



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106832213 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710092928.0 *C08G 18/12*(2006.01)

(22)申请日 2017.02.21 *C08K 5/357*(2006.01)

(71)申请人 东莞市雄林新材料科技股份有限公司 *B29C 47/92*(2006.01)

地址 523000 广东省东莞市道滘镇南丫工业区

(72)发明人 何建雄 王一良 杨博

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋 侯桂丽

(51)Int.Cl.

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种光敏型TPU薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种光敏型TPU薄膜,所述光敏型TPU薄膜由4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚多元醇、扩链剂、5-硝基螺噁嗪以及催化剂制备得到,其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为(2~9):1。通过4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯以及5-硝基螺噁嗪的协同作用,由于二者所含苯环的电子云密度不同,通过控制二者的质量比,可以调控所述光敏型TPU薄膜光照后所显示的颜色。测试表明,所述光敏型TPU薄膜拉伸强度达88MPa,断裂伸长率达719%,回弹率达91%,具有良好的物理性能。同时,所述光敏型TPU薄膜制备工艺简单,可用于工业化生产。

1. 一种光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述光敏型TPU薄膜的原料包括4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚多元醇、扩链剂、5-硝基螺噁嗪以及催化剂,其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为(2~9):1。

2. 根据权利要求1所述的光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述光敏型TPU薄膜的原料按重量份计包括如下组分:

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	30-45 份;
聚醚多元醇	70-90 份;
扩链剂	10-15 份;
5-硝基螺噁嗪	5-15 份;
催化剂	1-5 份。

3. 根据权利要求1或2所述的光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述光敏型TPU薄膜的原料按重量份计包括如下组分:

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	35-42 份;
聚醚多元醇	76-86 份;
扩链剂	12-14 份;
5-硝基螺噁嗪	8-12 份;
催化剂	2-3 份。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述光敏型TPU薄膜的原料按重量份计包括如下组分:

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯	38 份;
聚醚多元醇	82 份;
扩链剂	13 份;
5-硝基螺噁嗪	10 份;
催化剂	3 份。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述聚醚多元醇的主链和侧链上不含芳香类基团;

优选地,所述聚醚多元醇的数均分子量为3000~4000。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的光敏型TPU薄膜,其特征在于,所述扩链剂选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或1,5-戊二醇中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述催化剂为辛酸亚锡、二辛酸二丁锡或二月桂酸二丁锡中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的光敏型TPU薄膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将配方量的聚醚多元醇和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在搅拌条件下于50~60℃抽真空,得到预聚体;

(2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的扩链剂和催化剂,于70~80℃继续反应2~4h;

(3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入配方量的5-硝基螺噁嗪,搅拌1~2h,然后加入双螺杆挤出机中挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述的搅拌速率为500~1000r/min;

优选地,步骤(1)所述的真空的真空度为-0.4~-0.2kPa。

9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述的搅拌速率为500~1000r/min。

10. 根据权利要求7-9任一项所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中设置双螺杆挤出机的喂料段温度为130~140℃;

优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的混合段温度为150~160℃;

优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的挤出段温度为170~180℃;

优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的机头温度为170~180℃。

一种光敏型TPU薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一种光敏型TPU薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯(TPU)是一种新型的有机高分子合成材料,其各项性能优异,可以代替橡胶、软性聚氯乙烯材料PVC。TPU具有优异的物理性能,例如耐磨性,回弹力都好过普通聚氨酯和PVC,耐老化性优于橡胶,可以说是替代PVC和PU的最理想的材料。

[0003] 光致变色制品,特别是用于光学应用的光致变色塑料材料,已成为倍受关注的主题。特别是,光致变色眼用有机玻璃镜片因其相较于普通玻璃镜片表现出的重量优势和耐冲击性,已获商业青睐。此外,光致变色透明片层,例如,交通工具如汽车,船只和飞机上的光致变色玻璃窗,由于该透明片层表现出的潜在的安全特性已引起了人们的兴趣。

[0004] CN 105254910 A公开了一种光致变色薄膜材料及其制备方法,所述光致变色薄膜材料,按质量百分比由叔胺型苯甲酸酯为20-50%,水杨酸酯为1-15%,苯并三氮唑为1-5%,有机硅树脂为5-50%,固化剂为0.5-5%,磷钼酸为10-25%组成;其中所述有机硅树脂与固化剂的质量比为10:1;所述制备方法,将按质量百分比配比、称量好的叔胺型苯甲酸酯,水杨酸酯,苯并三氮唑,有机硅树脂和磷钼酸,放在搅拌机中以300r/min的速度搅拌混合0.5-1.0h,然后加入固化剂,继续以300r/min的转速搅拌0.5h,混合均匀后采用丝网或喷墨印刷的方法涂布在聚氨酯薄膜上,在25-150℃条件下干燥后得到光致变色薄膜材料。该发明将磷钼酸与苯并三氮唑组合,提高了光致变色的灵敏度,然而该光致变色薄膜材料只是将光敏化合物通过一定配比涂敷在聚氨酯表面,长时间使用会出现涂覆层脱落,同时双层膜的折射率不同会导致光透过薄膜后颜色与理论值不同,因此该薄膜材料的制作难度大,且使用寿命短。

[0005] CN 1824686 A公开了一种光敏型聚氨酯及其制备方法,所述光敏型聚氨酯以4,4'-双[(4-氨基)苯硫基]二苯甲酮为二胺单体,利用聚氨酯分子设计的灵活性,该二胺单体和双官能度的异氰酸酯、含叔胺结构的二元醇经过逐步缩聚反应,制得端羟基或者端氨基的光敏性聚氨酯。该化合物中同时含有二苯甲酮和供氢体叔胺结构,其可以单独作为一种新型高分子光引发剂使用,亦可作为低分子量的聚氨酯预聚物使用或用于制备其它感光材料。该发明所述的光敏型聚氨酯材料为紫外光照射下通过硫键的断裂来产生自由基,进而达到光固化的作用。本发明虽然将感光基团引入聚氨酯的主链中,有利于聚氨酯薄膜的制备,但是结合于主链中通过改变聚合度以及聚合单体的比例来控制光敏程度的难度大,由于聚合度的可控性差,导致所述聚氨酯不可控性高,难以进行应用。

[0006] 同时,现有技术中光敏型TPU薄膜,尤其是光致变色的光敏型TPU薄膜主要以改变掺杂的光敏剂的种类来改变薄膜的变色性质,显色受到光敏剂的局限,而使颜色变化种类少且可控性差。

[0007] 因此,为了解决上述问题,研究一种性能更好的光敏型TPU薄膜十分重要。

发明内容

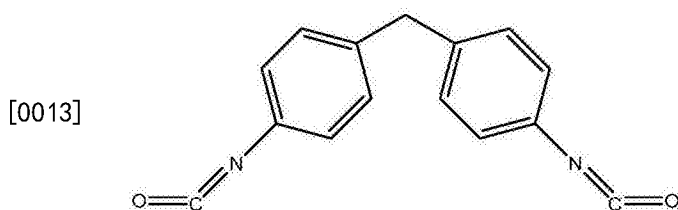
[0008] 针对现有技术的不足,本发明提供一种光敏型TPU薄膜及其制备方法,所述光敏型TPU薄膜感光灵敏度高,颜色变化可控,物理性能良好,生产工艺简单,可用于工业化生产。

[0009] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

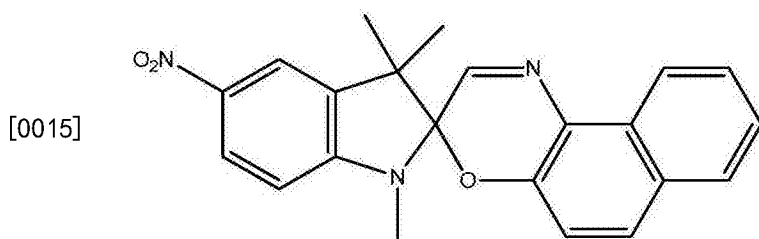
[0010] 本发明目的之一在于提供一种光敏型TPU薄膜,所述光敏型TPU薄膜由4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚多元醇、扩链剂、5-硝基螺噁嗪以及催化剂制备得到,其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为(2~9):1。

[0011] 所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比可以是2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1或9:1等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0012] 其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的结构为:



[0014] 所述5-硝基螺噁嗪的结构为:



[0016] 5-硝基螺噁嗪的一个苯环上连有硝基,因此该苯环属于缺电子结构,该苯环的电子云密度低;而4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯聚合后苯环与酰胺基的N相连,同时还连有亚甲基,则两个苯环为富电子结构,所述两个苯环上的电子云密度高。当二者混合时,由于 π - π 堆积作用,电子云密度高与电子云密度低的苯环相互作用会影响5-硝基螺噁嗪的吸收波长,从而影响光敏型TPU薄膜的光照后显现的颜色,通过调节4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比,可以调节光敏型TPU薄膜光照后的颜色。

[0017] 5-硝基螺噁嗪的吸收波长为536nm,光照时,由无色变为紫红色;当4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为2:1时,由于高电子云密度的苯环数量的增加,导致5-硝基螺噁嗪光致异构化后的异构体的稳定性增加,吸收波长红移,光照后的紫红色较纯5-硝基螺噁嗪的颜色变浅。随着4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比逐渐变大,吸收波长发生红移,光照显示的颜色逐渐变化为紫色、蓝色、绿蓝色和蓝绿色,当4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比达到9:1时,吸收波长达到红外区,超过可见光区的范围,光照射后不变色。

[0018] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为本发明提供的技术方案的限制,通过以下技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0019] 作为本发明优选的技术方案,所述光敏型TPU薄膜按重量份计主要由以下原料制

备得到：

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 30-45 份；

聚醚多元醇 70-90 份；

[0020] 扩链剂 10-15 份；

5-硝基螺噁嗪 5-15 份；

催化剂 1-5 份。

[0021] 其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的质量份可以是30份、32份、35份、38份、40份、42份或45份等；所述聚醚多元醇的质量份可以是70份、72份、76份、78份、80份、82份、86份、88份或90份等；所述扩链剂的质量份可以是10份、11份、12份、13份、14份或15份等；所述5-硝基螺噁嗪的质量份可以是5份、6份、7份、8份、9份、10份、11份、12份、13份、14份或15份等；所述催化剂的质量份可以是1份、2份、3份、4份或5份等；但并不仅限于所列举的数值，上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 作为本发明优选的技术方案，所述光敏型TPU薄膜按重量份计主要由以下原料制备得到：

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 35-42 份；

聚醚多元醇 76-86 份；

[0023] 扩链剂 12-14 份；

5-硝基螺噁嗪 8-12 份；

催化剂 2-3 份。

[0024] 作为本发明优选的技术方案，所述光敏型TPU薄膜按重量份计主要由以下原料制备得到：

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 38 份；

聚醚多元醇 82 份；

[0025] 扩链剂 13 份；

5-硝基螺噁嗪 10 份；

催化剂 3 份。

[0026] 作为本发明优选的技术方案，所述聚醚多元醇的主链和侧链上不含芳香类基团。

[0027] 优选地，所述聚醚多元醇的数均分子量为3000~4000，如3000、3100、3200、3300、3400、3500、3600、3700、3800、3900或4000等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其

他未列举的数值同样适用。

[0028] 作为本发明优选的技术方案,所述扩链剂选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或1,5-戊二醇中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:乙二醇和1,3-丙二醇的组合、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的组合、1,4-丁二醇和1,5-戊二醇的组合、乙二醇和1,5-戊二醇的组合或乙二醇、1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的组合等。

[0029] 优选地,所述催化剂为辛酸亚锡、二辛酸二丁锡或二月桂酸二丁锡中的任意一种或至少两种的组合,所述组合典型但非限制性实例有:辛酸亚锡和二辛酸二丁锡的组合、二辛酸二丁锡和二月桂酸二丁锡的组合、二月桂酸二丁锡和辛酸亚锡的组合或辛酸亚锡、二辛酸二丁锡和二月桂酸二丁锡的组合等。

[0030] 本发明目的之二在于提供一种所述的光敏型TPU薄膜的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

[0031] (1) 将配方量的聚醚多元醇和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在搅拌条件下于50~60℃抽真空,得到预聚体;

[0032] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的扩链剂和催化剂,于70~80℃继续反应2~4h;

[0033] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入配方量的5-硝基螺噁嗪,搅拌1~2h,然后加入双螺杆挤出机中挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0034] 其中,步骤(1)所述抽真空的温度可以是50℃、51℃、52℃、53℃、54℃、55℃、56℃、57℃、58℃、59℃或60℃等;步骤(2)所述反应温度可以是70℃、71℃、72℃、73℃、74℃、75℃、76℃、77℃、78℃、79℃或80℃等;步骤(2)所述反应的时间可以是2h、2.2h、2.5h、2.8h、3h、3.2h、3.5h、3.8h或4h等;步骤(3)所述搅拌的时间可以是1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.4h、1.5h、1.6h、1.7h、1.8h、1.9h或2h等;但并不仅限于所列举的数值,上述各数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0035] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述的搅拌速率为500~1000r/min,如500r/min、600r/min、700r/min、800r/min、900r/min或1000r/min等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0036] 优选地,步骤(1)所述的真空的真空度为-0.4~-0.2kPa,如-0.4kPa、-0.38kPa、-0.35kPa、-0.32kPa、-0.30kPa、-0.28kPa、-0.25kPa、-0.22kPa或-0.20kPa等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 作为本发明优选的技术方案,步骤(3)所述的搅拌速率为500~1000r/min如500r/min、600r/min、700r/min、800r/min、900r/min或1000r/min等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0038] 作为本发明优选的技术方案,所述步骤(3)中设置双螺杆挤出机的喂料段温度为130~140℃,如130℃、131℃、132℃、133℃、134℃、135℃、136℃、137℃、138℃、139℃或140℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的混合段温度为150~160℃,如150℃、151℃、152℃、153℃、154℃、155℃、156℃、157℃、158℃、159℃或160℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的挤出段温度为170~180℃,如170℃、171

℃、172℃、173℃、174℃、175℃、176℃、177℃、178℃、179℃或180℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 优选地,步骤(3)中设置双螺杆挤出机的机头温度为170~180℃,如170℃、171℃、172℃、173℃、174℃、175℃、176℃、177℃、178℃、179℃或180℃等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0043] (1) 本发明提供一种光敏型TPU薄膜,采用5-硝基螺噁嗪作为感光剂,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪协同作用,可以使得光敏型TPU薄膜显现的颜色具有良好的可控性,增强光敏型TPU薄膜的光敏性。

[0044] (2) 本发明提供一种光敏型TPU薄膜,拉伸强度达88MPa,断裂伸长率达719%,回弹率达91%,具有良好的物理性能。

[0045] (3) 本发明提供一种光敏型TPU薄膜的制备方法工艺简单,可用于工业化生产。

具体实施方式

[0046] 本发明具体实施例部分提供一种光敏型TPU薄膜,所述光敏型TPU薄膜由4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、聚醚多元醇、扩链剂、5-硝基螺噁嗪以及催化剂制备得到,其中所述4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为(2~9):1。

[0047] 本发明具体实施例部分还提供一种所述光敏型TPU薄膜的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

[0048] (1) 将配方量的聚醚多元醇和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在搅拌条件下于50~60℃抽真空,得到预聚体;

[0049] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的扩链剂和催化剂,于70~80℃继续反应2~4h;

[0050] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入配方量的5-硝基螺噁嗪,搅拌1~2h,然后加入双螺杆挤出机中挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0051] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0052] 实施例1

[0053] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0054] (1) 将70份聚醚多元醇(数均分子量3500)和30份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在500r/min的速率下搅拌,于50℃抽真空至-0.4kPa,得到预聚体;

[0055] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的10份扩链剂和1份催化剂,于70℃继续反应2h;

[0056] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入15份5-硝基螺噁嗪,在500r/min的速率下搅拌1h,然后加入到双螺杆挤出机中,设置双螺杆挤出机的喂料段温度为130℃,混合段温度为150℃,挤出段温度为170℃,机头段温度为170℃,挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0057] 实施例2

[0058] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0059] (1) 将86份聚醚多元醇(数均分子量3200)和42份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依

次加入容器中,在1000r/min的速率下搅拌,于58℃抽真空至-0.35kPa,得到预聚体;

[0060] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的14份扩链剂和2份催化剂,于78℃继续反应3.5h;

[0061] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入12份5-硝基螺噁嗪,在1000r/min的速率下搅拌1.8h,然后加入到双螺杆挤出机中,设置双螺杆挤出机的喂料段温度为138℃,混合段温度为158℃,挤出段温度为178℃,机头段温度为178℃,挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0062] 实施例3

[0063] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0064] (1) 将82份聚醚多元醇(数均分子量3800)和38份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在900r/min的速率下搅拌,于55℃抽真空至-0.3kPa,得到预聚体;

[0065] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的13份扩链剂和3份催化剂,于75℃继续反应3h;

[0066] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入10份5-硝基螺噁嗪,在900r/min的速率下搅拌1.5h,然后加入到双螺杆挤出机中,设置双螺杆挤出机的喂料段温度为135℃,混合段温度为155℃,挤出段温度为175℃,机头段温度为175℃,挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0067] 实施例4

[0068] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0069] (1) 将76份聚醚多元醇(数均分子量3000)和35份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在800r/min的速率下搅拌,于52℃抽真空至-0.25kPa,得到预聚体;

[0070] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的12份扩链剂和2份催化剂,于72℃继续反应2.5h;

[0071] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入8份5-硝基螺噁嗪,在800r/min的速率下搅拌1.2h,然后加入到双螺杆挤出机中,设置双螺杆挤出机的喂料段温度为132℃,混合段温度为152℃,挤出段温度为172℃,机头段温度为172℃,挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0072] 实施例5

[0073] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0074] (1) 将90份聚醚多元醇(数均分子量4000)和45份4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯依次加入容器中,在1000r/min的速率下搅拌,于60℃抽真空至-0.2kPa,得到预聚体;

[0075] (2) 向步骤(1)得到的预聚体中加入配方量的15份扩链剂和5份催化剂,于80℃继续反应4h;

[0076] (3) 向步骤(2)中反应后的物料中加入5份5-硝基螺噁嗪,在1000r/min的速率下搅拌2h,然后加入到双螺杆挤出机中,设置双螺杆挤出机的喂料段温度为140℃,混合段温度为160℃,挤出段温度为180℃,机头段温度为180℃,挤出成型得到光敏型TPU薄膜。

[0077] 对比例1

[0078] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,除了加入38份5-硝基螺噁嗪外(即4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为1:1),其他条件均与实施例3相同。

[0079] 对比例2

[0080] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,除了加入3.2份5-硝基螺噁嗪外(即4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比为12:1),其他条件均与实施例3相同。

[0081] 对比例3

[0082] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,除了不加入5-硝基螺噁嗪外,其他条件均与实施例3相同。

[0083] 对比例4

[0084] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,除了用异佛尔酮二异氰酸酯替换4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯外,其他条件均与实施例3相同。

[0085] 对比例5

[0086] 一种光敏型TPU薄膜的制备方法,除了用异佛尔酮二异氰酸酯替换4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,以及添加15份5-硝基螺噁嗪外,其他条件均与实施例3相同。

[0087] 对实施例1-5以及对比例1-5制备得到的光敏型TPU薄膜进行吸光性能以及物理性能测试,测试结果见表1。

[0088] 表1

[0089]

	吸收波长 /nm	薄膜颜色 /光照前	薄膜颜色 /光照后	拉伸强度 /Mpa	断裂伸长率 /%	回弹率 /%
实施例 1	556	无色	紫红	88	719	91
实施例 2	570	无色	紫	85	713	87
实施例 3	582	无色	蓝	85	715	89
实施例 4	611	无色	蓝绿	86	711	85
实施例 5	721	无色	绿蓝	86	715	87
对比例 1	538	无色	紫红	79	691	82
对比例 2	802	无色	无色	77	694	85
对比例 3	0	无色	无色	74	684	83
对比例 4	536	无色	紫红	77	688	82
对比例 5	536	无色	紫红	81	697	87

[0090] 根据实施例1-5吸光度和物理性能测试可以看到,本发明提供的光敏型TPU薄膜的拉伸强度达88MPa,断裂伸长达719%,回弹率达91%,证明所述光敏型TPU薄膜具有良好的物理性能;所述光敏型TPU薄膜的吸收波长为556nm-721nm,薄膜光照前均为无色透明薄膜,而光照后,由于吸收波长的不同,颜色呈现不同的紫红、紫、蓝、蓝绿和绿蓝等颜色,实施例1-5中4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比不同,因此证明了调节4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比可以调节光敏型TPU薄膜光照后的颜色。根据实施例3与对比例1-5的对比可以发现,当4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比小于2:1时,吸收波长以及光敏型TPU薄膜颜色变化不明显,当4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪的质量比大于9:1时,光敏型TPU薄膜吸收波长达到红外区,薄膜光照后不发生颜色变化;而不加入5-硝基螺噁嗪的TPU薄膜,吸收波长为0,光照后TPU薄膜颜色不会发生变化;当加入的异氰酸酯不是4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(如替换为异佛尔酮二异氰酸酯)时,光敏型TPU薄膜的吸收波长与5-硝基螺噁嗪的吸收波长一致,且改变5-硝基螺噁嗪的含量吸收波长和光照后的薄膜颜色都不会变化,因此证明了4,4'-二苯

基甲烷二异氰酸酯与5-硝基螺噁嗪二者起到了协同作用,通过控制二者的比例可以控制薄膜的光敏性质,二者协同作用使薄膜光照后可以呈现不同的颜色。

[0091] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细制备流程,但本发明并不局限于上述详细制备流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细制备流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。