



室温固化聚氨酯修补胶的试验研究

*陈晓东¹ 周南桥¹ 张 海²

¹华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心 广东广州 510640

²华南理工大学华工百川科技股份有限公司

摘要: 对室温固化的聚氨酯修补胶进行了双组分合成, 并对破损输送带进行了现场修复试验, 同时采用光学显微镜对黏合界面进行观察, 结果发现, 采用甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝聚合物对橡胶表面处理后, 能够在橡胶表面形成均匀、平滑的中间过渡层, 黏合强度达到 7.62 N/mm, 为未接枝改性修补强度的 6.1 倍, 优于市售聚氨酯 PR-B 胶带修补胶黏合效果。

关键词: 橡胶输送带; 修补胶; 聚氨酯; 室温; 固化

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 论文编号: 1001-3954(2009)01-0067-04

Test on solidification of polyurethane repair adhesive at room temperature

CHEN Xiaodong¹ ZHOU Nanqiao¹ ZHANG Hai²

¹National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, Huanan university of Science and Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

²Guangzhou SCUT Bestry Technology Joint-stock Co., Ltd.

Abstract: The polyurethane repair adhesive solidified at room temperature is synthesized with two-component and applied to the damaged conveyor belt in on-spot repairing test. Through observing the bonding interface by optical microscope, it is found that an uniform and smooth intermediate layer is formed on the rubber surface, if the rubber surface is treated with the methyl methacrylate-grafted natural rubber copolymer. The adhesion strength of the polyurethane repair adhesive can reach 7.62 N/mm, which is 6.1 times of the un-grafted modification. The adhesive effect is superior to the commercial polyurethane PR-B repair adhesive.

Keywords: rubber conveyor belt; repair adhesive; polyurethane; room temperature; solidification

波状挡边大倾角输送带是波状挡边大倾角带式输送机的主要部件, 作为输送机的挠性构件, 在设备中起牵引和承载物料的作用^[1]。它由基带、波状挡边和横隔板三部分组成, 见图 1。在其基带的两侧黏上可伸缩和弯曲的波状挡边, 在两条挡边之间的基带上按一定间距黏有一定强度和弹性的隔板。由基带、

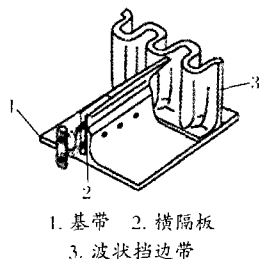


图 1 波状挡边大倾角输送带结构图

Fig.1 The structure of the conveyor belts with heavy inclination and corrugated sidewall

挡边和横隔板形成匣形容器的, 实现大倾角输送或垂直提升物料^[2], 从而在煤炭、电力、冶金、铸造、建材、粮食、化工、轻工、矿山和港口等领域的物料输送部门得到广泛的应用^[3]。由于受运行环境、硫化工艺和日常维护水平等诸多因素的影响, 橡胶基带时常发生破损现象。因此, 能够及时对破损输送带进行现场修复, 对提高生产效率和设备的现场维护水平具有重要意义。

聚氨酯是一种发展迅速的多功能高分子合成材料, 由于原料品种多样化及分子结构的可调节性, 可制成泡沫塑料、弹性体、胶黏剂及涂料等多种产品形式, 用途极其广泛^[4,5]。

通过调节聚氨酯原料及其配方, 可设计出适合多种材料间的黏接和不同用途类型的聚氨酯胶黏剂。聚氨酯胶层具有优良的柔韧性、耐冲击性、耐化学药品性和特别优异的耐低温性能及耐

*作者简介: 陈晓东, 男, 1973年生, 华南理工大学在读博士研究生, 主要从事新型高分子材料加工和材料结构与性能的研究。

连续输送
本栏目责任编辑
翟小华





磨性。聚氨酯中含有强极性和化学活性的基团,如异氰酸酯基(-NCO)、氨基酯基(-NHCOO-)等,对多种含活性氢以及极性材质有较强的黏接性。而且聚氨酯与被黏合材料之间产生的氢键作用使分子内力增强,会使得黏合更加牢固。双组分聚氨酯胶黏剂具有性能可调节、黏接强度高和黏接范围广等优点,已成为聚氨酯胶黏剂的一个重要组成部分^[5]。

在本项研究工作中,合成了一种双组分室温固化的聚氨酯修补胶,并将其应用于破损输送带的现场修复,对橡胶表面进行接枝改性的修补黏合效果进行了对比;同时考察了黏合修补界面微观状态,分析了提高修复黏合效果的机理。该聚氨酯修补剂有望广泛用于各类橡胶输送带、橡胶叶轮、橡胶阀、电缆和胶辊等的修复和黏接。

1 实验

1.1 主要原料

主要原料如表1所列。

表1 主要原料

Tab. 1 The main raw materials

材料名称	性能指标	生产厂家
液化MDI50	无色至微黄色透明液体状态,纯度≥99.6%,熔点(凝固点)≤15℃	烟台万华
聚氧化丙烯二醇(PPG)	相对分子质量2 000	天津石化三厂
3,5-二甲硫基-2,4/2,6-甲苯二胺(DADMT)	工业品	山东淄博方中化工
三异丙醇胺	棕黄色至微白色结晶固体,熔点45.0℃,纯度≥98.0%	南京红宝丽股份有限公司
聚硅氧烷聚氨酯消泡剂	工业品	山东大易化工有限公司
邻苯二甲酸二辛酯(DOP)	透明油状液体,酸度(以苯二甲酸计)≤0.01%,纯度≥99.5%	石家庄市鑫泉化工有限公司
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	化学纯	天津化学试剂二厂
天然橡胶胶乳	固含量60.2%	滇南橡胶林场
过氧化苯甲酰(BPO)	白色颗粒,纯度≥99%	山东邹平恒泰化工有限公司

1.2 双组分聚氨酯修补剂的制备

1.2.1 端异氰酸酯聚氨酯预聚体的合成

将聚氧化丙烯二醇在100~120℃真空脱水2~3 h,冷却至40℃,在快速搅拌下加入计量的液化MDI50中,自然升温搅拌反应30 min,然后加热至80℃保温反应2~3 h,取样检测NCO百分含量,真空脱泡后充氮气密封保存待用。

1.2.2 端氨基复合扩链剂的合成

将计量的邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、3,5-二甲硫基-2,4/2,6-甲苯二胺(DADMT)和三异丙醇胺加入三口烧瓶中,升温搅拌均匀,加入1%的聚硅氧烷聚氨酯消泡剂,并在60℃搅拌1 h后降温密封保存。

1.3 甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝共聚物的自由基聚合^[6]

在装有回流冷凝管、机械搅拌器、温度计和氮气管的四口烧瓶(150 mL)中,加入15 g天然胶乳和120 mL甲苯,开动搅拌,转速为200 r/min,在N₂保护下水浴加热至50℃。待NR全部溶解于甲苯后升温至80℃,恒温后再将搅拌器减速至100 r/min,由滴液漏斗滴加0.05 g过氧化苯甲酰BPO与6 g甲基丙烯酸甲酯的混合物,1 h内滴完,然后继续恒温反应4 h。反应结束待产物冷却后,加入0.05 g阻聚剂对苯二酚停止反应备用。

1.4 橡胶输送带修补工艺

1.4.1 表面接枝改性

输送带在修补前必须进行表面接枝改性,以保证修补黏合界面干净,具有活性。将输送带需修补处打毛,清理干净。将甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝共聚物溶液均匀涂覆于表面后热风干燥,待溶剂挥发后即可。

1.4.2 橡胶修补工艺

将端异氰酸酯聚氨酯预聚体、端氨基复合扩链剂按质量比1:1进行混合,快速均匀搅拌2~3 min,然后将此修补胶倒入,待其自然流平室温固化后,静置12 h后进行性能测试。

同时采用市售双组分聚氨酯PR-B胶带修补胶进行对比实验。

1.5 修补胶性能测试

橡胶输送带修补的黏合强度采用美国INSTRON公司5566型台式电子万能试验机参照GB/T 2791-1995胶黏剂T

剥离强度试验方法对挠性材料进行测定。

硬度采用上海宏胜实业仪器有限公司产LX-A型邵氏硬度计,参照GB/T 6031-1998进行硫化橡胶或热塑性橡胶硬度的测定。

1.6 黏合修补界面微观形貌表征

将黏合界面采用KmnO₄溶液染色,采用日本尼康Nikon YS100型显微镜观察黏合界面,放大倍数为1 000倍。

2 结果与讨论

2.1 表面接枝改性对修补黏合性能的影响

表2中的数据表明,在橡胶输送带表面采用接枝改性对于修补黏合强度的提高具有决定性



表2 修补胶性能
Tab. 2 The properties of polyurethane repair adhesives

性能	常温固化时间/min	平均剥离力/(N·mm ⁻¹)	邵氏硬度	备注
自制室温固化的聚氨酯修补剂(无表面接枝改性)	12	1.25	65	聚氨酯修补胶从橡胶界面剥离
自制室温固化的聚氨酯修补剂(表面接枝改性)	12	7.62	66	聚氨酯修补胶断裂
聚氨酯 PR-B 胶带修补胶	10	4.02	70	聚氨酯材料断裂

作用, 未经表面接枝改性的黏合强度仅为 1.25 N/mm, 聚氨酯能够轻松地 从橡胶表面剥离; 而经过表面接枝改性后其黏合性能大幅提升, 达到 7.62 N/mm, 表现为聚氨酯修补胶断裂, 即为黏合强度超过了材料的内聚强度; 市售的聚氨酯 PR-B 胶带修补胶在辅以其配合的表面处理剂后剥离力也达到 4.02 N/mm, 但是由于聚氨酯材料填料过多, 造成强度不够而过早破坏。自制室温固化的聚氨酯修补剂通过加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯, 强度均得到提高。DOP 作为胶黏剂的增塑剂, 降低修补胶的黏度, 提高了黏接性能; 而且增塑剂的适量加入使得固化的聚氨酯材料硬度与硫化橡胶相当, 有利于输送带动态应用时性能的提升^[7]。

硫化橡胶材料表面极性低, 并且与聚氨酯分子有着不同的结构, 一为含不饱和双键的高聚物, 另一为含氨基甲酸酯基团的嵌段高聚物, 两者所含活性基团也不同, 均会影响它们之间的黏合。甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝聚合物作中间层涂敷于硫化橡胶上, 不仅能够除去橡胶表面的油及其它的外来物质, 提供清洁的表面, 而且中间层的天然橡胶分子结构与天然硫化橡胶相同; 同时甲基丙烯酸甲酯是一高极性化合物, 和聚氨酯的相容性很好。因此中间层就可用它的两个手臂各牵住一个基材, 将它们黏接在一起^[6,8,9]。黏合强度数据显示, 施用甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝聚合物能够有效提高聚氨酯修补胶的黏合性能。

2.2 表面接枝改性对黏合修补界面微观形貌的影响

为了能够深入了解黏合的效果, 采用 1 000 倍显微镜对黏合试样的薄切片进行了观察, 分别得到图 2、3。从图 2 中可以发现, 未进行表面接枝改性而修补的界面由于硫化橡胶表面极性较高和低表面能, 在微观状态下并没有形成平稳而清晰的界面, 甚至在界面上出现了小气泡, 这将成为黏合的缺陷而导致黏合强度的大大下降。而图 3 采用聚氨酯修补胶修补的黏合界面由于甲基丙烯酸甲酯/天然橡胶接枝聚合物的中间媒介的作用, 使得在界面形成了一个均匀 的中间过渡层, 同时由于低黏度的接枝聚合物的使用将橡胶输送带表面的空隙进行了填补, 形成锚式/楔式连接, 因此能够获得较好的黏合^[10]。

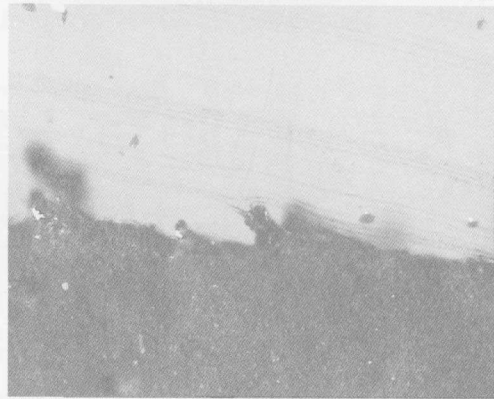


图2 未经过表面接枝改性进行修补的黏合界面
Fig. 2 The repaired bonding interface without the surface grafted modification

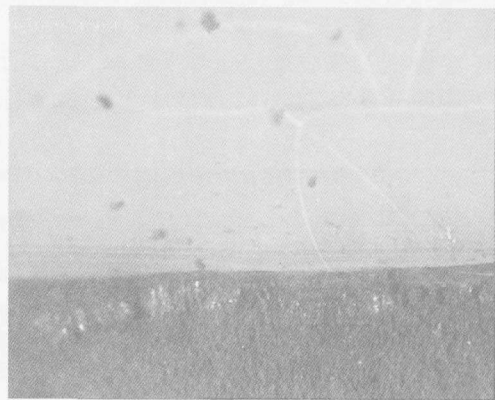


图3 经过表面接枝改性进行修补的黏合界面
Fig. 3 The repaired bonding interface with the surface grafted modification

3 结语

采用双组分室温固化聚氨酯修补胶对橡胶输送带进行现场维修, 不仅缩短维修时间, 保证生产的正常进行, 而且节约了资源及大量的维修费用。尤其是应用于矿井等输送带的现场修补, 能有效降低维护成本, 操作简单、方便, 易于掌握, 在技术上可行, 经济上合理, 对环境无污染, 其黏合修补强度为市售聚氨酯 PR-B 胶带修补胶的 1.9 倍, 而且聚氨酯材料硬度与硫化橡胶相当, 材料匹配性能好。该产品有望广泛用于各类橡胶输送带、橡胶叶轮、橡胶阀、电缆和胶辊等的修复和黏接。

参 考 文 献

- [1] 于清溪. 世界输送带发展现状与展望[J]. 橡塑技术与装备, 2001, 27(7): 1-6.
- [2] 周世元, 周悦. 输送带加工技术讲座(续三)[J]. 橡胶工业, 2002, 49(5): 314-316.
- [3] 刘义. 波状挡边大倾角带式输送机的设计选型与应用[J]. 武钢技术, 2000, 38(1): 39-41, 56.
- [4] Günter Oertel. Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties[M]. New York: Hanser Publishers, 1985.

连续
输
送



隔膜泵十字头处连接松动动力学建模与分析*

史丽晨 段志善

西安建筑科技大学机电学院 陕西西安 710055

摘要: 主要研究了隔膜泵十字头处连接松动的非线性特性。将连接松动按照磨损故障来考虑,采用碰撞—分离二状态接触力模型,建立了相应的动力学模型。在此基础上进行数值仿真,研究了不同参数下的动态响应。初步认为,十字头连接松动的动态响应受到曲柄转速的影响较大,与磨损量和活塞表面的液体压力也有一定的关系。为往复机械的磨损动力学分析奠定了基础。

关键词: 隔膜泵; 十字头; 松动; 磨损; 动力学

中图分类号: TH112.1; TH113.1 **文献标识码:** A **论文编号:** 1001-3954(2009)01-0070-04

Dynamic modeling and analysis for loosened joint of membrane pump's crosshead

SHI Lichen DUAN Zhishan

Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: The primary goal of this research is the non-linear properties of the looseness of membrane pump's crosshead. The author considers the looseness of the joint as wornout trouble. According to the contact force model in the contact-separation state, a dynamic model is established. The dynamic responses in conditions of different parameters are investigated with numerical simulation method. The results of the study initially indicate that the dynamic responses is mainly influenced by the rotating speed of the crank. Additionally, the dynamic responses is related with the wornout quantity and liquid pressure in piston face. All these will lay a foundation for the wear dynamic analysis of a reciprocating machine.

Keywords: membrane pump; crosshead; loose; wornout; dynamic

连续
输
送

隔膜泵是近年来煤炭、冶金、化工和电力等行业发展起来的用于长距离、高浓度

输送高温、高腐蚀固液两相介质的一种重要动力机械。其特点是利用隔膜将浆料和驱动液压缸隔开,通过活塞在活塞缸里往复运动使隔膜室内产生压力变化,实现吸料和排料功能,从而实现浆体远距离的输送。但由于隔膜泵结构复杂,设备中零部件繁多,一旦出现事故,往往会造成巨大的经济损失。因此,国内外许多学者对隔膜泵开

*陕西省自然科学基金资助项目(2007E104);教育部博士学科点专项科研基金资助项目(20070703003)

作者简介:史丽晨,副教授,博士生,研究方向为振动机械动力学及设备故障诊断

段志善,教授,博士生导师

[5] Wirpsza Z. Polyurethanes: chemistry, technology, and applications [M]. New York: E. Horwood, 1993.

[6] Guang Lu, Zhi-Feng Li, Si-Dong Li, et al. Blends of natural rubber latex and methyl methacrylate-grafted rubber latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(8): 1736-1741.

[7] 陈晓东, 周南桥, 张海. 浇注聚氨酯弹性体与橡胶的拉伸应力—应变性能对比分析[J]. 材料导报, 2008, 22(1): 137-140.

[8] Zachariah Oommen, G Groeninckx, Sabu Thomas. Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural

rubber-graft- poly(methyl methacrylate) [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38(4): 525-536.

[9] W Anancharungsuk, S Tanpantree, A Sruanganurak, et al. Surface modification of natural rubber film by UV-induced graft copolymerization with methyl methacrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(4): 2270-2276.

[10] 李子东, 李广宇, 于敏. 现代胶黏技术手册[M]. 北京: 新时代出版社, 2002. □

(收稿日期: 2008-06-20)

(修改稿日期: 2008-08-22)