



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110627993 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201911008481.X

C08G 18/32(2006.01)

(22)申请日 2019.10.22

(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 孙东成 杨紫悦

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 何淑珍 隆翔鹰

(51)Int.Cl.

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/34(2006.01)

C08G 18/38(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

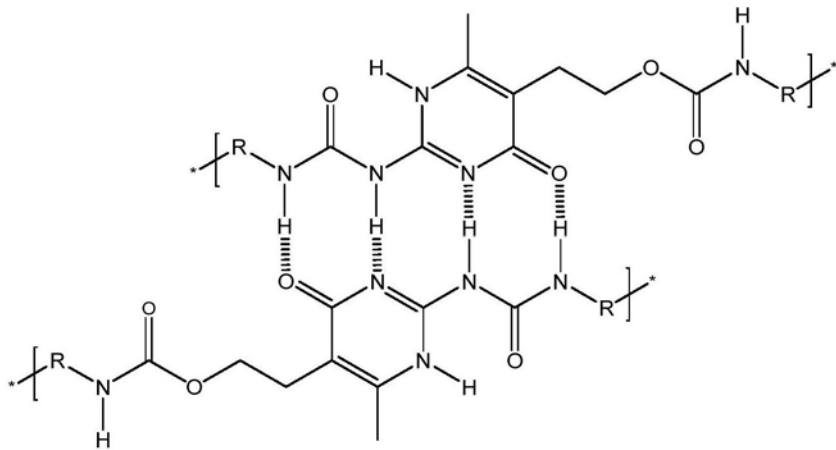
(54)发明名称

一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体及其
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体及其制备方法,所述聚氨酯分子链中包含的重复单元为一种2-脲基-4[1H]-嘧啶酮类的四重氢键基元,此类非共价键具有极高的结合常数和可逆性,为构造复杂的功能材料提供可能。本发明通过使氨基尿嘧啶单体参与二异氰酸酯,大分子二元醇预聚反应的方式将2-脲基-4[1H]-嘧啶酮类的四重氢键引入水性聚氨酯这一绿色低毒的环境友好型高分子体系中,制备出一种具有良好自愈合性能及高拉伸强度性能的低VOC聚合物。在聚氨酯功能涂料领域具有很高的研究前景和应用价值。

1. 一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体,其特征在于,所述水性聚氨酯分散体中所包含的四重氢键基元的结构式为:



其中R是芳香烃、烷烃、芳脂烃和脂环烃的一种以上。

2. 一种制备权利要求1所述的含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,以大分子二元醇、氨基尿嘧啶单体、二异氰酸酯、离子型或潜在离子型二元醇、胺类中和剂、胺类扩链剂和封端剂为反应原料,所述方法包括以下步骤:

(1) 在反应容器中,加入大分子二元醇和氨基尿嘧啶单体,加热搅拌,真空脱水;

(2) 将步骤(1)的反应体系冷却后,再加入二异氰酸酯、高沸点溶剂和催化剂,在加热搅拌的条件下反应;

(3) 将步骤(2)的反应体系冷却后,加入离子型二元醇或潜在离子型二元醇,得混合物,加热搅拌的条件反应至混合物的NCO含量降至理论值,得NCO基团封端的聚氨酯预聚体;

(4) 将步骤(3)的反应体系冷却后,加入有机溶剂降低预聚体粘度,在恒温的条件下依次加入胺类中和剂、胺类扩链剂、封端剂,其中中和剂、胺类扩链剂、封端剂三种物质中前者加入反应若干时间再加入后者;加入去离子水进行分散,除去有机溶剂,得含四重氢键的水性聚氨酯分散体。

3. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(1)中大分子二元醇的加入量为反应原料总量的65~80wt%;氨基尿嘧啶单体的加入量为反应原料总量的0.5~2.8wt%,加热搅拌的温度为110~130℃,真空脱水的时间为1.5~2h。

4. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(2)中反应体系冷却至60~70℃后再加入二异氰酸酯、高沸点溶剂和催化剂,二异氰酸酯的加入量为反应原料总量的15~20wt%,催化剂的加入量为反应原料总量的0.02~0.04wt%,加热搅拌的温度为90~100℃,反应的时间为1~2h;步骤(3)中反应体系冷却至60~70℃后再加入离子型或潜在离子型二元醇;加热搅拌的温度为80~90℃。

5. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(4)中将反应体系冷却至50~60℃后再加入有机溶剂降低体系粘度;所述有机溶剂包括丙酮、丁酮或醋酸甲酯中的一种以上;所述恒温的温度为40~50℃;中和剂、胺类扩链剂、封端剂的加入量依次为反应原料总量的1.5~2wt%、1.2~3wt%和0.5~1wt%;所述若干时间为10~15min,加入封端剂反应10~15min再加入去离子水分散;有机溶剂的加入质量为

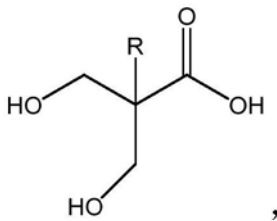
反应原料质量的1.5~2倍;去离子水的加入质量为反应原料质量的1~2倍,所述高沸点溶剂的添加量低于反应原料、去离子水、催化剂和高沸点溶剂四者总质量的8%。

6. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(1)所述氨基尿嘧啶单体是通过以下步骤合成的:在密闭容器中,依次加入胍盐、 α -乙酰基- γ -丁内酯、中和剂和溶剂,加热回流5~7h后冷却,过滤上层清液得到沉淀即粗产物,用乙醇洗涤2~3次后加去离子水搅拌并调节pH至6~7,过滤并真空干燥得氨基尿嘧啶单体;所述胍盐包括盐酸胍、碳酸胍和硝酸胍的一种以上;所述中和剂为有机弱碱;所述溶剂包括甲醇、乙醇和丙醇中的一种或几种;所述胍盐、 α -乙酰基- γ -丁内酯和中和剂的摩尔比例为1:(1.2~2.5):(1~2)。

7. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(1)所述大分子二元醇包括聚己二酸乙二醇酯二醇PEA、聚己二酸丁二醇酯二醇PBA、聚己二酸新戊二醇酯二醇PNA、聚己二酸己二醇酯二醇PHA、聚己二酸己二醇新戊二醇酯二醇PHNA、聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇PBNA、聚己二酸丙二醇酯二醇PPA、聚乙二醇PEG、聚丙二醇PPG、聚四氢呋喃醚二醇PTMG、聚己内酯二醇PCL和聚碳酸酯二醇PCDL中的一种以上;所述大分子二元醇的数均相对分子量为500~3000。

8. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(2)所述二异氰酸酯包括4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯MDI、异佛尔酮二异氰酸酯IPDI、甲苯二异氰酸酯TDI、六亚甲基二异氰酸酯HDI、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯HMDI、苯二亚甲基二异氰酸酯XDI、1,5'-萘二异氰酸酯NDI、降冰片烷二亚甲基异氰酸酯NBDI中的一种或几种;所述催化剂包括二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、羧酸铋和辛酸钾中的一种以上;所述高沸点溶剂包括N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的一种或几种。

9. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(3)所述离子型二元醇包括二羟甲基磺酸盐;所述潜在离子型二元醇包括2,2-二羟甲基丙酸DMPA、2,2-二羟甲基丁酸DMBA一种或几种;潜在离子型二元醇的结构式如下:



其中R为C1~C2的烷基。

10. 根据权利要求2所述的制备含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,其特征在于,步骤(4)所述胺类中和剂包括三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺和氨水中的一种或几种;所述封端剂包括乙醇胺、二乙醇胺和正丁胺中的一种或几种;所述胺类扩链剂包括乙二胺,丙二胺,丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、氨乙基乙醇胺、胼、水合胼和二亚乙基三胺中的一种或几种。

一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物材料制备及应用领域,具体涉及一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,通过引入非共价键制备具有自组装性能的超分子聚合物研究成为热点。超分子聚合物是指重复的单体基元靠可逆性和高度取向性的作用力结合,并在溶液或本体中表现聚合物特性的特殊聚合物,应用超分子自组装现象的理论及技术,聚合物科学将超分子的思想运用到新型功能材料的制备上,发展了诸如自愈合材料、高回弹材料、形状记忆材料等具有特殊功能和性质的聚合物材料,这是十分具有研究前景和现实意义的。

[0003] 与传统共价键主导的聚合物相比,利用非共价键在一定条件下的叠加和协同作用转化为强结合力而形成的超分子聚合物可以具有与原分子组成完全不同的优良性能。非共价键包括范德华力、静电引力、氢键力、 π 相互作用力与疏水相互作用,其中氢键因其具有方向性、选择性和可逆性成为非共价键的首选,同时氢键的研究对生命科学也是颇有意义的。

[0004] CN106700087A利用萘啶衍生物和N,N-二甲基甲酰胺二甲缩醛在微波反应中的产物结合1,6-己二异氰酸酯在氯仿体系中反应,纯化后得到氢键受体;利用4-(2-羟氧基)苯甲醛和三乙胺低温反应产物结合3-氨基-3-亚氨基丙酸乙酯在DMF体系中反应,纯化后氢键供体。最终,在氯仿与甲醇的溶剂体系中,氢键受体与氢键供体在室温反应下得到了受供体排列为AAA-DDD型的三重氢键超分子聚合物,具备粘度高并可进行生物降解的特点。但三重氢键所能带来的非共价键作用力显然不能满足很多应用领域。

[0005] W02004090009A1使用浇铸法,利用2,4-二氨基-6-壬基-1,3,5-三嗪,乙二醇-1,4-丁二醇己二酸酯以及二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯反应制备了一种含四重氢键的热塑性聚氨酯,其中四重氢键的受体供体排列为ADAD-ADAD,具有优良的回弹性能。经多篇文献(裴强.基于氢键的超分子自组装:缔合方式及稳定性[J].信阳师范学院学报.2018,31(1):160-7.;Wang YJ,Tang LM.Supramolecular polymers formed through hydrogen-bonded noncovalent interactions[J].Progress in Chemistry.2006,18(2-3):308-16.)报道,氢键力的强度除了受其重数的影响,很大程度上也会因受供体排列方式而不同,ADAD-ADAD型的排列方式中,存在六个相斥的二级静电相互作用,所以结合常数较小。

[0006] US20090130172A1在氩气氛围下,温度控制恒为100℃使甲基异胞啶与1,6-己二异氰酸酯过夜反应制备了脲基嘧啶酮衍生物,并利用该衍生物与聚己内酯二醇在氯仿的溶剂体系中反应得到含有四重氢键的白色蓬松聚氨酯材料,其中四重氢键的受体供体排列为AADD-AADD型,有四个相吸的二级静电相互作用,两个相斥的二级静电作用,为四重氢键中结合常数最高的一种结合方式。此研究成功的制备了具有高结合常数和方向性的2-脲基-4[1H]-嘧啶酮四氢键(UPy)体系,但不足的是,与上述CN106700087A类似,其反应是有机溶剂相中完成,与当今社会各界推崇的绿色化学严重不符。

[0007] 目前,超分子聚合物的制备具有两个较显著的不足之处:

[0008] 1、尽管大部分研究都能成功的制备出含有氢键的超分子聚合物,但其氢键重数和氢键结合方式还有很大的改进空间。

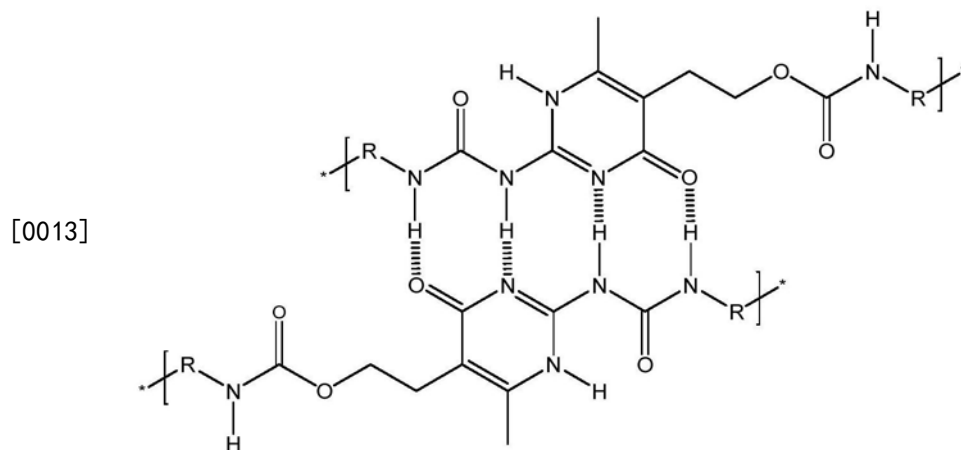
[0009] 2、含氢键的聚合物材料制备过程中多涉及有机溶剂,甚至全程在溶剂相中完成反应,与目前提倡的绿色环保相悖,不是可持续发展的合适选择。

发明内容

[0010] 为了解决现有技术的不足之处,本发明提供一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体及其制备方法。本发明通过使氨基尿嘧啶单体参与二异氰酸酯,大分子二元醇预聚反应的方式将2-脲基-4[1H]-嘧啶酮类的四重氢键引入水性聚氨酯这一绿色低毒的环境友好型高分子体系中,制备出一种具有良好自愈合性能及高强度性能的低VOC聚合物。聚合物中的四重氢键可以采取加热升温的方式破坏,赋予了水性聚氨酯这一传统聚合物优良的热可逆性,使材料的再加工和再循环成为可能,这也使得本发明中的水性聚氨酯区别于传统的靠不可逆共价键交联而获得高强度性能的水性聚氨酯,在聚氨酯功能涂料领域具有很高的研究前景和应用价值。

[0011] 本发明的目的通过如下的技术方案之一实现。

[0012] 本发明提供了一种含四重氢键的水性聚氨酯分散体,所述水性聚氨酯分散体中所包含的四重氢键基元的结构式为:



[0014] 其中R是芳香烃、烷烃、芳脂烃和脂环烃的一种以上。

[0015] 本发明还提供了一种制备所述的含四重氢键的水性聚氨酯分散体的方法,以大分子二元醇、氨基尿嘧啶单体、二异氰酸酯、离子型或潜在离子型二元醇、胺类中和剂、胺类扩链剂和封端剂为反应原料,所述方法包括以下步骤:

[0016] (1) 在反应容器中,加入大分子二元醇和氨基尿嘧啶单体,加热搅拌,真空脱水;

[0017] (2) 将步骤(1)的反应体系冷却后,再加入二异氰酸酯、高沸点溶剂和催化剂,在加热搅拌的条件下反应;

[0018] (3) 将步骤(2)的反应体系冷却后,加入离子型二元醇或潜在离子型二元醇,得混合物,加热搅拌的条件反应至混合物的NCO含量降至理论值,得NCO基团封端的聚氨酯预聚体;

[0019] (4) 将步骤(3)的反应体系冷却后,加入有机溶剂降低预聚体粘度,在恒温的条件下依次加入胺类中和剂、胺类扩链剂、封端剂,其中中和剂、胺类扩链剂、封端剂三种物质中

前者加入反应若干时间再加入后者；加入去离子水进行分散，除去有机溶剂，得含四重氢键的水性聚氨酯分散体。

[0020] 优选地，步骤(1)中大分子二元醇的加入量为反应原料总量的65~80wt%；氨基尿嘧啶单体的加入量为反应原料总量的0.5~2.8wt%，加热搅拌的温度为110~130℃，真空脱水的时间为1.5~2h。

[0021] 优选地，步骤(2)中反应体系冷却至60~70℃后再加入二异氰酸酯、高沸点溶剂和催化剂，二异氰酸酯的加入量为反应原料总量的15~20wt%，催化剂的加入量为反应原料总量的0.02~0.04wt%，加热搅拌的温度为90~100℃，反应的时间为1~2h。

[0022] 优选地，步骤(3)中反应体系冷却至60~70℃后再加入离子型或潜在离子型二元醇；加热搅拌的温度为80~90℃。

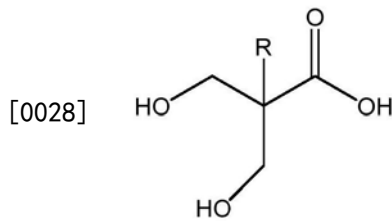
[0023] 优选地，步骤(4)中将反应体系冷却至50~60℃后再加入有机溶剂降低体系粘度；所述有机溶剂包括丙酮、丁酮或醋酸甲酯中的一种以上；所述恒温的温度为40~50℃；中和剂、胺类扩链剂、封端剂的加入量依次为反应原料总量的1.5~2wt%、1.2~3wt%和0.5~1wt%；所述若干时间为10~15min，加入封端剂反应10~15min再加入去离子水分散；去离子水的加入质量为反应原料质量的1~2倍，所述高沸点溶剂的添加量低于反应原料、去离子水、催化剂和高沸点溶剂四者总质量的8%。

[0024] 优选地，步骤(1)所述氨基尿嘧啶单体是通过以下步骤合成的：在密闭容器中，依次加入胍盐、 α -乙酰基- γ -丁内酯、中和剂和溶剂，加热回流5~7h后冷却，过滤上层清液得到沉淀即粗产物，用乙醇洗涤2~3次后加去离子水搅拌并调节pH至6~7，过滤并真空干燥得氨基尿嘧啶单体；所述胍盐包括盐酸胍、碳酸胍和硝酸胍的一种以上；所述中和剂为有机弱碱；所述溶剂包括甲醇、乙醇和丙醇中的一种或几种；所述胍盐、 α -乙酰基- γ -丁内酯和中和剂的摩尔比例为1:(1.2~2.5):(1~2)。

[0025] 优选地，步骤(1)所述大分子二元醇包括聚己二酸乙二醇酯二醇PEA、聚己二酸丁二醇酯二醇PBA、聚己二酸新戊二醇酯二醇PNA、聚己二酸己二醇酯二醇PHA、聚己二酸己二醇新戊二醇酯二醇PHNA、聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇PBNA、聚己二酸丙二醇酯二醇PPA、聚乙二醇PEG、聚丙二醇PPG、聚四氢呋喃醚二醇PTMG、聚己内酯二醇PCL和聚碳酸酯二醇PCDL中的一种以上；所述大分子二元醇的数均相对分子量为500~3000。

[0026] 优选地，步骤(2)所述二异氰酸酯包括4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯MDI、异佛尔酮二异氰酸酯IPDI、甲苯二异氰酸酯TDI、六亚甲基二异氰酸酯HDI、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯HMDI、苯二亚甲基二异氰酸酯XDI、1,5'-萘二异氰酸酯NDI、降冰片烷二亚甲基异氰酸酯NBDI中的一种或几种；所述催化剂包括二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、羧酸铋和辛酸钾中的一种以上；所述高沸点溶剂包括N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷的一种或几种。

[0027] 优选地，步骤(3)所述离子型二元醇包括二羟甲基磺酸盐；所述潜在离子型二元醇包括2,2-二羟甲基丙酸DMPA、2,2-二羟甲基丁酸DMBA一种或几种；潜在离子型二元醇的结构式如下：



[0029] 其中R为C1~C2的烷基。

[0030] 优选地,步骤(4)所述胺类中和剂包括三乙胺、N,N-二甲基乙醇胺和氨水中的一种或几种;所述封端剂包括乙醇胺、二乙醇胺和正丁胺中的一种或几种;所述胺类扩链剂包括乙二胺,丙二胺,丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,4-二氨基环己烷、氨乙基乙醇胺、胍、水合胍和二亚乙基三胺中的一种或几种。

[0031] 优选地,所述高沸点溶剂的沸点为150℃以上。

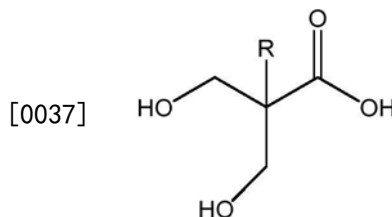
[0032] 优选地,合成氨基尿嘧啶单体时,加入的溶剂体积为胍盐、 α -乙酰基- γ -丁内酯、中和剂三者体积的2倍。

[0033] 优选地,二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。

[0034] 优选地,催化剂为辛酸亚锡。

[0035] 优选地,高沸点溶剂为N,N-二甲基乙酰胺。

[0036] 优选地,潜在离子型二元醇结构式如下:



[0038] 其中R为C₁烷基。

[0039] 优选地,胺类中和剂为三乙胺,胺类扩链剂为异佛尔酮二胺。

[0040] 和现有技术相比,本发明具有以下有益效果和优点:

[0041] (1) 在本发明提供的制备方法中,反应体系是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型聚氨酯体系。水性聚氨酯分散体具有不含或含少量挥发性有机溶剂(VOC)的特点,是一种绿色低毒的环境友好型高分子材料。在如今追求绿色化学的大环境下,水性体系逐步替代溶剂型体系是聚氨酯涂料、胶粘剂、油墨技术的主要发展方向。

[0042] (2) 在本发明提供的制备方法中,通过在预聚阶段添加HMA使之与二异氰酸酯和大分子二元醇反应,成功的将四重氢键引入了水性聚氨酯分子主链上。由于聚合物中的四重氢键可以采取加热升温的方式破坏,赋予了水性聚氨酯这一传统聚合物优良的热可逆性,使材料的再加工和再循环成为可能,本发明制备的水性聚氨酯具备良好自愈合性能及高强度性能的,具有极高的应用价值。

[0043] (3) 在本发明提供的制备方法,引入的氢键基元为2-脲基-4[1H]-嘧啶酮类,与单重、二三重及非AADD-DDAA排列的四重氢键不同,为一种具有极高的结合常数和方向性的四重氢键,使构筑多样且复杂的超分子聚合物体系成为可能。

具体实施方式

[0044] 以下通过实施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。

[0045] 实施例1(氨基尿嘧啶单体的制备)

[0046] 在集热式恒温加热磁力搅拌器中,安装好带有冷凝管和磁力搅拌子的250ml单口圆底烧瓶,分别加入12.113g (0.1mol) 碳酸胍、19.22g (0.15mol) α -乙酰基- γ -丁内酯15.18 (0.15mol) 和100ml无水乙醇,搅拌加热至回流1h后固液混合态变至棕黄色澄清透明状态,此状态持续20min后澄清溶液开始出现浅黄色沉淀,继续回流5h后停止加热。过滤上层清液得到沉淀即粗产物,用乙醇洗涤3次后加去离子水搅拌并调节pH至6~7,过滤并真空干燥得到白色固体即终产物氨基尿嘧啶单体。¹H NMR (400MHz, DMSO-d₆): δ 11.0 (1H), 6.4 (2H), 4.5 (1H), 3.4 (2H), 2.5 (2H), 2.1 (3H)。

[0047] 实施例2(不含四重氢键的水性聚氨酯的制备)

[0048] 在装有电动搅拌机、冷凝管、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入73g聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇2000 (PBNA2000),在130°C、0.01MPa条件下真空脱水2h。降温至60°C加入19.05g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),14g N,N-二甲基乙酰胺、0.02g辛酸亚锡催化剂和1.03g1,4-丁二醇作空白样软硬段调节剂,升温至95°C,反应1.5h。降温至60°C,加入2.412g 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),升温至85°C,反应2h,以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.66wt%。降温至60°C,加入150g丙酮溶解。控制体系温度为45°C,依次加入1.818g三乙胺、2.085g异佛尔酮二胺和0.6108g乙醇胺各反应15min。在800r/min转速下缓慢加入150g去离子水搅拌30min,分散得到乳白色带蓝光分散体。最后在50°C,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得水性聚氨酯分散体PUD0。

[0049] 实施例3(含四重氢键的水性聚氨酯的制备)

[0050] 在装有电动搅拌机、冷凝管、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入73g聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇2000 (PBNA2000)和0.676g氨基尿嘧啶单体(HMA),在130°C、0.01MPa条件下真空脱水2h。降温至60°C时加入18.64g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),14g N,N-二甲基乙酰胺和0.02g辛酸亚锡催化剂,升温至95°C,反应1.5h。降温至60°C,加入2.412g 2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),升温至85°C,反应2h,以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到2.13wt%。降温至60°C,加入150g丙酮溶解。控制体系温度为45°C,依次加入1.818g三乙胺、2.843g异佛尔酮二胺和0.6108g乙醇胺各反应15min。最后在800r/min转速下缓慢加入150g去离子水搅拌30min,分散得到乳白色带蓝光分散体。最后在50°C,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得水性聚氨酯分散体PUD1。

[0051] 实施例4(含四重氢键的水性聚氨酯的制备)

[0052] 在装有电动搅拌机、冷凝管、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入73g聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇2000 (PBNA2000)和1.352g氨基尿嘧啶单体(HMA),在130°C、0.01MPa条件下真空脱水2h。降温至60°C时加入18.56g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),14gN,N-二甲基乙酰胺和0.02g辛酸亚锡作催化剂,升温至95°C,反应1.5h。降温至60°C,加入2.412g2,2-二羟甲基丙酸(DMPA),升温至85°C,反应2h,以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.40wt%。降温至60°C,加入150g丙酮溶解。控制体系温度为45°C,依次加入1.818g三乙胺、2.261g异佛尔酮二胺和0.6108g乙醇胺各反应15min。最后在800r/min转速下缓慢加入150g去离子水搅拌30min,分散得到乳白色带蓝光分散体。最后在50°C,0.01MPa真空条件下,减

压抽除丙酮溶剂,制得水性聚氨酯分散体PUD2。

[0053] 实施例5(含四重氢键的水性聚氨酯的制备)

[0054] 在装有电动搅拌机、冷凝管、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入73g聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇2000 (PBNA2000) 和2.028g氨基尿嘧啶单体 (HMA),在130℃、0.01MPa条件下真空脱水2h。降温至60℃时加入18.48g异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),14g N,N-二甲基乙酰胺和0.02g辛酸亚锡作催化剂,升温至95℃,反应1.5h。降温至60℃,加入2.412g 2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA),升温至85℃,反应2h,以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.77wt%。降温至60℃,加入150g丙酮溶解。控制体系温度为45℃,依次加入1.818g三乙胺、1.644g异佛尔酮二胺和0.6108g乙醇胺各反应15min。最后在800r/min转速下缓慢加入150g去离子水搅拌30min,分散得到乳白色带蓝光分散体。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得水性聚氨酯分散体PUD3。

[0055] 实施例6(含四重氢键的水性聚氨酯的制备)

[0056] 在装有电动搅拌机、冷凝管、温度计的500ml三口圆底烧瓶中加入73g聚己二酸丁二醇新戊二醇酯二醇2000 (PBNA2000) 和2.704g氨基尿嘧啶单体 (HMA),在130℃、0.01MPa条件下真空脱水2h。降温至60℃时加入18.68g异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI),14gN,N-二甲基乙酰胺和0.02g辛酸亚锡作催化剂,升温至95℃,反应1.5h。降温至60℃,加入2.412g2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA),升温至85℃,反应2h,以二正丁胺法滴定-NCO剩余量,至-NCO含量达到1.16wt%。降温至60℃,加入150g丙酮溶解。控制体系温度为45℃,依次加入1.818g三乙胺、1.201g异佛尔酮二胺和0.6108g乙醇胺各反应15min。最后在800r/min转速下缓慢加入150g去离子水搅拌30min,分散得到乳白色分散体。最后在50℃,0.01MPa真空条件下,减压抽除丙酮溶剂,制得水性聚氨酯分散体PUD4。

[0057] 通过调整氨基尿嘧啶单体的含量,按照上述步骤分别制得单体含量为0mmol/100g、4mmol/100g、8mmol/100g、12mmol/100g和16mmol/100g的水性聚氨酯分散体,依次记为PUD 0,PUD 1,PUD 2,PUD3和PUD 4。上述步骤制得的聚氨酯分散体常温下放置6个月稳定,未出现任何沉降现象,对上述实施例进行GPC、愈合性能及拉伸强度等测试。

[0058] 实施效果:本发明实施例制得的所述聚氨酯分散体的基本性能如下表1所示。

[0059] 表1

实施例	固含量 /wt%	平均粒径 /nm	粘度 /mP·s	Mn	PDI	拉伸强度 /MPa	伸长率 /%	愈合时间 /h
PUD0	40.8	67.1	439.8	18265	2.04	0.53	1350.46	/
PUD1	41	104.7	310.2	18013	2.01	2.38	1076.24	6h
PUD2	40.3	120.4	261.3	16791	2.02	3.63	962.2	5h
PUD3	41.2	139.3	210.2	18103	2.03	4.45	935.48	3.5h
PUD4	40.5	186.4	122.1	18223	2.08	5.47	895.08	2.5h

[0061] 测试按照如下方法进行:

[0062] 固含量的测定:用电子天平称出表面干净的表面皿的质量为M₁,取2-3g聚氨酯分

散体置于表面皿中称其质量为 M_2 ；在 60°C 的鼓风干燥箱中烘干，每隔2小时称取表面皿的质量，继续放入烘箱，直至所称质量恒定并记下 M_3 。则固含量为： $(M_3-M_1)/(M_2-M_1)$

[0063] 粘度的测定：采用NDJ-8S旋转粘度计(上海昌吉地质仪器有限公司)用1#转子在 25°C 条件下测定聚氨酯分散体的粘度。

[0064] 平均粒径测定：采用Zetaplus/90plus Zeta电位及激光粒度分析仪(美国Brookhaven公司)测定。

[0065] 分子量的测定：采用日本Shimadzu公司生产的Prominence凝胶渗透色谱仪进行测试，检测器是RID-10A，流速为 $1\text{ml}/\text{min}$ ，柱箱温度为 40°C ，环境温度为 25°C ，内标为聚苯乙烯。

[0066] 拉伸强度的测定：按照国标GB 13022-91规定，采用日本Shimadzu公司的AG-1型万能材料试验机测试，拉伸速率为 $100\text{mm}/\text{min}$ 。

[0067] 自愈合性能的测定：将划伤的聚氨酯胶膜长时间放置于 80°C 下，期间借助光学显微镜观察并记录不同样本的愈合状态及完全愈合时间。

[0068] 由上述测试结果可知，本发明制备的含四重氢键的水性聚氨酯分散体与同等软硬段比例且分子量相近的水性聚氨酯比较，胶膜的拉伸强度成倍增高，且与四重氢键含量成正比，这是由于四重氢键之间的形成了动态非共价键交联，使聚合物强度有显著提高。本发明制备的含四重氢键的水性聚氨酯还具有优异的自愈合能力，通过加热破坏氢键的方式使聚氨酯胶膜能在一定温度范围内实现自愈合，其中PUD4胶膜的自愈合时间短至2.5h，在高分子功能涂料方面具有极高的应用价值和发展前景。

[0069] 以上所述，仅为本发明的较佳实施例而已，并非对本发明做任何形式上的限定。凡本领域的技术人员利用本发明的技术方案对上述实施例作出的任何等同的变动、修饰或演变等，均仍属于本发明技术方案的范围。