



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109467669 B

(45)授权公告日 2020.05.19

(21)申请号 201710803349.2

(22)申请日 2017.09.08

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109467669 A

(43)申请公布日 2019.03.15

(73)专利权人 北京化工大学
地址 100029 北京市朝阳区北三环东路15号

(72)发明人 张军营 裴须强 刘鑫 程珏

(74)专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通合伙) 11550

代理人 周媛

(51)Int.Cl.

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

(56)对比文件

WO 2017083463 A1,2017.05.18,

CN 104262610 A,2015.01.07,

CN 104837885 A,2015.08.12,

JP 2001072733 A,2001.03.21,

US 2002143139 A1,2002.10.03,

US 2003092786 A1,2003.05.15,

CN 103298848 A,2013.09.11,

S. Kiran et al..Polyurethane

thermoplastic elastomers with inherent radiopacity for biomedical applications.《JOURNAL OF BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH A》.2012,第100A卷(第12期),

S. Kalaimani et al..Catalysis of deblocking and cure reactions of easily cleavable phenol blocked polyisocyanates with poly(polytetrahydrofuran carbonate) diol.《European Polymer Journal》.2017,第91卷

审查员 班会涛

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法及其聚合物

(57)摘要

本发明公开了一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法及其聚合物。方法为溶液法或本体法;溶液法包括:(1)多元醇、异氰酸酯和溶剂混合,制备端NCO的聚氨酯预聚物(2)加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂进行混合扩链;(3)上述产物减压蒸馏或常温挥发。本体法包括:(1)多元醇和异氰酸酯熔融得到预聚物;(2)加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂真空烘箱熟化3~5小时,缓慢冷却到室温。本发明利用卤代双酚类化合物中卤素的强吸电子能力来降低合成产物的解封温度,有效提高了解封程度。该聚合物具有解封温度低、无需催化剂等优点,对热塑性聚氨酯的实际加工应用具有十分重要的意义。

1. 一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法,其特征在于:
所述方法为溶液法或本体法;
溶液法包括:
(1) 多元醇、异氰酸酯和溶剂混合,在60~80℃氮气氛围的条件下制备端NCO的聚氨酯预聚物;
多元醇和异氰酸酯的摩尔比为 (0.45~0.55):1;
溶剂和多元醇的质量比为 (0.2~0.5):1 ;
(2) 往预聚物中加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂进行混合扩链,继续反应1~3小时得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物溶液;
所述卤代双酚类扩链剂是四氯双酚类化合物和四溴双酚类化合物中的一种或组合;
醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂两种扩链剂与多元醇的摩尔比为(0.95~1.15):1;
醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为(0.20~0.25):1;
(3) 上述产物减压蒸馏或常温挥发后可得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物;
本体法包括:
(1) 多元醇和异氰酸酯在60~80℃下熔融搅拌预聚合,得到预聚物;
多元醇和异氰酸酯的摩尔比为 (0.45~0.55):1;
(2) 往预聚物中加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂,高速搅拌2~5分钟后置于70~100℃真空烘箱熟化3~5小时,缓慢冷却到室温得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物;
醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂两种扩链剂与多元醇的摩尔比为(0.95~1.15):1;
醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为(0.20~0.25):1;
所述卤代双酚类扩链剂是四氯双酚类化合物和四溴双酚类化合物中的一种或组合。
2. 如权利要求1所述的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法,其特征在于:
所述多元醇是聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃醚二元醇、聚己二酸乙二醇酯二元醇、聚己二酸丁二醇酯二元醇、聚丁二酸丁二醇酯二元醇、聚己内酯中的一种或组合。
3. 如权利要求1所述的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法,其特征在于:
所述异氰酸酯是4,4'-二苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯中的一种或组合。
4. 如权利要求1所述的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法,其特征在于:
所述溶剂是四氢呋喃、N,N-二甲基酰胺、甲苯、丙酮、乙酸乙酯中的一种或组合。
5. 如权利要求1所述的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法,其特征在于:
所述醇类扩链剂是乙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、1,4-环己二醇中的一种或组合。
6. 如权利要求1~5之一所述方法制备的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。

一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法及聚合物

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子合成技术领域,进一步地说,是涉及一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法及聚合物。

背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯在室温下具有橡胶弹性或塑料特性,在高温下会熔融变为黏流体并可以按照热塑性塑料的加工方式进行加工。但是,氨基甲酸酯基团热稳定性较差,一般在220℃左右会发生分解,而热塑性聚氨酯的加工温度一般在170~190℃,使得热塑性聚氨酯在加工成型过程中断链和分子量下降的危险增加。往往分子量越大,力学强度越高,但是熔体流动性差,需要更高的熔融温度,而高的熔融温度又会导致分子链断裂,降低了材料的力学性能。因此,如何在不影响力学性能的前提下提高熔体流动性已成为热塑性聚氨酯的加工难点和研究目标。

[0003] 刘鑫、张军营等在《热可逆型热塑性聚氨酯的合成与性能研究》中,利用封闭剂与异氰酸酯低温封闭和高温解封闭的热可逆思路,尝试将双酚A作为扩链剂合成聚氨酯,使其在高温下发生解封闭,降低链段长度,从而提高熔体流动性,同时当温度降低时,又能使封闭剂上的羟基与异氰酸酯基再发生封闭反应,增大分子量,从而恢复一定的力学强度。但是研究结果表明双酚A作为扩链剂合成的聚氨酯解封温度高达160℃,且解封程度低,表现为解封后熔体流动性变化不明显,没有实际加工应用的前景。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中出现的问题,本发明提供了一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法及聚合物。利用卤代双酚类化合物中卤素的强吸电子能力来降低合成产物的解封温度,有效提高了解封程度。通过溶液法和本体法,利用传统醇类化合物和卤代双酚类化合物作为扩链剂,合成了一种新型的热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。该聚合物具有解封温度低、无需催化剂等优点,对热塑性聚氨酯的实际加工应用具有十分重要的意义。

[0005] 本发明的目的之一是提供一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物的制备方法。

[0006] 所述方法为溶液法或本体法;

[0007] 溶液法包括:

[0008] (1) 多元醇、异氰酸酯和溶剂混合,在60~80℃氮气氛围的条件下制备端NCO的聚氨酯预聚物;

[0009] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为(0.45~0.55):1;

[0010] 溶剂和多元醇的质量比为(0.2~0.5):1;

[0011] (2) 往预聚物中加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂进行混合扩链,继续反应1~3小时得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物溶液;

[0012] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂与多元醇的摩尔比为(0.95~1.15):1;

[0013] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为(0.20~0.25):1;

[0014] (3) 上述产物减压蒸馏或常温挥发后可得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物；

[0015] 本体法包括：

[0016] (1) 多元醇和异氰酸酯在60~80℃下熔融搅拌预聚合，得到预聚物；

[0017] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为(0.45~0.55):1；

[0018] (2) 往预聚物中加入醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂，高速搅拌2~5分钟后置于70~100℃真空烘箱熟化3~5小时，缓慢冷却到室温得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物；

[0019] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂与多元醇的摩尔比为(0.95~1.15):1；

[0020] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为(0.20~0.25):1；

[0021] 其中，优选：

[0022] 所述多元醇是聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)、聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG)、聚己二酸乙二醇酯二元醇(PEA)、聚己二酸丁二醇酯二元醇(PBA)、聚丁二酸丁二醇酯二元醇(PBS)、聚己内酯(PCL)中的一种或组合。

[0023] 所述异氰酸酯是4,4'-二苯基二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、萘二异氰酸酯(NDI)中的一种或组合。

[0024] 所述溶剂是四氢呋喃、N,N-二甲基酰胺、甲苯、丙酮、乙酸乙酯中的一种或组合。

[0025] 所述醇类扩链剂是乙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、1,4-环己二醇中的一种或组合。

[0026] 所述卤代双酚类扩链剂是四氯双酚类化合物和四溴双酚类化合物中的一种或组合，更优选为四氯双酚A、四溴双酚A、四氯双酚B、四溴双酚B、四氯双酚F、四溴双酚F中的一种或组合。

[0027] 本发明的目的之二是提供一种所述方法制备的低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。

[0028] 本发明具体可采纳以下技术方案：

[0029] 其溶液法制备聚合物的特征在于包括下列步骤：

[0030] (1) 按照摩尔比依次加入多元醇化合物、异氰酸酯和定量溶剂，在氮气氛围80℃的条件下制备端NCO聚氨酯预聚物；

[0031] (2) 在预聚物中加入计量的醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂进行混合扩链，相同条件下反应1~2小时得到大分子量热可逆型热塑性聚氨酯聚合物溶液；

[0032] (3) 上述产物减压蒸馏或常温挥发后即可得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。

[0033] 一种低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物及其制备方法，其本体法制备聚合物的特征在于包括下列步骤：

[0034] (1) 按照摩尔比依次加入多元醇化合物和异氰酸酯，80℃下熔融搅拌预聚合；

[0035] (2) 在预聚物中加入一定摩尔比的醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂，高速搅拌2~5分钟后置于80℃真空烘箱熟化3~5小时，缓慢冷却到室温即可得到热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。

[0036] 本发明的有益结果在于：合成的热可逆型热塑性聚氨酯聚合物具备低温热可逆特性，起始解封温度处在90~105℃之间。在实际应用中，我们合成的聚合物在较低加工温度下，具有较好的熔体流动性能，且又能使聚合物免于分子量下降带来的力学强度降低。该制备方法工艺简单、原材料常见、反应条件简单、反应速率快，从而制备周期短、无污染。

具体实施方式

[0037] 下面结合实施例,进一步说明本发明。

[0038] 实施例中所用原料均为市售。

[0039] 实施例1

[0040] 在250ml的三口瓶中加入30g相对数均分子量为1000的聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG-1000)、15.63g 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),9g N,N-二甲基甲酰胺,80℃氮气氛围下反应1小时,制得端NCO聚氨酯预聚体;然后加入0.59g 1,4-丁二醇和9.64g四氯双酚A,继续反应1.5小时;最后减压蒸馏得到低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。经不同温度下的红外测试,合成的聚合物在90℃可以发生解封;且通过来回的加热和冷却处理,红外结果又显示出聚合物具有热可逆行为。

[0041] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为0.48:1;

[0042] 溶剂和多元醇的质量比为0.3:1;

[0043] 两种扩链剂与多元醇的摩尔比为1.1:1;

[0044] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为0.25:1。

[0045] 实施例2

[0046] 在250ml的三口瓶中加入30g相对数均分子量为1000的聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG-1000)、14.15g 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),12g N,N-二甲基甲酰胺,70℃氮气氛围下反应1.5小时,制得端NCO聚氨酯预聚体;然后加入0.49g 1,4-丁二醇和13.06g四溴双酚A,继续反应2小时;最后减压蒸馏得到低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。经不同温度下的红外测试,合成的聚合物在100℃可以发生解封;且通过来回的加热和冷却处理,红外结果又显示出聚合物具有热可逆行为。

[0047] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为0.53:1;

[0048] 溶剂和多元醇的质量比为0.4:1;

[0049] 两种扩链剂与多元醇的摩尔比为0.98:1;

[0050] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为0.23:1。

[0051] 实施例3

[0052] 在250ml的三口瓶中加入30g相对数均分子量为1000的聚己二酸丁二醇酯二元醇(PBA-1000)、10.44g甲苯二异氰酸酯(TDI-100),10g二甲苯,80℃氮气氛围下反应1小时,制得端NCO聚氨酯预聚体;然后加入0.37g乙二醇和13.46g四溴双酚A,继续反应1小时;最后减压蒸馏得到低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。经不同温度下的红外测试,合成的聚合物在95℃可以发生解封;且通过来回的加热和冷却处理,红外结果又显示出聚合物具有热可逆行为。

[0053] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为0.5:1;

[0054] 溶剂和多元醇的质量比为0.33:1;

[0055] 两种扩链剂与多元醇的摩尔比为1.02:1;

[0056] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为0.24:1。

[0057] 实施例4

[0058] 在250ml的三口瓶中加入30g相对数均分子量为1000的聚己内酯二元醇(PCL-1000)、15.30g 4,4-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)80℃下熔融搅拌预聚合10min;然后加入

0.54g 1,4-丁二醇和9.90g四氯双酚A,快速搅拌4min。最后将混合物置于85℃的真空烘箱中熟化4小时,缓慢冷却到室温即可得低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。经不同温度下的红外测试,合成的聚合物在100℃可以发生解封;且通过来回的加热和冷却处理,红外结果又显示出聚合物具有热可逆行为。

[0059] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为0.49:1;

[0060] 两种扩链剂与多元醇的摩尔比为1.1:1;

[0061] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为0.22:1。

[0062] 实施例5

[0063] 在250ml的三口瓶中加入30g相对数均分子量为1000的聚四氢呋喃醚二元醇(PTMG-1000)、13.32g的异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),12g N,N-二甲基甲酰胺,60℃氮气氛围下反应2小时,制得端NCO聚氨酯预聚体;然后加入0.54g1,4-丁二醇和8.78g四氯双酚A,继续反应2.5小时;最后减压蒸馏得到低温热可逆型热塑性聚氨酯聚合物。经不同温度下的红外测试,合成的聚合物在105℃可以发生解封;且通过来回的加热和冷却处理,红外结果又显示出聚合物具有热可逆行为。

[0064] 多元醇和异氰酸酯的摩尔比为0.5:1;

[0065] 溶剂和多元醇的质量比为0.4:1;

[0066] 两种扩链剂与多元醇的摩尔比为1:1;

[0067] 醇类扩链剂和卤代双酚类扩链剂的摩尔比为0.25:1。