

新型天冬聚脲的制备及性能研究

陈泽峰¹, 陈阳¹, 孙振峰², 张本贵^{1*}

(1. 沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110000;

2. 中石化大连石油化工研究院, 辽宁 大连 116000)

摘要:CO₂ 的高值化利用对双碳目标实现具有重要意义。以六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDI)、聚天门冬氨酸酯(PAE)和 1,3-二丁基脲(DBU)为原料,制备出一系列新型聚脲材料(PHPB),并对其结构进行了表征;通过热重分析、拉伸测试、硬度测试、附着力测试等考察其基础性能;通过电化学实验考察了 PHPB 在 3.5% NaCl 溶液中对 Q235 碳钢的防腐性能,探究了不同 PAE 与 DBU 对比对聚脲材料性能的影响。实验结果表明,随着 1,3-二丁基脲的比例增加,聚脲材料的性能明显提升,拉伸强度最高达到 33.3 MPa,且阻抗模值也明显提高。该新型聚脲材料力学性能优异,硬度、附着力良好,能够有效抑制金属腐蚀。

关键词:CO₂ 利用;聚脲材料;力学性能;EIS;防腐

中图分类号:TQ630.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)05-0102-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.018

Preparation and performance study of novel aspartic polyurea

CHEN Ze-feng¹, CHEN Yang¹, SUN Zhen-feng², ZHANG Ben-gui^{1*}

(1.College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110000, China;

2.Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116000, China)

Abstract:High-value utilization of CO₂ is of significant importance for achieving the dual-carbon goals.A novel series of polyurea materials (PHPB) were synthesized using HDI trimer, polyaspartic ester (PAE), and 1,3-dibutylurea (DBU) as raw materials, with their structures thoroughly characterized.The fundamental properties were systematically investigated through thermogravimetric analysis, tensile testing, hardness measurement, and adhesion evaluation.The corrosion protection performance of PHPB coatings for Q235 carbon steel in 3.5% NaCl solution was examined via electrochemical experiments, with particular emphasis on the effect of varying PAE/DBU ratios on material properties. Experimental results demonstrate that increasing the 1,3-dibutylurea content leads to remarkable enhancement in polyurea performance; the tensile strength reaches a maximum of 33.3 MPa, accompanied by significantly improved impedance modulus.This advanced polyurea material exhibits outstanding mechanical properties, excellent hardness and adhesion characteristics, along with effective anti-corrosion for metallic substrates.

Key words:utilization of CO₂; polyurea material; mechanical properties; EIS; anti-corrosion

“碳达峰”和“碳中和”双碳目标已经成为我国应对地球环境恶化的“双碳”战略^[1]。在此背景下,加大 CO₂ 利用力度,开发高效率、低能耗的二氧化碳化工利用技术,是实现“碳中和”目标的重要途径之一。

CO₂ 因其储量丰富、成本低廉且无毒的特性,被视为一种极具潜力的碳资源^[2],可用于合成醇、尿素、水杨酸、多元醇等^[3-4]多种高附加值化学品。过去十多年间,针对 CO₂ 综合利用的基础与应用研究取得了显著进展。其中,将 CO₂ 转化为有机脲类化合物是一类重要的研究方向。本课题组曾创新性采用 CO₂ 与胺类化合物直接羰基化的路线合成 CO₂ 基有机脲^[5]。该工艺的核心优势在于反应过程绿色环保,且水是唯一的副产物。

聚天门冬氨酸酯(PAE)聚脲涂层,以其适中的反应活性、易于控制反应速度及优异的环保性能,被誉为继芳香族聚脲和脂肪族聚脲之后的“第三代聚脲涂料”^[6]。PAE 聚脲分子结构中含有丰富的质子供体胺基(—NH—)和质子受体羰基(—C=O),分子间可形成脲键和醚键,并具备强大的氢键形成能力,赋予材料独特的物理化学性质,在高端防护等领域展现出非常好的应用前景。本研究创新地利用 CO₂ 直接羰基化法合成的 1,3-二丁基脲(DBU)作为关键原料,与六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDI)、聚天门冬氨酸酯(PAE)共聚,制备出新型聚脲有机涂层材料。系统考察了 PAE 与 DBU 的对比对聚脲性能的影响,合成了一系列新型聚脲。本工作对新型聚脲材料的化学结构、力学性能和碳钢金属防腐

收稿日期:2025-07-14;修回日期:2026-03-05

基金项目:辽宁省自然科学基金(LJ212410149027);辽宁省振兴人才计划(XLYC1902085);中国石化创新项目(223020)

作者简介:陈泽峰(2001-),男,硕士生,研究方向为能源化学工程,chen8103904@163.com;张本贵(1982-),男,博士,教授,研究方向为高性能聚芳醚功能膜材料的分子设计合成及结构性能关系研究,通讯联系人,zhangbgsc@syuct.edu.cn。

蚀性能(如电化学阻抗)进行了表征与分析,旨在提供一种新型聚脲材料,并探明该新型聚脲材料的构效关系,为其性能优化和未来应用拓展提供科学依据和新思路。

1 实验材料及方法

1.1 实验仪器及试剂

ESJ80-5A型电子天平,沈阳神宇龙腾天平有限公司;DZ-2BCIV型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;磁力搅拌器,常州苏瑞仪器有限公司;QHQ-P型电动铅笔硬度计,衢州艾普计量仪器有限公司;CHI630型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司;JSM-IT800型场发射扫描电镜,日本JEOL公司;STA449F3型同步热分析仪,德国NETZSCH公司。

HDI三聚体,济宁华凯树脂有限公司;聚天门冬氨酸酯(PAE),深圳飞扬骏研新材料股份有限公司;纯度99.99%的N-甲基吡咯烷酮,乐研试剂公司;纯度99%的正丁胺,Innochem试剂公司;马口铁板,路拓铁板切割公司;Q235碳钢,路拓铁板切割公司;PVC管,星美管业公司;环氧树脂,安尔固新材料公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PAE聚脲涂层/金属体系试样的制备

通过改变PAE与DBU的比例来制备一系列聚脲试样(PHPB),如表1所示。将PAE与DBU按物质的量比8:2制备的聚脲简称为PHPB-8-2。

在进行涂覆聚脲涂层之前,分别使用120、360目及600目砂纸打磨5 cm×5 cm的Q235碳钢表面,去除基底表面的氧化膜和油污,并用丙酮、乙醇清洗,使之光滑明亮。

将反应原料混合搅拌15 min后均匀涂在试样表面,厚度控制在50 μm左右。取规格大小为φ36 mm×40 mm的PVC管,用环氧树脂将其粘在聚天门冬氨酸酯聚脲涂层试样上,注入3.5% NaCl溶液作为测试槽。涂层的有效面积为10.17 cm²。

1.2.2 PAE聚脲薄膜的制备

按照NCO/NH(摩尔比)=1.05:1的配比,取HDI三聚体、PAE和DBU于塑料杯中,置于磁力搅拌器中搅拌均匀后,用涂膜器在玻璃板上刮涂形成100 μm厚的涂层,将其放入120℃的真空烘箱中烘干12 h,使其完全固化。从玻璃板上取下已完全固化的聚脲薄膜,并进行性能测试(表1)。

表1 制备PHPB样品的原料比例

样品	n(HDI)	n(PAE)	n(DBU)
PHPB-10-0	1.05	10	0
PHPB-8-2	1.05	8	2
PHPB-6-4	1.05	6	4
PHPB-4-6	1.05	4	6
PHPB-2-8	1.05	2	8
PHPB-0-10	1.05	0	10

1.2.3 性能表征与测试方法

(1) 力学拉伸测试

将试样切割成长条形,在万能试验机上测试薄膜的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量,标距为30 mm,拉伸速率为20 mm/min,每个样品至少做3次重复测试。

(2) 热重分析

在N₂气氛下,以10℃/min的升温速率将样品从室温升温至800℃。

(3) 红外结构分析

使用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定聚脲薄膜的化学结构,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

(4) 硬度测试

按照GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》测试涂层的铅笔硬度。

(5) 附着力测试

参照GB 9286—98《百格测试标准》进行附着力测试。

(6) 耐冲击测试

参照GB/T 1732—93《漆膜耐冲击测定法》进行耐冲击测试。

(7) 扫描电子显微镜(SEM)测试

对样品进行喷金处理,采用扫描电镜对材料进行微观形貌表征。

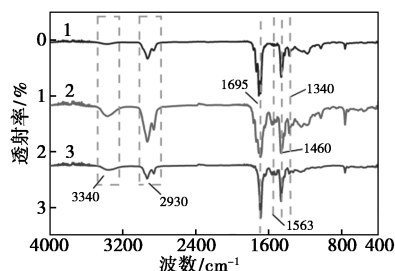
(8) 电化学阻抗测试

室温下将3.5% NaCl溶液倒入PVC管中,将样品浸泡在3.5% NaCl溶液环境下。在浸泡不同时间点对试样进行电化学阻抗谱(EIS)测试,以获取不同时间聚脲涂层的EIS图谱特征。交流阻抗测试采用上海辰华电化学工作站。在10⁻²~10⁵ Hz的频率范围内使用10 mV振幅正弦电压进行EIS测试。在实验中采用三电极体系。涂覆的金属板是工作电极,铂板用作对电极,参比电极为饱和甘汞电极。工作电极的测试面积为10.17 cm²。所有测试均在开路电位下进行。在整个测试期间,将测试电池保持在25℃下,并定期更新NaCl溶液。对涂层的阻抗谱进行采集和分析,以评价涂层的防护性能。

2 实验结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

对制备的新型聚脲薄膜进行红外光谱测试,分析其官能团的种类与存在形式,如图 1 所示。在 $2\ 240\sim 2\ 275\ \text{cm}^{-1}$ 处未观察到明显的吸收峰,说明涂层中游离的 -NCO 基团已全部反应完成,在 $3\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 563\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到了归属于 -NH- 的伸缩振动峰和弯曲振动峰^[7], $1\ 695\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 340\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应 C=O 和 C-N 的伸缩振动峰,说明涂层中已存在聚天门冬氨酸酯聚脲的特征官能团脲基 (-NH-CONH-), 同时 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 分别对应 C-H 基团的伸缩振动峰和对称变形振动峰也可以表明成功制备出了聚天门冬氨酸酯聚脲材料^[8]。

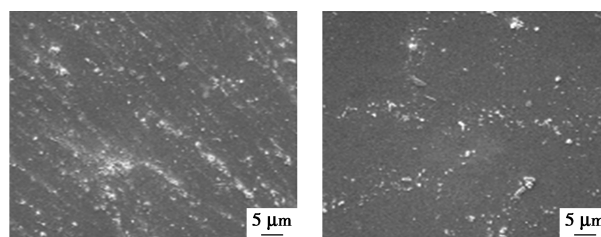
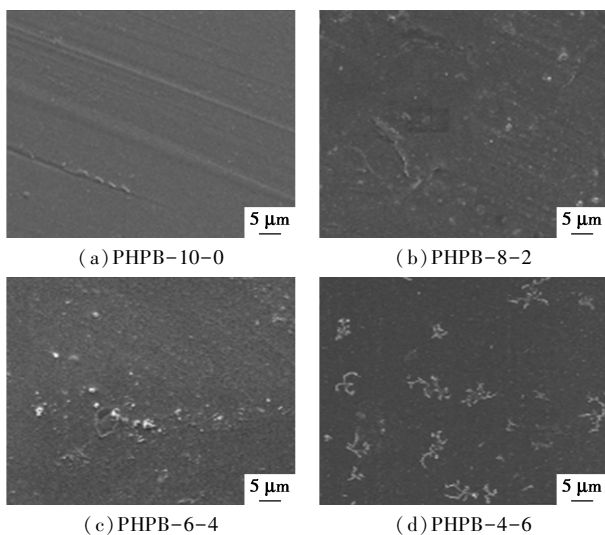


1—PHPB-10-0; 2—PHPB-6-4; 3—PHPB-0-10

图 1 不同聚脲材料在 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 内的 FT-IR 光谱

2.2 SEM 微观表征结果

由图 2 可以观察到,在 PHPB-10-0 的条件下,薄膜表面光滑平整,质地均匀,无明显缺陷、颗粒或团聚现象。随着 DBU 所占比例增加,可以逐渐看到薄膜表面逐渐出现白色颗粒,且数量越来越多,由此推测,材料表面出现的白色颗粒可能是在反应中加入的少量未完全反应的 DBU 分子。



(e) PHPB-2-8 (f) PHPB-0-10

图 2 表面形貌

2.3 力学性能测试结果

由图 3 和表 2 可知,在 DBU 含量不断增加的过程中,拉伸强度和弹性模量呈上升趋势,拉伸强度最高可以达到 $33.335\ \text{MPa}$,直至最后稍稍下降,断裂伸长率则是不断下降,最后有所上升。DBU 含量的增多可以提高氢键的密度,使材料内部氢键密度增加,这有助于提升聚脲材料的拉伸强度^[9]。但无法同时大幅提高内部氢键的交联密度,因此随着 DBU 比例增加,材料中发生微相聚集现象,这些刚性区域强韧且不易破裂,因此材料的拉伸强度上升的同时,断裂伸长率没有明显的提升,反而逐渐下降。然而,材料内过多的氢键会导致过于密集的交联,从而导致材料的拉伸性降低,因此 PHPB-0-10 的拉伸性

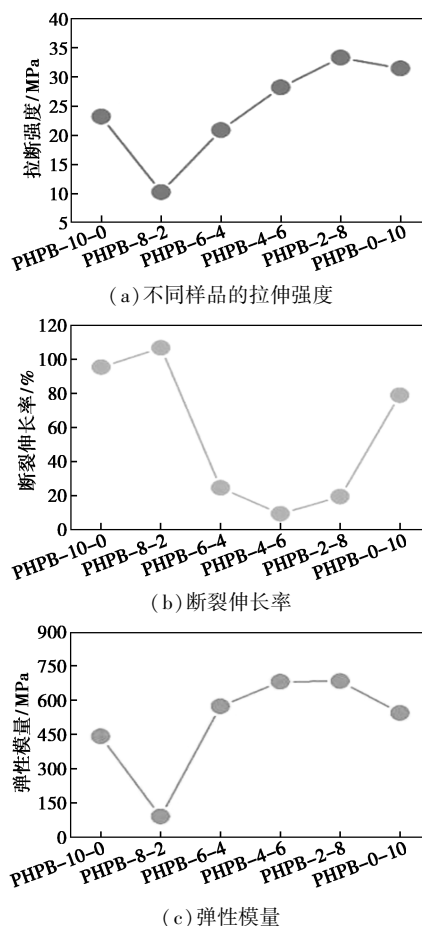


图 3 不同样品的机械强度

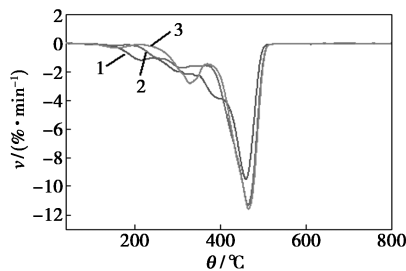
表2 不同样品的拉伸强度、断裂伸长率和弹性模量

样品	σ/MPa	$\varepsilon/\%$	E/MPa
PHPB-10-0	23.230	95.40	442.14
PHPB-8-2	10.240	106.68	91.75
PHPB-6-4	20.900	24.55	573.29
PHPB-4-6	28.215	9.42	681.33
PHPB-2-8	33.335	19.43	683.44
PHPB-0-10	31.480	78.94	544.50

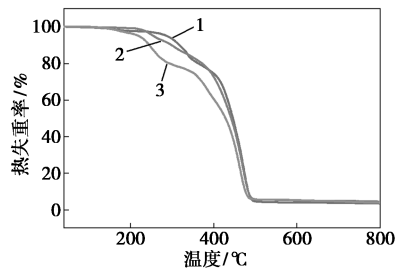
能与前期相比呈下降趋势。

2.4 热重性能

采用热重分析考察新型聚脲材料的热稳定性。如图4所示,材料的热稳定性较好,其受热分解主要分为两个阶段:第一阶段是从215℃到373℃,这是脲键和少部分氨基甲酸酯所在的硬段发生的分解反应,而380~511℃的分解,是属于亚甲基的软段的分解^[10]。



(a) DTG



(b) TGA

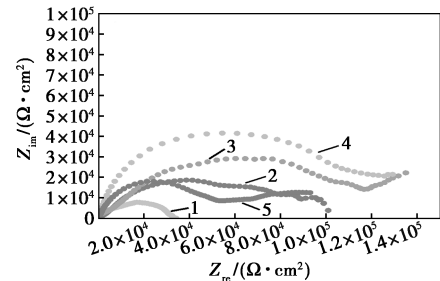
1—PHPB-10-0;2—PHPB-4-6;3—PHPB-0-10

图4 不同聚脲材料的DTG和TGA曲线

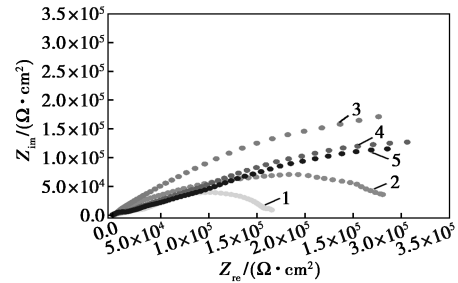
2.5 涂层阻抗随浸泡时间的变化

对聚脲涂层在3.5% NaCl溶液中的交流阻抗谱进行测试,评价它对金属材料的保护能力。图5为聚脲涂层的交流阻抗(Nyquist)图谱,评价涂层防腐性能的简易方法为比较Nyquist图中半圆的直径,直径越大,耐腐蚀性越好^[11]。由图5可知,同等厚度情况下,PHPB-0-10的电容弧半径远大于PHPB-10-0。涂层失效过程包括自身结构的劣化和涂层/金属界面反应过程^[12],对于随浸泡时间增加,体系在前期出现电阻增加的情况,推测是由于溶液中存在大量Cl⁻,其扩散系数较小,与产生的可溶

性腐蚀介质反应,存在于涂层/金属界面,在浸泡初期可阻滞腐蚀溶液向涂层内部的渗透,从而使界面反应电阻升高,后期腐蚀介质流失加速了渗透过程,界面引起的产物剥离作用占主导地位,从而导致电阻下降。



(a) PHPB-10-0



(b) PHPB-0-10

1—初始;2—浸泡3天;3—浸泡10天;4—浸泡60天;
5—浸泡85天

图5 浸入3.5% NaCl水溶液中的Nyquist图

2.6 附着力、硬度、耐冲击测试

由表3可知,各样品的3个平行样附着力均为百格测试中的最优5B级,说明涂层体系中具有较好的粘结性能,附着力良好;伴随有机脲加入比例升高,中途硬度有一定提升,最高为6H,涂层耐冲击强度也逐渐升高。

表3 不同涂层的铅笔硬度、附着力

编号	附着力	硬度	耐冲击/cm	涂层厚度/ μm
PHPB-10-0	5B	5H	5	140~150
PHPB-8-2	5B	5H	15	140~150
PHPB-6-4	5B	6H	30	140~150
PHPB-4-6	5B	6H	35	140~150
PHPB-2-8	5B	5H	50	140~150
PHPB-0-10	5B	5H	60	140~150

3 结论

以CO₂基有机脲(1,3-二丁基脲)、HDI三聚体、PAE为原料,通过调整PAE与DBU配比,制备出一系列新型聚脲材料。新型聚脲的拉伸强度可达至33.3 MPa。

(下转第110页)

- 化工, 2021, 41(4): 11-16.
- [4] Zhang Y, Zhang R, Liu G, *et al.* Boosting the catalytic performance of core-shell structured Ru@Pd/SBA-15 in 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation by tuning d-band center [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 440: 115793.
- [5] Liang J, Wang F, Li W, *et al.* Highly dispersed and stabilized Pd species on H₂ pre-treated Al₂O₃ for anthraquinone hydrogenation and H₂O₂ production [J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112264.
- [6] Miao C, Zhang R, Hui T, *et al.* The metal-based catalysts for selective hydrogenation of anthraquinone to produce hydrogen peroxide [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2023, 27: 115-131.
- [7] Li X, Su H, Ren G, *et al.* Effect of metal dispersion on the hydrogenation of 2-amyl anthraquinone over Pd/Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2016, 27: 1060-1066.
- [8] Sterenchuk T P, Belykh L B, Skripov N I, *et al.* The effect of particle size and the modifier on the properties of palladium catalysts in the synthesis of hydrogen peroxide by the anthraquinone method [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2018, 59(5): 585-592.
- [9] Bi R, Wang Q, Miao C, *et al.* Pd/NiO/Al array catalyst for 2-ethyl-anthraquinone hydrogenation: Synergistic effect between Pd and NiO/Al support [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149: 1286-1296.
- [10] Zhang Y, Zhang R, Lyu S, *et al.* Highly dispersed Pd nanoparticles supported on SBA-15@ derived C from RF resin for hydrogenation of 2-ethylanthraquinone [J]. *AIChE Journal*, 2025, 71(8): e18862.
- [11] Belykh L B, Sterenchuk T P, Skripov N I, *et al.* Effect of the state of a surface layer on the properties of Pd-P catalysts in the hydrogenation of alkylanthraquinones [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2019, 60(6): 808-817.
- [12] 袁琴琴, 梁靖岳, 李韡, 等. Pd/Al-Al₂O₃ 催化剂用于蒽醌加氢制备过氧化氢 [J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(6): 28-36.
- [13] 严华, 杨晓野, 周俊宏, 等. 基于组氨酸配合物的钯催化剂的制备及 2-戊基蒽醌加氢性能 [J]. *材料导报*, 2024, 38(12): 271-276.
- [14] Zhou J, Chen J, Yang Z, *et al.* Pd nanoparticles anchored and stabilized on N-doped boehmite@C with enhanced catalytic performance in 2-ethyl-9,10 anthraquinone hydrogenation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 647: 128977.
- [15] Kosydar R, Goral M, Drelinkiewicz A, *et al.* Role of polyaniline morphology in Pd particles dispersion. Hydrogenation of alkynes in the presence of Pd-polyaniline catalysts [J]. *Chemical Papers*, 2013, 67(8): 1087-1095.
- [16] Fan H, Qi Z, Sui D, *et al.* Palladium nanoparticles in cross-linked polyaniline as highly efficient catalysts for Suzuki-Miyaura reactions [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2017, 38(3): 589-596.
- [17] Zhang J, Gao K, Wang S, *et al.* Performance of bimetallic PdRu catalysts supported on gamma alumina for 2-ethylanthraquinone hydrogenation [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(11): 6447-6456.
- [18] Drelinkiewicz A, Waksmundzka-Góra A, Makowski W, *et al.* Pd/polyaniline (SiO₂) a novel catalyst for the hydrogenation of 2-ethylanthraquinone [J]. *Catalysis Communications*, 2005, 6(5): 347-356. ■

(上接第 105 页)

将新型聚脲涂层应用于 Q235 碳钢的防腐蚀性测试, 在 3.5% NaCl 介质腐蚀过程中, 添加有机脲的电阻大于不添加有机脲的涂层电阻, 且会在一定时间内阻抗逐渐增大, 这说明这类新型聚脲较常规的单组分聚脲的防护性能更强。

新型聚脲材料具有良好的附着力及硬度, 可有效抵御外界冲击, 使其在涂层防护等领域拥有更大的应用潜力。

参考文献

- [1] Zhou Z X, Gao P. Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels via heterogeneous catalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(8): 2045-2056.
- [2] Apisit K, Kittipad K, Labhassiree T, *et al.* The photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels using titanium dioxide nanosheets/graphene oxide heterostructure as photocatalyst [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(2): 320.
- [3] Bruno G, Sandro G, Christine J, *et al.* Advances in the use of CO₂ as a renewable feedstock for the synthesis of polymers [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(16): 4466-4514.
- [4] Wang L, Chen W, Zhang D, *et al.* Surface strategies for catalytic CO₂ reduction: From two-dimensional materials to nanoclusters to single atoms [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(21): 5310-5349.
- [5] 熊南妮, 王春蓉, 陈阳, 等. 碳酸铯催化胺与 CO₂ 有效转化制备有机脲类化合物 [J]. *精细化工*, 2024, 41(9): 2082-2088.
- [6] Roesler R R, Wicks D A, Henderson M K. Flexibilized polyaspartic esters: US2005059792-A1 [P]. 2005-03-17.
- [7] 王鹏, 徐朝阳, 刘建邦, 等. 天冬聚脲涂层的合成参数对其机械性能影响 [J]. *中国科技信息*, 2023, (9): 93-95.
- [8] 丁来龙, 林佳宇, 王一凡, 等. IPDI 型高硬度单组分聚脲的制备及性能研究 [J]. *涂料工业*, 2024, 54(8): 15-20, 26.
- [9] Shi Z, Kang J, Zhang L. Water-enabled room-temperature self-healing and recyclable polyurea materials with super-strong strength, toughness, and large stretchability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(20): 23484-23493.
- [10] 林炎旭, 管雨, 高双磊, 等. 不同异氰酸酯配比的自修复聚脲涂层的制备与性能 [J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41(24): 1764-1770.
- [11] 陈国浩, 王贵江, 姜勇, 等. 一种改性 HPAM 在 3.5% NaCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用及缓蚀机理 [J]. *腐蚀与防护*, 2020, 41(6): 14-19.
- [12] 丁敏贞, 卢琳, 高瑾, 等. 老化方式对聚氨酯涂层钢板失效行为的影响 [J]. *工程科学学报*, 2015, 37(9): 1174-1182. ■