



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103467701 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201310415709. 3

CN 102633974 A, 2012. 08. 15, 说明书第
0004 段, 实施例 3.

(22) 申请日 2013. 09. 12

CN 101781396 A, 2010. 07. 21, 全文.

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

审查员 王兢

(72) 发明人 张子男 周凝 康丁 张洪斌

(74) 专利代理机构 上海旭诚知识产权代理有限
公司 31220

代理人 郑立

(51) Int. Cl.

C08G 18/76(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/24(2006. 01)

C08K 7/26(2006. 01)

C08K 5/521(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101781395 A, 2010. 07. 21, 说明书第
0010-0027 段.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种聚氨酯绝热保温发泡材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚氨酯绝热保温发泡材料及其制备方法,其组分及含量为:聚醚多元醇 100 重量份、多亚甲基多苯基异氰酸酯 150~170 重量份、膨胀珍珠岩 5~30 重量份、物理发泡剂 20~40 重量份、阻燃剂 10~15 重量份、催化剂 1~3 重量份以及泡沫稳定剂 1.5~10 重量份。本发明制备的硬质聚氨酯泡沫,密度小于 65Kg/m³,导热系数小于 21mW/m·K,压缩强度大于 0.42MPa,压缩模量大于 14MPa,氧指数大于等于 23,适用于绝热保温领域。

1. 一种聚氨酯绝热保温发泡材料,其组分及含量为:

- (a) 聚醚多元醇 100 重量份;
- (b) 多亚甲基多苯基异氰酸酯 150 ~ 170 重量份;
- (c) 膨胀珍珠岩 5 ~ 30 重量份;
- (d) 物理发泡剂 20 ~ 40 重量份;
- (e) 阻燃剂 10 ~ 15 重量份;
- (f) 催化剂 1 ~ 3 重量份;
- (g) 泡沫稳定剂 1.5 ~ 10 重量份;

其中,所述膨胀珍珠岩的粒径小于 1mm。

2. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料,其特征在于,所述的聚醚多元醇中羟值为 480 ~ 500mgKOH/g,25℃时粘度为 6500 ~ 9500mPa·s;所述的多亚甲基多苯基异氰酸酯中异氰酸根的含量为 30 ~ 32% wt,25℃时粘度为 350 ~ 700mPa·s,官能度为 2.6 ~ 3.1;所述的物理发泡剂为 1,1,1,3,3- 五氟丁烷;所述的催化剂为 50% -100%的二月桂酸二丁基锡和 0-50%的三乙醇胺的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料,其特征在于,所述的膨胀珍珠岩为粉末,平均粒径为 0.06 ~ 0.8mm。

4. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料,其特征在于,所述的阻燃剂为不含卤素的阻燃剂,包括:甲基磷酸二甲酯或乙基磷酸二乙酯中的一种或其组合。

5. 根据权利要求 1 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料,其特征在于,所述的泡沫稳定剂为表面活性剂,包括含 Si—C 结构的硅类表面活性剂。

6. 一种如权利要求 1 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步:将聚醚多元醇、异氰酸酯以及膨胀珍珠岩干燥处理;

第二步:依次进行混合处理和聚合发泡处理,得到浇筑模坯;脱模后,将浇筑模坯进行熟化处理,得到聚氨酯绝热保温发泡材料。

7. 根据权利要求 6 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,其特征在于,所述的干燥处理是指:将聚醚多元醇、异氰酸酯以及膨胀珍珠岩在 40℃下干燥 8 小时。

8. 根据权利要求 6 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,其特征在于,所述的混合处理是指:将膨胀珍珠岩按配方称量后加入到聚醚多元醇中,按配方加入阻燃剂、催化剂、泡沫稳定剂,用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀,再加入物理发泡剂,使用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀。

9. 根据权利要求 6 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,其特征在于,所述的聚合发泡处理是指:将异氰酸酯迅速加入到混合组分中,同时充分搅拌,30 ~ 50 秒后浇注到模具中自由发泡,获得浇筑模坯。

10. 根据权利要求 6 所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,其特征在于,所述的熟化处理是指:连同模具在 40℃下反应 40 分钟,然后放入烘箱,50 ~ 100℃熟化 6 小时以上。

一种聚氨酯绝热保温发泡材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯材料技术领域,尤其涉及一种聚氨酯绝热保温发泡材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 硬质聚氨酯泡沫材料因具有较低的导热系数,已经成为现今不可替代的保温绝热材料,被广泛应用于建筑、航天航空、交通运输、化工等领域。

[0003] 随着 CFCs (即氟氯烃)发泡剂的禁止使用,HCFCs (即氢氟氯烃)发泡剂的限制使用,零 ODP (即 Ozone Depression Potential 臭氧消耗潜能)的发泡剂已成为研究热点,常用的零 ODP 的发泡剂如水、超临界 CO₂、戊烷类以及 HFCs 等。

[0004] 戊烷发泡剂的缺点是易燃,与空气的混合物在一定条件下会发生爆炸,所以制备时需要增添安全设施,设备成本比较高。另外,戊烷的气相导热系数比 HCFC-141b (即一氟二氯乙烷)高,对聚氨酯泡沫具有一定的溶胀作用。为了达到所需的强度和绝缘性,用戊烷作为发泡剂制备的聚氨酯泡沫的密度通常比以 CFC-11 (即三氯氟甲烷)体系为发泡剂制备的聚氨酯泡沫的密度高 10% 左右,而且用戊烷作为发泡剂制备的聚氨酯泡沫在聚醚多元醇中溶解性差。采用水和超临界 CO₂为发泡剂制备的聚氨酯泡沫,在低密度时,强度、尺寸稳定性和绝热性能都比较差,且在制备过程中需消耗较多的异氰酸酯。此外,CO₂分子体积较小,易从泡孔中缓慢逸出,导致泡沫的绝热性能下降。HFCs 类发泡剂的气相导热系数比戊烷低,与 HCFC-141b 类的接近但稍高一点。HFCs 类发泡剂与戊烷相比安全性更高,且低毒、零 ODP 值。HFCs 中的 HFC-365mfc (即 1,1,1,3,3-五氟丁烷)气相导热系数低,25℃时只有 10.6mW/m·K,且具有较高的沸点(40.2℃),可以在常温常压下作为发泡剂使用制备聚氨酯泡沫。

[0005] 未经增强的硬质聚氨酯泡沫由于压缩强度较低,限制了其应用范围。增强聚氨酯泡沫的有效途径是在反应原料中添加无机增强剂填料,然而用做增强剂的无机填料往往具有较高的导热系数,使得增强泡沫的力学性能的同时削弱了其绝热性能。

[0006] CN1404503A 公开了一种空心微球体增强聚氨酯泡沫,这种材料的密度为 160-480Kg/m³。这种泡沫不能作为保温材料使用,而在“汽车制造业中”作为“补强泡沫材料”使用。

[0007] CN101235128A 公开了一种连续纤维增强聚氨酯泡沫,这种材料的密度为 400-800Kg/m³,压缩强度为 17-62MPa。这种泡沫不是保温绝热材料,而是作为“承载结构材料”。

[0008] CN101191010A 公开了一种连续纤维增强聚氨酯泡沫,这种材料的密度为 690-768Kg/m³,压缩强度为 48.8-65.1MPa。这种泡沫适不是保温绝热材料,而是用于“舰船舱室门、隔板、铁路枕木、卡车车厢及土木建筑材料等技术领域”。

[0009] 膨胀珍珠岩的内部结构呈蜂窝状,无毒无味、不腐不燃、耐酸碱,并且具有很低的导热系数,被广泛应用于热绝缘材料领域。CN101130629A 公开了一种发泡聚氨酯、膨胀珍

珠岩复合建筑节能材料及现场喷涂施工工艺,但是其使用的珍珠岩颗粒粒径范围较大,为 1 ~ 4mm,添加质量为聚氨酯反应原料的 3 ~ 5 倍,并且未指明所使用的发泡剂种类、材料能够达到的绝热性能、力学性能、以及阻燃性能。

[0010] CN101139186A 公开了一种发泡聚氨酯、膨胀珍珠岩复合保温板及其生产工艺,其使用的珍珠岩颗粒粒径范围较大,为 1 ~ 12mm,添加质量为聚氨酯反应原料的 3 ~ 4 倍,得到的聚氨酯泡沫材料导热系数较高,达到 46 ~ 60mW/m · K,并且密度较大。

[0011] CN102531467A 公开了一种发泡聚氨酯、膨胀珍珠岩复合保温阻燃板及其制备方法,但是其使用的发泡剂不是环保型的发泡剂,并且得到的聚氨酯泡沫材料导热系数较高,为 24 ~ 42mW/m · K,失去了聚氨酯泡沫材料本身的优异的绝热性能。

[0012] Mingxing Ai 等人(Mingxing Ai, etc, Advanced Materials Research(2010), 96, 141-144.) 报道了膨胀珍珠岩掺杂的聚氨酯硬质泡沫体系,但是其使用的发泡剂不是环保型的发泡剂,且导热系数大于 23mW/m · K,并且所使用的膨胀珍珠岩的平均粒径为 1.0mm,材料的阻燃性能也并未表征。

[0013] 综上所述,现有技术中的硬质聚氨酯材料中所使用的膨胀珍珠岩颗粒尺寸较大、分散性不好,制备的材料导热系数较高,力学性能和阻燃性能不明确,制备过程中使用非环保型的发泡剂,会对环境保护产生不利的影响。

[0014] 因此,本领域的技术人员致力于开发一种密度较低、导热系数低、具有较高阻燃性能、力学性能良好的聚氨酯 / 膨胀珍珠岩绝热保温泡沫材料,并改进制备工艺,以减少对环境的不利影响。

发明内容

[0015] 本发明针对现有技术存在的上述不足,提供了一种聚氨酯绝热保温发泡材料及其制备方法,本发明采用 HFCs 第三类零 ODP 环保发泡剂,复合粒径小于 1mm 的膨胀珍珠岩,无卤高效阻燃剂,制备的聚氨酯绝热保温发泡材料密度较低、环保的、绝热性能优异且阻燃,同时具有优异的压缩性能。

[0016] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0017] 本发明提供了一种聚氨酯绝热保温发泡材料,其组分及含量为:

[0018] (a) 聚醚多元醇 100 重量份;

[0019] (b) 多亚甲基多苯基异氰酸酯 150 ~ 170 重量份;

[0020] (c) 膨胀珍珠岩 5 ~ 30 重量份;

[0021] (d) 物理发泡剂 20 ~ 40 重量份;

[0022] (e) 阻燃剂 10 ~ 15 重量份;

[0023] (f) 催化剂 1 ~ 3 重量份;

[0024] (g) 泡沫稳定剂 1.5 ~ 10 重量份。

[0025] 优选地,所述的聚醚多元醇中羟值为 480 ~ 500mgKOH/g, 25℃时粘度为 6500 ~ 9500mPa · s;所述的多亚甲基多苯基异氰酸酯中异氰酸根的含量为 30 ~ 32%wt, 25℃时粘度为 350 ~ 700mPa · s,官能度为 2.6 ~ 3.1;所述的物理发泡剂为 1,1,1,3,3- 五氟丁烷;所述的催化剂为 50%-100% 的二月桂酸二丁基锡和 0-50% 的三乙醇胺的混合物。

[0026] 优选地,所述的膨胀珍珠岩为粉末,平均粒径为 0.06 ~ 0.8mm。

[0027] 优选地,所述的阻燃剂为不含卤素的阻燃剂,包括:甲基磷酸二甲酯或乙基磷酸二乙酯中的一种或其组合。

[0028] 优选地,所述的泡沫稳定剂为表面活性剂,包括含 Si—C 结构的硅类表面活性剂。

[0029] 另一方面,本发明公开了如上所述的聚氨酯绝热保温发泡材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 第一步:将聚醚多元醇、异氰酸酯以及膨胀珍珠岩干燥处理;

[0031] 第二步:后依次进行混合处理和聚合发泡处理,得到浇筑模坯;脱模后,将浇筑模坯进行熟化处理,得到聚氨酯绝热保温发泡材料。

[0032] 优选地,所述的干燥处理是指:将聚醚多元醇、异氰酸酯以及膨胀珍珠岩在 40℃ 下干燥 8 小时。

[0033] 优选地,所述的混合处理是指:将膨胀珍珠岩按配方称量后加入到聚醚多元醇中,按配方加入阻燃剂、催化剂、泡沫稳定剂,用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀,再加入物理发泡剂,使用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀。

[0034] 优选地,所述的聚合发泡处理是指:将异氰酸酯迅速加入到混合组分中,同时充分搅拌,30 ~ 50 秒后浇注到模具中自由发泡,获得浇筑模坯。

[0035] 优选地,所述的熟化处理是指:连同模具在 40℃ 下反应 40 分钟,然后放入烘箱,50 ~ 100℃ 熟化 6 小时以上。

[0036] 本发明通过采用 HFCs 第三类零 ODP 环保发泡剂,复合粒径小于 1mm 的膨胀珍珠岩,制备了密度较低、环保的、绝热性能优异且阻燃,同时具有优异的压缩性能聚氨酯绝热保温发泡材料。

具体实施方式

[0037] 本发明使用的缩写如下:PAPI 指多亚甲基多苯基异氰酸酯 (Polyaryl-Polyethylene-Isocyanate), DBTDL 指二月桂酸二丁基锡 (Dibutyltin dilaurate), DEEP 指乙基磷酸二乙酯 (Diethyl Ethylphosphonate), DMMP 指甲基磷酸二甲酯 (Dimethyl Methylphosphonate)。

[0038] 下面对本发明的实施例作详细说明。本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

[0039] 实施例

[0040] 第一步:将聚醚多元醇,异氰酸酯和膨胀珍珠岩在 40℃ 下干燥 8 小时,室温放置待用。

[0041] 第二步:按表 1 中实施例 1-6 的配方,将平均粒径为 0.06 ~ 0.8mm 的膨胀珍珠岩按配方称量后加入到聚醚多元醇中,按配方加入阻燃剂、催化剂、泡沫稳定剂,用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀,再加入物理发泡剂 HFC-365mfc,使用机械搅拌装置充分搅拌,混合均匀;将异氰酸酯迅速加入到混合组分中,同时充分搅拌,30 ~ 50 秒后浇注到模具中自由发泡,获得浇筑模坯。连同模具在 40℃ 下反应 40 分钟,脱模,然后放入烘箱,50 ~ 100℃ 熟化 6 小时以上,得到产品。

[0042] 以上述实施例的两个步骤为以下实施例 1-6 及对比例 1-2 的实施步骤,参照表 1

的原料质量分数配比如下：

[0043] 表 1 实施例 1-6 以及对比例 1-2 的原料质量分数配比

[0044]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
聚醚多元醇	100	100	100	100	100	100	100	100
PAPI	150	150	150	170	170	170	150	170
膨胀珍珠岩	5	15	30	5	15	30	无	无
DBTDL	1	1	1.5	1	1	1.5	1	1.5
三乙醇胺	0	0.5	1.5	0	0.5	1.5	0	1.5
HFC-365mfc	20	30	40	20	30	40	20	40
泡沫稳定剂	1.5	5	10	1.5	5	10	1.5	5
DEEP	10	5	无	10	5	无	10	无
DMMP	无	7	15	无	7	15	无	15

[0045] 上述实施例制备所得复合发泡材料的性能评估如下：

[0046] 压缩性能：将整体发泡材料切割成长 50mm、宽 50mm、高 50mm 的样品按 GB/T8813—2008 进行测试，压缩速度为 5mm/min；

[0047] 燃烧性能：将整体发泡材料切割成长 250mm、宽 20mm、高 20mm 的样品按 GB/T8333—87 测定其氧指数；

[0048] 绝热性能：将整体发泡材料切割成长 300mm、宽 300mm、高 10mm 的样品按使用德国耐驰公司热流导热仪 HFM436 进行测试，试样的不平整度小于 0.5mm/m；

[0049] 密度：将整体发泡材料切割成长 50mm、宽 50mm、高 50mm 的样品按 GB/T6343—2009 进行测试；

[0050] 表 2. 实施例 1-6 及对比例 1-2 的性能评估如下表

[0051]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 1	对比例 2
密度 (Kg/m ³)	63.2	57.7	44.6	64.5	59.8	46.4	61.0	40.1
压缩强度 (MPa)	0.53	0.45	0.42	0.55	0.49	0.43	0.40	0.34
压缩模量 (MPa)	20.3	14.5	14.2	21.4	15.3	14.1	13.4	12.3
氧指数	23	24	25	23	24	25	23	24
25℃导热 系数 (mW/m· K)	20.3	18.8	19.2	20.5	19.3	19.4	19.7	18.9

[0052] 由表 2 中的结果可知,本发明同现有发明相比,使用了环保型物理发泡剂,以及粒径更小的膨胀珍珠岩作为填充物,制备的聚氨酯泡沫材料具有良好的绝热性能、阻燃性能以及力学性能,其中密度小于 65Kg/m³,导热系数小于 21mW/m·K,压缩强度大于 0.42MPa,压缩模量大于 14MPa,氧指数大于等于 23。

[0053] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。