



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112646176 A

(43) 申请公布日 2021.04.13

(21) 申请号 202011497509.3

(22) 申请日 2020.12.17

(71) 申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 汤栋霖 张广照 张志煌

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 何淑珍 江裕强

(51) Int. Cl.

C08G 71/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

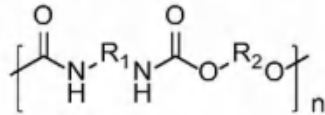
(54) 发明名称

一种基于脲醇解制备的聚氨酯及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于高分子材料领域,公开了一种基于脲醇解制备的聚氨酯及其制备方法与应用。所述的聚氨酯含有氨基甲酸酯键的聚合物,由尿素的氨解产物二元脲与二元醇缩聚得来,具体步骤如下:(1)先将尿素的氨解产物二元脲与二元醇在无催化剂或催化剂的催化下60-300℃加热搅拌0.5-12小时;(2)再在0-1000Pa压强下反应1-24小时,经过后处理得到聚氨酯。本发明的聚氨酯制备方法无需异氰酸酯参与,不会受到异氰酸酯单体可选择范围窄的限制,在聚氨酯分子结构设计方面具有极大的选择性,可根据实际实用需要进行分子设计,制备符合性能需求的聚合物产品,具有广阔的应用前景。

1. 一种基于脲醇解制备的聚氨酯,其特征在于,该聚氨酯的通式如式(I)所示:



(I)

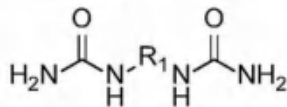
式中 R_1 是 C_2 - C_{20} 的亚烷基, R_2 独立地是 C_2 - C_{20} 的亚烷基或者主链上含芳香族取代基的 C_1 - C_{20} 的亚烷基或者是分子量为400-20000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段,所述 n 在6-300范围内。

2. 权利要求1所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 先在常压下将二元脲与二元醇在无催化剂或催化剂的催化下60-300℃加热搅拌0.5-12小时;

(2) 再在0-1000Pa压强下反应1-24小时,得到聚氨酯产物。

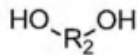
3. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的二元脲,其结构通式如式(II)所示:



(II)

式中 R_1 是 C_2 - C_{20} 的亚烷基。

4. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述二元醇,其选自以下通式(III):



(III)

R_2 为 C_2 - C_{20} 的亚烷基或者主链上含芳香族取代基的 C_1 - C_{20} 的亚烷基或者是分子量为400-20000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段。

5. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述二元脲为尿素氨解产物。

6. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的二元脲与二元醇的摩尔比为1:(1-5)。

7. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的催化剂为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化铝、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸镁、碳酸铯、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二醋酸二丁基锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、钛酸四丁酯、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶中的一种或多种混合使用。

8. 根据权利要求2所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述催化剂用量为反应单体总质量的0.1%-100%。

9. 根据权利要求2-8任一项所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,其特征
在于,步骤(2)所述的反应温度为60-300℃。

10. 权利要求1所述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯在制备抗静电保护膜中的应用。

一种基于脲醇解制备的聚氨酯及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,具体涉及一种基于脲醇解制备的聚氨酯及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 聚氨酯具有优良的机械性能,广泛应用于家具、建筑、制鞋、体育、家电和交通运输等行业,常用异氰酸酯与醇类反应制备。而异氰酸酯种类有限,制备过程涉及高毒性的光气,并且异氰酸酯活性高,对储存和运输具有较高的要求,同时,异氰酸酯的制备技术长期受国外技术垄断,只在近些年情况有些改观。

[0003] 近年来非异氰酸酯法制备聚氨酯受到重视,这种方法可以绕开异氰酸酯的技术壁垒,同时以相对低毒性的方式制备聚氨酯,最重要的是非异氰酸酯法可选用的分子结构更加多样化,这对于成品聚氨酯的性能及应用范围的多元化十分重要。非异氰酸酯法制备聚氨酯指的是不直接利用异氰酸酯与醇或胺的反应制备聚氨酯。

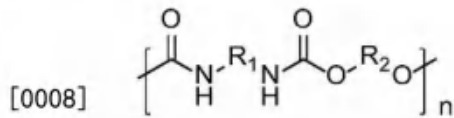
[0004] 目前主要可以通过以下几种非异氰酸酯法合成聚氨酯。第一种,聚氨基甲酰氯与多元醇或者多氯甲酸酯与二胺缩聚等方法,这种方法虽然不用异氰酸酯,但是许多原料的合成需要利用光气。第二种,酰基叠氮化物重排或者羧酰胺(霍夫曼重排)等重排反应制备,这类方法过程中利用了酰基叠氮化物、甲酰胺和异羟肟叠氮化物等有害毒性物质。第三种,氮丙啶或者环氨基甲酸酯开环聚合,这种方法依旧会涉及光气,并且氮丙啶有毒。第四种,通过多元碳酸酯和脂肪族二胺或者脂环族二胺反应制备。这种方法是目前较为优良的方案,但是碳酸酯的合成通常涉及高温高压,对设备要求较高。比如,有专利(CN111484613A)报道在3-4MPa高压釜中,利用溴化钾和二甲氨基吡啶做催化剂催化环氧大豆油和二氧化碳反应制备环碳酸酯,然后再将环碳酸酯和胺类反应制备了非异氰酸酯法温敏性聚氨酯,这种方法利用了高压釜做反应器,对设备要求较高。并且由该法制备的聚氨酯含有大量的羟基,产品的性能受到极大的限制。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种基于脲醇解制备聚氨酯及其制备方法与应用,该方法为新型的非异氰酸酯法制备聚氨酯的方法。这种聚氨酯由尿素的氨解产物二元脲和二元醇进行醇解反应而来,反应条件不苛刻,无需高压环境,也不怕水对反应的影响,同时不涉及高毒性物质。更重要的是,原料可以来源于可再生的生物质资源,对资源的可持续发展具有重要意义。

[0006] 本发明通过以下技术实现:

[0007] 一种基于脲醇解制备的聚氨酯,该聚氨酯的通式如式(I)所示:



(I)

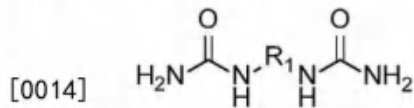
[0009] 式中R₁是C₂-C₂₀的亚烷基,R₂独立地是C₂-C₂₀的亚烷基或者主链上含芳香族取代基的C₁-C₂₀的亚烷基或者是分子量为400-20000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段,n在6-300范围内。

[0010] 上述的一种基于脲醇解制备的聚氨酯的制备方法,该制备方法为尿素的氨解产物脲与二元醇在无催化剂或催化剂的催化下的缩聚,具体步骤如下:

[0011] (1)先在常压空气氛围中将二元脲与二元醇在无催化剂或催化剂的催化下60-300℃加热搅拌0.5-12小时;

[0012] (2)再在0-1000Pa压强下反应1-24小时得到聚氨酯。

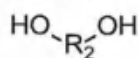
[0013] 进一步地,步骤(1)所述的二元脲,其结构通式如式(II)所示:



(II)

[0015] 式中R₁是C₂-C₂₀的亚烷基。

[0016] 进一步地,步骤(1)所述二元醇通式如下:



(III)

[0018] R₂为C₂-C₂₀的亚烷基或者主链上含芳香族取代基的C₁-C₂₀的亚烷基或者是分子量为400-20000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段。

[0019] 进一步地,步骤(1)所述二元脲为尿素氨解产物。

[0020] 反应过程无需异氰酸酯参与,仅通过尿素衍生物脲的醇解即可实现。

[0021] 进一步地,步骤(1)所述的二元脲与二元醇的摩尔比为1:(1-5)。

[0022] 进一步地,步骤(1)的反应过程无催化剂或者有催化剂催化进行。如用催化剂,则催化剂为氢氧化锂,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化铷,氢氧化铯,氢氧化镁,氢氧化钙,氢氧化锶,氢氧化钡,氢氧化铝,碳酸钠,碳酸钾,碳酸钙,碳酸镁,碳酸铯,二月桂酸二丁基锡,辛酸亚锡,二醋酸二丁基锡,二(十二烷基硫)二丁基锡,钛酸四丁酯,1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯,1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯,1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯,7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶中的一种或多种混合使用。

[0023] 进一步地,步骤(1)所述催化剂用量为单体总质量的0.1%-100%。

[0024] 进一步地,步骤(2)所述的温度为60-300℃。

[0025] 所述的基于脲醇解制备的聚氨酯在制备抗静电保护膜中的应用。

[0026] 相对于现有技术,本发明具有如下优点及有益效果:

[0027] 本发明制备方法为非异氰酸酯法制备聚氨酯的新方法,制备聚氨酯过程不涉及高压设备,不需要避光和隔绝水氧,通过尿素氨解制备中间体脲,反应条件较为温和。可以通

过设计第一步尿素氨解的胺类以及第二步醇类的结构对聚氨酯的最终结构进行调控,进而调控聚氨酯的热学和力学性能。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明做进一步详细的描述,但本发明的实施方式和保护范围不限于此。

[0029] 实施例1

[0030] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加202.26g (1.0mol) 六亚甲基二脲、90.12g (1.0mol) 1,4-丁二醇及0.11g氢氧化钾,120℃加热搅拌4小时,再在原温度下减压至200Pa反应4小时,得聚氨酯。产率为85%。

[0031] 实施例2

[0032] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加230.31g (1.0mol) 八亚甲基二脲、118.17g (1.0mol) 1,6-己二醇及0.28g碳酸钾,140℃加热搅拌2小时,再在原温度下减压至300Pa反应10小时,得聚氨酯。产率为90%。

[0033] 实施例3

[0034] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加174.20g (1.0mol) 四亚甲基二脲、400.00g (1.0mol) 聚乙二醇400及6.32g二月桂酸二丁基锡,300℃加热搅拌0.5小时,再在180℃温度下减压至80Pa反应1小时,得聚氨酯。产率为82%。

[0035] 实施例4

[0036] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加146.15g (1.0mol) 二亚甲基二脲、800.00g (1.0mol) 聚丙二醇800及0.01g钛酸四丁酯,170℃加热搅拌1小时,再在190℃温度下减压至10Pa反应12小时,得聚氨酯。产率为81%。

[0037] 实施例5

[0038] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加258.37g (1.0mol) 十亚甲基二脲、146.23g (1.0mol) 1,8-辛二醇及40.4g辛酸亚锡,160℃加热搅拌2小时,再在200℃温度下减压至100Pa反应10小时,得聚氨酯。产率为86%。

[0039] 实施例6

[0040] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加286.42g (1.0mol) 十二亚甲基二脲、4000.00g (1.0mol) 聚乙二醇4000及1.71g氢氧化钡,150℃加热搅拌1小时,再在180℃温度下减压至80Pa反应9小时,得聚氨酯。产率为87%。

[0041] 实施例7

[0042] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加174.20g (1.0mol) 四亚甲基二脲、104.15g (1.0mol) 新戊二醇,110℃加热搅拌0.5小时,再在150℃温度下减压至100Pa反应12小时,得聚氨酯。产率为80%。

[0043] 实施例8

[0044] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加188.23g (1.0mol) 五亚甲基二脲、400.00g (1.0mol) 聚乙二醇400及0.56g碳酸钾,120℃加热搅拌1小时,再在160℃温度下减压至1000Pa反应8小时,得聚氨酯。产率为83%。

[0045] 实施例9

[0046] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加230.31g (1.0mol) 八亚甲基二脲、2800g (1.0mol) 聚碳酸(1,6-己二醇)酯二醇(2800Da)及6.21g 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯, 150℃加热搅拌1小时,再在180℃温度下减压至80Pa反应16小时,得聚氨酯。产率为89%。

[0047] 实施例10

[0048] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中添加216.29g (1.0mol) 七亚甲基二脲、400.00g (1.0mol) 聚丙二醇400及6.32g二月桂酸二丁基锡,60℃加热搅拌12小时,再在60℃温度下减压至100Pa反应24小时,得聚氨酯。产率为80%。制备产物具有较好柔韧性,可用于制备抗静电保护膜。

[0049] 以上实施例仅为本发明较优的实施方式,仅用于解释本发明,而非限制本发明,本领域技术人员在未脱离本发明精神实质下所作的改变、替换、修饰等均应属于本发明的保护范围。