



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116444978 B

(45) 授权公告日 2026. 08. 25

(21) 申请号 202210016137.0

C08G 18/69 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.07

C08J 9/14 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 18/48 (2006.01)

申请公布号 CN 116444978 A

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.07.18

C08G 101/00 (2006.01)

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

(56) 对比文件

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区重庆大街59号

CN 1244878 A, 2000.02.16

CN 1400986 A, 2003.03.05

(72) 发明人 孙玮良 张文生 宋阔 高博
李雅迪 缪宝吉 韩惠 洪江徽
庞德政

龚永洋. 联苯型热致性液晶聚氨酯的合成与表征. 高分子材料科学与工程. 2009, 第25卷 (第10期), 20-23.

审查员 秦璇

(51) Int. Cl.

C08L 75/14 (2006.01)

C08L 23/0807 (2025.01)

C08G 18/66 (2006.01)

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

一种聚氨酯硬质泡沫组合物及制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种聚氨酯硬质泡沫组合物及制备方法和用途,其包括按质量比1:1.1-2混合的组分A和组分B,组分A包括聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、扩链剂、阻燃剂、泡沫稳定剂、催化剂、发泡剂、增韧剂、交联剂;组分B为多苯基甲烷多异氰酸酯。本发明制备得到的聚氨酯硬质泡沫,具有同时具有优异的强度和韧性,并且保温性能、耐热性能以及阻燃性有着明显增加,可以用于管道、罐体保温保冷,以及能够满足其它严苛环境的使用需求。

1. 一种聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 包括组分A和组分B, 其中, 组分A和组分B质量比为1:1.1-2;

所述组分A中各原料按质量份包括:

聚酯多元醇20-50份;

聚醚多元醇20-60份;

聚烯烃多元醇2-10份;

扩链剂1-2份;

阻燃剂0-10份;

泡沫稳定剂0-3份;

催化剂0.5-5份;

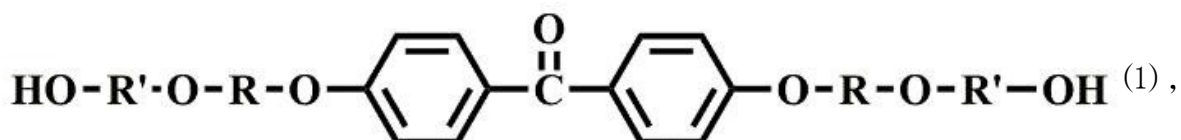
发泡剂5-25份;

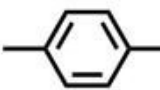
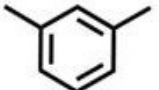
增韧剂1-3份;

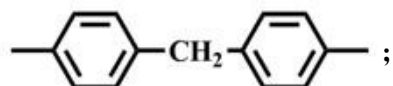
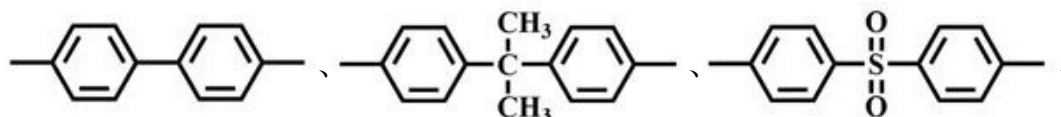
交联剂0.0001-0.0002份;

其中, 所述聚烯烃多元醇为端羟基聚丁二烯;

所述扩链剂选自含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇, 所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇具有如式1所示的结构:



式中, R表示为二元酚中的刚性基团, 选自 、、、



R'表示为氯醇中的亚甲基基团;

所述增韧剂为以乙烯与 α -烯烃为单体的共聚物, 其中 α -烯烃选自丁烯、己烯、辛烯;

所述交联剂选自过氧化二异丙苯、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧基己烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或多种;

所述组分B为多苯基甲烷多异氰酸酯。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述组分A中各原料按质量份包括:

聚酯多元醇30-40份;

聚醚多元醇30-50份;

聚烯烃多元醇3-5份;

扩链剂1.2-1.8份;

阻燃剂3-8份；
泡沫稳定剂1-2份；
催化剂1-4份；
发泡剂10-15份；
增韧剂1-2份；
交联剂0.0001-0.0002份。

3. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述组分A和组分B质量比为1:1.1-1.8。

4. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述聚酯多元醇选自芳香族聚酯多元醇,所述芳香族聚酯多元醇的单体为芳香族二元羧酸或芳香族二元羧酸酐、芳香族二元羧酸酯与多元醇。

5. 根据权利要求4所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述芳香族二元羧酸或芳香族二元羧酸酐选自邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸、邻苯二甲酸中的一种或多种。

6. 根据权利要求4所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述芳香族聚酯多元醇选自南京金陵斯泰潘化学有限公司的PS-3152、PS-2452、PS-2002和江苏富盛新材料有限公司的CF-6300、CF-6200中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述聚醚多元醇选自聚醚多元醇1和/或聚醚多元醇2;

所述聚醚多元醇1,起始剂为甘油,聚合单体为环氧丙烷,羟值为100-600mgKOH/g;

所述聚醚多元醇2,起始剂为山梨醇和/或蔗糖,聚合单体为环氧丙烷,羟值为300-600mgKOH/g。

8. 根据权利要求7所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述聚醚多元醇1选自万华化学A303、A305、A307和A310中的一种或多种。

9. 根据权利要求7所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述聚醚多元醇2选自万华化学SYPG-086、A29-1和天津三石化450L中的一种或多种。

10. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述端羟基聚丁二烯的数均分子量为500-5000。

11. 根据权利要求10所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述端羟基聚丁二烯的数均分子量为1000-2000。

12. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇,分子量为400-1000。

13. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,式1所示的结构中,R'表示为 $\text{-(CH}_2\text{)}_n$, n取值为2-6的整数。

14. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物,其特征在于,所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇由氯醇与含刚性基团的二元酚反应制得;

所述氯醇选自2-氯乙醇、3-氯-1-丙醇、4-氯-1-丁醇、5-氯-1-戊醇、6-氯-1-己醇中的一种或多种;

所述含刚性基团的二元酚由4,4'-二氟二苯甲酮与含有芳环的二元酚反应制得,其中,

所述含有芳环的二元酚选自对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、联苯二酚、双酚A、双酚S和双酚F中的一种或多种。

15. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述扩链剂选自双(4-(4-((6-羟基己基)氧基)苯氧基)苯基)甲酮和/或双(4-((4'-((6-羟基己基)氧基)-[1,1'-联苯基]-4-酰基)苯氧基)甲酮。

16. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述阻燃剂为烷基磷酸酯类阻燃剂, 选自磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三乙酯、甲基磷酸二甲酯、磷酸三(2-氯乙基)酯中的一种或多种;

所述泡沫稳定剂选自迈图Y-16368、L6620、L6100中的一种或多种;

所述催化剂选自胺类催化剂、金属类催化剂中的一种或多种;

所述发泡剂选自HCFC-141b、HFC-245fa、HFC-365mfc中的一种或多种。

17. 根据权利要求16所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述胺类催化剂选自N,N-二甲基环己胺、五甲基二乙烯三胺、N,N-二甲基苄胺、1,3,5-三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪、双(2-二甲氨基乙基)醚、三乙烯二胺中的一种或多种; 所述金属类催化剂选自有机锡、醋酸钾中的一种或多种。

18. 根据权利要求16所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述增韧剂为选自DOW的8003、8110、8150、三井化学的DF610、DF640中的一种或多种。

19. 根据权利要求1所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述多苯基甲烷多异氰酸酯粘度为150-800cp。

20. 根据权利要求19所述的聚氨酯硬质泡沫组合物, 其特征在于, 所述多苯基甲烷多异氰酸酯选自万华化学的PM-200、PM-400、PM-700中的一种或多种。

21. 一种权利要求1-20任一项所述的所述聚氨酯硬质泡沫组合物的制备方法, 其特征在于, 步骤包括:

(1) 将增韧剂、交联剂与发泡剂混合得料液1;

(2) 将聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、阻燃剂、扩链剂、泡沫稳定剂、催化剂混合得料液2;

(3) 将上述料液1和料液2混合得到组分A;

(4) 将组分A与组分B多苯基甲烷多异氰酸酯混合发泡, 得到聚氨酯硬质泡沫。

22. 根据权利要求21所述的制备方法, 其特征在于, 步骤(4)中, 所述发泡, 温度为10-30℃; 所述发泡在搅拌下进行, 搅拌时间为3-15s, 搅拌后熟化时间12-36h。

23. 根据权利要求22所述的制备方法, 其特征在于, 所述发泡, 温度为15-25℃。

24. 根据权利要求22所述的制备方法, 其特征在于, 所述发泡在搅拌下进行, 搅拌时间为5-10s, 搅拌后熟化时间18-24h。

一种聚氨酯硬质泡沫组合物及制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯材料领域,具体涉及一种用于制备增韧硬质聚氨酯泡沫材料的组合物以及由所述组合物制备的聚氨酯硬质泡沫。

背景技术

[0002] 聚氨酯硬质泡沫由于其突出的机械性能以及隔热性能,在交通运输业、建筑业、冷藏冷冻设备及冷库、管道及罐体保温以及军事航天等领域一直有着广泛的应用。近年来,随着科技的发展以及材料使用环境的逐渐苛刻,对材料的部分性能有着越来越高的要求,其中在聚氨酯硬泡方面在保证导热系数较低的情况下需要材料具有良好的机械性能(压缩强度、冲击强度等)。

[0003] 聚氨酯硬质泡沫的脆性限制了其在某些领域的应用,在现有的技术中有将橡胶粒子等弹性粒子引入到聚氨酯硬质泡沫中提高材料韧性的,但橡胶粒子等弹性粒子易产生聚集而导致应力集中,使材料破坏;另一种方法是大量引入含柔性链的多元醇,虽然提高材料的韧性,但大量引入柔性链多元醇使聚氨酯硬质泡沫本身的压缩强度、拉伸强度以及尺寸稳定性等性能下降明显。

[0004] 为改善聚氨酯硬质泡沫的增韧效果,现有技术从聚氨酯原料方面做了一定的研究,得到了相应的解决手段:如CN105713166A提供了一种有机-无机杂化材料增强增韧硬质聚氨酯泡沫的解决方案,但是其密度偏高,保温性能下降明显;CN104325588A提供了一种超高分子量聚乙烯纤维增强增韧聚氨酯泡沫材料的方法,但是超高分子量聚乙烯会产生聚集,导致增强增韧效果降低;CN112574551A提供了一种使用改性纳米碳酸钙以及纤维增强聚氨酯硬质泡沫的解决方案,虽然具有优异的力学性能和热稳定性,但是其密度增加明显并且保温性能、韧性下降;《水下保温高密度聚氨酯硬泡的制备与性能研究》提供了一种调节原料聚醚4110和聚醚3050的用量来满足性能要求的解决方案,虽然在一定程度上符合应用要求,但受主体聚醚影响较大,不能同时增加泡沫的韧性与强度,限制较大。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是如何制备具有高强度性能的同时具有良好韧性的聚氨酯硬质泡沫。

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供一种聚氨酯硬质泡沫组合物及制备方法,通过引入含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇作为扩链剂,使聚氨酯泡沫具有超高的热稳定性,增加泡沫强度,同时引入端羟基聚丁二烯以及聚烯烃增韧剂协同作用,从泡沫骨架分子链柔顺性以及“海岛”结构改善泡沫硬而脆的问题,泡沫在保证低导热系数的情况下具有强化的压缩强度以及韧性,并且形成一种高温相变材料,进一步提高材料在高温环境苛刻条件下的保温性能。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种聚氨酯硬质泡沫组合物,其中包括组分A和组分B,其中,组分A和组分B质量比

为1:1.1-2,优选1:1.1-1.8;

[0009] 所述组分A中各原料按质量份包括:

聚酯多元醇 20-50 份, 优选 30-40 份;

[0010] 聚醚多元醇 20-60 份, 优选 30-50 份;

聚烯烃多元醇 2-10 份, 优选 3-5 份;

扩链剂 1-2 份, 优选 1.2-1.8 份;

阻燃剂 0-10 份, 优选 3-8 份;

泡沫稳定剂 0-3 份, 优选 1-2 份;

[0011] 催化剂 0.5-5 份, 优选 1-4 份;

发泡剂 5-25 份, 优选 10-15 份;

增韧剂 0-3 份, 优选 1-2 份;

交联剂 0.0001-0.0002 份;

[0012] 所述组分B为多苯基甲烷多异氰酸酯。

[0013] 本发明中,所述聚酯多元醇选自芳香族聚酯多元醇,所述芳香族聚酯多元醇的单体为芳香族二元羧酸(或酸酐、酯)与二元醇(和/或多元醇),所述芳香族二元羧酸(或酸酐、酯)优选邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸、邻苯二甲酸中的一种或多种;

[0014] 优选地,所述芳香族聚酯多元醇选自南京金陵斯泰潘化学有限公司的PS-3152、PS-2452、PS-2002和江苏富盛新材料有限公司的CF-6300、CF-6200中的一种或多种,更优选南京金陵斯泰潘的PS-3152和/或江苏富盛的CF-6200。

[0015] 本发明中,所述聚醚多元醇选自聚醚多元醇1和/或聚醚多元醇2;

[0016] 所述聚醚多元醇1,起始剂为甘油,聚合单体为环氧丙烷,羟值为100-600mgKOH/g,优选万华化学A303、A305、A307和A310中的一种或多种;

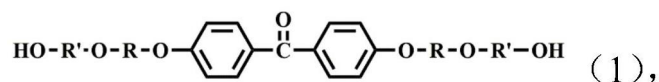
[0017] 所述聚醚多元醇2,起始剂为山梨醇和/或蔗糖,聚合单体为环氧丙烷,羟值为300-600mgKOH/g,优选万华化学SYPG-086、A29-1和天津三石化450L中的一种或多种。

[0018] 本发明中,所述聚烯烃多元醇为端羟基聚丁二烯;

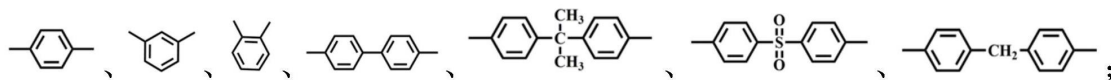
[0019] 优选地,所述端羟基聚丁二烯的聚合单体为丁二烯,数均分子量为500-5000,优选数均分子量为1000-2000。

[0020] 本发明中,所述扩链剂选自含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇,分子量为400-1000;

[0021] 优选地,所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇具有如式1所示的结构:



[0022] 式中,R表示为不同取代位置以及不同类型的二元酚中的刚性基团,优选为



[0023] R'表示为不同亚甲基含量的氯醇中的亚甲基基团,优选为 $-(CH_2)_n-$,n取值为2-6的整数;

[0024] 优选地,所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇由氯醇与含刚性基团的二元酚反应制得;所述氯醇选自2-氯乙醇、3-氯-1-丙醇、4-氯-1-丁醇、5-氯-1-戊醇、6-氯-1-己醇中的一种或多种;所述含刚性基团的二元酚由4,4'-二氟二苯甲酮与含有芳环的二元酚反应制得,其中,所述含有芳环的二元酚选自对苯二酚、邻苯二酚、间苯二酚、联苯二酚、双酚A、双酚S和双酚F中的一种或多种;

[0025] 本发明所述由氯醇与含刚性基团的二元酚反应制备含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇扩链剂的方式是本领域已知的,本领域技术人员可以参照已公开的任意方法,根据实际需要制备得到所需结构的二元醇;在一些实施方案中,制备方法为:将4,4'-二氟二苯甲酮与含有芳环的二元酚反应生成含有连续芳环的含刚性结构的二元酚;然后将反应获得的二元酚与6-氯-1-己醇在乙醇中进行反应,得到所述含有活泼氢的热致性液晶小分子二元醇。具体可参照《Novel Poly(ether ketone)arylates: Synthesis, Characterization and Properties》和《Thermal and Rheological Properties of a Liquid-Crystalline Polyurethane》。

[0026] 更优选地,所述扩链剂选自双(4-(4-((6-羟基己基)氧基)苯氧基)苯基)甲酮和/或双(4-((4'-((6-羟基己基)氧基)-[1,1'-联苯基]-4-酰基)苯氧基)甲酮;其中所述双(4-(4-((6-羟基己基)氧基)苯氧基)苯基)甲酮为双[4-(4-羟基苯氧基)苯基]甲酮与6-氯-1-己醇反应制得的小分子二元醇,所述双(4-((4'-((6-羟基己基)氧基)-[1,1'-联苯基]-4-酰基)苯氧基)甲酮为双(4-(4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-酰基)苯氧基)甲酮与6-氯-1-己醇反应制得的小分子二元醇。

[0027] 本发明中,所述阻燃剂为烷基磷酸酯类阻燃剂,选自磷酸三(1-氯-乙丙基)酯(TCPP)、磷酸三乙酯(TEP)、甲基磷酸二甲酯(DMMP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TECP)中的一种或多种。

[0028] 本发明中,所述泡沫稳定剂为选自迈图Y-16368、L6620、L6100中的一种或多种,优选迈图Y-16368。

[0029] 本发明中,所述催化剂选自胺类催化剂、金属类催化剂中的一种或多种,所述胺类催化剂优选选自N,N-二甲基环己胺、五甲基二乙烯三胺、N,N-二甲基苄胺、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、双(2-二甲氨基乙基)醚、三乙烯二胺中的一种或多种;所述金属类催化剂优选选自有机锡、醋酸钾中的一种或多种。

[0030] 本发明中,所述发泡剂选自HCFC-141b、HFC-245fa、HFC-365mfc中的一种或多种。

[0031] 本发明中,所述增韧剂为以乙烯与 α -烯烃为单体的共聚物,其中 α -烯烃优选选自丁烯、己烯、辛烯;

[0032] 优选地,所述增韧剂为选自DOW的8003、8110、8150、三井化学的DF610、DF640中的一种或多种,更优选DOW的8003。

[0033] 本发明中,所述交联剂选自过氧化二异丙苯(DCP)、2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧

基己烷、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯中的一种或多种,优选过氧化二异丙苯(DCP)。

[0034] 本发明中,所述多苯基甲烷多异氰酸酯粘度为150-800cp,优选万华化学的PM-200、PM-400、PM-700中的一种或多种。

[0035] 本发明还提供一种所述聚氨酯硬质泡沫的制备方法,步骤包括:

[0036] (1) 将增韧剂、交联剂与发泡剂混合得料液1;

[0037] (2) 将聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、阻燃剂、扩链剂、泡沫稳定剂、催化剂混合得料液2;

[0038] (3) 将上述料液1和料液2混合得到组分A;

[0039] (4) 将组分A与组分B多苯基甲烷多异氰酸酯混合发泡,得到聚氨酯硬质泡沫。

[0040] 本发明方法,步骤(4)中,所述发泡,温度为10-30℃,优选15-25℃;所述发泡在搅拌下进行,搅拌时间为3-15s,优选5-10s,搅拌后熟化时间12-36h,优选18-24h。

[0041] 本发明制备得到的所述聚氨酯硬质泡沫,具有同时具有优异的强度和韧性,并且保温性能、耐热性能以及阻燃性有着明显增加,可以用于管道、罐体保温保冷,以及能够满足其它严苛环境的使用需求。

[0042] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:

[0043] 1) 本发明采用聚烯烃弹性体增韧硬质聚氨酯泡沫,其发泡过程中产生的热量使温度上升从而使DCP引发聚烯烃产生原位交联,使性能得到提升的同时大大降低了反应能耗,并且使用聚烯烃弹性体对聚氨酯硬质泡沫使材料在较宽的温域范围内均具有较高的强度与韧性。

[0044] 2) 本发明使用刚性主链的聚酯多元醇、高官能度的聚醚多元醇以及含刚性基团的小分子扩链剂,从而使聚氨酯泡沫获得较高的骨架强度,进一步使用较低官能度的聚醚多元醇以及端羟基聚丁二烯,使泡沫骨架在一定程度上具有本质韧性。通过少量端羟基聚丁二烯在泡沫骨架中引入烷基链使聚烯烃增韧剂与泡沫具有更好的相容性以及使聚烯烃增韧剂在泡沫中有更好的分散与分布,进而使聚氨酯硬质泡沫具有更好的性能;引入的小分子液晶扩链剂在聚氨酯发泡过程中,由于泡沫拉伸过程以及分子沿发泡方向排列取向,在与异氰酸酯反应进入聚氨酯分子链骨架的同时起到原位增强的效果,使硬质聚氨酯泡沫强度得到大幅度提升,并且在材料成型后由于大量的刚性基团以及氢键使聚氨酯硬质泡沫的性能得到进一步提升,并且多芳环结构的引入会提高泡沫的阻燃性;并且本发明采用的该类扩链剂具有芳醚酮的分子结构,使泡沫具有更高的强度以及优异的高温成炭性,使泡沫阻燃性会有进一步提升。

[0045] 3) 由于本发明采用的扩链剂的超刚性结构使聚氨酯泡沫具有超高的热稳定性,并且聚氨酯刚性骨架包覆聚烯烃弹性体颗粒产生微观相分离,使其形成一种“类核壳结构”,在高温条件下,微交联聚烯烃微区产生部分熔融,可作为一种“类储能”材料,可进一步降低导热系数并进行相应的保温,防止温度进一步升高,在低温条件下,聚烯烃微区发生相变,阻止温度快速降低,在保留传统聚氨酯泡沫保温的同时,将聚烯烃引入增韧的同时,作为苛刻环境下的保温材料。

具体实施方式

[0046] 下面结合实施例对本发明进行进一步说明,该实施例仅作为本发明的说明,并不

限制本发明包含的范围。

[0047] 本发明实施例采用的主要原料来源信息,其它若无特别说明均为普通市售原料:

[0048] 聚酯多元醇:PS3152,购自南京金陵斯泰潘化学有限公司;CF-6200,购自江苏富盛新材料有限公司;

[0049] 聚醚多元醇:A29-1、SYPG-086、A303、A305、A307、A310,购自万华化学;450L,购自天津三石化;

[0050] 聚烯烃多元醇:端羟基聚丁二烯LBH-2000,购自Cray Valley公司;

[0051] 扩链剂:双(4-(4-((6-羟基己基)氧基)苯氧基)苯基)甲酮(扩链剂1)、双(4-((4'-((6-羟基己基)氧基)-[1,1'-联苯基]-4-酰基)苯氧基)甲酮(扩链剂2),制备方法二者均参照《Novel Poly(ether ketone)arylates: Synthesis, Characterization and Properties》和《Thermal and Rheological Properties of a Liquid-Crystalline Polyurethane》,步骤为:

[0052] 将对苯二酚溶解于N-甲基吡咯烷酮中,升温至40℃后加入一定比例的无水碳酸钾(与对苯二酚的比例为8-10:10)后反应至体系成为黑色后加入4,4'-二氟二苯甲酮(与对苯二酚的质量比为1:2)与甲苯,缓慢将体系升温至140℃使反应物反应7小时,此后升温至170℃持续1h,出去甲苯,经过沉淀处理、pH调节等步骤,得到反应产物;将上述反应产物置于无水乙醇中,缓慢升温至70℃,加入痕量KI以及一定比例的NaOH(与上述反应产物的质量比为1-1.1:2.5),然后向体系中加入一定体积的6-氯-1-己醇(与上述反应产物的摩尔比为2-2.1:1),缓慢将温度升至80℃,反应时间为24小时,经过沉淀处理、pH调节等步骤,得到扩链剂1。

[0053] 按照上述扩链剂1的方法,替换其中原料对苯二酚为联苯二酚,制备得到扩链剂2;

[0054] 阻燃剂:TCPP、TEP、TCEP,均购自拜耳;

[0055] 泡沫稳定剂:Y-16368、L6620、L6100,均购自迈图;

[0056] 催化剂:五甲基二乙烯三胺PC5、N,N-二甲基苄胺BDMA、醋酸钾LCM-1、1,3,5-三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪PC41;

[0057] 增韧剂:8003,购自DOW。

[0058] 交联剂:DCP,购自山东瑞皇化工有限公司;

[0059] 发泡剂:141b、245fa、365mfc,均购自霍尼韦尔;

[0060] 多苯基甲烷多异氰酸酯:PM-200、PM-400、PM-700,购自万华化学。

[0061] 本发明实施例采用的性能测试方法:

[0062] 密度:按照GB/T 9641-1988进行测试。

[0063] 压缩强度:按照GB/T 8813-2020进行测试。

[0064] 拉伸强度、断裂伸长率:按照GB 9641-1988进行测试。

[0065] 闭孔率:按GB/T 10799-2008进行测试。

[0066] 氧指数:按GB/T 2406.2-2009进行测试;

[0067] 导热系数:按GB/T 3399-1982进行测试。

[0068] 实施例1-8

[0069] 聚氨酯硬质泡沫组合物:按照下述表1中组合物原料和用量分别准备各实施例1-8中物料。

[0070] 按照下述方法制备实施例1-8的聚氨酯硬质泡沫:

[0071] (1) 将增韧剂、交联剂与发泡剂混合得料液1;

[0072] (2) 将聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚烯烃多元醇、阻燃剂、扩链剂、泡沫稳定剂、催化剂混合得料液2;

[0073] (3) 将上述料液1和料液2混合得到组分A;

[0074] (4) 将组分A与组分B多苯基甲烷多异氰酸酯混合发泡,得到聚氨酯硬质泡沫。

[0075] 发泡方法为手工机械搅拌发泡:机械搅拌前保持各组分温度为25℃,搅拌时间为5s,搅拌完成后熟化24h,即得实施例1-8的聚氨酯硬质泡沫。

[0076] 表1实施例中各使用原料的种类及用量(g)

[0077]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚酯多元醇	PS3152	30	37	40	—	—	—	35	38
	CF-6200	—	—	—	29	31	40	—	—
聚醚多元醇	A29-1	29	—	—	—	—	20	23	23
	SYPG-086	—	21	—	25	—	—	—	—
	450L	—	—	20	—	28	—	—	—
	A303	20	—	—	—	12	10	12	12
	A305	—	10	—	—	—	—	—	—
	A307	—	—	15	—	—	—	—	—
	A310	—	—	—	18	—	—	—	—
聚烯烃多元醇	LBH-2000	3	5	4	3.5	4.5	4	4	4
扩链剂	扩链剂 1	1.2	—	1.8	—	1.5	—	1.3	1.3
	扩链剂 2	—	1.2	—	1.8	—	1.5	—	—
阻燃剂	TCPP	3	—	—	7	5	5	6	5
	TEP	—	3	—	—	3	2	—	—
	TCEP	—	—	3	—	—	—	—	—
泡沫稳定剂	Y-16368	1	2	—	—	—	—	—	—
	L6620	—	—	1	2	—	—	1.5	—
	L6100	—	—	—	—	1	2	—	1.5
催化剂	PC5	0.8	1.5	1.5	—	—	—	—	—
	BDMA	—	—	—	—	1	0.5	1	0.7
	LCM-1	1	1	1	0.5	1	—	1	0.5
	PC4I	—	1.3	1.2	0.2	—	1	1.2	—
增韧剂	ENGAGE™ 8003	1	2	1.5	2	2	2	2	2

[0078]

交联剂	DCP	0.0001	0.0002	0.00015	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
发泡剂	HCFC-141b	10	—	—	—	—	—	—	—
	HFC-245fa	—	15	—	11	10	12	12	12
	HFC-365mfc	—	—	10	—	—	—	—	—
多苯基甲烷多异氰酸酯	PM200	110	—	—	150	—	—	150	150
	PM400	—	110	—	—	180	—	—	—
	PM700	—	—	110	—	—	180	—	—

[0079] 对比例1

[0080] 对比例1对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为斯泰潘的聚酯多元醇PS3152。

[0081] 对比例2

[0082] 对比例2对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别

在于将增韧剂与交联剂均替换为斯泰潘的聚酯多元醇PS3152。

[0083] 对比例3

[0084] 对比例3对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1、增韧剂以及交联剂均替换为斯泰潘的聚酯多元醇PS3152。

[0085] 对比例4

[0086] 对比例4对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为4,4'-双(6-羟基己氧基)联苯。

[0087] 对比例5

[0088] 对比例5对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将聚烯烃多元醇端羟基聚丁二烯LBH-2000替换为巴斯夫的聚醚二元醇PolyTHF-2000。

[0089] 对比例6

[0090] 对比例6对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将增韧剂聚烯烃弹性体8003替换为东莞胜浩的SBS胶粉SH-600。

[0091] 对比例7

[0092] 对比例7对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为双[4-(4-羟基苯氧基)苯基]甲酮。

[0093] 对比例8

[0094] 对比例8对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为双(4-(4'-羟基-[1,1'-联苯]-4-酰基)苯氧基)甲酮。

[0095] 对比例9

[0096] 对比例9对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为6-氯-1-己醇。

[0097] 对比例10

[0098] 对比例10对应的聚氨酯硬质泡沫是按照实施例1中的原料及用量制备的,二者区别在于将扩链剂1替换为非热致性液晶小分子二元醇6-[4-[2-(4-甲基苯基)偶氮基]苯基]-1-己醇。

[0099] 对各个实施例及对比例制备的聚氨酯硬质泡沫进行密度、压缩强度、拉伸强度、断裂伸长率、闭孔率、氧指数以及导热系数测试,结果如表2所示。

[0100] 表2泡沫性能测试数据

[0101]

	密度 (kg/m ³)	压缩强度 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	闭孔率 (%)	OI (%)	导热系数 (mW·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
实施例 1	67	0.74	1.65	131	95	26	0.23
实施例 2	38	0.56	1.73	136	97	25	0.21
实施例 3	62	0.81	1.67	135	94	27	0.24
实施例 4	74	0.85	1.78	148	96	28	0.25
实施例 5	65	0.69	1.70	136	93	30	0.24
实施例 6	48	0.65	1.61	134	94	29	0.23

[0102]

实施例 7	43	0.60	1.58	138	95	27	0.23
实施例 8	49	0.61	1.56	146	95	27	0.24
对比例 1	66	0.43	1.05	115	92	22	0.31
对比例 2	64	0.63	1.15	101	91	25	0.30
对比例 3	64	0.40	0.95	107	92	22	0.32
对比例 4	65	0.58	1.12	114	92	24	0.27
对比例 5	68	0.57	1.17	113	90	24	0.26
对比例 6	66	0.60	1.19	112	88	23	0.26
对比例 7	67	0.51	1.20	108	91	24	0.27
对比例 8	65	0.53	1.21	106	92	25	0.28
对比例 9	65	0.41	1.06	113	92	22	0.29
对比例 10	66	0.52	1.15	118	93	23	0.27

[0103] 从表2中的泡沫测试数据可以明显得出,向聚氨酯硬泡组合物中引入扩链剂1、扩链剂2以及聚烯烃增韧剂可明显提高泡沫的强度和韧性,并且保温性能、耐热性能以及阻燃性有着明显增加,可以满足管道、罐体保温保冷以及其它严苛环境的使用需求。

[0104] 以上所述仅为本发明的优选方案,应当指出,对于该领域从事的技术人员,在不脱离本发明的基础上,做出的其它改进或者补充,均应在本发明的保护范围。