

吸声聚氨酯泡沫塑料的研究

许小强 杨汝平 熊春晓

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 阐述了吸声聚氨酯泡沫塑料在实际使用中的地位 and 意义,概述其国内外研究进展,重点介绍了制备工艺、原材料及其特性和吸声性能。

关键词 吸声,聚氨酯泡沫,多元醇,异氰酸酯,水,催化剂

Research of Sound-Absorbing Polyurethane Foam

Xu Xiaoqiang Yang Ruping Xiong Chunxiao

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The importance of sound-absorbing polyurethane foam is reviewed in this paper, and the research development of sound-absorbing polyurethane foam is described in detail. The manufacture processes, raw materials and their properties, and sound-absorbing performance of sound-absorbing polyurethane foam are introduced in detail as well.

Key words Sound-absorbing, Polyurethane foam, Polyol, Isocyanate, Water, Catalyst

0 引言

聚氨酯泡沫塑料作为吸声、隔声和隔热材料等广泛应用于运输、建筑、包装和冷藏等行业,一般可分为硬质、半硬质和软质泡沫等。硬质聚氨酯泡沫塑料以闭孔为主,具有优异的隔声和隔热性能;半硬质聚氨酯泡沫塑料为半开孔、半闭孔结构,具有一定的隔声和吸声性能;软质聚氨酯泡沫塑料以开孔为主,隔声性能较差,但具有优异的吸声性能^[1-2]。

吸声聚氨酯泡沫塑料综合了多孔型和柔性材料的吸声机理,具有较好的吸声、隔声性能,是一类颇受欢迎的新型声学材料,与常用的超细玻璃棉、岩棉和矿渣棉等纤维吸声材料相比具有如下优点:(1)质量轻,密度为 $10\sim 200\text{ kg/m}^3$;(2)吸声系数高,在 $125\sim 2\,000\text{ Hz}$ 平均吸声系数达 0.5 以上,由其所制的微穿孔板在中、低频率区域最大吸声系数达 0.95 以上;(3)加工方便,成型后可模塑和切割,无粉尘污染,这是许多纤维材料无法比拟的;(4)防水、防潮、防蛀;(5)适应范围广,不仅可以直接使用,而且可以在其表面贴附各种覆面材料,用于需要装饰的场所^[3-5]。

20世纪70年代以来,国内外开始发展以聚氨酯泡沫塑料为主要吸声材料的现代多功能复合材料,目前的公开文献大多已申请专利保护。如德国 Terson 公司使用聚氨酯泡沫塑料开发出减振、吸声、隔声复合材料,具有良好的吸声性能。日本的 Takanisawa Cybernetics 公司开发出一种将片状材料与聚氨酯泡

沫塑料复合的材料,可用于各种机械壳体、车辆发动机覆盖和音响室等方面的吸声^[6]。英国的科研人员用阻燃型聚氨酯泡沫塑料制做吸声材料^[7],通过切割或模塑制成各种尺寸和形状的预制件,具有吸声性能好、防火、质量轻、安装简便和装修效果好等特点。本文主要介绍吸声聚氨酯泡沫塑料的制备工艺、原材料及其特性和吸声性能的国内外最新研究进展。

1 制备工艺

1.1 直接成型法

通过低压/高压发泡机或高速搅拌机将多元醇、有机多异氰酸酯混合物、发泡剂和催化剂直接注入封闭的模具中(反应注射成型)或搅拌 $5\sim 10\text{ s}$ 后注入模具中(浇注成型)发泡,最后采用冷固化或者逐步加热固化^[8-13]。将 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的两组份以 $3\,000\text{ r/min}$ 转速搅拌 5 s 后注入模具, 3 min 后取出,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 50% 湿度的环境中放置 24 h ,制得具有良好低频吸声性能的聚氨酯泡沫塑料^[8]。

1.2 复合法

将聚氨酯泡沫塑料与穿孔板、纤维、吸声棉、混凝土、沙浆等复合制备吸声夹芯复合材料^[14-18]。在两层混凝土轻质墙板之间浇注一层聚氨酯硬泡夹芯层获得吸声复合结构,具有减振隔音、保温防水、轻质、比强度高特点^[14]。文献^[15]报道了一种新型墙体保温层结构,以聚氨酯硬质泡沫为芯层,底部涂一层防潮底漆,顶部依次为砂浆层、胶粉聚苯颗粒层、抗

收稿日期:2010-12-15

作者简介:许小强,1984年出生,硕士,主要从事低温绝热材料及工艺的研究。E-mail: xuxiaoqiang_183@163.com

裂砂浆复合耐碱网布、腻子 and 外墙涂料,具有保温、防水、隔音、吸振等多种功能。

1.3 回收重塑法

将废旧聚氨酯泡沫粉碎成颗粒状,与短纤维、胶黏剂按一定比例混合后倒入模具,用蒸汽热压成型并经熟化处理后获得吸声材料^[19]。短纤维为麻纤维、棉纤维、动物纤维或合成纤维;胶黏剂为改性异氰酸酯黏合剂。

表 1 部分专利中用于制备吸声聚氨酯泡沫塑料的多元醇

Tab. 1 Polyol used for sound-absorbing polyurethane foam plastic in some patents

| 专利号 | 种类 | 羟值/mg KOH·g ⁻¹ | 官能度 | 质量分数/% | 当量值 E |
|----------------------------------|----|---------------------------|---------|--------|-----------|
| US2009008595(A1) ^[8] | 聚醚 | 20-31 | ≥2 | 5-100 | 1800-2800 |
| | 聚酯 | 20-31 | 2-8 | ≤20 | - |
| US2007112086(A1) ^[9] | 聚醚 | 350-700 | - | 0.5-3 | - |
| | 聚酯 | 20-60 | 2-4 | 0-99.5 | - |
| US2008207791(A1) ^[10] | 聚醚 | 9-38 | 2-4 | 30-100 | 1500-6000 |
| | 聚醚 | 56-140 | 2-3.5 | 0-50 | 400-1000 |
| | 聚醚 | 56-187 | 4-8 | 0-50 | 300-1000 |
| | 聚酯 | 40-500 | - | 0-30 | - |
| US2008085945(A1) ^[11] | 聚醚 | 15-56 | 2-6 | 5-80 | - |
| | 聚酯 | 22-120 | 2-6 | 0.5-15 | - |
| US2009118386(A1) ^[12] | 聚醚 | 18-56 | 2-4 | 100 | 1000-3000 |
| CN100460438C ^[13] | 聚醚 | 11-187 | 2.5-4.5 | 10-30 | 300-5000 |
| | 聚酯 | 112-187 | 2.5-4.5 | 70-90 | 300-500 |

2.2 异氰酸酯

用于制备吸声聚氨酯泡沫塑料的异氰酸酯一般为脂肪族异氰酸酯和芳香族异氰酸酯两大类,通常要

2 原材料及其特性

2.1 多元醇

用于制备吸声聚氨酯泡沫塑料的多元醇一般为聚醚多元醇和聚酯多元醇的混合物,平均官能度为 2-8,羟值为 10-200 mg KOH/g,相对分子质量为 2 000-7 000。表 1 是部分专利中用于制备吸声聚氨酯泡沫塑料的多元醇。

表 2 部分专利中用于制备吸声聚氨酯泡沫的异氰酸酯注¹⁾

Tab. 2 Isocyanate used for sound-absorbing polyurethane foam plastic in some patents

| 专利号 | 种类、用量 | 平均官能度 |
|------------------|--|-----------|
| US2009008595(A1) | 芳香族、脂环族、脂肪族异氰酸酯、改性异氰酸酯或异氰酸酯混合物 | ≥2 |
| US2007112086(A1) | 异氰酸酯混合物,TDI 含量 50wt% -100wt% | ≥2 |
| US2008207791(A1) | 异氰酸酯混合物,改性 TDI 含量 20wt% -100wt%、一种或多种 MDI 含量 0-80wt%,异氰酸根含量 31wt% -43wt% | ≥2 |
| US2008085945(A1) | 异氰酸酯混合物,TDI 和 PAPI 的质量比为 80/20 | ≥2 |
| US2009118386(A1) | 2,4'-MDI(6wt% -45wt%) 和 MDI 的同系物(官能度 ≥3) | 2.10-2.40 |
| CN100460438C | 芳香族、脂环族、脂肪族异氰酸酯或改性异氰酸酯 | ≥2 |

注:1)TDI 为甲苯二异氰酸酯;MDI 为二苯甲烷二异氰酸酯;PAPI 为多亚甲基多苯基异氰酸酯。

2.3 发泡剂和催化剂

制备聚氨酯泡沫塑料的发泡剂有化学和物理发泡剂。化学发泡剂是水,可与异氰酸酯反应生成 CO₂ 气体,起到发泡作用。物理发泡剂是低沸点氟代烃类或烃类化合物,在泡沫成型过程中气化发泡,通常用于降低密度或提高绝热效果。

聚氨酯泡沫塑料的催化剂主要有叔胺类和金属有机化合物(主要是有机锡类)。聚氨酯泡沫塑料成型过程中的主要反应是异氰酸酯与多元醇之间的凝胶反应和异氰酸酯与水之间的发泡反应;叔胺类催化

求异氰酸酯基团的官能度大于 2,配方中异氰酸酯指数在 0.90-1.15。表 2 是部分专利中用于制备吸声聚氨酯泡沫塑料的异氰酸酯。

剂对发泡反应的催化能力大于凝胶反应,有机锡类催化剂对凝胶反应的催化效果更强。可以通过调整两类催化剂的比例和用量来控制发泡过程中两种主要反应之间的平衡。

通过调节发泡剂、催化剂用量及胺锡比例,可获得具有良好吸声性能的聚氨酯泡沫塑料。表 3 是部分专利中制备吸声聚氨酯泡沫塑料的发泡剂和催化剂,发泡剂为水,用量 ≤20 份;催化剂为叔胺类和有机锡复合物,用量 ≤6 份。

表3 部分专利中用于制备吸声聚氨酯泡沫发泡剂、催化剂

Tab. 3 Vesicant and catalyst used in sound-absorbing polyurethane foam

| 专利 | 发泡剂 | | 催化剂 | |
|-------------------|-----|----------------------------|---|----------------------------|
| | 种类 | 用量/份·100份多元醇 ⁻¹ | 种类 | 用量/份·100份多元醇 ⁻¹ |
| US2009008595 (A1) | 水 | ≤10 | 叔胺 | 0.1-5 |
| US2007112086 (A1) | 水 | 1.8-5.0 | 有机金属化合物 | 0.005-1.0 |
| US2008207791 (A1) | 水 | 6-40 | 含咪唑类化合物 | 0.01-5 |
| US2008085945 (A1) | 水 | ≤10 | 叔胺如 N,N'-二甲基乙醇、三乙胺、三丁胺等 | - |
| US2009118386 (A1) | 水 | 5-20 | 三乙烯二胺、N-乙基吗啉类等脂环族胺类,辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡等有机锡化合物等 | - |
| CN100460438C | 水 | 0.5-5.0 | 胺催化剂、有机金属化合物单独或混合使用,用量为0.1wt%-2wt% | - |
| | | | 咪唑类、叔胺类、有机锡催化剂 | - |

3 吸声降噪性能

聚氨酯泡沫塑料的吸声性能与其密度、厚度、开孔率和泡孔大小及均匀性等有关,目前的专利报道和研究都针对特定用途和吸声需求进行性能测试评价。

开孔聚氨酯泡沫塑料的吸声性能良好是由其结构决定的^[20-21];开孔泡沫材料内部具有大量微孔,微孔细小且均匀分布,并在材料内部互相连通、彼此贯穿;其次微孔向外敞开,与外界相通,使声波易于进入微孔内。根据惠更斯原理,当声波入射到泡沫塑料表面时,首先是声波产生的振动引起小孔或间隙内的空气运动,造成和孔壁的摩擦及粘滞力的作用,使相当一部分声能转化为热能,从而使声能衰减,反射声减弱达到吸声的目的;其次,由于空气在绝热中升温,而在绝热膨胀中降温,发生热传导作用,小孔中的空气和孔壁与纤维之间不断发生热交换引起的热损失,也使声能衰减。

此外,聚氨酯泡沫属于高分子材料,分子链段较长,易卷曲和相互缠结,受到声波振动时,分子链段通过主链中单键的内旋转不断改变构象,运动滑移、解缠而产生内摩擦,从而将外加能量转变为热能散逸,损耗了一部分能量,即由于“筋络”的振动和变形产生了能量的附加损耗,使其具有更好的吸声性能。

吸声系数是衡量材料吸声性能的直观参数。吸声系数的定义为:

$$\alpha = E_s/E_i \quad (1)$$

式中, E_s 和 E_i 分别为材料的吸收声能和入射到材料上的总声能。

材料在不同频率下有不同的吸声系数,可采用吸声系数频率特性曲线描述材料在不同频率的吸声性能。在工程中常用降噪系数(NRC)作为材料吸声的单值评价方法,粗略地评价材料在语言频率范围内的吸声性能,这一数值是材料在 250、500、1 000、2 000 四个频率的吸声系数的算术平均值。一般认为 NRC 小于 0.2 的材料是反射材料,大于等 0.2 的是吸声材料^[22]。

测定材料吸声系数的方法很多,常用的是驻波管法。测试标准 GB/T18696.1—2004。试样为 $\Phi 100$ mm 的圆柱体,其原理如图 1 所示。

驻波管法是将试样放在驻波管的前端,移动探管测得驻波声压最小值 p_{\min} 和驻波声压最大值 p_{\max} 。

由式(2)计算驻波比 S :

$$S = p_{\min}/p_{\max} \quad (2)$$

由吸声系数与驻波比的关系得吸声系数:

$$\alpha = 4S/(S + 1)^2 \quad (3)$$

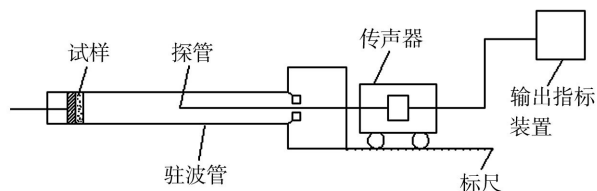


图1 驻波管法测量材料吸声系数示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sound absorption coefficient measured by standing wave pipe method

美国专利 US2009008595 (A1)^[8] 制备的聚氨酯泡沫的吸声性能见表 4。泡沫厚度 26 mm、密度 80-100 kg/m³,吸声系数在 0.5 kHz 时 ≥0.43,在 2 kHz 时 ≥0.77, NRC 在 0.67-0.73,可用作建筑和交通的隔声材料。

美国专利 US2008085945 (A1)^[11] 制备的软质聚氨酯泡沫的吸声性能见表 5。泡沫密度 50-65 kg/m³,吸声系数在 0.5 kHz 时 ≥0.18,在 2 kHz 时 ≥0.72, NRC 在 0.58-0.68,可作为汽车、铁路等车辆用座椅的座垫、靠背。

中国专利 CN101275703 (A)^[16] 以阻燃中(高)密度纤维板为面板,以双组份聚氨酯泡沫为芯材制备复合板,热导率 ≤29 mW/(m·K),吸声系数 0.26-0.40,可用于建筑中的墙体和屋面。

周成飞等^[17] 对聚氨酯泡沫及其吸声结构板材的吸声频率特性进行研究。泡沫厚度 50 mm、开孔率 96% 时,在 100-5 000 Hz 的平均吸声系数达到 0.51。根据共振吸声原理,将吸声结构中的聚氨酯泡沫芯材

制成狭缝/尖劈形状,可有效地调节材料的吸声频率特性,提高平均吸声系数。

曹巍等^[18]采用一步发泡法制备硬质聚氨酯泡沫材料,与吸声穿孔板进行复合,制备了一种具有优异吸隔声和隔热保温性能的多功能天花板。制备的泡沫材料密度 65 kg/m³,热导率≤33 mW/(m·K);厚度为 25 mm 时,125-4 000 Hz 平均吸声系数为 0.27,平均隔声量为 21.3 dB,具有较好的吸声降噪性能。

表 4 US2009008595 制备的聚氨酯泡沫的吸声性能

Tab. 4 Sound-absorbing performances of polyurethane foams in US2009008595

| 配方 编号 | 密度 /kg·m ⁻³ | 厚度 /mm | 吸声系数 | | | | NRC |
|----------------|---------------------------|-----------|--------|------|--------|------|------|
| | | | 0.5kHz | 1kHz | 1.5kHz | 2kHz | |
| 1 [#] | 98.0 | 26 | 0.45 | 0.83 | 0.85 | 0.77 | 0.73 |
| 2 [#] | 94.6 | 26 | 0.56 | 0.63 | 0.70 | 0.78 | 0.67 |
| 3 [#] | 85.0 | 26 | 0.43 | 0.84 | 0.81 | 0.78 | 0.72 |
| 4 [#] | 81.1 | 26 | 0.52 | 0.78 | 0.79 | 0.80 | 0.72 |

表 5 US2008085945 制备的聚氨酯泡沫的吸声性能

Tab. 5 Sound-absorbing performances of polyurethane foams in US2008085945

| 配方 编号 | 密度 /kg·m ⁻³ | H ₂ O 用量 ¹⁾ | 吸声系数 | | | | NRC |
|----------------|---------------------------|--------------------------------------|--------|------|--------|------|------|
| | | | 0.5kHz | 1kHz | 1.5kHz | 2kHz | |
| 1 [#] | 52.4 | 3.3 | 0.18 | 0.47 | 0.94 | 0.72 | 0.58 |
| 2 [#] | 60.9 | 2.8 | 0.25 | 0.64 | 0.97 | 0.77 | 0.66 |
| 3 [#] | 65.1 | 2.0 | 0.29 | 0.78 | 0.91 | 0.74 | 0.68 |
| 4 [#] | 64.1 | 2.0 | 0.27 | 0.73 | 0.90 | 0.76 | 0.67 |

注:1)H₂O 用量为:份/100 份多元醇。

中国专利 CN101067039(A)^[19]将废旧聚氨酯泡沫粒子 40wt% -90wt%、短纤维 4wt% -35wt%、胶黏剂 4wt% -35wt% 混合均匀后倒入模具,利用 50-200℃蒸汽热压成型,熟化处理 1-4 h 得到复合吸声聚氨酯泡沫板材。该材料可循环利用,其吸音、隔音、减震性能优于单独使用的聚氨酯泡沫材料。专利中给出的材料在 1-4 kHz 内吸声系数≥0.74,见表 6。

表 6 回收重塑材料的吸声系数

Tab. 6 Sound-absorbing performances of remolded materials

| 频率/Hz | 吸声系数 | 频率/kHz | 吸声系数 |
|-------|------|--------|------|
| 160 | 0.09 | 1.0 | 0.74 |
| 250 | 0.16 | 1.6 | 0.91 |
| 400 | 0.29 | 2.5 | 0.87 |
| 630 | 0.40 | 4.0 | 0.82 |

4 结语

目前,吸声聚氨酯泡沫塑料仍处于应用研究的阶段,尚未形成系统的方法和理论,对其吸声机理、吸声结构设计的研究刚刚起步。随着理论研究的深入,吸声结构设计方法的完善,将拓宽吸声聚氨酯泡沫塑料应用范围。

参考文献

- [1] 朱吕军,刘益军. 聚氨酯泡沫塑料[M]. 北京:化学工业出版社,2005:72-310
- [2] 张京珍. 泡沫塑料成型加工[M]. 北京:化学工业出版社,2005:116-141
- [3] 周成飞. 浅谈聚氨酯声学材料及其吸声制品的应用[J]. 聚氨酯工业,2003,18(2):5-7
- [4] 周燕,曾月莲,刘秀生,等. 聚氨酯硬质泡沫塑料降噪性能研究[J]. 噪声与振动控制,2007(1):112-114
- [5] 翟彤,周成飞,郭建梅,等. 聚氨酯泡沫材料的多层复合及其吸声性能研究[J]. 功能材料,2007,38:3732-3734
- [6] 秦清明,贾一峰,贾志峰. 减振吸声隔声复合材料及其在工程中的应用[J]. 噪声与振动控制,1994(4):2-7
- [7] 项端祈. 英国的声学材料(或结构)及其应用[J]. 噪声与振动控制,1986(5):17-22
- [8] Sasaki T, Hatano S, Toyota Y, et al. Flexible polyurethane foam and process for its production[P]. US, 2009008595, 2009-1-8
- [9] Matsumoto S, Kanno T, Sano K, et al. Flexible Polyurethane Foam and Use Thereof [P]. US, 20070112086, 2007-5-17
- [10] Koln B K, Leverkusen M O, Monheim B D. Process for producing polyurethane flexible foamed materials having low bulk density [P]. US, 2008207791, 2008-08-28
- [11] Sasaki T, Hatano S. Flexible polyurethane foam, process for its production and seat for automobile [P]. US, 20080085945, 2008-04-10
- [12] Berthels P, Elen R, Van E L. Process for making polyurethane foam[P]. US, 2009118386, 2009-05-07
- [13] 日本聚氨酯工业株式会社. 高透气性、低回弹性、软质聚氨酯泡沫提的制造方法[P]. CN, 100460438C, 2005-02-07
- [14] 彭红圃,何朝建,农永亮,等. 聚氨酯硬泡夹芯一体式保温轻质墙板[P]. CN, 201202209Y, 2009-03-04
- [15] 童荣堂. 聚氨酯硬泡外墙保温体[P]. CN, 201121390A, 2007-11-07
- [16] 徐长妍,朱典想,邓玉和,等. 中(高)密度纤维板-聚氨酯泡沫塑料复合板及其制造方法[P]. CN, 101275703A, 2008-10-01
- [17] 周成飞,郭建梅,翟彤,等. 聚氨酯泡沫材料吸声频率特性研究[J]. 聚氨酯,2008,72:84-87
- [18] 曹巍,周成飞,郭建梅,等. 多孔硬质聚氨酯泡沫天花板的研制[J]. 功能材料,2009,40(5):867-869
- [19] 刘畅. 一种利用废旧聚氨酯泡沫制备的吸音材料的工艺[P]. CN, 101067039A, 2007-11-07
- [20] 钱军民,李旭祥. 聚合物基复合泡沫材料的吸声机理[J]. 噪声与振动控制,2000(2):41
- [21] 李海涛,朱锡,石勇,等. 多孔性吸声材料的研究进展[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(6):934-935
- [22] 马大猷. 现代声学理论基础[M]. 北京:科学出版社,2004:210-211

(编辑 李洪泉)