



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105860127 B

(45)授权公告日 2018.12.18

(21)申请号 201610285012.2

C08L 75/04(2006.01)

(22)申请日 2016.05.03

C08L 29/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 5/04(2006.01)

申请公布号 CN 105860127 A

C08L 5/06(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.17

C08L 79/08(2006.01)

(73)专利权人 中国工程物理研究院核物理与化
学研究所

C08L 5/00(2006.01)

地址 621999 四川省绵阳市绵山路64号

C08L 7/00(2006.01)

(72)发明人 陈洪兵 沈鹏 黄玮 敖银勇
刘波 王浦澄

C08K 3/34(2006.01)

(74)专利代理机构 北京远大卓悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11369

C08K 3/26(2006.01)

代理人 周庆佳

C08K 3/36(2006.01)

(51)Int.Cl.

C08K 3/32(2006.01)

C08J 9/36(2006.01)

(56)对比文件

C08J 9/28(2006.01)

WO 2007/146945 A2, 2007.12.21,

CN 102153102 A, 2011.08.17,

CN 102503356 A, 2012.06.20,

CN 102795826 A, 2012.11.28,

审查员 杨柳青

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温
材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶
复合阻燃保温材料及其制备方法,包括以下步
骤:步骤一、将聚合物和黏土加入水中,搅拌得到
胶体;步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬
质泡沫表面,然后冷冻,真空干燥得到聚氨酯硬
质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。由于本发明
技术的本质是聚氨酯硬质泡沫后处理,不涉及聚
氨酯本身结构的改变,因此本发明不会导致聚氨
酯本身的优异性能下降,且采用的聚合物-黏土
气凝胶本身密度、导热系数及力学性能等与聚氨
酯硬质泡沫相似,因此所得复合材料的综合性能
与聚氨酯硬质泡沫相似,具有优异的性能,同时
本发明工艺操作简单,成本低,易于推广。

1. 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤一、将聚合物和黏土加入去离子水中，搅拌得到胶体；聚合物的加入量占去离子水重量的1~10%，黏土的加入量占去离子水重量的1~15%；搅拌的速度为800~1500r/min；

步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，然后冷冻，真空干燥得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料；

所述聚合物为重量比为1:2:1的聚乙烯醇、果胶和天然橡胶；

所述黏土为1:2:1:2的蒙脱土、凹凸棒、合成云母和羟基磷灰石。

2. 如权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，所述聚合物替换为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、天然橡胶、果胶、藻酸盐、瓜尔胶、聚酰亚胺前驱体中的一种或几种的组合。

3. 如权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，所述黏土替换为蒙脱土、累脱石、合成锂皂石、合成云母、高岭土、蛭石、海泡石、凹凸棒、埃洛石、水滑石、硅藻土、硅灰石、羟基磷灰石中的一种或几种的组合。

4. 如权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，所述步骤二中，胶体涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面的厚度为1~10mm。

5. 如权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，所述步骤二中，冷冻的温度为-56℃~-196℃，且冷冻至冰晶生长完全；所述真空干燥的温度为室温。

6. 如权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，其特征在于，所述步骤二中，采用电喷方法将胶体涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面；所述电喷方法为：将胶体注入带不锈钢喷头的喷射容器内，然后用高压电源将电压施加在不锈钢喷头上，并利用与喷射容器连接的推进泵将喷射容器内的胶体通过不锈钢喷头喷射至聚氨酯硬质泡沫表面；电喷方法采用的喷射条件为：环境温度为20~40℃，聚氨酯硬质泡沫表面与不锈钢喷头的距离为5~10cm，胶体喷射流量为10~20mL/h，电压为8~15kV，不锈钢喷头的内径为0.5~1.2mm。

7. 一种如权利要求1~6任一项所述的制备方法制备的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃保温材料技术领域，具体涉及一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯硬质泡沫塑料具有导热系数低、机械性能优异、耐老化、耐化学品等优点，被广泛用作建筑、输暖管道等保温隔热材料。

[0003] 聚氨酯分子链中碳氢比例高，从化学结构上讲属于易燃高分子材料；而且聚氨酯泡沫密度小，比表面积大，燃烧时可与氧气充分接触，加速泡沫的燃烧。因此，聚氨酯泡沫的极限氧指数(LOI)低，在16%~18%之间，属于易燃材料，并在燃烧时释放大量有毒烟雾。在绿色节能建筑普及的今天，易燃的聚氨酯保温材料的使用将带来严重的火灾隐患。

[0004] 聚氨酯的阻燃主要分为共聚、共混和后处理三种方式。目前商品化的阻燃聚氨酯泡沫塑料主要采用共混金属氧化物及溴系阻燃剂的方式，但共混阻燃的方式通常使得聚氨酯的发泡过程受到影响，材料的表面和力学性能恶化，保温性能也常会下降，而且卤素存在环境污染问题；CN105367738A公开了一种共聚N-9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂-10-氧化菲基异丙基-N,N-二-(2-羟乙基)胺制备一种结构性阻燃剂阻燃的硬质聚氨酯泡沫塑料的方法，该法与共混法相比，由于存在阻燃剂添加量及效率的限制其阻燃性能较低，阻燃剂价格高等缺点；CN105369918A则公开了一种聚氨酯保温复合板，包括聚氨酯保温层，以金属板覆面制成的夹芯板，夹芯板的金属板覆层面外包覆有水泥层。该保温复合板阻燃性能好，保温性能不受影响，但由于水泥和金属板的使用，导致材料密度大，应用环境受限。

[0005] 研究报道表明，气凝胶是一种导热系数极低且阻燃性能十分优异的材料，将气凝胶与聚氨酯泡沫结合，将有望赋予复合材料优异的阻燃性能，同时保持聚氨酯的其他优异性能。

发明内容

[0006] 作为各种广泛且细致的研究和实验的结果，本发明的发明人已经发现，将气凝胶与聚氨酯硬质泡沫结合，得到的复合材料具有优异的阻燃性能，同时保持了聚氨酯的其他优异性能。基于这种发现，完成了本发明。

[0007] 本发明的一个目的是解决至少上述问题和-或缺陷，并提供至少后面将说明的优点。

[0008] 为了实现根据本发明的这些目的和其它优点，提供了一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0009] 步骤一、将聚合物和黏土加入水中，搅拌得到胶体；

[0010] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，然后冷冻，真空干燥得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0011] 优选的是，所述聚合物为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、天然橡胶、果胶、藻酸盐、瓜尔胶、聚酰亚胺前驱体中的一种或几种的组合。

[0012] 优选的是，所述黏土为蒙脱土、累脱石、合成锂皂石、合成云母、高岭土、蛭石、海泡石、凹凸棒、埃洛石、水滑石、硅藻土、硅灰石、羟基磷灰石中的一种或几种的组合。

[0013] 优选的是，所述聚合物为重量比为1:2:1的聚乙烯醇、果胶和天然橡胶。

[0014] 优选的是，所述黏土为1:2:1:2的蒙脱土、凹凸棒、合成云母和羟基磷灰石。

[0015] 优选的是，所述步骤一中，水为去离子水；聚合物的加入量占去离子水重量的1~10%，黏土的加入量占去离子水重量的1~15%；搅拌的速度为800~1500r/min。

[0016] 优选的是，所述步骤二中，胶体涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面的厚度为1~10mm。

[0017] 优选的是，所述步骤二中，冷冻的温度为-56℃~-196℃，且冷冻至冰晶生长完全；所述真空干燥的温度为室温。

[0018] 优选的是，所述步骤二中，采用电喷方法将胶体涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面；所述电喷方法为：将胶体注入带不锈钢喷头的喷射容器内，然后用高压电源将电压施加在不锈钢喷头上，并利用与喷射容器连接的推进泵将喷射容器内的胶体通过不锈钢喷头喷射至聚氨酯硬质泡沫表面；电喷方法采用的喷射条件为：环境温度为20~40℃，聚氨酯硬质泡沫表面与不锈钢喷头的距离为5~10cm，胶体喷射流量为10~20mL/h，电压为8~15kV，不锈钢喷头的内径为0.5~1.2mm。

[0019] 本发明还提供一种如上述的任一项制备方法制备的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0020] 本发明中所述的聚氨酯硬质泡沫为市售商业品。

[0021] 本发明至少包括以下有益效果：

[0022] (1)由于本发明技术的本质是聚氨酯硬质泡沫后处理，不涉及聚氨酯本身结构的改变，因此本发明不会导致聚氨酯本身的优异性能下降，且采用的聚合物-黏土气凝胶本身密度、导热系数及力学性能等与聚氨酯硬质泡沫相似，因此所得复合材料的综合性能与聚氨酯硬质泡沫相似；

[0023] (2)由于本发明采用聚氨酯硬质泡沫原位涂覆气凝胶前驱体(即聚合物和黏土加入水中搅拌得到的胶体)再冻干的方式，侵入聚氨酯硬质泡沫泡孔的悬浊液(胶体)结冰撑开泡孔，使得聚氨酯硬质泡沫与冻干形成的聚合物-黏土气凝胶间的结合力增强，不易脱落；

[0024] (3)由于本发明所采用的聚合物-黏土气凝胶材料中含有大量黏土，因此在燃烧中可阻隔空气和热量，赋予材料优异的阻燃性能。

[0025] (4)本发明工艺操作简单，成本低，易于推广。

[0026] 本发明的其它优点、目标和特征将部分通过下面的说明体现，部分还将通过对本发明的研究和实践而为本领域的技术人员所理解。

具体实施方式：

[0027] 下面结合实施例对本发明做进一步的详细说明，以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。

[0028] 应当理解，本文所使用的诸如“具有”、“包含”以及“包括”术语并不配出一个或多

个其它元件或其组合的存在或添加。

[0029] 实施例1:

[0030] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤一、将1g聚乙烯醇(Mw31000~50000,醇解度99%)加热溶于100mL去离子水中,然后加入15g蒙脱土搅拌得到胶体;

[0032] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为10mm,然后在-78℃下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;其中气凝胶为聚乙烯醇-蒙脱土气凝胶。

[0033] 实施例2:

[0034] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0035] 步骤一、将10g藻酸钠加热溶于100mL去离子水中,然后加入5g蛭石以1000r/min搅拌得到胶体;

[0036] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为1mm,然后在-56℃下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;其中气凝胶为藻酸钠-蛭石气凝胶。

[0037] 实施例3:

[0038] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 步骤一、将2g果胶加热溶于100mL去离子水中,然后加入1g高岭土以1200r/min搅拌得到胶体;

[0040] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为5mm,然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;其中气凝胶为果胶-高岭土气凝胶。

[0041] 实施例4:

[0042] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0043] 步骤一、将3g聚酰亚胺前驱体分散于100mL去离子水中,然后加入4g蒙脱土、4g合成云母和4g累脱石,以1200r/min搅拌得到胶体;

[0044] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为10mm,然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0045] 实施例5:

[0046] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 步骤一、将5g藻酸盐溶于100mL去离子水中,然后加入9g合成锂皂石以1200r/min搅拌得到胶体;

[0048] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为5mm,然后在-78℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0049] 实施例6:

[0050] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0051] 步骤一、将5g瓜尔胶溶于100mL去离子水中,然后加入10g水滑石LDH,以1500r/min

搅拌得到胶体；

[0052] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为1mm，然后在-78℃下快速冷冻至冰晶生长完全，在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0053] 实施例7：

[0054] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0055] 步骤一、将2g藻酸盐溶于100mL去离子水中，然后加入10g海泡石，以1400r/min搅拌得到胶体；

[0056] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为10mm，然后在-56℃下快速冷冻至冰晶生长完全，在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0057] 实施例8：

[0058] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0059] 步骤一、将10g藻酸盐溶于100mL去离子水中，然后加入5g硅藻土，以1200r/min搅拌得到胶体；

[0060] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为5mm，然后在-78℃下快速冷冻至冰晶生长完全，在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料。

[0061] 实施例9：

[0062] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0063] 步骤一、将10g天然橡胶和8g凹凸棒加入100mL去离子水中，以1200r/min搅拌得到胶体；

[0064] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为10mm，然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全，在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料；其中气凝胶为天然橡胶-凹凸棒气凝胶。

[0065] 实施例10：

[0066] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0067] 步骤一、将6kg果胶和10kg羟基磷灰石加入100L去离子水中，以1500r/min搅拌得到胶体；

[0068] 步骤二、将所得胶体均匀涂覆至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为10mm，然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全，在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料；其中气凝胶为果胶-羟基磷灰石气凝胶。

[0069] 实施例11：

[0070] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法，包括以下步骤：

[0071] 步骤一、将8kg果胶和12kg黏土加入100L去离子水中，以1200r/min搅拌得到胶体；所述黏土为1:2:1:2的蒙脱土、凹凸棒、合成云母和羟基磷灰石；

[0072] 步骤二、将所得胶体注入带不锈钢喷头的喷射容器内，然后用高压电源将电压施加在不锈钢喷头上，并利用与喷射容器连接的推进泵将喷射容器内的胶体通过不锈钢喷头喷射至聚氨酯硬质泡沫表面，厚度为5mm；然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完

全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;电喷方法采用的喷射条件为:环境温度为20℃,聚氨酯硬质泡沫表面与不锈钢喷头的距离为5cm,胶体喷射流量为10mL/h,电压为8kV,不锈钢喷头的内径为0.5mm。

[0073] 实施例12:

[0074] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0075] 步骤一、将5kg聚合物和12kg埃洛石加入100L去离子水中,以1200r/min搅拌得到胶体;所述聚合物为重量比为1:2:1的聚乙烯醇、果胶和天然橡胶;

[0076] 步骤二、将所得胶体注入带不锈钢喷头的喷射容器内,然后用高压电源将电压施加在不锈钢喷头上,并利用与喷射容器连接的推进泵将喷射容器内的胶体通过不锈钢喷头喷射至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为8mm;然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;电喷方法采用的喷射条件为:环境温度为30℃,聚氨酯硬质泡沫表面与不锈钢喷头的距离为8cm,胶体喷射流量为15mL/h,电压为12kV,不锈钢喷头的内径为1.2mm。

[0077] 实施例13:

[0078] 一种聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的制备方法,包括以下步骤:

[0079] 步骤一、将8kg聚合物和10kg黏土加入100L去离子水中,以1400r/min搅拌得到胶体;所述聚合物为重量比为1:2:1的聚乙烯醇、果胶和天然橡胶;所述黏土为1:2:1:2的蒙脱土、凹凸棒、合成云母和羟基磷灰石;

[0080] 步骤二、将所得胶体注入带不锈钢喷头的喷射容器内,然后用高压电源将电压施加在不锈钢喷头上,并利用与喷射容器连接的推进泵将喷射容器内的胶体通过不锈钢喷头喷射至聚氨酯硬质泡沫表面,厚度为8mm;然后在-196℃(液氮浴)下快速冷冻至冰晶生长完全,在室温下真空干燥至完全冻干得到聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料;电喷方法采用的喷射条件为:环境温度为40℃,聚氨酯硬质泡沫表面与不锈钢喷头的距离为10cm,胶体喷射流量为20mL/h,电压为15kV,不锈钢喷头的内径为1mm。

[0081] 表1示出了聚氨酯硬质泡沫和实施例1~13制得的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的性能数据。

[0082] 值得说明的是,压缩模量由Instron5565万能材料试验机测试,导热系数按照GB/T10801.1-2002测得,氧指数按照ISO4589-1984测得,峰值热释放速率由FTT锥形量热仪测得(热辐射功率50kW/m²)。

[0083] 从表1可以看出,采用本发明的方法制备的聚氨酯硬质泡沫-气凝胶复合阻燃保温材料的氧指数均高于聚氨酯硬质泡沫,峰值热释放速率均低于聚氨酯硬质泡沫,说明本发明制备的材料具有较好的阻燃性能。

[0084] 表1

[0085]

实施例	导热系数 (W/mK)	压缩模量 (MPa)	氧指数	峰值热释放速率 (kW/m ²)
聚氨酯硬质泡沫	0.025	6.8	17	750
1	0.030	4.0	25	80
2	0.035	80	50	20
3	0.025	0.50	19	400
4	0.045	0.50	28	80
5	0.030	13	30	30
6	0.035	6.0	24	120
7	0.025	3.0	45	40
8	0.040	120	55	20
9	0.030	10.0	60	20
10	0.025	1.0	25	100
11	0.030	1.2	30	120
12	0.025	4.5	35	70
13	0.030	8.0	30	90

[0086] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节和这里示出与描述的实例。