

揭秘 LNG 船的“低温钢筋”： 国产环氧胶如何在 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 守护能源运输安全

Revealing LNG Ships' Cryogenic Protector: How Chinese-made Epoxy Adhesive Safeguards Energy Transportation at $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$

供稿|王瑾, 袁凯, 游立 / WANG Jin, YUAN Kai, YOU Li

内
容
导
读

针对 LNG 船用胶粘剂依赖进口的现状, 通过创新配方设计成功研发出一款可替代国外产品的低温环氧胶粘剂。采用双酚 A 型环氧树脂为基体, 复配聚酰胺固化剂体系, 并引入纳米二氧化硅与中空玻璃微珠协同增韧。实验表明, 当固化剂聚酰胺 651/聚酰胺 650 质量比为 1:2.7, 增韧剂二氧化硅 (R972)/中空玻璃微珠 (GS60) 质量配比为 3:2 时, 胶粘剂展现出优异综合性能: 密度仅 1.12 g/cm^3 , $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 拉伸强度达 22.1 MPa , $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 压缩强度突破 48.7 MPa , 粘接强度在 $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 仍保持 11.7 MPa 。该材料通过高低温循环测试验证了可靠性, 关键性能指标达到国际先进水平。这项技术突破为我国 LNG 船建造提供了核心材料保障, 对打破国外技术垄断、提升能源运输装备国产化水平具有重要意义。

环氧胶是指以环氧树脂作为基体的一类胶粘剂的统称, 主要由环氧树脂、固化剂、增稠剂、填料、增韧剂、稀释剂、消泡剂、分散剂、促进剂等组分构成^[1]。其具有优异的力学性能、粘接性能、耐候性能和耐腐蚀性能, 广泛应用于建筑材料、机械加工、电子电气和交通运输等领域^[2]。

在液化天然气 (LNG) 船建造领域, 环氧胶因其卓越的性能得以广泛应用, 主要用于固定、密封等关键功能。随着全球天然气需求的持续增长,

LNG 运输船订单显著增加, 我国的 LNG 船订单量已超越欧美, 并逐步追赶日韩, 自主替代研发快速推进。作为 LNG 船的核心材料之一, 低温环氧胶主要用于 LNG 液货围栏系统的主、次屏蔽层与绝热层以及绝热层之间的粘接。在 $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境下, 环氧胶需保持优异的粘接性能、力学性能和柔韧性, 其性能直接决定了 LNG 船的运输能力、安全性能和结构可靠性^[3]。

目前, 我国正积极推进低温环氧胶国产化进

程。曹成林^[4]研究胺类固化剂分子结构对环氧树脂低温（-196℃）拉伸性能的影响，结果表明，引入聚醚胺固化剂可显著提升环氧树脂的断裂伸长率；张代军等^[5]研究了环氧胶的交联密度与胶层弹性模量的关系，发现随交联密度提升，低温柔韧性呈现先提升后降低的趋势；葛东云等^[6]对环氧树脂的低温断裂性能进行了分析，并对增韧机制进行了相应的研究，结果表明，微纳米粒子的引入可以抑制裂纹扩展，从而增强树脂低温韧性。然而，国内研制的低温环氧胶仍存在低温力学性能不达标，粘接强度低、施工工艺复杂等问题^[7]，亟需进一步优化和改进。

为满足 LNG 船对高性能低温环氧胶的需求，针对现有低温胶在力学性能、粘接强度及施工工艺等方面的不足，本项目提出通过配方优化设计，研究固化剂及增韧剂对胶粘剂低温性能的影响规律，并制备一款双组分、低密度且力学性能优异的低温环氧胶。

实验

试剂

本实验所用主要原材料如下：环氧树脂 E51（工业级，无锡博瑞宇化工科技公司）；聚酰胺固化剂 651（工业级，济南晴天化工科技）；聚酰胺固化剂 650（工业级，济南晴天化工科技）；二氧化硅 R972（工业级，山东优索化工科技有限公司）；中空玻璃微珠 GS60（工业级，马鞍山市矿业有限公司）；稀释剂 LS692（工业级，东莞中辉化工科技有限公司）；分散剂 BYK151（工业级，深圳市大洋新材料有限公司）；消泡剂 BYK005N（工业级，深圳市大洋新材料有限公司）；轻质碳酸钙（1250 目，青岛海盛源矿业有限公司）。

仪器

本实验使用的主要仪器包括：双行星真空搅拌釜、三辊研磨机、电热恒温鼓风干燥箱、旋转流变仪、万能力学试验机。

测试表征

黏度测试：依据 GB/T 2794—2013，测试环氧胶的黏度；固化程度测试：依据 GB/T 1728—2020，测

试环氧胶表干时间和实干时间；固含量测试：依据 GB/T 2793—2023，测试环氧胶固含量；密度测试：依据 GB/T 13354—2021，测试环氧胶的密度；力学性能测试：采用万能力学试验机对标准试样进行测试。

实验操作

低温环氧胶的制备流程如图 1 所示。将 70 g E51、25 g 轻质碳酸钙、2 g 稀释剂、3 g 分散剂依次加入双行星真空搅拌釜中，搅拌均匀后出料，使用三辊研磨机进行脱泡处理，得到组分 A；将 70 g 固化剂、3 g 轻质碳酸钙、20 g 增韧剂、1 g 分散剂及 1 g 消泡剂依次加入双行星真空搅拌釜中，搅拌均匀，出料后使用三辊研磨机进行脱泡处理，得到组分 B；将组分 A、组分 B 依照化学计量比混合，使用三辊研磨机脱泡处理 5 min，倒入模具或涂敷在标准钢条表面进行粘接，固化工艺为 25℃ 下静置 24 h。

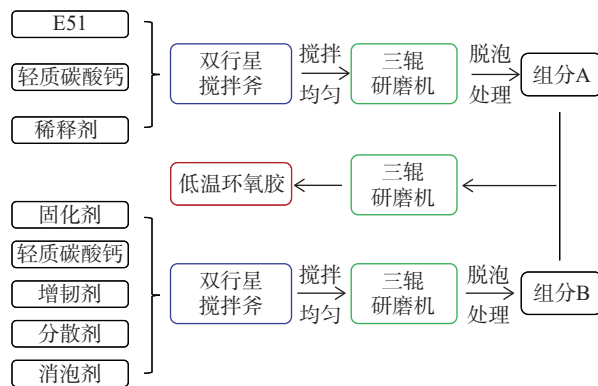


图1 低温环氧胶的制备流程图

环氧树脂与固化剂用量比如式（1）所示。

$$W = \frac{56100E}{Af} \times 100\% \quad (1)$$

式中：W 固化剂的质量分数；A 为固化剂的胺值；f 为固化剂对应系数；E 为环氧树脂环氧值。

结果与分析

为研究胶粘剂的施工性能及力学性能的影响因素，本文通过设计不同结构及含量的固化剂和增韧剂，对调配的环氧胶的黏度、密度等参数及固化后胶层的拉伸强度、压缩强度等进行测试与分析。

固化剂对环氧胶性能的影响

本文制备了不同固化剂含量的组分 B，配方如表 1 所示。

表 1 不同固化剂含量的组分 B 配方表 g

样品	聚酰胺 651	聚酰胺 650
B0	35	0
B1	26	18
B2	18	35
B3	9	51
B4	0	70

对施工性能的影响

不同组分 B 配方调配的环氧胶 ABX (X 为 B 组分样品编号) 施工性能如表 2 所示。

从表 2 中可以看出，随 650 含量的逐步增加，环氧胶的黏度和固含量呈逐渐增大的趋势，其余指标无明显变化，AB3 黏度适中，固化时间短。固化剂主要影响环氧胶的黏度和固化时间。651 固化剂黏度低，活泼氢含量高，添加了 651 固化剂的环氧胶

表 2 不同固化剂含量的 ABX 的施工性能表

样品	黏度/ (MPa·s)	表干时 间 ^① /h	实干时 间 ^② /h	固含 量 ^③ /%	密度/ (g·cm ⁻³)
AB0	8000	2	12	58	1.08
AB1	15370	2.5	15	60	1.08
AB2	24156	3	17	61	1.09
AB3	36941	4	20	62	1.09
AB4	49352	7	24	62	1.09

注：①为胶粘剂表面溶剂挥发的时间；②为胶粘剂完全固化所需时间；③为胶粘剂完全固化后的质量占胶粘剂起始质量的百分比。

展现出较强的流动性，固化速率加快，固化时间缩短；650 固化剂因其分子链段长、分子量大，黏度高，赋予了环氧胶施工优异的触变性能。

对力学性能的影响

ABX 固化后试样的力学性能测试结果如图 2 所示。从图 2(a) 可以看出，25℃ 时环氧胶的拉伸强度随 651 含量的减少而降低，-25℃ 时环氧胶的拉伸强度随 651 含量的减少而升高，AB2 的拉伸强度受温度变化的影响最小。拉伸强度反映拉力作用下胶

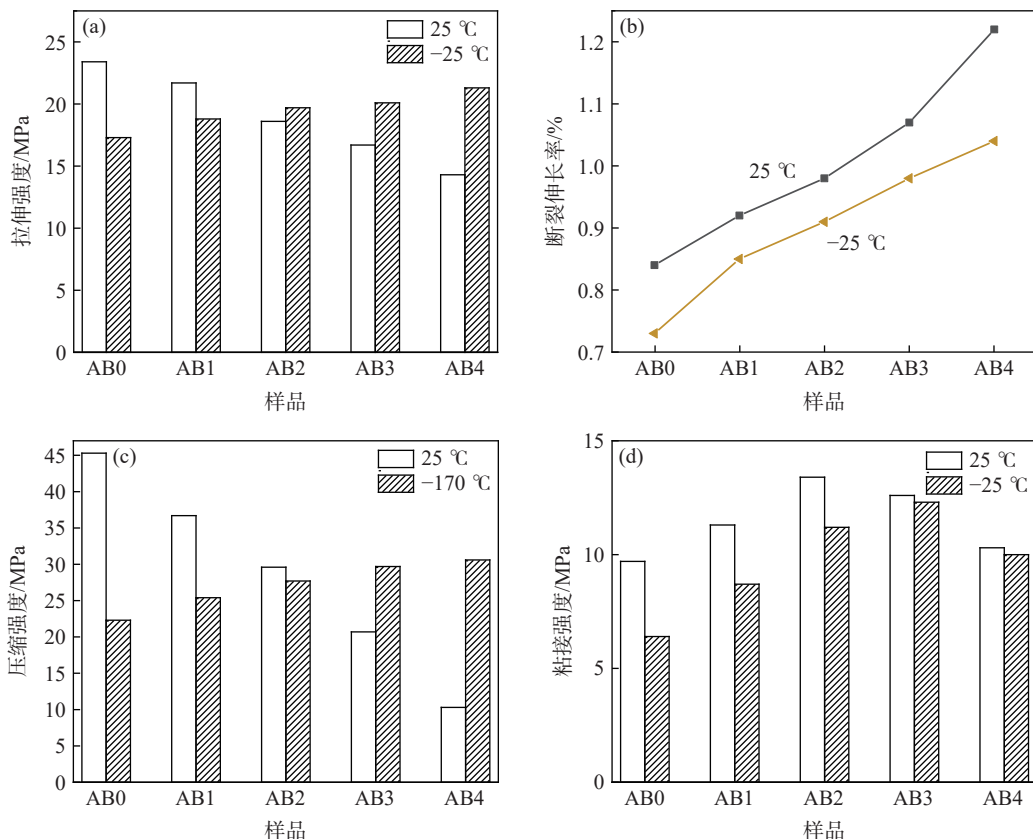


图 2 力学性能测试结果图: (a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率; (c) 压缩强度; (d) 粘接强度

层作用力的强弱，主要与分子间相互作用力及胶层缺陷有关。651 为短链聚醚胺类固化剂，650 为长链聚酰胺类固化剂。25℃ 环境下，碳链越短，固化后胶层的交联点越密集，分子间相互作用力越大，拉伸强度越高。因此随 650 含量增加，胶层拉伸强度逐渐降低。-25℃ 环境下，交联密度越大，链段的活动能力越低，在拉力作用下，对拉力的传递效果越弱，交联密度高的胶层易产生应力集中点，并会进一步扩展为裂纹，导致拉伸强度大幅降低。交联密度低的胶层，链段转移现象减弱，链段之间的相互作用力增加，拉伸强度升高。

从图 2(b) 可以看出，在±25℃ 时，环氧胶的断裂伸长率会随 650 含量的增加而增大，在 25℃ 时的断裂伸长率更大，AB4 的柔韧性最佳。断裂伸长率反映胶层在拉力作用下的柔韧性。在 25℃ 环境下，长链 650 含量越高，固化后胶层的交联密度越低，链段间的活动能力越强，柔性链段可通过伸展、转移等方式将拉力均匀传递到胶层整体，胶层中应力集中点以及微裂纹等缺陷对整体性能的影响小，断裂伸长率增大。在-25℃ 环境下，链段的活动能力降低，对力传递效果变弱，相较常温其断裂伸长率减小。

从图 2(c) 可以看出，25℃ 时环氧胶的压缩强度随 651 含量的减少而降低，-170℃ 时环氧胶的压缩强度随 651 含量的减少而升高，AB2 的压缩强度受温度变化的影响最小。压缩强度反映压力作用下胶层作用力的强弱，相比拉伸强度，其对胶层的分子间相互作用力及胶层缺陷更不敏感，对链段转移更敏感。25℃ 环境下，交联密度越高的胶层分子间相互作用力越强，对压力的承载效果越优异，链段转移能产生沿转移方向的微裂纹，并在压力作用下引发胶层开裂，因此随 650 含量增多强度大幅降低。-170℃ 环境下，链段被完全冻结，链段间作用力得到极大提升，胶层中的交联点集中处成为薄弱点，易产生裂纹，因此随 651 含量的减少，压缩强度缓慢回升。

图 2(d) 表明，在±25℃ 的温度区间内，环氧胶的粘接强度随 651 含量的减少呈现出先增大后减小的态势，25℃ 时的粘接强度更高，该温度下 AB2 的粘接强度最高。粘接强度反映环氧胶对两侧

基材的界面强度及胶层自身内聚力大小，主要与环氧胶与钢板（粘接强度测试专用）的作用力及胶层缺陷有关。651 含量越高，胶层的固化时间越短，对钢板的浸润时间越短，固化后界面的机械作用力越弱，对切向力的承载效果越弱，粘接强度越低；650 含量越高，胶层间分子相互作用力越弱，内聚强度降低，对切向力的承载效果也减弱，AB2 的界面强度和内聚强度适中，粘接强度最为优异。-25℃ 时，切向力对界面和胶层中的缺陷更敏感，粘接强度降低。

考虑配方的力学性能强度和使用环境，选择综合性能较为优异的 AB2 进行后续实验，此时 651 与 650 的加入量比例为 1：2。

对性能较为优异的 AB2 进行-25 至 25℃ 高温循环 100 次实验，测得其在-25℃ 时的粘接强度为 9.4 MPa，强度保留值为 85.2%。

增韧剂对环氧胶性能的影响

本文制备了不同增韧剂含量的组分 B，配方如表 3 所示。

表 3 不同增韧剂含量的组分 B 配方表 g

样品	R972	GS60
B5	20	0
B6	15	5
B7	10	10
B8	5	15
B9	0	20

对施工性能的影响

不同 B 配方调配的环氧胶 ABX 施工性能如表 4 所示。

表 4 不同增韧剂含量的 ABX 的施工性能表

样品	黏度/ (MPa·s)	表干 时间/h	实干 时间/h	固含 量/%	密度/ (g·cm ⁻³)
AB5	52073	3.5	18	75	1.16
AB6	48261	3.2	17	75	1.12
AB7	40671	3.2	18	75	1.10
AB8	32574	3.2	18	75	1.09
AB9	28352	3.4	17	75	1.16

由表 4 可以看出，环氧胶的黏度随 GS60 含量增加逐渐减小，其余指标无明显变化，AB7 黏度适

中,其施工工艺性优异。增韧剂主要影响环氧胶的黏度和密度。R972 粒径小,比表面积大,可与树脂基体通过氢键及物理吸附作用相结合,增大体系黏度,赋予环氧胶良好的触变性能,改善了施工条件;GS60 为中空结构,其中空体积可显著降低环氧胶的密度,提升 LNG 船的运输能力。

➤ 对力学性能的影响

ABX 固化后试样的力学性能测试结果如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出,在 $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 时,环氧胶的拉伸强度随 R972 含量的减少先增大后减小, 25°C 时的拉伸强度更高,AB7 的拉伸强度更优异。拉伸强度主要与增韧剂同树脂相互作用力及增韧剂分散性有关。R972 的平均粒径为 16 nm,比表面积为

$110\text{ m}^2/\text{g}$,GS60 的平均粒径为 $50\text{ }\mu\text{m}$,比表面积为 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 。R972 比表面积大,球体表面硅羟基数量多,活性大,可以与树脂中的极性基团牢固结合,固化后形成硅醚键,键能大,可通过化学键断裂吸收大量载荷的能量,但纳米粒子容易团聚,团聚体会导致胶层交联点聚集,这些聚集点成为应力集中处;GS60 粒径较大,比表面积小,表面极性基团密度低,相较 R972 与树脂的相互作用力弱,但与树脂结合后可作为锚点,通过铆接作用吸收载荷,抑制裂纹生长。 -25°C 环境下,纳米粒子形成团聚体对拉力更敏感,缺陷在外力作用下更容易断裂,因此拉伸强度降低。

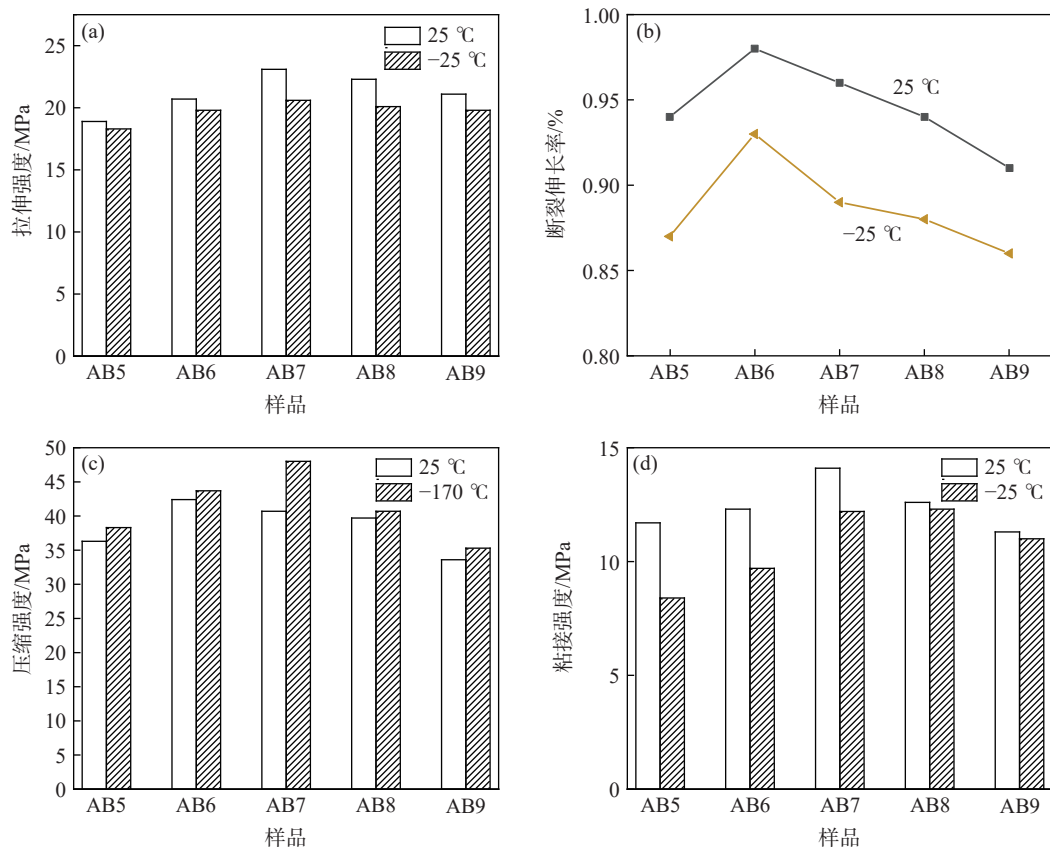


图 3 力学性能测试结果: (a) 拉伸强度; (b) 断裂伸长率; (c) 压缩强度; (d) 粘接强度

图 3(b) 表明,在 $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 时,环氧胶的断裂伸长率随 R972 含量的减少先增大后减小, 25°C 时的断裂伸长率更高,AB6 具有更优异的柔韧性。增韧剂均为刚性粒子,对环氧胶的增韧主要通过增大胶层

相互作用力来实现。AB6 中 R972 与 GS60 适量,分散效果好,与树脂结合作用力强,相同模量结果下,拉伸强度越大,应变就越大,断裂伸长率越大。 -25°C 环境下,树脂中缺陷成为薄弱点,拉伸

强度减小,相应断裂伸长率减小。

由图 3(c)可知,在 25 和-170 °C 时,环氧胶的压缩强度随 R972 含量的减少先增大后减小,-170 °C 时的压缩强度更高,AB7 的压缩强度更优异。压缩强度主要与胶层间相互作用力及裂纹扩展行程有关。25 °C 环境下,R972 与树脂的相互作用力强,压力作用下化学键断裂会吸收大量能量,GS60 的球形结构会极大增加裂纹扩展行程,进一步增加能量吸收,因此 AB7 的压缩强度最大。-170 °C 环境下,压力在该低温环境下,相较于常温,对胶层中的缺陷敏感度降低,低温下除化学键断裂外,链段间物理缠绕的打开也需消耗能量,因此低温下压缩强度有所提升。

图 3(d)表明,在±25 °C 时,环氧胶的粘接强度随 R972 含量的减少先增大后减小,25 °C 时的粘接强度更高,AB7 的粘接强度更优异。增韧剂凭借其微纳米结构可进入钢板表面粗糙缝隙中,增强环氧

胶与钢板的物理搭接作用。25 °C 环境下,AB7 的粒子分散效果好,胶层间作用力较强,界面作用力强,在剪切力作用下的强度高。-25 °C 环境下,剪切作用力同样对缺陷敏感,因此粘接强度略有降低。

对性能较为优异的 AB7 进行-5 至 25 °C 高低温循环 100 次实验,测得其在-25 °C 时的粘接强度为 10.5 MPa,强度保留值为 88.9%。

综合来看,R972 与 GS60 的加入量为 1:1 时,环氧胶具有优异的综合性能。

低密度高强度耐低温环氧胶的制备

上述研究表明,固化剂能够调节环氧胶的黏度,显著提高其断裂伸长率,增韧剂能提升环氧胶的固含量,改善环氧胶流变性能,同时能改善环氧胶的低温力学性能。本节根据研究规律,通过调整固化剂及增韧剂用量,调配一款低密度高强度环氧胶。环氧胶组分 A 及 B10 配方如表 5 所示。

表 5 低密度高强度环氧胶组分配方表

样品	E51	轻质碳酸钙	稀释剂	分散剂	651	650	R972	GS60	分散剂	消泡剂
A	70	25	2	3	—	—	—	/	/	/
B10	—	3	—	—	15	40	12	8	1	1

AB10 的施工性能如表 6 所示,力学性能测试结果如表 7 所示。由表 6 可知,AB10 的黏度合适,固

化时间短,可在一天内完全固化,固含量高,密度低,满足工厂生产需求。

表 6 AB10 的施工性能表

样品名称	黏度/(MPa·s)	表干时间/h	实干时间/h	固含量/%	密度/(g·cm ⁻³)
AB10	42875	3.1	17	78	1.12

表 7 AB10 的力学性能

试样	拉伸强度/MPa		断裂伸长率/%		压缩强度/MPa		粘接强度/MPa		-25~25 °C 循环粘接强度/MPa
	25 °C	-25 °C	25 °C	-25 °C	25 °C	-170 °C	25 °C	-25 °C	
本研究样品	24.3	22.1	0.98	0.92	41.5	48.7	14.3	11.7	10.5
国外产品	21.2	20.1	0.95	0.93	42.8	46.3	15.8	13.2	11.8
标准要求	≥20	≥20	≥0.9	≥0.9	≥25	≥25	≥10	≥10	≥10

从表 7 可以看出,AB10 的力学性能接近国外产品,拉伸强度、压缩强度及断裂伸长率均超过国外产品。其低温粘接强度稍有不足,但均整体性能满足性能要求,制备的环氧胶在极低温环境下仍具有优异的力学性能,满足 LNG 船用环氧胶粘剂的需

求,具有重要的工程应用价值。

结束语

针对国内 LNG 船用低温环氧胶粘剂的需求,研究胶粘剂配方各组分对施工工艺性能及力学性能的

影响规律。通过研究发现,柔性长链固化剂能显著提升环氧胶粘剂的低温韧性,使其断裂伸长率大幅增加,微纳米增韧填料可大幅提升胶粘剂的力学性能,具有优异的增韧增强效果。基于此,本项目研制的一款可用于国产化替代的低温环氧胶粘剂可打破国外技术垄断,弥补国内技术空白,该型胶粘剂可广泛应用于 LNG 液货围栏系统及 LNG 储液罐,对推动我国大型 LNG 船只及 LNG 动力系统的自主技术创新具有重要作用。

参考文献

- [1] 苏建锋,李会录,夏婷,等.环氧树脂增韧改性研究进展.热固性树脂,2023,38(5): 61
- [2] 蔡程帆,李超群,张奇,等.环氧树脂固化工艺优化研究.塑料科技,2023,51(9): 60
- [3] 田银素,陈亚芹,施成旺,等.橡胶核壳纳米颗粒增韧环氧树脂/酸酐体系的制备及其性能.热固性树脂,2023,38(5): 29
- [4] 曹成林.耐低温环氧胶粘剂结构与性能的研究及其在能源运输领域应用[学位论文].北京:北京化工大学,2023
- [5] 张代军,邢宇,包建文,等.环氧树脂交联结构对固化动力学的影响.复合材料科学与工程,2021(7): 93
- [6] 葛东云,刘元铺,宁荣昌.环氧树脂及其改性树脂的低温性能分析和增韧研究(II): 增韧改性研究.中国胶粘剂,2000(5): 1
- [7] 刘新,尹文轩,陈铎,等.热塑性环氧树脂合成及增韧低温复

合材料研究.航空学报,45(16): 276

作者简介:王瑾(1996—),女,湖北省天门人,2021年毕业于西北工业大学材料工程专业,研发工程师。主要研究方向:有机-无机复合材料,纳米粉体。通信地址:湖北省武汉市洪山区七一二社区;E-mail: jinjin@mail.nwpu.edu.cn。

袁凯(1996—),男,湖北省武汉人,2022年毕业于西北工业大学材料学专业,研发工程师。主要研究方向:有机-无机复合材料。通信地址:湖北省武汉市洪山区七一二社区;E-mail: 1723258339@qq.com。

通信作者:游立(1991—),男,湖北省仙桃人,2017年毕业于华中农业大学农药学专业,研发工程师。主要研究方向:功能材料化学,贵金属超细粉体,电子导电浆料。黄冈市“青年拔尖人才培养计划”获得者,现为中国发明协会会员、中国化学协会会员、中国化工学会会员、中国有色金属学会会员,担任《船电技术》和《金属世界》期刊青年编委,曾获2023年中国船舶集团有限公司科技进步二等奖(省部级,排名第1),2022年度黄冈市黄州区“优秀科技工作者”,2021年荣获“湖北省科学技术进步二等奖”(省部级,排名第5),2021年度“全国优秀质量管理小组”(国家级,排名第1)等荣誉。通信地址:湖北省武汉市洪山区七一二社区;E-mail: nickyou_cssc712@126.com。