



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111205428 B

(45) 授权公告日 2022.03.08

(21) 申请号 201811400298.X

(22) 申请日 2018.11.22

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111205428 A

(43) 申请公布日 2020.05.29

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园
南区粤兴一道18号香港理工大学产学研
大楼205室

(72) 发明人 胡金莲 顾林 蒋元章

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

代理人 高星

(51) Int.Cl.

C08G 18/60 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

D01F 6/78 (2006.01)

(54) 发明名称

聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及聚氨酯-脲材料技术领域，具体提供一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法和应用。所述聚氨酯-脲纤维材料具有如说明书式(I)所示的通式。其制备方法包括以下步骤：在催化剂作用下使低聚二元醇与二异氰酸酯发生反应，得到预聚物；向所述预聚物中加入具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液混合反应；向得到的反应产物加入甲醇中，得到聚氨酯-脲；将所述聚氨酯-脲纺丝获得聚氨酯-脲纤维。本发明的聚氨酯-脲纤维材料是一种人造仿生材料，其韧性 $\geq 150\text{MJ/m}^3$ ，拉伸强度 $100\sim 200\text{MPa}$ ，断裂伸长率在 $150\%\sim 800\%$ 之间，与蜘蛛丝相比，其性能更为优异，更适合商业化应用。

(56) 对比文件

CN 103497306 A, 2014.01.08

CN 108547152 A, 2018.09.18

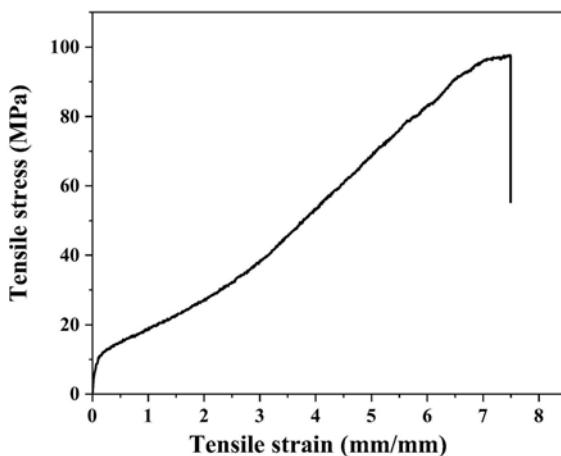
Harun Venkatesan et al. Bioinspired Fabrication of Polyurethane/Regenerated Silk Fibroin Composite Fibres with Tubuliform Silk-Like Flat Stress-Strain Behaviour.《polymers》.2018, 第3-5页.

J. Casey Johnson et al. Utilizing Peptidic Ordering in the Design of Hierarchical Polyurethane/Ureas.《Biomacromolecules》.2012, 第1-3页.

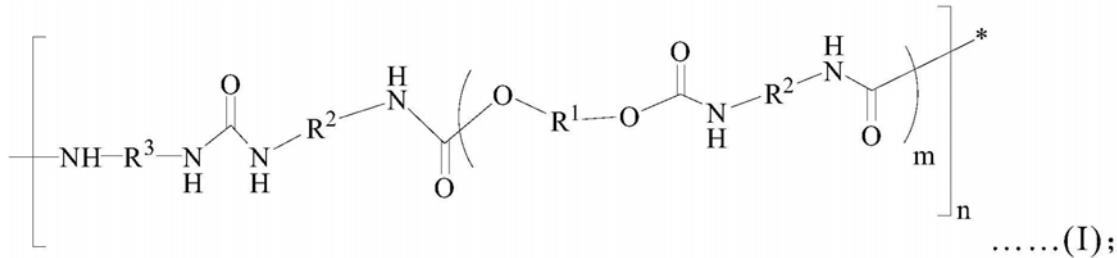
Lin Gu et al. Facile Preparation of Highly Stretchable and Recovery Peptide-Polyurethane/Ureas.《polymers》.2018, 第3-4页.

审查员 郑新艺

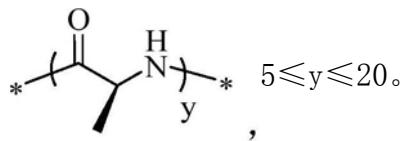
权利要求书2页 说明书5页 附图1页



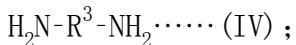
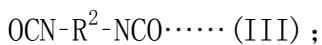
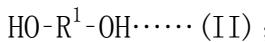
1. 一种聚氨酯-脲纤维材料，其特征在于，所述聚氨酯-脲纤维材料具有如式(I)所示的通式：



其中,n为1~30,m为1~5;R¹为,5≤x≤50;R²为;R³为;



2. 如权利要求1所述的聚氨酯-脲纤维材料，其特征在于，所述聚氨酯-脲纤维材料采用具有如式(II)、(III)、(IV)所示的通式的原料反应得到：



其中式(II)为低聚物二元醇、式(III)为二异氰酸酯、式(IV)为具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺。

3. 如权利要求2所述的聚氨酯-脲纤维材料，其特征在于，所述具有 β -折叠结晶结构的聚氨基酸二元胺为聚丙氨酸二元胺、聚甘氨酸二元胺、聚亮氨酸二元胺、聚蛋氨酸二元胺、聚异亮氨酸二元胺、聚谷氨酸苄酯二元胺中的至少一种。

4. 如权利要求2所述的聚氨酯-脲纤维材料，其特征在于，所述低聚物二元醇为聚醚二元醇或聚酯二元醇中的至少一种。

5. 如权利要求2所述的聚氨酯-脲纤维材料，其特征在于，所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯。

6. 如权利要求1~5任一项所述的聚氨酯-脲纤维材料,其特征在于,所述聚氨酯-脲纤维材料的韧性 $\geq 150\text{ MJ/m}^3$,拉伸强度100~200MPa,断裂伸长率在150%~800%之间。

7. 如权利要求1~6任一项所述的聚氨酯-脲纤维材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S01. 在催化剂作用下使低聚二元醇与二异氰酸酯发生反应，得到预聚物：

步骤S02.向所述预聚物中加入具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液混合反应；

步骤S03.向步骤S02的反应产物中加入沉淀剂,得到聚氨酯-脲:

步骤S04，对所述聚氨酯-脲进行纺丝获得聚氨酯-脲纤维。

8.如权利要求7所述的聚氨酯-脲纤维材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为有机锡、叔胺中的至少一种:

按照摩尔比，所述低聚二元醇：二异氰酸酯=1:3~5:6；所述具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺：二异氰酸酯=1:6~2:3。

9. 如权利要求7所述的聚氨酯-脲纤维材料的制备方法，其特征在于，所述具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液中，溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃、氯仿中的至少一种；所述步骤S01的反应温度为70~80℃。

10. 如权利要求1~6任一项所述的聚氨酯-脲纤维材料在制造可穿戴、可植入电子、纺织品、生物医学材料中的应用。

聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯-脲材料技术领域,尤其涉及一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 天然蜘蛛丝由于具有高比强度、优异弹性和坚韧性等特点,已经被广为关注,其中典型的Nephila蜘蛛悬挂丝的强度为1.3GPa,断裂伸长率为40%,韧性为150MJ/m³。由于其具有如此优异的性能,已经预测其具有广阔的应用前景,因此,如何研究开发更适合商业应用蜘蛛丝仿生材料一直是仿生学领域热点。

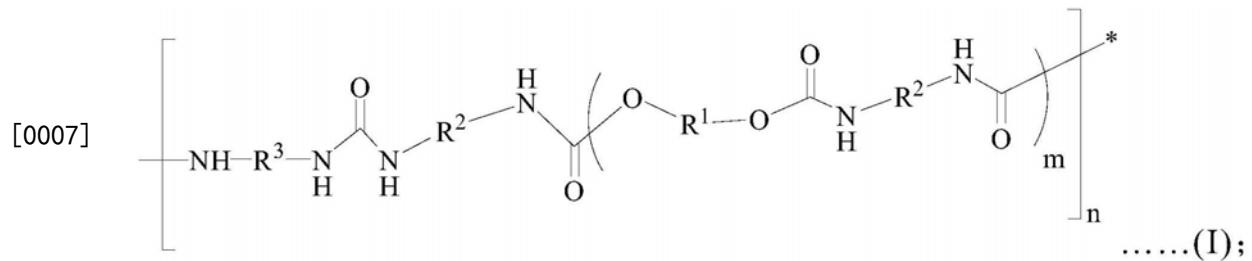
发明内容

[0003] 本发明提供一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法,旨在提供性能优异的蜘蛛丝仿生材料。

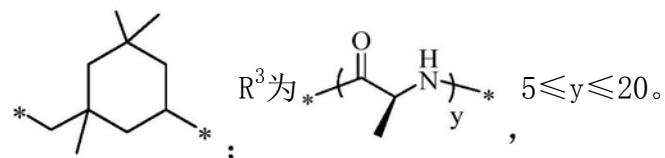
[0004] 进一步地,本发明还提供该聚氨酯-脲纤维材料的应用。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 一种聚氨酯-脲纤维材料,所述聚氨酯-脲纤维材料具有如式(I)所示的通式:



[0008] 其中,n为1~30,m为1~5;R¹为,5≤x≤50;R²为



[0009] 相应地,一种聚氨酯-脲纤维材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤S01.在催化剂作用下使低聚二元醇与二异氰酸酯发生反应,得到预聚物;

[0011] 步骤S02.向所述预聚物中加入具有β-折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液混合反应;

[0012] 步骤S03.向步骤S02的反应产物中加入沉淀剂,得到聚氨酯-脲;

[0013] 步骤S04.对所述聚氨酯-脲进行纺丝获得聚氨酯-脲纤维。

[0014] 以及,上述的聚氨酯-脲纤维材料在制造可穿戴、可植入电子、纺织品、生物医学材料中的应用。

[0015] 本发明的有益效果如下：

[0016] 相对于现有技术，本发明提供的超韧聚氨酯-脲纤维材料为一种人造仿生材料，其韧性 $\geq 150\text{MJ/m}^3$ ，拉伸强度100~200MPa，断裂伸长率在150%~800%之间，与蜘蛛丝相比，其性能更为优异，更适合商业化应用。

[0017] 本发明聚氨酯-脲纤维材料的制备方法，在简单的工艺条件下以具有 β -折叠结构的聚氨基酸等为物理交联点、低聚物二元醇等为软段即可制备合成性能优于蜘蛛丝的材料。本制备方法具有合成工艺简单易控、产量大等优点，适合大规模生产，而且获得的聚氨酯-脲纤维材料可用于可穿戴品、可植入电子品、纺织品、生物医学材料的制造。

附图说明

[0018] 为了更清楚地说明本发明施例中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

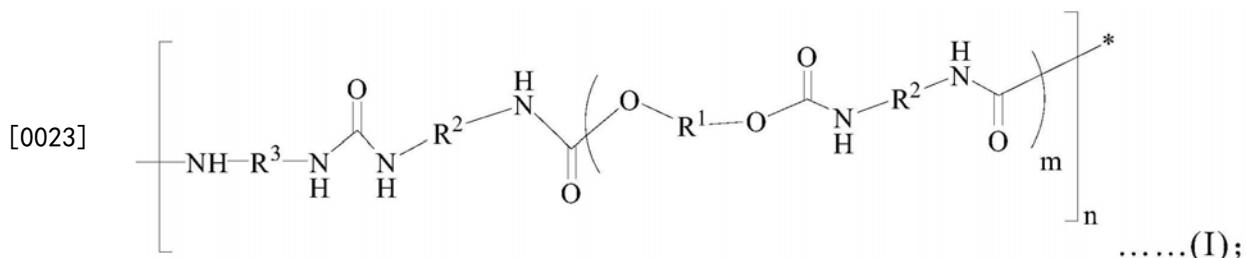
[0019] 图1是本发明提供的聚氨酯-脲纤维材料制备方法制备得到的聚氨酯-脲纤维的应力-应变曲线示意图；

[0020] 图2是本发明提供的聚氨酯-脲纤维材料制备方法中实施例1获得的产物的核磁共振谱图。

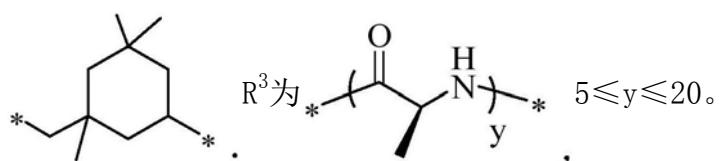
具体实施方式

[0021] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例和附图，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0022] 本发明提供一种聚氨酯-脲纤维材料，所述聚氨酯-脲纤维材料具有如式(I)所示的通式：



[0024] 其中，n为1~30，m为1~5；R¹为 $*[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_x^*$ ， $5 \leq x \leq 50$ ；R²为



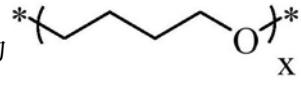
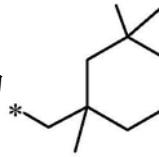
[0025] 上述的聚氨酯-脲纤维材料具体是采用具有如式(II)、(III)、(IV)所示的通式的原料反应得到：

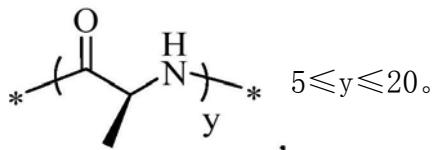
[0026] HO-R¹-OH.....(II)；

[0027] $\text{OCN}-\text{R}^2-\text{NCO}\cdots\cdots$ (III)；

[0028] $\text{H}_2\text{N}-\text{R}^3-\text{NH}_2\cdots\cdots$ (IV)；

[0029] 其中，式 (II) 为低聚物二元醇、式 (III) 为二异氰酸酯、式 (IV) 为具有 β -折叠结构

的聚氨基酸二元胺，其中 R^1 为 ， $5 \leq x \leq 50$ ； R^2 为 ； R^3 为



[0030] 优选地，所述低聚物二元醇为聚醚二元醇或聚酯二元醇中的至少一种。

[0031] 优选地，所述二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯、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中的至少一种。

[0032] 优选地，所述具有 β -折叠结晶结构的聚氨基酸二元胺为聚丙氨酸二元胺、聚甘氨酸二元胺、聚亮氨酸二元胺、聚蛋氨酸二元胺、聚异亮氨酸二元胺、聚谷氨酸苄酯二元胺中的至少一种。前述 β -折叠结晶结构的聚氨基酸二元胺在合成过程中属于多功能高分子，可以插入到聚氨酯-脲分子主链中，从而使得聚氨酯-脲表现出更为优异的力学性能。

[0033] 在采用上述式 (II)、(III)、(IV) 所示的通式的原料进行反应制备超韧聚氨酯-脲纤维材料时，按照摩尔比，式 (II) 所示的原料：式 (III) 所示的原料 = 1:3~5:6；式 (IV) 所示的原料：式 (III) 所示的原料 = 1:6~2:3。

[0034] 有上述原料制备得到的式 (I) 所述的超韧聚氨酯-脲纤维材料，韧性 $\geq 150\text{MJ/m}^3$ ，拉伸强度在 100~200MPa，断裂伸长率在 150%~800% 之间，具有比 Nephila 蜘蛛悬挂丝还优异的性能。

[0035] 进一步地，本发明还提供聚氨酯-脲纤维材料的制备方法。

[0036] 在一实施例中，所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤：

[0037] 步骤 S01. 在催化剂作用下使低聚二元醇与二异氰酸酯发生反应，得到预聚物；

[0038] 步骤 S02. 向所述预聚物中加入具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液混合反应；

[0039] 步骤 S03. 向步骤 S02 的反应产物中加入沉淀剂，得到聚氨酯-脲；

[0040] 步骤 S04. 对所述聚氨酯-脲进行纺丝获得聚氨酯-脲纤维。

[0041] 下面对上述制备方法做详细的解释说明。

[0042] 步骤 S01 中，所述催化剂为有机锡、叔胺中的至少一种，其添加量为催化量即可，其起到催化低聚二元醇与二异氰酸酯发生化学反应产生预聚物的作用。

[0043] 按照摩尔比，所述低聚二元醇：二异氰酸酯 = 1:3~5:6，低聚二元醇和二异氰酸酯在上述催化剂的作用下，于 70~80°C 中反应 2~3h，即可获得预聚物，所述预聚物中含有-NCO 基团。

[0044] 步骤 S02 中，按照摩尔比，所述具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺：二异氰酸酯 = 1:6~2:3。在向预聚物中加入具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺前，可以先检测预聚物中

含有-NCO基团的含量,再加入具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺物料。

[0045] 上述所述具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺的溶液中,溶质为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢呋喃、氯仿中的至少一种;如可以将具有 β -折叠结构的聚氨基酸二元胺溶解于前述溶剂中,使其浓度为10wt%~15wt%。

[0046] 上述所述步骤S02的反应时间为2~12h,反应温度为70~100℃。

[0047] 步骤S03中,沉淀剂为甲醇、乙醇、丙醇等醇类物质,加入沉淀剂可以使得产物析出。至此,可以获得聚氨酯-脲产物。

[0048] 最后,采用纺丝方式将获得的聚氨酯-脲溶于溶剂获得溶液后进行纺丝,得到聚氨酯-脲纤维。具体地,纺丝中所使用的溶剂为六氟异丙醇或N,N-二甲基甲酰胺。

[0049] 优选的纺丝方式为干法纺丝或者湿法纺丝。

[0050] 本发明聚氨酯-脲纤维的制备方法,工艺简单、条件可控,而且获得的纤维良品率高,适合大规模生产。

[0051] 由于本发明所提供的聚氨酯-脲纤维及其制备方法获得的聚氨酯-脲纤维具有优于Nephila蜘蛛悬挂丝的性能,因此其在制造可穿戴、可植入电子、纺织品、生物医学材料中具有巨大的应用前景。

[0052] 为了更好的说明本发明的技术方案,下面结合具体实施例进行说明。

[0053] 实施例1

[0054] 一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法。

[0055] 所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤:

[0056] (1). 将3g聚四氢呋喃醚二元醇(数均分子量2000),0.51mL异佛尔酮二异氰酸酯加入三口烧瓶中,并滴加2~5滴二月桂酸二丁基锡催化剂,在机械搅拌下反应3h。

[0057] (2). 测得上述体系的-NCO的含量,加入-NCO物质的量1/2的聚谷氨酸苄酯二元胺(数均分子量3300)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(浓度15wt%),继续反应12h。

[0058] (3). 将上述反应体系倒入甲醇中,使产物析出,过滤得到产物。

[0059] (4). 将得到的产物溶于N,N-二甲基甲酰胺中,形成溶液,随后通过干法纺丝制备出聚氨酯-脲纤维,以万能拉力机为检测设备,在室温、拉伸速率为20mm/min的条件下,其拉伸强度为100MPa、断裂伸长率为750%,韧性为387MJ/m³。

[0060] 对实施例1获得的聚氨酯-脲纤维进行应力-应变曲线测试及核磁共振检测,测试结果如图1、2所示,图1中纵坐标Tensile strain表示拉伸应变;横坐标Tensile stress表示拉伸应力。由图1可知获得的材料拉力强度、断裂伸长率和韧性性能优异。由图2可知,在0.7~1.5ppm中出现的三个尖峰归属于异佛尔酮二异氰酸酯残基,说明产物聚氨酯-脲成功合成。

[0061] 实施例2

[0062] 一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法。

[0063] 所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤:

[0064] (1). 将3g聚四氢呋喃醚二元醇(数均分子量1000),1.1mL异佛尔酮二异氰酸酯加入三口烧瓶中,并滴加2~5滴二月桂酸二丁基锡催化剂,在机械搅拌下反应3h。

[0065] (2). 测得上述体系的-NCO的含量,加入-NCO物质的量1/2的聚谷氨酸苄酯二元胺(数均分子量3300)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(浓度15wt%),继续反应8h。

[0066] (3). 将上述反应体系倒入甲醇中,使产物析出,过滤得到产物。

[0067] (4). 将得得到的产物溶于N,N-二甲基甲酰胺中,形成溶液,随后通过干法纺丝制备出聚氨酯-脲纤维,经检测,其拉伸强度为200MPa、断裂伸长率为160%,韧性为191MJ/m⁻³。

[0068] 实施例3

[0069] 一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法。

[0070] 所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤:

[0071] (1). 将3g聚丙二醇(数均分子量1000),0.51mL异佛尔酮二异氰酸酯加入三口烧瓶中,并滴加2~5滴二月桂酸二丁基锡催化剂,在机械搅拌下反应3h。

[0072] (2). 测得上述体系的-NCO的含量,加入-NCO物质的量1/2的聚丙氨酸二元胺(数均分子量780)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(浓度15wt%),继续反应6h。

[0073] (3). 将上述反应体系倒入甲醇中,使产物析出,过滤得到产物。

[0074] (4). 将得得到的产物溶于N,N-二甲基甲酰胺中,形成溶液,随后通过干法纺丝制备出聚氨酯-脲纤维,以万能拉力机为检测设备,在室温、拉伸速率为20mm/min的条件下,其拉伸强度为150MPa、断裂伸长率为200%,韧性为267MJ/m⁻³。

[0075] 实施例4

[0076] 一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法。

[0077] 所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤:

[0078] (1). 将3g聚四氢呋喃醚二元醇(数均分子量2000),0.6g二苯基甲烷二异氰酸酯加入三口烧瓶中,并滴加2~5滴二月桂酸二丁基锡催化剂,在机械搅拌下反应3h。

[0079] (2). 测得上述体系的-NCO的含量,加入-NCO物质的量1/2的聚谷氨酸苄酯二元胺(数均分子量3300)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(浓度12wt%),继续反应12h。

[0080] (3). 将上述反应体系倒入甲醇中,使产物析出,过滤得到产物。

[0081] (4). 将得得到的产物溶于六氟异丙醇中,形成溶液,随后通过干法纺丝制备出聚氨酯-脲纤维,以万能拉力机为检测设备,在室温、拉伸速率为20mm/min的条件下,其拉伸强度为135MPa和断裂伸长率为500%,韧性为323MJ/m⁻³。

[0082] 实施例5

[0083] 一种聚氨酯-脲纤维材料及其制备方法。

[0084] 所述聚氨酯-脲纤维材料的制备方法包括以下步骤:

[0085] (1). 将3g聚四氢呋喃醚二元醇(数均分子量1000),0.70mL甲苯二异氰酸酯加入三口烧瓶中,并滴加2~5滴二月桂酸二丁基锡催化剂,在机械搅拌下反应3h。

[0086] (2). 测得上述体系的-NCO的含量,加入-NCO物质的量1/2的聚谷氨酸苄酯二元胺(数均分子量3300)的N,N-二甲基甲酰胺溶液(浓度12wt%),继续反应12h。

[0087] (3). 将上述反应体系倒入甲醇中,使产物析出,过滤得到产物。

[0088] (4). 将得得到的产物溶于六氟异丙醇中,形成溶液,随后通过湿法纺丝制备出聚氨酯-脲纤维,以万能拉力机为检测设备,在室温、拉伸速率为20mm/min的条件下,其拉伸强度为170MPa、断裂伸长率为350%,韧性为267MJ/m⁻³。

[0089] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

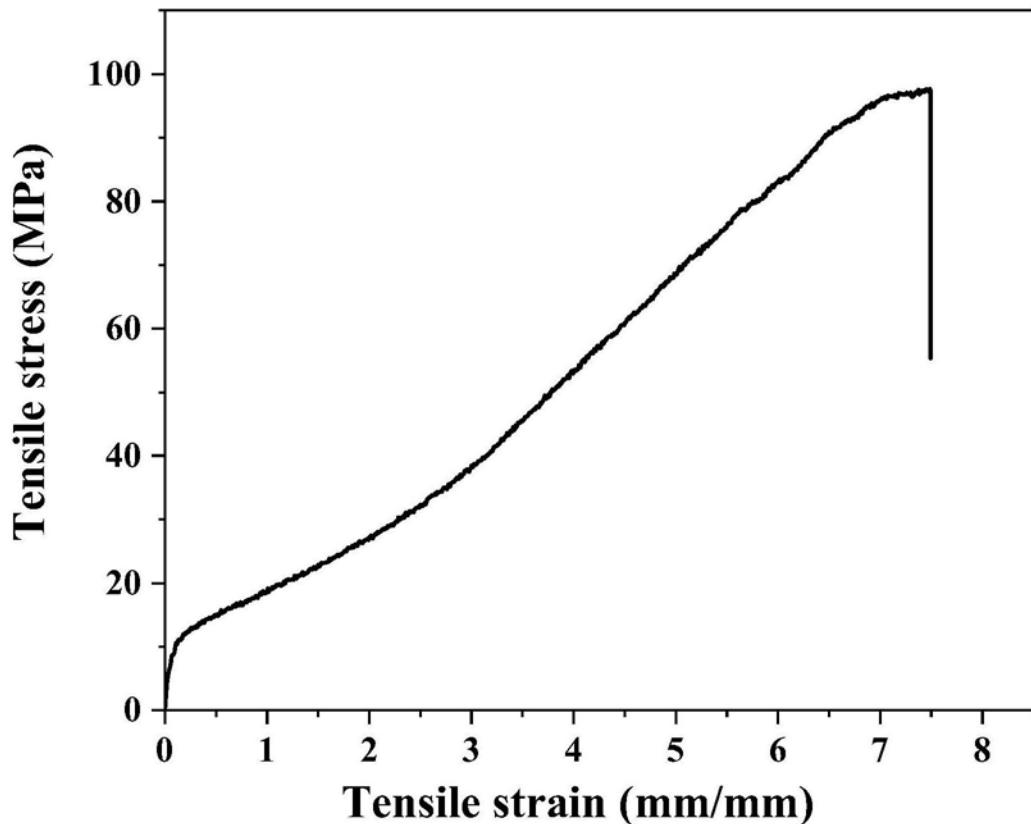


图1

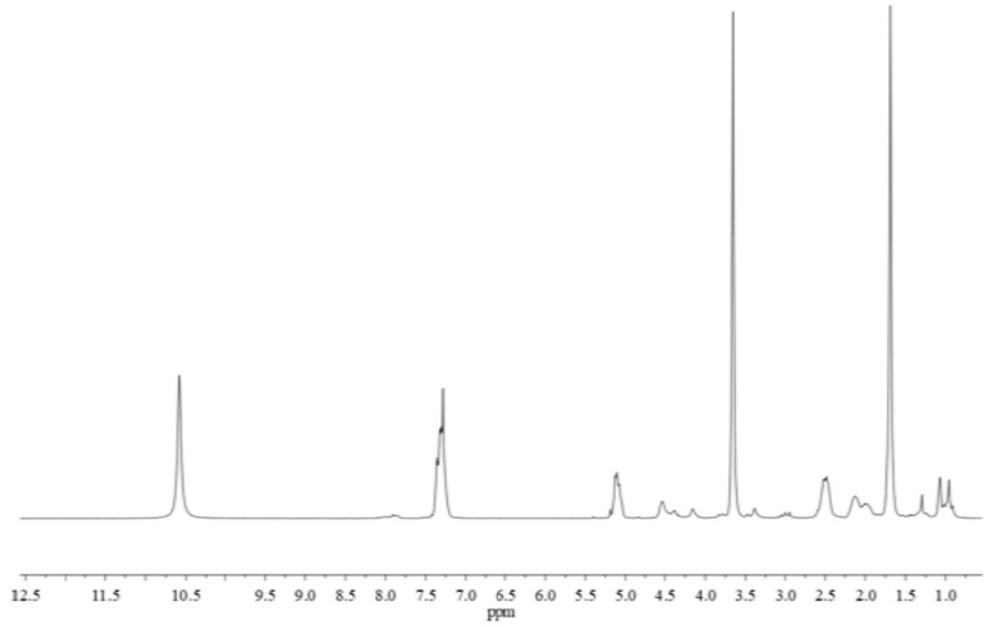


图2