



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116041663 B

(45) 授权公告日 2025.02.18

---

(21) 申请号 202211444977.3 *C08G 18/75* (2006.01)  
(22) 申请日 2022.11.18 *C08G 18/73* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C08G 18/66* (2006.01)  
申请公布号 CN 116041663 A *C08G 18/48* (2006.01)  
*C08G 18/42* (2006.01)  
(43) 申请公布日 2023.05.02 *C08G 18/32* (2006.01)  
(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司 (56) 对比文件  
地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区 CN 113861852 A, 2021.12.31  
区重庆大街59号 审查员 梁俊实  
(72) 发明人 巴龙翰 王凯 王丹 宋静  
于洪杰 吕洪涛  
(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司  
11332  
专利代理师 刘二艳  
(51) Int. Cl.  
*C08G 18/76* (2006.01)

---

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

一种聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法,所述聚氨酯组合物包括组分A和组分B的组合;所述组分A包括含有结晶结构的预聚体;所述组分B包括含有支链结构的扩链剂,所述含有支链结构的扩链剂通过含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应得到。本发明通过含有结晶结构的组分A与具有支链结构的组分B的设计和相互复配,使制备得到的聚氨酯弹性体中形成特定的多相结构,从而兼具高强度和高韧性,获得优良的拉伸强度、撕裂强度和断裂伸长率,综合性能优异。

1. 一种聚氨酯弹性体,其特征在于,所述聚氨酯弹性体的制备原料包括聚氨酯组合物;所述聚氨酯组合物包括组分A和组分B的组合;所述组分A包括含有结晶结构的预聚体;所述含有结晶结构的预聚体通过可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应得到;所述多元醇由聚己内酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、己二酸系聚酯多元醇中的任意一种或至少两种的组合组成;所述组分B包括含有支链结构的扩链剂,所述含有支链结构的扩链剂通过含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应得到;所述含支链二醇包括1,1-丁二醇、1,1-戊二醇、1,1-己二醇、1,1-辛二醇、1,1-癸二醇、1,1-十二烷基二醇中的任意一种或至少两种的组合;所述含有结晶结构的预聚体含NCO基团,所述含有支链结构的扩链剂含OH基团。
2. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述含有结晶结构的预聚体中NCO基团的质量百分含量为6-10%。
3. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述多元醇的数均分子量为2000-4000。
4. 根据权利要求3所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述多元醇的数均分子量为3000-4000。
5. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述第二异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯和/或脂肪族二异氰酸酯。
6. 根据权利要求5所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述第二异氰酸酯为芳香族二异氰酸酯。
7. 根据权利要求5所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述芳香族二异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯中的任意一种或至少两种的组合。
8. 根据权利要求7所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述芳香族二异氰酸酯由甲苯二异氰酸酯和/或二苯基甲烷二异氰酸酯组成。
9. 根据权利要求5所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述脂肪族二异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯中的任意一种或至少两种的组合。
10. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的温度为60-100℃。
11. 根据权利要求10所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的温度为70-80℃。
12. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的时间为2-8 h。
13. 根据权利要求12所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的时间为4-5 h。
14. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述第一脂肪族二异氰酸酯包括亚甲基双-4,4'-环己基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚丙基-1,2-二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二烷基-1,12-二异氰酸

酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己烯二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的任意一种或至少两种的组合。

15. 根据权利要求14所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述第一脂肪族二异氰酸酯为四亚甲基二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯。

16. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述第一脂肪族二异氰酸酯与含支链二醇的摩尔比为1:(2-2.2)。

17. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的温度为60-100°C。

18. 根据权利要求17所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的温度为85-95°C。

19. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的时间为2-10 h。

20. 根据权利要求19所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的时间为6-8 h。

21. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:(0.9-0.98)。

22. 根据权利要求1所述的聚氨酯弹性体,其特征在于,所述聚氨酯组合中还包括添加剂。

23. 一种如权利要求1-22任一项所述的聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:将组分A和组分B混合后进行固化反应,得到所述聚氨酯弹性体。

24. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,所述组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:(0.9-0.98)。

25. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,所述混合的温度为80-90°C。

26. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,所述固化反应的温度为90-120°C。

27. 根据权利要求26所述的制备方法,其特征在于,所述固化反应的温度为100-110°C。

28. 根据权利要求23所述的制备方法,其特征在于,所述固化反应的时间为15-25 h。

## 一种聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚合物材料技术领域,具体涉及一种聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯弹性体具有良好的韧性、抗冲击性、耐磨性、弹性和机械强度,而且其原材料种类丰富,可以通过配方调整实现材料从不同硬度的转变,可调节范围大,能够满足不同应用场景下的性能需求,被广泛应用于汽车工业、机械工业、化工、医疗产业、交通运输、体育用品、电子产业、煤炭等行业。

[0003] 聚氨酯弹性体按照所使用的异氰酸酯的不同可分为TDI(甲苯二异氰酸酯)型、MDI(二苯基甲烷二异氰酸酯)型、PPDI(苯二异氰酸酯)型、HDI(六亚甲基二异氰酸酯)型等,按照所使用的多元醇的不同又可分为聚醚型、聚酯型、聚醚聚酯复合型;通常,人们将不同的异氰酸酯与不同的多元醇搭配,实现聚氨酯弹性体的性能调节,获得不同模量和硬度的弹性体制品。例如CN110982042A公开了一种硬度可调的聚氨酯弹性体的制备方法,由三组分制备而成:A组分为聚四氢呋喃醚多元醇与催化剂混合而成,B组分为聚四氢呋喃醚多元醇与二异氰酸酯反应得到的预聚物,其NCO基团的含量为22-24%,C组分为含水率 $\leq 0.03\%$ 的醇类扩链剂或低聚二胺类扩链剂;制备过程中,先将A组分和C组分预先混合作为固化剂组分,然后B组分和固化剂组分混合,浇注入模具中,开模、硫化,制得聚氨酯弹性体,邵氏硬度的范围为A60-D75。CN104031238A公开了一种高阻尼高韧性热塑性聚氨酯弹性体的制备方法,步骤如下:(1)将聚酯多元醇、含氟聚醚二醇和催化剂在反应釜中脱水,得到混合多元醇;将含有至少一种芳香族的二异氰酸酯和至少一种脂肪族的二异氰酸酯的混合物加热后,加入至上述混合多元醇中,经反应得到含氟混合型聚氨酯预聚体;(2)将扩链剂加热后与含氟混合型聚氨酯预聚体混合,搅拌反应,得到热塑性聚氨酯弹性体;其中,扩链剂选自1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,4-环己醇、新戊二醇、1,6-己二醇中的一种或几种。CN113717341A公开了一种聚氨酯弹性体的制备方法,包括以下步骤:将聚四氢呋喃二元醇和二异氰酸酯混合进行聚合反应,得到预聚体;将所述预聚体和二胺类扩链剂混合并进行固化,得到具有聚氨酯弹性体,该弹性体具有良好的强度、韧性、耐磨性和耐水解性。CN106674471A公开了一种热塑性聚氨酯弹性体,制备原料包括:22-55wt%的芳香族二异氰酸酯和/或脂环族二异氰酸酯,2-16wt%的扩链剂,30-70wt%的聚酯多元醇;在制备过程中,先将二异氰酸酯加热融化,然后加入聚酯多元醇和任选地催化剂,在70-100°C下生成稳定的预聚体,再将扩链剂与预聚体混合并进行熟化,得到热塑性聚氨酯弹性体。

[0004] 近年来,随着聚氨酯弹性体应用的进一步拓展,人们对聚氨酯的性能提出更高的要求,希望获得更高的强度。然而,技术人员在对聚氨酯进行配方优化获得高强度和优良的力学性能时,由于硬度的提升往往伴随着韧性的损失,导致材料的性能失衡,不适用于一些特殊工况领域。因此,本领域亟需开发一种兼具优异的力学强度和优良韧性的聚氨酯材料。

## 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法,所述聚氨酯组合物通过含有结晶结构的组分A与具有支链结构的组分B的设计和相互复配,使制备得到的聚氨酯弹性体中形成特定的多相结构,从而兼具高强度和高韧性,综合性能优异。

[0006] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 第一方面,本发明提供一种聚氨酯组合物,所述聚氨酯组合物包括组分A和组分B的组合;所述组分A包括含有结晶结构的预聚体;所述组分B包括含有支链结构的扩链剂,所述含有支链结构的扩链剂通过含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应得到。

[0008] 本发明提供的聚氨酯组合物包括双组份,所述组分A为结晶结构的预聚体(含NCO基),所述组分B包括含有支链结构的扩链剂(含OH),通过两种特定组分的设计和复配,构建了具有结晶增强部分和柔性链段聚集相多相分离结构的聚氨酯弹性体。具体而言,所述组分A和组分B进行固化反应时,由于氢键作用,硬段发生有序化受阻,来不及相分离而处于热力学不平衡状态,而组分B中的支链结构与聚氨酯分子热力学不相容,其自身具有良好的柔软性,因此一方面在分布相畴界面对聚氨酯微相分离过程起到润滑作用,作为一种分子间润滑剂,有效改善其自身的相分离,使微相分离程度提高,同时具有结晶结构的预聚体中的多元醇软段使聚氨酯分子结构趋向于有序化排列,硬段和软段更容易有序聚集,形成相分离,保证了材料受力时保持强有力的稳定性;另一方面,在固化反应时,一端自由活动的支链结构穿插在聚氨酯网络中,在材料受到外界破坏时能够将能量分散在整个弹性体材料中,减少局部应力集中;进一步地,在聚氨酯的软硬段相中,支链结构与具有极性的多元醇结构(来自预聚体)热力学不相容,更容易形成聚集,一种是支链结构缠结在聚氨酯固化后的链段层间结构,使链段更加紧密,一种是支链结构聚集形成微相分离,起到物理交联作用和增韧作用。两种作用相互协同,显著提高了聚氨酯的分子间作用力,当受到外力时将应力进行有效分散,从而提升了聚氨酯弹性体的力学性能,获得高的拉伸强度的同时拥有优异的韧性。

[0009] 而且,所述组分B包括含有支链结构的扩链剂,不仅能够提高聚氨酯弹性体的强度和韧性,而且能够改善加工工艺,延长操作时间,并可以根据不同产品需求与传统聚氨酯混合使用,起到补强作用。所述组分B作为新型的聚氨酯扩链剂具有通用性,可用于其他聚氨酯组合物中,为聚氨酯改性提供一种方案。

[0010] 优选地,所述含有结晶结构的预聚体中NCO基团的质量百分含量为6-10%,例如可以为6.2%、6.5%、6.8%、7%、7.2%、7.5%、7.8%、8%、8.2%、8.5%、8.8%、9%、9.2%、9.5%或9.8%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选6-9%。

[0011] 优选地,所述含有结晶结构的预聚体通过可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应得到。

[0012] 优选地,所述多元醇包括聚己内酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、聚乙二醇、聚碳酸酯多元醇、己二酸系聚酯多元醇中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选聚己内酯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、己二酸系聚酯多元醇中的任意一种或至少两种的组合。

[0013] 示例性地,所述己二酸系聚酯多元醇通过己二酸与二元醇反应得到,所述二元醇

优选包括1,6-己二醇;所述己二酸系聚酯多元醇优选为聚己二酸己二醇多元醇。

[0014] 优选地,所述多元醇的数均分子量为2000-4000,例如可以为2100、2300、2500、2700、2900、2000、3100、3300、3500、3700或3900,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选3000-4000。

[0015] 作为本发明的优选技术方案,所述含有结晶结构的预聚体通过可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应得到,所述多元醇优选包括聚己内酯多元醇(PCL)、聚四氢呋喃多元醇(PTMG)、己二酸系聚酯多元醇中的至少一种,其一方面具有优良的可结晶性,使预聚体中含有结晶结构,其与含有支链结构的扩链剂复配,能够形成多相结构并存的特定相态;另一方面,所述多元醇具有优良的力学性能,能够进一步提升聚氨酯弹性体的强度和韧性。

[0016] 优选地,所述第二异氰酸酯包括芳香族二异氰酸酯和/或脂肪族二异氰酸酯,进一步优选芳香族二异氰酸酯。

[0017] 本文中,所述脂肪族二异氰酸酯包括链状脂肪族异氰酸酯,还可包括环状脂肪族(又称脂环族)异氰酸酯。

[0018] 优选地,所述芳香族二异氰酸酯包括甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、液化MDI中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、液化MDI中的任意一种或至少两种的组合。

[0019] 本文中,所述液化MDI是一种改性二苯基甲烷二异氰酸酯(改性MDI),通过向4,4'-MDI中引入氨基甲酸酯或碳二亚胺基团,获得液态的MDI改性物;前述改性手段为本领域已知的;所述液化MDI可通过市售途径获得。

[0020] 优选地,所述脂肪族二异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0021] 优选地,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的温度为60-100°C,例如可以为62°C、65°C、68°C、70°C、72°C、75°C、78°C、80°C、82°C、85°C、88°C、90°C、92°C、95°C或98°C,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选70-80°C。

[0022] 优选地,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯反应的时间为2-8h,例如可以为2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h或7.5h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选4-5h。

[0023] 优选地,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯的反应在保护气氛中进行。

[0024] 优选地,所述保护气氛包括氮气、氩气、氦气中的任意一种或至少两种的组合。

[0025] 本发明中,所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯的物料配比,根据二者的官能度和所述预聚体中NCO基团的质量百分含量(6-10%)进行确定。

[0026] 所述可结晶的多元醇与第二异氰酸酯的反应可选地在催化剂和/或溶剂存在下进行。

[0027] 优选地,所述含支链二醇具有如式I所示结构:

[0028] HO-R<sub>1</sub>-OH 式I。

[0029] 式I中,R<sub>1</sub>选自C2-C30支链亚烷基中的任意一种,例如可以为C3、C4、C5、C6、C7、C8、

C9、C10、C11、C13、C15、C17、C19、C20、C22、C25、C28等的支链亚烷基。

[0030] 优选地,所述 $R_1$ 为  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ * - R_3 - * \end{array}$ ; \*代表基团的连接位点。

[0031]  $R_2$ 选自C1-C18直链或支链烷基,例如可以为C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16、C17等的直链或支链烷基,进一步优选为C3-C12直链或支链烷基,更进一步优选为C3-C12直链烷基。

[0032]  $R_3$ 选自C1-10直链或支链次烷基,例如可以为C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9直链或支链次烷基,进一步优选为  $\begin{array}{c} * \\ | \\ * - CH - * \end{array}$ ; \*代表基团的连接位点。

[0033] 优选地,所述含支链二醇具有如式II所示结构:

[0034]  $\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ HO - CH - OH \end{array}$  式 II。

[0035] 其中,所述 $R_2$ 具有与前述相同的范围,选自C1-C18直链或支链烷基,进一步优选为C3-C12直链或支链烷基,更进一步优选为C3-C12直链烷基。

[0036] 作为本发明的优选技术方案,所述含支链二醇具有如式I所示结构,优选具有如式II所示结构, $R_2$ 即为支链结构,优选为含有 $-CH_2-$ 结构的烷基长链,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应,使得到的扩链剂中含有前述支链结构。

[0037] 作为本发明的优选技术方案,所述组分B包括含有支链结构的扩链剂,不仅能够提高聚氨酯弹性体的强度和韧性,而且能够改善加工工艺,延长操作时间,并可以根据不同产品需求与传统聚氨酯混合使用,起到补强作用。

[0038] 所述操作时间指组合物相对于其用途(例如,注射成型、RTM、热粘合)不硬化并保持充分流动性的时间。

[0039] 优选地,所述含支链二醇包括1,1-丁二醇、1,1-戊二醇、1,1-己二醇、1,1-辛二醇、1,1-癸二醇、1,1-十二烷基二醇中的任意一种或至少两种的组合。

[0040] 优选地,所述第一脂肪族二异氰酸酯包括亚甲基双-4,4'-环己基二异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚丙基-1,2-二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、十二烷基-1,12-二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、甲基环己烯二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯中的任意一种或至少两种的组合,进一步优选四亚甲基二异氰酸酯和/或六亚甲基二异氰酸酯。

[0041] 优选地,所述第一脂肪族二异氰酸酯与含支链二醇的摩尔比为1:(2-2.2),例如可以为1:2.01、1:2.03、1:2.05、1:2.07、1:2.09、1:2.1、1:2.11、1:2.13、1:2.15、1:2.17或1:2.19等。

[0042] 优选地,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的温度为60-100°C,例如可以为62°C、65°C、68°C、70°C、72°C、75°C、78°C、80°C、82°C、85°C、88°C、90°C、92°C、95°C或98°C,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选85-95°C。

[0043] 优选地,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯反应的时间为2-10h,例如可以为2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h或9.5h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选6-8h。

[0044] 优选地,所述含支链二醇与第一脂肪族二异氰酸酯的反应在保护气氛中进行。

[0045] 优选地,所述保护气氛包括氮气、氩气、氦气中的任意一种或至少两种的组合。

[0046] 优选地,所述组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:(0.9-0.98),例如可以为1:0.91、1:0.92、1:0.93、1:0.94、1:0.95、1:0.96或1:0.97等。

[0047] 优选地,所述聚氨酯组合物中还包括添加剂和/或填料。

[0048] 优选地,所述聚氨酯组合物中还包括添加剂,以满足不同产品的性能需求。

[0049] 优选地,所述添加剂包括内脱模剂、阻燃剂、颜料、抗静电剂、抗氧剂、UV稳定剂、消泡剂、偶联剂、流平剂、除水剂、分子筛、触变剂、增塑剂中的任意一种或至少两种的组合。

[0050] 优选地,所述聚氨酯组合物中还包括填料。

[0051] 优选地,所述填料为无机填料和/或有机填料。

[0052] 优选地,所述无机填料包括硅质矿物、金属氧化物、金属盐、玻璃、玻璃纤维、炭黑中的任意一种或至少两种的组合。

[0053] 优选地,所述硅质矿物可以为页硅酸盐,示例性地包括但不限于:叶蛇纹石、膨润土、蛇纹石、角闪石、闪石、纤蛇纹石、滑石中的任意一种或至少两种的组合。

[0054] 优选地,所述金属氧化物包括高岭土、氧化铝、氧化钛、氧化锌、氧化铁中的任意一种或至少两种的组合。

[0055] 优选地,所述金属盐包括白垩和/或重晶石。

[0056] 优选地,所述有机填料包括三聚氰胺、松脂、环戊二烯树脂、环戊二烯接枝聚合物、纤维素纤维、聚酰胺、聚丙烯腈、聚氨酯、基于芳族和/或脂族二羧酸酯的聚酯纤维、碳纤维中的任意一种或至少两种的组合。

[0057] 第二方面,本发明提供一种聚氨酯弹性体,所述聚氨酯弹性体的制备原料包括如第一方面所述的聚氨酯组合物。

[0058] 本发明提供的聚氨酯弹性体通过组分A和组分B固化反应而成,含有结晶结构的预聚体与含有支链结构(优选以烷基长链作为支链)的扩链剂进行固化反应,构建了具有结晶增强部分和柔性链段聚集相多相分离结构的聚氨酯弹性体;在聚氨酯固化时,由于氢键作用,硬段发生有序化受阻,来不及相分离而处于热力学不平衡状态,而-CH<sub>2</sub>-结构的烷基长链与聚氨酯分子热力学上不相容,其自身很柔软,因此一方面在分布相畴界面对聚氨酯微相分离过程起到润滑作用,作为一种分子间润滑剂,有效改善其自身的相分离,使微相分离程度提高,同时具有结晶结构的多元醇(聚醚和/或聚酯)软段使聚氨酯分子结构趋向于有序化排列,硬段和软段更容易有序聚集,形成相分离,保证了材料受力时保持强有力的稳定性;另一方面,在固化时,一端自由活动的烷基链穿插于聚氨酯网络中,在材料受到外界破坏时,能够有效将能量分散在整个弹性体材料中,减少局部应力集中;再次,在聚氨酯软硬段相中,含有-CH<sub>2</sub>-结构的端烷基长链与极性结构的聚醚和/或聚酯结构热力学不相容,更容易形成聚集,一种是烷基侧链缠结在聚氨酯固化后的链段层间结构,使链段更加紧密,一

种是烷基链聚集形成微相分离,起到物理交联的作用和增韧作用。两种作用下提高了聚氨酯分子间作用力,当受到外力时将应力进行有效分散,提高了聚氨酯弹性体的力学性能,获得高的拉伸强度的同时拥有优异的韧性。

[0059] 优选地,所述聚氨酯弹性体的拉伸强度 $\geq 50\text{MPa}$ ,进一步优选 $\geq 55\text{MPa}$ ,可以达到56-66MPa。

[0060] 优选地,所述聚氨酯弹性体的撕裂强度 $\geq 140\text{KN/m}$ ,进一步优选 $\geq 150\text{KN/m}$ ,更进一步优选 $\geq 153\text{KN/m}$ ,可以达到153-164KN/m。

[0061] 优选地,所述聚氨酯弹性体的断裂伸长率 $\geq 740\%$ ,进一步优选 $\geq 745\%$ ,更优选 $\geq 749\%$ ,可达到749-798%。

[0062] 第三方面,本发明提供一种如第二方面所述的聚氨酯弹性体的制备方法,所述制备方法包括:将组分A和组分B混合后进行固化反应,得到所述聚氨酯弹性体。

[0063] 优选地,所述组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:(0.9-0.98),例如可以为1:0.91、1:0.92、1:0.93、1:0.94、1:0.95、1:0.96或1:0.97等。

[0064] 优选地,所述混合的温度为80-90 $^{\circ}\text{C}$ ,例如可以为81 $^{\circ}\text{C}$ 、82 $^{\circ}\text{C}$ 、83 $^{\circ}\text{C}$ 、84 $^{\circ}\text{C}$ 、85 $^{\circ}\text{C}$ 、86 $^{\circ}\text{C}$ 、87 $^{\circ}\text{C}$ 、88 $^{\circ}\text{C}$ 或89 $^{\circ}\text{C}$ ,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0065] 优选地,所述混合在搅拌条件下进行,以使组分A和组分B充分混合均匀。

[0066] 优选地,所述固化反应的温度为90-120 $^{\circ}\text{C}$ ,例如可以为92 $^{\circ}\text{C}$ 、95 $^{\circ}\text{C}$ 、98 $^{\circ}\text{C}$ 、100 $^{\circ}\text{C}$ 、102 $^{\circ}\text{C}$ 、105 $^{\circ}\text{C}$ 、108 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 、112 $^{\circ}\text{C}$ 、115 $^{\circ}\text{C}$ 或118 $^{\circ}\text{C}$ ,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值,进一步优选100-110 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0067] 优选地,所述固化反应的时间为15-25h,例如可以为16h、17h、18h、19h、20h、21h、22h、23h或24h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0068] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0069] 本发明提供的聚氨酯组合物中,通过含有结晶结构的组分A与具有支链结构的组分B的设计和相互复配,使制备得到的聚氨酯弹性体中形成特定的多相结构,从而兼具高强度和高韧性,综合性能优异。本发明通过组分和结构的进一步优化,使所述聚氨酯弹性体的拉伸强度 $\geq 55\text{MPa}$ ,撕裂强度 $\geq 150\text{KN/m}$ ,断裂伸长率为749-798%,具有优异的综合力学性能。

## 具体实施方式

[0070] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。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。

[0071] 本文所用术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形,意在覆盖非排它性的包括。例如,包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素,还可包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

[0072] “任选地”或者“任意一种”是指其后描述的事项或事件可以发生或不发生,而且该描述包括事件发生的情形和事件不发生的情形。

[0073] 本发明要素或组分前的不定冠词“一种”和“一个”对要素或组分的数量要求(即出现次数)无限制性。因此“一个”或“一种”应被解读为包括一个或至少一个,并且单数形式的要素或组分也包括复数形式,除非所述数量明显只指单数形式。

[0074] 本发明中,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征,用于区别描述特征,无顺序之分,无轻重之分。在本发明的描述中,除非另有说明,“多个”的含义是两个或两个以上。

[0075] 本发明以下具体实施方式中,所使用的原料描述如下:

[0076] (1) 可结晶的多元醇

[0077] 聚四氢呋喃多元醇,PTMG-2000,数均分子量为2000,BASF;

[0078] 聚四氢呋喃多元醇,PTMG-3000,数均分子量为3000,中国台湾大连化学工业股份有限公司;

[0079] 聚己内酯多元醇,PCL-3000,数均分子量为3000,株式会社大赛璐公司;

[0080] 聚己内酯多元醇,PCL-4000,数均分子量为4000,株式会社大赛璐公司;

[0081] 聚己二酸己二醇多元醇,CTP-66,数均分子量为4000,旭川化学公司。

[0082] (2) 其他多元醇

[0083] 聚氧丙烯醚多元醇,C2040D,数均分子量为4000,万华化学;

[0084] 聚氧丙烯醚多元醇,C2020D,数均分子量为2000,万华化学。

[0085] (3) 异氰酸酯

[0086] 甲苯二异氰酸酯,TDI-100,NCO含量为48.2wt%,万华化学集团股份有限公司;

[0087] 二苯基甲烷二异氰酸酯,MDI-100,NCO含量为33.5wt%,万华化学集团股份有限公司;

[0088] 六亚甲基二异氰酸酯,HDI,万华化学集团股份有限公司;

[0089] 二环己基甲烷二异氰酸酯,HMDI,万华化学集团股份有限公司;

[0090] 四亚甲基二异氰酸酯,万华化学集团股份有限公司。

[0091] (4) 含支链二醇

[0092] 1,1-丁二醇,阿拉丁;

[0093] 1,1-己二醇,阿拉丁;

[0094] 1,1-辛二醇,阿拉丁;

[0095] 1,1-十二烷基二醇,阿拉丁。

[0096] (5) 其他二醇

[0097] 1,4-丁二醇,BASF。

[0098] 本发明以下具体实施方式中,预聚体中NCO基团的质量百分含量的测试方法如下:

[0099] 采用Metrohm 905电位自动滴定仪,按照标准GB/T 12009.4-2016中的方法进行测试。

[0100] 本发明以下具体实施方式中,如无特别说明,“份”及“%”是以质量为基准。

[0101] 实施例1

[0102] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,通过聚四氢呋喃多元醇(PTMG)与二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-丁二醇与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)反应得到;具体制备

方法如下：

[0103] (1) 组分A的制备：取100份的MDI-100和236.6份的PTMG-2000，在氮气保护下搅拌条件下75°C反应4h，得到所述预聚体，其NCO基团的质量百分含量为7%；

[0104] (2) 组分B的制备：将HDI与1,1-丁二醇以摩尔比1:2投料，在氮气保护下于90°C下反应6h，得到所述扩链剂。

[0105] 一种聚氨酯弹性体，其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物，制备方法包括：以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料，二者在80°C、搅拌条件下充分混合均匀，于110°C固化反应20h，得到所述聚氨酯弹性体。

[0106] 实施例2

[0107] 一种聚氨酯组合物，包括组分A和组分B的组合；所述组分A为含有结晶结构的预聚体，通过聚己内酯多元醇(PCL)与MDI反应得到；所述组分B为含有支链结构的扩链剂，通过1,1-十二烷基二醇与HDI反应得到；具体制备方法如下：

[0108] (1) 组分A的制备：取100份的MDI-100和236.1份的PCL-3000，在氮气保护下搅拌条件下80°C反应5h，得到所述预聚体，其NCO基团的质量百分含量为8%；

[0109] (2) 组分B的制备：将HDI与1,1-十二烷基二醇以摩尔比1:2.1投料，在氮气保护下于95°C下反应8h，得到所述扩链剂。

[0110] 一种聚氨酯弹性体，其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物，制备方法包括：以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料，二者在85°C、搅拌条件下充分混合均匀，于110°C固化反应20h，得到所述聚氨酯弹性体。

[0111] 实施例3

[0112] 一种聚氨酯组合物，包括组分A和组分B的组合；所述组分A为含有结晶结构的预聚体，通过PCL与甲苯二异氰酸酯(TDI)反应得到；所述组分B为含有支链结构的扩链剂，通过1,1-辛二醇与HDI反应得到；具体制备方法如下：

[0113] (1) 组分A的制备：取100份的TDI-100和518.9份的PCL-4000，在氮气保护下搅拌条件下80°C反应4h，得到所述预聚体，其NCO基团的质量百分含量为6%；

[0114] (2) 组分B的制备：将HDI与1,1-辛二醇以摩尔比1:2投料，在氮气保护下于95°C下反应7.5h，得到所述扩链剂。

[0115] 一种聚氨酯弹性体，其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物，制备方法包括：以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料，二者在90°C、搅拌条件下充分混合均匀，于100°C固化反应20h，得到所述聚氨酯弹性体。

[0116] 实施例4

[0117] 一种聚氨酯组合物，包括组分A和组分B的组合；所述组分A为含有结晶结构的预聚体，通过PTMG与MDI反应得到；所述组分B为含有支链结构的扩链剂，通过1,1-己二醇与HDI反应得到；具体制备方法如下：

[0118] (1) 组分A的制备：取100份的MDI-100和254.6份的PTMG-3000，在氮气保护下搅拌条件下70°C反应5h，得到所述预聚体，其NCO基团的质量百分含量为6%；

[0119] (2) 组分B的制备：将HDI与1,1-己二醇以摩尔比1:2投料，在氮气保护下于90°C下反应8h，得到所述扩链剂。

[0120] 一种聚氨酯弹性体，其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物，制备方法包括：

以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在85°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0121] 实施例5

[0122] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,通过PCL与MDI反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-辛二醇与四亚甲基二异氰酸酯反应得到;具体制备方法如下:

[0123] (1) 组分A的制备:取100份的MDI-100和236.1份的PCL-3000,在氮气保护下搅拌条件下80°C反应5h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为8%;

[0124] (2) 组分B的制备:将四亚甲基二异氰酸酯与1,1-辛二醇以摩尔比1:2.2投料,在氮气保护下于105°C下反应8h,得到所述扩链剂。

[0125] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.96进行投料,二者在89°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应24h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0126] 实施例6

[0127] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,通过聚己二酸己二醇多元醇(CTP-66)与TDI反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-己二醇与HDI反应得到;具体制备方法如下:

[0128] (1) 组分A的制备:取100份的MDI-100和220.7份的CTP-66,在氮气保护下搅拌条件下90°C反应6h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为9%;

[0129] (2) 组分B的制备:将HDI与1,1-己二醇以摩尔比1:2.2投料,在氮气保护下于115°C下反应7h,得到所述扩链剂。

[0130] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.93进行投料,二者在85°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应23h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0131] 实施例7

[0132] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,通过PTMG与MDI反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-辛二醇与HMDI反应得到;具体制备方法如下:

[0133] (1) 组分A的制备:取100份的MDI-100和254.6份的PTMG-3000,在氮气保护下搅拌条件下70°C反应5h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为6%;

[0134] (2) 组分B的制备:将HMDI与1,1-己二醇以摩尔比1:2.1投料,在氮气保护下于120°C下反应8h,得到所述扩链剂。

[0135] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本实施例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.9进行投料,二者在90°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应25h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0136] 对比例1

[0137] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,原料及制备方法与实施例1中的组分A相同;所述组分B为扩链剂1,4-丁二醇。

[0138] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本对比例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:

以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在85°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0139] 对比例2

[0140] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为预聚体,通过聚氧丙烯醚多元醇与TDI反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-辛二醇与HDI反应得到;具体制备方法如下:

[0141] (1) 组分A的制备:取100份的TDI-100和518.9份的C2040D,在氮气保护下搅拌条件下80°C反应4h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为6%;

[0142] (2) 组分B的制备:将HDI与1,1-辛二醇以摩尔比1:2投料,在氮气保护下于95°C下反应7.5h,得到所述扩链剂。

[0143] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本对比例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在90°C、搅拌条件下充分混合均匀,于100°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0144] 对比例3

[0145] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为预聚体,通过聚氧丙烯醚多元醇与MDI反应得到;所述组分B为扩链剂1,4-丁二醇;具体制备方法如下:

[0146] (1) 组分A的制备:取100份的MDI-100和236.6份的C2020D,在氮气保护下搅拌条件下75°C反应5h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为7%;

[0147] (2) 组分B的制备:1,4-丁二醇。

[0148] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本对比例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在80°C、搅拌条件下充分混合均匀,于100°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0149] 对比例4

[0150] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,原料及制备方法与实施例1中的组分A相同;所述组分B为扩链剂1,1-丁二醇。

[0151] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本对比例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在80°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0152] 对比例5

[0153] 一种聚氨酯组合物,包括组分A和组分B的组合;所述组分A为含有结晶结构的预聚体,通过PTMG与MDI反应得到;所述组分B为含有支链结构的扩链剂,通过1,1-己二醇与MDI反应得到;具体制备方法如下:

[0154] (1) 组分A的制备:取100份的MDI和254.6份的PTMG-3000,在氮气保护下搅拌条件下70°C反应5h,得到所述预聚体,其NCO基团的质量百分含量为6%;

[0155] (2) 组分B的制备:将MDI-100与1,1-己二醇以摩尔比1:2投料,在氮气保护下于90°C下反应8h,得到所述扩链剂。

[0156] 一种聚氨酯弹性体,其制备原料为本对比例提供的聚氨酯组合物,制备方法包括:以组分A中的NCO基团与组分B中的OH基团的摩尔比为1:0.95进行投料,二者在85°C、搅拌条件下充分混合均匀,于110°C固化反应20h,得到所述聚氨酯弹性体。

[0157] 对实施例1-7、对比例1-5提供的聚氨酯弹性体进行性能测试,具体方法包括:

[0158] (1) 拉伸强度和断裂伸长率:采用Zwick Z005试验机、按照标准GB/T528-2009中的方法进行测试;

[0159] (2) 撕裂强度:采用Zwick Z005试验机、按照标准GB/T 529-2008中的方法进行测试;

[0160] 测试结果如表1所示:

[0161] 表1

	拉伸强度 (MPa)	撕裂强度 (KN/m)	断裂伸长率 (%)
实施例 1	56	157	770
实施例 2	63	159	758
[0162] 实施例 3	66	164	798
实施例 4	59	153	749
实施例 5	61	153	752
实施例 6	65	164	769

实施例 7	51	143	745
对比例 1	42	117	743
对比例 2	49	122	789
[0163] 对比例 3	26	74	803
对比例 4	31	89	784
对比例 5	32	93	612

[0164] 根据表1的性能测试结果可知,本发明通过含有结晶结构的组分A与具有支链结构的组分B的设计和相互复配,使所述聚氨酯弹性体兼具优异的力学性能和优异的韧性,其拉伸强度为51-66MPa,撕裂强度为143-164KN/m,断裂伸长率为745-798%。此外,结合实施例1-7的性能测试结果可知,通过组分B中含有支链结构的扩链剂的设计,尤其通过采用直链脂肪族二异氰酸酯与支链二醇反应制备扩链剂(实施例1-6),能够获得性能更加优异的聚氨酯弹性体。

[0165] 对比例1采用常规的1,4-丁二醇聚氨酯扩链剂,和实施例1相比,其力学性能显著变差,韧性相差不大。

[0166] 对比例2与实施例3相比,没有采用本发明优选的多元醇,预聚体中不含有结晶结构,使对比例2的力学性能低于实施例3,实施例3所述聚氨酯弹性体的拉伸强度和撕裂强度有显著提升,韧性几乎没有损失。同时,比较对比例2与其他对比例可知,对比例2采用含有支链结构的扩链剂,使其力学性能明显优于其他对比例。

[0167] 对比例3中的制备原料与本发明完全不同,其采用不含有结晶结构的预聚体与常规扩链剂反应制备聚氨酯弹性体,其与实施例1-6相比,力学性能相差显著。此外,比较对比例2和对比例3可知,对比例2中采用了本发明的扩链剂与常规预聚体进行固化制备聚氨酯弹性体,力学性能虽不如实施例中有显著提升,但相较于对比例3的力学性能有了一定提升,由此可见,本发明中特定的扩链剂对聚氨酯弹性体力学性能的提升具有重要作用。

[0168] 对比例4中的扩链剂为1,1-丁二醇,虽然扩链剂中含有支链结构,但聚氨酯弹性体的力学性能明显低于实施例1,甚至低于对比例1中采用1,4-丁二醇作为扩链剂的聚氨酯弹性体;对比例5中的扩链剂由1,1-丁二醇和芳香族二异氰酸酯MDI反应而成,虽然也含有支链结构,但使用其制备的聚氨酯弹性体不仅力学强度下降,而且断裂伸长率也显著下降,韧性牺牲。由此可见,本发明通过设计由含支链二醇与脂肪族二异氰酸酯反应而成的、含有特定支链结构的扩链剂,对聚氨酯弹性体力学性能提升具有重要作用,通过特定的扩链剂与含有结晶结构的预聚体的复配和协同作用,能够赋予聚氨酯弹性体更加优异的强度和韧性。

[0169] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的聚氨酯组合物、聚氨酯弹性体及其制备方法,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。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。