频移动,另外,硅藻土颗粒与 PUR 之间形成的是海岛型复合结构,硅藻土颗粒越细小,分散在 PUR 连续相中越均匀,当粒径过大,会使硅藻土与 PUR 熔体之间形成完全分离体系,并且分散不均匀,还有可能会堵塞 PUR 内部的孔隙,不能连通,从而降低材料的吸声性能。

(2) 硅藻土含量对 PUR/硅藻土复合材料吸声性能的影响。

图 5 为不同含量硅藻土填充的 PUR 复合材料的吸声系数曲线。

从图 5 可看出,随着硅藻土含量的增加,峰值吸声系数均增大,峰值吸声频率均向低频移动;硅藻土粒径为 5 μm 时,在较低频率处出现吸声峰值,并且随着含量增加,双峰从无到有越来越明显;硅藻土粒径为 10 μm 和 20 μm 时,均有双峰现象,并且在较低频率时,硅藻土含量较小时有较好的吸声效果。

这是由于相同粒径下,随着硅藻土含量增多,非常容易团聚,形成较粗大孔隙,孔隙率显著降低,由式 (2) 可知会导致峰值吸声频率向低频移动,而

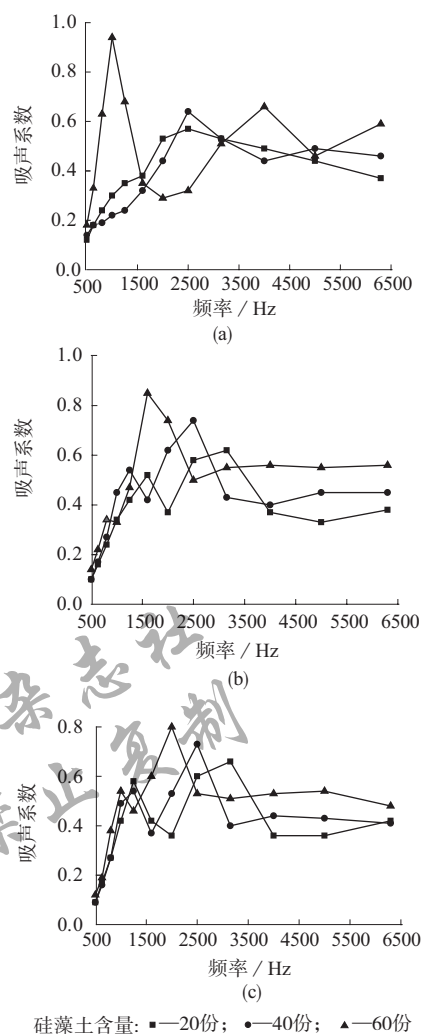


图 5 不同含量硅藻土填充 PUR 复合材料的吸声系数

由于铝酸酯偶联剂的改性作用,并没有封堵住硅藻土自身的两种以上的孔径,从而峰值吸声系数也得到提高;当硅藻土粒径较小时,也易发生部分团聚,但随着含量增加,如上所述,对复合材料的力学性能的影响可以忽略,而这种团聚却带来了整个组织中出现了两种大小不同的孔隙,含量越大,局部较大孔隙越多,从而在较低频率处出现了峰值,并出现了双峰;而当硅藻土粒径较大时,本身两种以上的孔隙结构和 PUR 泡沫的泡孔结构连接在一起,便构成了大小不一的孔径,从而具有明显的双峰现象,且较小的硅藻土含量也会相对地增加了 PUR 的含量,而 PUR 的泡孔明显要大于硅藻土自身的孔径,从而使低频的吸声系数略有提高,但不明显。

3 结论

(1) 随硅藻土粒径的增大,孔径尺寸和孔道长度略有增加,孔隙率增加;而随硅藻土含量的增加,复

合材料的孔隙率降低,孔径尺寸不均。

(2) 复合材料的压缩强度随硅藻土粒径的增大先减小后增大,随其含量的增加略有降低。

(3) 复合材料的吸声系数随硅藻土粒径的增大而增大,随硅藻土含量的增加而增加。当硅藻土含量为 60 份,粒径为 5 μm ,其吸声性能更好,吸声系数峰值达到 0.94,峰值对应频率为 1 000 Hz。故在不影响力学性能的前提下,加大无机填料硅藻土的填充量,可以节省成本,环保,并且获得更好的吸声效果,而且对于将无机填料纳米化以获得更好的性能也是有可能的,值得继续研究,拓宽了其单一的应用范畴。

参考文献

- [1] 罗业,李岩.天然纤维增强复合材料吸声性能研究[J].材料工程,2010(4):51-54.
Luo Ye, Li Yan. Acoustical studies of natural fiber reinforced composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2010 (4):51-54.
- [2] Hung Tu-Cheng, Huang Jong-Shin, Wang Yiwen, et al. Inorganic polymeric foam as a sound absorbing and insulating material[J]. Construction and Building Materials, 2014, 50:328-334.
- [3] Duan Cuiyun, Cui Guang, Xu Xinbang, et al. Sound absorption characteristics of a high-temperature sintering porous ceramic material[J]. Applied Acoustics, 2012, 73(9):865-871.
- [4] Zhang Chunhua, Li Junqing, Hu Zhen, et al. Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity[J]. Materials & Design, 2012, 41:319-325.
- [5] Kino N, Nakano G, Suzuki Y. Non-acoustical and acoustical properties of reticulated and partially reticulated polyurethane foams[J]. Applied Acoustics, 2012, 73(2):95-108.
- [6] 曹书豪,张力,段可,等.聚丙烯纤维及与聚氨酯复合材料吸声性能研究[J].武汉理工大学学报,2013,35(5):29-32.
Cao Shuhao, Zhang Li, Duan Ke, et al. Sound absorption properties of polypropylene fiber and its composites with polyurethane foam[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(5):29-32.
- [7] Zhang Guilong, Cai Dongqing, Wang Min, et al. Microstructural modification of diatomite by acid treatment, high-speed shear, and ultrasound[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 165:106-112.
- [8] Fulmer G E, Vollmerhausen C. Polyurea polyurethane foamed sponge with high wet strength:US, 4314034[P]. 1982-02-02.
- [9] 汪广恒,杨水兰,陈有梅,等.硅藻土填充聚氨酯硬泡的性能研究[J].聚氨酯工业,2012,27(5):5-9.
Wang Guangheng, Yang Shuilan, Chen Youmei, et al. Research in performance of diatomite filled rigid polyurethane foams[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(5):5-9.
- [10] 黄学辉,唐辉,陶志南,等.高效纤维-石膏功能复合吸声材料的研制[J].功能材料,2007,38(5):822-824.
Huang Xuehui, Tang Hui, Tao Zhinan, et al. Developments of efficient sound absorption of fiber-gypsum functional composite materials[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 38(5):822-824.

巴斯夫携手两家公司推出 3D 打印材料 PA6

德国化工巨头巴斯夫(BASF)宣布已经与 3D 打印公司华曙高科和 Laser-SinterService (LSS) 合作,共同开发出一款新型可 3D 打印材料——尼龙(PA)6 粉末,该材料具有很高的强度和优异的热稳定性。此外,这个合作的“三人组”将共同协作,为客户提供高品质的 3D 打印解决方案与服务。

尽管 BASF 公司生产的 3D 打印材料并不那么知名,但是他们如今正在试图通过这一新的合作来改变现状。LSS 同样来自德国,是欧洲相当知名的 SLS 和 SLA 3D 打印服务提供商,而华曙高科则是中国知名的工业级 3D 打印设备制造商。这三家公司的结合堪称“材料+设备+服务”的强强联手。他们希望藉此在材料、3D 打印机和打印服务方面为客户提供量身定制的 3D 打印解决方案。

这三家合作的第一个成果就是这款主要用于 SLS 技术的高性能 PA6 材料,该材料可根据特定的应用需求进行调整。

研发团队表示,PA6 比常见的 PA12 具有高得多的强度和热稳定性,而且它也非常适合回收利用。

据了解,这一材料可以通过 LSS 的服务平台获得,并在华曙的 3D 打印机上打印。

(工程塑料网)

硬质塑料包装巨头 Pact 收购计划不含欧美

在墨尔本召开的上市公司年会上,硬质塑料包装巨头 Pact Group Holdings Ltd. 的 CEO 兼总经理告诉股东,Pact 的企业并购计划仍然强劲,他们将继续寻找各种机会来推进并购。

但是 Pact 董事长在会议结束后召开新闻发布会,表示在美国和欧洲,并购目标价格太高,称准备放弃其五年计划——将 Pact 扩展成市值 50 亿澳元(36 亿美元)的公司。

Pact 是澳大利亚最大的硬质塑料包装制造商,在全球 7 个国家建有 70 个生产基地。其中澳大利亚 45 家,新西兰 18 家,中国 3 家,菲律宾、印尼、新加坡和马来西亚各一家。

董事长称,他们的扩张焦点不在欧洲和美国。但是他们在国内市场有足够的机会,是说澳大利亚本身,以及亚洲地区。

董事长称,截至 6 月 30 日财政年,Pact 的税后净利润为 8 520 万澳元(6 170 万美元),同比上涨 43%。

CEO 兼总经理 12 月 1 日退休,但仍将留任至明年 4 月。他说道,这一年 Pact 完成了 5 笔收购,包括合约制造商 Jalco Group Pty. Ltd.,也已加入集团。他准备等待 8 年甚至 10 年来完成他的销售目标。

(环球塑化网)