

# 输送带用聚氨酯(脲)修补胶的制备与性能研究

谢一泽<sup>1</sup>, 吴小龙<sup>1</sup>, 姜志国<sup>1,2</sup>, 张均<sup>2,3\*</sup>

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029; 2.北京化工大学高新技术研究院,北京 100029;  
3.惠州北化工产学研基地有限公司,广东 惠州 516081)

**摘要:**以二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与聚四氢呋喃二醇(PTMG)的预聚物为 A 组分,PTMG、聚醚多元醇(330N)、端氨基聚醚(D2000)和二乙基甲苯二胺(DETDA)的混合物为 B 组分,制备了双组分聚氨酯(脲)修补胶。考察了异氰酸酯指数( $R$ 值)对凝胶时间、表干时间、力学性能、耐磨性能、耐水性能和耐热性能的影响。结果表明,随着  $R$  值的增大,修补胶凝胶时间和表干时间逐渐缩短,磨损体积逐渐减小,拉伸强度、撕裂强度、剪切强度和起始热分解温度( $T_i$ )先增加后减小;当  $R$  值为 1.15 时,修补胶综合性能最佳,此时拉伸强度为 16.7 MPa,撕裂强度为 57.1 kN/m,剪切强度为 2.77 MPa, $T_i$  为 267°C。

**关键词:**聚氨酯(脲);修补胶;异氰酸酯指数;拉伸强度;耐磨

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)01-0198-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.035

## Preparation and properties of poly(urethane-urea) patching adhesive for conveyor belt

XIE Yi-ze<sup>1</sup>, WU Xiao-long<sup>1</sup>, JIANG Zhi-guo<sup>1,2</sup>, ZHANG Jun<sup>2,3\*</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2.High-Tech Research Institute, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

3.Huizhou BUCT Production, Learning and Research Base Co., Ltd., Huizhou 516081, China)

**Abstract:** Poly(urethane-urea) patching adhesives are prepared with a prepolymer of diphenylmethane diisocyanate (MDI) and polytetrahydrofuran glycol (PTMG) as component A, and the mixture of PTMG, polyether polyol (330N), amino terminated polyether (D2000) and diethyltoluene diamine (DETDA) as component B. The effects of isocyanate index ( $R$  value) on gel time, tack-free time, mechanical property, wear resistance, water resistance and heat resistance are studied. The results indicate that the higher  $R$  value shortens the gel time and tack-free time, decreases the wear volume gradually, while makes tensile strength, tear strength, shear strength and initial thermal decomposition temperature ( $T_i$ ) increase firstly and decrease lately. As  $R$  value is 1.15, the patching adhesives show the best comprehensive performance, correspondingly with a tensile strength of 16.7 MPa, a tear strength of 57.1 kN·m<sup>-1</sup>, a shear strength of 2.77 MPa and a  $T_i$  of 267°C.

**Key words:** poly(urethane-urea); patching adhesive; isocyanate index; tensile strength; wear resistance

输送带用于物料输送,广泛应用于矿山、煤炭、电力、钢铁、化工等领域<sup>[1]</sup>。由于摩擦和机械冲击等原因,输送带会出现磨损、局部损伤、划伤或穿孔等现象,需要及时修补以延长输送带使用寿命。目前,输送带广泛采用冷硫化(冷粘)修补工艺<sup>[2]</sup>,该工艺具有施工简单、时间短、成本低、效率高等特点<sup>[3]</sup>,且随着技术的进步,修补材料的力学性能、耐磨性能以及与输送带的粘结性能都有较大的提高。

聚氨酯胶黏剂能够在室温条件下快速固化,同时由于其分子链中含有大量极性基团,且分子链间能够形成氢键,材料固化后具有良好的力学性能和耐磨性能,而且对橡胶也有较强的粘接强度<sup>[4]</sup>。因此,聚氨酯胶黏剂成为输送带冷硫化修补广泛采用的

修补材料,而且多为双组分聚氨酯(脲)胶黏剂<sup>[5-6]</sup>。

笔者以市售二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与聚四氢呋喃二醇(PTMG)预聚物(S601)为 A 组分,PTMG、聚醚多元醇(330N)、端氨基聚醚(D2000)和二乙基甲苯二胺(DETDA)的混合物为固化剂 B 组分,制备了可以室温快速固化的双组分聚氨酯胶黏剂,探究了异氰酸酯指数( $R$ 值)对双组分聚氨酯胶黏剂工艺性能、力学性能、耐磨性能、耐水解性能和耐热性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

S601(NCO:10.35%),北京诚志欣源科技发展有限公司生产;PTMG( $M_n=2000$ )工业级,巴斯夫公

收稿日期:2022-01-22;修回日期:2022-10-29

作者简介:谢一泽(1997-),男,硕士研究生,主要从事聚氨酯材料方面的研究,290865695@qq.com;张均(1982-),男,博士,助理研究员,主要从事功能聚氨酯材料方面的研究,通讯联系人,zhangjun413@buct.edu.cn。

司生产;330N,工业级,山东蓝星东大有限公司生产;D2000,工业级,山东帆航化工有限公司生产;二乙基甲苯二胺(DETDA),工业级,济宁华凯树脂有限公司生产;二月桂酸二丁基锡(T12),工业级,巴斯夫公司生产;BYK-535,工业级,毕克公司生产;气相二氧化硅,工业级,石家庄多博化工科技有限公司生产;邻苯二甲酸二辛酯(DOP),工业级,山东蓝帆化工有限公司生产;碳酸钙,工业级,天津市燕东矿产品有限公司生产。

材料万能试验机(CREE-8003A),东莞市科锐仪器科技有限公司生产;恒温加热套(DZTW1000),浙江力辰仪器科技有限公司生产;真空泵(2XZ-1),山东博科科学仪器有限公司生产;搅拌器(SENCO),上海申生科技有限公司生产;高速分散器(FS1100-SF),杭州齐威仪器有限公司生产;阿克隆磨耗机(SMT-4004A),扬州市赛思检测设备有限公司生产;电热鼓风干燥箱(DHG-9053A),上海一恒科学仪器有限公司生产;同步热分析仪(TGA/DSC 3+型),瑞士梅特勒托利多公司生产;电子天平(UTP-313),上海花潮电器有限公司生产。

## 1.2 样品的制备

### 1.2.1 固化剂 B 组分

定量称取 PTMG、330N、D2000、DETDA、T12 和 BYK-535 等置于高速分散机容器中,2 000 r/min 分散 30 min 后,加入气相二氧化硅和碳酸钙,继续分散 1 h 后,在 $-0.10 \sim -0.09$  MPa 压力下脱泡 20 min,得到固化剂 B 组分。

### 1.2.2 测试样品

将预聚体和固化剂灌装到 AB 胶桶中,安装静态混合器,用胶枪将样品挤出至涂覆了脱模剂的玻璃板上,厚度约为 1 mm,表干后放入烘箱 70℃ 固化 24 h,室温放置 7 d 得到测试样品。

## 1.3 性能测试

### 1.3.1 固化时间的测试

固化时间按照 GB/T 23446—2009 标准中所述的方法进行测试;采用指触法进行测试,样品从开始涂膜到不流动的时间,即为凝胶时间,记录样品从开始涂膜到能够从模具上完整取下所用的时间即为表干时间。

### 1.3.2 力学性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T 528—2009 标准中所述的方法进行测试,样条为哑铃状 2 型试样,拉伸速度为 100 mm/min;撕裂强度按照 GB/T 529—2008 标准进行测试,样条为直角型试样,无缺

口,拉伸速度为 100 mm/min;剪切强度按照 GB/T 33334—2016 标准进行测试,单搭接长度为 12.5 mm,基材为铝制,拉伸速度为 5 mm/min。

### 1.3.3 耐水性能测试

吸水率按照 GB/T 23446—2009 标准中所述的方法进行测试。在浸水 7 d 后,擦干试样表面后直接进行力学性能测试。

### 1.3.4 耐磨性能测试

耐磨性能按照 GB/T 1689—2014 标准中所述的方法进行测试。阿克隆磨耗机倾角为 15°,预磨 600 圈后称重,再磨耗 3416 圈(约 1.61 km)后称重,计算得到磨耗体积。

### 1.3.5 热失重分析

热失重测试条件为:温度为 25~800℃,氮气气氛,升温速率为 20℃/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 凝胶时间和表干时间

凝胶时间和表干时间是影响修补胶工艺性能的 2 个重要参数,时间太短,修补胶易堵塞静态混合器;时间太长,修补施工效率又太低。不同 R 值聚氨酯(脲)修补胶的凝胶时间与表干时间如表 1 所示。

表 1 不同 R 值修补胶的凝胶时间和表干时间

R	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
凝胶时间/s	10	10	9	9	9
表干时间/s	45	42	38	34	30

由表 1 中可以看出,修补胶的凝胶时间为 9~10 s,表干时间 30~45 s,施工工艺性能较好;此外,随着 R 值增大,修补胶凝胶时间和表干时间均逐渐缩短。这是由于随着 R 值增大,体系内 NCO 基团数量增加,反应速率提高,凝胶时间和表干时间缩短。

### 2.2 力学性能

不同 R 值修补胶的力学性能如表 2 所示。

表 2 不同 R 值修补胶的力学性能

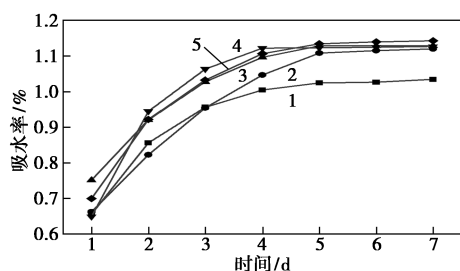
R	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
拉伸强度/MPa	7.9	9.3	13.7	16.7	13.9
断裂伸长率/%	635	524	516	422	398
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	48.3	54.7	62.6	57.1	55.0
剪切强度/MPa	1.66	2.22	2.15	2.77	2.61

由表 2 中可以看出,随着 R 值的增加,聚氨酯(脲)修补胶的拉伸强度、撕裂强度和剪切强度整体呈先增大后减小的变化趋势,而断裂伸长率则逐渐减小。当 R 值大于 1 时,过量 NCO 基团高温和催化

剂条件下,进一步与脲键生成缩二脲,增加了体系交联程度和内聚强度,导致强度的增大和断裂伸长率的减小;然而,当  $R$  值过大时, NCO 过量会导致聚氨酯材料分子质量的减小<sup>[7]</sup>,从而使得聚氨酯(脲)修补胶拉伸强度、撕裂强度和剪切强度随  $R$  值的增加而减小。

### 2.3 耐水性能

通过吸水率和室温浸水 7 d 后的拉伸性能评价修补胶的耐水性能,结果如图 1 和表 3 所示。



1— $R=1.00$ ; 2— $R=1.05$ ; 3— $R=1.10$ ; 4— $R=1.15$ ; 5— $R=1.20$

图 1 不同  $R$  值的修补胶吸水率曲线

表 3 浸水 7 d 后修补胶的拉伸性能

$R$	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
拉伸强度/MPa	4.7	6.9	7.3	10.0	8.4
断裂伸长率/%	567	491	460	360	354

由图 1 可以看出,随着时间的增加,吸水率逐步增加,在前 3 d 吸水率增加迅速,从第 5 d 开始吸水率增加缓慢并逐渐达到平衡。修补胶平衡吸水率较低(1.0%~1.2%)、达到平衡吸水率的时间长(>5 d),表明其耐水性能较好。此外,随着  $R$  值增加,吸水率整体呈增加的趋势。吸水率与极性和交联程度有关,增加极性、降低交联程度有利于提高吸水率<sup>[8]</sup>。 $R$  值增大,使得体系中氨基甲酸酯、脲键和缩二脲等极性基团数量增多,同时也导致交联程度增大,从相同浸水时间的吸水率随  $R$  值变化情况来看, $R$  值为 1.0~1.2 时,极性基团数量增多占主导,因此,吸水率随  $R$  值的增大整体呈增加趋势。

由表 3 中可以看出,随着  $R$  值的增大,浸水 7 d 后修补胶的拉伸强度先增大后减小,断裂伸长率则逐渐减小,与浸水前的拉伸性能随  $R$  值的变化规律相同。对比表 3 和表 2 可以看出,浸水 7 d 后,修补胶的拉伸强度和断裂伸长率均有较大程度的减小,最大拉伸强度减小了 40.1%,最大断裂伸长率减小了 10.7%。这是由于水分子渗入聚氨酯分子链中,与极性基团形成新的氢键,破坏了原有氢键结构,削弱了大分子间的相互作用<sup>[9]</sup>,从而导致拉伸强度的降低。

### 2.4 耐磨性能

不同  $R$  值修补胶的磨耗体积如表 4 所示。

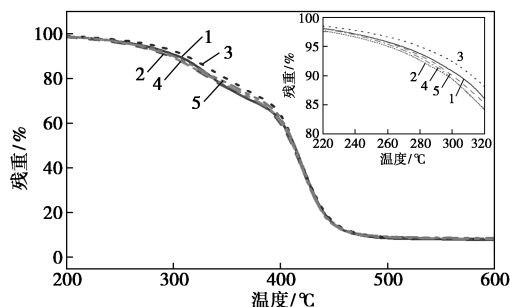
表 4 不同  $R$  值修补胶的磨耗体积

$R$	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20
磨耗体积/ $\text{cm}^3$	0.150	0.130	0.117	0.104	0.085

由表 4 中可以看出,随着  $R$  值的增大,磨耗体积逐渐减少,表明修补胶耐磨性能随  $R$  值的增大而逐渐提高。弹性体材料的耐磨性能与其硬度、拉伸强度和断裂伸长率的关系复杂<sup>[10]</sup>。材料表面硬度低、受外部粒子侵蚀后回复初始状态的能力强,其耐磨性能好<sup>[11]</sup>。

### 2.5 耐热性能

不同  $R$  值修补胶热失重曲线如图 2 所示,对应特征热失重数据如表 5 所示,其中: $S_1$  为第 1 阶段热失重量, $S_2$  为第 2 阶段热失重量, $M_{700}$  为 700℃ 时的残重, $T_i$  为起始分解温度。



1— $R=1.00$ ; 2— $R=1.05$ ; 3— $R=1.10$ ; 4— $R=1.15$ ; 5— $R=1.20$

图 2 不同  $R$  值修补胶的热失重曲线

表 5 不同  $R$  值修补胶的特征热失重数据

$R$	$S_1$	$S_2$	$M_{700}$	$T_i$
1.00	30.42	62.24	7.34	260
1.05	29.36	62.95	7.69	263
1.10	30.24	62.09	7.67	272
1.15	30.57	62.08	7.35	267
1.20	30.39	61.78	7.83	261

由图 2 和表 5 中可以看出,聚氨酯(脲)修补胶具有相似的热失重过程,热失重曲线基本重合, $S_1$ 、 $S_2$  和  $M_{700}$  变化不大,表明  $R$  值增加对修补胶热降解过程影响较小。这是因为  $R$  值由 1.0 增大至 1.2 时,对应硬段质量分数变化较小,由 31.0% 减小至 28.8%,且填料添加量恒定为 7.5%。尽管如此, $R$  值对  $T_i$  影响明显,由表 5 可知, $T_i$  随着  $R$  值的增加先增大后减小,且最大值与最小值相差 12℃。 $R$  值增加,过量 NCO 基团与脲键生成缩二脲数量增多,

(下转第 207 页)

- carbon-based nanomaterials for efficient catalysis [J]. ACS Catalysis, 2016, 6: 5887–5903.
- [7] Zheng Y, Jiao Y, Zhu Y, *et al.* Molecule-Level  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  coordinated transition metals as a new class of electrocatalysts for oxygen electrode reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2017, 139: 3336–3339.
- [8] 罗迎新, 李翔, 张博稳, 等. 铁氮掺杂石墨烯的制备及其氧还原性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(7): 128–132.
- [9] Liu J, Jin Z, Wang X, *et al.* Recent advances in active sites identification and regulation of M-N/C electro-catalysts towards ORR[J]. Science China-chemistry, 2019, 62: 669–683.
- [10] Afsahi F, Kaliaguine S. Non-precious electrocatalysts synthesized from metal-organic frameworks [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 12270–12279.
- [11] Shao M, Chang Q, Dodelet J P, *et al.* Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Chemical Reviews, 2016, 116: 3594–3657.
- [12] He W, Wang Y, Jiang C, *et al.* Structural effects of a carbon matrix in non-precious metal  $\text{O}_2$ -reduction electrocatalysts [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45: 2396–2409.
- [13] O’Keeffe M, Yaghi O M, Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 675–702.
- [14] Dang S, Zhu Q L, Xu Q. Nanomaterials derived from metal-organic frameworks [J]. Nature Reviews Materials, 2017, 3: 17075.
- [15] 任雨峰, 栾伟玲, 姜滔. 基于金属有机框架材料的氧还原催化研究进展 [J]. 材料导报, 2022, 19: 1–20.
- [16] Barredo D, Lienhard V, Leseleuc S De, *et al.* synthetic three-dimensional atomic structures assembled atom by atom [J]. Nature, 2018, 561: 79–82.
- [17] Liu J W, Liang H W, Yu S H. Macroscopic-scale assembled nanowire thin films and their functionalities [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 4770–4799.
- [18] Liu J, Zhu D, Guo C, *et al.* Design Strategies toward Advanced MOF-Derived Electrocatalysts for Energy-Conversion Reactions [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7: 1700518.
- [19] Guan B Y, Yu X Y, Wu H B, *et al.* Complex nanostructures from materials based on metal-organic frameworks for electrochemical energy storage and conversion [J]. Advanced Materials, 2017, 29: 1703614.
- [20] Yang H, Wang X. Secondary-component incorporated hollow MOFs and derivatives for catalytic and energy-related applications [J]. Advanced Materials, 2018, 31: e1800743.
- [21] Cao X, Tan C, Sindoro M, *et al.* Hybrid micro-/nano-structures derived from metal-organic frameworks: Preparation and applications in energy storage and conversion [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 2660–2677.
- [22] Li X, Yang X, Xue H, *et al.* Metal-organic frameworks as a platform for clean energy applications [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 2: 100027.
- [23] Chen Y, Li X, Park K, *et al.* Nitrogen-doped carbon for sodium-ion battery anode by self-etching and graphitization of bimetallic MOF-based composite [J]. Chem, 2017, 3: 152–163.
- [24] Zhang C L, Lu B R, Cao F H, *et al.* Electrospun metal-organic framework nanoparticle fibers and their derived electrocatalysts for oxygen reduction reaction [J]. Nano Energy, 2019, 55: 226–233.
- [25] Zhang C L, Liu J T, Li H, *et al.* The controlled synthesis of  $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Co}/\text{N}$ -doped hierarchically structured carbon nanotubes for enhanced electrocatalysis [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 261: 118224. ■

(上接第 200 页)

硬段交联程度增大,提高了修补胶的热稳定性;然而,当  $R$  值过大时,体系内残余 NCO 数量增多,聚氨酯分子质量减小,导致  $T_g$  降低。

### 3 结论

(1) 当  $R$  值为 1.15 时,聚氨酯(脲)修补胶综合性能最好。

(2) 修补胶室温(22℃)下,浸泡 5 d 达到 1.0%~1.2% 的平衡吸水率,耐水性能较好。

(3) 随着异  $R$  值增大,修补胶耐磨性能逐步提高,耐热性能先增加后减小。

### 参考文献

- [1] 罗道成, 陈安国. 橡胶修补胶在输送带维修中的应用 [J]. 煤气与热力, 2004, (6): 318–319.
- [2] 李弘. 橡胶输送带局部损伤的冷粘修补及质量控制 [J]. 化工管理, 2019, (2): 140–141.
- [3] 陈晓东, 周南桥, 张海. 室温固化聚氨酯修补胶的试验研究 [J]. 矿山机械, 2009, 37(1): 67–70.
- [4] 郭秀鹏, 贾林才, 杨茹果. 室温快速固化皮带修补用聚氨酯弹性体的研究与性能 [C]. 中国聚氨酯工业协会弹性体专业委员会 2011 年年会论文集, 2011: 321–325.
- [5] 吴文文, 程凤菊, 刁振峰, 等. 静态混合技术制备橡胶输送带用喷涂聚氨酯(脲)弹性体的研制 [J]. 中国涂料, 2019, 34(10): 17–21.
- [6] 张兴东. 修补胶用双组分聚氨酯的制备及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [7] 魏健. 热塑性聚氨酯弹性体 (TPU) 的合成及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [8] Feng G D, Ma Y, Zhang M, *et al.* Polyurethane-coated urea using fully vegetable oil-based polyols: Design, nutrient release and degradation [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 133: 267–275.
- [9] Zhang H B, Chen Y D, Zhang Y C, *et al.* Synthesis and characterization of polyurethane elastomers [J]. Journal of Elastomers and Plastics, 2008, 40(2): 161–177.
- [10] Hutchings I M, Deuchar D, Muhr A H. Erosion of unfilled elastomers by solid particle impact [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(11): 4071–4076.
- [11] Yilmaz F. Aspects of polyurethanes [M]. Croatia: InTech, 2017: 136–140. ■