

中图分类号: TQ321.2

单位代码: 10425

学 号: Z1010316



中國石油大學

# 硕士学位论文

China University of Petroleum Master Degree Thesis

管道外防腐用新型胶黏剂的研发

Research and Development of New Adhesive Used for Outside  
Anti-corrosion of Steel Pipes

学科专业: 材料工程

研究方向: 材料腐蚀与防护

作者姓名: 张鹏川

指导教师: 张军教授 燕友果副教授

二〇一二年五月

**Research and Development of New Adhesive Used for Outside  
Anti-corrosion of Steel Pipes**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

**Candidate: Zhang Pengchuan**

**Supervisor: Prof. Zhang Jun**

**Associate Prof. Yan Youguo**

College of Science

China University of Petroleum (East China)

## 关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所提交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

指导教师签名：\_\_\_\_\_ 日期： 年 月 日

## 摘 要

钢质管道是我国石油天然气输运的主要设备，这些管道基本上都是埋设于地下的。在自然环境条件下，管道及其外防腐层会受到腐蚀介质的作用而严重破损。管道因腐蚀破坏不仅会造成巨大的经济损失以及能源浪费，还会对环境造成严重污染。因此，对缺陷管道及受损的防腐层进行快速地修复是保证管道安全运营的重要手段。在管道外修复方法中，复合材料修复是能够实现快速修复的最好方法之一。在此方法中，要求设计的新型胶粘剂具有优良的粘结性能和抗腐蚀特性。此外，为达到快速修复的目的，还要求胶黏剂具有快速凝固的性能。在此，本论文的目的就是研发这种胶黏剂，主要内容如下。

首先，选定以环氧树脂(E-51)作为基体材料，通过增韧剂与固化剂对其进行改性。

其次，定量的改变 T-31 固化剂与聚氨酯的添加量，研究其对环氧树脂胶黏剂的固化影响。结果表明，聚氨酯的添加量对环氧树脂的固化影响很小，起主要作用的是 T-31 固化剂。最后确定 T-31 固化剂最佳添加量为 20~25phr，胶黏剂的固化时间可以达到两小时之内。

第三，对胶黏剂进行了增韧研究，通过测定改性环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度，分析了聚氨酯增韧剂与 T-31 固化剂对环氧树脂的增韧规律。结果表明，T-31 固化剂能够明显降低环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度，使胶黏剂变脆。然而，聚氨酯对环氧树脂的增韧规律是先增后降的变化趋势。比较试验结果得出，确定聚氨酯最佳添加量为 20phr。

第四，对比分析增韧剂聚氨酯与 CTBN 对环氧树脂的增韧效果，结果表明，聚氨酯的增韧效果优于 CTBN。

最后，在聚氨酯增韧环氧树脂的基础上，进一步加入纳米二氧化硅颗粒。结果表明，改性后的胶黏剂柔韧性明显增强。

**关键词：**胶黏剂，环氧树脂，聚氨酯，T-31，增韧改性

# **Research and Development of New Adhesive Used for Outside Anti-corrosion of Steel Pipes**

Zhang Pengchuan (Materials Engineering)

Directed by Prof. Zhang Jun Associate Prof. Yan Youguo

## **Abstract**

Steel pipes were main the transporting establishment of oil and natural gas in china, most of them was buried underground. The steel pipes and its anti-corrosion coating would be corroded by the corrosive media in the environmental condition. The damage originated of corrosion would result in serious environmental pollution and waste of energy. So, quick repair of defective pipes and damaged anti-corrosion coating was important to ensure safe of pipeline. Among various repairing methods, composite material was a best one to achieve quick repair. In this method, new type of adhesive was demanded, which possessed excellent bonding and corrosion resistance properties. In addition, quick solidify was another demand to achieve quick repair. Herein, the target of this thesis was to develop this kind of adhesive, the main researches was as follow.

Firstly, epoxy resin (E-51) was selected as modified material, which would be modified via toughening and solidify.

Secondly, the rules of solidify time changing with adding quantity of curing agent (T-31) and polyurethane in the epoxy resin was researched. The results indicated that the quantity of polyurethane had little effect on the solidify properties, and the solidify time would shortened with the increase of curing agent. Finally, 20~25phr was determined as the best adding quantity, which ensure the adhesive could solidify in two hour.

Thirdly, the toughness was studied, and Shear strength and peel strength of adhesive with different adding quantity of T31 as curing agent and polyurethane as flexibilizer was tested. The results indicated that the toughness largely decreased with the increase of solidify agent. However, with increase of polyurethane, the shear strength would firstly increase and then decrease, and peel strength would firstly decrease and then increase. Comparing above results, the best adding quantity of polyurethane was selected as 20 phr.

Fourthly, the toughness was compared with polyurethane using carboxyl-terminated acrylonitrile-butadiene rubber (CBTN) as flexibilizer, the research results indicated that the modification effect was poorer than that of polyurethane.

Finally, the toughness was further studied using SiO<sub>2</sub> nanoparticle as flexibilizer. The results indicated that the toughness was improved.

**Key words:** Adhesive, Epoxy, Polyurethane, T-31, Modification

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
1.1 本文的选题背景.....	1
1.2 管道外防腐层修复技术.....	2
1.2.1 复合涂层修复.....	2
1.2.2 复合材料修复.....	3
1.3 胶黏剂概述.....	4
1.3.1 胶黏剂的含义.....	4
1.3.2 胶黏剂的主要成分.....	4
1.3.3 胶黏剂的分类.....	5
1.4 环氧树脂胶黏剂概述.....	5
1.4.1 环氧树脂胶黏剂的组成.....	5
1.4.2 环氧树脂胶黏剂的特点.....	5
1.4.3 环氧树脂胶黏剂的分类.....	6
1.4.4 环氧树脂.....	7
1.5 本文研究的主要内容.....	9
<b>第二章 胶黏剂粘接机理及增韧方法</b> .....	10
2.1 胶黏剂的粘接机理.....	10
2.1.1 机械理论.....	10
2.1.2 吸附理论.....	10
2.1.3 扩散理论.....	10
2.1.4 静电理论.....	11
2.1.5 化学键理论.....	11
2.1.6 弱界面层理论.....	11
2.2 环氧树脂胶黏剂的增韧.....	12
2.2.1 环氧树脂胶黏剂的增韧途径.....	12
2.2.2 环氧树脂胶黏剂的增韧技术.....	12
2.3 本章小结.....	15
<b>第三章 环氧树脂胶黏剂的合成及固化研究</b> .....	16
3.1 制备胶黏剂的原料与仪器.....	16
3.1.1 实验原料.....	16
3.1.2 实验设备.....	16

3.2 环氧树脂胶黏剂的制备过程 .....	17
3.3 环氧树脂胶黏剂配方设计的基本原则 .....	18
3.4 环氧树脂胶黏剂的固化改性 .....	19
3.4.1 固化剂 .....	19
3.4.2 固化时间的研究 .....	20
3.5 本章小结 .....	24
<b>第四章 改性环氧树脂胶黏剂的配比优化 .....</b>	<b>25</b>
4.1 胶黏剂性能检测方法 .....	25
4.1.1 抗剪切强度测量方法 .....	25
4.1.2 剥离强度测量方法 .....	27
4.2 聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的增韧改性 .....	29
4.2.1 固化剂对聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的性能影响 .....	29
4.2.2 聚氨酯增韧试验方案 .....	30
4.2.3 试验结果与分析 .....	31
4.3 CTBN对环氧树脂胶黏剂的增韧改性 .....	34
4.3.1 试验方案 .....	34
4.3.2 固化剂对 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂的影响 .....	34
4.3.3 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂的力学性能 .....	35
4.4 纳米二氧化硅颗粒对聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的影响 .....	37
4.4.1 试验方案 .....	37
4.4.2 试验结果与分析 .....	37
4.5 改性胶黏剂的性能检测 .....	38
4.5.1 制备改性环氧树脂胶黏剂 .....	38
4.5.2 钢管除锈及表面处理 .....	38
4.5.3 制作复合材料涂层 .....	39
4.5.4 性能检测 .....	40
4.6 本章小结 .....	41
<b>结 论 .....</b>	<b>42</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>44</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>49</b>

# 第一章 绪论

## 1.1 本文的选题背景

石油是现在社会中使用最为广泛的化石能源之一，被喻为工业的血液。石油从开采到使用的过程中，石油的输运是其中一个非常重要的环节。钢质管道作为我国石油输运中的主要载体，相比于其他输运方式，其具有非常独特的优势<sup>[1-2]</sup>，不仅建设成本和运输成本低，而且具有更好的安全性和密闭性。但是钢质管道在使用的过程中，由于其本身的性质，非常容易受到各种自然环境因素的腐蚀破坏<sup>[3-8]</sup>，当输送的原油具有较高的矿化度，且含有二氧化碳、硫化氢等腐蚀性介质时，非常容易造成管道的腐蚀穿孔。目前虽然采用了多种防腐措施，但是随着管道使用年限的增加，腐蚀状况不断加剧，使管壁的承载强度不断下降，严重时会造成腐蚀穿孔。由于这些缺陷的存在，管道在运行过程中会存在不可预测的危险性，为了使管道能够持续的安全运行，必须对管道的各类缺陷和损伤进行及时的修复<sup>[9]</sup>。

项目组自 2010 年 9 月，对胜利油田分公司油气集输总厂（本文以下简称总厂）所辖的输油管道进行了实地考察，调研了油田钢质管道外防腐层<sup>[10]</sup>在地下的腐蚀情况。在现场调研中我们了解到油田外防腐层遭到破坏的原因有很多，如城建施工、人为破坏<sup>[11]</sup>及环境因素腐蚀等，而且油气管道运输过程中，不法分子的打孔盗油<sup>[12]</sup>、盗气现象也较为严重，这些原因导致了油气管道的局部破坏严重，造成了穿孔漏油，不仅导致了石油资源的大量流失，同时也严重污染了周围环境。管道的腐蚀破坏问题日益突出，已经成为困扰管道安全运行的重要因素。另外管道的原油泄露也对管道运营的周围环境造成了巨大的污染。总厂每年都要投入大量的人力和物力用于管道的巡查、破坏的修复处理及环境的污染治理。

目前对于存在缺陷的旧管道，修复方法已开发出了许多种。对缺陷管道进行修复时，要考虑各种缺陷的不同，有针对性的选择修复方法。各种修复方法对管道缺陷的适用性是不同的，只有采用恰当的工艺，才能对管道的缺陷进行合理的修复，尽可能的延长管道的安全运行寿命。调研发现总厂采用的管道外防腐层修复方法是石油沥青<sup>[13]</sup>涂覆缠绕的方法，管道防腐效果不够理想，该方法还存在很多不足，例如：石油沥青涂层的力学性能较差，与钢质管道的粘结强度比较低，现场施工时需要用明火加热，施工安全性差、

污染环境等；由于石油沥青涂覆缠绕的施工工期长，尤其是在城镇居民区施工时，经常会遭到当地居民的阻拦，工农矛盾严重，不利于施工的顺利进行。这些问题都要求寻找出一种用于油气管道外防腐层修复的新材料，要求该材料不仅具有优良的力学性能、良好的耐蚀性能，而且能够实现管道外防护层的快速修复，提高管道修复层的性能，从而提高修复层的安全性及服役寿命，降低油气管道安全运行的成本。

## 1.2 管道外防腐层修复技术

外修复技术<sup>[14]</sup>是对输油管道外壁进行的一种开挖修复技术，主要对由于腐蚀引起的管壁缺陷及老化破坏的防腐层等进行的修复。外修复技术主要包括焊接修复、复合涂层修复以及复合材料修复等。焊接修复<sup>[15]</sup>是在复合修复技术出现以前主要采用的修复技术，管道公司往往需要对产生缺陷部位进行焊接、打补丁等，严重时，需要更换部分管道。这种方法有着很大的缺点，对缺陷部位管道时进行焊接修复时，管道往往是不可以继续运行的，在经济上不仅会造成一定的损失，而且修复过程中的焊接作业也容易引发安全问题。随着管道修复技术的发展，复合修复技术——复合涂层被用于油气管道的外防腐层的修复中，该技术将复合涂层涂于管道表面，可以将易受腐蚀的钢质管道与外部的腐蚀介质相隔离开，对管道表面具有较好的保护效果。复合修复技术包括涂层修复和复合材料修复。

### 1.2.1 复合涂层修复

复合涂层修复即将防腐涂层涂覆于管道缺陷部位的修复技术。修复流程为：管道检测、查找并定位缺陷位置；管道表面清理和除锈；喷涂底层涂料后，涂覆防腐涂层，固化后检测涂层；回填。当管道的外防腐层受到的破坏不是很严重时，可以采用这种修复方法对防腐层进行修复，可以采用自动喷涂设备或者手动涂刷的方式将防腐材料涂于管道表面。

目前使用比较成熟的防腐涂层有石油沥青涂层、高密度聚乙烯涂层、环氧煤沥青涂层、乙烯基酯玻璃鳞片涂层和 To 树脂涂层<sup>[16-17]</sup>等。但是以上这几种涂层都存在各自的优缺点：石油沥青涂层熔点较低，易发生软化剥离脱落，从而失去保护效果；高密度聚乙烯涂层施工设备庞大，工艺复杂，而且粘结性能较差；环氧煤沥青涂层原料为环氧树脂、煤沥青和固化剂等，并用玻璃布作为增强材料，具有较强的粘结性和非极性，但是

涂层力学性能不好，玻璃布做的增强材料会由于树脂的粘度比较大而不易施工，也会影响防腐效果；乙烯基酯玻璃鳞片涂层以乙烯基酯树脂作为基体，与玻璃鳞片（薄片状玻璃粉）组成的涂料，抗介质渗透性能、耐磨性能都比较好而且热膨胀系数低；To 树脂涂层具有较强的粘结力，与玻璃布结合后，涂层可达到很好的强度、韧性和抗冲击性，但是该涂层的固化速率较慢，价格较高。

### 1.2.2 复合材料修复

复合材料修复技术以高性能树脂作为粘结基体，并用增强纤维作为增强材料，所组成的防护结构具有较高的抗压、抗拉强度和粘结力。复合材料修复技术可以进行现场缠绕施工，固化速率快，施工过程中无需明火加热，安全方便。在复合材料修复技术中，胶黏剂和增强纤维材料作为修复层的主要组成部分，如何选择胶黏剂和增强纤维，对防护性能具有非常重要的决定作用。

#### （1）胶黏剂

胶黏剂的选择首先要求其具有与金属、非金属等具有良好的粘接性能，且具有抗外力冲击的力学性能、较好的耐蚀性、较高的剪切强度和耐热性。在工艺上要求胶黏剂在低温或室温下可以固化，有一定的储存期，溶剂挥发性小，毒性低，粘度适中等。目前应用比较广泛的胶黏剂材料有不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂、环氧树脂和改性环氧树脂等。不饱和聚酯树脂粘度适宜，低温可以固化，现场施工比较方便而且价格相对低廉，但是在固化过程中收缩率比较高，力学性能较低。乙烯基酯树脂与增强纤维之间具有良好的渗透性和粘接性，力学性能、耐腐蚀性及电性能比较好。环氧树脂和改性环氧树脂是应用非常广泛的树脂体系，具有优良的工艺性能、粘接性能和力学性能。

#### （2）增强材料

复合材料修复技术中应用的增强材料<sup>[18]</sup>有玻璃纤维、碳纤维或织物等。增强材料具有非常好的强度，修复补强的效率高，而且具有很好的可设计性。在修补缺陷管道时，可以有针对性的设计增强纤维的厚度、层数、纤维分布等。除此之外，纤维增强修复材料还有质量轻、强度高、耐蚀性好的优点，不仅运输方便，而且易剪裁，施工过程中，所需设备简单，无需明火加热，安全性高，对缺陷管道修复的可靠性强、效果好，在管道修复中具有明显的优势。

在复合材料修复技术与产品开发方面，国内外研究人员虽然已经有了初步的研究，

但是目前采用的复合修复材料在配伍性、耐腐蚀性、力学性能等方面仍然存在诸多问题，基于修复技术的发展需求，开展复合材料的改性研究，尤其是胶黏剂改性研究，对油气管道缺陷的修复具有重要的意义。

## 1.3 胶黏剂概述

### 1.3.1 胶黏剂的含义

胶黏剂<sup>[19-20]</sup>是能够将不同材料粘接在一起的一类物质的统称，它主要通过表面接触的界面作用，将不同物质的表面粘接在一起。胶黏剂在人类的历史上，具有非常长久的使用历史。早在几千年前，人类就已经开始使用胶黏剂了，从许多出土的文物可以看出，人类已经学会了运用粘土、淀粉、橡胶、松香等作为天然的胶黏剂来使用，不论是瓷器、漆器还是家具、木船等，都有使用胶黏剂的地方。在上世纪初，随着科技和工业技术的发展，大量的合成橡胶和合成树脂出现，综合性能好、粘接强度高的各类合成树脂胶黏剂不断被开发使用<sup>[21-22]</sup>。目前，胶黏剂的应用已经十分的广泛，在国民经济各部门中，例如木材家具、民用建筑、航天航空、造车造船、服装设计、医疗器械等等，胶黏剂已经成为不可或缺的材料。

### 1.3.2 胶黏剂的主要成分

胶黏剂一般是由基料以及固化剂、增塑剂、填料、偶联剂、促进剂、增稠剂、稳定剂、乳化剂等其他多种添加剂配合而成的混合物<sup>[23]</sup>。

基料也叫基体，是组成胶黏剂的主要成分，作为基料的材料可以是天然的聚合物，也可以是合成的聚合物，还可以是无机物。基料是胶黏剂具有粘结性的根本成分，主要为树脂和橡胶两类，基料的性能影响着胶黏剂粘接接头的性能和胶黏剂的物理机械性能。

作为改善和提高胶黏剂性能的其他添加剂都起着各自不同的作用。固化剂是可以把低聚或者是单体分子变为高聚线性或是网型聚合物的物质。胶黏剂的粘度太大时，为了施工方便，则需要加入起到稀释作用的溶剂。增塑剂是胶黏剂的玻璃化温度和熔融温度，并改善胶黏剂脆性的物质。有时为了降低成本，还需要加入不会与主体材料发生化学反应，但能够改变胶黏剂性能的固体材料，即填料。偶联剂的分子中既具有极性部分也具有非极性部分，它既能与极性物质相互结合，也能与非极性物质结合，它在胶黏剂的工业中应用非常广泛，还有其他起着增稠、防老化、增加稳定型的各类添加剂。

### 1.3.3 胶黏剂的分类

由于胶黏剂种类繁多，而且具有多种多样的性能，所以胶黏剂的分类依据不同的分类标准，具有很多种分类方式。

(1) 按照胶黏剂的来源可分为：天然胶黏剂和合成胶黏剂。天然胶黏剂例如淀粉糊、皮胶、骨胶等。合成胶黏剂例如环氧胶、丙烯酸胶、有机硅胶等。

(2) 按胶黏剂的主要成分可以分为：无机物胶黏剂和有机物胶黏剂。无机物制成的胶黏剂例如硅酸盐类、磷酸盐类等。有机物胶黏剂又分为天然类和合成产物类。天然类包括动植物蛋白等，合成类包括各种合成树脂类胶黏剂和合成橡胶类胶黏剂以及其混合型胶黏剂。

(3) 按照胶黏剂的固化方式可分为：溶剂挥发型、化学反应型和热熔型三种类型。

(4) 按照胶黏剂的状态有：溶液型、乳液型、膏糊型、粉末型、膜状型和固体型等。

(5) 按胶黏剂的应用工艺特点可分为：低温固化型、室温固化型、中温固化型和高温固化型的胶黏剂。

## 1.4 环氧树脂胶黏剂概述

### 1.4.1 环氧树脂胶黏剂的组成

以环氧树脂作为基料的胶黏剂就是环氧树脂胶黏剂，除了环氧树脂之外，其主要成分还有固化剂、稀释剂、填充剂、增韧剂、偶联剂、阻燃剂、促进剂、稳定剂等。胶黏剂中的各种组成成分都起着不同的作用，固化剂与增韧剂是两种必须添加的成分。

### 1.4.2 环氧树脂胶黏剂的特点

环氧树脂胶黏剂作为一种化工材料，在社会的各个行业和领域有着非常大应用范围。以环氧树脂胶黏剂作为胶接材料的胶接技术其作用越来越大，在传统工艺中，可以替代部分连接技术，而且还可以用此种材料开发新型材料等。如玻璃钢、塑钢复合管材和环氧聚合物水泥等。环氧树脂胶黏剂不仅在工业部门中使用，其与人们的生活必备用品也息息相关。环氧树脂胶黏剂能够被如此广泛的应用和重视，主要是因为其具有优异的性能特点<sup>[24]</sup>。

(1) 环氧树脂胶黏剂应用范围广，可以与很多种材料相互粘接，无论是金属还是

非金属，例如水泥、玻璃、石料、木材等等各种材料，环氧树脂胶黏剂都可以与他们很好的粘接在一起。

(2) 粘接力非常大，具有很高的强度，环氧树脂胶黏剂中含有很多的极性键基团，在与其他物体相互粘结时，可以产生很强的粘接力。固化后具有好高的机械强度。

(3) 固化收缩影响小，环氧树脂胶黏剂在固化过程中，不会产生挥发副产物，尺寸变化很小，而且不易发生热胀冷缩的现象。因此进行粘接时，粘接物不会发生变形。

(4) 具有很好的绝缘性，不易导电，环氧树脂胶黏剂的固化产物电阻率非常高，是一种非常好的绝缘材料，粘接带电器件时，不会出现漏电情况。

(5) 固化产物化学性稳定，耐碱性、耐酸性、耐水性、耐油性、耐溶剂性都非常高。所以不易发生腐蚀和老化。

(6) 性能设计性强，环氧树脂可以和其他很多种树脂、橡胶相容，与填料、增韧剂、固化剂等其他添加剂可以很好的混合，所以环氧树脂胶黏剂的性能具有很大的设计空间，在胶黏剂的粘接强度、韧性等方面可以根据需要进行调节，可以配制出多种性能特殊的环氧树脂胶黏剂。

(7) 非常好的工艺性，施工工艺简单、操作容易、效率高、成本低、固化产物质量轻，所以在施工时可以降低劳动强度，节省开支。

### 1.4.3 环氧树脂胶黏剂的分类

到目前，虽然环氧树脂胶黏剂已经被广泛的使用，而且环氧树脂胶黏剂的种类很多，但是并没有统一的分类方法和标准对其进行分类。通常使用的分类方法有以下几类。

(1) 按主要组成环氧树脂胶黏剂可以分为：纯环氧树脂胶黏剂（或没有经过改性的环氧树脂胶黏剂）与改性环氧树脂胶黏剂（或复合环氧树脂胶黏剂）这两类。

(2) 按照环氧树脂胶黏剂的使用用途可以分为：机械用胶、家具用胶、建筑用胶、生活用胶、医疗用胶、航空用胶<sup>[25]</sup>、电子用胶<sup>[26]</sup>、汽车用胶等。

(3) 按照环氧树脂胶黏剂的固化条件可以分为：冷固化胶、热固化胶和其他方式固化胶。

(4) 按照环氧树脂胶黏剂的形态可以分为：无溶剂型环氧树脂胶黏剂、水性环氧树脂胶黏剂、有溶剂型环氧树脂胶黏剂、薄膜状环氧树脂胶黏剂和膏状环氧树脂胶黏剂等。

(5) 按照环氧树脂胶黏剂的粘接强度可以分为：结构胶、次受力结构胶和非结构胶。

#### 1.4.4 环氧树脂

##### 1.4.4.1 环氧树脂的定义

环氧树脂<sup>[27]</sup>是一类化合物的总称，这类化合物的特点是其分子结构中带有至少两个或者两个以上的环氧基团。在一定条件下，能够与其他化学试剂反应生成相互交联的网状固化物。环氧树脂的种类很多，分子量属于低聚物。所以为了与固化后的环氧树脂相互区别，也称其为环氧树脂低聚物。

##### 1.4.4.2 环氧树脂的种类

环氧树脂使用非常广泛，并且新的环氧树脂品种不断被人们研发出来，其种类繁多，一般分类如下：

(1) 按照环氧树脂的状态分类可以分为：液态环氧树脂和固态环氧树脂。在 25℃ 时，可以流动的环氧树脂就是液态环氧树脂，如双酚 A 环氧树脂。在 25℃ 时形态是固体的环氧树脂就是固态环氧树脂。

(2) 按照环氧树脂的化学结构<sup>[28]</sup>可以分为：缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂、缩水甘油酯类环氧树脂、脂环族环氧树脂、环氧化烯烃类环氧树脂等。

(3) 按照环氧树脂合成方法可分为：由环氧氯丙烷与相应的醇、酚、酸、胺缩合而成的环氧树脂，例如缩水甘油醚类环氧树脂、缩水甘油胺类环氧树脂等；由过氧酸与烯类化合物的双键加成而合成的环氧树脂，例如脂环族环氧树脂和环氧化烯烃类环氧树脂。

(4) 按照环氧树脂的主要组成成分可分为：二酚基丙烷环氧树脂、氯改性二酚基丙烷环氧树脂、苯酚多环氧树脂、丙三醇环氧树脂、有机磷环氧树脂、酚酞环氧树脂、三聚氰酸环氧树脂等等很多种类。

##### 1.4.4.3 环氧树脂的基本性能

在环氧树脂应用时，环氧树脂主要的基本性能是很重要的选择根据。

(1) 外观与色泽：环氧树脂的外观和状态是由其分子量决定的，分子量越低，环氧树脂的粘度就越低，随着分子量的增加，其状态逐渐变得粘稠直至成为固态。固态的

环氧树脂为了使用方便，生产厂家会制作成薄片状产品。环氧树脂本身是透明的，在制作加工时，由于工艺原因，其色泽会呈现黄色。

(2) 粘度和软化点：在环氧树脂的施工操作过程中，其粘度和软化点是一个重要的指标。环氧树脂的分子量由低到高，其粘度也随着分子量的变化由低粘度的液体变为高粘稠液体直至为高软化点的固体。高粘稠的纯环氧树脂的粘度在室温情况下有时不易测得，所以有的环氧树脂的粘度值为 40℃ 时测定的。固体环氧树脂是多种分子的混合物，没有固定的熔点，其由固态变为液态是一个受热软化过程，对应的软化温度称为软化点。软化点是使固态环氧树脂加热熔融和控制其流动状态的重要指标。

(3) 环氧值、环氧质量分数和环氧当量：环氧值<sup>[29]</sup>是指在 100g 环氧树脂中所含有环氧基的物质的量，在计算固化剂的用量时，经常用到环氧值，固化剂用量是指在每 100g 环氧树脂中加入固化剂的量。环氧质量分数是指在 100g 环氧树脂中含有的环氧基的质量。环氧当量是指含有 1mol 环氧树脂的质量。

(4) 平均分子量及分子量分布：环氧树脂是由不同分子量、不同链长和不同聚合度的同系物组成的混合物。它的分散范围被称作分子量分布或聚合度分布，其分子量是一个平均值。环氧树脂平均分子量和分子量分布对其固化产物的机械强度和耐热性能有影响作用。

(5) 羟基当量：含有一当量羧基的环氧树脂的质量就是羧基当量，羧基是环氧树脂的主要反应基团，是极性基团。当环氧树脂中的环氧基含量很低时，环氧树脂要发生固化交联反应，其主要靠的就是羟基，所以羟基当量也是在环氧树脂的应用中的一个重要指标。

(6) 可水解氯：在生产环氧树脂过程中，由于闭环反应不完全，残留的氯醇醚就会产生可水解氯。可水解氯的含量在一定程度上能够影响环氧树脂的性能，固化时间的快慢和固化产物的物化性能都能受到较大的影响。环氧树脂的纯度越高，可水解氯含量就越少，但是生产成本就会越高，所以在使用时，可以根据实际需要选取。

(7) 无机氯值：在生产环氧树脂的过程中，由于残留的氯化钠而引起的无机氯值。氯化钠是生产环氧树脂的副产物，尽管会对其进行处理，但并不能完全去除干净。当环氧树脂固化后，无机氯值能够对固化物的电气性和耐水性产生影响。

(8) 挥发分：在生产环氧树脂的过程中，都会有一定量的溶剂和水分的残留以及

一些分子量很小的环氧化合物，这些物质能够使环氧树脂带有一定的挥发分。挥发分很高时，会严重影响到制品的质量，会造成制品起泡和中空等缺陷。

## 1.5 本文研究的主要内容

本课题针对存在缺陷旧管道的修复问题，通过调研了解了国内外钢质管道外防腐层修复技术的现状，调研了总厂所辖管道修复时所采用的石油沥青涂覆缠绕方法的不足以及复合材料修复技术的优缺点。在复合材料修复中，胶黏剂的选用对防腐层的防护性能具有至关重要的决定作用。本课题的研究工作是首先对胶黏剂基体材料的选择，并在此基础上对其进一步改性，然后通过设计实验制备路径对胶黏剂进行改性合成，设计实验来筛选力学性能和粘结性能最佳的胶黏剂配比。本文的主要研究内容包括：

(1) 根据管道修复的实际作业工况条件，通过文献调研从多种性价比较高的胶黏剂中筛选，主要考虑胶黏剂的粘结强度、固化时间、力学性能等。确定以环氧树脂(E-51)作为胶黏剂基体，并采用聚氨酯和端羧基聚丁二烯丙烯腈液体橡胶(CTBN)作为增韧剂，对环氧树脂胶黏剂的性能进行增韧改性，在此基础上添加扩链剂 1, 4-丁二醇( $C_4H_{10}O_2$ )、偶联剂 3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺(KH-550)等添加剂，对环氧树脂胶黏剂的抗剥离强度及剪切强度进行进一步的改性。

(2) 设计实验方案合成改性胶黏剂，测量环氧树脂、固化剂与增韧材料在不同配比下对胶黏剂固化时间的影响。根据正交实验设计原理组合配制环氧树脂与各种添加剂组分的含量，制备复合胶黏剂，然后制作用于测量环氧树脂胶黏剂性能的标准试样，采用TY8000 伺服拉力试验机测量环氧树脂胶黏剂的剥离及抗剪切力学性能。根据性能评价结果，进一步优化胶黏剂各组分的配比，合成性能优良的胶黏剂，然后采用剥离法检测复合材料对有底漆钢管表面的剥离强度。

## 第二章 胶黏剂粘接机理及增韧方法

### 2.1 胶黏剂的粘接机理

胶黏剂的粘接主要在相互接触的界面之间进行的，这是一个复杂的物理和化学过程。在发生粘接时，要求胶黏剂能够对被粘接物的表面进行充分湿润，即固体物表面对胶黏剂具有良好的亲和性，并且胶黏剂和被粘接物之间能够形成良好的结合力，主要包括机械结合力、分子间作用力和化学键力。随着胶黏剂的发展运用，人们研究胶黏剂的过程中，总结了很多胶黏剂粘接的理论，由于影响粘接的因素是非常复杂的，所以至今并没有得出全面唯一的理论，主要的胶粘理论有：机械理论、吸附理论、扩散理论、静电理论、化学键理论、弱界面层理论等。

#### 2.1.1 机械理论

机械理论是对胶黏剂的粘接进行解释的最早的理论，在 1925 年由 Mcbain 和 Hopkis<sup>[30]</sup>提出，该理论认为被粘接的物体表面存在许多凹坑和空隙，当把胶黏剂涂覆到被粘物表面时，胶黏剂渗入到表面的空隙中，并把粘接界面上的空气排除。当胶黏剂固化后，界面区产生了啮合力，可以将被粘物嵌结锚合在一起。总之，机械理论就是将粘接解释为简单的机械锁定过程。该理论在解释表面粗糙多孔的粘接作用时，具有一定的说服力。但在表面比较光滑的物体相互粘接时，该理论无法很好的解释。

#### 2.1.2 吸附理论

吸附理论<sup>[31]</sup>被认为是胶黏剂发生粘接作用的主要原因，该理论认为粘接力的主要来源是胶黏剂与被粘物体表面的分子作用力，即范德华力和氢键力。当胶黏剂涂覆到被粘物表面时，胶黏剂分子由于布朗运动会向被粘物表面扩散。在此过程中，两界面的分子和极性基团相互靠近，当胶黏剂与被粘物表面分子之间的距离小于产生分子间作用力的最大距离时，粘接界面之间就会产生相互吸引的分子间作用力，即范德华力，从而使胶黏剂与被粘物体牢固的粘接在一起。吸附理论以分子间作用力作为产生粘接力的主要因素，但不是唯一因素，其他因素在特殊情况下也能起主导作用。

#### 2.1.3 扩散理论

扩散理论认为胶黏剂与被粘物相互接触时，胶黏剂分子与被粘物表面的分子之间由

于热运动的原因，可以通过界面相互扩散到对方的体系中去，即胶黏剂与被粘接物在界面上发生互溶现象。这种互溶使胶黏剂与被粘物混为一体，从而实现胶接。当被粘物是聚合物时，可以通过扩散理论来进行解释。当胶黏剂与聚合物材料存在相溶性并发生互溶时，因为存在长链分子和链段，使胶黏剂与聚合物分子混合纠缠在一起，实现粘接。但是被粘物为金属、陶瓷、玻璃等无机物时，被粘物无法与胶黏剂发生扩散互溶，这种情况就不能用扩散理论来解释了。

#### 2.1.4 静电理论

静电理论又称为双电层理论。该理论认为，当胶黏剂与被粘物表面粘接在一起时，在相互粘接的界面上会产生电子转移形成双电层。由于双电层所带的电荷是相反极性的，双电层之间会产生静电引力，这种静电引力使胶黏剂与被粘物之间产生粘接力。当胶黏剂从金属表面快速剥时，通过仪器确实能检测到电荷的存在，这是证明静电理论的有力证据。在一定情况下静电理论确实能够解释一些粘接现象，但是当被粘物与胶黏剂的性能相近的聚合物时，粘接界面之间不会出现双电层，用静电理论无法很好的解释这种粘接现象。

#### 2.1.5 化学键理论

化学键理论认为胶黏剂与被粘接的物体之间可以形成化学键，这些化学键可以提供粘接力。当它们粘接在一起时，由于化学反应，会使得胶黏剂与被粘物之间生成化学键，这是该理论的基础。化学键属于分子内的作用力，其强度比分子间的作用力高出 1~2 个数量级，所以化学键可以使粘接界面之间形成很高的粘接强度。形成的化学键主要是离子键和共价键，但是只有在胶黏剂与被粘物的界面之间，达到形成化学键一定的量子化条件时，在胶黏剂与被粘物的接触点才会形成化学键。在可以发生化学反应并形成化学键的粘接界面之间，可以用化学键理论来解释粘接力产生的原因，但是该理论并不能对其他类型的粘接现象做出解释。

#### 2.1.6 弱界面层理论

弱界面层理论<sup>[32]</sup>认为，在胶粘剂、被粘物表面情况、环境以及它们的联合作用下，当胶粘剂、被粘物表面和环境中的低分子或杂质集中在粘接界面附近时，胶黏剂与被粘物表面在聚合成型的过程中，造成了界层结构的不均匀性，这种不均匀性就有可能生成

弱界面层，弱界面层会出现在粘接界面的局部或整个界面上，其主要是由低分子物质或杂质组成的。

## 2.2 环氧树脂胶黏剂的增韧

单独的环氧树脂是具有热塑性的高分子低聚物，单纯使用环氧树脂并没有什么应用性能，必须加入一些特定的固化剂，使环氧树脂在一定条件下发生固化反应，并生成网状结构的固化物，才拥有一定的机械性能和粘接性能。但是此时的固化产物还存在脆性太大、韧性太差的缺点，这种固化物不耐冲击，易发生开裂和剥离。为了提高固化物的柔韧性和粘结力，目前所使用的方法就是加入一定的增韧剂对其进行增韧，才能达到使用目的。

### 2.2.1 环氧树脂胶黏剂的增韧途径

在环氧树脂胶黏剂的使用中，对于增韧的研究已经取得了很大的进展，增韧途径主要有以下几种<sup>[33]</sup>：

(1) 在胶黏剂中加入橡胶弹性体或者是热塑性塑料等，它们作为胶黏剂的第二相进行增韧改性。

(2) 在胶黏剂中加入热塑性塑料，使其交叉穿梭在环氧树脂网状结构中，并使固化物成为半互穿网络型聚合物，以此来对胶黏剂进行增韧改性。

(3) 改变环氧树脂胶黏剂固化物的相互交插穿梭网状结构组成，使固化物分子链的活动能力得到提高，以此来对胶黏剂进行增韧改性。

(4) 改变胶黏剂固化物中分子状态度的均匀性，使固化物产生有利的塑性变形，利用这种非均匀结构使胶黏剂实现增韧的目的。

(5) 往环氧树脂胶黏剂中添加无机填充剂进行增韧改性。

### 2.2.2 环氧树脂胶黏剂的增韧技术

#### 2.2.2.1 聚氨酯增韧环氧树脂<sup>[34-35]</sup>

聚氨酯是指主链上含有重复氨基甲酸酯基团的一类化合物的统称。聚氨酯具有优异的弹性和耐低温等性能，是一种性能非常好的环氧树脂增韧剂，聚氨酯改性的环氧树脂不仅有很高的强度和弹性，其耐冲击、耐冷、耐热等性能也非常优良。聚氨酯在对环氧树脂进行增韧改性时，聚氨酯的分子链段能够没有规律的与环氧树脂的分子链段相互交

又穿梭在一起,生成的网状结构被称作互穿聚合物网络结构。

互穿网络聚合物结构<sup>[36-38]</sup>是指至少两种不同的聚合物经过混合而相互交叉混合在一起而形成网状聚合物结构。这种网络结构之间的相互穿插是一种机械的交叉,没有发生化学反应,这种没有规则的相互交叉穿梭的网络结构使得整个体系中不同的组分间具有了“协同效应”。在用聚氨酯增韧的环氧树脂体系中,因为聚氨酯的溶解度与环氧树脂是不一样的,所以当胶黏剂固化时,聚氨酯在原来相互混溶的体系中分离出来,产生一定程度的相分离<sup>[39-42]</sup>,但是由于这种互穿网络聚合物结构相互交叉缠绕在一起,即“强迫互溶”。聚氨酯穿插在网状结构中,由于协同作用,提高了聚合物的性能<sup>[43-46]</sup>。网状聚合物在外力的作用下产生裂纹时,这种相互穿插的网状结构不仅可以阻止裂纹的延伸,而且可以分散受到的作用力<sup>[47-50]</sup>,使得这种力沿着网络结构的传递改向并分散。相比于单一的聚合物,互穿网络聚合物结构的分子链段无规律性的穿插缠绕,使得材料整体上抗破坏力的能力和韧性增强,通过这个特殊结构,实现了聚氨酯对环氧树脂的增韧。

#### 2.2.2.2 橡胶弹性体增韧环氧树脂

橡胶弹性体增韧环氧树脂<sup>[51-53]</sup>是将橡胶粒子分散混合到固化的环氧树脂基体之中。橡胶弹性体能够提高环氧树脂的机械性能和强韧性。在混合体系之中,橡胶粒子以颗粒状的形式分散在环氧树脂相中。混合物为液态时,橡胶粒子能很好的混溶在环氧树脂中。混合物固化时,橡胶粒子发生相分离现象而形成“海岛结构”<sup>[54]</sup>,橡胶粒子使得固化物应力集中,并诱发产生银纹、孔洞和剪切带,它们的产生吸收大量能量,降低破坏性裂纹产生,这就是银纹机理<sup>[55]</sup>。固化物受到破坏力并产生裂纹时,裂纹的尖端能量几种,使得裂纹向前延伸,在裂纹的前端,如果有粘接的橡胶颗粒,能够吸收掉裂纹的能量,阻止裂纹延伸,从而达到增韧的效果,这就是拉伸撕裂机理<sup>[56]</sup>。目前用于增韧环氧树脂增韧的橡胶有:端羧基丁腈橡胶(CTBN)、聚硫橡胶、端羟基丁腈橡胶、液体无规羧基丁腈橡胶、聚氨酯弹性体等。

#### 2.2.2.3 热塑性树脂增韧环氧树脂

热塑性聚合物也是一种性能非常好的环氧树脂增韧剂,其具有很好的韧性、高模量和耐热性等优点。使用热塑性聚合物改性环氧树脂不仅能获得较高的韧性,而且还能弥补橡胶改性环氧树脂降低其固化物的模量和玻璃化温度的缺点。目前用于增韧改性环氧树脂的热塑性聚合物有:聚醚砜、聚醚醚砜、聚醚醚酮、聚醚酰胺聚碳酸酯、芳香族聚

酯等。

#### 2.2.2.4 热致液晶聚合物增韧环氧树脂

热致液晶聚合物作为一种环氧树脂增韧剂，其对环氧树脂的增韧产物具有优异的力学性能和耐热性。作为增韧剂使用时，只需要很少的添加量，就能起到很好的增韧效果，而且能够提高环氧树脂的弹性模量，对固化产物的玻璃化温度也略有提高。热致液晶聚合物增韧改性的环氧树脂，在其固化产物中，热致液晶聚合物与环氧树脂形成“海岛”式结构，并向两相互穿的网状结构转变。热致液晶聚合物有很好的韧性和断裂伸长率，在破坏力的作用下，互穿网状结构不仅能吸收分散应力，并且阻止了裂纹的产生及延伸，有效地提高了基体的韧性。

#### 2.2.2.5 核壳聚合物增韧环氧树脂

核壳聚合物是一类聚合物复合粒子，作为一种环氧树脂增韧剂，其由至少两种单体通过乳液聚合而成，并且分为核与壳两部分，起着不同的作用。其内核部分的成分为橡胶，具有弹性伸缩的性能。外壳是玻璃化温度比较高的塑料，壳层不仅可以保护内核，还可以把颗粒很好的分离开。在对环氧树脂增韧时，能够使得核壳聚合物颗粒在环氧树脂基体中更好的分散，并增加与基体之间的相互作用力。由于核壳聚合物粒子特殊结构，核与壳分别起到不同的作用，核壳聚合物在对环氧树脂增韧改性时，不仅能实现增韧的作用，还可以降低固化物的内应力，并提高了粘接力和抗冲击的能力。

#### 2.2.2.6 刚性粒子增韧环氧树脂

刚性粒子作为增韧剂改性环氧树脂时，刚性粒子的弹性模量、尺寸大小以及其与环氧树脂基体之间的粘接性都是需要考虑的关键因素。刚性粒子分散在环氧树脂基体中，可以有效的抑制裂纹的延伸和吸收应力。纳米二氧化硅颗粒<sup>[57]</sup>是一种常用的增韧剂。纳米材料由于具有很大的比表面积，因此其表面活性很强，和环氧树脂基体间很好的结合。纳米二氧化硅颗粒均匀地分散在环氧树脂基体中，当固化物受到外力破坏时，纳米二氧化硅颗粒与环氧树脂之间产生银纹作用，吸收大量的冲击能量，阻止裂纹的扩散和延伸，从而实现增韧的目的。另外纳米二氧化硅颗粒还可以改变环氧树脂基体内的应力集中，提高环氧树脂胶黏剂的综合性能。

## 2.3 本章小结

本章阐述了胶黏剂的粘接机理，并介绍了环氧树脂胶黏剂一些基本的增韧方法以及各种增韧方法的增韧机理和增韧的优缺点。

## 第三章 环氧树脂胶黏剂的合成及固化研究

环氧树脂胶黏剂是一类性能十分优良、应用非常广泛的胶黏剂。为了能够满足埋地管道外防腐层修复的要求，根据现场施工情况，为了减少工农矛盾的发生，破损及缺陷管道的修复要求在尽量短的时间内完成，这就要求环氧树脂胶黏剂能够实现快速固化，所以需要对胶黏剂的固化性能进行改性；同时针对环氧树脂胶黏剂固化后产物韧性较差的特点，还需要对环氧树脂胶黏剂进行了增韧改性。

### 3.1 制备胶黏剂的原料与仪器

#### 3.1.1 实验原料

制备环氧树脂胶黏剂的基料及所需添加剂如表 3-1 所示：

表 3-1 制备环氧树脂胶黏剂的原料一览表

Table3-1 The list of raw material for making epoxy adhesive

名称	材料	来源
基体	环氧树脂 WSR618 (E-51)	蓝星新材料无锡树脂厂
增韧剂	聚氨酯 (PU)	东营市华盾聚氨酯材料厂
	纳米二氧化硅 (3000 目)	淄博海纳高科材料有限公司
	端羧基丁腈橡胶 (CTBN)	淄博齐龙化工有限公司
固化剂	T-31 固化剂	蓝星新材料无锡树脂厂
扩链剂	1, 4-丁二醇 ( $C_4H_{10}O_2$ )	天津市光复精细化工研究所
偶联剂	3-三乙氧基甲硅烷基-1-丙胺 (KH-550)	南京向前化工有限公司
促进剂	乙二胺 $H_2NCH_2CH_2NH_2$	莱阳市康德化工有限公司
稀释剂	丙酮	天津化学试剂有限公司
清洗剂	乙醇	莱阳市康德化工有限公司

#### 3.1.2 实验设备

制备环氧树脂胶黏剂，所用的实验仪器如表 3-2 所示：

表 3-2 制备环氧树脂胶黏剂实验仪器一览表

Table3-2 The list of experimental instruments for making epoxy adhesive

名称	型号	厂家
四口烧瓶	24×24×24×24	东营海达玻璃仪器化学试剂经营部
电子天平	FA2004N	上海精密科学仪器有限公司
数字控温电热套	98-1-C	天津市泰斯特仪器有限公司
数显不锈钢鼓风干燥箱	GZX-9023 MBE	上海博讯实业有限公司医疗设备厂
数显恒温油浴锅	HH-SA	金坛市城东光芒仪器厂
精密增力电动搅拌器	JJ-1 (100W)	
伺服拉力试验机	TY8000	江都市天源试验机机械有限公司

除了以上所提到的仪器之外，实验中另外还需要用到的其他仪器还有：烧杯、玻璃棒、胶头滴管、蒸馏管、锥形瓶、弯管、电吹风、铁架台、量筒、毛刷、药匙、温度计、塑胶管、剪刀、一次性塑料手套、口罩等。

### 3.2 环氧树脂胶黏剂的制备过程

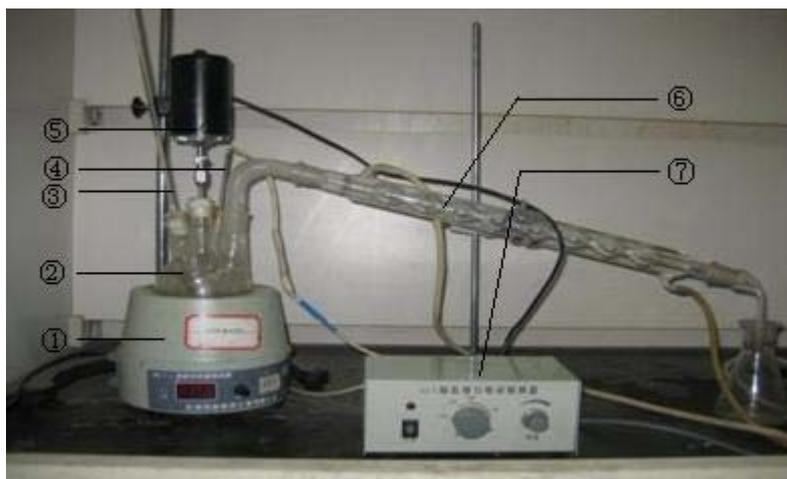
本实验选用环氧树脂 E-51 作为基体原料，采用聚氨酯和端羧基丁腈橡胶作为增韧剂进行增韧改性，并加入一定量偶联剂 KH-550 和扩链剂 1, 4-丁二醇，反应制得环氧树脂胶黏剂，然后加入 T-31 固化剂进行固化。

具体实验合成步骤如下：

(1) 用 FA2004N 电子天平称量 100g 环氧树脂 E-51。当气温较低时，环氧树脂的黏度会比较大而不易量取，这时需要将环氧树脂放入鼓风干燥箱中，在 70℃ 下预热一定时间，其目的是降低环氧树脂的黏度，精确称量。然后将称量好的环氧树脂倒入四口烧瓶中。

(2) 按照实验方案用电子天平分别称量一定量的增韧剂、0.2g 偶联剂 KH-550、0.2g 扩链剂 1, 4-丁二醇，并倒入到四口烧瓶中；

(3) 按照图 3-1 所示组装合成环氧树脂胶黏剂的实验装置；



①数字控温电热套 ②四口烧瓶 ③温度计 ④热电偶  
⑤搅拌电机 ⑥冷凝器 ⑦精密增力电动搅拌器

图 3-1 合成环氧树脂胶黏剂的实验装置图

Fig3-1 The experimental set up for making epoxy adhesive

(4) 打开数字控温电热套的开关，温度设置为 100℃；打开精密增力电动搅拌器的开关，将其转速调到合适的速度；

(5) 在 100℃恒温条件下加热搅拌 1 小时，然后停止加热搅拌，将合成的样品倒入烧杯中，用保鲜膜将烧杯口密封，并冷却至室温；

(6) 按照实验方案在样品中加入一定量的固化剂 T-31、1ml 乙二胺和 1ml 丙酮，搅拌 3 分钟使混合均匀；

(7) 在标准试验样片上涂胶并缠绕玻璃布，测量改性后环氧树脂胶黏剂的性能。

### 3.3 环氧树脂胶黏剂配方设计的基本原则

环氧树脂胶黏剂的配方设计制备性能优异、复合应用条件胶黏剂的前提。一般有一下几条基本原则：

(1) 清楚环氧树脂胶黏剂各组分的性能、作用与用量：环氧树脂胶黏剂是一种复杂的多相混合物，环氧树脂、固化剂、增韧剂等添加剂品种繁多，而且作用各不相同，必须根据用途和实际需要进行筛选各组分，再确定其用量。

(2) 清楚被粘物的种类、性质、组成和形态：被粘物品种也是各种各样，既有金属，又有非金属，每类又有诸多品种，只有清楚的了解被粘物的各种性质，才能选出恰当合理的胶黏剂。

(3) 明确被粘物体工作条件、使用要求：受力情况、环境因素、接触介质、密

封性能、电气性能、使用寿命、老化性能、应用范围、施工方式等。

(4) 考虑工艺上的可能性：各种环氧树脂胶粘剂的固化都有一定的条件，包括压力、稳定、时间等。

(5) 注意生产成本和原料来源。

### 3.4 环氧树脂胶黏剂的固化改性

环氧树脂是一种线型结构的热塑性树脂，单纯的使用环氧树脂时不会发生硬化生成聚合物，所以单独的环氧树脂并不具有使用性能，为了使环氧树脂获得使用性能，需要在环氧树脂中加入固化剂进行固化改性，固化剂与环氧树脂之间发生化学反应，使环氧树脂由原来的线型结构变为网状结构或体形结构的固化产物，这时环氧树脂才具有了真正的使用价值，而且固化剂的加入也会影响到固化产物的性能，所以固化剂是环氧树脂胶黏剂中一个重要组成成分。固化剂又被称作硬化剂或者交联剂，它是一种能够和环氧树脂的环氧基及羟基发生作用，并能增进或控制树脂固化反应的物质或混合物。

#### 3.4.1 固化剂

固化剂的种类有很多，按照不同的分类标准，可分为不同形式的类别：根据固化剂的状态可以分为液体固化剂和固体固化剂；根据固化所需的温度不同可以分为加热固化剂和室温固化剂；根据化学结构类型的不同，可分为胺类固化剂、酸酐类固化剂、树脂类固化剂、咪唑类固化剂及潜伏性固化剂等<sup>[58-63]</sup>。胺类固化剂：此类固化剂种类很多，包括脂肪胺类、芳香胺、聚酰胺等单一型和改性胺。酸酐类固化剂：一般分为芳香族酸酐、脂环族酸酐、长链脂肪族酸酐、卤代酸酐及酸酐加成物等。此类固化剂一般挥发性比较小，低刺激性，低毒性。此外还有酚醛树脂固化剂、聚硫醇化合物、醇酸树脂固化剂、阴离子聚合型固化剂、阳离子聚合型固化剂、潜伏性固化剂等多种类型。

T-31 环氧树脂固化剂是一种常用的固化剂。T-31 固化剂属于酚醛胺类固化剂，是一种透明的棕色粘稠液体，易溶于丙酮、乙醇、二甲苯等有机溶剂，微溶于水，毒性极小。T-31 固化剂具有非常好的耐蚀性和抗渗透性，而且固化速度快、粘接强度高、操作使用方便，其成本价格也相对较低，所以具有非常广泛的应用范围。根据需要在环氧树脂胶黏剂加入适量 T-31 固化剂，调节固化反应速度，使环氧树脂胶黏剂既能保证室温下的固化速度，又能保证固化产物具有较好的力学性能。T-31 固化剂中含有大量的羟基、

胺基和仲胺基等活性基结构，分子中含有较多的氢，能够与环氧树脂中的环氧基发生反应，从而使环氧树脂胶黏剂固化；同时该固化反应是一个放热过程，反应中放出的热能进一步加速环氧树脂胶黏剂的固化，所以 T-31 固化剂对环氧树脂胶黏剂具有很好的固化作用。

### 3.4.2 固化时间的研究

对环氧树脂胶黏剂进行改性，研究胶黏剂的固化性能，固化剂和增韧剂的添加量对固化性能都有影响。固化性能改性研究的主要内容是研究固化剂与增韧剂的添加量对环氧树脂胶黏剂固化时间的影响规律。第一步，固定固化剂的添加量，改变增韧剂的添加量，测试增韧剂与固化时间之间的关系；第二步，固定增韧剂的添加量，改变固化剂的添加量，测试固化剂与固化时间之间的关系。

#### 3.4.2.1 胶黏剂的合成方案

胶黏剂的固化要考虑聚氨酯和 T-31 固化剂两者的共同影响，根据正交试验设计原理，分别选取聚氨酯添加量为 10~25phr 之间的五个点和 T-31 固化剂添加量为 20~35phr 之间的四个点，需要合成的胶黏剂试样共有 20 组。根据上面胶黏剂的合成实验步骤制备胶样，并对胶黏剂的固化时间进行测定。

#### 3.4.2.2 固化时间测量方法

胶黏剂固化时间的测量方法按照 GB1728-1979《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》标准来进行测量。以添加 20phr 的聚氨酯增韧剂和 20phr 的 T-31 固化剂配制的胶黏剂样品为例，具体操作步骤如下：

(1) 混合胶样：首先将事先制作好的环氧树脂胶黏剂在 70℃ 下进行预热，用电子天平称量 120g 环氧树脂胶黏剂和 20g T-31 固化剂，然后将二者混合并加入 1ml 乙二胺和 1 ml 丙酮，搅拌均匀。

(2) 胶样刷涂：将搅拌均匀的胶黏样用刷子均匀涂在钢片上，记录下开始时间。

(3) 固化时间测量：根据试样涂层的表面变化及固化的判断标准来测量固化时间，固化时间包括胶黏剂的表干时间和实干时间。

判断胶黏剂表干的主要方法有：

①指触法：用手指在胶黏剂膜的表面上轻轻触摸一下，如果感觉到胶黏剂膜有一些

发粘，但是并没有胶黏剂粘在手指上，则判定胶黏剂已经达到表面干燥；

②吹棉球法：在胶黏剂膜的表面上面，放置上一个脱脂棉球，要求动作要轻微，然后在距离棉球 10~15cm 之处，用嘴沿着水平方向轻轻地向着棉球吹气，若是棉球能够被吹走，并且在胶黏剂膜的表面上不留下棉丝，则判定此时胶黏剂膜表面已经干燥。

判断胶黏剂实干的方法有：压滤纸法、压棉球法、刀片法等。具体操作过程如下：

①压滤纸法：在胶黏剂膜上面放置一片定性滤纸，要求滤纸光滑的一面与胶黏剂膜接触，然后再把干燥试验器（如图 3-2 所示，重 200g，底面积  $1\text{cm}^2$ ）轻轻地放置在滤纸上面，同时按下秒表开始计时，在计时达到 30 秒时，将干燥试验器拿走。把涂有胶黏剂的样板翻转  $180^\circ$ （使胶黏剂膜朝下），查看定性滤纸能否脱离胶黏剂膜并自由下落，或者用手指在样板的背面轻轻的弹上几下，如果滤纸能够脱离胶黏剂膜表面而落下并且在胶黏剂膜上不会粘有滤纸纤维，则判定此时胶黏剂达到实际干燥<sup>[64]</sup>；

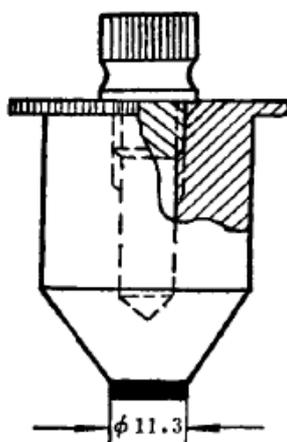


图 3-2 干燥试验器

Fig3-2 Drying tester

②压棉球法：在胶黏剂膜的表面上放置一个脱脂棉球，然后把干燥试验器轻轻地放置在脱脂棉球上，并按动秒表开始计时，计时达到 30 秒时，把干燥试验器和脱脂棉球全都取走，并放置时间 5 分钟，然后查看胶黏剂膜表面的痕迹和失光情况，若在胶黏剂膜的表面上还留有 1~2 根棉丝，并且用棉球能够轻轻擦掉，则判断此时胶黏剂达到实际干燥；

③刀片法：用刀片在胶黏剂样板上切刮胶黏剂膜，查看胶黏剂的底层及膜内都没有粘着的现象，则判断此时胶黏剂膜达到实际干燥；

本实验采用压滤纸法来测定胶黏剂的固化时间，如图 3-3 所示，为涂有胶黏剂的样

板，图 3-4 所示，为判定胶黏剂已经固化的测量试片。



图 3-3 涂有胶黏剂的样板

Fig3-3 The model Coated with adhesive



图 3-4 压滤纸法测定固化时间

Fig3-4 The curing time measured by pressing filter paper

### 3.4.2.3 固化时间的测量结果

制备胶黏剂试样时，量取 100 g 环氧树脂作为基体，并加入不同添加量的聚氨酯增韧剂合成改性胶黏剂，然后再加入不同添加量的 T-31 固化剂配合成胶黏剂试样，将胶黏剂试样涂覆在钢片样板上，用压滤纸法来测定胶黏剂在室温下的固化时间，时间单位为 min，数据如表 3-3 所示。

表 3-3 环氧树脂胶黏剂固化时间（min）数据

Table3-3 The curing time of epoxy adhesive

T-31/phr 聚氨酯/phr	20	25	30	35
10	136	115	100	70
15	140	119	104	85
20	140	118	108	90
25	140	120	112	95

根据表 3-3 的数据做出固化时间的变化规律曲线如图 3-5。

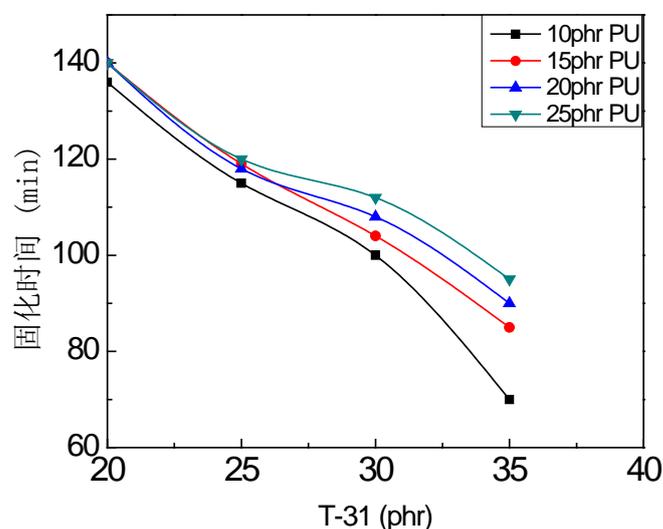


图 3-5 固化时间变化规律曲线

Fig3-5 The curves of curing time

从表 3-3 和图 3-5 中可以看出以下规律：

(1) 四条曲线分别代表聚氨酯添加量不同的四种环氧树脂胶黏剂，其固化时间随 T-31 固化剂添加量的变化曲线。对比四条曲线的固化时间变化规律可以发现，其变化趋势是基本一致的，聚氨酯添加量从 10phr 到 25phr，其曲线之间的距离不是很大，聚氨酯不同添加量的环氧树脂胶黏剂的固化时间差别在几分钟之内。由四条曲线的上下顺序可以看出，随着聚氨酯添加量的增多，固化时间略有延长，但是变化范围很小，这表明聚氨酯的添加量对胶黏剂固化时间的影响作用是很小，可以忽略不计。

(2) 图 3-5 中的每条曲线代表聚氨酯添加量相同的环氧树脂胶黏剂，其固化时间随着 T-31 固化剂添加量的变化规律。可以看出随着固化剂添加量的增多，每条固化时间曲线都迅速下降，固化剂添加量从 20phr 到 35phr，固化时间明显变短，这表明固化

时间的长短主要是由 T-31 固化剂的添加量决定的，与聚氨酯的添加量无关。当 T-31 固化剂的添加量在 20phr~25phr 之间时，固化时间可以控制在 2 个小时左右。

### 3.5 本章小结

本章介绍了环氧树脂胶黏剂的合成仪器、原料以及合成方案，按照方案制备环氧树脂胶黏剂胶样，并测定了 T-31 固化剂与聚氨酯增韧剂对环氧树脂胶黏剂固化性能的影响。通过试验结果分析得出，聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的固化影响作用很小，起主要作用的是 T-31 固化剂，当 T-31 固化剂的添加量为 20~25phr 时，胶黏剂能够满足固化要求。

## 第四章 改性环氧树脂胶黏剂的配比优化

### 4.1 胶黏剂性能检测方法

改性环氧树脂胶黏剂的性能主要是通过抗剪切试验和剥离试验进行评价的。通过测量环氧树脂胶黏剂抗剪切强度及剥离强度<sup>[65]</sup>，测试不同添加量的增韧剂与固化剂对环氧树脂胶黏剂力学性能的影响规律，并确定合成环氧树脂胶黏剂的最佳配比。抗剪切强度的测定按标准 GB 7124-1986《胶黏剂拉伸剪切强度测定方法（金属对金属）》进行测量，剥离强度的测定按标准 GB/T 2790-1995《胶黏剂 180°剥离强度试验方法挠性材料对刚性材料》进行测量。测量试验在 TY8000 伺服拉力试验机上进行。

#### 4.1.1 抗剪切强度测量方法

##### （1）试样制作

环氧树脂胶黏剂抗剪切强度的试样按照标准 GB 7124-1986 的试验方法要求制作。采用 K235 钢作为抗剪切试样，标准试样规格为：宽度  $A=25\pm 0.2\text{mm}$ ，长度  $B=100\pm 0.2\text{mm}$ ，粘接处长度  $C=12.5\pm 0.5\text{mm}$ ，试样片厚  $D=2\pm 0.2\text{mm}$ 。如图 4-1 所示为标准试样图。

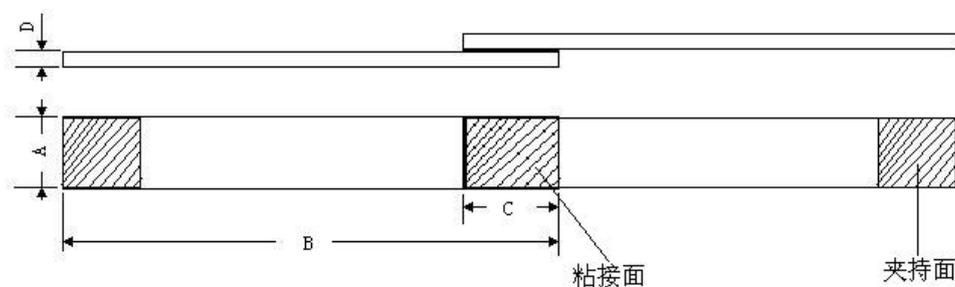


图 4-1 抗剪切强度标准试样示意图

Fig4-1 The standard sample for measuring shear strength

试样制作要求：粘接用的钢片表面应该保证平整，不可以存在弯曲、跷曲、歪斜等变形现象，钢片不能有毛刺，而且边缘应该是直角。在粘接试样前，要先对钢片粘接面进行手工除锈处理，然后擦拭干净，然后将事先按配比合成好的环氧树脂胶黏剂涂覆在钢片的粘接面上，将钢片粘接在一起，然后使用夹具将钢片固定好，保证试样能够正确地搭接和精确地定位；最后将制作好的试样放置一段时间，使胶黏剂固化。如图 4-2 所示为制作好的抗剪切强度测试试样。



图 4-2 抗剪切强度试样

Fig4-2 The sample for measuring shear strength

(2) 测量步骤

①胶黏剂完全固化后，测量试样粘接面的长度和宽度。

②打开计算机并启动测控软件，打开拉力试验机的电源。将试样对称地夹在伺服拉力试验机的上、下夹持器中，要求试样要与夹持器保持垂直，固定好试样。

③新建试验记录，设置试验参数，运行程序，开动拉力试验机并以 0.02mm/s 的速度，稳定地加载。

④试验结束后，记录下试样发生剪切破坏后的最大负荷值。如图 4-3 所示，图中曲线为抗剪切强度的负荷曲线，横轴表示夹头的移动距离，纵轴表示拉力。随着夹头的移动，拉力逐渐增大，当达到试样的最大负荷时，即图像曲线的最高点，试样发生断裂，负荷拉力急剧下降。曲线的最高点所对应的拉力即公式 (4-1) 所需测量的试样剪切破坏的最大负荷  $P$ 。

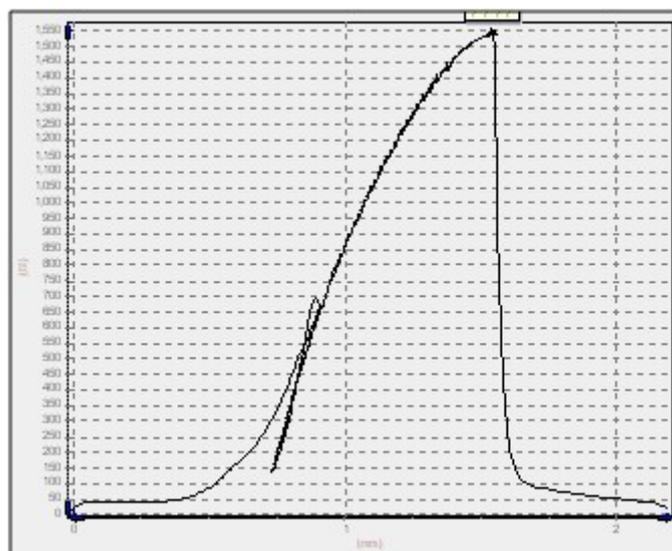


图 4-3 抗剪切强度负荷曲线

Fig4-3 The measuring curves of shear strength

### (3) 数据处理方法

对金属片搭接成的试样的胶黏剂抗剪切强度的计算方法<sup>[66]</sup>，按照公式(4-1)计算：

$$\tau = P / (CA) \quad (4-1)$$

式中： $\tau$ ——胶黏剂抗剪切强度， $N/mm^2$ ；

$P$ ——试样抗剪切破坏的最大负荷值， $N$ ；

$C$ ——试样粘接面的长度， $mm$ ；

$A$ ——试样粘接面的宽度， $mm$ 。

## 4.1.2 剥离强度测量方法

### (1) 试样制作

环氧树脂胶黏剂剥离强度的试样按照标准 GB/T 2790-1995 的试验方法要求制作。测量剥离强度的试样由刚性被粘试片和挠性被粘试片组成，尺寸标准为：刚性被粘试片的宽度要求为  $25.0 \pm 0.5mm$ ，其长度要求不能小于  $200mm$ ；挠性被粘试片材料能够弯曲  $180^\circ$  而且不会发生不可恢复的变形，挠性被粘试片的长度要求不能小于  $350mm$ ，宽度与刚性被粘试片的宽度相同。

试样被粘接前，首先对被粘试片进行除锈等表面处理，然后在被粘试片的整个宽度上涂上事先配制好的环氧树脂胶黏剂，要求涂胶的长度为  $150mm$ 。然后将刚性被粘试片和挠性被粘试片粘接在一起，放置一段时间，使胶黏剂完全固化。如图 4-4 所示，为制作好的剥离强度试样。



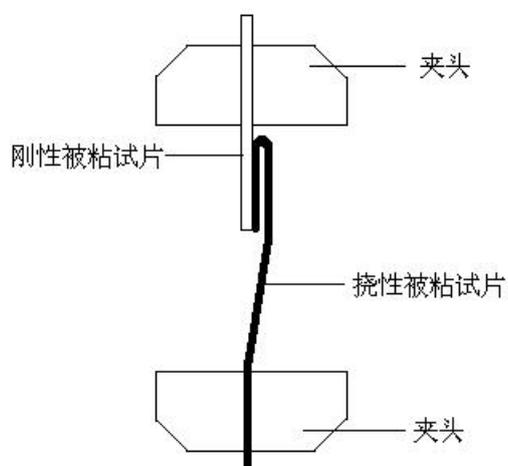
图 4-4 剥离强度胶接试样

Fig4-4 The sample for measuring tensile strength

## (2) 测量步骤

①胶黏剂完全固化后，把挠性被粘试片没有被胶黏剂粘接的一端折弯  $180^\circ$ 。

②启动计算机并运行测控软件，打开拉力试验机的电源开关。然后把刚性被粘试片和挠性被粘试片被折弯的一段分别夹在两个夹头上，并上紧夹头。在夹试样时，要使夹头和试样准确定位，要使试样的宽度上所受到的拉力是均匀地分布的，如图 4-5 所示，为夹好试样的示意图。

图 4-5 胶黏剂  $180^\circ$  剥离试验示意图Fig4-5 Schematic diagram for  $180^\circ$  tensile of the adhesive

③新建试验记录，设置试验参数，运行程序，使上下两个夹头以稳定的速度相互分离。试验结束后，记录下试样剥离时的最大剥离力。如图 4-6 所示，图中曲线为测量剥离强度的负荷曲线，横轴表示夹头的移动距离，纵轴表示拉力，随着夹头的移动，拉力是波动变化的，当试样完全分离后，负荷拉力急剧下降。曲线波动处的最高点的剥离力

所对应的拉力即公式（4-2）所需测量的试样剥离力  $F$ 。

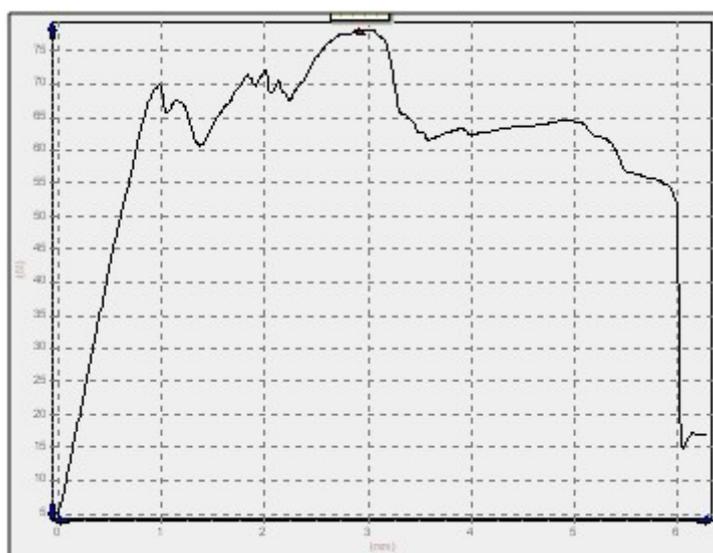


图 4-6 剥离强度负荷曲线

Fig4-6 The measuring curves of tensile strength

(3) 数据处理方法

胶黏剂剥离强度按公式（4-2）计算<sup>[67]</sup>，如下所示：

$$\sigma_{180^\circ} = F/B \quad (4-2)$$

式中： $\sigma_{180^\circ}$ ——180°剥离强度，N/cm；

$F$ ——剥离力，N；

$B$ ——试样宽度，mm。

## 4.2 聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的增韧改性

### 4.2.1 固化剂对聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的性能影响

用 FA2004N 电子天平称量 100g 环氧树脂 E-51 和 25g 聚氨酯及其他添加剂，按试验方案合成环氧树脂胶黏剂试样，然后加入不同添加量的 T-31 固化剂。按照测量方法，在拉力试验机上，分别测量胶黏剂的抗剪切强度及剥离强度。如表 4-4 所示，为环氧树脂胶黏剂剥离强度及抗剪切强度数据。

表 4-1 固化剂对环氧树脂胶黏剂力学性能的影响

Table 4-1 Effects of hardener on mechanical property of epoxy adhesive

T-31/phr	固化时间/min	剥离强度 N/cm	抗剪切强度 N/mm <sup>2</sup>
20	140	63.200	3.108
25	118	57.400	1.148
30	110	50.024	1.094
35	90	36.283	0.937

由表 4-1 中的实验数据可以得出如下结论:

- ①环氧树脂胶黏剂随着 T-31 固化剂添加量的增加, 其固化时间随之减少;
- ②环氧树脂胶黏剂随着 T-31 固化剂添加量的增加, 其环氧树脂胶黏剂的剥离强度及抗剪切强度随之减小。

这表明, T-31 固化剂的添加量并不是越多越好, 添加量越大, 胶黏剂固化时间越短, 但是胶黏剂固化后的产物越脆, 韧性越差。当 T-31 固化剂的添加量为 20~25phr 时, 固化时间可以控制在 2 个小时左右, 达到了技术指标的要求, 同时胶黏剂的剥离强度和抗剪切强度分别为 60 N/cm 和 2 N/mm<sup>2</sup> 左右, 也达到了性能的指标要求。所以下面对环氧树脂胶黏剂进行增韧改性时, T-31 固化剂的添加量用 20phr 和 25phr 两个值作为固化条件进行改性试验。

#### 4.2.2 聚氨酯增韧试验方案

在合成环氧树脂胶黏剂的实验中, 固化剂与增韧剂是不可缺少的添加剂, 而且它们对胶黏剂的性能都具有很大的影响作用。根据前面 T-31 固化剂添加量对环氧树脂胶黏剂的固化性能和力学性能影响规律分析, 确定固化剂的添加量为 20phr~25phr 时, 不仅可以保证胶黏剂能够快速固化的效果, 而且能够使胶黏剂达到一定的力学性能要求。如果继续增加固化剂的添加量时, 虽然可以缩短胶黏剂的固化时间, 但是胶黏剂的力学性能会迅速下降, 所以选定 T-31 固化剂的添加量为 20phr 和 25phr 作为前提, 在此基础上分析聚氨酯添加量对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的影响规律, 根据抗剪切强度和剥离强度的试验结果, 进一步优化各组分, 寻找增韧剂及固化剂的最佳配比。

聚氨酯的添加量选为 10phr、15phr、20phr、25phr、30phr 五个值作为试验点, 按照胶样合成步骤, 在试验仪器上合成环氧树脂胶黏剂, 并分别加入 T-31 固化剂, 制成胶

样。根据试验标准，将胶样涂覆在处理好的试片上，制作试样，等胶黏剂完全固化后，在伺服拉力试验机上，分别测出环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度。

### 4.2.3 试验结果与分析

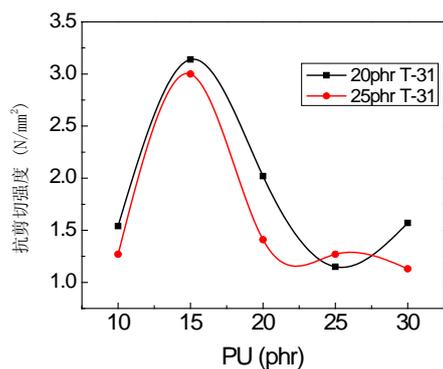
记录聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度数据，如表 4-2 所示。

表 4-2 聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂抗剪切强度和剥离强度数据

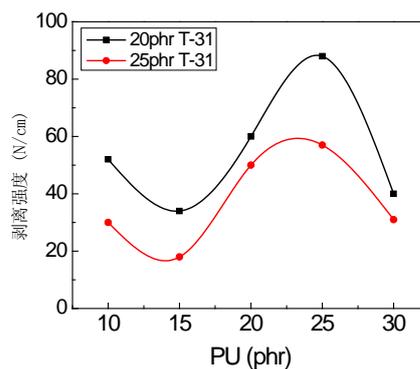
Table 4-2 Effects of PU on shear strength and tensile strength of the epoxy adhesive

聚氨酯/phr	固化剂/phr	抗剪切强度 (N/mm <sup>2</sup> )	剥离强度 (N/cm)
10	20	1.54	52
10	25	1.27	30
15	20	3.14	34
15	25	3.00	18
20	20	2.02	60
20	25	1.41	50
25	20	1.15	88
25	25	1.27	57
30	20	1.57	40
30	25	1.13	31

根据控制变量法的原则，分析聚氨酯和固化剂的添加量对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的影响规律曲线。如图 4-7 (a、b、c、d) 所示。



(a)



(b)

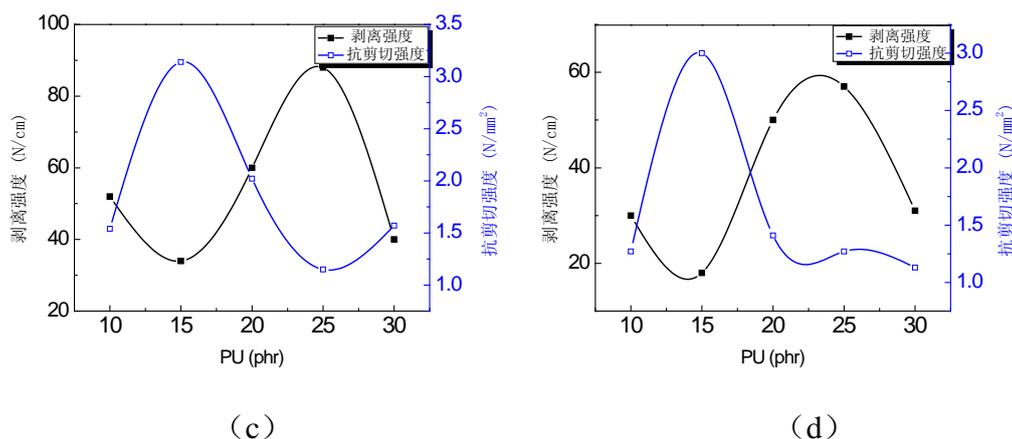


图 4-7 聚氨酯增韧环氧树脂胶黏剂曲线：(a) 抗剪切强度与聚氨酯的关系曲线；  
 (b) 剥离强度与聚氨酯的关系曲线；(c) 20phr T-31 剥离强度与抗剪切强度对照曲线；  
 (d) 25phr T-31 剥离强度与抗剪切强度对照曲线

Fig4-7 The curves of epoxy adhesive modified by PU: (a) The curves of shear strength;  
 (b) The curves of tensile strength; (c) 20phr T-31 shear strength and tensile strength;  
 (d) 25phr T-31 shear strength and tensile strength

图 4-7 (a) 中所示的两条曲线表示添加不同添加量的 T-31 固化剂的胶黏剂，其抗剪切强度与聚氨酯添加量的关系曲线。通过对比两条曲线的走向，从其变化趋势的一致性，可以判断出实验数据的准确程度是很高的。从图中可以看出，随着聚氨酯添加量的增加，环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度先上升后下降，在聚氨酯添加量为 15phr 时，胶黏剂的抗剪切强度出现最大值；同时可以看出，T-31 固化剂添加量为 25phr 的曲线低于 T-31 固化剂添加量为 20phr 的曲线，这说明固化剂降低了胶黏剂的韧性，但影响并不是很大。聚氨酯在对环氧树脂胶黏剂进行增韧改性时，聚氨酯分子链段会贯穿到环氧树脂链段中，从而与环氧树脂分子形成相互交织穿插的聚合物网状结构。由于聚氨酯颗粒分散在连续的环氧树脂相中，这种聚合物网状节后使得整个体系的韧性增加，分散了胶黏剂固化物的应力集中，增强了胶黏剂的柔韧性，提高了胶黏剂的抗剪切强度，所以随着聚氨酯添加量的增加，环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度逐步增大。当聚氨酯的添加量达到 15phr 时，环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度出现最大值，说明此时聚氨酯与环氧树脂形成的互相穿插的聚合物网状结构，其互穿程度已经接近或达到饱和。聚氨酯的添加量在超过了 20phr 后，胶黏剂的抗剪切强度急剧降低，说明聚氨酯与环氧树脂形成的聚合物网状结构出现了互穿过度的现象，这样会造成聚氨酯与环氧树脂出现相分离的后果。互穿过度使得聚氨酯与环氧树脂的相容性急剧下降，造成聚氨酯与环氧树脂之间形成许多裂缝，胶黏剂固化物的内聚强度也随之降低。所以，聚氨酯的添加量超过一定的比例后，不仅不能提

高胶黏剂的增韧效果,反而会使之下降,即如图 4-7(a)所示,聚氨酯的添加量超过 15phr 后,环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度曲线随之下降。

图 4-7(b)所示的两条曲线表示添加不同质量比的 T-31 固化剂的胶黏剂,其剥离强度与聚氨酯添加量之间的关系曲线。由图中两条曲线可以看出,其变化趋势具有一致性,不断增大聚氨酯的添加量,胶黏剂的剥离强度出现先升高后降低的变化趋势,并且在聚氨酯的添加量为 25phr 时出现了最大值。T-31 固化剂的添加量为 25phr 的曲线明显低于 T-31 固化剂的添加量为 20phr 的曲线,这表明增加 T-31 固化剂的添加量会影响到胶黏剂的韧性,固化物变脆,降低了环氧树脂胶黏剂的剥离强度。胶黏剂剥离强度的大小主要和环氧树脂胶黏剂的粘结性能及柔韧性有关。在聚氨酯的增韧过程中,由聚氨酯与环氧树脂形成的互相穿插的聚合物网状结构体系的变化规律可知,随着聚氨酯添加量的增多,聚氨酯与环氧树脂发生了由逐渐饱和到互穿过度的变化,这使得胶黏剂固化物的柔韧性出现先增加后降低的变化,同时聚氨酯也增强了胶黏剂的粘接性。所以环氧树脂胶黏剂的剥离强度由于受到胶黏剂柔韧性和粘接性的影响,也会随聚氨酯的添加量增大出现先增加后降低的变化趋势。当聚氨酯的添加量达到 25phr 时,剥离强度出现最大值。随后,剥离强度随着聚氨酯添加量的继续增加开始下降。

图 4-7(c、d)分别表示 T-31 固化剂的添加量为 20phr 和 25phr 时,聚氨酯增韧的环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的对照关系曲线。从图中可以看出,虽然随着聚氨酯添加量的增多,胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度都发生了先增大后减小的变化,但是聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的改性变化是不同步的,即抗剪切强度和剥离强度的曲线变化趋势和最大值所对应的聚氨酯添加量是不一致的。在聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的增韧改性过程中,聚氨酯与环氧树脂之间发生一系列的物理和化学反应,从而形成了相互穿插的网状结构聚合物。当聚氨酯添加量为 15phr 时,聚氨酯与环氧树脂之间的相互穿插的网状结构接近或达到饱和状态,此时胶黏剂有最大的抗剪切强度。在聚氨酯继续增加时,互相穿插的网状结构聚合物会出现互穿过度现象,使得抗剪切强度开始下降。但是在一定程度上,胶黏剂的粘接性仍会增加,所以剥离强度没有随之下降,而是在聚氨酯的添加量达到 25phr 左右时,胶黏剂剥离强度达到最大值。这种不一致性就要求我们在考虑聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的增韧规律时,两方面因素都要考虑到,为了使胶黏剂得到最佳的综合性能,决定聚氨酯的最优添加量为 20phr。

### 4.3 CTBN 对环氧树脂胶黏剂的增韧改性

#### 4.3.1 试验方案

- (1) 用 FA2004N 电子天平称量 100g 环氧树脂 E-51 倒入四口烧瓶中；
- (2) 按照实验方案用电子天平分别称量一定量 CTBN、0.2g 偶联剂 KH-550 和 0.2g 扩链剂 1，4-丁二醇，倒入到四口烧瓶中；
- (3) 按照图 3-1 组装合成环氧树脂胶黏剂的实验装置；
- (4) 打开数字控温电热套的开关，温度设置为 100℃；打开精密增力电动搅拌器的开关，将其转速调到合适的速度；
- (5) 在 100℃ 下加热搅拌 2 小时后，停止加热搅拌，将合成的样品倒入烧杯中，用保鲜膜将烧杯口密封，并冷却至室温；
- (6) 按照实验方案在样品中加入一定量的固化剂 T-31，1ml 乙二胺和 1ml 丙酮，搅拌 3 分钟；
- (7) 按照标准，测量胶样的固化性能，制作标准试验样片，测量改性后环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度。

#### 4.3.2 固化剂对 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂的影响

在 100g 环氧树脂中，加入不同添加量的 CTBN 增韧剂与 T-31 固化剂，测量改性胶黏剂室温下的固化时间。由于 CTBN 改性的环氧树脂胶黏剂比较容易固化，本实验选用的固化剂 T-31 分别用 3phr 和 5phr 的添加量，进行实验测试。实验结果如表 4-3 所示。

表 4-3 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂固化时间 (min)

Table 4-3 The curing time of epoxy adhesive modified by CTBN

CTBN/phr 固化剂/phr	10	15	20	25
3	95	100	115	130
5	80	95	110	120

根据表 4-3 的数据做出固化时间的变化规律曲线，如图 4-8 所示。

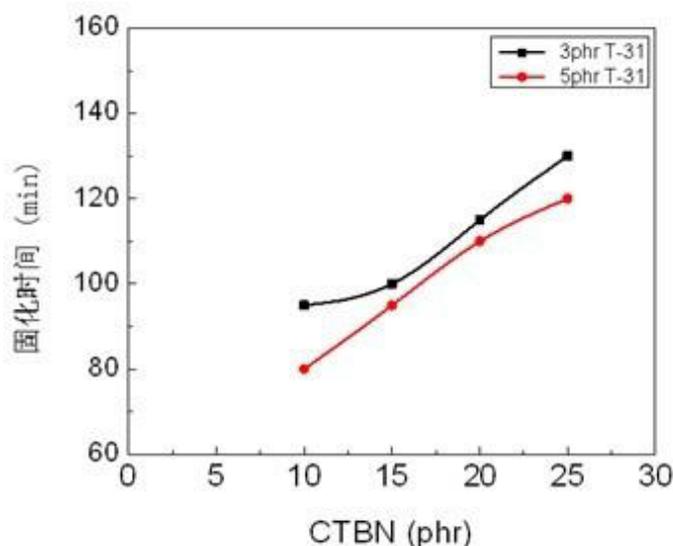


图 4-8 固化时间变化规律曲线

Fig4-8 The curves of curing time

图 4-8 中的两条曲线分别表示 T-31 固化剂添加量为 3phr 和 5phr 时，环氧树脂胶黏剂固化时间随 CTBN 添加量的变化曲线，从图中可以看出：两条曲线的随着 CTBN 添加量的增多，呈现上升趋势，表明 CTBN 的添加量会导致胶黏剂的固化时间延长。T-31 固化剂添加量为 5phr 的曲线在 T-31 固化剂添加量为 3phr 的下方，表明固化剂 T-31 可以使胶黏剂的固化时间缩短，T-31 越多，固化时间越短。由图表数据可以得出，当 CTBN 的添加量小于 20phr 时，固化时间小于两小时。

#### 4.3.3 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂的力学性能

试样的胶黏剂固化后，将试样装在拉力机上，测量试样的抗剪切强度和剥离强度，CTBN 改性环氧树脂胶黏剂抗剪切强度和剥离强度数据如表 4-4 所示。

表 4-4 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂试验数据

Table4-4 The experimental data of epoxy adhesive modified by CTBN

CTBN/phr	T-31/phr	抗剪切强度 (N/mm <sup>2</sup> )	剥离强度 (N/cm)
10	3	2.88	26.4
10	5	2.25	19.6
15	3	3.17	31.8
15	5	2.96	25.1
20	3	3.01	36.0
20	5	2.33	27.6
25	3	2.54	31.5
25	5	2.16	22.8

根据表 4-4 的数据, 做出 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度随 CTBN 的添加量的变化曲线如图 4-9 (a、b) 所示。

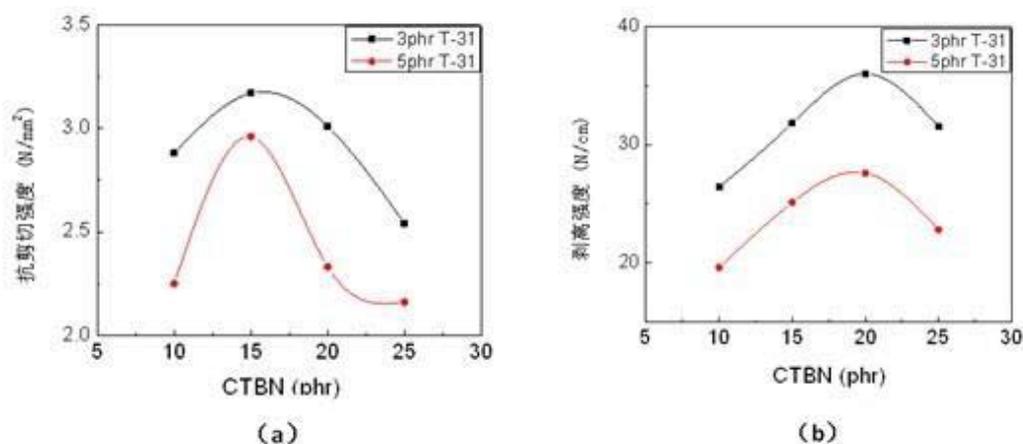


图 4-9 CTBN 改性环氧树脂胶黏剂曲线

(a) 抗剪切强度与 CTBN 的关系曲线; (b) 剥离强度与 CTBN 的关系曲线。

Fig4-9 The curves of epoxy adhesive modified by CTBN

(a) The curves of shear strength; (b) The curves of tensile strength

图 4-9 (a) 所示的两条曲线表示添加不同添加量 T-31 固化剂的环氧树脂胶黏剂, 其抗剪切强度随 CTBN 添加量的变化规律曲线, T-31 固化剂添加量为 5phr 的曲线低于 T-31 为添加量为 3phr 的曲线, 这表明增加 T-31 固化剂的添加量会降低胶黏剂的抗剪切强度。随着 CTBN 添加量的增加, 抗剪切强度曲线先上升后下降, 两条曲线的趋势基本一致, 当 CTBN 的添加量为 15phr 时, 出现最大值。

图 4-9 (b) 所示的两条曲线表示添加不同添加量 T-31 固化剂的环氧树脂胶黏剂, 其剥离强度随 CTBN 添加量的变化规律曲线, T-31 固化剂添加量为 5phr 的曲线低于 T-31 添加量为 3phr 的曲线, 这表明增加 T-31 的添加量会降低胶黏剂的剥离强度。随着 CTBN 添加量的增加, 剥离强度曲线先上升后下降, 两条曲线的趋势基本一致, 当 CTBN 的添加量为 20phr 时, 出现最大值。

可以看出 CTBN 对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的改性变化是不同步的, 即抗剪切强度和剥离强度的变化趋势和最大值对应的 CTBN 添加量不重合。在 CTBN 对环氧树脂胶黏剂的改性过程中, CTBN 与环氧树脂发生反应并且嵌入到相互交织的网状结构中。CTBN 橡胶颗粒的分散相或者柔性链段, 由于穿插在这种胶黏剂的网状结构中, 降低了固化物的内应力, 增加环氧树脂胶黏剂的韧性。但是如果 CTBN 的添加量过大的话, 固化物就会产生大量的裂纹和孔洞, 反而使胶黏剂的韧性降低。所以, 综合考

考虑 CTBN 的添加量对于环氧树脂胶黏剂性能的影响，CTBN 的最优的添加量为 20phr。

对比表 4-2 与表 4-4 的数据可以看出，聚氨酯增韧改性的环氧树脂胶黏剂的综合性性能要优于 CTBN 增韧改性的环氧树脂胶黏剂的综合性性能。

#### 4.4 纳米二氧化硅颗粒对聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的影响

通过前面的实验结果我们得知，聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的增韧效果比 CTBN 的好，并确定了聚氨酯的最佳用量为 20phr。在此基础上研究纳米二氧化硅对聚氨酯增韧改性后环氧树脂胶黏剂性能的影响。

##### 4.4.1 试验方案

(1) 用电子天平称量 5g 纳米二氧化硅颗粒放入锥形瓶中，加入 100ml 无水乙醇，超声振荡 1 小时；

(2) 用电子天平称量 100g 环氧树脂，倒入四口烧瓶中；

(3) 称量 20g 聚氨酯加入到四口烧瓶中，然后向四口烧瓶中加入 5g 振荡后的纳米二氧化硅乙醇溶液，加入 0.2g 偶联剂 KH-550 和 0.2g 扩链剂 1，4-丁二醇；

(4) 将混合好的样品在 100℃ 下加热搅拌 1 小时，然后停止加热搅拌；将合成的样品倒入烧杯中，用保鲜膜将烧杯口密封，并冷却至室温；

(5) 按比例在样品中加入固化剂 T-31，1ml 促进剂乙二胺，1ml 丙酮，搅拌 3 分钟；

(6) 制作标准试验样片，测量改性后胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度。

##### 4.4.2 试验结果与分析

将加入纳米二氧化硅粒子的聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂的试验数据记录下来，并与未加纳米二氧化硅粒子的试验数据进行比较，如表 4-5 所示。

表 4-5 加入纳米 SiO<sub>2</sub> 的聚氨酯改性环氧树脂胶黏剂数据

Table4-5 The experimental data of epoxy adhesive modified by PU and nano SiO<sub>2</sub>

聚氨酯/phr	T-31/phr	纳米 SiO <sub>2</sub> 颗粒 乙醇溶液/phr	抗剪切强度 (N/mm <sup>2</sup> )	剥离强度 (N/cm)
20	20	5	4.56	61.3
20	20	0	2.02	60.0
20	25	5	4.03	50.0
20	25	0	1.41	34.4

由表 4-5 中的数据可以看出, 加入了纳米二氧化硅粒子的胶黏剂的抗剪切强度得到了很大的提高, 这说明胶黏剂的韧性得到了增强。但是胶黏剂的剥离强度没增强, 甚至还出现了下降, 说明纳米二氧化硅粒子不能明显的增强胶黏剂的粘接性。纳米二氧化硅颗粒由于具有很大的比表面积, 颗粒表面的原子具有很高的占有率, 所以颗粒一般都有很大的表面活性。纳米二氧化硅颗粒在与胶黏剂聚合物混合时, 其颗粒能够填充在胶黏剂较弱的区域内, 起到增加胶黏剂界面作用力的作用, 同时降低了胶黏剂聚合物内部的自由体积。即使添加了很少量的纳米二氧化硅颗粒, 也能够很大程度上改善胶黏剂的综合性能, 使胶黏剂得到增强和增韧。纳米二氧化硅颗粒填充在环氧树脂胶黏剂内部, 当胶黏剂固化物受到冲击时, 纳米二氧化硅颗粒与胶黏剂基体之间可以产生许多的微裂纹, 吸收了冲击能量。纳米二氧化硅颗粒填充在胶黏剂聚合物的缺陷部位时, 可以改变胶黏剂内部的应力集中现象, 所以纳米二氧化硅颗粒可以有效的提高胶黏剂的韧性, 使得胶黏剂的抗剪切强度得到明显的提高, 但是纳米二氧化硅颗粒没有明显的改善胶黏剂的粘结性。

## 4.5 改性胶黏剂的性能检测

### 4.5.1 制备改性环氧树脂胶黏剂

通过上面的试验结果和分析, 确定增韧剂的添加量为 20phr, T-31 固化剂的添加量为 20phr, 纳米二氧化硅乙醇溶液的添加量为 5phr。根据制定的合成试验步骤, 制备改性环氧树脂胶黏剂。

### 4.5.2 钢管除锈及表面处理

钢管在刷涂胶黏剂之前, 首先要对钢管进行表面处理, 不仅要除去钢管表面的污垢、油脂、铁锈、破损的油漆等附着物, 还要使除锈后的钢管表面形成一定的锚纹深度。本试验中根据 GB 8923-88《涂装前钢材表面锈蚀等级和除锈等级》来对钢管进行表面处理, 处理方式采用手工工具除锈方式, 即采用铲刀、钢丝刷、钢丝球和砂纸等工具对钢管进行除锈。除锈等级应该达到 BSt3、CSt3 或 DSt3 级。钢管表面除锈完毕之后, 使用酒精或丙酮进行清洗, 去除钢管表面残留的铁锈、灰渣和油脂等, 然后用吹风机将其吹干, 观察钢管表面并判断除锈等级是否达到要求。如图 4-10 和图 4-11 是对钢管表面进行除锈处理前后的图片对照, 其除锈等级已经达到了要求。



图 4-10 除锈前的钢管表面  
Fig4-10 The steel pipe surface  
before rust removal



图 4-11 除锈处理后的钢管表面  
Fig4-11 The steel pipe surface  
after rust removal

#### 4.5.3 制作复合材料涂层

按照实验方案合成改性环氧树脂胶黏剂，加入 T-31 固化剂和稀释剂丙酮并搅拌均匀。稀释剂的用量一定要合适，过多的稀释剂会使得胶黏剂的黏度过低，在进行涂覆时，容易出现流淌；反之，如果稀释剂过少，则会导致胶黏剂的黏度过高，胶黏剂非常不容易浸透玻璃布，也不利于操作。

在涂覆操作时，首先在除锈处理后的钢管表面刷涂一层胶黏剂，涂覆范围根据玻璃布的宽度而定。然后缠绕一层玻璃布，缠绕过程中要保持玻璃布的平整，表面不要出现褶皱和鼓泡。在缠绕玻璃布过程中要拉紧玻璃布，使得玻璃布贴紧钢管，并让胶黏剂浸透玻璃布，方便下一层涂覆与缠绕。涂覆胶黏剂和缠绕玻璃布过程如图 4-12 所示。



图 4-12 刷涂胶黏剂并缠绕玻璃布  
Fig4-12 Brushing adhesive and winding glass cloth

复合涂层缠绕 5~6 层即可，涂覆完成后，将其放到实验室中，自然条件下固化。不要碰触涂层表面，保证胶黏剂修复层表面的平整。如图 4-13 所示，为缠绕完的复合材

料涂层。



图 4-13 复合材料涂层

Fig4-13 Composite material coating

#### 4.5.4 性能检测

将钢管在实验室中放置两三天，使复合层完全固化。按照 SY/T 4013-1995《埋地钢质管道聚乙烯防腐层技术标准》中附录 F《剥离强度测定方法》测量胶黏剂修复层的剥离强度的方法进行检测。具体操作如下：

(1) 将复合层沿着钢管的环向划开一个宽度为 20~30mm、长度为 10cm 以上的长条，要把复合层划透，然后掀起长条的一端。

(2) 用弹簧测力计挂住长条掀起的一端，使测力计垂直钢管表面，并以 10mm/min 的速率拉起复合层长条，记录测力计的读数，如图 4-14 所示。

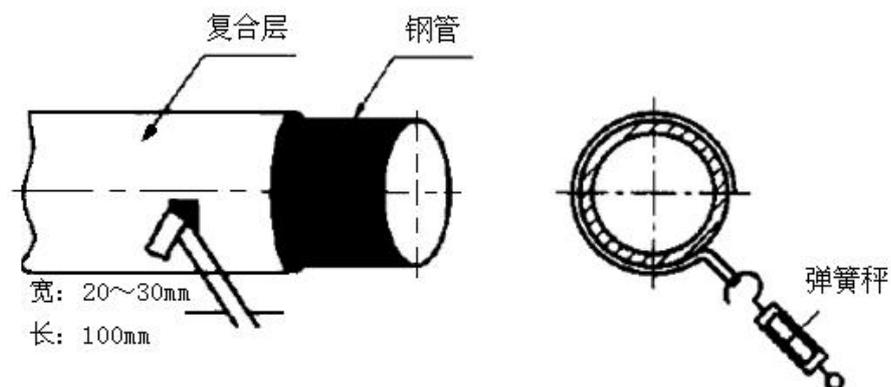


图 4-14 测定复合材料涂层剥离强度

Fig4-14 Measuring tensile strength of composite material coating

在修复层上选取 3 处进行测量，并将测量结果记入表 4-6 中。将记录的力值除以修复层的剥离宽度，即为剥离强度，单位为 N/cm。

表 4-6 胶黏剂修复层剥离强度数据

Table4-6 The tensile strength of composite material coating

剥离宽度/cm	2.1	2.5	2.7
剥离力/N	101	108	122
剥离强度/N/cm	48	43	45

从表 4-6 中的数据可以看出胶黏剂复合材料涂层的剥离强度在 40~50N/cm 之间，达到了技术指标 30N/cm 的要求。

#### 4.6 本章小结

本章主要对环氧树脂胶黏剂的增韧改性进行了研究。测定了 T-31 固化剂与增韧剂聚氨酯及 CTBN 对环氧树脂胶黏剂的增韧影响。T-31 固化剂会降低胶黏剂的韧性，固化材料变脆，使得抗剪切强度和剥离强度降低，所以固化剂的添加量要适当。对比了聚氨酯与 CTBN 对环氧树脂胶黏剂增韧的效果，分析了胶黏剂的增韧规律和机理，在柔韧性和粘接强度上，两种增韧剂都能很好的提高胶黏剂的性能，但聚氨酯的增韧效果要比 CTBN 更好一些。在聚氨酯改性环氧树脂此基础，再添加一定量的纳米二氧化硅粒子，对其进一步增韧，测定得知，其效果非常显著。最终确定了聚氨酯添加量 20phr，T-31 固化剂的添加量为 20phr，纳米二氧化硅乙醇溶液的添加量为 5phr 的配比，按此配比制备胶黏剂，在钢管上检测胶黏剂的性能，能够满足要求。

## 结 论

本文研究了环氧树脂在增韧剂和固化剂的改性作用下的性能变化规律，并根据试验结果来确定增韧剂与固化剂的最佳用量。选用了聚氨酯、CTBN、纳米二氧化硅粒子作为增韧剂，T-31 为固化剂。设计并合成了改性胶黏剂。测试了胶黏剂的固化性能、抗剪切强度和剥离强度，分析了聚氨酯与 CTBN 的增韧规律，并对其增韧效果进行了对比。按照最佳配比制备环氧树脂胶黏剂，并在钢管上测试了胶黏剂的性能。本文得出的主要结论如下：

(1) 根据正交试验原理，考察聚氨酯增韧剂与 T-31 固化剂对环氧树脂胶黏剂的固化影响。按照方案制备环氧树脂胶黏剂胶样，并测定了胶黏剂的固化时间。通过试验结果分析得出，聚氨酯添加量从 10phr 到 25phr 的范围内，虽然使固化时间略有减缓，但影响作用很小，可以忽略不计。固化剂添加量从 20phr 到 35phr，固化时间明显变短，这表明固化时间的长短主要是由 T-31 固化剂的添加量决定的。当 T-31 固化剂的添加量为 20~25phr 时，胶黏剂能够满足固化要求。

(2) 通过对聚氨酯增韧环氧树脂胶的研究，考查了改性胶黏剂抗剪切强度与剥离强度的变化规律。研究发现 T-31 固化剂对环氧树脂胶黏剂的韧性有降低作用，虽然增加 T-31 固化剂能够明显缩短固化时间。当 T-31 固化剂的添加量由 20phr 增至 35phr 时，环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度降低了一倍左右，大大的降低了胶黏剂的力学性能。聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的影响规律是先增后减的变化规律。当聚氨酯的添加量为 15phr 时，聚氨酯与环氧树脂之间的相互穿插的网状结构接近或达到饱和状态，最大抗剪切强度达到  $3.14 \text{ N/mm}^2$ 。当聚氨酯的添加量为 25phr 时，聚氨酯与环氧树脂的互穿网状结构虽然已经饱和，但是胶黏剂的粘接性仍会增加，所以出现了最大剥离强度  $88\text{N/cm}$ 。聚氨酯对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的改性变化是不同步的，为了使胶黏剂得到最佳的综合性能，决定聚氨酯的最优添加量为 20phr。

(3) 考察了 CTBN 对环氧树脂胶黏剂的增韧规律，CTBN 的添加量对环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度和剥离强度的影响，呈先增后减的规律，而且两种变化是不同步的，即抗剪切强度和剥离强度的变化趋势和最大值对应的 CTBN 添加量不重合。在 CTBN

对环氧树脂胶黏剂的改性过程中，CTBN 与环氧树脂发生反应并且嵌入到相互交织的网状结构中。由于穿插在这种胶黏剂的网状结构中，降低了固化物的内应力，增加环氧树脂胶黏剂的韧性。但是如果 CTBN 的添加量过大的话，固化物就会产生大量的裂纹和孔洞，反而使胶黏剂的韧性降低。

（4）对比试验数据发现，聚氨酯增韧改性的环氧树脂胶黏剂的综合性能要优于 CTBN。在聚氨酯改性的环氧树脂胶黏剂中进一步加入纳米二氧化硅粒子，考察对胶黏剂性能的影响。由测定结果发现纳米二氧化硅粒子可以有效地提高环氧树脂胶黏剂的抗剪切强度，胶黏剂的抗剪切强度增大了一倍以上，增韧效果很好。按照最终确定的配比，配制胶黏剂胶样，检测其在钢管表面的剥离强度，性能能够满足要求。

## 参考文献

- [1] 姚晓. CO<sub>2</sub>对油气管材腐蚀的预测及防护[J]. 石油钻采工艺, 1998, 20(3): 44-49.
- [2] 李小娟, 左庆乐. 浅谈完善各种运输方式的分工协作[J]. 交通企业管理, 2010, 5(30): 64-65.
- [3] 姚建军. 油气长输管线腐蚀剩余寿命预测技术研究[D]. 西南石油学院硕士论文, 2004.
- [4] 廖可喜. 油气管道剩余寿命的预测[D]. 西南石油学院博士论文, 2001.
- [5] 方芳. 天然气管道的腐蚀剩余寿命预测[D]. 西南石油学院硕士论文, 2000.
- [6] 黄新杰. 带腐蚀缺陷管道剩余寿命预测方法研究[D]. 西南石油学院硕士论文, 2002.
- [7] 米琪, 李庆林, 等. 管道防腐蚀手册[S]. 中国建筑工业出版社, 1994.
- [8] 俞蓉蓉, 蔡志章. 地下金属管道的腐蚀与防护[M]. 石油工业出版社, 1998.
- [9] 马文香, 唐燕杰, 陶其育, 等. 旧管道修复技术及其应用[J]. 煤气与热力, 1999, 19(4): 36-39.
- [10] 张玉志, 王玉梅, 陈洪源, 等. 国内外管道外防腐层应用现状与发展趋势[J]. 油气储运, 2011, 30(11): 845-847.
- [11] Francini R. B., Hyatt R. W., Leis B. N.. Real-time monitoring to detect Third-Party damage[M]. United States, 1996.
- [12] 贾玉高. 长输管道遭受打孔盗油的危害及对策探讨[J]. 安全、健康和环境, 2006, 6(06): 43-46.
- [13] 白丽群, 李荻, 冯庆善. 30年埋地管道石油沥青涂层的老化分析[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(07): 287-289.
- [14] 宋生奎, 石永春, 朱坤锋, 等. 输油管道修复业现状及其发展趋势[J]. 石油工程建设, 2006, 32(03): 7-11.
- [15] Bruce W.A.. 管道腐蚀: 检测、评估与维修[A]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 420-427.
- [16] 赵炳刚, 陈群尧, 胡士信. 石油工业涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 180-192.
- [17] 刘铁民. 穿插法修复旧管道用聚乙烯的改性研究[D], 西安: 西北工业大学, 2004:

6-12.

- [18] 陈平, 于祺, 路春. 纤维增强聚合物基复合材料的界面研究进展[J]. 纤维复合材料, 2005, 53(01): 53-59.
- [19] 汪锡安, 胡宁先. 粘结剂及其应用[M]. 上海: 上海科技技术文献出版社, 1981: 1-25.
- [20] 潘顺龙, 赵飞, 许关利译. 粘接与胶黏剂技术导论(原著第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [21] 北京粘接学会编译. 胶粘剂技术与应用手册[S]. 北京: 宇航出版社, 1991: 20-33.
- [22] 程时远, 李盛彪, 黄世强, 等. 胶粘剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 1-3.
- [23] 郑瑞琪, 余云照. 结构胶粘剂及胶接技术[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 1-30.
- [24] 徐子仁. 双马改性环氧树脂导电胶黏剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2001, 10(3): 10-11.
- [25] 唐梅, 孙丽荣, 常青, 等. 胶粘剂在航天领域的应用[M]. 化学与粘接, 2002, 3: 171-172.
- [26] 江璐霞, 张雯, 房强, 等. 耐高温聚合物在电子电气工业中的应用发展[J]. 绝缘材料通讯, 1999, (1): 1-10.
- [27] 孙曼灵. 环氧树脂应用技术与原理[M]. 机械工业出版社, 2001.
- [28] 门金凤, 程海峰, 晏欣等. 新型环氧聚氨酯的合成与表征[J]. 化学与粘合, 2006, 28(5): 324-326.
- [29] 吴志高, 李世荣, 卢军彩. 环氧值测定方法的改进[J]. 武汉化工学院学报, 2006, 28(01): 5-7.
- [30] Mcbain J. W., Hopkins D. G.. On Adhesives and Adhesive Action[J]. The Journal of Chemical Physics, 1925, 29 (2): 188-204.
- [31] De Bruyne N. A.. The adhesive properties of epoxy resins[J]. Journal of Applied Chemistry, 1956, 6(7): 303-310.
- [32] Bikerman J. J.. The science of adhesive joints[M]. New York: Academic Press, 1961.
- [33] Unnikrishnan K. P., Thachil E. T.. Toughening of epoxy resins[J]. Designed Monomers and Polymers, 2006, 9(2): 129-152.
- [34] Wang H. H., Chen J. C.. Toughening of epoxy Resin by Functional-Terminated

- Polyurethanes and/or Semicrystalline Polymer Powders[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, 82(12): 2903-2912.
- [35] Stefani P. M., Moschiar S. M., Aranguren M. I. Epoxy-urethane copolymers: Relation between morphology and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001,82(10): 2544-2552.
- [36] 姜其斌, 吴璧耀. 聚醚氨酯环氧树脂同时互穿网络的研究[J]. *武汉化工学院学报*, 2001, 23(2): 47-50.
- [37] 万勇军, 谢美丽, 顾宜等. 聚醚型聚氨酯/乙烯基酯树脂互穿聚合物网络结构的研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(6): 135-141.
- [38] 管云林, 邵蕾, 许美萱,等. 尼龙6纤维增强聚氨酯/环氧树脂互穿聚合物网络硬质泡沫塑料[J]. *天津大学学报*, 1996, 29(6): 960-966.
- [39] 孙群辉, 姜正军, 余作华,等. 聚氨酯改性环氧树脂/聚苯乙烯室温同步固化 IPNs 的结构特征[J]. *高分子材料科学与工程*, 1999, 15(2): 143-146.
- [40] 胡巧玲, 方征平. PU/EP 互穿网络聚合物的协同效应[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2001, 28(2): 179-185.
- [41] Xie H. Q., Guo J. S.. Room temperature synthesis and mechanical properties of two kinds of elastomeric interpenetrating polymer networks based on castor oil[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(11): 2271-2277.
- [42] Blank W. J., Tramontano V. J.. Properties of crosslinked polyurethane dispersions[J]. *Progress in organic coatings* , 1996, 27(1): 1-15.
- [43] Widmaier J., Nilly A., Chenal J., et al. Dependence of the phase separation process on the relative onset of network formation in simultaneous interpenetrating polymer networks[J]. *Polymer*, 2005, 46(10): 3318-3322.
- [44] 李瑛, 茅素芬. 环氧树脂/聚氨酯半互穿网络聚合物的研究 I .玻璃化转变行为及其形态结构[J]. *高分子材料科学与工程*, 1997, 13(2): 72-75.
- [45] Siddaramaiaha, Mallua P., Varadarajulu A.. Interpenetrating polymer networks from castor oil-based polyurethane and polystyrene[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63(2): 305-309.

- [46] Bhuniya S.P., Maiti S.. Phosphorus based epoxy terminated structural adhesive 2. Curing, adhesive strength and thermal stability[J]. European polymer journal, 2002, 38(1): 195-201.
- [47] 张玲, 韦亚兵, 李军. 半互穿网络法增韧环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 现代化工, 2003, 23(12): 32-34.
- [48] 孙涛, 官建国, 余剑英,等. 端氨基聚氨酯的合成及增韧环氧树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 116-120.
- [49] 郭宝春, 邱清华, 贾德民. 互穿聚合物网络型胶粘剂的研究进展[J]. 特种橡胶制品, 1998, 19(3): 1-6.
- [50] 胡晓兰, 梁国正. 聚氨酯/环氧树脂 IPN 的研究[J]. 化工新型材料, 2001, 29(08): 20-23, 34.
- [51] Imanaka M., Nakamura Y., Nishimura A., etc. Fracture toughness of rubber-modified epoxy adhesives: effect of plastic deformability of the matrix phase [J]. Composites science and technology, 2003, 63(1): 41-51.
- [52] Chikhi N., Fellahi S., Bakar M.. Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber[J]. European polymer journal, 2002, 38(2): 251-264.
- [53] 张斌, 关长参, 王超. 液体端羟基丁腈橡胶增韧环氧树脂胶粘剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 1995, 5(3): 3-5.
- [54] 卢少杰, 橡胶增韧环氧树脂低温韧性的研究[J]. 中国胶黏剂, 2003, 12(6): 5-7.
- [55] 云会明. 刚性粒子增韧环氧树脂的研究[D], 清华大学学位论文, 1997.
- [56] 薛书凯, 张炜, 侯卫国. 环氧树脂增韧新途径及增韧机理的研究[J]. 热固性树脂, 2005, 20(5): 36-40.
- [57] Johnsen B. B., Kinloch A. J., Mohammed R. D., et al. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers [J]. Polymer, 2007, 48(2): 530-541.
- [58] 陈平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2002.
- [59] 刘守贵, 甘国华, 王家贵. 环氧树脂胺系固化剂改性综述[J]. 热固性树脂, 1996, (4): 46-52.
- [60] 李军, 谢择民, 黄英. 新型硅氧烷环氧固化剂的合成研究[J]. 有机硅材料, 1996, (6):

5-7.

- [61] 祁小云, 谭硕望. 环氧树脂功能性固化剂的研究现状与进展[J]. 胶体与聚合物, 2005, 23(2): 37-38.
- [62] 王青. 环氧树脂固化剂研究进展[J]. 天津化工, 2001, (6): 12-14.
- [63] 钟文斌, 黄启谷, 邹爱兰, 等. 新型潜伏性环氧树脂固化剂的研制[J]. 新产品·新工艺, 2000, 21(2): 22-23.
- [64] GB/T 1728-1979, 漆膜、腻子膜干燥时间测定法[S]. 国家标准总局, 1980.
- [65] 杨玉昆, 等. 合成胶粘剂[M]. 北京: 科学出版社, 1983: 38-45.
- [66] GB/T 7124-1986, 胶粘剂拉伸剪切强度测定方法(金属对金属)[S]. 国家标准总局, 1987.
- [67] GB/T 2790-1995, 胶黏剂 180° 剥离强度试验方法(挠性材料对刚性材料)[S]. 国家技术监督局, 1996.

## 致 谢

本论文是在导师张军老师的悉心指导下完成的，张老师认真的科研态度和严谨的治学作风令我受益匪浅。张老师知识渊博、治学严谨、工作作风踏实，对待科研一丝不苟，让我学到了很多做学问的科学思想和正确态度。在生活上给予了关怀和教诲，使我学会为人处事的道理，树立了正确的人生观。在论文完成之际，真诚感谢张老师在研究生期间给予我的悉心指导和无私关怀，向张老师致以最诚挚的谢意，真心祝愿他身体健康，阖家幸福。

感谢燕友果老师对我在学习和生活上的关心与指导，燕老师对待工作严肃认真和生活中和蔼可亲的态度，都给了我很深的影响。感谢胡松青老师，孙霜青老师以及物理学院的所有老师在这几年中在思想、学习和生活上的教导和帮助。感谢课题组的所有同学在生活和学习上给予的支持、帮助、鼓励和建议。感谢师弟曹旭辉在试验课题中给予的支持和帮助。

最后，感谢我的父母和弟弟，感谢他们这么多年给我的无私奉献和默默关怀，在此表达对他们诚挚的感谢！