



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117384350 A

(43) 申请公布日 2024.01.12

(21) 申请号 202311380581.1

(22) 申请日 2023.10.24

(71) 申请人 江南大学

地址 214000 江苏省无锡市新吴区净慧东
道66号(江南大学国家大学科技园)

(72) 发明人 马丕明 王宏 张林曼 徐鹏武
王策勇 殷侯秀

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权
代理有限公司 23211

专利代理师 于梦轩

(51) Int. Cl.

C08G 18/68 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种功能化弹性体及应用

(57) 摘要

本发明公开了一种功能化弹性体及应用,属于新材料技术领域。本发明将丰富H键、二硫键以及金属配位键构成的多重动态网络引入到弹性体中,其中H键由氨基甲酸酯键以及 U_2 -diol中UPy段提供,金属配位键由丁二酮肟提供的配体与金属离子构成,一锅法制备得到可低温自愈合的功能化弹性体。所得功能化弹性体具有较好的力学性能,且可在 -15°C 的低温下实现自愈合,在耐低温的柔性可穿戴等领域中具有巨大的应用前景。

1. 一种可低温自愈合的功能化弹性体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 利用生物基二元酸、二元醇反应得到羟基封端生物基脂肪族预聚物;

(2) 将羟基封端生物基脂肪族预聚物与异氰酸酯、二醇类组分、甘油以及金属盐、配体混合反应,得到功能化弹性体。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述生物基二元醇为丙二醇、丁二醇、橡胶籽油基二元醇、棕榈油基二元醇、葵花籽油基二元醇、异山梨醇、戊二醇、乙二醇、二聚醇中的一种或组合;所述生物基二元酸为衣康酸、癸二酸、琥珀酸、壬二酸、二聚脂肪酸、十二烷基二元酸、富马酸中的一种或组合;生物基二元醇与二元酸的摩尔比为(1-2):1。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(1)中所述的阻聚剂为4-甲氧基苯酚、对苯二酚中的任意一种,添加量为0.05-0.5wt%;所述的催化剂为钛酸四丁酯、对甲苯磺酸、醋酸锑、月桂酸二丁锡;用量为总质量的0.05-0.5wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述二醇类组分为 U_2 -diol、或者 U_2 -diol与其他二醇类试剂的组合;所述其他二醇类试剂为双(2-羟乙基)二硫化物、丁二酮肟、丁二醇、丙二醇、异山梨醇中的任意一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述羟基封端生物基脂肪族预聚物和二醇类组分的总量与甘油的摩尔比为2~8:1。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述羟基封端生物基脂肪族预聚物和二醇类组分中的羟基总量与异氰酸根的摩尔比为1:1~2;所述异氰酸酯为异氟尔酮异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯中的一种或组合。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征在于,步骤(2)中所述金属盐由氯化铜、氯化锌中的一种;所述金属盐与配体的摩尔比为1:10~30;所述配体与甘油的摩尔比为(2-5):1。

8. 权利要求1-7任一项所述方法制备得到的一种可低温自愈合的功能化弹性体。

9. 权利要求8所述的可低温自愈合的功能化弹性体在自供电摩擦发电机,可穿戴设备领域中的应用。

10. 权利要求8所述的可低温自愈合的功能化弹性体在汽车涂料、电子皮肤和软机器人领域中的应用。

一种功能化弹性体及应用

技术领域

[0001] 本发明属于新材料技术领域,涉及一种功能化弹性体及应用。

背景技术

[0002] 自愈合是生物组织特性,使它们能够在机械损伤后有效地自我修复。因此,受大自然的启发,将自愈合性能引入弹性体中,大大提高了它们的寿命和稳定性,降低了维护费用,并实现了新颖的应用。因此,自修复材料在汽车涂料、电子皮肤和软机器人等许多领域引起了极大的关注,并显示出巨大的前景。外源型自愈合由于依赖于自愈合试剂,导致其愈合能力有限,限制了它们的广泛应用。因此,目前基于动态非共价相互作用或可逆共价键的本征型自愈合材料成为研究重点。然而,本征型愈合过程通常需要外部能量输入,例如热量,光,压力或其他试剂。由于现实生活中的许多材料在没有可用外部刺激的情况下在环境条件下会损坏,因此非常需要开发可以在室温甚至低温下自发自愈的弹性体材料。

[0003] 目前,开发具有低温自愈合性能的弹性体材料仍然是个巨大挑战。设计自愈合材料的常用方法结合动态共价键(二硫键、亚胺键等)和动态非共价键(H键、金属配位键、离子相互作用等)。然而,用这种方法所得材料通常相对较弱。相比之下,大量的非共价相互作用可能会导致更好的机械性能,但可能会损害材料的自愈性、拉伸性和韧性。此外,由于其线性分子结构,这些材料可能会受到有限的弹性和潜在蠕变的影响。因此,一些研究人员基于尿素键,硼氧键和二硫键等动态共价键进行化学交联结构,以构建相对强的可愈合材料。然而,交联网络限制了链的运动并降低了愈合能力。总体而言,材料的自愈能力和机械性能在本质上是相互排斥的。同时实现高机械坚固性和愈合效率仍然是一个巨大的挑战,特别是在环境条件下,因为它们对分子结构的要求通常是矛盾的。

发明内容

[0004] 为解决现有技术中出现的问题,本发明采用以下技术方案:

[0005] 本发明的目的是提供一种可低温自愈合的功能化弹性体的制备方法,包括如下步骤:

[0006] (1) 利用生物基二元酸、二元醇反应得到羟基封端生物基脂肪族预聚物;

[0007] (2) 将羟基封端生物基脂肪族预聚物与异氰酸酯、二醇类组分、甘油以及金属盐、配体混合反应,得到功能化弹性体。

[0008] 在本发明的一种实施方式中,可低温自愈合的功能化弹性体由二醇、甘油、异氰酸酯以及金属离子反应得到,其拓扑结构中含有丰富的氢键、氨基甲酸酯、二硫键以及金属配位键构成的多重动态网络赋予弹性体低温自愈合性能。

[0009] 在本发明的一种实施方式中,所述生物基二元醇为丙二醇、丁二醇、橡胶籽油基二元醇、棕榈油基二元醇、葵花籽油基二元醇、异山梨醇、戊二醇、乙二醇、二聚醇中的一种或组合。

[0010] 在本发明的一种实施方式中,所述生物基二元酸为衣康酸、癸二酸、琥珀酸、壬二

酸、二聚脂肪酸(DAA)、十二烷基二元酸、富马酸中的一种或组合。

[0011] 在本发明的一种实施方式中,生物基二元醇与二元酸的摩尔比为(1-2):1。

[0012] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述的阻聚剂为4-甲氧基苯酚、对苯二酚中的任意一种,添加量为0.05-0.5wt%。

[0013] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述的催化剂为钛酸四丁酯、对甲苯磺酸、醋酸锑、月桂酸二丁锡;用量为总质量的0.05-0.5wt%。

[0014] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述反应的温度为130~190℃,时间为1~8h。

[0015] 在本发明的一种实施方式中,步骤(1)中所述羟基封端生物基脂肪族预聚物的数均分子量为1000-13000。

[0016] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述二醇类组分为 U_2 -diol、或者 U_2 -diol与其他二醇类试剂的组合;所述其他二醇类试剂为双(2-羟乙基)二硫化物、丁二酮肟、丁二醇、丙二醇、异山梨醇中的任意一种或多种。

[0017] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述羟基封端生物基脂肪族预聚物和二醇类组分的总量与甘油的摩尔比为2~8:1。

[0018] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述羟基封端生物基脂肪族预聚物和二醇类组分中的羟基总量与异氰酸根的摩尔比为1:1~2。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述异氰酸酯为异氟尔酮异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、二环己基甲烷二异氰酸酯(HMDI)、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)中的一种或组合。

[0020] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述配体为丁二酮肟,能够与金属离子形成金属配位键。

[0021] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述配体与甘油的摩尔比为(2-5):1。

[0022] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述金属盐由氯化铜、氯化锌中的一种。

[0023] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述金属盐与配体的摩尔比为1:10~30。

[0024] 在本发明的一种实施方式中,步骤(2)中所述反应是先先在50℃~80℃下搅拌反应1-6h,然后氮气环境下40℃-60℃反应12-24h,再升温至70~90℃下继续反应12~36h。

[0025] 在本发明的一种实施方式中,所述弹性体制备方法具体包括:

[0026] (1) 羟基封端生物基脂肪族预聚物制备:将生物基二元酸、二元醇、阻聚剂以及催化剂加入反应器中,反应温度为130~190℃,酯化时间为1~8h,然后将酯化系统改为抽真空系统,反应2~8h得到羟基封端生物基脂肪族预聚物;

[0027] (2) 将预聚物放置在90℃-120℃温度条件下真空除水1-3h,然后将反应温度调为50℃~80℃加入异氰酸酯、双(2-羟乙基)二硫化物、 U_2 -diol、甘油以及金属离子搅拌1-6h,然后将反应物倒入模具后放入通有氮气的环境下40℃-60℃反应12-24h,然后在70~90℃条件下反应12~36h。

[0028] 本发明基于上述方法制备提供一种可低温自愈合的功能化弹性体。

[0029] 本发明还提供上述可低温自愈合的功能化弹性体在自供电摩擦发电机,可穿戴设备领域中的应用。

[0030] 本发明还提供上述可低温自愈合的功能化弹性体在汽车涂料、电子皮肤和软机器

人领域中的应用。

[0031] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0032] 本发明提供了一种使用一锅法高效制备含有多重动态网络的生物基交联弹性体及其制备方法。其特点是将丰富H键、二硫键以及金属配位键构成的多重动态网络引入到弹性体中,其中H键由氨基甲酸酯键以及 U_2 -diol中UPy段提供,金属配位键由丁二酮肟提供的配体与金属离子构成,从而形成强弱交联网络,进而赋予弹性体良好的机械性能;另外,生物基预聚物作为软段赋予弹性体足够的任性以及较低的玻璃化转变温度。

[0033] 本发明的一种低温自愈合生物基交联弹性体相比现有报道的自愈合弹性体,由于丰富的氢键、金属配位键以及低键能二硫键,配合较低的玻璃化转变温度使其可以在 -15°C 的低温下实现自愈合。在耐低温柔性可穿戴等领域中具有巨大的应用前景。

具体实施方式

[0034] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0035] 实施例1

[0036] (1) 向100毫升三口烧瓶中加入7.8克(0.060mol)衣康酸、8.09克(0.040mol)癸二酸、4.18克(0.055mol)1,3-丙二醇、4.95克(0.055mol)1,4-丁二醇以及0.05wt%4-甲氧基苯酚和0.05%wt钛酸四丁酯,使用分水器和冷凝器收集反应生成的水,氮气的气量设置为0.15L/min,在磁力搅拌的转速设置为380r/min,反应温度为 180°C ,反应时间为2h;然后将反应系统改为抽真空系统继续反应5h,得到淡黄色羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物,数均分子量为3680g/mol。

[0037] (2) 按照二醇类组分和预聚物总量与甘油的摩尔比为8:1的比例向 50°C 、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、10mmol丁二酮肟、3mmol双(2-羟乙基)二硫化物、1mmol U_2 -diol、3mmol甘油,按照二醇类组分和预聚物中羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中 50°C 下烘干24,然后升温至 75°C 烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0038] 实施例2

[0039] (1) 同实施例1,制得相应淡黄色羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物。

[0040] (2) 向 50°C 、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、10mmol丁二酮肟、2mmol双(2-羟乙基)二硫化物、2mmol U_2 -diol、3mmol甘油,按照羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中 50°C 下烘干24,然后升温至 75°C 烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0041] 实施例3

[0042] (1) 同实施例1,制得相应淡黄色羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物。

[0043] (2) 向 50°C 、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、10mmol预聚物、10mmol丁二酮肟、1mmol双(2-羟乙基)二硫化物、3mmol U_2 -diol、3mmol甘油,按照羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯

化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中50℃下烘干24,然后升温至75℃烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0044] 实施例4

[0045] (1) 同实施例1,制得相应淡黄色羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物。

[0046] (2) 向50℃、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、10mmol丁二酮肟、4mmolU₂-diol、3mmol甘油,按照羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中50℃下烘干24,然后升温至75℃烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0047] 对比例1

[0048] 二醇类组分中无U₂-diol、且无含硫组分:

[0049] (1) 同实施例1,制得相应淡黄色羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物。

[0050] (2) 向50℃、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、14mmol丁二酮肟、3mmol甘油,按照羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中50℃下烘干24,然后升温至75℃烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0051] 对比例2

[0052] 二醇类组分中含硫组分、但无U₂-diol:

[0053] (1) 同实施例1,制得相应淡黄色羟基封端生物基脂肪族预聚物。

[0054] (2) 向50℃、100ml的三口烧瓶中添加10mmol预聚物、10mmol丁二酮肟、4mmol双(2-羟乙基)二硫化物、3mmol甘油,按照羟基总量与异氰酸根摩尔比为1:1的比例添加28.5mmol异氟尔酮异氰酸酯以及3滴月桂酸二丁锡以及0.32mmol氯化铜以及40ml丙酮搅拌反应2h后倒入模具中50℃下烘干24,然后升温至75℃烘干24h,烘干过程在氮气气氛下,得到具有低温自愈合性能 of 交联聚氨酯弹性体。

[0055] 测试实施例1-4和对比例1-2所得弹性体的性能,结果如表1所示。

[0056] 表1性能测试结果

[0057]

	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	Tg (°C)	自愈合性能	
				温度 (°C)	时间 (h)
实施例 1	1.20	1030	-39.9	-10	12
实施例 2	1.64	940	-39.2	-15	12
实施例 3	2.32	860	-38.6	-15	12
实施例 4	2.98	716	-39.1	-10	12
对比例 1	4.32	550	-32.6	无法自愈合	
对比例 2	0.14	1100	-39.6	30	12

[0058] 由表1可见,本发明的低温自愈合生物基交联弹性体,由于丰富的氢键、金属配位键以及低键能二硫键,配合较低的玻璃化转变温度使其可以在-10至-15℃的低温下实现自

愈合。而对比例2中不添加 U_2 -diol的情况只能实现30℃时自愈合,温度低于30℃则无法有效自愈合。另外,二硫键是一种键能比较低的键引入弹性体中后虽然能赋予其自愈合性能,但是会降低弹性体的强度。随着 U_2 -diol含量的增加,弹性体的拉伸强度逐渐增加,断裂伸长率逐渐降低。

[0059] 实施例5

[0060] 参照实施例2,改变羟基封端生物基不饱和脂肪族预聚物的制备温度,其他不变,制得相应的弹性体膜。结果见表2。

[0061] 表2

制备温度	预聚物分子量	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	Tg (°C)	自愈合性能	
					温度(°C)	时间 (h)
140	1932	1.26	646	-39.6	-15	12
150	2310	1.33	735	-39.1	-15	12
160	3250	1.42	810	-39.2	-15	12
170	3540	1.52	866	-39.3	-15	12
180	3680	1.64	940	-39.2	-15	12
190	4620	1.98	980	-39.2	-15	12

[0062] 由表2可见,本发明的低温自愈合生物基交联弹性体,随着预聚物制备温度升高其分子量逐渐增大,进而得到的低温自愈合生物基交联弹性体的力学性能逐渐增大,这是因为在交联密度不变的情况下,交联点之间的链缠结效果增强,导致力学性能得到提高。

[0064] 实施例6

[0065] 不同二醇类组分中的对比优化:

[0066] 参照实施例2,改变 U_2 -diol替换为其他二醇,其他不变,制得相应的交联聚氨酯弹性体。

[0067] 测试所得交联聚氨酯弹性体的性能,结果如表3所示。

[0068] 表3

二醇类组分	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	Tg (°C)	自愈合性能	
				温度 (°C)	时间 (h)
U_2 -diol (实施例 2)	1.64	940	-39.2	-15	12
丙二醇	1.35	860	-35.6	-10	12
丁二醇	1.46	821	-33.5	-10	12
异山梨醇	1.53	735	-34.8	-10	12

[0070] 以上所提供的实施例并非用以限制本发明所涵盖的范围,所描述的步骤也不是用以限制其执行顺序。本领域技术人员结合现有公知常识对本发明做显而易见的改进,亦落入本发明权利要求书所界定的保护范围之内。