



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103665293 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310670655. 5 *C08K 9/06* (2006. 01)
(22) 申请日 2013. 12. 12 *C08K 9/02* (2006. 01)
(71) 申请人 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心 *C08K 3/34* (2006. 01)
心 *C08J 9/08* (2006. 01)
地址 211600 江苏省淮安市盱眙县东方大道 *C08G 101/00* (2006. 01)
3 号
申请人 中国科学院广州能源研究所
(72) 发明人 陈新德 张海荣 杨娟 杨会娟
熊莲 郭海军 黄超 林晓清
(74) 专利代理机构 淮安市科翔专利商标事务所
32110
代理人 韩晓斌
(51) Int. Cl.
C08G 18/32 (2006. 01)
C08K 9/04 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,利用纤维素类生物质液化得到的植物多元醇与凹凸棒土进行复配得到复配植物多元醇,将经酸改性、有机改性得到的改性凹凸棒土与异氰酸酯进行复配得到复配异氰酸酯;将植物多元醇或复配植物多元醇、泡沫稳定剂、发泡剂、催化剂混合均匀得到粘稠混合物;在搅拌状态下,将异氰酸酯或复配异氰酸酯快速加入粘稠的混合物中,待发泡完全和固化后,在一定温度下熟化一段时间,得到具有阻燃功能的硬质聚氨酯泡沫保温材料。本发明具有工艺简单、生产成本低、不需要特殊设备、工业化容易实施等特点,该聚氨酯泡沫保温材料是一种阻燃性能良好的硬质泡沫塑料。

1. 凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,其特征是该凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 利用液化的方法将固态的纤维素类生物质转化为液态的植物多元醇,然后将其与凹凸棒土进行复配得到复配植物多元醇;将经酸改性、有机改性得到的改性凹凸棒土与异氰酸酯进行复配得到复配异氰酸酯;

(2) 将植物多元醇或复配植物多元醇、泡沫稳定剂、发泡剂、催化剂混合均匀得到粘稠混合物;在搅拌状态下,将异氰酸酯或复配异氰酸酯快速加入粘稠的混合物中,待发泡完全和固化后,在一定温度下熟化一段时间,得到具有阻燃功能的硬质聚氨酯泡沫塑料产品。

2. 根据权利要求1所述的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,其特征是:所述的异氰酸酯的异氰酸根摩尔数与植物多元醇的羟基摩尔总和比例,即 $-NCO:-OH$ 比例为 $1.5:1\sim 1:1.5$;所述的凹凸棒土的质量为植物多元醇质量的 $1.0\%\sim 10.0\%$;所述的改性凹凸棒土的质量为异氰酸酯质量的 $1.0\%\sim 10.0\%$;所述的泡沫稳定剂为硅油;所述的催化剂为三乙烯二胺、辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡中的一种;所述的气泡剂为水。

3. 根据权利要求2所述的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,其特征是:所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯中的一种;所述的催化剂用量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 1.5\%$;所述的泡沫稳定剂用量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 5\%$;所述的气泡剂质量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

4. 根据权利要求1所述的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫材料的制备方法,其特征是所述植物多元醇的制备方法是:将100份有机溶剂、1~6份催化剂和15~40份纤维素类生物质原料混匀,在 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 反应 $30\sim 120\text{ min}$,得到植物多元醇;所述的有机溶剂为乙二醇、聚乙二醇400、二甘醇、丙三醇中的一种;所述的催化剂为盐酸、硫酸、磷酸和硝酸中的一种。

5. 根据权利要求1所述的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,其特征是所述改性凹凸棒土的制备方法是:(1)将20份凹凸棒土、1~30份盐酸或硫酸和20~200份水混匀,于 $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ 恒温搅拌 $30\sim 180\text{ min}$,过滤、烘干、研磨,过筛制得酸改性凹凸棒土;(2)利用有机改性剂配置质量浓度为 $1.5\%\sim 8.0\%$ 的有机改性剂-甲苯溶液,将3份所述的酸改性凹凸棒土加入到100份的有机改性剂溶液中,回流24h,过滤、烘干、研磨,过筛制得有机改性凹凸棒土;所述的有机改性剂为溴化十六烷基吡啶、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷中的一种。

凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻燃聚氨酯泡沫保温材料的制备方法,具体涉及一种利用凹凸棒土改性制备可生物降解的生物基阻燃聚氨酯泡沫保温材料的方法。

背景技术

[0002] 随着经济的发展,能源和环境问题已成为了影响我国国民经济能否可持续发展的重大问题。改善建筑物的节能性是减少住房采暖、通风以及空调使用等能源消耗的迫切需要。要想实现建筑的节能要求,有效的措施是采用外保温体系降低外围结构的导热系数,而这主要取决于保温材料的使用。

[0003] 硬质聚氨酯泡沫具有质轻、隔热、防潮、耐腐蚀、与基材的粘结性好等特点,具有极佳的保温性能。近年来,随着节能减排工作的开展,硬质聚氨酯泡沫塑料的各种优良物理性能被建筑行业人士看好,逐渐被用做建筑墙体、屋面等部位的保温材料。然而,聚氨酯泡沫塑料作为保温材料存在两大问题:第一是聚氨酯泡沫塑料本身的耐热性能和阻燃性能较差,限制其应用;第二是合成聚氨酯的原料(多元醇和异氰酸酯)大都来自于化石资源,原料的价格受石油的价格影响较大,成本较高,亟需寻找新的原料来源。

[0004] 为了改善提高聚氨酯的综合性能,在聚氨酯的合成过程中可以加入一定量的阻燃剂以提高聚氨酯泡沫塑料的阻燃性能。常用的阻燃剂主要有两种:一是添加型阻燃剂(含氯、溴、磷等原子),这种方法使用方便、经济,缺点在于阻燃剂的加入量受到阻燃剂本身与聚氨酯材料的相容性的影响,对泡沫的性能有一定的影响;另一种是反应型阻燃剂,就是阻燃剂作为一种成分参与反应,在聚氨酯的结构中引入氯、溴等原子,使聚氨酯本身含有阻燃成分,具有对材料性能影响小、稳定性好等特点,但其缺点在于反应型阻燃剂的成本较高,工业化应用受到一定的限制。

[0005] 凹凸棒石黏土(简称凹凸棒土)是一种多孔性链层状含水富镁铝硅酸盐矿物,主要成份是二氧化硅、氧化镁和三氧化二铝,具有独特的分散、耐温、耐盐碱等良好的物理性质和一定的可塑性。凹凸棒土作为天然的一维纳米材料,具有独特的纳米棒晶结构,使其可以在微米填充和纳米增强两个水平上与聚氨酯材料进行复合。此外,凹凸棒土的价格比较低廉,其中含有大量的羟基,且具有一定的反应活性,可用作聚氨酯泡沫的阻燃剂。例如CN102010587A报道了一种利用凹凸棒土和有机阻燃剂三聚氰胺复配提高软质聚氨酯泡沫的方法。

[0006] 另一方面,目前合成聚氨酯泡沫塑料的原料之一——多元醇主要是从石油通过各种转化获得。随着社会经济的发展,石油资源日益匮乏,“石油依赖型”有机高分子材料和精细化学品价格飞速上涨,其来源受到极大限制,直接制约石油化工行业及下游产业的发展,急需新的替代合成原材料。纤维素类生物质如甘蔗渣、玉米秸秆等农业废弃物是地球上储量最大的可循环再生的有机资源,通过在多元醇中对其进行热化学液化可以将固态的纤维素类原料转变为含有大量活性羟基的液态产物——植物多元醇,用来代替石油基多元醇合成聚氨酯材料。

发明内容

[0007] 本发明的目的是：提供一种凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法，克服聚氨酯材料本身的缺点如阻燃性能较差的问题，利用天然的纳米材料凹凸棒土对聚氨酯进行改性。

[0008] 本发明的技术解决方案是该凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法包括以下步骤：

(1) 利用液化的方法将固态的纤维素类生物质转化为液态的植物多元醇，然后将其与凹凸棒土进行复配得到复配植物多元醇；将经酸改性、有机改性得到的改性凹凸棒土与异氰酸酯进行复配得到复配异氰酸酯；

(2) 将植物多元醇或复配植物多元醇、泡沫稳定剂、发泡剂、催化剂混合均匀得到粘稠混合物；在搅拌状态下，将异氰酸酯或复配异氰酸酯快速加入粘稠的混合物中，待发泡完全和固化后，在一定温度下熟化一段时间，得到具有阻燃功能的硬质聚氨酯泡沫塑料产品。

[0009] 其中，所述的异氰酸酯的异氰酸根摩尔数与植物多元醇的羟基摩尔总和比例，即 $-NCO:-OH$ 比例为 $1.5:1\sim 1:1.5$ ；所述的凹凸棒土的质量为植物多元醇质量的 $1.0\%\sim 10.0\%$ ；所述的改性凹凸棒土的质量为异氰酸酯质量的 $1.0\%\sim 10.0\%$ ；所述的泡沫稳定剂为硅油；所述的催化剂为三乙烯二胺、辛酸亚锡、二丁基二月桂酸锡中的一种；所述的气泡剂为水。

[0010] 其中，所述的二异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯中的一种；所述的催化剂用量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 1.5\%$ ；所述的泡沫稳定剂用量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 5\%$ ；所述的气泡剂质量为多元醇和异氰酸酯质量之和的 $0.5\%\sim 2\%$ 。

[0011] 其中，所述植物多元醇的制备方法是：将 100 份有机溶剂、1~6 份催化剂和 15~40 份纤维素类生物质原料混匀，在 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 反应 30~120 min，得到植物多元醇；所述的有机溶剂为乙二醇、聚乙二醇 400、二甘醇、丙三醇中的一种；所述的催化剂为盐酸、硫酸、磷酸和硝酸中的一种。

[0012] 其中，所述改性凹凸棒土的制备方法是：(1) 将 20 份凹凸棒土、1~30 份盐酸或硫酸和 20~200 份水混匀，于 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 恒温搅拌 30~180 min，过滤、烘干、研磨，过筛制得酸改性凹凸棒土；(2) 利用有机改性剂配置质量浓度为 $1.5\%\sim 8.0\%$ 的有机改性剂—甲苯溶液，将 3 份所述的酸改性凹凸棒土加入到 100 份的有机改性剂溶液中，回流 24 h，过滤、烘干、研磨，过筛制得有机改性凹凸棒土；所述的有机改性剂为溴化十六烷基吡啶、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷中的一种。

[0013] 本发明具有如下优点：

(1) 本发明采用凹凸棒土作为阻燃剂，凹凸棒土作为天然的纳米材料，可在纳米尺度和微米尺度对聚氨酯材料的性能进行增强；同时，凹凸棒土中含有大量的羟基，与多元醇的相容性较好；另外，经有机改性后，凹凸棒土由亲水性变成亲油性，显著提高与异氰酸酯的相容性，因此，加入凹凸棒土不会降低聚氨酯泡沫的物理性能；

(2) 凹凸棒土主要是由氧化镁、二氧化硅等组成，燃烧时凹凸棒土中的镁、硅等元素生成的氧化物能覆盖在泡沫塑料表面隔绝氧气，达到阻燃的目的；另外，由于凹凸棒土中含有

大量的沸石水和结晶水,当泡沫塑料燃烧时可以释放出来,从而降低泡沫塑料的温度,起到一定的阻燃作用;

(3) 采用植物多元醇为原料,使大量的农业废弃物如秸秆等得到高效利用,从而降低这些农业废弃物对环境所造成的污染;同时,得到的产物是一种可生物降解的阻燃聚氨酯泡沫保温材料,对环境的影响较小;

(4) 本发明得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的制备方法具有工艺简单、生产成本低、不需要特殊设备、工业化实施容易等特点,该聚氨酯泡沫塑料产品是一种阻燃性能良好的硬质泡沫塑料。

具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,这些实施例只是用于说明本发明的技术解决方案,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0015] 实施例 1:

(1) 将 100 g 乙二醇和 3 g 硫酸加入装有冷凝管的三口烧瓶中,机械搅拌使其混合均匀,升温至 150℃,在搅拌状态下加入 20 g 桉木粉,反应 60 min 后将三口烧瓶置于冰水混合液中冷却终止反应,得到的液化产物的羟值为 500 ~ 740 mg KOH/g;

(2) 在烧瓶中加入 20 g 的凹凸棒土、1 g 浓盐酸和 20 mL 水,在 30℃ 恒温搅拌 180 min,过滤,固体产物用去离子水洗涤至洗液 pH 值呈中性为止;将酸改性后的凹凸棒土烘干,研磨,过 200 目筛,密封保存,得到酸改性凹凸棒土;

(3) 在塑料杯中,加入 0.1 g 的酸改性凹凸棒土和 10 g 的植物多元醇,混合均匀,加入 0.09g 硅油(AK8805)、0.01 g 水、0.05 g 二丁基二月桂酸锡、0.05g 三乙烯二胺,室温搅拌混合均匀,再加入 12 g 甲苯二异氰酸酯(TDI),搅拌 5 s,当混合物中有气泡出现,迅速发白时停止搅拌,自由发泡;将其置于 90℃ 烘箱中熟化 2 h,得到凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料。所得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的导热系数为 0.040W(m.K),氧指数为 16.8。

[0016] 实施例 2:

(1) 将 100 g 聚乙二醇 400 和 6 g 硫酸加入装有冷凝管的三口烧瓶中,机械搅拌使其混合均匀,升温至 170℃,在搅拌状态下加入 15 g 甘蔗渣,反应 30 min 后将三口烧瓶置于冰水混合液中冷却终止反应,得到的液化产物的羟值为 320 ~ 640 mg KOH/g;

(2) 在烧瓶中加入 20 g 的凹凸棒土、5 g 浓盐酸和 50 mL 水,在 60℃ 恒温搅拌 30 min,过滤,固体产物用去离子水洗涤至洗液 pH 值呈中性为止;将酸改性后的凹凸棒土烘干,研磨,过 200 目筛,密封保存,得到酸改性凹凸棒土;

(3) 称取 3 g 酸改性凹凸棒土,200℃ 保温两小时,然后加入 1.5 g γ -氨丙基三乙氧基硅烷、98.5g 甲苯,回流 24 小时,过滤,研磨,过 200 目筛,于 60℃ 真空干燥 24 小时,得有机改性凹凸棒土;

(4) 在塑料杯中,加入 11 g 多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI) 和 1 g 有机改性凹凸棒土,混合均匀;在另一个塑料杯中加入 10 g 的植物多元醇,1.05 g 硅油(AK8805)、0.4 g 水、0.17 g 辛酸亚锡、0.14 g 三乙烯二胺,室温搅拌混合均匀,再加入预先混合好的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和有机改性凹凸棒土混合物,搅拌 5 s,当混合物中有气泡出现,

迅速发白时停止搅拌,自由发泡;将其置于 90℃烘箱中熟化 2 h,得到凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料。所得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的导热系数为 0.042W(m.K),氧指数为 23.8。

[0017] 实施例 3:

(1) 将 80 g 乙二醇、20 g 丙三醇和 6 g 盐酸加入装有冷凝管的三口烧瓶中,机械搅拌使其混合均匀,升温至 150℃,在搅拌状态下加入 40 g 竹粉,反应 30 min 后将三口烧瓶置于冰水混合液中冷却终止反应,得到的液化产物的羟值为 380 ~ 710 mg KOH/g;

(2) 塑料杯中,加入 0.8 g 的天然凹凸棒土(过 200 目筛)和 15 g 的植物多元醇,混合均匀,加入 0.46 g 硅油(AK8804)、0.5 g 水、0.12 g 辛酸亚锡、0.16 g 三乙烯二胺,室温下搅拌混合均匀,然后往其中加入 18 g 二苯基甲烷二异氰酸酯,搅拌 5s,当混合物中有气泡出现,迅速发白时停止搅拌,自由发泡;将其置于 90℃烘箱中熟化 2 h,得到凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料。所得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的导热系数为 0.038W(m.K),氧指数为 24.8。

[0018] 实施例 4:

(1) 将 90 g 二甘醇、10 g 甘油和 4.5g 硝酸加入装有冷凝管的三口烧瓶中,机械搅拌使其混合均匀,升温至 160℃,在搅拌状态下加入 30 g 玉米秸秆,反应 90 min 后将三口烧瓶置于冰水混合液中冷却终止反应,得到的液化产物的羟值为 420 ~ 640 mg KOH/g;

(2) 在烧瓶中加入 20 g 的凹凸棒土、30 g 浓盐酸和 200 mL 水,在 90℃恒温搅拌 30 min,过滤,固体产物用去离子水洗涤至洗液 pH 值呈中性为止;将酸改性后的凹凸棒土烘干,研磨,过 200 目筛,密封保存,得到酸改性凹凸棒土;

(3) 称取 3 g 酸改性凹凸棒土,200℃保温两小时,然后加入 8 g 溴化十六烷基吡啶、92 g 甲苯,回流 24 小时,过滤,研磨,过 200 目筛,于 100℃真空干燥 24 小时,得有机改性凹凸棒土;

(4) 在塑料杯中,加入 15 g 多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)和 1.5 g 有机改性凹凸棒土,混合均匀;在另一个塑料杯中加入 10 g 的植物多元醇、1 g 酸改性凹凸棒土、0.85 g 硅油(AK8805)、0.25 g 水、0.16 g 辛酸亚锡、0.14 g 三乙烯二胺,室温搅拌混合均匀,再加入预先混合好的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和有机改性凹凸棒土混合物,搅拌 5 s,当混合物中有气泡出现,迅速发白时停止搅拌,自由发泡;将其置于 90℃烘箱中熟化 2 h,得到凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料。所得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的导热系数为 0.035W(m.K),氧指数为 28.8。

[0019] 实施例 5:

(1) 将 80 g 乙二醇、20 g 二甘醇和 4.5 g 磷酸加入装有冷凝管的三口烧瓶中,机械搅拌使其混合均匀,升温至 160℃,在搅拌状态下加入 20 g 玉米秸秆,反应 120 min 后将三口烧瓶置于冰水混合液中冷却终止反应,得到的液化产物的羟值为 380 ~ 640 mg KOH/g;

(2) 在烧瓶中加入 20 g 的凹凸棒土、15 g 浓盐酸和 100 mL 水,在 60℃恒温搅拌 150 min,过滤,固体产物用去离子水洗涤至洗液 pH 值呈中性为止;将酸改性后的凹凸棒土烘干,研磨,过 200 目筛,密封保存,得到酸改性凹凸棒土;

(3) 称取 3 g 酸改性凹凸棒土,200℃保温两小时,然后加入 4.5 g γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、95.5 g 甲苯,回流 24 小时,过滤,研磨,过 200 目筛,于 60℃真空干燥 24

小时,得有机改性凹凸棒土:

(4)在塑料杯中,加入 12 g 多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PAPI)和 0.6 g 有机改性凹凸棒土,混合均匀;在另一个塑料杯中加入 10 g 的植物多元醇、0.75 g 硅油(AK8805)、0.1 g 水、0.18 g 辛酸亚锡、0.21 g 三乙烯二胺,室温下搅拌混合均匀,然后往其中加入预先混合好的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和有机改性凹凸棒土混合物,搅拌 5 s,当混合物中有气泡出现,迅速发白时停止搅拌,自由发泡;将其置于 90℃烘箱中熟化 2 h,得到凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料。所得到的凹凸棒土改性生物基聚氨酯泡沫保温材料的导热系数为 0.042W(m.K),氧指数为 24.8。