



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116199855 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 18

(21) 申请号 202310499568.1

C08G 18/42 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.06

C08G 18/32 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 秦璇

申请公布号 CN 116199855 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(73) 专利权人 成都瑞吉龙科技有限责任公司

地址 610000 四川省成都市青羊区成飞大道1号2栋4-A号

(72) 发明人 胡吉 潘柏龙 邹琰

(74) 专利代理机构 成都汇浪淘知识产权代理事

务所(普通合伙) 51381

专利代理师 苟莉

(51) Int. Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

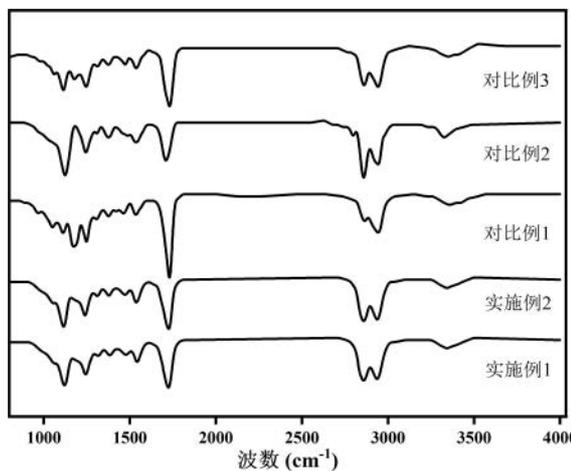
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料技术领域,具体涉及一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯及其制备方法;本发明中一种高性能且结构可调的聚醚-聚酯混合型聚氨酯的制备方法包括以下步骤:S1.通过环氧化物和环状酯开环反应生成羟基封端的聚醚-聚酯共聚物预聚体;S2.将预聚体纯化后,向其中加入聚醚多元醇、聚酯多元醇、多异氰酸酯、扩链剂和催化剂混合均匀后,加热反应;S3.反应结束后,将其挤出造粒,得到结构可调的聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体具有优异的力学性能、耐水性和耐油性。



1. 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1. 将环氧丙烷和己内酯通过开环反应生成羟基封端的聚醚-聚酯共聚物预聚体;

S2. 将S1中制得的预聚体进行纯化;向纯化后的预聚体中加入聚丙二醇、聚己内酯、异佛尔酮二异氰酸酯、扩链剂和催化剂混合均匀后,加热反应;

S3. 反应结束后,将其挤出造粒,得到聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体。

2. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,在S1步骤中,聚醚-聚酯共聚物预聚体由环氧丙烷和己内酯在路易斯酸和路易斯碱的催化下实现开环反应后经过除去水分后得到。

3. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述环氧丙烷和己内酯开环反应的路易斯酸为三乙基铝,路易斯碱为磷腈配体P4-t-Bu。

4. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,所述环氧丙烷和己内酯开环反应的反应时间1小时,后续合成聚氨酯步骤中的聚丙二醇和聚己内酯的分子量为2000;环氧丙烷和己内酯开环反应的反应时间2小时,后续合成聚氨酯步骤中的聚丙二醇和聚己内酯的分子量为4000;环氧丙烷和己内酯开环反应的反应时间3小时,后续合成聚氨酯步骤中的聚丙二醇和聚己内酯的分子量为6000;环氧丙烷和己内酯开环反应的反应时间4小时,后续合成聚氨酯步骤中的聚丙二醇和聚己内酯的分子量为8000。

5. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,以质量份计,聚醚-聚酯共聚物预聚体15~30份,聚丙二醇15~30份,聚己内酯15~30份,异佛尔酮二异氰酸酯45~90份,扩链剂3~5份,催化剂0.05~0.1份。

6. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,S1中预聚体反应时间为1~4小时。

7. 根据权利要求1所述的一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,其特征在于,S2中,加热温度为60~85℃,时间为1~4小时。

## 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,更具体的涉及一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯及其制备方法。

### 背景技术

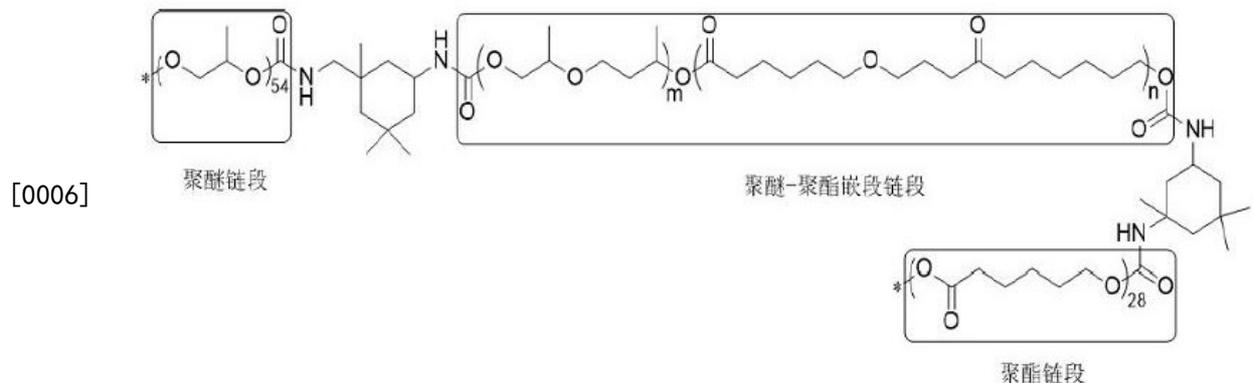
[0002] 聚氨酯弹性体具有高强度、高韧性、耐磨耐油等优异的综合性能,加工性能好,广泛应用于电缆、密封件、传动带和抗冲击件等国民生活的各个领域。随着科学技术的发展,聚氨酯弹性体的应用领域不断拓展,实际应用场景对聚氨酯弹性体的性能提出了更高的要求。由于聚氨酯特殊的结构,它可以通过调整使用的软段、硬段、扩链剂的种类及用量来实现其机械性能的调节。聚氨酯的软段材料往往对其性能起着决定性的作用,常见的软段材料有聚醚多元醇和聚酯多元醇。聚醚型聚氨酯具有良好的透湿性、亲水性和断裂伸长率,并且其耐水性能、耐低温性能较好,但拉伸强度较差。聚酯型聚氨酯由于酯基间的内聚力大,具有优良的力学性能、成膜性能、耐热、耐油等。

[0003] 传统的聚氨酯材料采用聚醚多元醇(或聚酯多元醇)与多异氰酸酯反应成预聚体再通过小分子的二元醇、二元胺扩链的方式制得弹性体材料,聚醚型的弹性体,耐低温性能及耐水性能更好,强度低,价格低;聚酯型的弹性体,耐低温型及耐水性能差,单耐高温型更好,机械强度高,价格高;两种弹性体各自有各自的优势,并且由于合成工艺,聚酯多元醇与聚醚多元醇密度差距较大,容易分离,因此无法混合使用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯及其制备方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯,其结构式如下:



其

[0007] 中,聚合度  $m$  为 10-30,聚合度  $n$  为 5-20。

[0008] 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯的制备方法,包括如下步骤:

[0009] S1. 将环氧化物和环状酯进行开环反应生成羟基封端的聚醚-聚酯共聚物预聚

体;

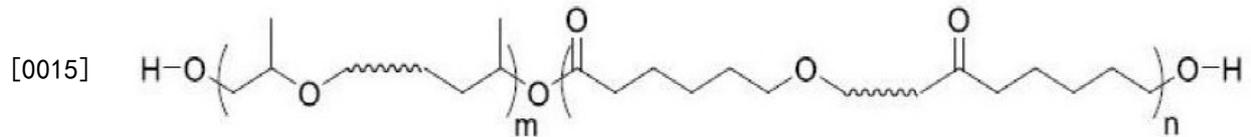
[0010] S2. 将 S1 中制得的预聚体进行纯化;向纯化后的预聚体中加入聚醚多元醇、聚酯多元醇、多异氰酸酯、扩链剂和催化剂混合均匀后,加热反应;

[0011] S3. 反应结束后,将其挤出造粒,得到聚醚-聚酯混合型聚氨酯。

[0012] 进一步来说,在 S1 步骤中,聚醚-聚酯共聚物预聚体由环氧化物和环状酯在路易斯酸和路易斯碱的催化下实现开环反应后经过除去水分后得到。

[0013] 进一步来说,所述环氧化物和环状酯开环反应的路易斯酸为三乙基铝,路易斯碱为磷氰碱 P4。

[0014] 聚醚-聚酯共聚物预聚体的结构式如下:



[0016] 进一步来说,所述多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯。

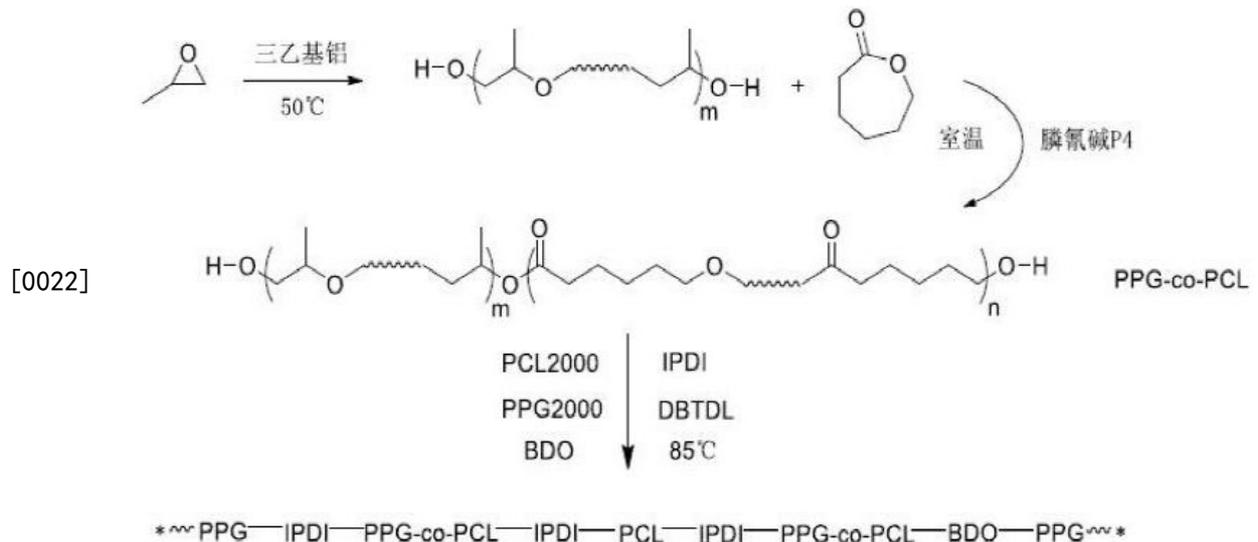
[0017] 进一步来说,所述聚醚多元醇为聚乙二醇或聚丙二醇;聚酯多元醇为聚己内酯;扩链剂为二胺类扩链剂或醇类扩链剂;催化剂为月桂酸二丁锡。

[0018] 进一步来说,以质量份计,聚醚-聚酯共聚物预聚体 15~30 份,聚醚多元醇 15~30 份,聚酯多元醇 15~30 份,多异氰酸酯 45~90 份,扩链剂 3~5 份,催化剂 0.05~0.1 份。

[0019] 进一步来说,S1 中预聚体反应时间为1~4 小时,反应时间根据 S2 中聚醚多元醇和聚酯多元醇的分子量进行调节。即 1 个小时反应时间为 2000 分子量,2 个小时为 4000 分子量,3 个小时为 6000 分子量,4 个小时为 8000 分子量。

[0020] 进一步来说,S2 中,加热温度为 60~85℃,时间为 1~4 小时。

[0021] 聚氨酯具体制备过程化学结构式如下:



[0023] 本发明的有益效果是:

[0024] (1) 聚醚-聚酯预聚体的合成简便,反应条件温和,且结构可控,经过简单处理可直接用于聚氨酯的制备。

[0025] (2) 在制备聚氨酯时,加入一部分聚醚-聚酯预聚体可以使得聚醚多元醇和聚酯多元醇在反应中混合均匀,提升反应过程中相容性。

[0026] (3)本发明中制备预聚体的反应条件温和,合成的聚氨酯结构稳定,机械性能良好,同时可以提高耐水解性和耐油性。

[0027] (4)制备方法工艺简单,操作方便,环境友好,获得的聚氨酯性能提升显著。

### 附图说明

[0028] 图 1 为各个实施例和对比例的红外谱图。

[0029] 图 2 为不同反应时间的聚醚-聚酯预聚体分子量及分布图。

[0030] 图 3 为不同反应时间的聚醚-聚酯预聚体核磁氢谱图。

### 具体实施方式

[0031] 下面详细描述本发明的技术方案,但本发明的保护范围不局限于以下所述。

#### 实施例1

[0032] 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯的制备方法,包括以下步骤:

[0033] S1.将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 1 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱膦氰碱P4,反应 1 小时,反应生成

[0034] 聚醚-聚酯共聚物预聚体;

[0035] S2.将预聚体通过高温除水纯化后,将 15 份聚醚-聚酯共聚物预聚体、15 份聚丙二醇 2000、15 份聚己内酯 2000、48份异佛尔酮二异氰酸酯、3 份扩链剂 1,4-乙二醇和 0.1 份催化剂月桂酸 二丁锡混合均匀后,85℃加热反应;

[0036] S3.反应结束后,将其挤出造粒,得到高性能且结构可调的聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体,挤出机各段温度范围为 160~220℃。

#### 实施例2

[0037] 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯的制备方法,包括以下步骤:

[0038] S1 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 2 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱膦氰碱 P4,反应 2小时,反应生成 聚醚-聚酯共聚物预聚体;

[0039] S2 将预聚体通过高温除水纯化后,将 15 份聚醚-聚酯共聚物预聚体、20 份聚丙二醇 2000、20 份聚己内酯 2000、58份异佛尔酮二异氰酸酯、3 份扩链剂 1,4-乙二醇和 0.1 份催化剂月桂酸 二丁锡混合均匀后,85℃加热反应;

[0040] S3 反应结束后,将其挤出造粒,得到高性能且结构可调的聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体,挤出机各段温度范围为 160~220℃。

#### 实施例3

[0041] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 1 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱膦氰碱 P4,反应 1小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

#### 实施例4

[0042] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 2 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱磷氰碱 P4,反应 2 小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

#### 实施例5

[0043] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 3 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱磷氰碱 P4,反应 3 小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

#### 实施例6

[0044] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 4 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱磷氰碱 P4,反应 4 小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

#### 实施例7

[0045] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 1 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱磷氰碱 P4,反应 4 小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

#### 实施例8

[0046] 将 100 份环氧丙烷在 50℃氮气氛围下加入 1 份路易斯酸三乙基铝,反应 4 小时,得到聚醚链段,随后降至室温,加入 100 份己内酯和 1 份路易斯碱磷氰碱 P4,反应 1 小时,反应生成聚醚-聚酯共聚物预聚体,纯化后进行分子量和核磁的表征。

[0047] 对比例 1

[0048] 一种聚醚型聚氨酯弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (1)将 40 份聚丙二醇 2000、43 份异佛尔酮二异氰酸酯、3 份扩链剂 1,4-乙二醇和 0.1 份催化剂月桂酸二丁锡混合均匀后,85℃加热反应;

[0050] (2)反应结束后,将其挤出造粒,得到聚醚型聚氨酯弹性体,挤出机各段温度范围为 160~220℃。

[0051] 对比例 2

[0052] 一种聚酯型聚氨酯弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0053] (1)将 40 份聚己内酯 2000、43 份异佛尔酮二异氰酸酯、3 份扩链剂 1,4-乙二醇和 0.1 份催化剂月桂酸二丁锡混合均匀后,85℃加热反应;

[0054] (2)反应结束后,将其挤出造粒,得到聚酯型聚氨酯弹性体,挤出机各段温度范围为 160~220℃。

[0055] 对比例 3

[0056] 一种聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体的制备方法,包括以下步骤:

[0057] (1)将 20 份聚乙二醇 2000、43 份异佛尔酮二异氰酸酯和 0.1 份催化剂月桂酸

二丁锡混合均匀后,85℃加热反应;

[0058] (2)步骤(1)反应结束后,加入 20 份聚己内酯 2000 和 3 份扩链剂 1,4-乙二醇继续反应;

[0059] (3)反应结束后,将其挤出造粒,得到聚醚-聚酯混合型聚氨酯弹性体,挤出机各段温度范围为 160~220℃。

[0060] 针对以上实施例 1、2 和对比例所得的聚氨酯进行红外结构的表征,结果如图 1 所示。从图中可知,在  $3330\text{cm}^{-1}$  处为氨基甲酸酯结构中 N-H 的伸缩振动峰,它的位置会随着聚氨酯链段中聚醚含量的增加而向低波数移动。图中聚氨酯在  $2921\text{cm}^{-1}$  和  $2853\text{cm}^{-1}$  处分别对应  $\text{CH}_2$  对称和不对称吸收峰,对比例 1 中聚醚型聚氨酯的对称峰明显强于不对称峰,对比例 2 中聚酯型聚氨酯对称峰明显弱于不对称峰,而当聚醚-聚酯链段同时存在于聚氨酯链段中时,两种峰的强度相当。由此可知,聚氨酯成功合成,并且链段中聚醚和聚酯的含量对其结构具有一定的影响。

[0061] 针对以上实施例 3~8 所得的聚醚-聚酯预聚体进行分子量表征,结果如图 2 所示。从图中可知,随着反应时间的延长,实例 3~实例 6 中聚醚-聚酯预聚体的分子量随之增加。实例 7、8 中由于前后反应总时间相等,得到预聚体的分子量基本相同。因此,在后续合成聚氨酯时,可以根据反应物中聚醚多元醇和聚酯多元醇的分子量进行调节第一步的反应时间。

[0062] 针对以上实施例 3~8 所得的聚醚-聚酯预聚体进行核磁氢谱表征,结果如图 3 所示。从图中可知,实例 3~实例 6 中预聚体随着反应时间的增加,核磁氢谱图中属于甲基和亚甲基的峰面积逐渐增大。实例 7、8 中由于两种单体开环反应的时间不同,环氧丙烷开环反应时间长的甲基峰的面积相对较大,己内酯开环反应时间长的亚甲基的峰面积较大。由此可以说明,在制备预聚体的阶段,可以通过控制反应时间得到预定分子量和不同聚醚-聚酯嵌段结构的预聚体。

[0063] 针对以上实施例 1、2 和对比例所得的聚氨酯弹性体进行力学性能、耐水性、耐油性和耐久性的测试,耐水性测试方法是在 80℃的水中放置 168 小时后,测试其拉伸强度及断裂伸长率的变化,耐油性的测试方法是在 100℃的油中放置 168 小时后,测试其拉伸强度及断裂伸长率,性能数据如表1 所示:

表 1 聚氨酯弹性体力学性能数据表

|              | 拉伸强度<br>MPa | 断裂伸长率<br>% | 耐水性         |            | 耐油性         |            |
|--------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
|              |             |            | 拉伸强度<br>MPa | 断裂伸长率<br>% | 拉伸强度<br>MPa | 断裂伸长率<br>% |
| [0064] 实施例 1 | 33          | 418        | 30          | 393        | 29          | 381        |
| 实施例 2        | 40          | 403        | 35          | 389        | 36          | 374        |
| 对比例 1        | 26          | 538        | 24          | 507        | 18          | 411        |
| 对比例 2        | 41          | 346        | 30          | 296        | 31          | 303        |
| 对比例 3        | 30          | 375        | 27          | 361        | 24          | 317        |

[0065] 从表中可以看到,聚醚型聚氨酯的力学性能明显弱于聚酯型聚氨酯,通过一定的合成手段使两种链段同时存在于聚氨酯主链中,可以获得介于两者之间的力学性能。由于聚醚型聚氨酯具有抗水解性,聚酯型聚氨酯具有抗油性,因此,获得聚醚聚酯混合型聚氨酯拥有两者的优异特性。实施例 1,2 均具有出色的抗水解性和抗油性,而单纯的聚醚型聚氨酯和聚酯型聚氨酯只拥有其中一种性能,并且耐久性均不如聚醚聚酯混合型聚氨酯。

[0066] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当理解本发明并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其他组合、修改和环境,并能够在本文所述构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本发明的精神和范围,则都应在本发明所附权利要求的保护范围。

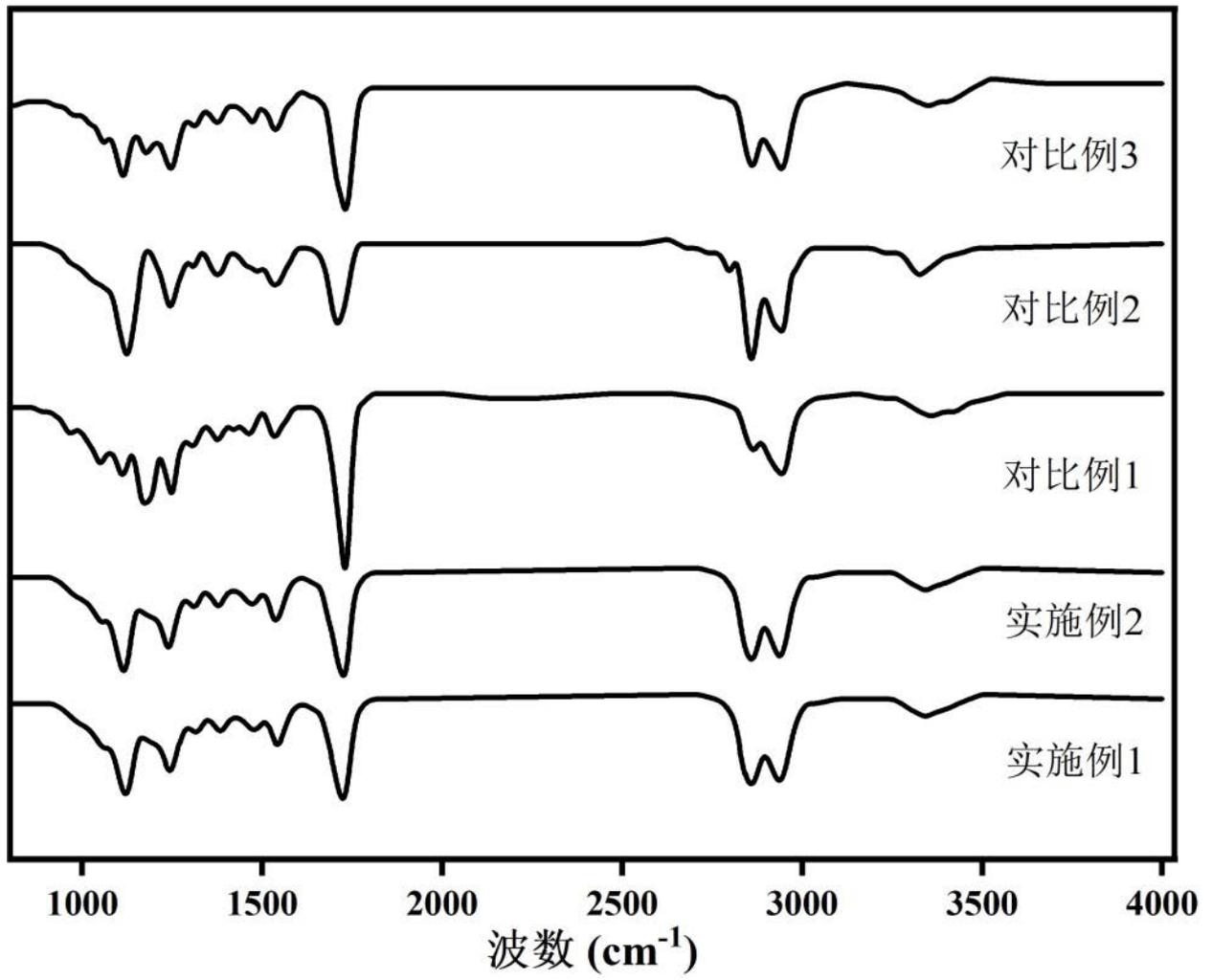


图 1

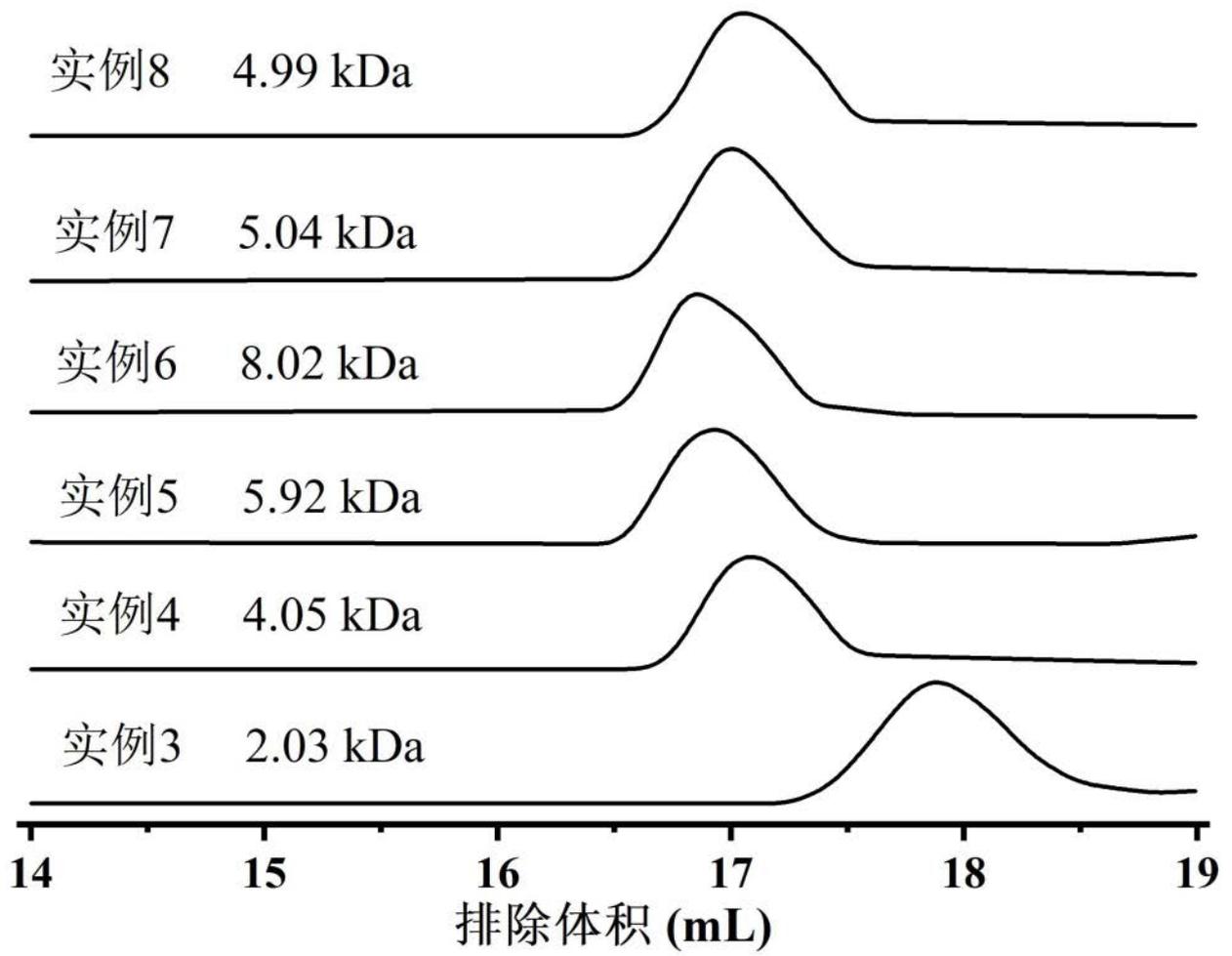


图 2

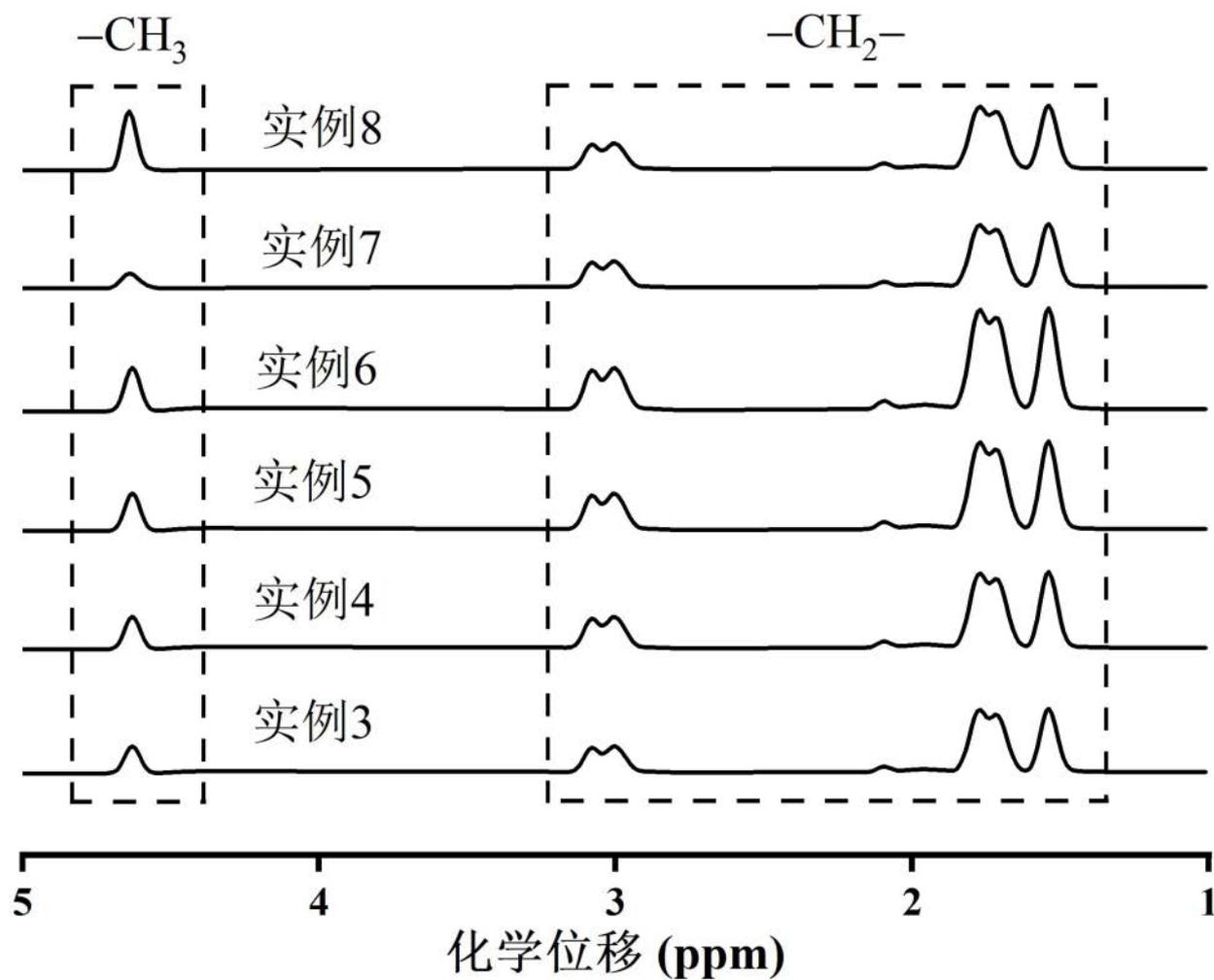


图 3