[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 97/00 (2006.01)
C08L 75/08 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
B27N 5/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810064284.5

[43] 公开日 2008 年 8 月 27 日

[11] 公开号 CN 101250329A

[22] 申请日 2008.4.14
[21] 申请号 200810064284.5
[71] 申请人 东北林业大学
地址 150040 黑龙江省哈尔滨市动力区和兴路 26 号
[72] 发明人 高振华 邸明伟
[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所
代理人 韩末洙
权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

作物秸秆 - 聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法

[57] 摘要

作物秸秆 - 聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法，它涉及一种泡沫复合材料及其制备方法。 本发明解决了现有制备聚氨酯泡沫的资源短缺、秸秆利用率低的问题。 本发明主要由作物秸秆、多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、水、发泡催化剂、泡沫稳定剂和发泡剂制成。 本发明制备方法：将盛放秸秆碎料的成型模具与加入多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、水、发泡催化剂、泡沫稳定剂和发泡剂搅拌制成混合物的发泡箱对接密封，发泡反应 1 ~ 30min，借助发泡膨胀力，使聚氨酯泡沫填充秸秆碎料内的所有空隙，并将碎料黏合在一起，再于室温下放置陈化 1 ~ 24h。 本发明使作物秸秆被充分的利用。本发明材料具有良好的缓冲性、强度、隔热性和可切割性，并且能保护环境。

1、一种作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数主要由 50～100 份作物秸秆、5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂制成。

2、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数还包括 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。

3、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的作物秸秆是稻秸、麦秸、玉米秸、高粱秆、大豆秆、绿豆秆、蚕豆秆、豌豆秆，甘薯藤、马铃薯藤、红薯藤、花生秆、油菜秆、芝麻秆、胡麻秆，红麻秆、黄麻秆、大麻秆、亚麻秆、棉花秆、甘蔗秆、烟草秆和瓜果秆中的一种或其中几种的组合。

4、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的多异氰酸酯是多亚甲基多苯基多异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯和 4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合。

5、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的异氰酸酯预聚体是由酯基与羟基的摩尔比为 1.1～15：1 的多元醇与多异氰酸酯混合物在 30～90℃ 反应 0.5～3h 得到的，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇。

6、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的发泡催化剂是三乙烯二胺、双-（二甲氨基乙基）醚、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-甲基吗啡啉、N-乙基吗啡啉、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基哌嗪、五甲基三乙烯二胺、二吗啉二乙基醚、四甲基乙二胺、辛酸亚锡和二

丁基锡二月桂酸酯中的一种或其中几种的组合。

7、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的泡沫稳定剂是硅油或改性硅油。

8、根据权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的发泡剂是二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮或戊烷。

9、制备权利要求 1 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料的方法，其特征在于作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料的制备方法如下：一、将 50～100 重量份长度为 30mm 以下的作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，使碎料的体积压缩减少 1%～20%，固定压缩后的体积；二、室温下在成型机的发泡箱内，按重量份数加入 5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂搅拌制成混合物；三、将步骤一中盛放秸秆碎料的成型模具与步骤二中的发泡箱对接密封，并调节成型模具底部的纱网刚好接触发泡箱中混合物的顶部，发泡反应 1～30min 后，在室温下放置陈化 1～24h，在成型模具内即得作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料。

10、根据权利要求 9 所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料的制备方法，其特征在于步骤二中在成型机的发泡箱内按重量份数添加了 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。

作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种泡沫复合材料及其制备方法。

背景技术

泡沫是人们生产生活中的一种不可或缺的材料，涉及人们生产生活和科学技术发展的方方面面。然而，合成泡沫材料的生产依赖于贮量有限、不可再生的石油资源，随着石油资源的日益消耗，合成高分子材料将会逐渐出现资源危机。为此，为了人类的可持续发展，石油资源形势迫使人们不断地寻找和应用新的、可再生的替代材料。

作物秸秆作为一类重要的生物质基材料具有产量丰富、可再生以及生物降解、环境友好等特性，是未来替代或部分替代以石油资源为原材料的合成高分子材料的重要资源。我国的作物秸秆年产量就超过 40 亿吨，然而丰富的作物秸秆资源并未得到充分和有效利用。除少部分作物秸秆用作动物饲料、堆肥、手工艺品等用途的原料外，大多数作物秸秆或者作物秸秆组分都被丢弃或焚烧，致使大量的植物纤维资源白白浪费了。近年来，人们对利用作物秸秆资源为原料发展生物质材料、生物质能源等生物质产业倍受关注。

发明内容

本发明的目的是为了解决现有制备聚氨酯泡沫的资源短缺、秸秆利用率低的问题，提供了一种作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法。

本发明作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数主要由 50～100 份作物秸秆、5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂制成。

本发明作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数还包括 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。

本发明所述的作物秸秆是稻秸、麦秸、玉米秸、高粱秆、大豆秆、绿豆秆、蚕豆秆、豌豆秆，甘薯藤、马铃薯藤、红薯藤、花生秆、油菜秆、芝麻秆、胡麻秆，红麻秆、黄麻秆、大麻秆、亚麻秆、棉花秆、甘蔗秆、烟草秆和瓜果秆中的一种或其中几种的组合；所述的多异氰酸酯是多亚甲基多苯基多异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯和 4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合；所述的异氰酸酯预聚体是由酯基与羟基的摩尔比为 1.1～15：1 的多元醇与多异氰酸酯混合物在 30～90°C 反应 0.5～3h 得到的，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇；所述的发泡催化剂是三乙烯二胺、双-（二甲氨基乙基）醚、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-甲基吗啡啉、N-乙基吗啡啉、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基哌嗪、五甲基三乙烯二胺、二吗啉二乙基醚、四甲基乙二胺、辛酸亚锡和二丁基锡二月桂酸酯中的一种或其中几种的组合；所述的泡沫稳定剂是硅油或改性硅油；所述的发泡剂是二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮或戊烷。

本发明作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料的制备方法如下：一、将 50～100 重量份长度为 30mm 以下的作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，使碎料的体积压缩减少 1%～20%，固定压缩后的体积；二、室温下在成型机的发泡箱内，按重量份数加入 5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂搅拌制成混合物；三、将步骤一中盛放秸秆碎料的成型模具与步骤二中的发泡箱对接密封，并调节成型模具底部的纱网刚好接触发泡箱中混合物的顶部，发泡反应 1～30min 后，在室温下放置陈化 1～24h，在成型模具内即得作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其中步骤二中在成型机的发泡箱内按重量份数添加了 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。其中步骤二中由水、发泡催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂和多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体搅拌制成混合物就是发泡聚氨酯，其最终的反应产物是聚氨酯泡沫；步骤三中发泡箱内的

发泡聚氨酯泡沫借助于自身的发泡膨胀力，使聚氨酯泡沫不断膨胀进入成型机的成型模具内、填充作物秸秆碎料内的所有空隙，并将秸秆碎料黏合在一起。

本发明的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料及其制造方法，可使作物秸秆被充分的利用的同时代替石油来制备高分子泡沫。本发明制备的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料因为含有 50%～90%作物秸秆这种植物纤维含量丰富、可生物降解的材料，因而具有良好的缓冲性、弹性、强度、隔热性和可切割性，并且能保护环境，因此能够替代聚氨酯泡沫、聚苯乙烯泡沫等合成高分子泡沫材料，作为包装材料、缓冲衬垫材料、吸音板、建筑墙体材料和隔热材料，应用领域十分广泛。

具体实施方式

具体实施方式一：本发明作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数主要由 50～100 份作物秸秆、5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂制成。

具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数还包括 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的作物秸秆是稻秸、麦秸、玉米秸、高粱秆、大豆秆、绿豆秆、蚕豆秆、豌豆秆，甘薯藤、马铃薯藤、红薯藤、花生秆、油菜秆、芝麻秆、胡麻秆，红麻秆、黄麻秆、大麻秆、亚麻秆、棉花秆、甘蔗秆、烟草秆和瓜果秆中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式作物秸秆为组合物时，各种组合物之间按任意比组合。

具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的多异氰酸酯是多亚甲基多苯基多异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4-二异

氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯和 4,4-二环己基甲烷二异氰酸酯中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式多异氰酸酯为组合物时，各种组合物之间按任意比组合。

具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的异氰酸酯预聚体是由酯基与羟基的摩尔比为 1.1～15：1 的多元醇与多异氰酸酯混合物在 30～90°C 反应 0.5～3h 得到的，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇，其中多元醇是聚醚多元醇或聚酯多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇或市售的用于生产聚氨酯的聚醚多元醇；聚酯多元醇是聚己二酸乙二醇酯、聚己 1，4-二酸丁二醇酯、聚己二酸 1，3-丁二醇酯聚己二酸、聚己二酸二乙二醇酯、聚己二酸戊二醇酯、聚己二酸三羟甲基丙烷酯或聚己二酸甘油酯。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料，其特征在于所述的发泡催化剂是三乙烯二胺、双-（二甲氨基乙基）醚、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、N-甲基吗啡啉、N-乙基吗啡啉、N,N-二甲基环己胺、N,N-二甲基哌嗪、五甲基三乙烯二胺、二吗啉二乙基醚、四甲基乙二胺、辛酸亚锡和二丁基锡二月桂酸酯中的一种或其中几种的组合。其它与具体实施方式一相同。

本实施方式发泡催化剂为组合物时，各种组合物之间按任意比组合。

具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的泡沫稳定剂是硅油或改性硅油。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一不同的是所述的发泡剂是二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮或戊烷。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数包括 51～70 份作物秸秆、6～20 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.05～0.7 份水、0.04～0.2 份发泡催化剂、0.06～0.3 份泡

沫稳定剂和 0.02～4 份发泡剂制成。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数包括 71～99 份作物秸秆、21～39 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.75～0.79 份水、0.21～0.39 份发泡催化剂、0.31～0.59 份泡沫稳定剂和 4.1～7.9 份发泡剂制成。其它与具体实施方式一相同。

具体实施方式十一：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数包括 90 份作物秸秆、20 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、9 份聚醚多元醇、0.25 份水、0.1 份三乙烯二胺催化剂、0.3 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂和 5 份二氯甲烷发泡剂制成。

具体实施方式十二：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数包括 80 份作物秸秆、10 份二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯、4 份聚醚多元醇、0.15 份水、0.06 份二甲基乙醇胺催化剂、0.15 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂和 1.5 份戊烷发泡剂制成。

具体实施方式十三：本实施方式与具体实施方式一不同的是作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料按重量份数包括 49 份作物秸秆、40 份异氰酸酯预聚体、14 份聚醚多元醇、0.8 份水、0.3 份 DABCO BL-11 聚氨酯发泡催化剂、0.5 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂、5 份 FHC-2000 聚氨酯发泡剂制成。

具体实施方式十四：本实施方式中作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料的制备方法如下：一、将 50～100 重量份长度为 30mm 以下的作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，使碎料的体积压缩减少 1%～20%，固定压缩后的体积；二、室温下在成型机的发泡箱内，按重量份数加入 5～40 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.04～0.8 份水、0.03～0.4 份发泡催化剂、0.05～0.6 份泡沫稳定剂和 0.01～8 份发泡剂搅拌制成混合物；三、将步骤一中盛放秸秆碎料的成型模具与步骤二中的发泡箱对接密封，并调节成型模具底部的纱网刚好接触发泡箱中混合物的顶部，发泡反应 1～30min 后，在室温下放置陈化 1～24h，在成型模具内即得作物秸秆-聚氨酯泡沫复合材料。

本实施方式步骤二中由水、发泡催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂和多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体搅拌制成混合物就是发泡聚氨酯，其最终的反应产物是聚氨酯泡沫；本实施方式步骤三中发泡箱内的聚氨酯泡沫借助于自身的发

泡膨胀力，使聚氨酯泡沫不断膨胀进入成型机的成型模具内、填充作物秸秆碎料内的所有空隙，并将秸秆碎料黏合在一起。

具体实施方式十五：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤二中在成型机的发泡箱内按重量份数添加了 0.01～14.5 份聚醚多元醇，聚醚多元醇是聚氧化乙烯二醇、聚氧化乙烯三醇、聚氧化丙烯二醇、聚氧化丙烯三醇、聚四氢呋喃二醇、聚四氢呋喃三醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚三醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇或四氢呋喃-氧化丙烯共聚三醇。其它与具体实施方式十四相同。

具体实施方式十六：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中碎料的体积不减少。其它与具体实施方式十四相同。

具体实施方式十七：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中将 51～70 重量份作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，步骤二中加入 6～20 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.05～0.7 份水、0.04～0.2 份发泡催化剂、0.06～0.3 份泡沫稳定剂和 0.02～4 份发泡剂。其它与具体实施方式十四相同。

具体实施方式十八：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中将 71～99 重量份作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，步骤二中加入 21～39 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、0.75～0.79 份水、0.21～0.39 份发泡催化剂、0.31～0.59 份泡沫稳定剂和 4.1～7.9 份发泡剂。其它与具体实施方式十四相同。

具体实施方式十九：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中将 90 重量份作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，步骤二中加入 20 份多异氰酸酯或异氰酸酯预聚体、9 份聚醚多元醇、0.25 份水、0.1 份三乙烯二胺催化剂、0.3 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂和 5 份二氯甲烷发泡剂。其它与具体实施方式十四相同。

具体实施方式二十：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中将 80 重量份作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，步骤二中加入 10 份二苯基甲烷-4,4-二异氰酸酯、4 份聚醚多元醇、0.15 份水、0.06 份二甲基乙醇胺催化剂、0.15 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂和 1.5 份戊烷发泡剂。其它与具体

实施方式十四相同。

具体实施方式二十一：本实施方式与具体实施方式十四不同的是步骤一中将 49 重量份作物秸秆碎料放在成型机的成型模具内，步骤二中加入 40 份异氰酸酯预聚体、14 份聚醚多元醇、0.8 份水、0.3 份 DABCO BL-11 聚氨酯发泡催化剂、0.5 份聚醚改性硅油泡沫稳定剂、5 份 FHC-2000 聚氨酯发泡剂。其它与具体实施方式十四相同。

本实施方式中所用的 DABCO BL-11 聚氨酯发泡催化剂是生产聚氨酯泡沫用的市售发泡催化剂产品，FHC-2000 聚氨酯发泡剂是生产聚氨酯泡沫用的市售发泡剂产品。