

引用格式:谢一泽,段昊天,姜志国,等.硬段含量对快速固化聚氨酯修补胶性能的影响[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(5):30-37.

XIE YiZe, DUAN HaoTian, JIANG ZhiGuo, et al. Effect of the hard segment content on the performance of fast-curing polyurethane repair adhesives[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022,49(5): 30-37.

硬段含量对快速固化聚氨酯修补胶性能的影响

谢一泽¹ 段昊天¹ 姜志国^{1,2} 张均^{2,3*}

(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,惠州 516081)

摘要:制备了不同硬段含量(18%~34%)的快速固化聚氨酯修补胶(PRA),考察了硬段含量对PRA的固化时间、力学性能、耐热性能、耐水性能和耐磨性能的影响。结果表明:当硬段含量由18%增加到34%时,PRA的氢键化程度增大,固化速度加快,拉伸强度、撕裂强度和剪切强度增大,断裂伸长率减小;随着硬段含量的增加,总体上PRA的起始分解温度提高,硬段热失重率增大,软段热失重率减小;硬段含量对PRA吸水率的影响很小,浸水7d后PRA的力学性能与浸水前相比有所下降;随着硬段含量的增加,PRA的磨损体积先减小后增大,在硬段含量为26%和30%时磨损体积较小;硬段含量为30%的PRA的综合性能较好,其固化时间为50s,拉伸强度为19.94MPa,断裂伸长率为460%,撕裂强度为70.72kN/m,剪切强度为1.87MPa,阿克隆磨损体积为47mm³。

关键词:聚氨酯;修补胶;硬段含量;力学性能;耐磨性

中图分类号: TQ323.8 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.05.004

引言

聚氨酯的主链中含有氨基甲酸酯基、脲基等极性基团^[1-2],这些极性基团赋予聚氨酯较高的活性与极性,使其对塑料、木材、金属、橡胶、陶瓷等基材表现出良好的黏结性能,因此广泛应用于汽车、建筑、电子、纺织、制鞋、船舶和矿山等领域^[3]。

除了作为胶黏剂外,聚氨酯还可以用作修补胶对多种基材进行修补。在橡胶输送带修补方面,聚氨酯修补胶(PRA)具有施工简单、效率高等优点,并且聚氨酯材料自身具有良好的耐磨性能^[4],因此聚氨酯修补胶逐渐受到人们的关注,其市面相关产品也较为丰富,例如可赛新[®]TS921、诺玛克[®]U-RE-PAIR 60SL等。聚氨酯修补胶的性能对橡胶输送带的修补效果至关重要,而影响修补性能的因素有多

种。张兴东^[5]研究了多元醇、异氰酸酯和填料的种类与用量以及异氰酸酯指数(R 值)等因素对聚醚型聚氨酯修补胶性能的影响,结果表明,当 R 值为1.10时,聚氨酯修补胶的拉伸强度为17.7MPa,断裂伸长率为542%,并且在高温下较为稳定。郭秀鹏^[4]以多苯基多亚甲基多异氰酸酯和一缩二丙二醇为原料制备了聚氨酯修补胶,研究了多元醇、异氰酸酯、扩链剂、除水剂和催化剂的种类与用量对聚氨酯修补胶性能的影响,并确定了最佳制备条件,在未使用底涂的条件下,所制备的聚氨酯修补胶的邵氏硬度可达70HA,拉伸强度为5.6MPa,断裂伸长率为338%。以上研究考察了影响聚氨酯修补胶性能的多种因素,但目前尚无硬段含量对聚氨酯修补胶性能影响的报道。聚氨酯的硬段由异氰酸酯和扩链剂组成,呈现刚性。有研究表明,硬段含量对聚氨酯自身的结构和性能有重要影响^[6],但硬段含量对聚氨酯修补胶性能的影响尚不可知,因此有必要进行这方面的研究工作。

本文制备了不同硬段含量的快速固化聚氨酯修补胶,研究了硬段含量对PRA的固化时间、力学性

收稿日期:2022-05-16

第一作者:男,1997年生,硕士生

*通信联系人

E-mail: zhangjun413@buct.edu.cn

能、耐热性能、耐水性能和耐磨性能的影响,以期为提高聚氨酯修补胶的使用性能提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

聚四氢呋喃二醇 (PTMG), 数均分子量 (M_n) 为 2 000, 工业级, 巴斯夫公司; 聚醚多元醇 (330N), 工业级, 山东蓝星东大有限公司; 改性多异氰酸酯 (M103c), 异氰酸酯基 ($-NCO$) 的质量分数为 26.0%, 北京北化工程技术有限公司; 端氨基聚醚 (T5000), 工业级, 山东帆航化工有限公司; 二乙基甲苯二胺 (DETDA), 工业级, 济宁华凯树脂有限公

司; 二月桂酸二丁基锡 (T12), 工业级, 巴斯夫公司; 消泡剂 (BH-535), 工业级, 北京北化工程技术有限公司; 邻苯二甲酸二辛酯 (DOP), 工业级, 山东蓝帆化工有限公司; 白炭黑, 工业级, 石家庄多博化工科技有限公司。

1.2 PRA 的制备

按照表 1 的配方, 以 PTMG、330N 和 M103c 为原料制备预聚体 (A 组份), 以 PTMG、T5000、DOP 和 DETDA 等组成的混合物作为固化剂 (B 组份), 将 A 组份与 B 组份混合进行反应, 合成了不同硬段含量的 PRA, 记为 PRA- x (x 为硬段含量), 例如 PRA-18 表示硬段含量为 18% (质量分数) 的 PRA。

表 1 不同硬段含量的 PRA 的配方

Table 1 Compositions of PRA with different hard segment contents

样品	A 组份			B 组份						
	$w(\text{PTMG})/\%$	$w(330\text{N})/\%$	$w(\text{M103c})/\%$	$w(\text{PTMG})/\%$	$w(\text{T5000})/\%$	$w(\text{DOP})/\%$	$w(\text{DETDA})/\%$	$w(\text{白炭黑})/\%$	$w(\text{T12})/\%$	$w(\text{BH-535})/\%$
PRA-18	28.94	7.39	14.78	25.86	13.55	6.11	2.22	0.65	0.25	0.25
PRA-22	26.98	7.53	16.94	26.35	11.29	6.25	3.51	0.65	0.25	0.25
PRA-26	24.39	7.70	19.26	26.96	8.99	6.42	5.13	0.65	0.25	0.25
PRA-30	22.40	7.91	21.08	27.67	6.59	6.61	6.59	0.65	0.25	0.25
PRA-34	16.48	10.99	23.35	28.85	4.12	6.96	8.10	0.65	0.25	0.25

各物质的加入量为该物质的质量占 A 组份与 B 组份质量之和的百分数。

将 PTMG 和 330N 加入到连接温度计、搅拌器和真空泵的三口烧瓶中, 升温至 115 °C, 在 -0.10 MPa ~ -0.09 MPa 的真空条件下搅拌脱水 2 h, 然后降温至 40 °C, 加入 M103c, 阶段升温至 85 °C 反应 3 h, 然后降温出料, 密封保存, 记为 A 组份。

将 PTMG、T5000、DOP、DETDA、T12 和 BH-535 置于高速分散机 (FS1100-SF 型, 杭州齐威仪器有限公司) 中, 在 1 000 r/min 的条件下分散 30 min, 然后加入白炭黑, 继续分散 1 h, 取出混合液置于真空消泡机 (6600AB 型, 深圳市俊驰远辉化工有限公司) 中, 在 -0.10 MPa ~ -0.09 MPa 的压力下脱泡 20 min, 取出, 密封保存, 记为 B 组份。

将 A 组份和 B 组份分别装入双组份 AB 胶筒中, 灌装时沿筒壁缓慢注入, 避免产生气泡。然后安装静态混合器 (M20 型, 深圳韦格新材料科技有限公司), 使用胶枪将样品挤到涂覆有脱模剂的玻璃板上, 厚度约为 1 mm, 表干后放入烘箱中, 于 70 °C 固化 24 h, 室温放置 7 d, 得到不同硬段含量的 PRA。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (Nicolet 8700 型, 美国尼高力公司) 测试 PRA 的红外光谱。扫描方法为衰减全反射法 (ATR), 扫描范围为 550 ~ 4 000 cm^{-1} 。

1.3.2 固化时间

按照 GB/T 23446—2009^[7] 测试 PRA 的固化时间。采用指触法, 记录 PRA 从开始涂膜到不流动的时间即为凝胶时间, 记录 PRA 从不流动到能够从模具上完整取下所用的时间即为表干时间, 凝胶时间与表干时间之和为固化时间。

1.3.3 力学性能

采用材料万能试验机 (CREE-8003A 型, 东莞市科锐仪器科技有限公司), 按照 GB/T 528—2009^[8] 测试 PRA 的拉伸强度和断裂伸长率, 样条为哑铃状 II 型试样, 拉伸速度为 100 mm/min; 按照 GB/T 529—2008^[9] 测试 PRA 的撕裂强度, 样条为

直角型试样,无缺口,拉伸速度为 100 mm/min;按照 GB/T 33334—2016^[10] 测试 PRA 的剪切强度,单搭接长度为 12.5 mm,基材为铝制,拉伸速度 5 mm/min。

1.3.4 热失重分析(TGA)

采用同步热分析仪(TGA/DSC 3+型,瑞士梅特勒托利多公司)进行热失重分析。温度范围为 25 ~ 800 °C,氮气气氛,升温速率为 20 °C/min。

1.3.5 耐水性能

按照 GB/T 23446—2009^[7] 测试 PRA 的吸水率,其计算公式如式(1)所示。将 PRA 试样浸水 7 d 后,擦干试样表面,按照 GB/T 528—2009^[8] 测试样品的拉伸强度和断裂伸长率,按照 GB/T 529—2008^[9] 测试 PRA 的撕裂强度。

$$R_w = \frac{m_b - m_a}{m_a} \quad (1)$$

式中: R_w 为吸水率; m_a 为干燥时 PRA 的质量; m_b 为吸水后 PRA 的质量。

1.3.6 耐磨性能

采用阿克隆磨耗机(SMT-4004A型,扬州市赛思检测设备有限公司),按照 GB/T 1689—2014^[11] 测试 PRA 的耐磨性能。磨耗机的倾角为 15°,将 PRA 预磨 600 圈后称重为 m_1 ,再磨耗 3 416 圈(约 1.61 km)后称重为 m_2 ,按照式(2)计算磨耗体积 V 。

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\rho} \quad (2)$$

式中: ρ 为 PRA 的密度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱结果

图 1 为不同硬段含量的 PRA 的 FT-IR 谱图。可以看出,不同硬段含量的 PRA 的红外谱图曲线形状、吸收峰的强度与位置基本相同,说明硬段含量对 PRA 的结构未产生明显的影响。在 2 270 cm^{-1} 附近未发现吸收峰,说明体系内的—NCO 基团反应完全;3 304、1 731、1 541 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应氨基甲酸酯基团上 N—H 伸缩振动吸收峰、C=O 伸缩振动吸收峰、C—N 伸缩振动伴随 N—H 弯曲振动吸收峰;2 940 cm^{-1} 和 2 857 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应 C—H 非对称与对称振动吸收峰。以上结果表明本实验成功合成了不同硬段含量的 PRA。

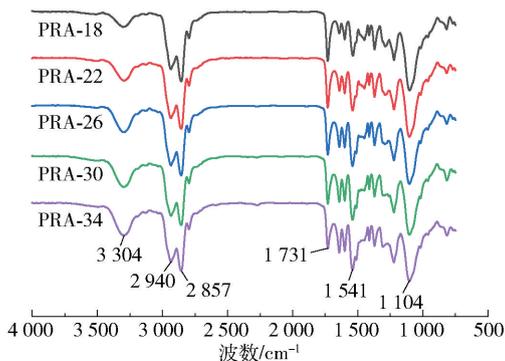


图 1 不同硬段含量的 PRA 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of PRA with different hard segment contents

对红外光谱中 C=O 吸收峰进行分峰处理,可以得到聚氨酯材料的氢键化程度。以硬段含量为 18% 的 PRA 为例,将 1 731 cm^{-1} 附近的 C=O 吸收峰进行 Lorentzian-Gaussian 拟合,得到图 2 所示的分峰结果。参照文献[12]计算得到游离羰基、无序羰基、有序羰基的相对含量以及氢键化程度,结果如表 2 所示。

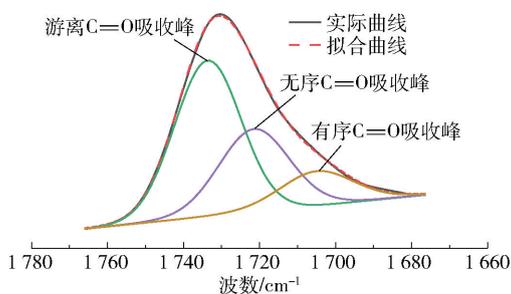


图 2 C=O 吸收峰的分峰拟合结果

Fig. 2 Split-peak fitting results of the C=O absorption peak

表 2 PRA 的羰基相对含量和氢键化程度

Table 2 Carbonyl content and hydrogen bonding degree in PRA

样品	游离羰基相 对含量/%	无序羰基相 对含量/%	有序羰基相 对含量/%	氢键化 程度/%
PRA-18	54.31	31.46	14.23	45.69
PRA-22	50.53	32.73	16.74	49.47
PRA-26	49.53	32.60	17.87	50.47
PRA-30	45.87	34.61	19.52	54.13
PRA-34	43.29	35.98	20.73	56.71

由表 2 可以看出,当硬段含量由 18% 增加到

34%时,氢键化程度增加了 11.02%。硬段含量增加,反应产生的极性基团增加,硬段微区趋于规整^[13],硬段微区的有序氢键结构增多,软硬段之间的无序氢键也有所增加,因此总体上氢键化程度有所提高。

2.2 固化时间

表 3 为不同硬段含量的 PRA 的凝胶时间、表干时间和固化时间。可以看出,随着硬段含量增加,PRA 的凝胶时间、表干时间和固化时间缩短。这是由于随着硬段含量的增加,在异氰酸酯指数不变的情况下,预聚体中 NCO 含量增加,同时固化剂中扩链剂含量也增加,两方面因素均可以加快预聚体与固化剂的反应速度,因此固化时间缩短。不同硬段含量的 PRA 的固化时间均小于 2 min,其中 PRA-30 和 PRA-34 的固化时间小于 1 min,表明本文制备的 PRA 固化速度快,可以用于橡胶输送带等材料的快速修补。

表 3 不同硬段含量的 PRA 的凝胶时间、表干时间和固化时间

Table 3 Gel time, surface drying time and curing time of PRA with different hard segment contents

样品	凝胶时间/s	表干时间/s	固化时间/s
PRA-18	15	90	105
PRA-22	15	66	81
PRA-26	12	53	65
PRA-30	10	40	50
PRA-34	9	34	43

2.3 力学性能

表 4 为不同硬段含量的 PRA 的力学性能。可以看出,随着硬段含量增加,PRA 的拉伸强度、撕裂强度和剪切强度均增大,而断裂伸长率减小。硬段含量从 18% 增加到 34%,PRA 的拉伸强度提高了 15.4 MPa,撕裂强度提高了 42.03 kN/m,剪切强度提高了 1.73 MPa,力学性能提升显著。这是由于硬段含量增加,体系内的刚性结构增多,分子链中的极性基团增加,极性基团可以形成大量的氢键结构,氢键化程度增大,体系的内聚能提高,链段间的作用力增强;同时,硬段含量增加也会使聚氨酯的结晶度增大^[14],硬段部分结晶会限制大分子链段的滑移,PRA 材料在受到外界更大的作用力时才会发生形

变。因此,硬段含量增加使得 PRA 的拉伸强度、撕裂强度和剪切强度提高。此外,硬段含量增加会增加分子链间的交联点和增大体系内的交联程度,同时硬段部分结晶限制了分子链的滑移,使得聚氨酯材料发生形变困难,因此断裂伸长率随硬段含量增加而降低。

表 4 不同硬段含量的 PRA 的力学性能

Table 4 Mechanical properties of PRA with different hard segment contents

样品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)	剪切强度/ MPa
PRA-18	8.66	742	37.57	0.76
PRA-22	11.64	632	59.81	1.08
PRA-26	17.38	568	61.84	1.52
PRA-30	19.94	460	70.72	1.87
PRA-34	24.06	441	79.60	2.49

2.4 耐热性能

图 3 为不同硬段含量的 PRA 的 TGA 曲线和微商热重 (DTG) 曲线,表 5 为特征热失重数据。

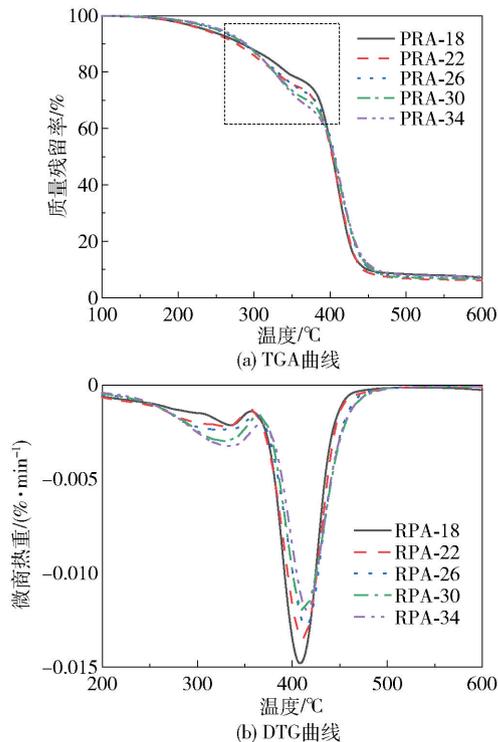


图 3 不同硬段含量的 PRA 的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 3 TGA and DTG curves of PRA with different hard section contents

表5 不同硬段含量的 PRA 的特征热失重数据

Table 5 Characteristic thermogravimetric data of PRA with different hard section contents

样品	T_1^a /°C	$T_{50\%}^b$ /°C	S_1^c /%	S_2^d /%	M_{600}^e /%
PRA-18	236.7	403.5	21.87	70.94	7.19
PRA-22	233.2	403.2	24.78	69.15	6.07
PRA-26	249.8	406.3	26.17	66.90	6.93
PRA-30	251.3	405.3	28.95	64.41	6.64
PRA-34	256.0	405.8	31.27	61.25	7.48

a—起始分解温度,b—热分解 50% 时对应的温度,c—第一阶段热失重率,d—第二阶段热失重率,e—600 °C 时 PRA 的质量残留率。

由结果可以看出,不同硬段含量的 PRA 均呈现两个热分解阶段:第一分解阶段在 230 ~ 380 °C 之间,对应硬段的分解;第二分解阶段在 380 ~ 480 °C 之间,对应软段的分解。当硬段含量从 18% 增加到 34% 时,PRA 的起始分解温度 T_1 由 236.7 °C 提高到 256.0 °C,总体上表现为逐渐升高的趋势。当硬段含量增加时,第一阶段的热失重率 S_1 增大并且与硬段含量基本一致,第二阶段的热失重率 S_2 减小。从图 3(b) 可以看出,当硬段含量从 18% 增加到 34% 时,软段的最大热失重速率对应的温度逐渐向高温区偏移,由 408.1 °C 提高到 415.3 °C,并且软段的最大热失重速率逐渐降低。随着硬段含量的增加,软段与硬段之间的相分离程度减弱,在软段和硬段之间可以形成更多的氢键结构,分子链的运动较为困难,同时硬段含量的增大有助于硬段微区的紧密堆积,两方面原因使得 PRA 的耐热性能随着硬段含量的增加而增大。

2.5 耐水性能

图 4 为不同硬段含量的 PRA 的吸水率曲线。可以看出,浸水 1 ~ 3 d 时 PRA 的吸水率随浸水时间的延长而增加,浸水 3 d 时吸水达到平衡,平衡吸水率小于 1.2%,并且随着硬段含量的增加,PRA 的平衡吸水率呈现先增大后减小的趋势。PRA 的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。由于硬段含量增加,由氢键化作用贡献的物理交联度增加,但同时异氰酸酯含量提高,使得硬段极性增大。当硬段含量从 18% 增加到 22% 时,PRA 的平衡吸水率增大,此时硬段极性的增大对吸水率的影响占主导地位;当硬段含量从 22% 增加到 34% 时,平衡

吸水率整体上呈减小的趋势,此时体系交联度的增大对吸水率的影响占主导地位。硬段含量为 22% 时,PRA 的平衡吸水率最大,为 1.18%;硬段含量为 34% 时,PRA 的平衡吸水率最小,为 1.03%,二者仅相差 0.15%。结果表明硬段含量的变化对 PRA 的吸水率影响甚微。

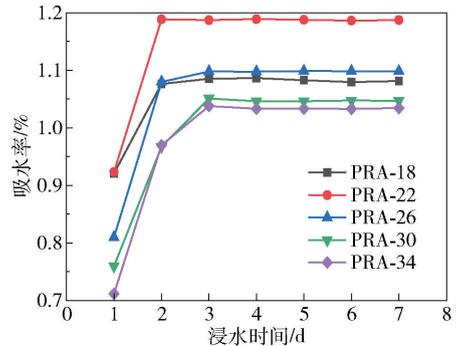


图4 不同硬段含量的 PRA 的吸水率曲线

Fig. 4 Water absorption curves of PRA with different hard section contents

表 6 为常温浸水 7 d 后 PRA 的力学性能。将表 6 和表 4 的结果进行比较,可以看出,与浸水前相比,浸水后不同硬段含量的 PRA 的力学性能均有所下降,但下降程度不同。当硬段含量为 26% 时,拉伸强度由 17.38 MPa 降低至 12.29 MPa,约降低了 29.3%,降低幅度最为明显;当硬段含量从 26% 增加到 34% 时,拉伸强度和撕裂强度的降低幅度减小,这是由于体系内的交联度逐渐增大,吸水率减小,进入体系内的水分子数量减少,新形成的氢键数量随之减少,因此在硬段含量为 26% 以上时,PRA 的拉伸强度和撕裂强度的降低程度随硬段含量的增加而减小,这说明硬段含量的增加使得 PRA 的耐水解性能有所提升。

表6 浸水 7 d 后 PRA 的力学性能

Table 6 Mechanical properties of PRA after immersing in water for 7 days

样品	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	撕裂强度/ ($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)
PRA-18	7.12	687	27.31
PRA-22	9.77	598	41.62
PRA-26	12.29	531	43.63
PRA-30	17.84	420	59.10
PRA-34	21.60	400	66.38

2.6 耐磨性能

图5为不同硬段含量的PRA的磨耗体积。可以看出,随着硬段含量增加,PRA的磨耗体积先减小后增大,在硬段含量为26%和30%时磨耗体积较小,分别为 46 mm^3 和 47 mm^3 。聚氨酯的耐磨性能并不是由单一因素控制,磨损过程是一个受多种因素影响的复杂过程^[15-16]。当硬段含量从18%增加到26%和30%时,体系内的交联密度增大,耐磨性能提高;当硬段含量为34%时,虽然体系内的交联密度进一步增大,但是PRA的断裂伸长率较小,并且此时断裂伸长率对耐磨性能的影响占据主导地位,PRA在受到外界的作用力后恢复初始状态的能力变弱,因此耐磨性能降低。

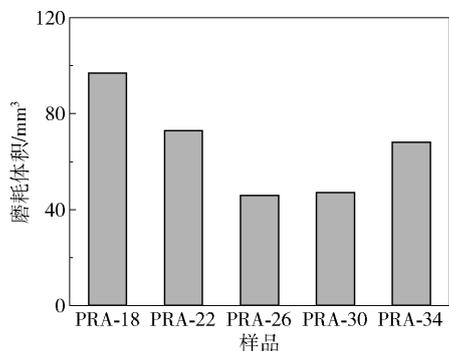


图5 不同硬段含量的PRA的磨耗体积

Fig. 5 Abrasion volume of PRA with different hard segment contents

3 结论

(1)当硬段含量由18%增加到34%时,PRA的氢键化程度增大,固化时间缩短,拉伸强度、撕裂强度和剪切强度增大,断裂伸长率减小。

(2)随着硬段含量增加,总体上PRA的起始分解温度提高,硬段的热失重率增大,软段的热失重率减小。

(3)硬段含量的变化对PRA的吸水率影响很小;与浸水前相比,浸水后不同硬段含量的PRA的力学性能均有所下降。

(4)随着硬段含量增加,PRA的磨耗体积先减小后增大,在硬段含量为26%和30%时磨耗体积较小,PRA的耐磨性能最好。

(5)综合考虑,硬段含量为30%的PRA的固化速度较快,力学性能及耐热、耐水、耐磨性能较好。

参考文献:

- [1] 苏丽丽,郭映瀚,石雅琳,等. 室温固化双组分聚氨酯胶黏剂的研制[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2022, 20(1): 66-68.
SU L L, GUO Y H, SHI Y L, et al. Development of two component polyurethane adhesive for curing at room temperature[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2022, 20(1): 66-68. (in Chinese)
- [2] 刘士琦,王勃,王玉,等. 聚氨酯木材胶黏剂的研究进展[J]. 化学与黏合, 2019, 41(2): 145-147.
LIU S Q, WANG B, WANG Y, et al. Research progress of polyurethane wood adhesives[J]. Chemistry and Adhesion, 2019, 41(2): 145-147. (in Chinese)
- [3] 姚卫琴,张博,石红翠,等. 无溶剂单组分湿固化聚氨酯胶黏剂的合成[J]. 聚氨酯工业, 2019, 34(1): 13-15.
YAO W Q, ZHANG B, SHI H C, et al. Synthesis of solvent-free one component moisture curing polyurethane adhesive[J]. Polyurethane Industry, 2019, 34(1): 13-15. (in Chinese)
- [4] 郭秀鹏. 矿用高性能聚氨酯快速修补材料的研究和应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2022, 20(3): 52-55, 67.
GUO X P. Research and application of high-performance polyurethane rapid repair materials for mining[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2022, 20(3): 52-55, 67. (in Chinese)
- [5] 张兴东. 修补胶用双组份聚氨酯的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
ZHANG X D. Study on preparation and properties of two-component polyurethane for repairing rubber [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2018. (in Chinese)
- [6] KORLEY L T J, PATE B D, THOMAS E L, et al. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes[J]. Polymer, 2006, 47(9): 3073-3082.
- [7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 喷涂聚脲防水涂料: GB/T 23446—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Spray polyurea waterproofing coating: GB/T 23446—

- 2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009. (in Chinese)
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样): GB/T 529—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic—Determination of tear strength (Trousers, angle and crescent test pieces): GB/T 529—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008. (in Chinese)
- [10] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 胶粘剂单搭接拉伸剪切强度试验方法(复合材料对复合材料): GB/T 33334—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Test method for strength properties of adhesives in shear by tension loading of single-lap-joint laminated assemblies (composite and composite): GB/T 33334—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016. (in Chinese)
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 硫化橡胶 耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗试验机): GB/T 1689—2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Rubber vulcanized — Determination of abrasion resistance (Akron machine): GB/T 1689—2014[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014. (in Chinese)
- [12] 李帅, 张均, 陈建君, 等. 聚碳酸酯型形状记忆聚氨酯的合成与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 1—6.
- LI S, ZHANG J, CHEN J J, et al. Synthesis and characterization of polycarbonate-derived shape memory polyurethane [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 1—6. (in Chinese)
- [13] 郭晓勇, 李萍, 石红翠, 等. 聚醚型聚氨酯中软硬段之间的氢键作用[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(4): 9—12.
- GUO X Y, LI P, SHI H C, et al. Hydrogen bonding between hard and soft segment in polyether-based polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2016, 31(4): 9—12. (in Chinese)
- [14] 高允琪, 王海瑞, 韩立静, 等. 硬段含量对 MDI 型热塑性聚氨酯性能的影响 [J]. 聚氨酯工业, 2021, 36(2): 17—20.
- GAO Y Q, WANG H R, HAN L J, et al. Effects of hard segment content on properties of MDI type thermoplastic polyurethane [J]. Polyurethane Industry, 2021, 36(2): 17—20. (in Chinese)
- [15] ASHRAFIZADEH H, MERTINY P, MCDONALD A. Evaluation of the effect of temperature on mechanical properties and wear resistance of polyurethane elastomers [J]. Wear, 2016, 368—369: 26—38.
- [16] 张瑞珠, 卢伟, 韩婷婷, 等. 不同伸长率下嵌段聚氨酯弹性体内部结构及其耐磨性能的变化 [J]. 聚氨酯工业, 2014, 29(6): 25—27.
- ZHANG R Z, LU W, HAN T T, et al. Changes in the structure and wear performance of block polyurethane elastomer in different elongation [J]. Polyurethane Industry, 2014, 29(6): 25—27. (in Chinese)

Effect of the hard segment content on the performance of fast-curing polyurethane repair adhesives

XIE YiZe¹ DUAN HaoTian¹ JIANG ZhiGuo^{1,2} ZHANG Jun^{2,3*}

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

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

3. Huizhou Beihuagong Industry-University-Research Base Co., Ltd., Huizhou 516081, China)

Abstract: Fast-curing polyurethane repair adhesives (PRA) with different hard segment contents (18% – 34%) were prepared. The effects of hard segment content on the curing time, mechanical properties, heat resistance, water resistance and wear resistance of PRA were investigated. The results show that when the hard segment content increases from 18% to 34%, the degree of hydrogen bonding in PRA increases, the curing speed increases, the tensile strength, tear strength and shear strength all increase, whilst the elongation at break decreases. With the increase of hard segment content, the initial decomposition temperature of PRA increases, the thermal weight loss rate of hard segments increases, and the thermal weight loss rate of soft segments decreases. The hard segment content had little effect on the water absorption ability of PRA. The mechanical properties of PRA decreased after immersion in water for seven days. With increasing hard segment content, the wear volume of PRA initially decreases and then increases, and the wear volume is small when the hard segment content is 26% and 30%. The optimal overall performance of PRA is obtained with a hard segment content of 30%. Its curing time is 50 s, the tensile strength is 19.94 MPa, the elongation at break is 460%, the tear strength is 70.72 kN/m, the shear strength is 1.87 MPa and the Akron wear volume is 47 mm³.

Key words: polyurethane; repair adhesive; hard segment content; mechanical properties; abrasion resistance

(责任编辑:于少云)