



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102153856 B

(45) 授权公告日 2014.02.12

(21) 申请号 201110044584.9

*C08J 3/28* (2006.01)

(22) 申请日 2011.02.24

*C08J 3/24* (2006.01)

(73) 专利权人 中山大学

地址 510275 广东省广州市海珠区新港西路  
135 号

(56) 对比文件

US 2008021166 A1, 2008.01.24,  
US 20080021166 A1, 2008.01.24,  
JP 昭 56-145946 A, 1981.11.13,  
US 6331376 B1, 2001.12.18,

(72) 发明人 凌军 容敏智 章明秋

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限  
公司 44102

审查员 许喆

代理人 陈卫

(51) Int. Cl.

*C08L 75/08* (2006.01)

*C08L 75/06* (2006.01)

*C08G 18/66* (2006.01)

*C08G 18/30* (2006.01)

*C08G 18/32* (2006.01)

*C08G 18/38* (2006.01)

*C08J 5/18* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜及其制备和  
修复方法

(57) 摘要

本发明涉及一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜  
及其制备方法和修复方法。该聚氨酯薄膜主要包  
括 10-40 份酚羟基香豆素衍生物, 10-50 份烷基溴  
醇化合物, 10-40 份多异氰酸酯, 10-30 份聚醚多  
元醇或聚酯多元醇。制备方法是: 在无水碳酸钾  
的作用下, 酚羟基香豆素衍生物与烷基溴醇化  
合物生成醇羟基香豆素; 再将醇羟基香豆素与多异  
氰酸酯及聚醚或聚酯多元醇反应, 得聚氨酯溶液,  
成膜后经 350nm 紫外光照射交联, 制得聚氨酯薄  
膜。通过 254-350nm 紫外光辐照受损面, 使还原的  
香豆素单体再次发生二聚交联反应, 达到裂纹修  
复的目的。相对于现有技术, 本发明不但具有成膜  
性能好, 透明度高的特点; 而且修复工艺简单成  
本低廉。

1. 一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜,其特征在于,该聚氨酯薄膜按重量份数算,主要包括以下组分:

|             |          |
|-------------|----------|
| 酚羟基香豆素衍生物   | 10-40 份  |
| 烷基溴醇化合物     | 10-50 份  |
| 多异氰酸酯       | 10-40 份  |
| 聚醚多元醇或聚酯多元醇 | 10-30 份; |

所述的酚羟基香豆素衍生物为单酚羟基香豆素化合物或双酚羟基香豆素化合物中的一种或其混合物;

制备方法包括以下步骤:

(1)在 50-100℃下,在无水碳酸钾的作用下,使酚羟基香豆素衍生物与烷基溴醇化合物在溶剂体系下反应生成醇羟基香豆素;

(2)在 50-80℃下,0.001-0.05 重量份的有机锡类或叔胺类催化剂的作用下,将醇羟基香豆素与多异氰酸酯及聚醚或聚酯多元醇反应,得聚氨酯溶液;将该聚氨酯溶液涂覆于制膜板上,然后在 50-80℃下真空干燥 48 小时,再经 350nm 紫外光照射 10-200min 交联,得到具有光致自修复功能的聚氨酯薄膜。

2. 按照权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜,其特征在于,所述的烷基溴醇化合物为溴甲醇或 2-溴乙醇同系物中的任一种或其混合物。

3. 按照权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜,其特征在于,所述的多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、TDI 三聚体、HDI 三聚体、IPDI 三聚体中任一种或其混合物。

4. 按照权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜,其特征在于,所述的聚酯多元醇或聚醚多元醇选自聚乙二醇,聚四氢呋喃二醇,聚氧化丙烯二醇,四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇,聚己二酸乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇,聚己二酸一缩二乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇一缩二乙二醇酯二醇,聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸新戊二醇-1,6-己二醇酯二醇,聚己二酸蓖麻油酯多元醇,聚 $\epsilon$ -己内酯二醇,聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇中的任一种或其混合物,平均分子量为 200-4000g/mol。

5. 按照权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜,其特征在于,所述的溶剂为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、环己酮、甲乙酮、二氧六环中的任一种或其混合物。

6. 按照权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜,其特征在于,反应步骤 2 所采用的有机锡类或叔胺类催化剂,选自二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二亚乙基三胺、二甲基十六胺、双二甲基胺基乙基醚、三亚乙基二胺、N-乙基吗啡啉、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、吡啶或 N,N-二甲基吡啶中的一种或其混合物的 10-50% (重量百分数)的乙酸乙酯或乙酸丁酯溶液。

7. 权利要求 1 所述的聚氨酯薄膜的修复方法,其特征在于,先采用 254nm 紫外光照射划伤或微裂纹处 0-20min,然后采用 350nm 紫外光照射 10-200min 或太阳光照射 3-5h,即可达到裂纹修复的目的。

## 一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜及其制备和修复方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜及其制备方法和修复方法。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯,是主链上含有重复氨基甲酸酯基团的大分子化合物的统称,由有机二异氰酸酯或多异氰酸酯与二羟基或多羟基化合物加聚而成。聚氨酯树脂合成时,可以通过改变原料化学结构、规格指标、品种等调节配方组合,制出各种性能和用途的制品,如导电、导磁、耐高温、耐低温、耐磨、难燃、高回弹、慢回弹、高密度,低密度等制品,通常聚氨酯树脂制成的产品有泡沫塑料、弹性体、涂料、胶黏剂、纤维、合成皮革以及铺面材料等品种。它广泛应用于机电、船舶、航空、车辆、土木建筑、轻工以及纺织等部门。这些制品尤其是涂料和人造革等,在使用过程中常常会遭受碰撞、刮擦或因老化而开裂,直接影响相关产品的外观和使用寿命。为了解决这一问题,使材料具有裂纹自愈合的能力是最有效的方法之一。目前已报道的聚氨酯材料的自修复机理有氢键自修复、热可逆自修复、微胶囊自修复等。但上述的聚氨酯材料的透明度和成膜性比较差;且自我修复工艺要求和成本都比较高,特别是经多次损伤后自我修复功能则有较大幅度的减弱,影响了自修复聚氨酯薄膜的广泛应用。

[0003] 香豆素,又名 1,2- 苯并吡喃酮,是一种重要的香料。它的特征在于香豆素内酯环上的双键在 350nm 紫外光或太阳光辐照作用下,发生二聚反应,形成四元环结构;继而在 254nm 辐照作用下发生逆二聚反应,四元环打开并还原为原来的香豆素单体。最近几十年已有大量的工作将香豆素基团引入到大分子结构中,并证实了香豆素在大分子体系中的光致可逆的二聚反应,其应用主要面向药物光致可控释放、光控自组装、电致发光、液晶及光刻胶方面。而应用在改性型聚氨酯薄膜上还没见相关报道。

### 发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜,并进一步公开其制备方法和修复方法。

[0005] 其原理在于:将香豆素的光致可逆二聚性质引入聚氨酯材料中,赋予聚氨酯材料光致可逆的自修复功能,从而延长聚氨酯材料的使用寿命。其特点是将带有酚羟基的香豆素衍生物与烷基溴醇反应,得到含有醇羟基的香豆素衍生物,然后将含有醇羟基的香豆素衍生物与多异氰酸酯和聚醚或聚酯多元醇反应生成含有香豆素侧基的聚氨酯材料。香豆素基团在该材料中具有很好的光可逆性能,并对微裂纹具有良好的修复效果。

[0006] 本发明通过以下技术措施实现:其中所述原料份数除特殊说明外均为重量份数。

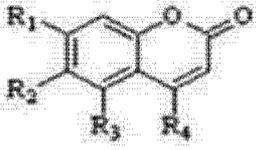
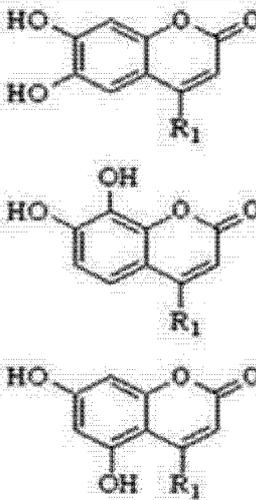
[0007] 一种光致可逆自修复聚氨酯薄膜,按重量份数算,主要包括以下组分:

[0008] 酚羟基香豆素衍生物 10-40 份

[0009] 烷基溴醇化合物 10-50 份

[0010] 多异氰酸酯 10-40 份

- [0011] 聚醚多元醇或聚酯多元醇 10-30 份。  
 [0012] 其中,所述的酚羟基香豆素衍生物为单酚羟基香豆素化合物、双酚羟基香豆素化合物  
 [0013] 物之中任一种或其混合物。分子结构可如下所示:  
 [0014]

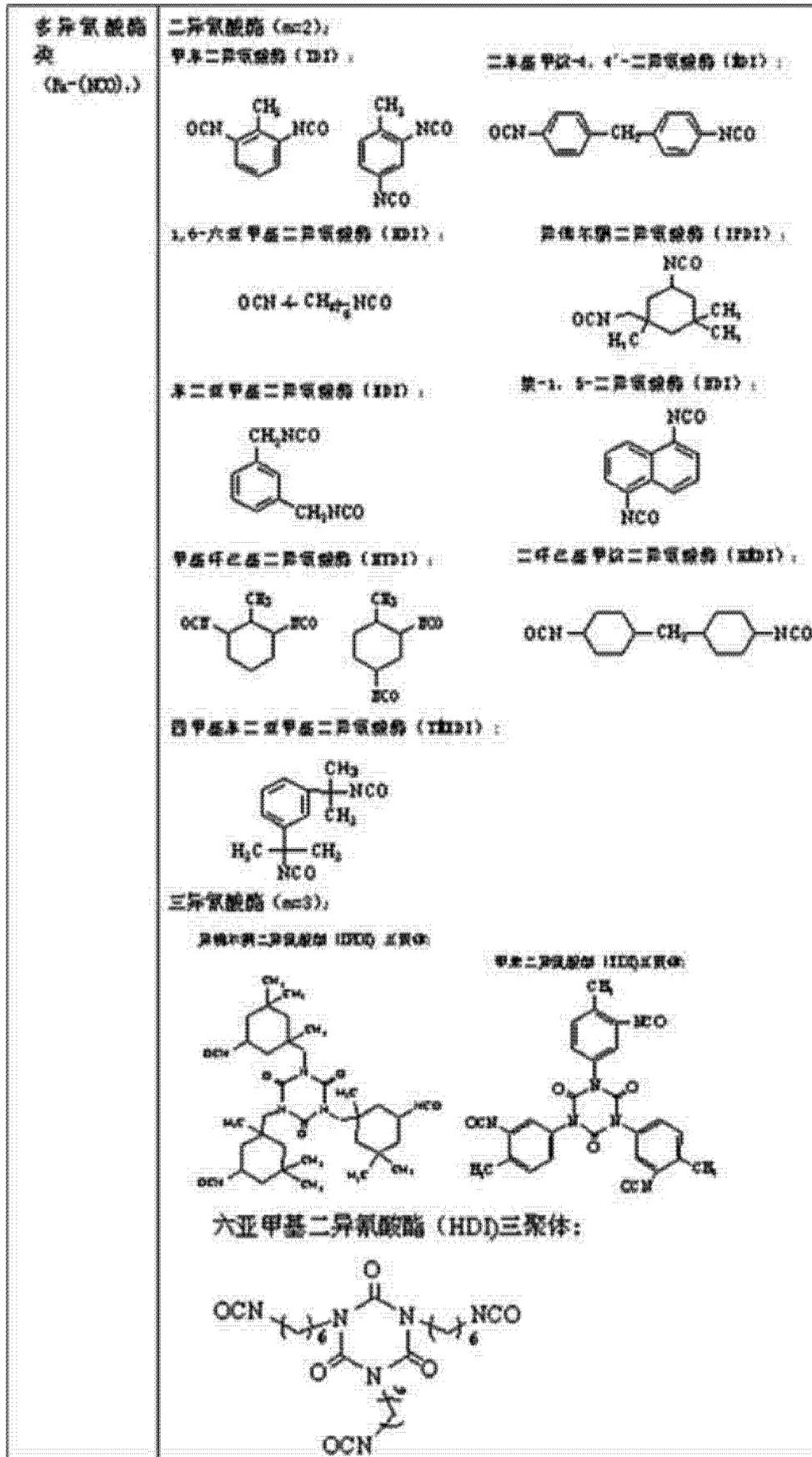
|                                                                                 |                                                                                    |                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 单酚羟基类香豆素衍生物 (R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub> 中之一为-OH时, 其它则为-H) |   | R <sub>1</sub> = -OH<br>-H<br>R <sub>2</sub> = -OH<br>-H<br>R <sub>3</sub> = -OH<br>-H<br>R <sub>4</sub> = -H<br>-Me<br>-OMe<br>-Et |
| 双酚羟基类香豆素衍生物                                                                     |  | R <sub>1</sub> = -H<br>-Me<br>-OMe<br>-Et<br>R <sub>1</sub> = -H<br>-Me<br>-OMe<br>-Et<br>R <sub>1</sub> = -H<br>-Me<br>-OMe<br>-Et |

[0015] 所述的烷基溴醇化合物为溴甲醇, 2- 溴乙醇同系物中的任一种或其混合物。它们的分子结构可如下所示:

[0016]

|          |                                       |                |
|----------|---------------------------------------|----------------|
| 烷基溴醇类化合物 | $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ | 其中n=1,2,3 ……18 |
|----------|---------------------------------------|----------------|

[0017] 所述的多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯, 二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯, 异佛尔酮二异氰酸酯, 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯, 苯二亚甲基二异氰酸酯, 萘-1,5-二异氰酸酯, 甲基环己基二异氰酸酯, 二环己基甲烷二异氰酸酯, 四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯, TDI 三聚体, HDI 三聚体, IPDI 三聚体中任一种或其混合物。分子结构可如下所示:



[0018] 所述的聚酯或聚醚多元醇为聚乙二醇,聚四氢呋喃二醇,聚氧化丙烯二醇,四氢呋喃-氧化丙烯共聚二醇,聚己二酸乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-丙二醇酯二醇,聚己二

酸一缩二乙二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇一缩二乙二醇酯二醇,聚己二酸-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸乙二醇-1,4-丁二醇酯二醇,聚己二酸新戊二醇-1,6-己二醇酯二醇,聚己二酸蓖麻油酯多元醇,聚 $\epsilon$ -己内酯二醇,聚碳酸-1,6-己二醇酯二醇中的任一种或其混合物,平均分子量为200-4000g/mol。

[0019] 所述的聚氨酯薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0020] (1)在50-100℃下,在无水碳酸钾的作用下,使酚羟基香豆素衍生物与烷基溴醇化合物在溶剂体系下反应生成醇羟基香豆素;

[0021] (2)在50-80℃下,0.001-0.05重量份的有机锡类或叔胺类催化剂的作用下,将醇羟基香豆素与多异氰酸酯及聚醚或聚酯多元醇反应,得聚氨酯溶液;将该聚氨酯溶液涂覆于制膜板上,然后在50-80℃下真空干燥48小时,再经350nm紫外光照射10-200min交联,得具有光致自修复功能的聚氨酯薄膜。

[0022] 所述的溶剂为丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、环己酮、甲乙酮、二氧六环中的任一种或其混合物。

[0023] 其中,反应步骤2所采用的有机锡类或叔胺类催化剂,可选自二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、三乙胺、二亚乙基三胺、二甲基十六胺、双二甲基胺基乙基醚、三亚乙基二胺、N-乙基吗啡啉、甲基二乙醇胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、吡啶或N,N-二甲基吡啶中的一种或其混合物的10-50% (重量百分数)的乙酸乙酯或乙酸丁酯溶液。

[0024] 所述的聚氨酯薄膜的修复方法为:先采用254nm紫外光照射划伤或微裂纹处0-20min,然后采用350nm紫外光照射10-200min或太阳光照射3-5h,即可达到裂纹修复的目的。

[0025] 相对于现有技术,本发明具有以下优点:

[0026] 一、所得的聚氨酯材料透明性高,热稳定性好,强度优异,成膜性好,易施工;

[0027] 二、香豆素基团在聚氨酯基体中具有可逆二聚性质,该材料在254nm和350nm紫外光或太阳光辅助下,对微裂纹具有良好的修复效果;光反应具有较宽的温度适应范围并且效率高;

[0028] 三、修复的工艺条件简单,成本低;

[0029] 四、所得的聚氨酯材料具有相同部位多次重复修复功能。

## 具体实施方式

[0030] 下面通过实施例对本发明进行具体描述,有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进行进一步说明,但不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明的内容作出一些非本质的改进和调整。

[0031] 实施例1

[0032] 室温并在氩气保护条件下,将20g 7-羟基-4-甲基香豆素加入250ml的两口烧瓶中,加入100gN,N-二甲基甲酰胺并开动电磁搅拌使7-羟基-4-甲基香豆素溶解,然后匀速滴加20g的2-溴乙醇,5min后一次性加入32g催化剂无水碳酸钾,将反应体系温度升至88℃反应18h后结束反应;当反应体系温度降到室温后,将其倾倒入400g冰水中搅拌30min,过滤沉淀,并用500g蒸馏水洗涤,50℃干燥48h后用乙酸乙酯重结晶两次即得到含醇羟基的7-羟乙氧基-4-甲基香豆素。

**[0033] 实施例 2**

**[0034]** 将 2g 六亚甲基二异氰酸酯三聚体加入到 50ml 的三口烧瓶中 120℃ 下真空脱气 2h, 降温至 50℃ 后加入 3gN, N- 二甲基甲酰胺溶解并稀释, 开动电磁搅拌并通氩气保护, 然后将实施例 1 中制备的 0.81g 的 7- 羟乙氧基 -4- 甲基香豆素和 1 滴 10% 的二月桂酸二丁基锡乙酸乙酯溶液溶解于 7gN, N- 二甲基甲酰胺并转移至恒压滴液漏斗, 匀速滴加到反应体系中, 1h 内滴完; 将体系温度提高到 70℃ 反应 3h 后, 计量加入 1.26g 聚乙二醇(平均分子量 400g/mol), 70℃ 下继续反应 12h 即得含香豆素侧基的聚氨酯溶液。将此溶液直接涂于聚四氟乙烯板上, 并在 80℃ 下真空干燥 48 小时(真空压力  $<1.3 \times 10^3$  Pa), 最后用 350nm 紫外光辐照 90min 使其中的香豆素基团发生二聚交联反应, 得到具有光致自修复功能的交联聚氨酯薄膜。

**[0035] 实施例 3**

**[0036]** 将 28g 5,7- 二羟基 -4- 甲基香豆素加入 250ml 的两口烧瓶中, 加入 100gN, N- 二甲基甲酰胺溶解并开动电磁搅拌, 然后匀速滴加 56g 的 2- 溴乙醇, 5min 后一次性加入 56g 催化剂无水碳酸钾, 升温到 88℃ 氩气保护下反应 18h 后结束反应, 当反应体系降到室温后, 加入 400g 无水乙醚萃取有机层并过滤掉无机盐  $K_2CO_3$ , 有机层用大量清水洗涤至水相液 pH = 7, 使用减压旋转蒸发器除去溶剂乙醚(真空压力  $<1.3 \times 10^3$  Pa), 得到棕褐色油状混合物, 经柱层析分离(淋洗液为乙酸乙酯 : 石油醚 = 2 : 1)得纯物质 5,7- 二羟乙氧基 -4- 甲基香豆素。

**[0037] 实施例 4**

**[0038]** 将 5g 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI) 加入到 150ml 的三口烧瓶中 120℃ 下真空脱气 2h, 降温至 50℃ 后加入 30gN, N- 二甲基甲酰胺溶解并稀释, 开动电磁搅拌并通氩气保护, 然后依次加入实施例 3 中制备的 6.3g 的 5,7- 二羟乙氧基 -4- 甲基香豆素, 9.1g 聚乙二醇(分子量 400g/mol) 和 1 滴 10% 的二月桂酸二丁基锡乙酸乙酯溶液; 将体系温度提高到 70℃ 反应 12h 即得含香豆素侧基的聚氨酯溶液。将此溶液直接涂于聚四氟乙烯板上, 并 80℃ 真空干燥 48 小时(真空压力  $<1.3 \times 10^3$  Pa), 最后用 350nm 紫外光辐照 90min 使其中的香豆素基团发生二聚交联反应, 得到具有光致自修复功能的交联聚氨酯薄膜。

**[0039] 实施例 5**

**[0040]** 采用薄膜拉伸试验评价材料的修复效率: 将实施例 2 制备的聚氨酯薄膜参考 ISO 527-3 标准制成哑铃型试片, 哑铃型试样在拉伸前先放入 25℃ 的恒温烘箱中恒温 2 小时, 然后在拉伸试验机上拉伸至断裂, 记录为原始拉伸强度。将拉伸断裂的试验的两断裂面进行 254nm 紫外光辐射 1min, 然后小心对齐破坏后的样品断裂面, 更换 350nm 紫外光进行辐射 90min, 取出试样再次进行拉伸试验, 记录为第一次修复后样品的拉伸强度, 修复效率为修复后与修复前的拉伸强度之比; 重复上述修复过程, 得第二次修复后样品的拉伸强度, 第二次修复效率为第二次修复后样品的拉伸强度与原始强度之比; 第三次修复效率的测试和计算方法同第一、第二次修复。结果见表 1。

**[0041] 实施例 6**

**[0042]** 采用薄膜拉伸试验评价材料的修复效率: 将实施例 2 制备的聚氨酯薄膜参考 ISO 527-3 标准制成哑铃型试片, 哑铃型试样在拉伸前先放入 25℃ 的恒温烘箱中恒温 2 小时, 然后在拉伸试验机上拉伸至断裂, 记录为原始拉伸强度。将拉伸断裂的试验的两断裂面进行

254nm 紫外光辐射 1min, 然后小心对齐破坏后样品断裂面, 直接暴露在太阳光下 5h 后, 再次进行拉伸试验, 记录为第一次修复后样品的拉伸强度, 修复效率为修复后与修复前的拉伸强度之比; 重复上述修复过程, 得第二次修复后样品的拉伸强度, 第二次修复效率为第二次修复后样品的拉伸强度与原始强度之比; 第三次修复效率的测试和计算方法同第一、第二次。结果见表 1。

[0043] 实施例 7

[0044] 采用薄膜拉伸试验评价材料的修复效率: 将实施例 2 制备的聚氨酯薄膜参考 ISO 527-3 标准制成哑铃型试片, 哑铃型试样在拉伸前先放入 25℃ 的恒温烘箱中恒温 2 小时, 然后在拉伸试验机上拉伸至断裂, 记录为原始拉伸强度。将拉伸断裂试样的两断裂面小心对齐, 直接用 350nm 紫外光辐照 90min 后, 再次进行拉伸试验, 记录为第一次修复后样品的拉伸强度, 修复效率为修复后与修复前的拉伸强度之比; 重复上述修复过程, 得第二次修复后样品的拉伸强度, 第二次修复效率为第二次修复后样品的拉伸强度与原始强度之比; 第三次修复效率的测试和计算方法同第一、第二次。结果见表 1。

[0045] 表 1. 光致可逆自修复聚氨酯薄膜的多次修复效率比较

[0046]

| 修复实例 | 修复效率 (%) |        |       |        |       |        |
|------|----------|--------|-------|--------|-------|--------|
|      | 第一次      |        | 第二次   |        | 第三次   |        |
| 实施例5 | 70.22    | ±12.53 | 62.91 | ±10.05 | 56.55 | ±11.86 |
| 实施例6 | 38.64    | ±7.87  | 36.89 | ±7.89  | 32.56 | ±6.43  |
| 实施例7 | 33.47    | ±6.61  | 28.44 | ±4.62  | 18.62 | ±2.93  |