



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105131237 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201510513841. 7

(22) 申请日 2015. 08. 20

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224051 江苏省盐城市希望大道中路 1
号盐城工学院

(72) 发明人 王成双 丁亮 贺盟 刘方

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所
(普通合伙) 32204

代理人 黄天天

(51) Int. Cl.

C08G 18/67(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08J 9/08(2006. 01)

C08G 101/00(2006. 01)

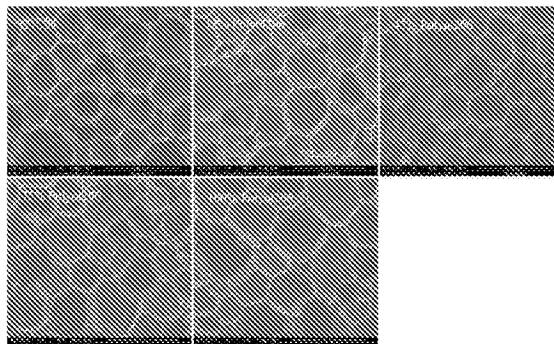
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,通过使用植物油基多元醇替代石油基聚醚多元醇,与胺催化剂、锡催化剂、水和匀泡剂高速搅拌均匀,再加入异氰酸酯,高速搅拌均匀后迅速倒入模具中发泡,制成植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料。本发明采用全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,不含有氯氟烃类发泡剂,臭氧破坏效应 ODP 值为零。本发明以植物油基多元醇逐步替代石油基聚醚多元醇,可有效提高聚氨酯泡沫塑料的生物降解性,所制得植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料综合性能优异,和同类产品相比具有明显的经济和环保优势,将产生巨大的经济效益和社会效益。



1. 一种全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 植物油环氧化:采用环氧化试剂对植物油进行环氧化反应,制备环氧植物油;

(2) 开环反应:采用磷酸作为开环试剂,对环氧植物油进行开环反应,制备植物油基多元醇;

(3) 全水发泡:取 100 份重量的植物油基多元醇或聚醚多元醇或两者的混合物、0.7 ~ 2.6 份重量胺催化剂、0.4 ~ 1.6 份重量锡催化剂、1.2 ~ 3.0 份重量水和 1 ~ 6 份重量匀泡剂,高速搅拌均匀,再加入 100 ~ 160 份重量异氰酸酯,高速搅拌均匀后,迅速倒入模具中自由发泡,熟化,固化,制成植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述植物油为大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、棕榈油、葵花籽油或棉籽油中的任意一种或几种的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述环氧植物油为环氧大豆油、环氧玉米油、环氧菜籽油、环氧花生油、环氧棕榈油、环氧葵花籽油或环氧棉籽油中的任意一种或几种的混合物,所述环氧植物油的制备方法为:以植物油为原料,采用过氧乙酸作为环氧化试剂,在 60 ~ 80℃ 下充分反应,静置分层,分液后水洗至中性,经减压蒸馏得到环氧植物油。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述植物油基多元醇为蓖麻油多元醇、由环氧大豆油经磷酸开环得到的大豆油基多元醇、玉米油基多元醇、菜籽油基多元醇、花生油基多元醇、棕榈油基多元醇、葵花籽油基多元醇或棉籽油基多元醇中的一种或几种。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于,所述由环氧大豆油经磷酸开环得到大豆油基多元醇的制备方法为:以环氧大豆油为原料,将开环试剂磷酸和溶剂叔丁醇及水混合后,缓慢加入环氧大豆油,剧烈搅拌并回流反应,反应后冷却,用浓氨水中和,水洗至中性后减压蒸馏,得到大豆油基多元醇。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述胺催化剂为三亚乙基二胺、双(二甲氨基乙基)醚、四甲基亚烷基二胺、五甲基二亚烷基三胺、环己基甲基叔胺中的任意一种或几种。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述锡催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、二乙酸二丁基锡中的任意一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯中的任意一种或几种。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,熟化和固化的条件为:20 ~ 30℃ 下熟化 1 ~ 5 小时和在 60 ~ 80℃ 下固化 4 ~ 8 小时。

全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯泡沫塑料技术领域,具体涉及一种全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法。

背景技术

[0002] 硬质聚氨酯泡沫塑料因其优良的物理力学性能、较高的比强度、良好的冲击吸能特性以及隔音和绝热性能,作为结构支撑、减震缓冲以及隔热保温材料,广泛应用于建筑、交通运输、冰箱、冰柜、石油化工管道、航空等领域。采用传统物理发泡的方法可以制得保温性能优良、密度适中的聚氨酯泡沫。常用氯氟烃物理发泡剂因为对大气臭氧层的破坏而被限制使用,水作为发泡剂可以替代氯氟烃类发泡剂,实际上是利用水和异氰酸酯反应生成的 CO_2 作为发泡剂,其臭氧破坏效应 ODP 值为零且无毒副作用,因此全水发泡聚氨酯泡沫塑料备受关注和青睐。

[0003] 随着环境保护和石油资源枯竭两大难题越来越被重视,研究以天然植物油为原料制备多元醇替代石油来源的聚酯或聚醚多元醇越来越成为关注的焦点。植物油的主要成分为甘油三酸酯,每个长链脂肪酸包含 14 ~ 22 碳链和 0 ~ 3 个不饱和双键,结构差异仅仅在于双键的不饱和度和共轭程度。利用来源广泛的天然植物油制备得到的植物油基多元醇,是一种极其重要的环保材料,具有生物可降解和生物相容性,因此以植物油基多元醇制备聚氨酯泡沫塑料不仅具有独特的性能,而且具有重要的环保和经济的双重效益。现有技术中,有研究者利用菜籽油或大豆油制备

发明内容

[0004] 发明目的:为解决现有技术中存在的问题,本发明提供一种不含有氯氟烃类发泡剂、臭氧破坏效应 ODP 值为零的全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法。

[0005] 技术方案:为实现上述技术目的,本发明的全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法包括如下步骤:

[0006] (1) 植物油环氧化:采用环氧化试剂对植物油进行环氧化反应,制备环氧植物油;

[0007] (2) 开环反应:采用磷酸作为开环试剂,对环氧植物油进行开环反应,制备植物油基多元醇;

[0008] (3) 全水发泡:取 100 份重量的植物油基多元醇或聚醚多元醇、0.7 ~ 2.6 份重量胺催化剂、0.4 ~ 1.6 份重量锡催化剂、1.2 ~ 3.0 份重量水、1 ~ 6 份重量匀泡剂、100 ~ 160 份重量异氰酸酯,高速搅拌均匀后,发泡,熟化,固化,制成植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料。

[0009] 本发明中的植物油可选自大豆油、玉米油、菜籽油、花生油、棕榈油、葵花籽油或棉籽油中的一种或几种,优选来源丰富的大豆油。

[0010] 本发明中的植物油基多元醇可选自蓖麻油、由环氧大豆油经磷酸开环得到的大豆油基多元醇、玉米油基多元醇、菜籽油基多元醇、花生油基多元醇、棕榈油基多元醇、葵花籽油基多元醇或棉籽油基多元醇中的一种或几种,优选采用由环氧大豆油经磷酸开环得到的

大豆油基多元醇。

[0011] 本发明中的由环氧大豆油经磷酸开环得到的大豆油基多元醇可采用下述方法制备：以大豆油为原料，经过环氧化反应得到环氧大豆油，再将开环试剂磷酸和溶剂叔丁醇及水混合后，缓慢加入环氧大豆油，剧烈搅拌并回流反应，反应后冷却，用浓氨水中和，水洗至中性后减压蒸馏，得到大豆油基多元醇。

[0012] 本发明中的胺催化剂可选自三亚乙基二胺、双（二甲氨基乙基）醚、四甲基亚烷基二胺、五甲基二亚烷基三胺、环己基甲基叔胺中的一种或几种，优选采用三亚乙基二胺。

[0013] 本发明中的锡催化剂可选自二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二（十二烷基硫）二丁基锡、二乙酸二丁基锡中的一种或几种，优选采用二月桂酸二丁基锡。

[0014] 本发明中的异氰酸酯可选自甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯中的一种或几种，优选采用二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0015] 优选地，所述的匀泡剂为硅烷类泡沫稳定剂。

[0016] 优选地，本发明所述的熟化温度是 20 ~ 30℃，熟化时间是 1 ~ 5 小时。所述的固化温度是 60 ~ 80℃，固化时间是 4 ~ 8 小时。

[0017] 综上所述，本发明提供了一种全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法：按照配方称取工业级聚醚多元醇、不同比例的植物油基多元醇、胺催化剂、锡催化剂、水和匀泡剂，高速搅拌均匀，再加入异氰酸酯，高速搅拌均匀后，迅速倒入模具中自由发泡，熟化，固化，得到植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料。

[0018] 有益效果：与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[0019] （1）采用全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料，不含有氯氟烃类发泡剂，臭氧破坏效应 ODP 值为零；

[0020] （2）本发明以植物油基多元醇逐步替代石油基聚醚多元醇，可有效提高聚氨酯泡沫塑料的生物降解性，所制得植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料综合性能优异，和同类产品相比具有明显的经济和环保优势，将产生巨大的经济效益和社会效益；

[0021] （3）本发明的植物基多元醇以磷酸作为开环试剂，替代现有技术中采用甲醇、乙二醇、丙三醇等作为开环试剂，使得制备的植物基多元醇由于含有磷元素，使得制备的硬质聚氨酯泡沫塑料具有良好的阻燃应用前景，对阻燃起到积极的推进作用，扩大了产品的应用范围；

[0022] （4）本发明特别提出了一种采用大豆油基多元醇替代石油基聚醚多元醇制备全水发泡植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的方法，由于大豆来源广泛，且利用本发明方法制备的大豆油基多元醇羟基值为 206mg KOH/g，与其他配方以合适配比进行反应，所得到的硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩强度可达 260 ~ 375kPa。

附图说明

[0023] 图 1 为不同水含量的硬质聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度图；

[0024] 图 2 为植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度图；

[0025] 图 3 为植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的扫描电镜图。

具体实施方式

[0026] 下面通过实施例对本发明做进一步说明,但本发明的保护范围并不局限于这些实施例。

[0027] 实施例 1

[0028] 首先称取 100 份重量的聚醚多元醇 SC4110、1.6 份重量三亚乙基二胺、3 份重量硅烷类泡沫稳定剂和 1.2 份重量水,室温下机械搅拌混合均匀,继续添加 1 份重量二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀后,再加入 130 份重量二苯基甲烷二异氰酸酯(异氰酸酯的反应指数为 1.1),高速搅拌至开始发泡后,迅速倒入模具中自由发泡,25℃下熟化 3 小时,70℃下固化 6 小时,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-1,泡沫的密度和压缩强度见表 1,Foam-1 的密度和压缩强度分别为 57.1kg/m³和 415.8kPa,压缩强度 / 密度为 7.3。

[0029] 实施例 2

[0030] 以实施例 1 中相同的方法全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,只是水含量增加到 1.6 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-2,其密度和压缩强度见表 1, Foam-2 的密度和压缩强度分别为 52.8kg/m³和 393.3kPa,压缩强度 / 密度为 7.4。与 Foam-1 相比较,Foam-2 的密度和压缩强度随着水含量的增加而稍有降低,但压缩强度仍保持在 393.3kPa。

[0031] 实施例 3

[0032] 以实施例 1 中相同的方法全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,只是水含量增加到 2.0 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-3,其密度和压缩强度见表 1, Foam-3 的密度和压缩强度分别为 52.5kg/m³和 364.8kPa,压缩强度 / 密度为 6.9。随着水含量的增加,Foam-3 的密度和压缩强度与 Foam-2 相比较变化不明显,压缩强度仍达到 364.8kPa。

[0033] 实施例 4

[0034] 以实施例 1 中相同的方法全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,只是水含量增加到 2.3 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-4,其密度和压缩强度见表 1, Foam-4 的密度和压缩强度分别为 44.9kg/m³和 242.3kPa,压缩强度 / 密度降低到 5.4。与 Foam-3 相比较,Foam-4 的密度和压缩强度随着水含量的增加而明显降低,压缩强度为 242.3kPa。

[0035] 实施例 5

[0036] 以实施例 1 中相同的方法全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,只是水含量增加到 2.7 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-5,其密度和压缩强度见表 1, Foam-5 的密度和压缩强度分别为 42.6kg/m³和 191.7kPa,压缩强度 / 密度进一步降低到 4.5。Foam-5 的密度和压缩强度随着水含量的增加而继续降低,压缩强度降低至 191.7kPa。

[0037] 实施例 6

[0038] 以实施例 1 中相同的方法全水发泡制备硬质聚氨酯泡沫塑料,只是水含量增加到 3.0 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-6,其密度和压缩强度见表 1, Foam-6 的密度和压缩强度随着水含量的增加而降低为 36.4kg/m³和 78.7kPa,压缩强度 / 密度仅为 2.2。从以上实施例结果中,可以看出水含量为 1.6 份时,硬质聚氨酯泡沫塑料的综合性能较好。

[0039] 实施例 7

[0040] (1) 大豆油多元醇的制备

[0041] 称取 150g 大豆油(市售)加入到 1000mL 的四口烧瓶中,加热升温至 70℃。开始滴加环氧化剂(冰乙酸 35g,双氧水 165g,滴加 10 滴浓硫酸,并在 40℃下,混合均匀放在暗处静置 12h,得到过氧乙酸,即环氧化剂),在 2h 内滴完,搅拌速度控制在 1200 转 / 分钟,

确保油相充分分散,恒温反应 5.5h 后,静置分层,分去下层废液,油层用稀碱溶液洗粗品至 $\text{pH} = 5 \sim 6$,再水洗至 $\text{pH} = 7$ 。然后在 98°C 下进行减压蒸馏即得环氧大豆油,其环氧值为 6.3%。

[0042] 以磷酸为开环试剂进行开环反应:采用环氧大豆油为原料,将磷酸作为开环试剂,取叔丁醇 (150g)、磷酸 (6g)、水 (90g) 混合于 1000ml 烧瓶中,恒温水浴加热,300g 环氧大豆油逐滴加入混合液中,剧烈搅拌,当温度上升至沸点 82°C ,维持反应温度,回流反应 6h。反应结束后,冷却至室温,滴加浓氨水中和,水洗至中性后减压蒸馏,得到棕色粘稠液大豆油基多元醇 Polyol206,其羟基值为 206mg KOH/g。

[0043] (2) 植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的制备

[0044] 首先按照配方称取 85 份重量的聚醚多元醇 SC4110、15 份重量的大豆油基多元醇 Polyol206、1.6 份重量三亚乙基二胺、3 份重量匀泡剂和 1.6 份重量水,室温下机械搅拌混合均匀,继续添加 1 份重量二月桂酸二丁基锡,搅拌均匀后,再加入 130 份重量二苯基甲烷二异氰酸酯,高速搅拌至开始发泡后,迅速倒入模具中自由发泡, 25°C 下熟化 3 小时, 70°C 下固化 6 小时,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-7,泡沫的密度和压缩强度如表 2 所示,相比较对比例 Foam-2 而言,当含有 15% 大豆油基多元醇 Polyol206 时,聚氨酯泡沫塑料仍然保持较优异的综合性能。Foam-7 的密度和压缩强度分别为 $55.8\text{kg}/\text{m}^3$ 和 374.7kPa ,压缩强度 / 密度为 6.7。对比例 Foam-2 和 Foam-7 的扫面电镜图如图 3 所示,完全由石油基聚醚多元醇制备的硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-2 的泡孔相对均一,泡孔直径约为 $262\mu\text{m}$,同时泡孔存在少量的开孔现象。当采用 15% 大豆油基多元醇 Polyol206 替代聚醚多元醇时,制备得到的硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-7 的泡孔明显增大,泡孔直径提高至 $307\mu\text{m}$ 。

[0045] 实施例 8.

[0046] 以实施例 7 中相同的方法制备大豆油基多元醇 Polyol206,进而制备全水发泡制备植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料,只是多元醇 Polyol206 含量增加到 45 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-8,其密度和压缩强度见表 2, Foam-8 的密度和压缩强度分别为 $57.5\text{kg}/\text{m}^3$ 和 314.9kPa ,压缩强度 / 密度为 5.5。相比较对比例 Foam-2 而言,当含有 45% 大豆油基多元醇 Polyol206 时,植物油基聚氨酯泡沫塑料 Foam-8 的压缩强度仍然可达到 314.9kPa 。Foam-8 的扫面电镜图如图 3 所示,当采用 45% 大豆油基多元醇 Polyol206 替代聚醚多元醇时,制备得到的硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-8 的泡孔进一步增大,泡孔直径约为 $322\mu\text{m}$,同时开孔现象得到改善。

[0047] 实施例 9.

[0048] 以实施例 7 中相同的方法制备大豆油基多元醇 Polyol206,进而制备全水发泡制备植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料,只是多元醇 Polyol206 含量增加到 75 份,得到硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-9,其密度和压缩强度见表 2, Foam-9 的密度和压缩强度分别为 $62.9\text{kg}/\text{m}^3$ 和 283.3kPa ,压缩强度 / 密度为 4.5。相比较对比例 Foam-2 而言,当含有 75% 大豆油基多元醇 Polyol206 时,植物油基聚氨酯泡沫塑料的压缩强度明显降低至 283.3kPa 。Foam-9 的扫面电镜图如图 3 所示,当采用 75% 大豆油基多元醇 Polyol206 替代聚醚多元醇时,制备得到的硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-9 的泡孔直径提高至 $338\mu\text{m}$,泡孔大小相对不均一。

[0049] 实施例 10.

[0050] 以实施例 7 中相同的方法制备大豆油基多元醇 Polyol206,进而制备全水发泡制

备植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料,只是多元醇 Polyol206 含量增加到 100 份,完全有大豆油基多元醇 Polyol206 制备得到泡沫 Foam-10,其密度和压缩强度见表 2,Foam-10 的密度和压缩强度分别为 82.3kg/m^3 和 258.5kPa ,压缩强度 / 密度为 3.1。Foam-10 的扫描电镜图如图 3 所示,完全采用大豆油基多元醇 Polyol206 制备的硬质聚氨酯泡沫塑料 Foam-10 的泡孔直径约为 $360\text{ }\mu\text{m}$ 。从表 2 实施例结果中,当大豆油基多元醇 Polyol206 替代量为 45% 时,植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度分别为 57.5kg/m^3 和 314.9kPa ,随着替代量进一步提高,密度不断提高,同时压缩强度不断下降。结果表明部分替代石油基聚醚多元醇时,所得植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的综合性能较好。

[0051] 表 1. 硬质聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度

[0052]

样品	水含量 (份)	密度 (kg/m^3)	压缩强度 (kPa)	压缩强度/密度
Foam-1	1.2	57.1	415.8	7.3
Foam-2	1.6	52.8	393.3	7.4
Foam-3	2.0	52.5	364.8	6.9
Foam-4	2.3	44.9	242.3	5.4
Foam-5	2.7	42.6	191.7	4.5
Foam-6	3.0	36.4	78.7	2.2

[0053] 表 2. 植物油基硬质聚氨酯泡沫塑料的密度和压缩强度

[0054]

样品	Polyol206 含量 (%)	密度 (kg/m^3)	压缩强度 (kPa)	压缩强度/密度
对比例 Foam-2	0	52.8	393.3	7.4
Foam-7	15	55.8	374.7	6.7
Foam-8	45	57.5	314.9	5.5
Foam-9	75	62.9	283.3	4.5
Foam-10	100	82.3	258.5	3.1

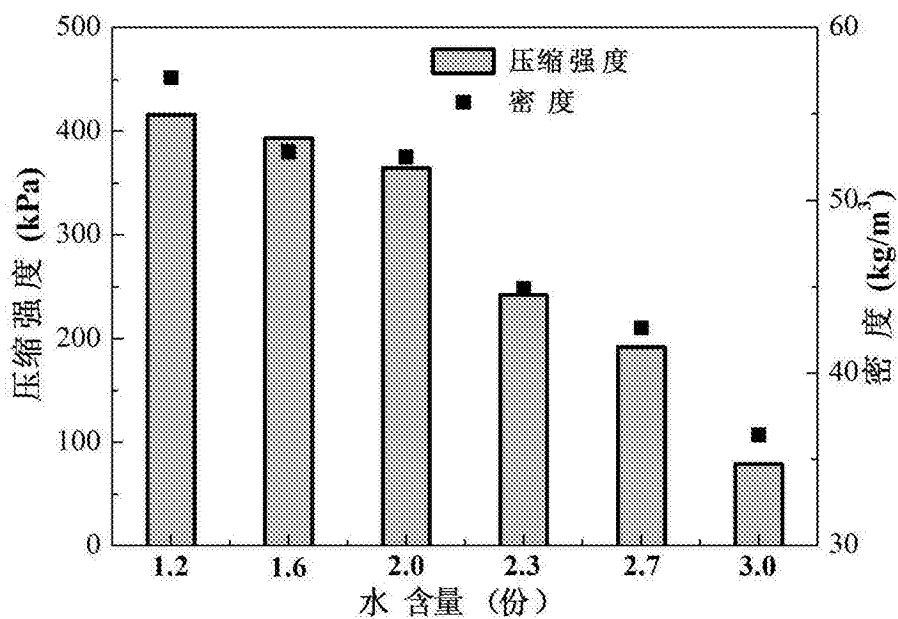


图 1

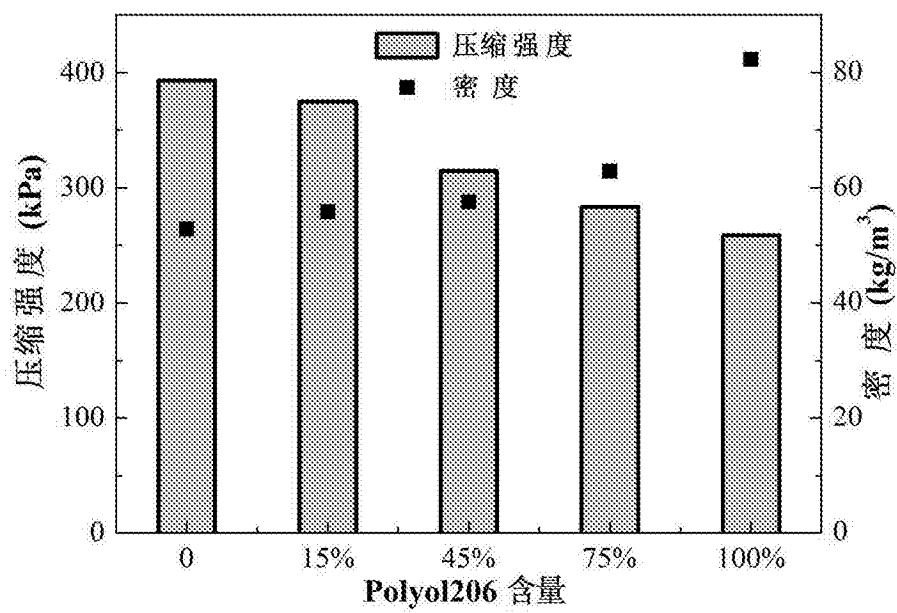


图 2

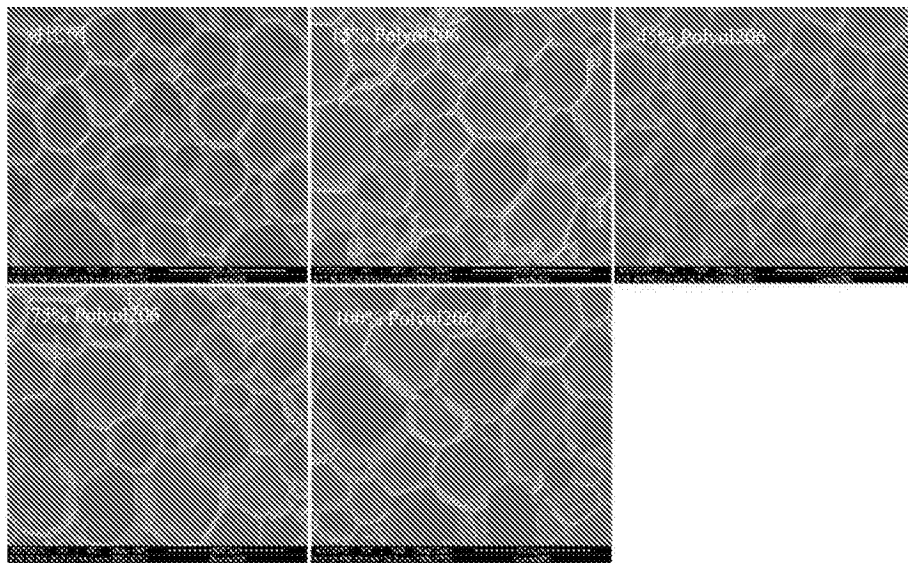


图 3