



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107602817 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201711014565.5 *C08G 18/61*(2006.01)
(22)申请日 2017.10.26 *C08G 18/48*(2006.01)
(71)申请人 株洲时代新材料科技股份有限公司 *C08G 18/32*(2006.01)
地址 412000 湖南省株洲市天元区海天路 *C08G 18/12*(2006.01)
18号 *C08G 101/00*(2006.01)
(72)发明人 许双喜 曹彦海 蒋集成 冯兴卓
朱军 张坚强 郭珊珊
(74)专利代理机构 长沙朕扬知识产权代理事务
所(普通合伙) 43213
代理人 杨斌
(51)Int.Cl.
C08G 18/76(2006.01)
C08G 18/69(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/65(2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

一种高耐寒聚氨酯减震垫及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种高耐寒聚氨酯减震垫及其制备方法。该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成;其中,A组分为多元醇组合物,包括以下原料:己内酯改性聚醚多元醇、聚醚多元醇、端羟基聚丁二烯、端伯羟基硅氧烷、扩链剂、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂;B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下原料:己内酯改性聚醚多元醇、4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、副反应阻聚剂。本发明制备的高耐寒聚氨酯减震垫具有良好的减震性能和优异的耐动态疲劳性能,低温性能得到明显改善,可用于莫斯科-喀山高速铁路和北欧、西伯利亚等寒冷地区铁路的建设领域,以及极寒地区汽车减震领域。

1. 一种高耐寒聚氨酯减震垫,其特征在于,所述聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成;

所述A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:

己内酯改性聚醚多元醇 52.5~67份、

聚醚多元醇 20~32.5份、

端羟基聚丁二烯 8~12份、

端伯羟基硅氧烷 4~6份、

扩链剂 5~7份、

催化剂 0.9~1.0份、

泡沫稳定剂 0.5~0.8份、

发泡剂 0.12~0.17份;

所述B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:

己内酯改性聚醚多元醇 47.5~60.6份、

4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 39.4~52.5份、

副反应阻聚剂 0.01~0.03份。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述A组分和B组分按质量比100:(83.4~95.2)混合。

3. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述己内酯改性聚醚多元醇为己内酯改性聚四氢呋喃醚多元醇和/或己内酯改性聚氧化丙烯多元醇,所述己内酯改性聚醚多元醇的数均分子量为1000~3000,平均官能度为2~3。

4. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述NCO封端异氰酸酯预聚体的NCO值为10%~15%。

5. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述聚醚多元醇为聚氧化丙烯多元醇、聚四亚甲基醚多元醇中的至少一种,其数均分子量为2000~6000,平均官能度为2~3。

6. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述端羟基聚丁二烯的数均分子量为2000~3200,平均官能度为2~3;所述端伯羟基硅氧烷的数均分子量为500~2000,平均官能度为2。

7. 根据权利要求1或2所述的聚氨酯减震垫,其特征在于,所述发泡剂为二氯氟乙烷、环戊烷、五氟丙烷、二氯甲烷、水中的至少一种;

所述扩链剂为乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6己二醇、一缩二乙二醇、1,3-丁二醇、对苯二酚二羟乙基醚、间苯二酚二羟乙基醚中的至少一种;

所述催化剂为叔胺类催化剂和硫醇烷烃类金属催化剂的混合物,所述叔胺类催化剂为三亚乙基二胺、双(二甲氨基乙基)醚、甲基吗啉、甲基咪唑中的至少一种;

所述泡沫稳定剂为聚硅氧烷与聚氧化烯烃共聚制得的有机硅类物质;

所述副反应阻聚剂为苯甲酰氯、本磺酰氯、己二酰氯、氯化氢气体、正磷酸中的至少一种。

8. 一种如权利要求1~7中任一项所述的聚氨酯减震垫的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) A组分的制备:将己内酯改性聚醚多元醇、聚醚多元醇、端羟基聚丁二烯、端伯羟基硅氧烷、扩链剂、催化剂、泡沫稳定剂和发泡剂均匀混合,制得多元醇组合物;

B组分的制备:将己内酯改性聚醚多元醇在真空环境下脱水,待冷却后依次加入4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、副反应阻聚剂,升温进行反应,然后取出密封,制得NCO封端异氰酸酯预聚体;

(2) 将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌;将预热后的A、B组分混合注入模具中,模具自动合模后进入烘道,熟化出模后在室温下放置,制得聚氨酯减震垫成品。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,B组分制备过程中真空环境的温度为 $115^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$,真空度为 $0.9\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$,脱水时间为 $2\sim 2.5\text{h}$,冷却至温度为 $45^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$;升温过程为缓慢升温至 $75^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,升温后保温 $40\sim 50\text{min}$ 。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,A组分预热至 $35^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$,B组分预热至 $43^{\circ}\text{C}\sim 48^{\circ}\text{C}$,预热后A、B组分按质量比A:B=100:(83.4~95.2)混合,模具温度为 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$,烘道温度为 $55^{\circ}\text{C}\sim 65^{\circ}\text{C}$,熟化时间为 $8\sim 10\text{min}$,出模后在室温下放置 $5\sim 7$ 天。

一种高耐寒聚氨酯减震垫及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯材料合成领域,尤其涉及一种高耐寒聚氨酯减震垫及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯弹性材料因其具有良好的力学性能、优异的耐气候性能、耐化学介质性和耐老化性,已经广泛应用到包括高速铁路的减震领域在内的各个领域。随着我国铁路建设的迅猛发展和列车运营速度的不断提高,高速列车的运行安全性日益受到人们的关注,对聚氨酯减震垫的各项综合性能提出了越来越高的要求。

[0003] 中国专利CN101942786A公开了一种铁轨垫板及其制备方法,该技术方案选用常用聚酯/聚醚多元醇复配,添加小分子交联剂,所制得的产品刚性较大,低温性能差,无法应用于 $\leq -40^{\circ}\text{C}$ 低温地域的高铁减震领域,且制备过程中,需多次调节水含量,工艺复杂,不利于实际生产。中国专利CN104672423A公开了一种高速铁路用聚氨酯微孔弹性体的制备方法,该方法选用聚酯多元醇/丁羟多元醇复配制备组合料,由常用聚酯/MDI反应2h制备预聚体,将制备的组合料与预聚体混合注入铝模中,10min后出模,在 100°C 后熟化3h制得弹性垫板;此方法制备的垫板耐疲劳性能差,低温性能不确定,预聚体合成效率低,制备的垫板需要高温熟化,能耗高。中国专利CN104592744A公开了一种高速铁路用减震垫块及其制作方法,具体制作方法为:由三种聚醚多元醇、发泡剂、匀泡剂、固化剂、催化剂组成的A组分同异氰酸酯组成的B组分别置于浇注机的A、B工作罐内,按一定比例混合浇入 $45^{\circ}\text{C}\sim 55^{\circ}\text{C}$ 模具中,保温30min后脱模,在 $75^{\circ}\text{C}\sim 85^{\circ}\text{C}$ 环境下后熟化10h~14h;该技术方案得到减震垫虽然可以在 -40°C 的环境下使用,但采用的B料为二苯基甲烷二异氰酸酯,其NCO含量高,采用一步法制备高铁减震垫综合性能差,反应速度剧烈,制品外观不易控制,后熟化需要高温环境,能耗高。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是,克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种具有良好减震性能、耐动态疲劳性能及高耐寒性能的聚氨酯减震垫,还相应提供该聚氨酯减震垫的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为:

[0006] 一种高耐寒聚氨酯减震垫,所述聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成;

[0007] 所述A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:

[0008] 己内酯改性聚醚多元醇 52.5~67份、

[0009] 聚醚多元醇 20~32.5份、

[0010] 端羟基聚丁二烯 8~12份、

[0011] 端伯羟基硅氧烷 4~6份、

[0012] 扩链剂 5~7份、

[0013] 催化剂 0.9~1.0份、

[0014] 泡沫稳定剂 0.5~0.8份、

[0015] 发泡剂 0.12~0.17份；

[0016] 所述B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:

[0017] 己内酯改性聚醚多元醇 47.5~60.6份、

[0018] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 39.4~52.5份、

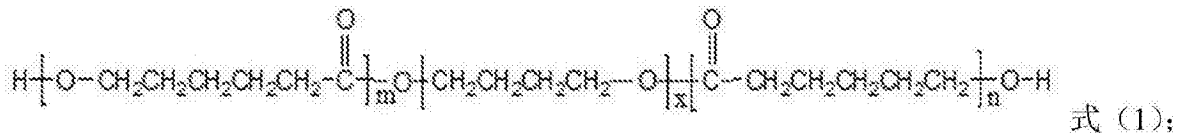
[0019] 副反应阻聚剂 0.01~0.03份。

[0020] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述A组分和B组分按质量比100:(83.4~95.2)混合。A组分和B组分的质量比超过或小于本发明的范围将导致反应失调,造成合成的聚氨酯减震垫产品脆性增加或者失去弹性。

[0021] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述己内酯改性聚醚多元醇为己内酯改性聚四氢呋喃醚多元醇和/或己内酯改性聚氧化丙烯多元醇,所述己内酯改性聚醚多元醇的其数均分子量为1000~3000,平均官能度为2~3。

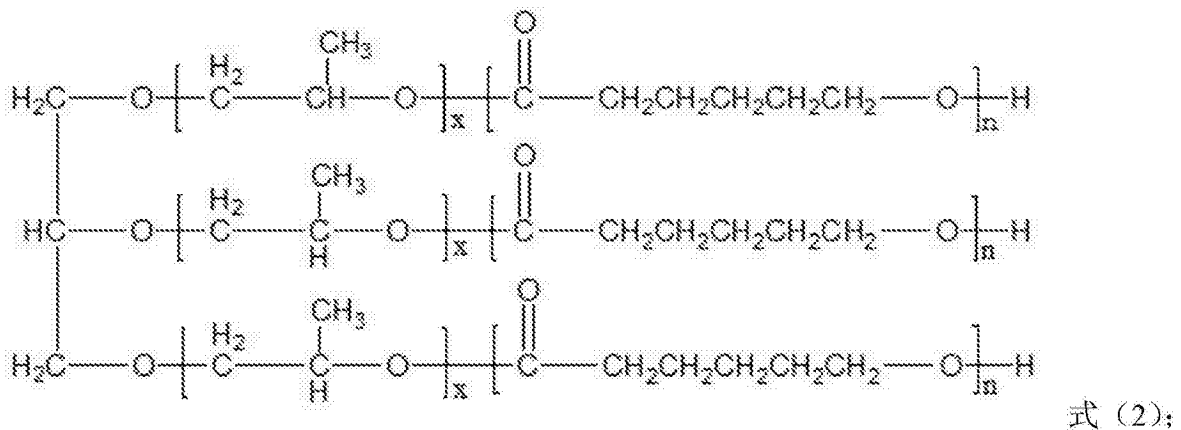
[0022] 其中,己内酯改性聚四氢呋喃醚多元醇是以聚四氢呋喃为起始剂,将己内酯单体开环聚合制得的聚醚多元醇,其分子结构式如式(1)所示:

[0023]



[0024] 己内酯改性聚氧化丙烯多元醇是以聚氧化丙烯多元醇为起始剂,将己内酯单体开环聚合制得的聚醚多元醇,其分子结构式如式(2)所示:

[0025]



[0026] 本发明的聚氨酯减震垫,所选取的原料中包括己内酯改性聚醚多元醇,该己内酯改性聚醚多元醇是一种酯/醚嵌段共聚物,其通过利用己内酯改性的聚醚结构,既继承了聚醚良好的低温性能,又进一步破坏了分子结构的规整度,突破了现有技术中多元醇(如聚四氢呋喃醚多元醇、聚己内酯多元醇)易结晶、仅能满足-35℃低温环境下使用的瓶颈,改善了聚酯材料耐-50℃的低温性能。

[0027] 本发明的聚氨酯减震垫,需在A、B组分中分别添加己内酯改性聚醚多元醇;如果仅在A组分中添加全部量的己内酯改性聚醚多元醇,而B组分中不添加多元醇,则B组分中的NCO含量过高,将导致反应失调不能得到性能优异的聚氨酯产品;如果B组分中添加的为普

通聚醚多元醇,则合成NCO封端异氰酸酯预聚体时会因为未改性的聚醚多元醇中同时含有伯羟基和仲羟基,导致反应效率大幅下降;如果仅在B组分中添加全部量的己内酯改性聚醚多元醇,则B组分中NCO含量过低,致使B组分粘度极大,将不利于聚氨酯产品的成型。

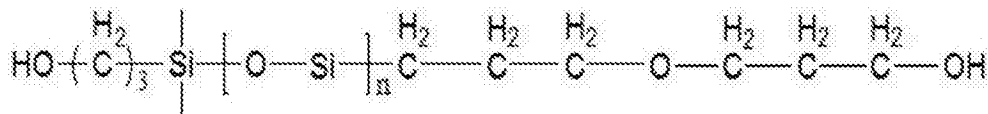
[0028] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述NCO封端异氰酸酯预聚体的NCO值为10%~15%。NCO封端异氰酸酯预聚体的NCO值需控制在本发明的范围内,NCO值过低,将导致预聚体粘度增加,不利于工业化的实施;NCO值过高,则A组分同异氰酸酯组分比例悬殊,将导致合成的聚氨酯减震垫产品硬度增加、弹性降低、动静比增大、减震效果下降,并且反应时对设备要求苛刻。

[0029] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述聚醚多元醇为聚氧化丙烯多元醇、聚四亚甲基醚多元醇中的至少一种,其数均分子量为2000~6000,平均官能度为2~3。更优选的,所述聚醚多元醇为聚氧化丙烯多元醇。选取三官能度的聚氧化丙烯多元醇作为聚醚多元醇,可以与其他组分进行交联反应,保证材料的回弹性能。

[0030] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述端羟基聚丁二烯的数均分子量为2000~3200,平均官能度为2~3;端羟基聚丁二烯具备优异的耐低温性能,但单一的端羟基聚丁二烯体系材料机械性能差,材料强度低;而聚醚材料具有优异的机械强度和耐磨性,本发明选用端羟基聚丁二烯同聚醚并用,利用聚醚同端羟基聚丁二烯性能互补,保证了材料所需要的力学性能和耐低温性能。

[0031] 所述端伯羟基硅氧烷的数均分子量为500~2000,平均官能度为2,其分子结构式如式(3)所示:

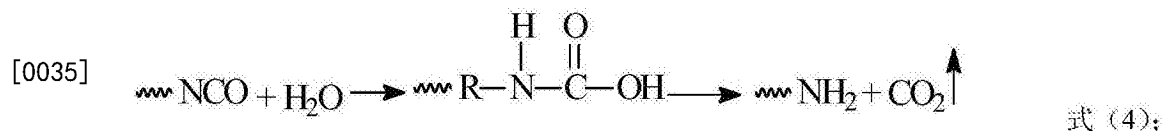
[0032]



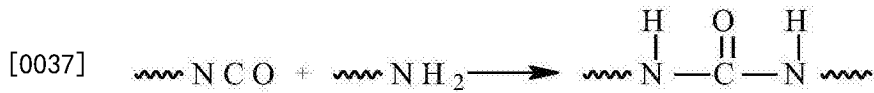
式(3);

[0033] 本发明通过在聚氨酯分子结构中引入硅氧烷基团,一方面引入的硅氧烷基团具有良好的低温柔顺性,另一方面加入硅氧烷基团可以破坏分子链结晶性,从而改善了现有技术中聚氨酯制备的弹性垫板的低温性能。

[0034] 上述的聚氨酯减震垫,优选的,所述发泡剂为二氯氟乙烷、环戊烷、五氟丙烷、二氯甲烷、水中的至少一种;更优选的,所述发泡剂为水。利用水作为发泡剂时,水与NCO封端异氰酸酯预聚体进行反应,生成的CO₂气体被具有一定黏度的聚氨酯本体捕捉并固定在其中,形成“空气弹簧”,最终得到集优良的静刚度和抗疲劳强度于一体的合格聚氨酯减震垫产品;其化学反应方程式如式(4)所示:

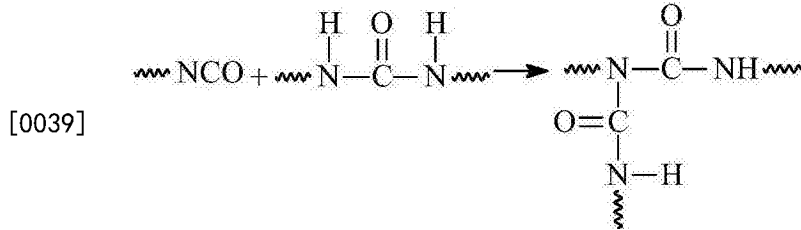


[0036] 上述反应过程中生成的胺基进一步与异氰酸酯基团反应生成含脲基的聚合物,伴随着反应的进行,聚合物分子链不断增长,使聚氨酯微孔弹性体的强度和刚度不断提高;其化学反应方程式如式(5)所示:



式(5);

[0038] 脲基中氮原上的氢可以与异氰酸酯基团反应,生成缩二脲基,因此脲基的生成也可以提高聚氨酯微孔弹性体的强度和刚度,其化学反应方程式如式(6)所示:



式(6);

[0040] 体系中水分含量越高,反应过程中产生的气体越多,制品的密度越小,因而可以调控体系中水分含量来控制聚氨酯产品的密度。

[0041] 所述扩链剂为乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、一缩二乙二醇、1,3-丁二醇、对苯二酚二羟乙基醚、间苯二酚二羟乙基醚中的至少一种;更优选的,所述扩链剂为乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇中的至少一种。

[0042] 所述催化剂为叔胺类催化剂和硫醇烷烃类金属催化剂的混合物,选用叔胺类催化剂同硫醇烷烃类金属催化剂复配,可以加快反应速率,缩短聚氨酯减震垫产品成型时间;其中叔胺类催化剂使发泡反应同凝胶反应具备了良好的平衡,而硫醇烷烃类催化剂可以起到不同程度的延迟反应及良好的后凝胶效果;所述叔胺类催化剂为三亚乙基二胺、双(二甲氨基乙基)醚、甲基吗啉、甲基咪唑中的至少一种;硫醇烷烃类催化剂中烷烃的种类可以根据多元醇及扩链剂的用量选取,烷烃的分子量越大,位阻效应越明显,起发反应越慢,从而大大降低制品因外观缺陷导致的废品率。

[0043] 所述泡沫稳定剂为聚硅氧烷与聚氧化烯烃共聚制得的有机硅类物质,可以起到增加不同组分相容性、乳化泡沫、调节泡孔的作用。

[0044] 所述副反应阻聚剂为苯甲酰氯、本磺酰氯、己二酰氯、氯化氢气体、正磷酸中的至少一种。

[0045] 作为一个总的发明构思,本发明还提供一种上述的聚氨酯减震垫的制备方法,包括以下步骤:

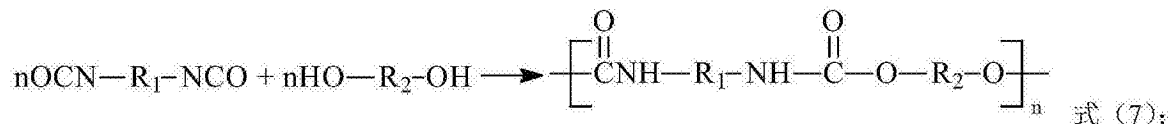
[0046] (1) A组分的制备:将己内酯改性聚醚多元醇、聚醚多元醇、端羟基聚丁二烯、端伯羟基硅氧烷、(扩链剂、催化剂、泡沫稳定剂和发泡剂均匀混合,制得多元醇组合物;

[0047] B组分的制备:将己内酯改性聚醚多元醇在真空环境下脱水,防止多元醇中含有的少量水分同异氰酸酯反应致使预聚体合成失败,待冷却后依次加入4,4-二苯甲烷二异氰酸酯、副反应阻聚剂,升温进行反应,然后取出密封,制得NCO封端异氰酸酯预聚体;

[0048] (2) 将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌;将预热后的A、B组分混合注入模具中,模具自动合模后进入烘道,熟化出模后在室温下放置,制得聚氨酯减震垫成品。

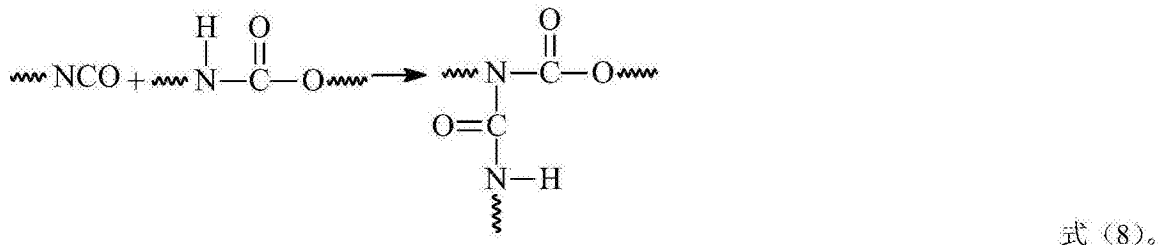
[0049] 本发明的制备方法,制备过程中异氰酸酯预聚体和A组分中的多元醇以及扩链剂反应,生成聚氨酯,聚氨酯分子链中含有大量的氨基甲酸酯、脲基、脲基甲酸酯等基团组成,其化学反应方程式如式(7)所示:

[0050]



[0051] 聚氨酯中的氨基甲酸酯基团还可以与异氰酸酯基团进行交联反应,生成脲基甲酸酯基团,并赋予聚氨酯减震垫产品一定的机械性能,其化学反应方程式如式(8)所示:

[0052]



[0053] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(1)中,B组分制备过程中真空环境的温度为 $115^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$,真空度为 $0.9\text{MPa} \sim 1.0\text{MPa}$,脱水时间为 $2 \sim 2.5\text{h}$,冷却至温度为 $45^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$;升温过程为缓慢升温至 $75^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$,升温后保温 $40 \sim 50\text{min}$ 。异氰酸酯预聚体的合成温度及反应时间控制在本发明的范围内,可以在保证效率的同时使反应恰好完全进行,不会造成过反应。

[0054] 上述的制备方法,优选的,所述步骤(2)中,A组分预热至 $35^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$,B组分预热至 $43^{\circ}\text{C} \sim 48^{\circ}\text{C}$,预热后A、B组分按质量比 $A:B=100:(83.4 \sim 95.2)$ 混合,模具温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$,烘道温度为 $55^{\circ}\text{C} \sim 65^{\circ}\text{C}$,熟化时间为 $8 \sim 10\text{min}$,出模后在室温下放置 $5 \sim 7\text{天}$,使制得的聚氨酯减震垫产品性能趋于稳定。

[0055] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0056] (1) 本发明制备的高耐寒聚氨酯减震垫具有良好的减震性能和优异的耐动态疲劳性能;本发明制备的高耐寒聚氨酯减震垫的拉伸强度 $\geq 2.0\text{MPa}$,扯断伸长率 $\geq 180\%$,动静刚度比 ≤ 1.35 ,产品300万次疲劳后刚度变化率 $\leq 20\%$,低温性能得到明显改善,与室温下静刚度相比,在 -50°C 下静刚度变化率 $< 20\%$,满足《莫-喀高铁减震垫技术要求》,可用于莫斯科-喀山高速铁路和北欧、西伯利亚等寒冷地区铁路的建设领域,以及极寒地区汽车减震领域。

[0057] (2) 本发明的制备方法制备NCO封端预聚体时间短,效率高。选用己内酯改性的聚醚多元醇能够改善聚醚多元醇分子链中伯羟基和仲羟基共同存在引起的反应活性不均一的问题,提高了异氰酸酯预聚体制备效率。

[0058] (3) 本发明的制备方法工艺简单,对生产设备无特殊要求,制品外观合格率高,成型时间短,制品不需要在高温下二次熟化,能耗低。

具体实施方式

[0059] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本文发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0060] 除非另有定义,下文中所使用的所有专业术语与本领域技术人员通常理解含义相同。本文中所使用的专业术语只是为了描述具体实施例的目的,并不是旨在限制本发明的

保护范围。

[0061] 除非另有特别说明,本发明中用到的各种原材料、试剂、仪器和设备等均可通过市场购买得到或者可通过现有方法制备得到。

[0062] 实施例1:

[0063] 一种本发明的高耐寒聚氨酯减震垫,该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成。其中,A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:

[0064] 平均官能度为2、数均分子量为2000的己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇 67份;

[0065] 平均官能度为3、数均分子量为6000的聚氧化丙烯三元醇 20份;

[0066] 平均官能度为2.2、数均分子量为2800的端羟基聚丁二烯 8份;

[0067] 平均官能度为2、数均分子量为2000的端伯羟基硅氧烷 5份;

[0068] 1,4-丁二醇 6份;

[0069] 由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成的催化剂 0.97份;

[0070] L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂 0.7份;

[0071] 水 0.15份。

[0072] B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:

[0073] 由38.2份平均官能度为2、数均分子量为2000的己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇和22.4份平均官能度为3、数均分子量为3000的己内酯改性聚氧化丙烯三元醇混合组成的己内酯改性聚醚多元醇 60.6份;

[0074] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 39.4份;

[0075] 苯甲酰氯 0.01份。

[0076] 该聚氨酯减震垫由A组分和B组分按质量比A:B=100:91进行混合。

[0077] 一种本实施例的聚氨酯减震垫的制备方法,包括以下步骤:

[0078] (1)A组分的制备:将上述的67份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇(平均官能度为2、数均分子量为2000)、20份聚氧化丙烯三元醇(平均官能度为3、数均分子量为6000)、8份端羟基聚丁二烯,5份伯端羟基硅氧烷、6份1,4-丁二醇、0.97份催化剂(由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成)、0.7份L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂、0.15份水均匀混合,密封保存,制得多元醇组合物。

[0079] B组分的制备:将上述的由38.2份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇(平均官能度为2、数均分子量为2000)和22.4份己内酯改性聚氧化丙烯三元醇(平均官能度为3、数均分子量为3000)混合组成的己内酯改性聚醚多元醇,在真空环境下进行脱水,真空脱水温度为115℃~120℃,真空度为0.9MPa~1.0MPa,脱水时间为2~2.5h,冷却至温度为45℃~50℃,然后加入39.4份4,4-二苯甲烷二异氰酸酯,滴加0.01份苯甲酰氯,缓慢升温至78℃,维持45min,测量其NCO含量为目标值10.69%,预聚体合成完成,密封保存。

[0080] (2)将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌,A组分预热至38℃,B组分预热至45℃;将预热后的A、B组分按照A:B=100:91比例进行混合,然后注入60℃的模具中,模具自动合模后进入温度为65℃的烘道,熟化8.5min后出模,然后在室温下放置5~7天,制得聚氨酯减震垫成品。本实施例制得的聚氨酯减震垫产品的外观合格

率为99.2%，对其进行性能测试，测试结果见表1。

[0081] 实施例2：

[0082] 一种本发明的高耐寒聚氨酯减震垫，该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成。其中，A组分为多元醇组合物，包括以下重量份的原料：

[0083] 平均官能度为2、数均分子量为1000的己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇 52.5份；

[0084] 平均官能度为3、数均分子量为6000的聚氧化丙烯三元醇 32.5份；

[0085] 平均官能度为2.2、数均分子量为2800的端羟基聚丁二烯 10份；

[0086] 平均官能度为2、数均分子量为2000的端伯羟基硅氧烷 5份；

[0087] 乙二醇 5份；

[0088] 由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学，由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成的催化剂 0.97份；

[0089] L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂 0.7份；

[0090] 水 0.15份。

[0091] B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体，包括以下重量份的原料：

[0092] 己内酯改性聚醚多元醇(由35份平均官能度为2、数均分子量为1000的己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇和12.5份平均官能度为3、数均分子量为3000的己内酯改性聚氧化丙烯三元醇混合组成) 47.5份；

[0093] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 52.5份；

[0094] 苯甲酰氯 0.01份。

[0095] 该聚氨酯减震垫由A组分和B组分按质量比A:B=100:90进行混合。

[0096] 一种本实施例的聚氨酯减震垫的制备方法，包括以下步骤：

[0097] (1)A组分的制备：将上述的52.5份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇(平均官能度2、数均分子量为1000)、32.5份聚氧化丙烯三元醇、10份端羟基聚丁二烯、5份伯端羟基硅氧烷、5份乙二醇、0.97份催化剂(由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学，由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成)、0.7份L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂、0.15份水均匀混合，密封保存，制得多元醇组合物。

[0098] B组分的制备：将上述的由35份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇(平均官能度为2、数均分子量为1000)和12.5份己内酯改性聚氧化丙烯三元醇混合组成的己内酯改性聚醚多元醇，在真空环境下进行脱水，真空脱水温度为115℃~120℃，真空度为0.9MPa~1.0MPa，脱水时间为2~2.5h，冷却至温度为45℃~50℃，然后加入52.5份4,4-二苯甲烷二异氰酸酯，滴加0.01份苯甲酰氯，缓慢升温至78℃，维持45min，测量其NCO含量为目标值14.18%，预聚体合成完成，密封保存。

[0099] (2)将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌，A组分预热至38℃，B组分预热至45℃；将预热后的A、B组分按照A:B=100:90比例进行混合，然后注入60℃的模具中，模具自动合模后进入温度为65℃的烘道，熟化8.5min后出模，然后在室温下放置5~7天，制得聚氨酯减震垫成品。本实施例制得的聚氨酯减震垫产品的外观合格率为98.9%，对其进行性能测试，测试结果见表1。

[0100] 实施例3：

[0101] 一种本发明的高耐寒聚氨酯减震垫，该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而

成。其中,A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:

[0102] 平均官能度为2、数均分子量为2000的己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇 58份;

[0103] 平均官能度为3、数均分子量为4800的聚氧化丙烯三元醇 25份;

[0104] 平均官能度为2.2、数均分子量为3200的端羟基聚丁二烯 12份;

[0105] 平均官能度为2、数均分子量为2000的端伯羟基硅氧烷 5份;

[0106] 乙二醇 5.6份;

[0107] 由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成的催化剂 0.97份;

[0108] L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂 0.7份;

[0109] 水 0.15份。

[0110] B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:

[0111] 己内酯改性聚醚多元醇(由25份平均官能度为2、数均分子量为2000的己内酯改性聚氧化丙烯二元醇和29份平均官能度为3、数均分子量为3000的己内酯改性聚氧化丙烯三元醇混合组成) 54份;

[0112] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 46份、

[0113] 苯甲酰氯 0.01份。

[0114] 该聚氨酯减震垫由A组分和B组分按质量比A:B=100:87进行混合。

[0115] 一种本实施例的聚氨酯减震垫的制备方法,包括以下步骤:

[0116] (1)A组分的制备:将上述的58份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇、25份聚氧化丙烯三元醇、12份端羟基聚丁二烯、5份伯端羟基硅氧烷、5.6份乙二醇、0.97份催化剂(由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.08份二月硅酸二丁基锡及0.04份硫醇二丁基锡组成)、0.7份L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂、0.15份水均匀混合,密封保存,制得多元醇组合物。

[0117] B组分的制备:将上述的由25份己内酯改性聚四氢呋喃醚二元醇和29份己内酯改性聚氧化丙烯三元醇混合组成的己内酯改性聚醚多元醇,在真空环境下进行脱水,真空脱水温度为115℃~120℃,真空度为0.9MPa~1.0MPa,脱水时间为2~2.5h,冷却至温度为45℃~50℃,然后加入46份4,4-二苯甲烷二异氰酸酯,滴加0.01份苯甲酰氯,缓慢升温至78℃,维持45min,测量其NCO含量为目标值13.19%,预聚体合成完成,密封保存。

[0118] (2)将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌,A组分预热至38℃,B组分预热至45℃;将预热后的A、B组分按照A:B=100:87比例进行混合,然后注入60℃的模具中,模具自动合模后进入温度为65℃的烘道,熟化8.5min后出模,然后在室温下放置5~7天,制得聚氨酯减震垫成品。本实施例制得的聚氨酯减震垫产品的外观合格率为98.7%,对其进行性能测试,测试结果见表1。

[0119] 对比例1:

[0120] 一种聚氨酯减震垫,该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成。其中,A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:

[0121] 平均官能度为2、数均分子量为2000的聚四氢呋喃醚二元醇 70份;

[0122] 平均官能度为3、数均分子量为6000的聚氧化丙烯三元醇 18份;

[0123] 平均官能度为2.2、数均分子量为3200的端羟基聚丁二烯 12份;

- [0124] 丁二醇 6.8份；
- [0125] 由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.09份二月硅酸二丁基锡组成的催化剂 0.94份；
- [0126] L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂 0.7份；
- [0127] 水 0.15份。
- [0128] B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:
- [0129] 多元醇(由28份平均官能度为2、数均分子量为1000的聚四氢呋喃醚二元醇和25份平均官能度为3、数均分子量为3000的聚氧化丙烯三元醇混合组成) 53份；
- [0130] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 47份、
- [0131] 苯甲酰氯 0.01份。
- [0132] 该聚氨酯减震垫由A组分和B组分按质量比A:B=100:83.5进行混合。
- [0133] 一种本对比例的聚氨酯减震垫的制备方法,包括以下步骤:
- [0134] (1) A组分的制备:将上述的70份聚四氢呋喃醚二元醇、18份聚氧化丙烯三元醇、12份端羟基聚丁二烯、6.8份丁二醇、0.94份催化剂(由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、及0.09份二月硅酸二丁基锡组成)、0.7份L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂、0.15份水均匀混合,密封保存,制得多元醇组合物。
- [0135] B组分的制备:将上述的由28份聚四氢呋喃醚二元醇和25份聚氧化丙烯三元醇混合组成的多元醇,在真空环境下进行脱水,真空脱水温度为115℃~120℃,真空度为0.9MPa~1.0MPa,脱水时间为2~2.5h,冷却至温度为45℃~50℃,然后加入47份4,4-二苯甲烷二异氰酸酯,滴加0.01份苯甲酰氯,缓慢升温至78℃,维持2h,测量其NCO含量为目标值12.3%,预聚体合成完成,密封保存。
- [0136] (2) 将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌,A组分预热至38℃,B组分预热至45℃;将预热后的A、B组分按照A:B=100:83.5比例进行混合,然后注入60℃的模具中,模具自动合模后进入温度为65℃的烘道,熟化12min后出模,然后在80℃烘箱内熟化4~5h,室温停放5~7天,制得聚氨酯减震垫成品。本对比例制得的聚氨酯减震垫产品的外观合格率为90.8%,对其进行性能测试,测试结果见表1。
- [0137] 对比例2:
- [0138] 一种聚氨酯减震垫,该聚氨酯减震垫由A组分和B组分混合交联而成。其中,A组分为多元醇组合物,包括以下重量份的原料:
- [0139] 平均官能度为2、数均分子量为2000的聚氧化丙烯二元醇 60份；
- [0140] 平均官能度为3、数均分子量为4800的聚氧化丙烯三元醇 25份；
- [0141] 平均官能度为2.2、数均分子量为3200的端羟基聚丁二烯 10份；
- [0142] 平均官能度为2、数均分子量为2000的端伯羟基硅氧烷 5份；
- [0143] 丁二醇 6份；
- [0144] 由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、0.09份二月硅酸二丁基锡组成的催化剂 0.94份；
- [0145] L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂 0.7份；
- [0146] 水 0.15份。
- [0147] B组分为NCO封端异氰酸酯预聚体,包括以下重量份的原料:

[0148] 多元醇(由28份平均官能度为2、数均分子量为2000的聚四氢呋喃醚二元醇和10份平均官能度为3、数均分子量为3000的聚氧化丙烯三元醇混合组成) 38份;

[0149] 4,4-二苯甲烷二异氰酸酯 62份;

[0150] 苯甲酰氯 0.01份。

[0151] 该聚氨酯减震垫由A组分和B组分按质量比A:B=100:49.5进行混合。

[0152] 一种本对比例的聚氨酯减震垫的制备方法,包括以下步骤:

[0153] (1) A组分的制备:将上述的60份聚氧化丙烯二元醇(平均官能度为2、数均分子量为2000)、25份聚氧化丙烯三元醇(平均官能度为3、数均分子量为4800)、10份端羟基聚丁二烯、5份端伯羟基硅氧烷、6份丁二醇、0.94份催化剂(由0.85份Dabco33-LV(美国空气化学,由33%三亚乙基二胺与67%一缩二丙二醇配置)、及0.09份二月硅酸二丁基锡组成)、0.7份L1501(美国迈图公司)泡沫稳定剂、0.15份水均匀混合,密封保存,制得多元醇组合物。

[0154] B组分的制备:将上述的由28份聚四氢呋喃醚二元醇(28份平均官能度为2、数均分子量为2000)和10份聚氧化丙烯三元醇混合组成的聚醚多元醇,在真空环境下进行脱水,真空脱水温度为115℃~120℃,真空度为0.9MPa~1.0MPa,脱水时间为2~2.5h,冷却至温度为45℃~50℃,然后加入62份4,4-二苯甲烷二异氰酸酯,滴加0.01份苯甲酰氯,缓慢升温至78℃,维持2h,测量其NCO含量为目标值19.23%,预聚体合成完成,密封保存。

[0155] (2) 将A组分和B组分分别加入低压浇注机的A、B工作罐中进行预热并搅拌,A组分预热至38℃,B组分预热至45℃;将预热后的A、B组分按照A:B=100:49.5比例进行混合,然后注入60℃的模具中,模具自动合模后进入温度为65℃的烘道,熟化10.5min后出模,然后在80℃烘箱内熟化4~5h,室温停放5~7天,制得聚氨酯减震垫成品。本对比例制得的聚氨酯减震垫产品的外观合格率为85.2%,对其进行性能测试,测试结果见表1。

[0156] 表1实施例及对比例材料性能

[0157]

项目	标准	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
拉伸强度/MPa	GB/T10654	2.37	2.15	2.67	2.40	1.85
扯断伸长率/%	GB/T10654	261	243	209	284	194
动静刚度比	TB/T3395	1.30	1.29	1.33	1.21	1.33
300万次疲劳 刚度变化率/%	TB/T3396	13.8	19.4	18.5	21.3	28.4
-50℃低温刚度 变化率/%	TB/T3395	8.5	12.4	17.7	112.7	195.4

[0158] 由表1可知,与对比例1、2相比,本发明制备的高耐寒聚氨酯减震垫具备良好的减震性能和优异的耐动态疲劳性能;本发明制备的聚氨酯减震垫在满足拉伸强度 ≥ 2.0 MPa,扯断伸长率 $\geq 180\%$,动静刚度比 ≤ 1.35 的同时,还满足300万次疲劳后产品刚度变化率 $\leq 20\%$,制品具有优异低温性能,与室温下静刚度相比,在-50℃下静刚度变化率 $< 20\%$,满足《莫-喀高铁减震垫技术要求》,可用于莫斯科-喀山高速铁路和北欧、西伯利亚等寒冷地区铁路的建设领域,以及极寒地区汽车减震领域。

[0159] 结合上述实施例和对比例可以看出,本发明的制备方法缩短了NCO封端预聚体合成时间,提高了异氰酸酯预聚体合成效率,并且还通过选用高效催化剂复配体系缩短了聚氨酯减震垫产品的成型时间,使制品外观合格率明显提高,制品不需要高温熟化,能耗低。