



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102924686 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201210477290. X

US 4525490 A, 1985. 06. 25, 全文.

(22) 申请日 2012. 11. 22

CN 101037536 A, 2007. 09. 19, 全文.

(73) 专利权人 中国铁道科学研究院铁道建筑研究所

审查员 王兢

地址 100081 北京市海淀区大柳树路 2 号铁道建筑研究所

(72) 发明人 谢永江 郑新国 李书明 翁智财  
刘竞 曾志

(51) Int. Cl.

*C08G 18/76* (2006. 01)

*C08G 18/48* (2006. 01)

*C08K 5/06* (2006. 01)

*C08L 75/08* (2006. 01)

*C08G 101/00* (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101735595 A, 2010. 06. 16, 权利要求 1.

CN 101735595 A, 2010. 06. 16, 权利要求 1.

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种用于散粒体固结的软质聚氨酯泡沫材料

(57) 摘要

本发明所提供的软质聚氨酯泡沫材料,由多元醇、异氰酸酯、催化剂、交联剂、发泡剂、泡沫稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等组分组成,并按一定的比例混合、反应而制得。其特征在于:多元醇的平均官能度为 2~6,平均分子量为 3000~10000,且至少有一部分高分子量的聚氧化烯烃多元醇,其分子量为 6000~12000。该软质聚氨酯泡沫材料具有高密度、粘接强度、撕裂强度、回弹率,及低压缩永久变形的特性,适用于铁路道砟、公路级配碎石等散粒体的柔性固结。

1. 一种用于散粒体固结的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:在催化剂、交联剂、发泡剂、泡沫稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、可塑剂作用下,将多元醇和异氰酸酯组分按一定比例混合、反应制得该材料;各组成材料配比按质量份计,多元醇为100份,异氰酸酯为20~60份,催化剂为0.2~3份,交联剂为0.2~10份,发泡剂为0.2~5份,泡沫稳定剂为0.05~3份,抗氧化剂为0.05~1份,阻燃剂为1~30份,可塑剂0~20份;所述多元醇至少一部分为平均官能度为2~6,平均分子量为6000~12000的高分子量聚氧化烯烃多元醇。

2. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所述异氰酸酯由二种或二种以上,具有大于或等于两个异氰酸基的芳香族系、脂环族系、脂肪族系或其改性体组成,其平均官能度为2~2.4。

3. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所述催化剂为叔胺类催化剂与有机金属锡催化剂组成的混合物,且前后两种催化剂的质量比为0.05~20。

4. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所述交联剂由含2~6个活性氢基团的低分子量化合物组成,含活性氢基团平均数量为2.1~3.5,活性基团当量为28~130,且含两个活性氢基团的交联剂与含两个以上活性氢基团的交联剂质量比为0.1~6。

5. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所述发泡剂为水、氟代烃类或烃类化合物中的一种或几种。

6. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所述泡沫稳定剂为聚硅氧烷-氧化烯烃嵌段共聚物。

7. 如权利要求1所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于:所制得的软质聚氨酯泡沫材料具有优异的物理力学性能和耐久性能,其密度 $\geq 150\text{kg/m}^3$ ,撕裂强度 $\geq 600\text{N/m}$ ,拉伸强度 $\geq 0.3\text{MPa}$ ,粘接强度 $\geq 0.2\text{MPa}$ ,断裂伸长率 $\geq 120\%$ ,回弹率 $\geq 55\%$ ;在70℃环境下,试样压缩75%,恒压保持24h后的压缩永久变形 $< 15\%$ ,阻燃性能达B1级以上。

8. 一种软质聚氨酯泡沫材料的制造方法,其特征在于:制造如权利1~8中任何一个所述的软质聚氨酯泡沫材料。

## 一种用于散粒体固结的软质聚氨酯泡沫材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯材料领域,具体涉及一种用于散粒体固结的软质聚氨酯泡沫材料,尤其适用于铁路道砟、公路级配碎石等散粒体的柔性固结。

### 背景技术

[0002] 随着科学技术的发展和社会生产力的提高,高速、安全、舒适、重载已成为铁路和公路运输的主要发展方向。然而传统铁路有砟轨道存在道砟磨损、粉化严重,道床变形量大等问题;既有公路的级配碎石也存在相同的劣化现象,在当前运输密集、载重量大的环境条件下,这些问题更为突出。如何降低既有有砟铁路和公路的养护维修工作量,提高使用寿命,降低运营成本,已成为很多国家研究的重要领域。

[0003] 一种柔性固结技术曾被提出,即采用柔性材料将已经达到稳定的新铺道砟(级配碎石)等散粒体材料的空隙填充,并将其柔性固结在一起,这些散粒体材料与柔性材料共同作用形成一个有机的整体,这样既保持原来结构的诸多优点,又提高结构的整体性和稳定性,大大降低散粒体材料之间的磨损、粉化,提高结构的使用寿命。

[0004] 软质聚氨酯泡沫材料在充填和柔性粘接方面有着优异的性能,曾被提出用于铁路有砟轨道的道砟固结。但是软质聚氨酯泡沫材料的密度小、压缩残留应变大、拉伸强度和粘接强度低,使其应用受到了一定的局限性,目前,还未见可适用于散粒体固结的软质聚氨酯泡沫材料研究报道。而且有关高密度、粘接强度、撕裂强度、回弹率,及低压缩永久变形,抗老化性能和阻燃性能好的软质聚氨酯泡沫材料的制造技术仍有待研究改进。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种成型工艺简单,且具有高密度、粘接强度、撕裂强度、回弹率,及低压缩永久变形等性能优异的软质聚氨酯泡沫材料。

[0006] 为解决上述技术问题,提高软质聚氨酯泡沫材料的物理性能和力学性能,本发明人系统研究了软质聚氨酯泡沫材料的原材料组成和配合比,以及聚合反应条件和聚合催化剂,材料密度及泡孔结构等因素对软质聚氨酯泡沫材料性能的影响。

[0007] 研究结果表明,单一品种的多元醇或异氰酸酯难以解决本发明的技术难题,而采用复合多元醇,且选择一部分高分子量的多元醇,有利于提高软质聚氨酯的物理性能和力学性能;采用多种交联剂,发挥其协同作用,对聚氨酯材料成型的物理性能和力学性能有显著提高的作用;同时,采用合适的发泡剂品种和用量,以及性能优异的泡沫稳定剂将会大大改善聚氨酯泡沫材料的密度及泡孔结构,能较好地提高其物理性能和力学性能。

[0008] 本发明所提供的软质聚氨酯泡沫材料,在催化剂、交联剂、发泡剂、泡沫稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等助剂存在条件下,将多元醇和异氰酸酯组分,按一定的比例混合、反应而制得;各组成材料配比按质量份计,多元醇为 100 份,异氰酸酯为 20 ~ 60 份,催化剂为 0.2 ~ 3 份,交联剂为 0.2 ~ 10 份,发泡剂为 0.2 ~ 5 份,泡沫稳定剂为 0.05 ~ 3 份,抗氧化剂为 0.05 ~ 1 份,阻燃剂为 1 ~ 30 份,其他助剂 0 ~ 20 份。

[0009] 本发明所述的多元醇为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚脲多元醇、聚烯烃类多元醇、天然物中提取的多元醇、含磷、锑、氯的接枝多元醇、含氮杂环多元醇、芳香族及杂环多元醇中的两种或两种以上物质组成的混合物。

[0010] 本发明所述的所述多元醇的平均官能度为 2 ~ 6, 平均分子量为 3000 ~ 10000, 且至少有一部分高分子量的聚氧化烯烃多元醇, 其分子量为 6000 ~ 12000。当平均分子量低于下限时, 所得到的聚氨酯泡沫材料柔性不足, 回弹率低, 压缩永久变形大; 而当平均分子量高于上限时, 聚氨酯泡沫材料的拉伸强度、粘接强度和撕裂强度不足。选择平均官能度较高的多元醇, 在交联剂的作用下, 更容易制造出结构性能优良的体型聚氨酯泡沫材料, 以保证聚氨酯泡沫材料有较小的压缩永久变形。

[0011] 本发明所述的异氰酸酯, 可以选择常用的原材料, 如具有大于等于两个异氰酸基的芳香族系、脂环族系、脂肪族系等异氰酸酯化合物或其改性体。如 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、4,4' - 二苯基亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、2,4' - 二苯基亚甲基二异氰酸酯、己基亚甲基二异氰酸酯、异弗尔酮二异氰酸酯 (TPDI)、二环己基甲烷 -4,4' - 二异氰酸酯 (氢化 MDI), 以及脲烷改性体、脲基甲酸盐改性体、双缩脲改性体、多亚甲基多苯基多异氰酸酯等。上述异氰酸酯既可以单独使用也可以二种或二种以上混合使用, 当混合使用时, 可以得到性能优良的软质聚氨酯泡沫材料。当异氰酸酯的平均官能度为 2 ~ 2.4 时, 所得到的发泡材料具有较好体积稳定性和回弹率, 及较低的压缩永久变形。

[0012] 本发明所述的催化剂, 属于叔胺类催化剂和有机金属锡催化剂的混合物, 前后两种催化剂的质量比为 0.05 ~ 20。通过调整两种催化剂用量与比例, 实现聚氨酯泡沫材料的发泡反应和凝胶反应速率达到平衡, 使泡沫网络骨架树脂的强度达到足以使小气泡包陷在内的程度, 制备出性能良好的聚氨酯泡沫材料。

[0013] 所述的叔胺类催化剂可以为脂肪胺类、脂环胺类、醇胺类和芳香胺类催化剂, 如 N, N- 二甲基环己胺、三亚乙基二胺、三乙胺、N, N- 二甲基苄胺、N- 乙基吗啉、N- 甲基吗啉、N, N' - 二乙基哌嗪、三乙醇胺、N, N' - 二甲基乙醇胺、N, N' - 二甲基吡啶等一种或一种以上的物质组成的混合物; 所述的有机锡类催化剂可以为有机锡化合物, 如二月桂酸酯二丁基锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二 -2- 乙基己酸二丁基锡、氯化三丁基锡、三氯化丁基锡等一种或一种以上物质组成的混合物。

[0014] 本发明所述的交联剂为一些含有 2 ~ 6 个官能团的活性氢化合物, 可以为分子量较小的多元醇和多元胺类化合物, 或者为含有氨基和含有叔氮原子的多元醇, 或者为以小分子多元醇或醇胺为起始剂与氧化乙烯聚合而得的相对分子质量为几百的低黏度多元醇的上述两种或两种以上化合物组成。如 1,4- 丁二醇、乙二醇、一缩二乙二醇 (二甘醇)、丙二醇、一缩二丙二醇、三羟甲基丙烷, 低分子量芳香族多元醇、2,4- 甲苯二胺, 1,4- 二氨基己烷, 异弗尔酮二胺、二乙醇胺、三乙醇胺, 二乙基甲苯二胺 (DETDA), 4,4' - 亚甲基双 (2,6- 二乙基) 苯胺 (M-DEA) 等。所述交联剂由含两个和三个至六个活性氢基团的低分子量化合物组成, 含活性氢基团平均数量为 2.1 ~ 3.5, 活性基团当量为 28 ~ 130, 且含两个活性氢基团的交联剂与含两个以上活性氢基团的交联剂质量比为 0.1 ~ 6。复合交联剂的使用, 能够显著提高对于软质聚氨酯泡沫材料的机械强度、压缩永久变形性能。

[0015] 本发明所述的泡沫稳定剂为聚硅氧烷 - 氧化烯烃嵌段共聚物的有机硅表面活性剂, 相对于多元醇用量为 100 质量份, 泡沫稳定剂用量为 0.05 ~ 3 质量份。泡沫稳定剂起

着乳化泡沫物料、稳定泡沫和调节泡孔的作用,可以增加各组分的互溶性,有助于气泡的形成,但是泡沫稳定剂用量小于下限,难以形成均匀的气泡,且泡孔质量很难控制,若泡沫稳定剂用量大于上限,将大大降低了泡沫泡孔凝胶张力,使泡孔壁强度和弹性降低,难以留住气体,泡沫容易崩坍。

[0016] 本发明所述的发泡剂,主要为水,也可以为水和一种或多种低沸点氟代烃类或烃类化合物组成的混合物,水属于化学发泡剂,为主要发泡剂,而低沸点化合物属于物理发泡剂,为辅助发泡剂。常用的物理发泡剂有氯氟烃(CFC)、氢氯氟烃(HCFC)、氢氟烃(HFC)、烷烃(HC),以及液态CO<sub>2</sub>等发泡剂,具体可選用CFC-11、HCFC-141b、HCFC-22、HCFC-123、HFC-245fa、HFC-152a、环戊烷、正戊烷、异戊烷、二氯甲烷(MC)等化合物。发泡剂的作用:一是为了降低材料的密度,节约材料成本;二是使聚氨酯反应混合液,在固化前能够产生一定的体积膨胀,能够较好地填充空隙。发泡剂的用量应结合配合比特定和使用环境温度来确定,当发泡剂用量较大时,会导致反应制得的材料泡孔粗大问题;用量较小时,反应制得的材料膨胀倍数低,难以密实饱满低填充空隙。

[0017] 所述的阻燃剂为含氯、溴、磷、锑、氮、硼等元素的有机阻燃剂或者为无机阻燃剂,也可采用含阻燃元素的反应性阻燃剂。如三磷酸酯(TCPP)、三磷酸酯(TCEP)、三磷酸酯(TDCPP)、三溴新戊醇、二溴新戊二醇、三氧化锑、氢氧化铝、硼酸盐、聚磷酸铵等上述一种或多种物质的混合物。

[0018] 本发明所述的抗氧化剂为受阻酚类化合物和亚磷酸酯化合物,如四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(抗氧剂1010)、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(抗氧剂264)、亚磷酸三苯酯、三壬基代苯基亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯等上述一种或一种多种质组成的混合物。在聚氨酯泡沫材料中添加入微量的抗氧剂即可起阻滞聚氨酯热氧化的作用,显著提高聚氨酯的耐候性能和耐紫外光性能。

[0019] 当制造本发明的软质聚氨酯泡沫塑料时,还可以根据需要使用光稳定剂,可塑剂、着色剂和填料等通用的其他各种添加剂、助剂。

[0020] 本发明所制得的软质聚氨酯泡沫材料具有优异的物理力学性能和耐久性能,其密度 $\geq 150\text{kg/m}^3$ ,撕裂强度 $\geq 600\text{N/m}$ ,拉伸强度 $\geq 0.3\text{MPa}$ ,粘接强度 $\geq 0.2\text{MPa}$ ,断裂伸长率 $\geq 120\%$ ,回弹率 $\geq 55\%$ ,压缩永久变形(75%,70°C/24h) $< 15\%$ (压缩永久变形指在70°C环境下,试件压缩75%,恒压保持24h后的变形率),阻燃性能达B1级以上。

[0021] 该软质聚氨酯泡沫材料具有高密度、粘接强度、撕裂强度、回弹率,及低压缩永久变形,高阻燃性的特性,可以较好地适用于铁路道砟、公路级配碎石等散粒体的柔性固结,能够保持原有结构的诸多优点,又提高结构的整体性和稳定性,大大降低了散粒体颗粒之间的磨损、粉化,提高结构的使用寿命。

[0022] 本发明所述的软质聚氨酯泡沫材料的应用,最好使用双液型的高压发泡机,将已经恒温好的异氰酸酯与多元醇及其它所有原料的混合物,经高压混合形成反应型混合液,注入到已经处理过的道砟或级配碎石等散粒体颗粒之间的孔隙中,通过反应发泡填充其中孔隙,将这些散粒体粘接在一起,起到柔性固结的作用。

## 具体实施方式

[0023] 以下通过具体实施例介绍本发明的实现和所具有的有益效果,但本发明并不局限

于此。

[0024] 分别将异氰酸酯以外全部原料混合物（多元醇体系）以及异氰酸酯的液料温度调整至  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。按表 1 所述的配合比分别计量各原材料的用量，然后将异氰酸酯加入多元醇体系中，用高速搅拌机以 3000rpm 速度搅拌混合 10 秒。将刚混合好的聚氨酯浆液在室温状态注入上部敞开、内部用聚乙烯膜覆盖的直径为 500mm，高 500mm 的圆筒形模具内。15min 后从模具取出软质聚氨酯泡沫，冷却至室温  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ ，然后放置在相对湿度为 50%，温度为  $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$  的恒温恒湿养护箱内养护 48 小时后取出，按表中所列的标准进行制样，然后再放入养护箱内养护至 72 小时，取出试样进行各种物理性能的测试，其测定结果如表 2。材料物理性能的测定方法按照表中所列的各项标准进行。

[0025] 其中，表 2 所述的粘结强度试验方法具体如下：先将制备道砟或级配碎石所用岩石切割成尺寸为  $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 25\text{mm}$  的试块，再将两块岩石试块对中放置，试块间距离为 20mm，上口敞开，底部和侧面用聚乙烯薄片密封，再从上口注入刚混合好的聚氨酯浆液，通过反应发泡填充其中空间，将两岩石试块粘接在一起。15min 后脱去侧模，将试样放置养护箱中养护 72 小时后取出，采用万能试验机（试验力分辨力为 0.1N，位移分辨力为 0.005mm）对所制的试样进行拉伸试验，拉伸速率为 50mm/min，测定试样拉伸破坏的最大强度，每组试验 6 个试样，取其平均值记为该试样的粘接强度。

[0026] 例 1 ~ 4 为实施例、例 5 ~ 6 为对比例。表 1 中配方栏中的数值表示质量百分含量（%）。

[0027] 表 1 聚氨酯软质泡沫材料对比例与实施例的配合比

[0028]

样品类型	样品名称	实施例				对比例	
		1	2	3	4	1	2
多元醇	聚醚二元醇, Mw=2000	10	10	0	0	0	20
	聚醚二元醇, Mw=4000	0	0	10	10	0	0
	聚醚三元醇, Mw=3000	0	0	0	0	100	80
	聚醚四元醇, Mw=8000	50	50	60	60	0	0
	聚醚六元醇, Mw=12000	40	40	30	30	0	0
异氰酸酯	甲苯二异氰酸酯(TDI) 65/35	17	21	20	19	0	0
	甲苯二异氰酸酯(TDI) 80/20	0	0	0	0	42	44
	1,5-萘二异氰酸酯(NDI)	24	30	28	27	0	0
催化剂	三亚乙基二胺	0	0	0	0	0.5	0.5
	N-甲基玛琳	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0
	辛酸亚锡	0.1	0.1	0	0	0.08	0.08
	二月桂酸二丁基锡	0	0	0.1	0.1	0.08	0.08
交联剂	交联剂, 乙二醇	0	0	0	0	2	2
	二乙基甲苯二胺(DETDA)	0.6	0.6	1.0	1.0	0	0
	三乙醇胺	6	6	5	5	0	0
发泡剂	水	0.3	0.3	0.3	0.3	2.0	2.0
	环戊烷	2	2	2	2	0	0
泡沫稳定剂	硅酮表面活性剂 B-8681	0.8	0.8	0.8	0.8	0	0
	硅酮表面活性剂 BF-2370	0.6	0.6	0.6	0.6	1.0	1.0
抗氧化剂	3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸十八碳醇酯	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0
阻燃剂	五溴二苯醚	20	20	20	20	0	0

[0029] 注：表中  $M_w$  表示化合物的平均分子量。

[0030] 表 2 聚氨酯软质泡沫材料对比例与实施例的实施效果

[0031]

序号	试验项目	实施例				对比例		检验方法
		1	2	3	4	1	2	
1	密度 ( $\text{kg/m}^3$ )	183	192	178	186	115	128	GB/T 6343-2009
2	撕裂强度 (N/m)	680	750	732	710	524	540	GB/T 10808-2006
3	拉伸强度 (MPa)	0.32	0.36	0.34	0.35	0.18	0.22	GB/T 6344-2008
4	断裂伸长率 (%)	147	132	128	151	130	115	
5	压缩永久变形 (75%, 22h, 70°C) /%	6	5	8	5	21	18	GB/T 6669-2008
6	回弹率/%	55	60	58	56	28	32	GB/T 6670-2008
7	120°C干热老化后拉伸强度 变化率 (120°C、24h) /%	-22	-18	-20	-17	-33	-28	GB/T 9640-2008
8	120°C干热老化后断裂伸长 率变化率 (120°C、24h) /%	+2	+5	+3	+4	+10	+8	
9	燃烧性能	B1	B1	B1	B1	B2	B2	GB/T 8624-2006
10	粘结强度 (MPa)	0.24	0.26	0.28	0.22	0.15	0.14	/

[0032] 注：粘接强度试验按照具体实施方式中所述的方法执行。

[0033] 根据以上各实施例 1 ~ 4 和对比例 5 ~ 6 的试验结果可知，本发明通过优选多元醇的品种和用量，匹配合适的催化剂和交联剂体系，并添加适量的泡沫稳定剂、阻燃剂等助剂，综合采用以上几种措施，可以得到具有高密度、粘接强度、撕裂强度、回弹率，及低压缩永久变形，耐老化性能和阻燃性能好的软质聚氨酯泡沫材料。因此，本发明中所得到的软质聚氨酯泡沫能够较好地适用于铁路道砟、公路级配碎石等散粒体的柔性固结，降低散粒体颗粒之间的磨损、粉化，提高结构的整体性、稳定性和使用寿命。