



(21) 申请号 202211016148.5

(22) 申请日 2022.08.23

(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 潘伯超

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

专利代理师 江裕强

(51) Int. Cl.

C08G 71/04 (2006.01)

D01F 6/70 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

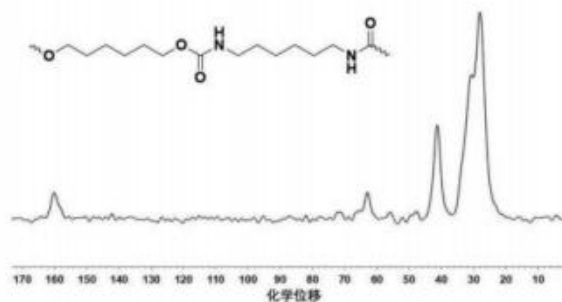
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种基于尿素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,公开了一种基于尿素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、二元胺和二元醇缩聚得来。具体步骤如下:(1)先将尿素、二元胺和二元醇在无溶剂下熔融或在溶剂中溶解,在无催化剂或催化剂的催化下,于40-300℃加热搅拌0.5-24小时;(2)再在0-2000Pa压强下反应1-48小时,经后处理得到聚氨酯。本发明采用一锅一步法即可获得聚合产物,无需制备或提取中间产物,所用的溶剂一方面可将反应物溶解形成均相体系,使反应可以在较低的温度下进行;另一方面有些溶剂可作为反应的催化剂,无需外加催化剂即可使反应高效进行。

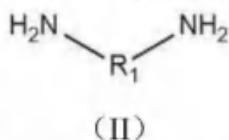


1. 一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 具体步骤如下:

(1) 先在常压空气或氮气氛围中将尿素、二元胺和二元醇在无溶剂下熔融或在溶剂中溶解, 在无催化剂或催化剂的催化下, 于40-300℃加热搅拌0.5-24小时;

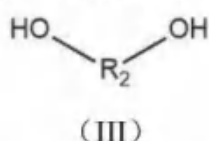
(2) 再在0-2000Pa压强下40-300℃反应1-48小时, 得到聚氨酯产物。

2. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述二元胺, 其结构通式如式(II)所示:



式中 R_1 是 C_2 - C_{20} 的亚烷基。

3. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述二元醇, 其结构通式如式(III)所示:



式中 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200-40000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段。

4. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述尿素、二元胺与二元醇的摩尔比为(1-5):1:(1-5)。

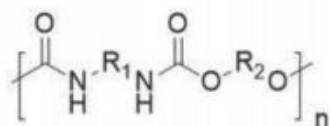
5. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述尿素、二元胺与二元醇的加料顺序为: 尿素、二元胺、二元醇; 或尿素、二元醇、二元胺; 或二元醇、尿素、二元胺; 或二元醇、二元胺、尿素; 或二元胺、尿素、二元醇; 或二元胺、二元醇、尿素; 或同时加尿素、二元胺、二元醇; 步骤(1)所述搅拌0.5-24小时为所有物料全部加完时开始计时。

6. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述催化剂为氢氧化锂、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。

7. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮、二甲基硅油、二苯基硅油、环己酮、氯化锌、溴化锂、氯化锂的一种或多种混合使用。

8. 根据权利要求1所述的一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法, 其特征在于, 步骤(1)所述催化剂的用量为反应单体总质量的0.1%-100%; 步骤(1)所述溶剂的用量为反应单体总质量的10%-1000%。

9. 一种由权利要求1-8任一项所述的制备方法得到的基于尿素制备的聚氨酯, 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 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200-40000Da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3-600范围内。

10. 权利要求9所述的一种基于尿素制备的聚氨酯在制备高强高韧纤维及板材中的应用。

一种基于尿素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,具体涉及一种基于尿素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,且异氰酸酯的制备过程涉及高毒性的光气,此外,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,聚氨基甲酸酯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、甲酰胺和异羟肟基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,该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。专利CN112646176A《一种基于脲醇解制备的聚氨酯及其制备方法与应用》通过二脲和二胺反应制备聚氨酯,先将二元脲与二元醇在无催化剂或催化剂下60-300℃加热搅拌0.5-12小时,再在0-1000Pa压强下反应1-24小时,经过后处理得到聚氨酯。此方案有一定的局限性,需事先制备出二脲,再与二醇反应得到聚氨酯;此外,二脲的熔点通常较高(>180℃),接近其分解温度,高温反应时二脲容易分解从而使反应无法正常进行,并且二脲在常用的溶剂中溶解度较低,很难用溶液聚合的方式制备出分子量较大的聚氨酯,以上极大地限制了这种方法的工业化应用。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种基于尿素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。

[0006] 本发明所述的聚氨酯含有氨基甲酸酯键的聚合物,由尿素、二元胺和二元醇缩聚得来,反应物可一次性加入,无需制备或提取中间产物(如难溶难熔的二脲),一锅一步法即能获得所需的聚氨酯产物,步骤简单、易于操作。由于尿素、二元胺和二元醇在常见的溶剂中溶解性优异,因此所用的溶剂一方面可将反应物溶解形成均相体系,使反应可以在较低的温度下进行,另一方面有些溶剂可作为反应的催化剂,无需外加催化剂即可使反应高效进行,反应条件温和,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。

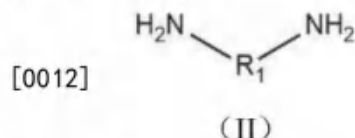
[0007] 本发明通过以下技术实现:

[0008] 一种基于尿素制备的聚氨酯的制备方法,该制备方法为尿素、二元胺和二元醇在无溶剂下熔融或在溶剂中溶解,在无催化剂或催化剂的催化下的缩聚,具体步骤如下:

[0009] (1) 先在常压空气氛围中将尿素、二元胺和二元醇在无溶剂下熔融或在溶剂中溶解,在无催化剂或催化剂的催化下,于40-300℃加热搅拌0.5-24小时;

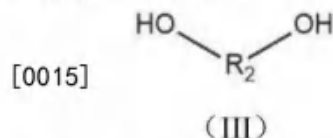
[0010] (2) 再在0-2000Pa压强下40-300℃反应1-48小时,得到聚氨酯产物。

[0011] 进一步地,步骤(1)所述二元胺(一种、两种或多种二元胺的混合物),其结构通式如式(II)所示:



[0013] 式中 R_1 是 C_2 - C_{20} 的亚烷基。

[0014] 进一步地,步骤(1)所述二元醇(一种、两种或多种二元醇的混合物),其结构通式如式(III)所示:



[0016] 式中 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200-40000Da的聚醚链段、聚酯链段、聚硅氧烷链段或者聚烯烃链段。

[0017] 进一步地,步骤(1)所述尿素、二元胺与二元醇的摩尔比为(1-5):1:(1-5)。

[0018] 进一步地,步骤(1)所述尿素、二元胺与二元醇的加料顺序为:尿素、二元胺、二元醇;或尿素、二元醇、二元胺;或二元醇、尿素、二元胺;或二元醇、二元胺、尿素;或二元胺、尿素、二元醇;或二元胺、二元醇、尿素;或同时加尿素、二元胺、二元醇。

[0019] 进一步地,步骤(1)所述搅拌0.5-24小时为所有物料全部加完时开始计时。

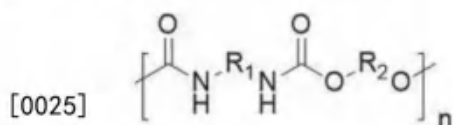
[0020] 进一步地,步骤(1)的反应过程可以在无催化剂或者有催化剂催化下进行。如用催化剂,则催化剂为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、氢氧化铝、碳酸钠、碳酸钾、碳酸钙、碳酸镁、碳酸铯、二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、二醋酸二丁基锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、钛酸四丁酯、1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、4-二甲氨基吡啶中的一种或多种混合使用。

[0021] 进一步地,步骤(1)所述催化剂的用量为反应单体总质量的0.1%-100%。

[0022] 进一步地,步骤(1)所述溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、N-甲基吡咯烷酮、二甲基硅油、二苯基硅油、环己酮、氯化锌、溴化锂、氯化锂的一种或多种混合使用。

[0023] 进一步地,步骤(1)所述溶剂的用量为反应单体总质量的10%-1000%。

[0024] 上述的制备方法得到的基于尿素制备的聚氨酯,其通式如式(I)所示:



(I)

[0026] 式中 R_1 是 C_2-C_{20} 的亚烷基, R_2 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200-40000Da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3-600范围内。

[0027] 所述的一种基于尿素制备的聚氨酯在制备高强高韧纤维及板材中的应用。

[0028] 相对于现有技术,本发明具有如下优点及有益效果:

[0029] (1) 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,制备步骤简单,反应条件温和,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。

[0030] (2) 本发明采用一锅一步法即可获得聚合产物,无需制备或提取中间产物,所用的溶剂一方面可将反应物溶解形成均相体系,使反应可以在较低的温度下进行;另一方面有些溶剂(如氯化锂、溴化锂、氯化锌、二甲基亚砷)可作为反应的催化剂,无需外加催化剂即可使反应高效进行。

[0031] (3) 反应过程无需异氰酸酯参与,仅通过尿素的胺解及醇解即可实现。可以通过设计二元胺和二元醇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。

[0032] (4) 本发明制备的聚氨酯具有较好柔韧性,可用于制备高强高韧纤维及板材,如高弹氨纶纤维。

附图说明

[0033] 图1是实施例10制备的聚氨酯的 C^{13} 固体核磁共振谱图;

[0034] 图2是实施例11制备的聚氨酯的 C^{13} 固体核磁共振谱图;

[0035] 图3是实施例19制备的聚氨酯的 C^{13} 固体核磁共振谱图。

具体实施方式

[0036] 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。

[0037] 实施例1

[0038] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、116g (1.0mol) 六亚甲基二胺、90g (1.0mol) 1,4-丁二醇及0.11g氢氧化钾,140℃加热搅拌2小时,再在原温度下减压至400Pa反应6小时,得聚氨酯。产率为87%。

[0039] 实施例2

[0040] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、144g (1.0mol) 八亚甲基二胺、118g (1.0mol) 1,6-己二醇、500g N,N-二甲基甲酰胺及0.28g碳酸钾,140℃加热搅拌2小时,再在原温度下减压至200Pa反应4小时,得聚氨酯。产率为91%。

[0041] 实施例3

[0042] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加88g (1.0mol) 四亚甲基二胺、120g (2.0mol) 尿素、400g (1.0mol) 聚乙二醇400、600g N,N-二甲基乙酰胺及6.32g二月桂酸二丁基锡,140℃加热搅拌1小时,再在160℃温度下减压至100Pa反应3小时,得聚氨酯。产率为85%。

[0043] 实施例4

[0044] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加60g (1.0mol) 二亚甲基二胺、60g (1.0mol) 尿素、800g (1.0mol) 聚丙二醇800、1000g二甲基亚砷及0.01g钛酸四丁酯,190℃加热搅拌0.5小时,再在200℃温度下减压至100Pa反应8小时,得聚氨酯。产率为86%。

[0045] 实施例5

[0046] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加146g (1.0mol) 1,8-辛二醇、180g (3.0mol) 尿素、172g (1.0mol) 十亚甲基二胺、500g N,N-二甲基乙酰胺、10g氯化锌及40.4g辛酸亚锡,150℃加热搅拌3小时,再在190℃温度下减压至80Pa反应7小时,得聚氨酯。产率为83%。

[0047] 实施例6

[0048] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加180g (3.0mol) 尿素、4000g (1.0mol) 聚乙二醇4000、200g (1.0mol) 十二亚甲基二胺、5000g N,N-二甲基甲酰胺、100g氯化锂及1.71g氢氧化钡,170℃加热搅拌0.5小时,再在190℃温度下减压至100Pa反应6小时,得聚氨酯。产率为85%。

[0049] 实施例7

[0050] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、104g (1.0mol) 新戊二醇、88g (1.0mol) 四亚甲基二胺及1000g二甲基硅油,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%。

[0051] 实施例8

[0052] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、400g (1.0mol) 聚乙二醇400、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺、2000g二苯基硅油及0.56g碳酸钾,130℃加热搅拌2小时,再在160℃温度下减压至100Pa反应9小时,得聚氨酯。产率为90%。

[0053] 实施例9

[0054] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、144g (1.0mol) 八亚甲基二胺、5600g (2.0mol) 聚碳酸(1,6-己二醇)酯二醇(2800Da)、10000g环己酮及6.21g 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯,140℃加热搅拌2小时,再在170℃温度下减压至100Pa反应12小时,得聚氨酯。产率为81%。

[0055] 实施例10

[0056] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加118g (1.0mol) 六亚甲基二醇、300g (5.0mol) 尿素、116g (1.0mol) 六亚甲基二胺、100g溴化锂和500g氯化锌,150℃加热搅拌6小时,再在170℃温度下再减压至100Pa反应18小时,得聚氨酯。产率为82%。图1是本实施例所得产物的 C^{13} 固体核磁共振谱图,其中160ppm处为羰基碳的信号峰,63ppm处为与C=O相邻的亚甲基碳的信号峰,41ppm处为与NH相邻的亚甲基碳的信号峰,28-30ppm处为中间亚甲基碳的信号峰。

[0057] 实施例11

[0058] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中同时添加300g (5.0mol) 尿素、172g (1.0mol) 十亚甲基二胺、174g (1.0mol) 十亚甲基二醇、10000g氯化锌及1000g二甲基亚砷, 160℃加热搅拌8小时, 再在180℃温度下减压至300Pa反应8小时, 得聚氨酯。产率为88%。图2是本实施例所得产物的 C^{13} 固体核磁共振谱图, 其中160ppm处为羰基碳的信号峰, 158ppm处为反应过程中产生的脲基的羰基碳的信号峰, 65ppm和62ppm处为与C=O相邻的亚甲基碳的信号峰, 41ppm处为与NH相邻的亚甲基碳的信号峰, 28-30ppm处为中间亚甲基碳的信号峰。

[0059] 实施例12

[0060] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中同时添加60g (1.0mol) 尿素、144g (1.0mol) 八亚甲基二胺、520g (5.0mol) 新戊二醇、10000g N,N-二甲基甲酰胺及6.21g氢氧化钡, 170℃加热搅拌1小时, 再在190℃温度下减压至200Pa反应7小时, 得聚氨酯。产率为87%。

[0061] 实施例13

[0062] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加180g (3.0mol) 尿素、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺、1600g (2.0mol) 聚丙二醇800及6.21g氢氧化钙, 100℃加热搅拌6小时, 再在150℃温度下减压至20Pa反应15小时, 得聚氨酯。产率为92%。

[0063] 实施例14

[0064] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、118g (1.0mol) 1,6-己二醇、144g (1.0mol) 八亚甲基二胺, 160℃加热搅拌1小时, 再在原温度下减压至40Pa反应6小时, 得聚氨酯。产率为88%。

[0065] 实施例15

[0066] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加300g (5.0mol) 尿素、172g (1.0mol) 十亚甲基二胺、2000g (1.0mol) 聚碳酸(1,6-己二醇)酯二醇(2000Da)、10000g氯化锌及6.21g 1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯, 110℃加热搅拌3小时, 再在130℃温度下减压至1000Pa反应18小时, 得聚氨酯。产率为80%。

[0067] 实施例16

[0068] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中同时添加180g (3.0mol) 尿素、130g (1.0mol) 七亚甲基二胺、400g (1.0mol) 聚丙二醇400及6.32g二月桂酸二丁基锡, 40℃加热搅拌16小时, 再在60℃温度下减压至80Pa反应30小时, 得聚氨酯。产率为84%。

[0069] 实施例17

[0070] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加120g (2.0mol) 尿素、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺、2000g (2.0mol) 聚丙二醇1000及6.21g氢氧化铯, 90℃加热搅拌5小时, 再在130℃温度下减压至200Pa反应24小时, 得聚氨酯。产率为89%。

[0071] 实施例18

[0072] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中同时添加180g (3.0mol) 尿素、1600g (2.0mol) 聚乙二醇800、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺及4.52g碳酸钾, 120℃加热搅拌3小时, 再在160℃温度下减压至30Pa反应12小时, 得聚氨酯。产率为90%。

[0073] 实施例19

[0074] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加180g (3.0mol) 尿素、172g (1.0mol) 十亚甲基二胺、118g (1.0mol) 六亚甲基二醇、1000g氯化锂及7.98g碳酸钠, 150℃加热搅拌4小时, 再在190℃温度下减压至80Pa反应8小时, 得聚氨酯。产率为93%。图3是本实施例所得产

物的 C^{13} 固体核磁共振谱图,其中160ppm处为羰基碳的信号峰,65ppm和62ppm处为与C=O相邻的亚甲基碳的信号峰,41ppm处为与NH相邻的亚甲基碳的信号峰,28-30ppm处为中间亚甲基碳的信号峰。

[0075] 实施例20

[0076] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加90g (1.0mol) 1,4-丁二醇、60g (1.0mol) 尿素、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺及5.71g碳酸铯,80℃加热搅拌12小时,再在120℃温度下减压至400Pa反应24小时,得聚氨酯。产率为88%。

[0077] 实施例21

[0078] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中同时添加120g (2.0mol) 尿素、200g (1.0mol) 十二亚甲基二胺、146g (1.0mol) 1,8-辛二醇及600g二甲基亚砷,160℃加热搅拌8小时,再在190℃温度下减压至60Pa反应16小时,得聚氨酯。产率为86%。

[0079] 实施例22

[0080] 向装有空气冷凝管的三口烧瓶中依次添加180g (3.0mol) 尿素、102g (1.0mol) 五亚甲基二胺、2400g (3.0mol) 聚丙二醇800及8.67g 1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯,120℃加热搅拌10小时,再在160℃温度下减压至10Pa反应18小时,得聚氨酯。产率为81%。

[0081] 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、修饰等均属于本发明的保护范围。

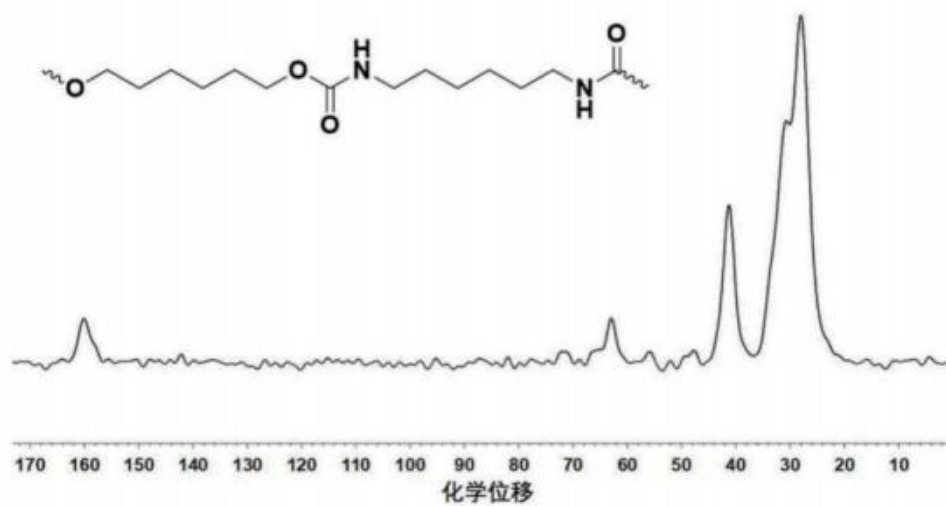


图1

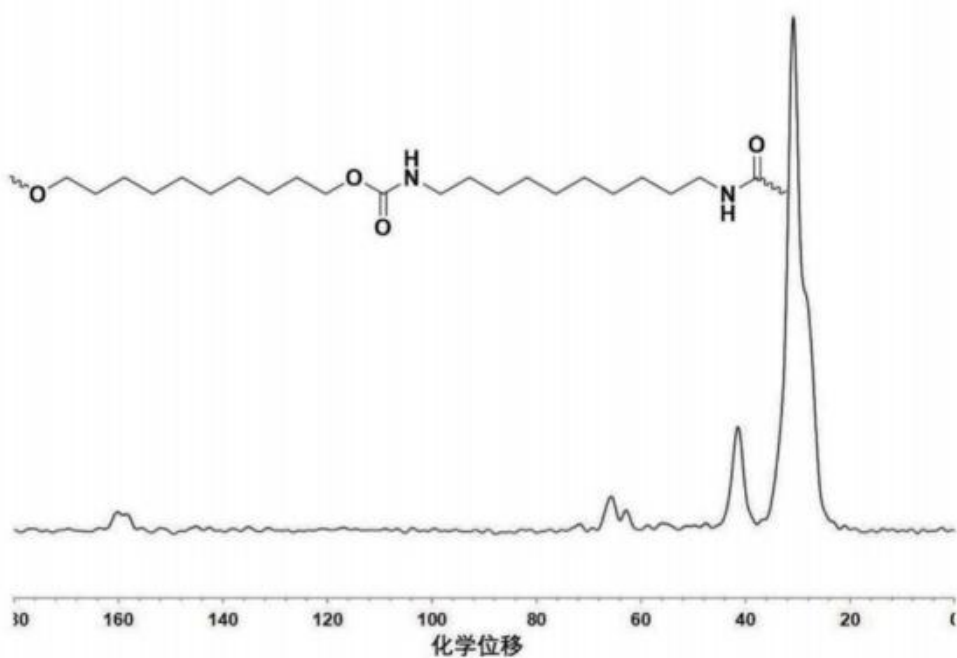


图2

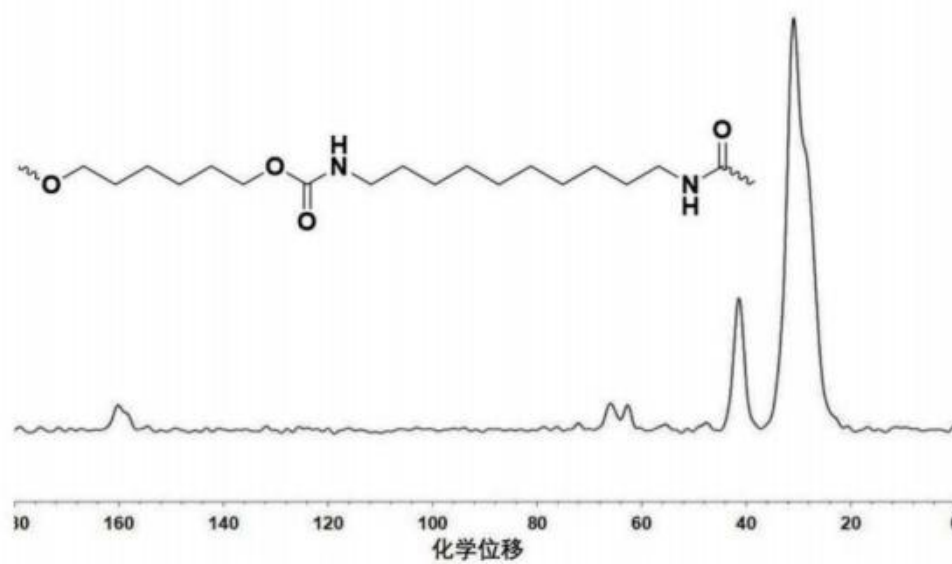


图3