



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109161184 A

(43)申请公布日 2019.01.08

(21)申请号 201810759515.8

C08K 3/34(2006.01)

(22)申请日 2018.07.11

C08K 3/32(2006.01)

(71)申请人 刘永

地址 236500 安徽省阜阳市界首市东城办事处大桥北路二巷16号

(72)发明人 刘永

(74)专利代理机构 合肥广源知识产权代理事务所(普通合伙) 34129

代理人 付涛

(51) Int. Cl.

C08L 75/04(2006.01)

C08K 13/06(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C08K 9/04(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

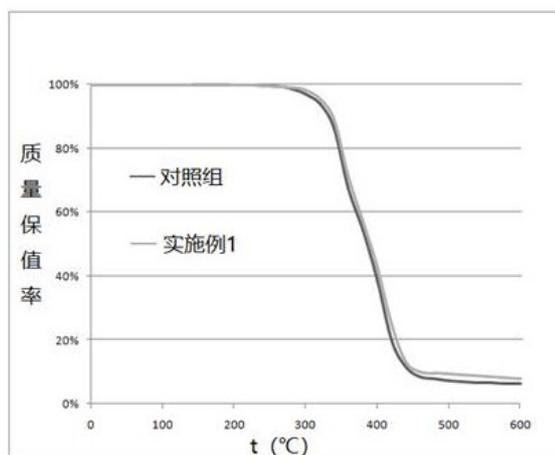
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种环保阻燃聚氨酯材料

(57)摘要

本发明涉及一种环保阻燃聚氨酯材料,在制备过程中加入其重量3-5.5%的环保阻燃剂。本申请中的阻燃剂经过配制,能显著的提升聚氨酯材料的耐高温性能及阻燃性能,同时,加入的阻燃剂无毒,安全环保。



1. 一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于,在制备过程中加入其重量3-5.5% 的环保阻燃剂。

2. 根据权利要求1所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于:所述环保阻燃剂的加入时机为预聚物制备时加入。

3. 根据权利要求1或2所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于,所述环保阻燃剂由阻燃基体和助溶剂组成;

阻燃基体按重量计由以下原料制成:氧化铝15-18份、膨润土12-15份、三聚磷酸铝4.5-6份、氢氧化镁1.2-1.5份;

助溶剂按重量计由以下成分制成:1,2丙二醇2.6-3份、氧化石墨0.85-1份、十八烷基醇聚氧乙烯醚1-1.25份、硬脂酸镁0.6-0.8份;

所述阻燃基体与助溶剂的重量比为15-18:1。

4. 根据权利要求3所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于:所述氧化铝经过改性处理,具体处理步骤如下:

(1)、将氧化铝进行研磨,过100目筛;

(2)、将步骤(1)处理好的氧化铝使用处理液处理30-50min,处理过程中,使用超声波处理,然后过滤,回收处理液,其中,处理液按重量计由以下成分制成:质量分数为75%的乙醇溶液60-70份、聚乙二醇200 3-5份、六偏磷酸钠0.8-1.2份;

(3)、将步骤(2)处理好的氧化铝烘干,得到改性氧化铝。

5. 根据权利要求3所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于:所述膨润土经过以下方法进行处理:

(1)、将膨润土破碎,过80目筛,得到膨润土粉;

(2)、将膨润土粉使用质量分数为4.5%的碳酸氢钠溶液浸泡处理15-30min,浸泡过程中,不断搅拌,然后过滤;

(3)、将步骤(2)处理好的膨润土使用质量分数10%的盐酸溶液浸泡处理20-30min,浸泡过程中不断搅拌,然后过滤,使用去离子水洗涤,调节器PH至7-8.5;

(4)、将步骤(3)处理好的膨润土粉在220-250℃下处理15-20min,然后在氮气保护下,以5℃/min的升温幅度升温至550-600℃,保温处理15-20min,然后以8-10℃/min的降温幅度降温至300-320℃,再自然冷却至常温,将膨润土使用处理剂B浸泡处理3-5min,浸泡过程中不断搅拌,使膨润土粉与处理剂B充分接触,所述处理剂B按重量计由以下原料制成:二羟甲基丁酸1-1.2份、氧化铈0.85-1份、二氧化钛3-4份、甘油5-8份、异氰酸酯2.2-2.5份、水25-30份;

(5)、将步骤(4)处理好的膨润土粉烘干,得到处理后的膨润土。

6. 根据权利要求5所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于:所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或者两种的组合。

7. 根据权利要求3-6之一所述的一种环保阻燃聚氨酯材料,其特征在于,阻燃剂的制备方法包括以下步骤:

(1)、称取相应量的氧化铝、膨润土使用搅拌机搅拌混合,在干燥的惰性气体保护下加热到420℃,然后逐渐升温至600℃,升温幅度为10℃/min,在600℃下处理30-45min,然后自然降温至常温;

(2)、将步骤(1)处理好的原料与三聚磷酸铝、氢氧化镁按比例混合,将混合后的原料破碎,过120目筛,得到阻燃基体;

(3)、取相应比例的1,2丙二醇、氧化石墨、十八烷基醇聚氧乙烯醚、硬脂酸镁混合,然后与步骤(2)得到的阻燃基体混合,使用超声波震荡处理30-60min,得到环保阻燃剂。

一种环保阻燃聚氨酯材料

技术领域

[0001] 本发明属于环保高分子材料助剂领域,具体涉及一种环保阻燃聚氨酯材料。

背景技术

[0002] 聚氨酯,是在大分子主链中含有氨基甲酸酯基的聚合物称为聚氨基甲酸酯,聚氨酯分为聚酯型聚氨酯和聚醚型聚氨酯两大类。聚氨酯具有很多优异的性能,所以其具有广泛的用途。聚氨酯弹性体应用于鞋材、服装、管材、薄膜和片材、线缆、汽车、建筑、医药卫生、国防及运动休闲等许多领域。聚氨酯的长期使用温度在80℃以下,在120℃下只能短时间使用,但是,在机械等一些特殊的部件上使用,往往会严重影响使用的性能,而且会大大缩短聚氨酯材料的使用周期。

[0003] 同时,聚氨酯材料易燃,在燃烧过程中往往会产生有毒气体,造成聚氨酯的安全性下降,尤其在建筑领域中,提高聚氨酯的阻燃性能可以明显提升聚氨酯的使用范围,提升使用过程中的安全性。

[0004] 现在市场上也存在多种聚氨酯阻燃剂,但是,为了达到所需的阻燃效果,使用量往往在10%以上,在提升聚氨酯材料阻燃性能的同时,会降低聚氨酯其他方面的性能,造成聚氨酯性能缺陷,有些阻燃剂在高温燃烧后也会出现有毒物质。

发明内容

[0005] 为了解决现有的聚氨酯材料的耐高温、阻燃性能较差的缺陷,本申请提供一种环保阻燃聚氨酯材料,通过添加环保阻燃剂,通过对阻燃剂进行复配,可以提升阻燃效果,只需要较低的使用量就可以达到很好的阻燃效果,而且,在添加后不会造成聚氨酯材料性能的下降。

[0006] 本发明通过以下技术方案实现:

一种环保阻燃聚氨酯材料,在制备过程中加入其重量4.5% 的环保阻燃剂。

[0007] 所述环保阻燃剂的加入时机为预聚物制备时加入。

[0008] 所述环保阻燃剂由阻燃基体和助溶剂组成;

阻燃基体按重量计由以下原料制成:氧化铝15-18份、膨润土12-15份、三聚磷酸铝4.5-6份、氢氧化镁1.2-1.5份;

助溶剂按重量计由以下成分制成:1,2丙二醇2.6-3份、氧化石墨0.85-1份、十八烷基醇聚氧乙烯醚1-1.25份、硬脂酸镁0.6-0.8份;

所述阻燃基体与助溶剂的重量比为15-18:1。

[0009] 所述氧化铝经过改性处理,具体处理步骤如下:

(1)、将氧化铝进行研磨,过100目筛;

(2)、将步骤(1)处理好的氧化铝使用处理液处理30-50min,处理过程中,使用超声波处理,然后过滤,回收处理液,其中,处理液按重量计由以下成分制成:质量分数为75%的乙醇溶液60-70份、聚乙二醇200 3-5份、六偏磷酸钠0.8-1.2份;

(3)、将步骤(2)处理好的氧化铝烘干,得到改性氧化铝。

[0010] 所述膨润土经过以下方法进行处理:

(1)、将膨润土破碎,过80目筛,得到膨润土粉;

(2)、将膨润土粉使用质量分数为4.5%的碳酸氢钠溶液浸泡处理15-30min,浸泡过程中,不断搅拌,然后过滤;

(3)、将步骤(2)处理好的膨润土使用质量分数10%的盐酸溶液浸泡处理20-30min,浸泡过程中不断搅拌,然后过滤,使用去离子水洗涤,调节器PH至7-8.5;

(4)、将步骤(3)处理好的膨润土粉在220-250℃下处理15-20min,然后在氮气保护下,以5℃/min的升温幅度升温至550-600℃,保温处理15-20min,然后以8-10℃/min的降温幅度降温至300-320℃,再自然冷却至常温,将膨润土使用处理剂B浸泡处理3-5min,浸泡过程中不断搅拌,使膨润土粉与处理剂B充分接触,所述处理剂B按重量计由以下原料制成:二羧甲基丁酸1-1.2份、氧化铈0.85-1份、二氧化钛3-4份、甘油5-8份、异氰酸酯2.2-2.5份、水25-30份;

(5)、将步骤(4)处理好的膨润土粉烘干,得到处理后的膨润土。

[0011] 所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或者两种的组合。

[0012] 阻燃剂制备方法包括以下步骤:

(1)、称取相应量的氧化铝、膨润土使用搅拌机搅拌混合,在干燥的惰性气体保护下加热到420℃,然后逐渐升温至600℃,升温幅度为10℃/min,在600℃下处理30-45min,然后自然降温至常温;

(2)、将步骤(1)处理好的原料与三聚磷酸铝、氢氧化镁按比例混合,将混合后的原料破碎,过120目筛,得到阻燃基体;

(3)、取相应比例的1,2丙二醇、氧化石墨、十八烷基醇聚氧乙烯醚、硬脂酸镁混合,然后与步骤(2)得到的阻燃基体混合,使用超声波震荡处理30-60min,得到环保阻燃剂。

[0013] 本发明的有益效果:本发明的聚氨酯在合成过程中加入了环保阻燃剂,阻燃剂通过使用阻燃基体及助溶剂,使阻燃剂能够在聚氨酯制备时能够完全分散在聚氨酯体系中,本申请中以氧化铝、膨润土为主要的基体材料,本身虽然具有一定的防火性能,但是,在聚氨酯中添加不可避免地会出现分散不均、与聚氨酯材料相容性较差的缺陷,本申请在对原料处理时,对氧化铝和膨润土分别进行了改性处理,提升了氧化铝表面的活性,另一方面,在对膨润土处理时,使用碳酸氢钠溶液及盐酸处理,然后在高温下进行保温处理,可以使膨润土表面的吸附性能更强,而且使得膨润土的结构更稳定,而且保持了膨润土层状结构,使其在聚氨酯制备过程中可以更好地分散在聚氨酯体系中,同时,膨润土与氧化铝经过处理后,与氢氧化镁、三聚磷酸铝混合后添加到聚氨酯体系中阻燃性更好,而且改性处理过程中使用了聚氨酯合成过程中的单体成分,能进一步提升分散性能,使聚氨酯中硬段与软段分散均匀,膨润土中的硅-氧键能更大,稳定性更好,能显著提升聚氨酯的强度;还能使聚氨酯各处的性能均一,通过物理吸附与化学吸附结合的方式,提升连接键的稳定性;为了进一步提升阻燃基体的分散效果,只需要使用较少的阻燃剂就能够达到良好的阻燃效果,而且阻燃剂加入后还能够显著提升聚氨酯的力学性能;本申请在阻燃基体的基础上使用了助溶剂,助溶剂经过合理的配比,在显著提升阻燃基体分散效果的同时,在使用时不会对聚合物

的聚合产生负面影响。

[0014] 本申请中的阻燃剂经过配制,能显著的提升聚氨酯材料的耐高温性能及阻燃性能,可以使聚氨酯材料在135℃连续使用200h,大大提升了聚氨酯应用的范围。

附图说明

[0015] 图1为不同组别聚氨酯弹性体热分解曲线。

具体实施方式

[0016] 实施例1

一种环保阻燃聚氨酯材料,在制备过程中加入其重量4.5% 的环保阻燃剂,该环保阻燃剂的加入时机为预聚物制备时加入。加入后使用高速搅拌机进行分散处理40min,然后进行后续处理;该环保阻燃剂,由阻燃基体和助溶剂组成;

阻燃基体按重量计由以下原料制成:氧化铝16份、膨润土14份、三聚磷酸铝5份、氢氧化镁1.2份;

助溶剂按重量计由以下成分制成:1,2丙二醇3份、氧化石墨0.9份、十八烷基醇聚氧乙烯醚1.2份、硬脂酸镁0.7份;

所述阻燃基体和助溶剂的重量比为16:1。

[0017] 所述氧化铝经过改性处理,具体处理步骤如下:

(1)、将氧化铝进行研磨,过100目筛;

(2)、将步骤(1)处理好的氧化铝使用处理液处理40min,处理过程中,使用超声波处理,然后过滤,回收处理液,其中,处理液按重量计由以下成分制成:质量分数为75%的乙醇溶液65份、聚乙二醇200 3.5份、六偏磷酸钠1份;

(3)、将步骤(2)处理好的氧化铝烘干,得到改性氧化铝。

[0018] 所述膨润土经过以下方法进行处理:

(1)、将膨润土破碎,过80目筛,得到膨润土粉;

(2)、将膨润土粉使用质量分数为4.5%的碳酸氢钠溶液浸泡处理25min,浸泡过程中,不断搅拌,然后过滤;

(3)、将步骤(2)处理好的膨润土使用质量分数10%的盐酸溶液浸泡处理25min,浸泡过程中不断搅拌,然后过滤,使用去离子水洗涤,调节器PH至7.5-8.5;

(4)、将步骤(3)处理好的膨润土粉在235℃下处理15-20min,然后在氮气保护下,以5℃/min的升温幅度升温至575℃,保温处理18min,然后以8℃/min的降温幅度降温至310℃,再自然冷却至常温,将膨润土使用处理剂B浸泡处理3-5min,浸泡过程中不断搅拌,使膨润土粉与处理剂B充分接触,所述处理剂B按重量计由以下原料制成:二羟甲基丁酸1.2份、氧化铈0.85份、二氧化钛3.6份、甘油7份、异氰酸酯2.3份、水27份;

(5)、将步骤(4)处理好的膨润土粉烘干,得到处理后的膨润土。

[0019] 所述异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯中的一种或者两种的组合。

[0020] 一种聚氨酯弹性体用环保阻燃剂的制备方法,包括以下步骤:

(1)、称取相应量的氧化铝、膨润土使用搅拌机搅拌混合,在干燥的惰性气体保护下加

热到420℃,然后逐渐升温至600℃,升温幅度为10℃/min,在600℃下处理30-45min,然后自然降温至常温;

(2)、将步骤(1)处理好的原料与三聚磷酸铝、氢氧化镁按比例混合,将混合后的原料破碎,过120目筛,得到阻燃基体;

(3)、取相应比例的1,2丙二醇、氧化石墨、十八烷基醇聚氧乙烯醚、硬脂酸镁混合,然后与步骤(2)得到的阻燃基体混合,使用超声波震荡处理45min,得到环保阻燃剂。

[0021] 实施例2

与实施例1相比,环保阻燃剂的组成比例存在区别,该实施例中环保阻燃剂中阻燃基体按重量计由以下原料制成:氧化铝18份、膨润土13份、三聚磷酸铝5份、氢氧化镁1.5份;

助溶剂按重量计由以下成分制成:1,2丙二醇3份、氧化石墨0.9份、十八烷基醇聚氧乙烯醚1份、硬脂酸镁0.7份;

所述组分A与组分B 的重量比为15:1。具体处理方式同实施例1。

[0022] 实施例3

与实施例1相比,环保阻燃剂的组成比例存在区别,该实施例中环保阻燃剂中阻燃基体按重量计由以下原料制成:

氧化铝17份、膨润土14份、三聚磷酸铝5.2份、氢氧化镁1.3份;

助溶剂按重量计由以下成分制成:1,2丙二醇2.8份、氧化石墨0.88份、十八烷基醇聚氧乙烯醚1份、硬脂酸镁0.67份;

所述组分A与组分B 的重量比为16:1。具体处理方式同实施例1。

[0023] 对比例1

与实施例1相比,阻燃剂中氧化铝不经过改性处理,其他成分及处理方式与实施例1一致。

[0024] 对比例2

与实施例1相比,阻燃剂中膨润土不经过改性处理,其他成分及处理方式与实施例1一致。

[0025] 对比例3

与实施例1相比,在阻燃基体中不使用氧化铝。

[0026] 对比例4

与实施例1相比,在阻燃基体中不使用膨润土。

[0027] 对比例5

与实施例1相比,助溶剂不添加氧化石墨。

[0028] 对比例6

与实施例1相比,不使用助溶剂,其他成分及处理方式与实施例1一致。

[0029] 为了验证环保阻燃剂对于聚氨酯弹性体性能的影响,本申请使用本申请实施例及对比例中的各种阻燃剂进行试验,试验时,利用原位聚合法制备聚氨酯弹性体,阻燃剂在聚合过程中加入,阻燃剂加入量均为4.5%;使用不添加阻燃剂的作为空白对照组。聚氨酯的制备方法参照陈晓东,周南桥,欧阳伦炜等.原位聚合法浇注型聚氨酯弹性体/纳米二氧化硅复合材料性能.合成橡胶工业,2009-3-15,32(2):123-126;使用万能拉力机(GT-TCS-2000)测试各组试件的力学性能,同时测试各组试件的阻燃等级,结果如表1。

[0030] 表1

	拉伸强度 (MPa)	拉断伸长率 (%)	撕裂强度 (kN/m)	UL94
实施例1	33.27	432	104.98	V ₀
实施例2	32.26	431	103.62	V ₀
实施例3	32.18	431	103.12	V ₀
对比例1	27.14	429	91.24	V ₁
对比例2	26.21	428	90.56	V ₁
对比例3	26.12	427	82.21	V ₂
对比例4	25.93	425	80.36	V ₂
对比例5	24.36	421	74.74	V ₁
对比例6	22.21	418	71.18	V ₁
空白组	25.16	423	75.23	/

由以上实验可知,本申请中的阻燃剂不仅可以提升聚氨酯的阻燃等级,而且在经过对原料的组合及处理后,在添加到聚氨酯体系后,能够提升聚氨酯的力学性能,主要得益于阻燃剂经过复配后,能在聚氨酯中形成良好的分散作用,利用物理吸附和化学键结合的方式,提升分子间的作用力,使其力学性能提升,而且,阻燃效果良好。在不使用助溶剂的情况下,虽然阻燃基体具有阻燃作用,但是,由于其分散效果无法达到预期,使得制备的聚氨酯的力学性能较差,也会影响制品的阻燃效果。

[0031] 为了进一步验证本发明中的阻燃剂对聚氨酯耐热性能的影响,本申请中对实施例1中阻燃剂添加的聚氨酯与不添加阻燃剂的对照组,使用热重分析仪分析聚氨酯热失重情况,结果如图1所示。由图1可知,使用本发明中实施例1的阻燃剂添加的聚氨酯分解温度相对较高,最终质量保持率较好,耐高温效果更好,主要是由于本申请阻燃剂中的多种成分进行改性处理,分散效果好,表面具有活性基团,能够促进聚氨酯弹性体产生更多的交联结构,同时,部分成分具有吸附作用,进而提升聚氨酯弹性体的热分解温度。

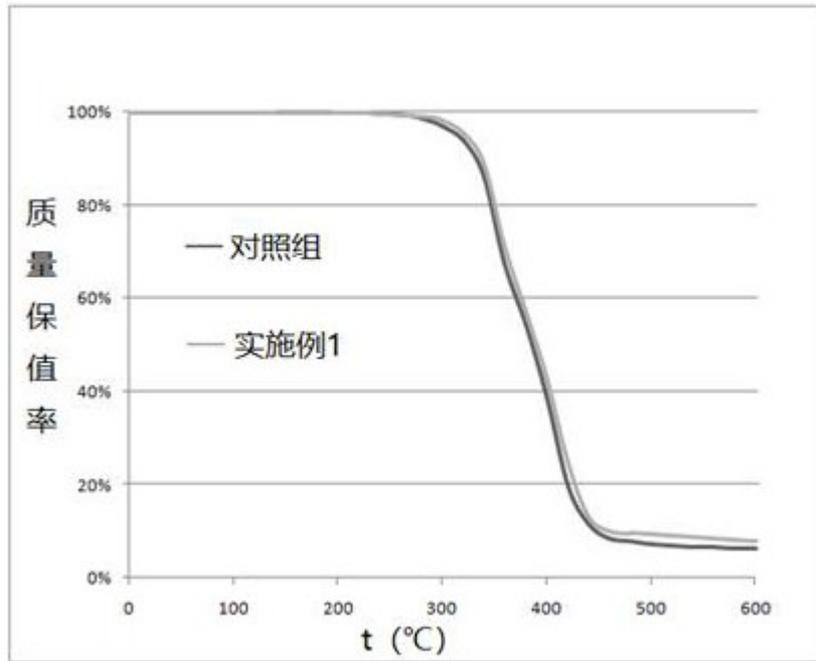


图1