



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101891877 A

(43) 申请公布日 2010. 11. 24

(21) 申请号 201010255444. 1

(22) 申请日 2010. 08. 17

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 龚园园 郑震 冯志成 顾隽

王新灵

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 罗荫培

(51) Int. Cl.

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/32(2006. 01)

C08G 18/10(2006. 01)

C09K 5/02(2006. 01)

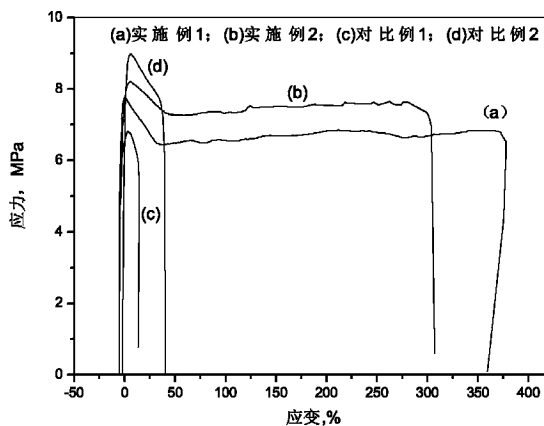
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法。该方法采用聚乙二醇作软段,多异氰酸酯及含有四重氢键脲基嘧啶酮基元的扩链剂作硬段,合成了含有四重氢键作用的相变保温聚氨酯树脂。该树脂不仅具有优异的相变保温性能,而且能通过四重氢键自组装成超分子结构,赋予树脂良好的力学性能和环境响应性。相变焓高达 150J/g,断裂拉伸强度可达 8MPa,断裂延伸率可达 367%,与相同条件下,不含四重氢键脲基嘧啶酮基元的扩链剂合成的聚氨酯树脂相比,其力学性能有显著提高。



1. 一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征在于制备方法如下,以下均以重量份表示:

将 1 ~ 94 份已脱水的聚乙二醇溶解在 50 ~ 100 份有机溶剂中,加入 5 ~ 95 份多异氰酸酯和 0.05 ~ 1.0 份催化剂在反应器中混合均匀后在氮气保护下 50 ~ 120°C 预聚反应 2 ~ 5 小时;再加入 1 ~ 10 份的扩链剂,仍在氮气保护下 50 ~ 120°C 扩链反应 3 ~ 7 小时,然后倒入模具中,在 60 ~ 100°C 鼓风烘箱中除去有机溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

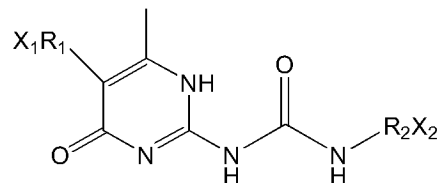
2. 根据权利要求 1 所述的一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征是聚乙二醇的分子量为 600 ~ 20000。

3. 根据权利要求 1 所述的一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征是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、1,6-己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 所述的一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征是有机溶剂为 N,N-二甲基甲酰胺、氯仿、二甲基亚砷、甲苯、二甲苯或环己酮。

5. 根据权利要求 1 所述的一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征是催化剂为二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡、三亚乙基二胺或三乙胺。

6. 根据权利要求 1 所述的一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,其特征是扩链剂为含四重氢键脲基嘧啶酮基元的二元醇或二元胺,其结构式为



式中 R_1, R_2 为 C1 ~ C10 的烷基, X_1, X_2 为 -OH 或 -NH₂。

一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种功能高分子材料的制备方法,特别是一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法。

背景技术

[0002] 相变材料是利用物质在相变过程中的吸热和放热效应来进行热量储存和温度调控的物质,它通过对外界环境温度的感应发生相变过程,产生吸热或放热现象。高分子固-固相变材料在其相变前后均为固态,无液体产生,体积变化小,无需考虑容器封装问题,且有无毒无腐蚀、易加工成型等诸多优异性能,因而成为近年来相变储能材料的研究热点。

[0003] 聚乙二醇分子链结构简单,容易结晶,相变潜热较高,是一种性能非常优异的固-液相变材料,在相变材料领域引起了极大的关注。当前,许多科学工作者通过各种手段把聚乙二醇转变为高分子固-固相变材料,其中一个重要的方向就是把聚乙二醇引入到聚氨酯分子链中。

[0004] 刘朋生等在 *Energy Conversion and Management* 47(2006)3185-3191 中报道了以分子量 10000 的聚乙二醇为软段,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段,采用两步溶液法合成了具有固-固相变储热性能的聚氨酯材料。该材料中软硬段相分离程度大,聚乙二醇能很好的富集并呈结晶态,因而相变焓达 138.7J/g,但没有讨论其聚氨酯树脂的力学性能。

[0005] 胡金莲等在 *Solar Energy Material&Solar Cells*92(2008)1245-1252 中报道了以分子量 3400 的聚乙二醇为软段,以 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,4-丁二醇为硬段,通过本体聚合法合成了相变保温聚氨酯树脂,该树脂相变焓可达 100J/g,但力学性能较差,在 100%伸长率时,拉伸强度不到 0.8MPa。

[0006] 四重氢键超分子聚合物近年来得到广泛研究,由于多个氢键并列出现,氢键强度大大增强,并形成精确地配对关系。氢键的温度敏感性和可逆性导致氢键型超分子聚合物具有和传统共价键结合的聚合物不同的性能。

[0007] Meijer 等在 *J. Am. Chem. Soc.* 1998,120,67616769 中报道了具有脲基嘧啶酮基元(upy)的 DDAA-AADD(A=氢键受体,D=氢键给体)型四重氢键超分子体系,其氢键结合常数可超过 10^6 L/mol,在低分子量时就体现出与传统高分子聚合物诸多类似的性质,诸如高的溶液粘度、形成凝胶、具有弹性等。但由于氢键结合的特点,又体现出了温度依赖等环境响应性以及可逆的特征,使得这一体系的超分子聚合物有很多潜在的应用。其衍生物被广泛地应用于自组装、超分子聚合物和光电功能材料等领域。

[0008] 接着,Meijer 等又在 *Advanced Material*,2000,12,No,12 中报道了将脲基嘧啶酮(upy)侧基上接上 1,6-己二异氰酸酯,然后将此含异氰酸根的合成子对多种含活泼氢的聚酯或聚醚二元醇进行封端,得到端基为脲基嘧啶酮(upy)的聚合物链,这些聚合物链通过四重氢键连接起来,自组装为超分子体系,体系的力学性能相对聚酯或聚醚二元醇有了明

显提高。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于提供一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法,采用聚乙二醇作软段,多异氰酸酯及含有四重氢键脲基嘧啶酮基元的扩链剂作硬段,合成一种相变保温聚氨酯树脂,该聚氨酯树脂不仅具有优异的相变保温性能,而且含有四重氢键作用,通过四重氢键自组装成超分子结构,提高其力学性能。

[0010] 本发明一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法如下,以下均以重量份表示:

[0011] 将 1 ~ 94 份已脱水的聚乙二醇溶解在 50 ~ 100 份有机溶剂中,加入 5 ~ 95 份多异氰酸酯和 0.05 ~ 1.0 份催化剂在反应器中混合均匀后在氮气保护下 50 ~ 120℃ 预聚反应 2 ~ 5 小时;再加入 1 ~ 10 份的扩链剂,仍在氮气保护下 50 ~ 120℃ 扩链反应 3 ~ 7 小时,然后倒入模具中,在 60 ~ 100℃ 鼓风烘箱中除去有机溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

[0012] 本发明使用的聚乙二醇的分子量为 600 ~ 20000。

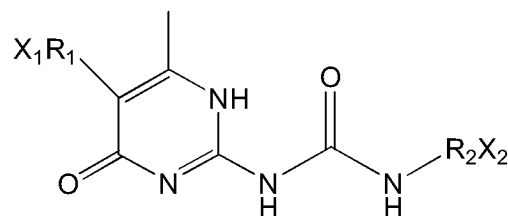
[0013] 本发明使用的多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷 -4,4' - 二异氰酸酯、1,6- 己二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或 4,4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0014] 本发明使用的有机溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺、氯仿、二甲基亚砷、甲苯、二甲苯或环己酮。

[0015] 本发明使用的催化剂为二丁基二月桂酸锡、辛酸亚锡、三亚乙基二胺或三乙胺。

[0016] 本发明使用的扩链剂为含四重氢键脲基嘧啶酮基元的二元醇或二元胺,其结构式为

[0017]



[0018] 式中 R_1, R_2 为 C1 ~ C10 的烷基, X_1, X_2 为 -OH 或 -NH₂; 其中有 1,4- 二羟基乙基 -3- 甲基脲基嘧啶酮和 1- 氨基己基 -3- 甲基 -4- 氨基乙基脲基嘧啶酮。

[0019] 本发明一种相变保温聚氨酯树脂的制备方法中,采用聚乙二醇作软段,多异氰酸酯及含有四重氢键脲基嘧啶酮基元的扩链剂作硬段,合成了含有四重氢键作用的相变保温聚氨酯树脂。该树脂不仅具有优异的相变保温性能,而且能通过四重氢键自组装成超分子结构,赋予树脂良好的力学性能和环境响应性。相变焓高达 150J/g, 断裂拉伸强度可达 8MPa, 断裂延伸率可达 367%。

[0020] 扩链剂中的脲基嘧啶酮基元能通过四重氢键形成精确的配对关系,自组装成超分子结构,由于分子间四重氢键作用强度较大,树脂的力学性能有了明显的提高。四重氢键对环境有很强的依赖性,如温度、溶剂等,在温度较高时,四重氢键就会发生解聚,体系粘度就会大大降低,有利于加工成型。在极性溶剂,如乙醇、N, N- 二甲基甲酰胺中,四重氢键由于受到干扰,不能很好的发生作用;但在非极性溶剂,如氯仿、二氯甲烷中,四重氢键能很好排列,相互之间发生作用,自组装成超分子结构。

[0021] 在该聚氨酯分子中,聚乙二醇的分子链依然能够运动,能折叠堆砌形成结晶态,但由于分子中其他链段对聚乙二醇分子链的束缚,当温度高于聚乙二醇的熔融温度时,聚乙二醇仍不会发生宏观流动,而是呈现固体状态(即无定形态)。聚乙二醇在一定温度下发生结晶态和无定形态之间的相转变会产生吸热和放热现象,该相变过程的热效应使聚氨酯树脂具有优异的固-固相变保温性能。采用差示扫描量热法,其相变焓高达 150J/g。

[0022] 由此可以得出,在保证高的相变焓的情况下,含有四重氢键脲基嘧啶酮基元的催化剂能使相变保温聚氨酯树脂的力学性能明显提高。

附图说明

[0023] 图 1 是实施例 1 得到的一种相变保温聚氨酯树脂的红外光谱图;

[0024] 图 2 是实施例 1 得到的一种相变保温聚氨酯的差示扫描量热曲线;

[0025] 图 3 是实施例 1、实施例 2、对比例 1 和对比例 2 得到的一种相变保温聚氨酯树脂的拉伸应力应变测试曲线。

具体实施方式

[0026] 下面结合实例对本发明作进一步的说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0027] 实施例 1(扩链剂为 1,4-二羟基乙基-3-甲基脲基嘧啶酮)

[0028] 将 20g 已脱水的分子量为 10000 的聚乙二醇溶解在 60mL N,N-二甲基甲酰胺中,加入 0.672g 1,6-己二异氰酸酯和 0.05g 二丁基二月桂酸锡在反应器中混合均匀后在氮气保护下 80°C 预聚反应 3 小时;再加入 0.512g 事先合成的扩链剂 1,4-二羟基乙基-3-甲基脲基嘧啶酮,仍在氮气保护下 80°C 扩链反应 5 小时,然后倒入模具中,在 70°C 鼓风烘箱中放置 12 小时以除去有机溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

[0029] 该相变保温聚氨酯树脂的红外谱图如图 1 所示,从图 1 可以看出,聚氨酯预聚体已由含四重氢键脲基嘧啶酮基元(upy)的扩链剂成功扩链,聚乙二醇中的 OH 已全部反应,从谱图中看到,在 3300cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$), 1720cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$) 和 1580cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$) 出现氨基甲酸酯的特征吸收峰,在 2874cm^{-1} (ν_{CH_2}), 2847cm^{-1} ($\nu_{\text{S-CH}_2}$), 1358cm^{-1} (ω_{CH_2}) 出现亚甲基的特征吸收峰;在 1100cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) 出现软段聚醚多元醇的特征吸收峰(C-O-C 的伸缩振动)。

[0030] 其中 ν 表示伸缩振动, δ 表示弯曲振动, ω 表示摇摆振动, ν_{a} 表示非对称伸缩振动, ν_{s} 表示对称伸缩振动。

[0031] 该实施例得到的一种相变保温聚氨酯树脂的差示扫描量热曲线如图 2 所示,当外界温度逐渐升高时,聚氨酯中的聚乙二醇发生相转变吸收外界热量,其相变温度为 61°C,相变焓为 147.6J/g;当外界温度降低时聚氨酯放出储存的热量,相变温度 39°C,相变焓为 121J/g。纯的分子量为 10000 的聚乙二醇的熔融温度为 63°C,熔融焓为 194J/g,实施例中聚乙二醇在聚氨酯中的质量分数为 94.4%,计算可得,其结晶度为 80%。说明在该体系中,聚乙二醇能很好的结晶,因而聚氨酯的相变保温性能非常优异,有很大的相变潜能。

[0032] 实施例 2(扩链剂为 1-氨基己基-3-甲基-4-氨基乙基脲基嘧啶酮)

[0033] 将 20g 已脱水的分子量为 10000 的聚乙二醇溶解在 60mL N,N-二甲基甲酰胺中,加入 0.672g 1,6-己二异氰酸酯和 0.05g 二丁基二月桂酸锡在反应器中混合均匀后在氮气保护下 80°C 预聚反应 3 小时;再加入 0.508g 事先合成的扩链剂 1-氨基己基-3-甲基-4-氨

基乙基脲基嘧啶酮,仍在氮气保护下 80℃扩链反应 5 小时,然后倒入模具中,在 70℃鼓风烘箱中放置 12 小时以除去有机溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

[0034] 对比例 1(扩链剂为 1,4-丁二醇)

[0035] 将 20g 已脱水的分子量为 10000 的聚乙二醇溶解在 60mlN,N-二甲基甲酰胺中,加入 0.672g1,6-己二异氰酸酯和 0.05g 二月桂酸二丁基锡在反应器中混合均匀后在氮气保护下 80℃预聚反应 3 小时;再加入 0.18g1,4-丁二醇做扩链剂,仍在氮气保护下 80℃扩链反应 5 小时,然后倒入模具中,在 70℃鼓风烘箱中放置 12 小时以除去溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

[0036] 对比例 2(扩链剂为 3-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚)

[0037] 将 20g 已脱水的分子量为 10000 的聚乙二醇溶解在 60mlN,N-二甲基甲酰胺中,加入 0.672g1,6-己二异氰酸酯和 0.05g 二月桂酸二丁基锡在反应器中混合均匀后在氮气保护下 80℃预聚反应 3 小时;再加入 0.484g3-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚做扩链剂,仍在氮气保护下 80℃扩链反应 5 小时,然后倒入模具中,在 70℃鼓风烘箱中放置 12 小时以除去溶剂,得到一种相变保温聚氨酯树脂。

[0038] 从图 3 可以看到,实施例 1 和实施例 2 得到的相变保温聚氨酯树脂比对比例 1 和对比例 2 得到的聚氨酯树脂的拉伸强度和断裂伸长率都要高很多,说明扩链剂中的四重氢键发生作用,形成了超分子结构,对树脂起到明显的增强作用,使其综合力学性能有了很大的提高。对比例 1 用 1,4-丁二醇做扩链剂,整个分子链柔顺性很好,因而强度最低,力学性能最差。对比例 2 采用含有苯环的 3-羟乙基氧乙基-1-羟乙基苯二醚做扩链剂,由于苯环的存在,硬段刚性增强,相分离现象更明显,因而聚氨酯的强度提高,但断裂伸长率较低,故综合力学性能仍不及实施例中的聚氨酯。因而,可以说明,含四重氢键脲基嘧啶酮基元(upy)的扩链剂能明显提高聚氨酯的力学性能。

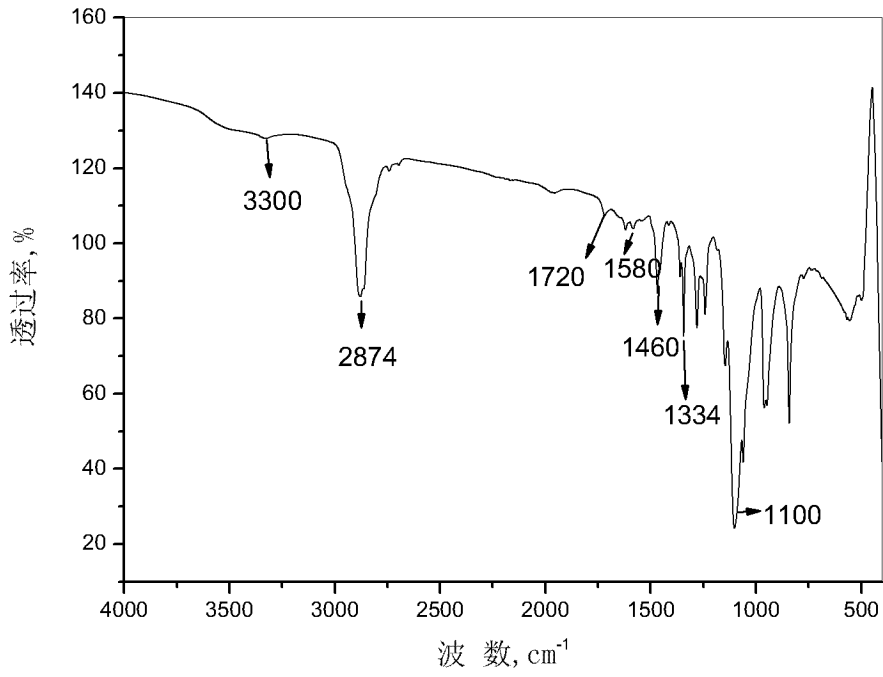


图 1

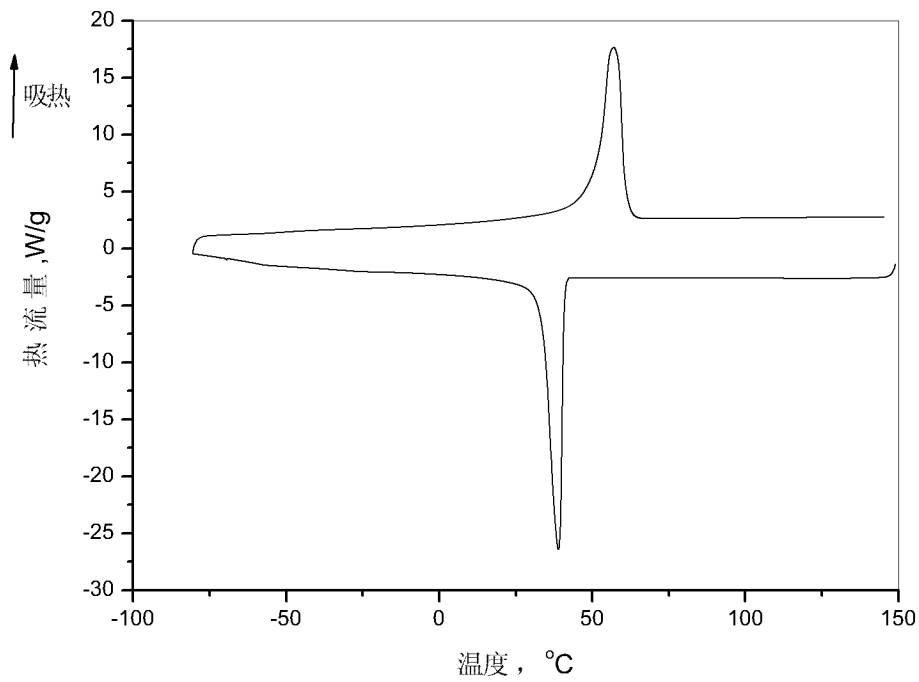


图 2

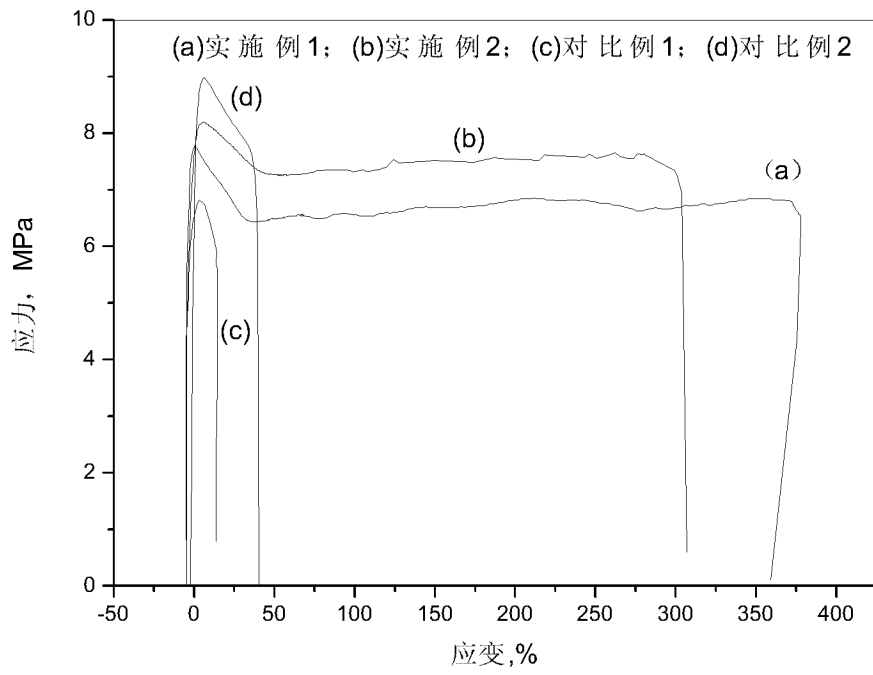


图 3