doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.10.001

苯环封端植物油基仲胺的制备及改性聚脲体系

张卓佳,贾普友,丁海阳,李梅,林明涛,李守海

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所江苏省生物质能源与材料重点实验室,国家林业和草原局林产化学工程重点实验室,林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心,江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,南京 210042)

摘要: 为开拓生物基原料在聚脲树脂领域的开发应用,以植物油衍生物二聚脂肪酸为原料,通过环氧开环和胺加成反应设计合成了一种兼具柔性脂肪族链段和刚性芳香环结构的低活性仲胺单体(DGA),并将其引入刚性天冬聚脲体系,制备了一系列植物油改性聚脲材料(DGPUA)。对目标产物的分子结构、热性能、力学性能及耐溶剂性能进行了详细分析。结果表明,成功合成了目标产物DGA,苯环基团的空间位阻效应和苯胺单元自身的p-π共轭效应大幅降低了DGA的活性,使其有效参与至聚脲网络的构筑,并具备一定的实际应用操作时间;性能分析表明,DGA的引入可显著改善刚性聚脲体系分子链的柔顺性并增强体系的能量耗散能力,降低玻璃化转变温度。同时,植物油分子链上引入的苯基刚性结构及多重氢键的相互作用有效维持了网络稳定性,避免了材料过度软化,保持了良好的热稳定性和耐溶剂性。该研究可为聚脲类材料摆脱化石资源的依赖、降低环境威胁以及为生物基聚脲材料的分子设计与性能调控提供了新的思路。

关键词: 二聚脂肪酸;低活性仲胺;空间位阻;p-π共轭;聚脲

中图分类号: TQ323.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)10-0001-10

Preparation and modified polyurea system of plant oil based secondary amine terminated by benzene ring

ZHANG Zhuojia, JIA Puyou, DING Haiyang, LI Mei, LIN Mingtao, LI Shouhai

(Key Lab of Biomass Energy and Material of Jiangsu Province, Key Lab of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration, National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract: In order to explore the development and application of bio-based raw materials in the field of polyurea resin, a low-activity secondary amine monomer (DGA) with flexible aliphatic segments and rigid aromatic ring structure was designed and synthesized by the addition reaction between epoxy and amine using vegetable oil derivative dimer fatty acid as raw material, and then introduced into the rigid polyaspartic polyurea system to prepare a series of vegetable oil modified polyurea materials (DGPUA). The molecular structure, thermal properties, mechanical properties, and solvent resistance of the resulting products were systematically investigated. The results show that the DGA is successfully synthesized. The steric hindrance effect of the benzene ring group and the p-π conjugation effect of the aniline unit itself greatly reduce the activity of the prepared DGA, which effectively participates in the construction of the polyurea network and has a certain practical application operation time. The performance analysis shows that the introduction of DGA can significantly improve the flexibility of the molecular chain of the rigid polyurea system, enhance the energy dissipation capacity of the system, and reduce its glass transition temperature. Meanwhile, the introduction of the rigid benzene group on the oil molecule chain and the interaction with multiple hydrogen bonds effectively maintain the network stability, preventing the material from becoming overly soft, resulting that materials also possess good thermal stability and solvent resistance. This study provides a new strategy for reducing the dependence of polyurea materials on fossil resources, mitigating their environmental impact, and guiding the molecular design and property regulation of bio-based polyurea materials.

Keywords: dimeric fatty acid ; low-reactivity secondary amine ; steric hindrance ; p-π conjugation ; polyurea

基金项目: 中央科研院所基金项目(CAFYBB2020SZ007),江苏省自然科学基金项目(BK20221195)

通信作者: 李守海,研究员,博士生导师,主要从事天然资源化学利用的研究

收稿日期: 2026-08-20

引用格式: 张卓佳,贾普友,丁海阳,等.苯环封端植物油基仲胺的制备及改性聚脲体系[J].工程塑料应用,2026,54(10):1−10.

ZHANG Zhuojia, JIA Puyou, DING Haiyang, et al. Preparation and modified polyurea system of plant oil based secondary amine terminated by benzene ring[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(10): 1−10.

聚脲是氨基化合物组分与异氰酸酯(—NCO)组分反应后生成的一类嵌段聚合物材料,其性能主要取决于其独特的软硬段多相结构[1]。由于聚脲分子链中含有大量柔性软段(如聚醚或聚酯)和刚性硬段,通过氢键等物理交联形成微相分离结构,并赋予其一定的高弹性,故大多聚脲呈现弹性体形态。其中,聚醚或聚酯等柔性链段为聚脲材料提供了优异的柔韧性[2]。硬段则由—NCO与胺类(—NH_2/—NH—)扩链剂反应生成的脲键(—NHCONH—)或氨基甲酸酯键(—NRCONH—)构成,赋予材料良好的力学强度、刚性和耐热性[3]。但由于材料的软段与硬段并不相容,形成微观上的相分离,对聚脲材料的力学性能产生较大影响[4−6]。

聚脲在反应过程中不需要加催化剂,室温下凝胶时间较短,对环境水分和湿气不敏感,所以广泛应用在防水、防腐、防冲磨和表面装饰等领域[7−8]。然而,其制备高度依靠石油化工资源,石油基原料的结构稳定,废弃后在自然环境中难以降解。为满足可持续发展的需求,可使用生物基资源代替石油基资源来制备聚脲[9]。

植物油是一种重要的生物基资源,植物油分子中的羟基、羧基、环氧基等官能团可以发生环氧化、酯化等化学反应[10−11],且植物油的链较长,引入植物油的脂肪族长链可以有效提高材料的柔韧性。其中,作为植物油的一种衍生物二聚脂肪酸(DA)是一种重要的工业生物基原料,在高性能、可降解高分子材料中的应用日益增加[12−13]。DA具有长链脂肪族结构,可以增强材料的柔韧性和抗冲击性,其末端的羧基可参与酯化、酰胺化反应,因此被广泛应用于高性能高分子材料的合成与改性中[14−15]。

常规的聚脲大多是双组分体系,包括氨基组分和—NCO组分。其中,氨基组分中的伯胺由于与—NCO基团反应迅速,两组分混合后树脂的凝胶时间大多低于5 s,脂肪族伯胺更易发生爆聚而无法在实际中应用,故氨基组分通常选用反应活性相对较低的仲胺。然而,多数仲胺类化合物的反应活性仍然偏高,过短的凝胶时间导致施工操作时间不足,难以满足浇筑、涂刷等施工工艺的要求,其应用范围也因此局限于快速喷涂等领域[4−8]。因此,如何通过分子设计进一步降低仲胺类化合物的反应活性,已成为此类单体设计合成的关键与难点。

基于此,本文以植物油衍生DA为生物基骨架,设计合成了兼具柔性脂肪族链段与刚性芳香环结构的苯环封端二聚脂肪酸基仲胺(DGA)。通过在仲胺邻近位置引入苯基结构,借助空间位阻与苯胺单元的p-π共轭作用对胺基反应活性进行调控,从而规避了脂肪族伯胺与—NCO反应过快的问题。在此基础上,将DGA作为反应型生物基功能组分引入刚性聚天门冬氨酸酯聚脲体系,利用DA长链提高分子链运动能力,借助芳香环结构维持局部网络刚性,并通过羟基、仲胺及羰基之间的多重氢键作用调节链段间相互作用。通过改变DGA替代比例,系统考察了其对体系固化行为、网络结构、热性能及力学性能的影响,以期实现聚脲材料生物基化与刚柔性能的协同调控,同时减少对石油资源的依赖,契合绿色化学的发展要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DA:纯度≥99.0%,安徽虹泰新材料股份有限公司;

甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA、纯度≥99.9%)、十六烷基三甲基氯化铵(纯度97%)、对苯二酚(纯度99%)、苯胺(AN、纯度≥99.5%):上海麦克林生化科技股份有限公司;

NaOH(纯度≥99.8%)、乙酸乙酯(EA、纯度≥99.8%)、四氢呋喃(THF、纯度≥99.0%)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF、纯度≥99.5%)、HCl(纯度37%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

刚性聚天门冬氨酸酯聚脲:A组分固化剂-脂肪族结构异氰酸酯、B组分脂肪族氨基官能团聚天冬氨酸酯树脂,深圳市高盾新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

磁力搅拌器:RCT Basic/c-mag hs10,德国艾卡IKA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS10,美国Thermo Scientific公司;

核磁共振氢谱(^{1}H NMR)仪:Avance III HD 400MHz NMR,瑞士Bruker公司;

微机控制电子万能试验机:LD24.304,上海力试科学仪器有限公司;

多角度光泽度仪:CS-380,杭州彩谱科技有限公司;

邵氏硬度计:HS-D数显邵氏硬度计,温州市海宝仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000,美国Diamond PerkinElmer公司;

动态热机械分析仪(DMA):Q800,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TG209F1,德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

DGA的制备路线如图1所示。首先,将158.06 g DA、1.19 g十六烷基三甲基氯化铵(总质量的0.5%)和0.26 g对苯二酚(总质量的0.1‰)加入至带有冷凝回流装置的250 mL四口烧瓶中,搅拌升温至80 ℃,用恒压漏斗将80.01 g GMA缓慢加入,滴加完毕后继续升温至118 ℃,保持该温度冷凝回流反应2 h,反应完成后冷却至室温,制得二聚脂肪酸基不饱和中间体(DA-GMA);然后,将20.12 g DA-GMA和4.40 g AN加入装有冷凝回流装置的250 mL四口烧瓶中,搅拌升温至70 ℃,在该温度下持续搅拌反应2 h,反应完成后冷却至室温制得DGA。

将制得的DGA以0%、10%、30%、50%的不同质量分数替代聚天门冬氨酸酯聚脲B组分,将上述材料搅拌均匀后,加入刚性聚天门冬氨酸酯聚脲A组分,搅拌至均匀,倒入模具中常温放置48 h,固化完成后即制得植物油改性聚脲材料(DGPUA),不同DGA含量的DGPUA样品名称及成分配比见表1。

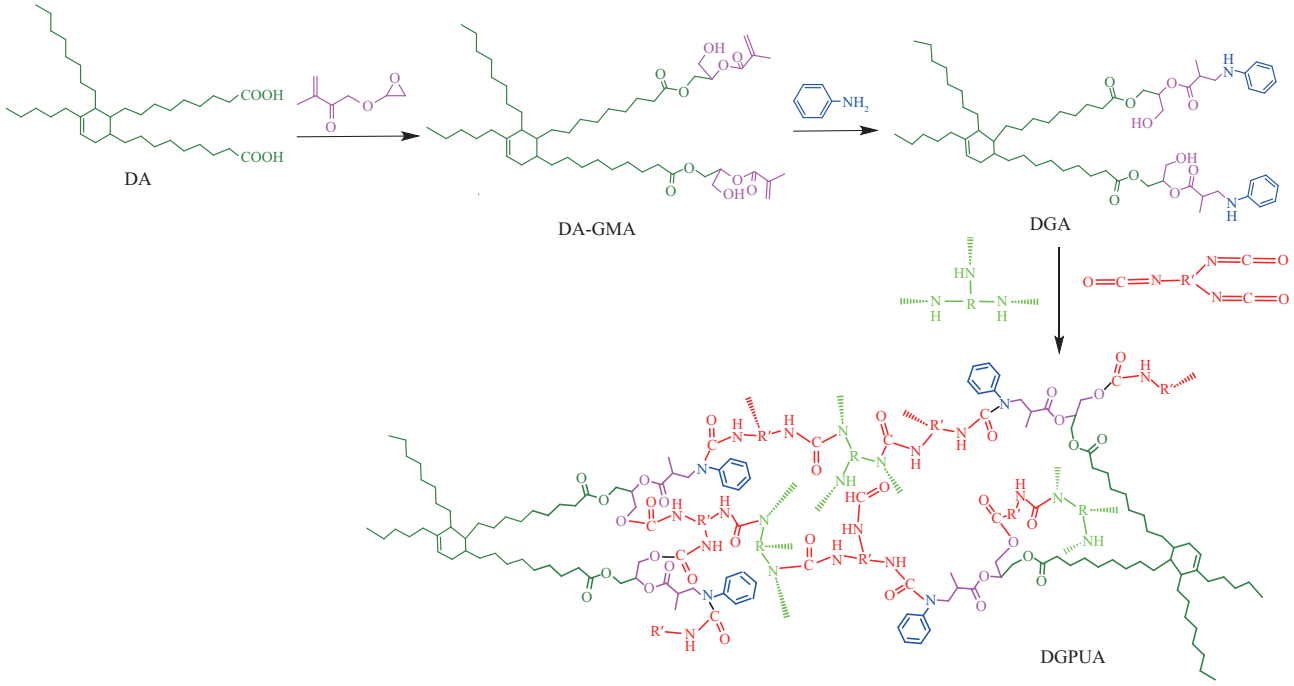


图1 DGA及DGPUA的制备路线图

Fig. 1 Preparation flowchart of DGA and DGPUA

表1 不同DGA含量的DGPUA样品的名称及成分配比

Tab. 1 Name and composition ratio of DGPUA samples with different content of DGA

Samples	DGA/g	Part A/g	Part B/g
DGPUA-0%	0.0	5.0	5.0
DGPUA-10%	0.5	5.0	4.5
DGPUA-30%	1.5	5.0	3.5
DGPUA-50%	2.5	5.0	2.5

1.4 测试与表征

1.4.1 结构表征

FTIR测试:数据采集范围为500~4 000 cm^{-1},使用衰减全反射模式对样品进行分析。

^1H NMR测试:采用$CDCl_3$作溶剂,对样品进行分析。

1.4.2 热力学性能测试

DSC测试:根据GB/T 19466.1−2025和GB/T 19466.2−2025对样品的玻璃化转变温度(T_g)进行测试,测试温度为−70~150 ℃。

DMA测试:根据GB/T 33061.1−2025对样品进行动态机械热分析测试,样品尺寸为60 mm×5 mm×0.2 mm,拉伸模式,加热速率3 ℃/min,频率1 Hz,测试温度为−75~150 ℃。

TG分析:根据GB/T 33047.1−2025测定样品的热稳定性,氮气流速30 mL/min,升温速率为10 ℃/min,测试温度为40~800 ℃。

1.4.3 凝胶时间测试

由于目前缺少专门适用于聚天门冬氨酸酯聚

脲体系的统一凝胶时间测试方法,所以本研究相对凝胶时间参考 GB/T 12007.7−1989 测定,在 25 ℃下以混合物由可流动状态转变为连续凝胶并明显失去流动性的时间为终点,相对表面固化时间参考 GB/T 47110−2026 测定,在 25 ℃下以试样表面不粘手的时间为终点。

1.4.4 拉伸性能测试

拉伸速度为 3 mm/min,温度为 25 ℃,样条的测试区域为长 18 mm× 宽 6 mm,样品的厚度按 GB/T 528−2009 中 III 型规定为(0.3±0.1) mm,每个样品至少测试 5 次,取代表性曲线和测试平均值。

1.4.5 物理性能测试

邵氏硬度测试:根据 GB/T 2411−2008 进行测定,每个样品在不同位置测试 5 次并取平均值。

光泽度测试:根据 GB/T 9754−2025 进行测定,取 60°下的测试结果进行记录,每个样品测试 3 次并取平均值。

耐溶剂性测试:将质量一致的固化样条分别浸泡于纯水、0.1 mol/L NaOH 溶液、0.1 mol/L HCl 溶液、DMF、EA 和 THF 中 7 d,取出后观察样品是否出现溶解、破碎、溶胀、发白或明显尺寸变化,比较浸泡后的外观和尺寸稳定性。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

图 2 为 AN、DA-GMA 和 DGA 的 FTIR 谱图。由图 2 可见,DA-GMA 在 850~910 cm^{-1} 范围内未见明显环氧基特征吸收,1 740 cm^{-1} 附近出现酯基 C=O 伸缩振动峰,1 635 cm^{-1} 附近仍可观察到甲基丙烯酸酯 C=C 伸缩振动峰,表明 GMA 发生环氧开环并接入 DA 骨架,同时保留不饱和双键[16−17]。与 DA-GMA 相比,DGA 中 C=C 相关吸收峰明显减弱或基本消失,3 300~3 400 cm^{-1} 出现 N—H/O—H 宽峰,1 500~1 600 cm^{-1} 出现芳环骨架振动,1 300~1 500 cm^{-1} 可观察到 N—H 弯曲和 C—N 伸缩相关吸收峰;2 920 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 的强吸收对应 DA 长链中亚甲基的不对称和对称伸缩振动峰[18]。综上所述,表明 DGA 已成功合成。

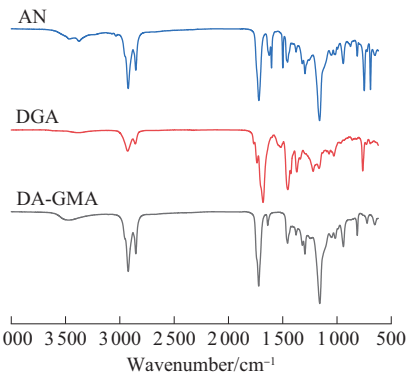


图 2 AN、DA-GMA 和目标产物 DGA 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of AN, DA-GMA, and the target product DGA

图 3 为不同 DGA 含量改性聚脲样品的 FTIR 谱图。由图 3 可见,四种样品均在 3 300 cm^{-1} 附近出现 N—H 伸缩振动吸收峰,2 920 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 附近出现脂肪族 C—H 的伸缩振动峰,1 700~1 730 cm^{-1} 附近出现 C=O 伸缩振动峰,并在 1 530 cm^{-1} 附近出现 N—H 弯曲振动峰与 C—N 伸缩振动峰。根据这些特征峰,推测聚合体系中有脲键生成,成功构建聚脲网络。随着 DGA 质量分数由 0% 提高至 50%,样品中 2 920 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 附近脂肪族 C—H 峰逐渐增强,表明长链 DA 结构被逐步引入聚脲体系。同时,C=O 和 N—H 相关吸收峰的位置及强度发生一定变化,推测 DGA 中的羟基、酯基和仲胺结构与聚脲链段之间形成了氢键相互作用。在 DGPUA-0% 的曲线中,3 000~3 100 cm^{-1} 之间无芳香族化合物芳环的振动,而在其他三种样品中都有较弱的吸收峰,且在 1 500~1 600 cm^{-1} 处出现苯环骨架振动的吸收峰,证明各聚合体系成功构筑。

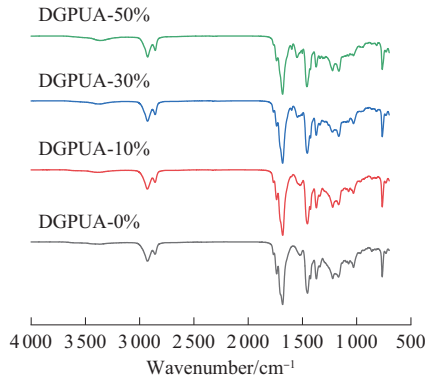


图 3 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of DGPUA samples with different DGA content

为进一步确认 DGA 的化学结构,对其进行了 ^1H NMR 表征,结果如图 4 所示。在化学位移 δ 为 6.6~7.3 处出现明显的芳香环质子共振峰,表明苯胺结构已成功引入目标分子。化学位移 δ 为 3.2~4.5 处的多重峰为—OCH_2—、—CHOH—及酯基邻位质子的特征信号,说明 GMA 结构单元已成功接枝并伴随环氧开环形成羟基结构。与此同时,δ 为 2.4~3.2 处出现新的特征峰,可归属于氨基酯结构中的—CH_2—CH(NHPh)—质子信号,证实苯胺与甲基丙烯

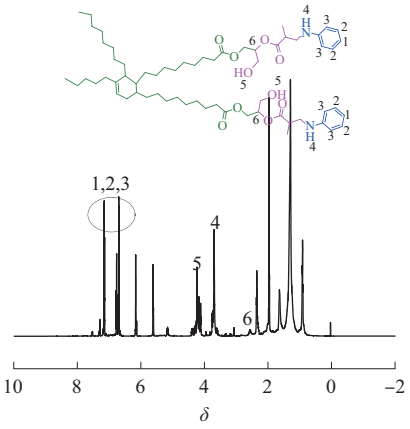


图4 DGA的^{1}H NMR谱图

Fig. 4 ^{1}H NMR spectrum of DGA

酸酯双键之间发生了加成反应。

此外,δ为0.8~2.0范围内的强共振峰对应DA长链脂肪骨架中的—CH_2—和末端—CH_3,表明生物基脂肪链结构在反应过程中得到完整保留。值得注意的是,原DA-GMA中甲基丙烯酸酯双键质子(δ为5.5~6.3处)的特征峰基本消失,说明不饱和双键已被有效消耗。综合以上分析,证明胺加成反应顺利进行,苯环基团成功接枝至DA-GMA分子末端,目标产物DGA成功制备。

2.2 固化性能分析

为评价DGA引入后双组分体系的表面成膜速率,在25 ℃下测定不同DGA含量的改性聚脲样品的相对凝胶时间和相对表面固化时间,测试结果如图5所示。随着DGA替代比例由0%增加至50%,相对凝胶时间和相对表面固化时间均呈持续缩短趋势,说明DGA的引入能够显著调节DGPUA体系

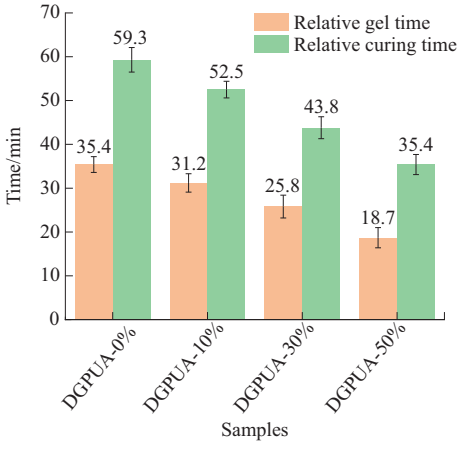


图5 不同DGA含量的DGPUA样品的相对凝胶时间和相对表面固化时间

Fig. 5 Relative gel time and relative surface curing time of DGPUA samples with different DGA content

的早期网络形成速率和表面固化过程,与刚性天冬聚脲B组分相比,DGA仍然具有更高的反应活性,这可能与DGA能和刚性聚天门冬氨酸酯聚脲A组分形成聚脲-聚氨酯的双交联体系有关。

DGPUA-0%的相对凝胶时间和相对表面固化时间分别为35.4 min和59.3 min。当DGA质量分数增加至10%、30%和50%时,相对凝胶时间依次缩短至31.2、25.8、18.7 min,相对表面固化时间依次降至52.5、43.8 min和35.4 min。与DGPUA-0%相比,DGPUA-50%的相对凝胶时间和相对表面固化时间分别缩短47.2%和40.3%;同时,体系由凝胶形成至表面不黏的时间间隔由23.9 min缩短至16.7 min,表明DGA不仅促进了早期网络贯通,也加快了凝胶后网络继续固化及表面黏性的消失。这一变化是DGA分子结构、配方当量及分子运动协同作用的结果。由于DGA中的苯基与仲胺之间存在p-π共轭,同时苯基和脂肪链协同产生一定空间位阻,使其相对于普通脂肪族伯胺具有较低的活性,从而避免异氰酸酯/胺体系发生快速凝胶,如图6所示。然而,DGA仍含有可与—NCO反应的仲胺基和羟基,其中仲胺与—NCO反应形成脲键,羟基则可进一步形成氨基甲酸酯键。随着DGA用量增加,体系中多官能活性氢结构的比例提高;同时,DA长链赋予较高的链段运动能力,有利于反应基团扩散和接触,使体系更快达到凝胶点。新生成的脲键、氨基甲酸酯键以及DGA中的羟基、酯基之间还可形成氢键缔合,这些物理作用会进一步促进网络聚集和表面黏性降低,因此相对凝胶时间和相对表面固化时间均随DGA含量增加而缩短。

2.3 热力学性能分析

四种不同DGA含量的DGPUA样品的DSC曲

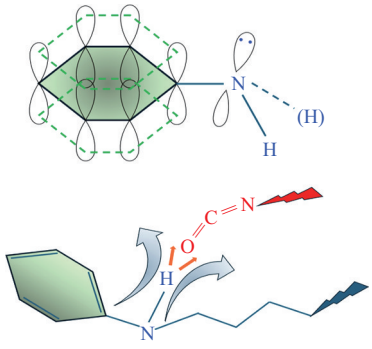


图6 DGA分子的p-π共轭和协同空间位阻效应示意图

Fig. 6 Schematic diagram of p-π conjugation and synergistic steric hindrance effect of DGA molecule

线如图 7 所示。由图 7 可见,四种样品在测试温度范围内均表现出较为明显的单一玻璃化转变,未观察到明显的熔融峰或结晶峰,说明固化后的 DGPUA 材料主要形成了无定形交联网络。各样品未出现相互独立的多个玻璃化转变区,表明 DGA 与原聚天门冬氨酸酯聚脲体系具有较好的相容性,未发生明显的宏观相分离。DGPUA-0% 的 T_g 为 −12.24 ℃。当 DGA 质量分数增加至 10%、30% 和 50% 时,T_g 分别降低至 −19.18、−19.49、−19.78 ℃,相较于 DGPUA-0% 分别下降 6.94、7.25、7.54 ℃。该结果表明,DGA 的引入能够有效增加体系中柔性脂肪链段比例,降低分子链堆积密度,提高聚脲网络中分子链段的运动能力,使材料在较低温度下即可由玻璃态向高弹态转变,从而改善其低温柔韧性。该结果说明 DGA 能够有效发挥柔性改性作用,有利于改善材料低温柔韧性和形变能力[18]。T_g 的降低主要与 DGA 的分子结构有关,DGA 中含有 DA 衍生的长链脂肪族结构。该柔性长链引入聚脲网络后,一方面增加了柔性链段在体系中的比例,增大了相邻分子链之间的间距和自由体积;另一方面对原聚脲硬段及其氢键缔合结构产生一定的稀释作用,降低了分子链的规整堆积程度和硬段微区的连续性。

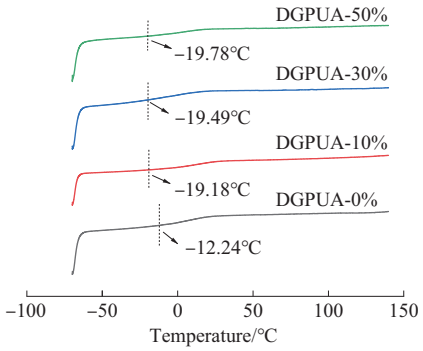


图 7 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of DGPUA samples with different DGA content

此外,DGA 质量分数由 10% 进一步提高至 50% 时,T_g 仅由 −19.18 ℃降低至 −19.78 ℃,变化幅度相对较小。这说明 DGA 在较低添加比例下已经产生了较明显的柔性调控作用,继续提高其含量后,体系的增塑效应逐渐趋于稳定。原因可能是 DGA 在提供柔性脂肪族链段的同时,还引入了苯基、羟基、仲胺和酯基等结构。其中,苯基能够提供一定的局域刚性,羟基、氨基和羰基之间还可形成分子间氢键,对链段运动产生约束。因此,DGA 对聚脲网络的调控并非简单的线性增塑过程,而是柔性脂肪链段、刚性苯基结构和多重氢键共同作用的结果。

图 8 为四种不同 DGA 含量改性聚脲 DGPUA 样品的 DMA 测试曲线。图 8a 展示了不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的储能模量随温度的变化曲线,可见所有样品均具有典型的非晶态聚合物热力学行为。在低温区为高模量的玻璃态,随温度升高,分子链段运动被激活,模量急剧下降,最终进入模量平稳的高弹态状态。在玻璃态区域,改性材料的引入显著降低了复合材料的储能模量,在 −50 ℃时,

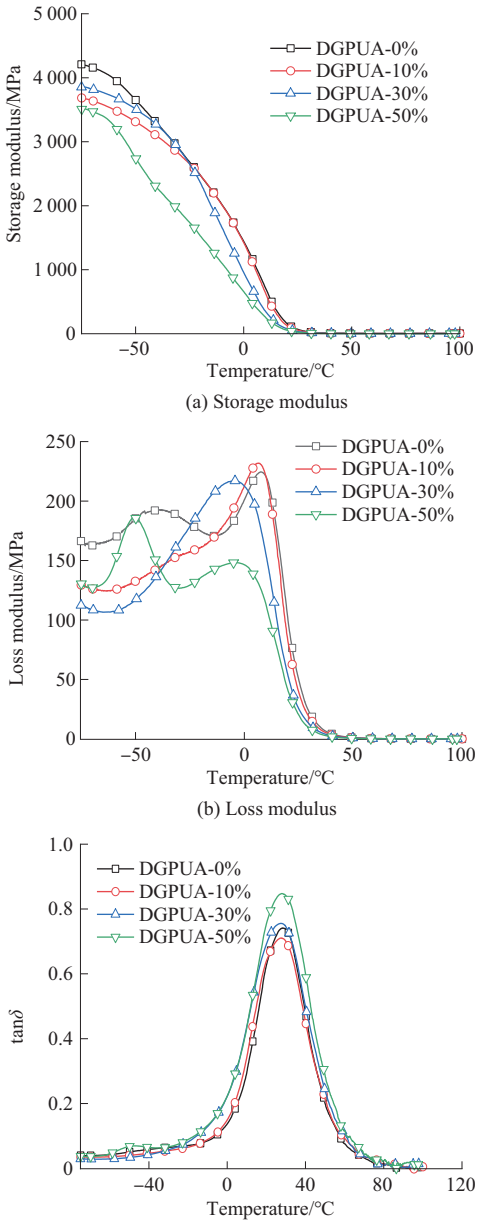


图 8 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的储能模量、损耗模量和损耗角正切(tanδ)图

Fig. 8 Storage modulus, loss modulus and tanδ of DGPUA samples with different DGA content

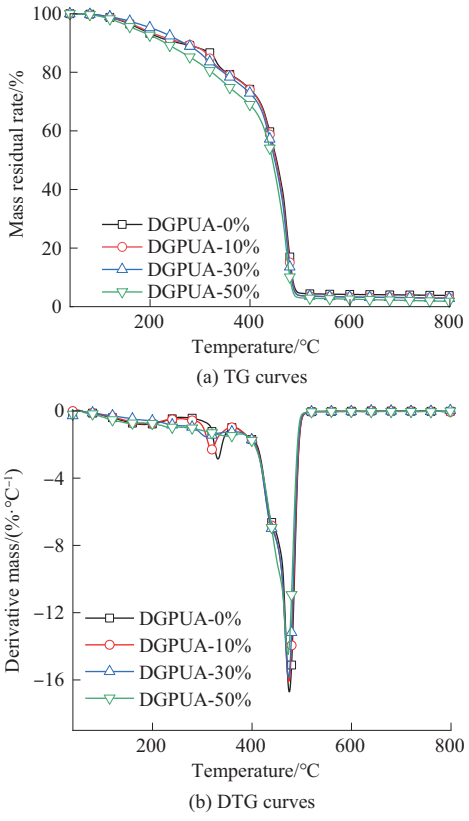
DGPUA-0%的储能模量为4 000 MPa,但改性后DGPUA材料的储能模量依次显著降低,表明DGA的加入起到了增韧的作用。推测其原因是DA的长链结构起到了主导作用,引入后增加了分子链之间的间距,使得分子间氢键数量减少[19],降低了材料的抗变形能力;同时,长链结构的引入使材料内部链段在较低应力下即可自由运动。随着预聚体的引入量增加,储能模量逐渐下降,这为共混设计调控聚脲材料的刚柔性能提供了直接依据。

图8b为不同DGPUA改性聚脲材料的损耗模量(E'')曲线。由图8b可见,各样品均出现明显的损耗模量峰,对应聚合物链段在玻璃化转变过程中的松弛行为。DGPUA-0%、DGPUA-10%和DGPUA-30%均以一个相对集中的主要损耗峰为主,表明这些样品内部不同链段的协同运动发生在较为接近的温度范围内,聚脲网络整体相对连续均一。适量DGA的引入使损耗峰位置及强度发生变化,说明DA柔性长链提高了链段运动能力,同时DGA中的羟基、仲胺、酯基与聚脲链段之间形成的氢键可在动态形变过程中发生可逆解离和重组,从而增加链段摩擦及能量耗散。随着DGA含量的增加,损耗模量峰的位置和强度发生变化,DGPUA-0%的E''最大值为225 MPa,但DGPUA-50%的E''最大值已降低至148 MPa。DGPUA-10%和DGPUA-30%的损耗模量峰强度较高,说明适量DGA的引入有利于提高链段运动过程中的内摩擦和能量耗散能力[20]。相比之下,DGPUA-50%表现出明显的双峰或主峰伴随肩峰特征,在−50 ℃附近出现较明显的低温松弛峰,在较高温度区域又出现一个较宽的松弛峰。这表明高DGA含量下,材料内部存在两类运动能力差异较大的链段环境,说明聚脲网络的微观均一性下降,并形成了一定程度的微相分离结构。低温区的松弛峰主要归因于DA长链,该区域中脂肪族链段比例较高、分子链间距较大,局部链段受到的约束较弱,因而能够在较低温度下发生运动。较高温度区域的松弛峰则可归因于相对富集的聚脲硬段区域及受到苯基和氢键约束的链段,这部分结构具有较高的局部刚性和较强的分子间相互作用,需要在更高温度下才能发生明显的协同松弛[21]。

图8c为不同样品的损耗角正切(tanδ)随温度变化的曲线。tanδ反映材料黏性耗能与弹性储能之间的比例,峰值通常对应材料玻璃化转变附近的链段松弛行为。四种样品均在20~35 ℃范围内出现tanδ峰,说明该温度范围内聚脲链段发生明显协同运动。与DGPUA-0%相比,DGA改性样品的tanδ峰值整体提高,其中DGPUA-50%的tanδ峰值最高,表明其黏弹性耗能能力最强。这说明随着DGA含量增加,柔性脂肪链段比例提高,材料在动态形变过程中更容易发生链段摩擦和结构松弛,从而表现出更强的阻尼耗能特征。综合DSC结果可知,DGA的引入显著调控了聚脲材料的动态力学行为。长链DA结构降低了材料内部网络的刚性,使储能模量下降并提高了材料柔韧性。同时,DGA中的羟基、氨基、酯基和苯基结构能够形成多重氢键及分子间作用力。适量DGA有利于在链段运动性与网络稳定性之间取得平衡,而过高DGA含量则可能削弱聚脲硬段结构的连续性。上述结果表明,DGA改性能够有效改善聚脲材料的柔韧性和能量耗散能力,为其后续性能提升提供了结构基础。

不同DGA含量的改性聚脲DGPUA材料的TG和DTG曲线如图9所示,TG分析的相关数据列于表2。图9a为不同DGA含量的改性聚脲DGPUA材料的TG分析曲线,所有样品在约250 ℃以下均仅表现出轻微失重,表明材料在常规温度范围内具有良好的热稳定性。随着温度进一步升高,样品在350~500 ℃区间内发生明显热分解,对应聚脲网络主链结构的裂解过程,包括脲键、酯键以及脂肪族链段的热降解。与未改性样品相比,随着DGA含量增加,改性聚脲DGPUA样品的热分解起始温度(T_i)整体呈逐渐上升趋势,且高温残炭率逐步降低。这主要是由于DGA中长链DA柔性链段及氨基酯结构的引入增加了体系中热稳定性相对较低的脂肪族结构和酯键比例,同时降低了聚脲硬段间氢键缔合作用和硬段微区连续性,从而使改性材料更易发生热裂解。此外,DGA分子末端引入的芳香环结构及体系中形成的多重氢键作用在一定程度上提高了网络结构稳定性,因此改性聚脲样品的整体热稳定性下降幅度相对有限。

图9b为不同DGA含量改性聚脲DGPUA材料的DTG曲线。可以看出,各样品均表现出明显的热失重速率峰,对应聚脲网络主体结构的快速热裂解过程。随着DGA含量增加,改性聚脲DGPUA样品的最大失重速率峰对应温度逐渐向低温方向移动,表明材料主链热裂解所需能量降低,体系热稳定性



(a) TG curves

(b) DTG curves

图 9 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 9 TG and DTG curves of DGPUA samples with different DGA content

表 2 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的 TG 分析结果

Tab. 2 TG analysis results of DGPUAs samples with different DGA content

Samples	$T_{5\%}$/℃	T_i/℃	T_p/℃	R_p/(%·℃$^{-1}$)	*CY*/%
DGPUA-0%	177.6	331.5	475.1	−16.93	3.80
DGPUA-10%	182.6	305.6	474.2	−16.27	2.89
DGPUA-30%	202.9	424.1	473.9	−16.00	2.85
DGPUA-50%	166.9	445.5	473.0	−14.63	1.81

Notes: $T_{5\%}$ is weight loss temperature; T_i is initial decomposition temperature; T_p is peak decomposition temperature; R_p is the maximum loss ratio; *CY* is residual carbon ratio.

略有下降。这主要归因于 DGA 中长链脂肪族柔性链段、β-氨基酯结构及酯键含量增加,使体系中相对低键能结构比例提高,同时削弱了聚脲硬段间的氢键缔合作用和硬相微区连续性,从而降低了聚合物链段的热裂解能垒。此外,随着 DGA 含量提高,DTG 主峰峰形逐渐展宽,而峰值强度略有降低,说明材料的热裂解过程由相对集中的快速分解逐渐转变为更宽温域内的分步降解行为。这主要与 DGA 引入后 DGPUA 体系化学结构复杂化有关,其中脂肪链段、酯基、羟基、脲键及芳香结构等不同化学键具有不同热稳定性,使 DGPUA 材料呈现多阶段协同热降解特征。

综上所述,DGA 的引入虽在一定程度上降低了改性聚脲体系的热稳定性,但同时使 DGPUA 材料热裂解过程更加平缓,并赋予 DGPUA 体系更丰富的能量耗散机制,这与 DSC 和 DMA 结果所揭示的链段柔性增强规律相一致。

2.4 力学性能分析

不同聚合体系的拉伸性能数据列于表 3,其典型的应力-应变曲线如图 10 所示。可见,对比未进行改性的聚脲 DGPUA-0%,采用含苯基的二聚脂肪酸缩水甘油酯进行改性的聚脲树脂 DGPUA-10% 具有更优的柔韧性。

表 3 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量

Tab. 3 Tensile strength, elongation at break, and tensile modulus of elasticity of DGPUA samples with different DGA content

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile modulus/MPa
DGPUA-0%	3.63	65.92	43.45
DGPUA-10%	3.29	80.79	23.02
DGPUA-30%	2.85	90.09	21.12
DGPUA-50%	1.95	92.37	21.72

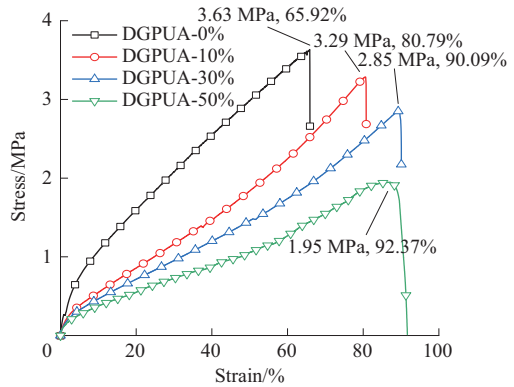


图 10 不同 DGA 含量的 DGPUA 样品的应力-应变曲线

Fig. 10 Stress-strain curves of DGPUA samples with different DGA content

由表 3 可见,未进行改性的 DGPUA-0% 的拉伸强度最高,达 3.63 MPa,但其断裂伸长率仅为 65.92%。加入 DA 基聚脲进行改性后,虽拉伸强度有一定程度的下降,但断裂伸长率有一定提升,其中 DGPUA-30% 的断裂伸长率可达 90.09%,与未进行改性的材料相比有较大提升,推测是引入的 DA 链较长,柔性链段增加,使得断裂伸长率增加,但作为刚性芳香环的苯基引入导致局部交联减弱,且分子间形成氢键减少,导致拉伸强度下降。但当添加质量分数变为 50% 时,改性 DGPUA 的拉伸强度仅

为1.95 MPa,可能原因是苯基引入过量使其空间位阻导致交联点分布不均,局部形成弱交联区域,外力作用时该区域成为应力集中点,且分子间作用力因苯基的引入而减弱,导致拉伸强度有所降低。对比四种改性聚脲样品可以发现,适量引入长链脂肪酸可以有效提升材料的柔性,但引入过量又会导致材料刚性较强、总体力学强度降低。

2.5 物理性能测试

图11展示了不同DGA含量的DGPUA样品的邵氏硬度与表面60°光泽度。由图11可见,随着DGA质量分数从0%增加至50%,材料的邵氏硬度和60°光泽度呈现先上升后下降的趋势。当DGA添加量为10%时,邵氏硬度由64.75升至67.25,光泽度也由126.67 GU升至140 GU。说明加入适量DGA不会削弱材料的表面性能,反而由于苯基的刚性结构、氢键作用以及良好的交联网络而保持较好的致密性和表面平整度。当添加量增加至30%和50%时,材料的邵氏硬度和光泽度又呈现下降趋势。这表明随着添加量上升,材料表面从高光状态向亚光状态转变。说明引入DA长链可以有效提高材料的柔性,但同时会使材料的光泽度降低,推断可能原因是长脂肪链的引入使未改性天冬聚脲中刚性结构密度降低,分子间作用力减小,同时这使材料表面粗糙度上升,降低了镜面反射光强度,这与DMA测试中的结论一致。

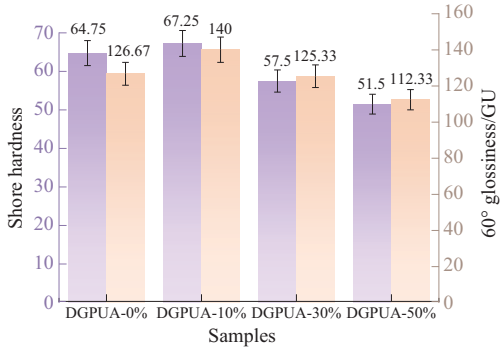


图11 不同DGA含量的DGPUA样品的邵氏硬度和60°光泽度

Fig. 11 Shore hardness and 60° glossiness of DGPUA samples with different DGA content

对制备的改性聚脲材料的耐溶剂性进行检测,将四种样品裁剪为质量相同的样品条,分别浸泡在纯水、0.1 mol/L NaOH、0.1 mol/L HCl、DMF、EA、THF中7 d,观察其状态,如图12所示。在观察期内,四种样品均未见完全溶解、碎裂或失去整体形状,但不同配方出现程度不同的发白、溶胀和透明

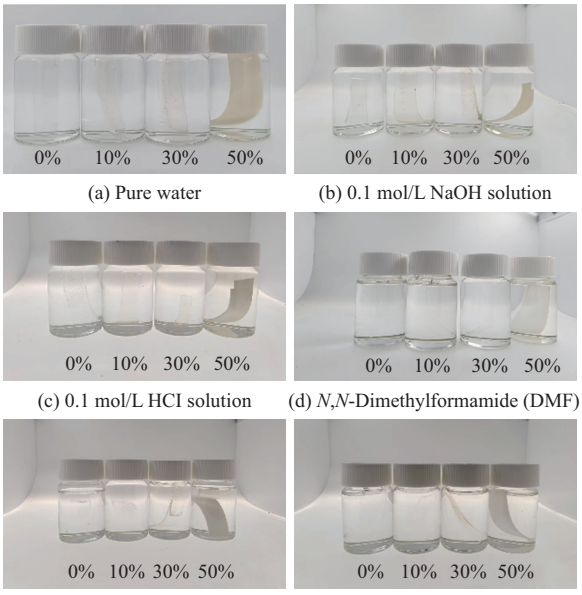


图12 不同DGA含量的DGPUA样品在不同溶剂中的耐溶剂性测试

Fig. 12 Solvent resistance test of DGPUA samples with different DGA content in different solvents

度变化。证明引入DGA在提升材料热稳定性和调节动态力学性能的同时,对其耐介质性能产生的影响较小。其中DGPUA-50%样品出现明显发白溶胀,对比其他三种样品,颜色变化更为明显。推测DGA的大量引入降低了材料交联密度,导致其在极性介质中的抗溶胀能力有所下降,水分或离子更易渗入材料内部,使样品透明度降低。说明柔性长链会稀释氢键网络,导致刚性下降、极性介质易渗透,而苯基可以增强对部分有机溶剂的抵抗,证明了DGA作为改性材料的可行性。

3 结论

(1)成功制备了兼具脂肪族柔性长链和芳香刚性端基结构的DGA,并在此基础上制备了一系列DGA改性天冬聚脲材料DGPUA。FTIR和^{1}H NMR分析表明,DGA成功参与聚脲交联网络的构筑。制备的改性聚脲材料具有可调控的刚柔力学性能,其中DGPUA-10%的拉伸强度达到3.29 MPa,断裂伸长率达到80.79%。

(2)DGA的引入降低了DGPUA材料的T_g,改性DGPUA体系表现出较为优异的低温柔性;TG分析证实,虽然DGA的引入导致材料的热稳定性略有下降,但改性聚脲材料仍具有较好的热稳定性。

(3)改性DGPUA聚脲材料在低浓度酸、碱溶液及常用有机溶剂中具有较好的耐介质稳定性。DGA分子中的脂肪族长链提高了聚合物链段的运

动能力,苯基刚性端基维持了交联网络的结构稳定性,羟基、氨基和酯基之间形成的多重氢键增强了材料的能量耗散能力,实现了聚脲材料刚性与柔韧性的有效平衡。该研究为生物基高柔韧性聚脲材料的分子结构设计提供了新思路,在浇铸型、涂刷型或低压施工防护涂层、弹性灌封和胶黏体系中具有潜在应用前景。

参 考 文 献

[1] LI Z, MEI S X, LUO L, et al. Multiple/two-way shape memory poly(urethane-urea-amide) elastomers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44(3). DOI:10.1002/marc.202200693.

[2] 刘俊仁,俞科静,钱坤,等.聚天冬氨酸酯聚脲的研究进展[J].涂料工业,2022,52(6):77–82.
LIU Junren, YU Kejing, QIAN Kun, et al. Research progress of polyaspartate polyurea[J]. Paint & Coatings Industry, 2022, 52(6): 77–82.

[3] 刘俊仁,俞科静,钱坤,等.环氧硅油改性聚天冬氨酸酯聚脲的合成及性能研究[J].功能材料,2021,52(11):11 094–11 099.
LIU Junren, YU Kejing, QIAN Kun, et al. Study on synthesis and performance of epoxy silicone oil modified polyaspartate polyurea [J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(11):11 094–11 099.

[4] BAO M, LIU T Y, TAO Y, et al. The hydrogen bonding in the hard domains of the siloxane polyurea copolymer elastomers[J]. Polymers, 2024, 16(17). DOI:10.3390/polym16172438.

[5] DENG Z T, SU X, LI J Z, et al. Highly tough, self-healable and transparent polyurea elastomers via bulk polymerization[J]. Polymer, 2025, 335. DOI:10.1016/j.polymer.2025.128823.

[6] LI Y P, WANG C, QIN B. Cross-linked supramolecular polyurea elastomers with mechanical robustness and recyclability[J]. Molecules, 2025, 30(20). DOI:10.3390/molecules30204061.

[7] 郑涛,王洪,杨旭明.聚天门冬氨酸酯聚脲的合成与性能研究[J].塑料工业,2014,42(11):14–17.
ZHENG Tao, WANG Hong, YANG Xuming. Study on synthesis and properties of polyaspartic esters polyureas[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(11):14–17.

[8] 王文杰,吴昊.聚天门冬氨酸酯聚脲发展及其防腐应用[J].工程塑料应用,2019,47(8):140–143.
WANG Wenjie, WU Hao. Development of polyaspartic acid ester polyurea and its anticorrosive application[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):140–143.

[9] PARASKAR P M, MAJOR I, LADOLE M R, et al. Dimer fatty acid – A renewable building block for high-performance polymeric materials[J]. Industrial Crops and Products, 2023, 200. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.116817.

[10] FRIHART C R. Chemistry of dimer acid production from fatty acids and the structure-property relationships of polyamides made from these dimer acids[J]. Polymers, 2023, 15(16). DOI:10.3390/polym15163345.

[11] 许延卿,聂俊,姚淼,等.以生物基二聚脂肪酸制备聚氨酯丙烯酸酯树脂及其性能研究[J].涂料工业,2020,50(8):1–7.
XU Yanqing, NIE Jun, YAO Miao, et al. Preparation and properties of polyurethane acrylate resin from bio-based dimer fatty acids [J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(8):1–7.

[12] PARASKAR P M, KULKARNI R D. Influence of bio-based chain extender glycerol on the performance of dimer fatty acid-derived polyurethane coatings[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29 (4). DOI:10.1007/s10965-022-02964-0.

[13] LIANG S Y, XU K, LIU H B, et al. Preparation and characterization of dimer fatty acid epoxy-acrylate resin hybrid emulsion for photocurable coatings[J]. Colloid and Polymer Science, 2019, 297 (9):1 199–1 211.

[14] SALAEH S, DAS A, WIEßNER S, et al. Vitrimer-like material based on a biorenewable elastomer crosslinked with a dimeric fatty acid[J]. European Polymer Journal, 2021, 151. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110452.

[15] SONNENSCHEIN M F, VIRGILI J M, LARIVE M Z, et al. Synthesis of aniline-terminated polyethers and resulting polyurethane/polyurea elastomers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018, 56(15):1 730–1 742.

[16] LEI Y, WANG Y, YUAN A Q, et al. Solving the difficult recyclability of conventional thermosetting polyurea elastomers based on commercial raw materials in a facile way[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(12):6 713–6 723.

[17] WANG S B, CHEN R R, LIU P L, et al. Dynamic boron-carbamate bonds cross-link polyurea elastomers with enhanced impact-resistant properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2025, 207. DOI:10.1016/j.porgcoat.2025.109380.

[18] LU L W, XU J B, LI J C, et al. High-toughness and intrinsically self-healing cross-linked polyurea elastomers with dynamic sextuple H-bonds[J]. Macromolecules, 2024, 57(5):2 100–2 109.

[19] KANG D D, SONG J Y, LIANG S E, et al. Structure-property relationship in polyurea elastomers under curing process: The evolution of hydrogen bonding and microstructure[J]. Polymer, 2026, 343. DOI:10.1016/j.polymer.2025.129472.

[20] SHEN Z H, CHEN J L, LI G F, et al. Mechanically robust self-repairing polyurea elastomers: The roles of hard segment content and ordered/disordered hydrogen-bonding arrays[J]. European Polymer Journal, 2022, 181. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111657.

[21] GUO Y F, KLEEMANN J, BOKERN S, et al. Synthesis of polyisocyanurate prepolymer and the resulting flexible elastomers with tunable mechanical properties[J]. Polymer Chemistry, 2023, 14(16):1 923–1 932.