

文章编号: 1008-9357(2026)02-0159-08

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20251129001

## 基于腰果酚-苯酚改性的水下环氧胶粘剂的制备与性能检测

卢洪涛<sup>1</sup>, 陈豫鹏<sup>2</sup>, 靳凯<sup>2</sup>

(1. 中国人民解放军91697部队, 山东青岛266405; 2. 中国海洋大学材料科学与工程学院, 山东青岛266100)

**摘要:** 针对水下环氧胶粘剂存在的界面结合力弱、韧性差、固化慢等问题, 本文通过曼尼希反应制备了一种腰果酚-苯酚协同改性的环氧胶粘剂, 系统探究了腰果酚与苯酚物质的量之比对固化剂性能及胶粘剂水下粘接行为的影响。结果表明, 当腰果酚与苯酚物质的量之比为1:1时, 该固化剂具有最佳的综合性能, 所得胶粘剂剪切强度达11.85 MPa, 较未改性体系提升184.2%, 且破坏模式由界面破坏转为内聚力破坏, 显示出良好的协同增强作用。固化动力学分析表明, 改性体系具有更低的固化峰温度和表观活化能(45.22 kJ/mol), 均低于单一腰果酚改性体系的相应值, 苯酚结构有效提升了固化反应活性。本研究为开发高性能水下环氧胶粘剂提供了有效策略。

**关键词:** 水下固化; 环氧胶粘剂; 双酚改性; 协同增强; 固化动力学

中图分类号: TQ433

文献标志码: A

## Preparation and Performance Testing of Underwater Epoxy Adhesive Modified with Cardanol-Phenol

LU Hongtao<sup>1</sup>, CHEN Yupeng<sup>2</sup>, JIN Kai<sup>2</sup>

(1. Unit 91697 of the Chinese People's Liberation Army, Qingdao 266405, Shandong, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

**Abstract:** To address the issues of weak interfacial bonding, poor toughness, and slow curing in underwater epoxy adhesives, this study prepared a cardanol-phenol modified epoxy adhesive via the Mannich reaction, systematically investigating the effect of the molar ratio of cardanol to phenol on the curing agent performance and the underwater bonding behavior of the adhesive. When the molar ratio of cardanol to phenol is 1:1, the curing agent exhibits optimal comprehensive performance. The resulting adhesive achieves an underwater shear strength of 11.85 MPa, representing a 184.2% improvement compared to the unmodified system. The failure mode transitions from interfacial failure to cohesive failure, demonstrating effective synergistic enhancement. Curing kinetics analysis shows that the modified system has lower curing peak temperatures and a lower apparent activation energy of 45.22 kJ/mol, both of which are lower than those of the single cardanol-modified system. The phenolic structure effectively enhances the curing reaction activity. This study provides an effective strategy for developing high-performance underwater epoxy adhesives.

收稿日期: 2025-11-29

基金项目: 国家自然科学基金(52571393); 山东省重点研发计划(2025 JMRH0203)

作者简介: 卢洪涛(1986—), 男, 山东青岛人, 硕士, 工程师。E-mail: y712727@163.com

通信联系人: 靳凯, E-mail: jinkai@ouc.edu.cn

引用格式: 卢洪涛, 陈豫鹏, 靳凯. 基于腰果酚-苯酚改性的水下环氧胶粘剂的制备与性能检测 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(2): 159-166.

**Citation:** LU Hongtao, CHEN Yupeng, JIN Kai. Preparation and Performance Testing of Underwater Epoxy Adhesive Modified with Cardanol-Phenol [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(2): 159-166.

**Key words:** underwater curing; epoxy adhesive; bisphenol modification; synergistic enhancement; curing kinetics

粘接技术因具有工艺简便、应力分布均匀等优势,已成为海工装备、水利工程等领域的关键连接方式<sup>[1,2]</sup>。环氧树脂胶粘剂凭借高粘接强度、优异的环境耐受性及便捷的施工性,成为工程结构粘接的首选材料<sup>[3,4]</sup>。然而在水下环境,环氧树脂胶粘剂的应用面临着严峻挑战:界面水分子阻碍其有效接触,内部水渗透导致其固化不良和性能下降<sup>[5-7]</sup>。

为提升水下环氧胶粘剂的综合性能,研究人员从固化剂改性和功能填料添加这 2 个方面开展了大量探索。在固化剂改性方面,通过曼尼希反应制备的酚醛胺类固化剂被证实可有效提高环氧树脂的水下固化活性,改善其在潮湿环境中的固化效率与粘接性能<sup>[8]</sup>。近年来,该领域呈现出多元化的发展趋势。Liu 等<sup>[9]</sup>通过引入动态共价键(如二硫键)构建具有自适应性的固化剂网络,采用两阶段固化策略,实现了界面水分子的快速排出与网络结构的重构,最终获得兼具高强韧性和耐久性的粘接接头。Deng 等<sup>[10]</sup>利用天然硫辛酸通过无溶剂开环聚合制备聚硫辛酸固化剂,其独特的分子柔性及疏水性使其在水下环境表现出优异的粘接性能。此外,基于生物基材料的固化剂研发也取得重要进展,如 Babu 等<sup>[11]</sup>利用单宁酸衍生物作为环氧树脂改性添加剂,通过其丰富的酚羟基与金属基底形成配位键,显著改善了水下粘接的耐久性。在功能填料添加方面,张鑫等<sup>[12]</sup>尝试引入短切碳纤维或 SiO<sub>2</sub> 纳米粒子等填料以提升胶粘剂的力学性能或疏水性,但往往带来界面缺陷或粘接力提升有限等问题。总体而言,现有改性策略多集中于单一性能的优化,难以同时解决界面结合力弱、本体韧性差、固化效率低等多重问题<sup>[13]</sup>。

腰果酚作为一种生物基原料,其分子结构中的长链烷基有助于提升环氧胶粘剂的韧性和疏水性,被广泛应用于增韧改性研究<sup>[14,15]</sup>。然而,单一腰果酚改性的胶粘剂在水下环境的界面结合能力仍显不足。受海洋贻贝黏附机制启发,苯酚基团可通过氢键、配位键及  $\pi$ - $\pi$  堆叠等多种界面相互作用显著增强水下粘接性能<sup>[16,17]</sup>。研究表明,含邻苯二酚结构的聚合物在水下表现出优异的界面结合能力<sup>[18]</sup>,然而,单一苯酚体系的本体强度较低,难以满足工程应用对力学性能的要求<sup>[19,20]</sup>。因此,构建腰果酚-苯酚双酚协同改性体系,有望整合前者增韧疏水与后者强界面结合力的优势,实现对水下环氧胶粘剂性能全面提升。

目前,关于腰果酚与苯酚协同改性用于环氧胶粘剂的研究尚属空白,两者在固化反应中的协同机制及其对固化动力学的影响仍有待深入探讨<sup>[21]</sup>。基于此,本研究通过曼尼希反应制备了一种腰果酚-苯酚双酚协同改性环氧固化剂(BMC),系统考察了腰果酚与苯酚物质的量之比( $n(\text{Cardanol}):n(\text{Phenol})$ )对固化剂性能及胶粘剂水下粘接行为的影响,并结合固化动力学分析探讨其反应机制,以期高性能水下环氧胶粘剂的开发提供理论依据与实验支撑。腰果酚-苯酚协同改性策略可系统解决水下环氧胶粘剂的三大瓶颈:苯酚增强界面结合以抗水干扰,腰果酚长链提升本体韧性,两者协同作用加速固化。本策略实现了强界面、高韧性、快固化的统一。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和材料

腰果酚(C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O):工业级,武汉克米克生物医药技术有限公司;多聚甲醛((CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>)、乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)、甲基紫(C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>ClN<sub>3</sub>)、纯苯(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)、苯酚(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O)、间苯二甲胺(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>):工业级,武汉拉那白医药化工有限公司;高氯酸(HClO<sub>4</sub>)标准滴定溶液:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;邻苯二甲酸氢钾(C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>K)、无水乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)、对甲苯磺酸(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S):分析纯,上海麦克林有限公司;E51型双酚A型环氧树脂(MS-1085):环氧值 0.49,长沙普照材料科技有限责任公司。

### 1.2 固化剂的合成

本课题组前期研究表明,若完全以苯酚替代腰果酚,所得固化剂在室温下呈半固态,黏度过高,且与环氧树脂相容性较差。为此,本文对合成工艺进行优化:首先,将腰果酚、苯酚与强酸催化剂在 120~140 °C、氮气保护下反应 2~4 h;待体系降温至 90 °C 后,再加入多聚甲醛进行预缩合,形成亚甲基桥连的双酚型低聚物中间体;然后加入间苯二甲胺进行常规的曼尼希反应,引入胺基团;最后经减压(0.095 MPa)蒸馏去除副产物水

和溶剂,冷却后即得固化剂,标记为 BMC。合成过程中控制苯酚、腰果酚、多聚甲醛、间苯二甲胺的物质的量之比为 1:1:2:2.8。此优化工艺有效降低了体系黏度,改善了与环氧树脂的相容性,同时保留了苯酚的界面结合特性与腰果酚的增韧疏水优势,为后续研究双酚协同效应奠定了基础。

以间苯二甲胺为未改性固化剂,作为空白对照组,标记为 MXDA;采用仅含腰果酚(不含苯酚)的曼尼希反应制备所得固化剂标记为 CMC,用于考察单一腰果酚的改性效果。

将合成的 BMC、MXDA 与 CMC 固化剂分别与 E51 环氧树脂按照质量比 4:10 混合,室温下机械搅拌 2~5 min 至胶粘剂体系均匀,并经真空脱泡处理后备用。

### 1.3 性能测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR) 使用红外光谱仪(森诺高科国际实验技术公司 Nicolet iN10 型),通过涂膜法,在 KBr 晶片上测试固化剂样品,分辨率  $4\text{ cm}^{-1}$ ,扫描范围  $4\ 000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 黏度 使用旋转黏度计(阿美特克商贸有限公司 DV2 TLVTJ0 型)测定固化剂黏度,样品经恒温水浴保温后,转子以  $10\text{ r/min}$  旋转,每  $10\text{ s}$  记录一次数据,共记录 6 次取平均值。每组设置 3 个平行试样。

1.3.3 扫描电镜(SEM) 样品经清洗、干燥及喷金处理,使用扫描电镜(德国蔡司公司 Gemini 300 型)观察环氧树脂断裂面形貌。

1.3.4 剪切强度 按照 GB/T 7124—2008 标准,将钢片置于  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水下环境,使用胶粘剂涂覆于钢片搭接区域( $25\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ ),随后将钢片以单搭接的方式重叠并使用夹具固定;固化 5 d 后测试,加载速率  $2\text{ mm/min}$ 。

1.3.5 拉伸强度及断裂伸长率 参照 GB/T 2567—2021 标准制备哑铃型试样,将模具置于  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水下环境,使用注射器将胶粘剂注入水下模具中;最后保持试样在水环境固化 5 d,取出后使用万能力学试验机(三思泰捷有限公司 CMT5305 型),记录试样的初始标距长度( $L_0$ )与横截面积( $A$ ),以  $10\text{ mm/min}$  的加载速率,样品断裂后,记录断裂标距长度( $L$ )与试样断裂时的最大载荷( $F$ ),最后断裂伸长率按公式  $(L-L_0)/L_0$  计算,拉伸强度按公式  $F/A$  计算。

1.3.6 差示扫描量热(DSC) 取约  $5\text{ mg}$  样品,在氮气氛下以  $5、10、15、20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$  的升温速率从  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  升至  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,使用差示扫描量热仪(美国 TA 公司 DSC250 型),采用非等温 DSC 法研究胶粘剂的固化行为。

1.3.7 硬度 使用 D 型邵氏硬度计测试胶粘剂在水下固化后的硬度,按照标准 GB/T 2411—2008,设置试样尺寸为  $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ ,测试时同一试样间隔  $6\text{ mm}$  测量 5 个硬度值,取其平均值作为该试样的硬度。

1.3.8 吸水率 将制备好的胶粘剂进行真空除泡处理,随后将其注入盛有水的烧杯中,在恒温  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  的水下环境固化 120 h。固化完成后将试样取出,擦去表面水分,记录此时质量为  $m_1$ ;然后将试样置于烘箱中烘干 24 h 以上,直至其质量变化小于  $0.005\text{ g}$ ,记录此时质量为  $m_2$ ;最后通过公式  $(m_1-m_2)/m_2$  计算试样吸水率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化剂的红外结构分析

固化剂 BMC 与 CMC 的红外光谱如图 1 所示。BMC 在  $3\ 006\text{ cm}^{-1}$  处出现了腰果酚侧链上烯烃的 C-H 特征吸收峰,但相比于 CMC,其强度大大减弱,说明苯酚确实与腰果酚侧链上的双键基团发生了反应,得到了苯酚-腰果酚双酚基团; $2\ 926、2\ 853\text{ cm}^{-1}$  处的 2 个强吸收峰为腰果酚长侧链上的  $-\text{CH}_3、-\text{CH}_2$  特征振动吸收峰;在  $1\ 585\text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 156\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了苯环 C=C 键以及 C-N 键的特征振动;在  $1\ 700\sim 1\ 600\text{ cm}^{-1}$  处没有出现 C=O 羰基的特征振动峰,说明 BMC 中的多聚甲醛已充分反应,以上分析表明,BMC 固化剂已成功合成。

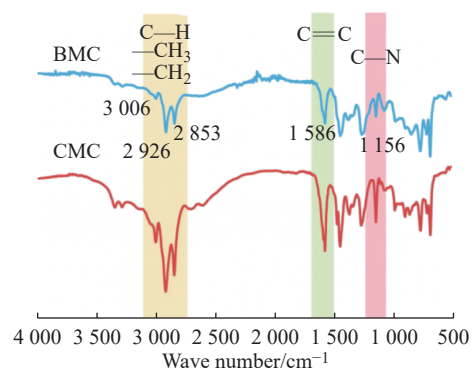


图 1 (a) BMC 和 (b) CMC 的 FT-IR 谱图  
Fig. 1 FT-IR spectra of (a) BMC and (b) CMC

## 2.2 腰果酚与苯酚物质的量之比对胶粘剂的影响

以腰果酚与苯酚物质的量之比分别为 1:0.5、1:1、1:1.5、1:2 合成了一系列双酚固化剂,并考察其性能。

2.2.1 胺值与黏度 固化剂的胺值随苯酚含量增加呈先升后降趋势(图 2(a))。这主要是由于苯酚的羟基结构初期促进了曼尼希反应,而过量时则引发副反应消耗活泼氢所致。同时,固化剂黏度随苯酚含量增加而显著上升(图 2(b)),过高的黏度会降低其与环氧树脂的相容性,影响混合均匀度与施工性能,因此需控制腰果酚与苯酚物质的量之比。

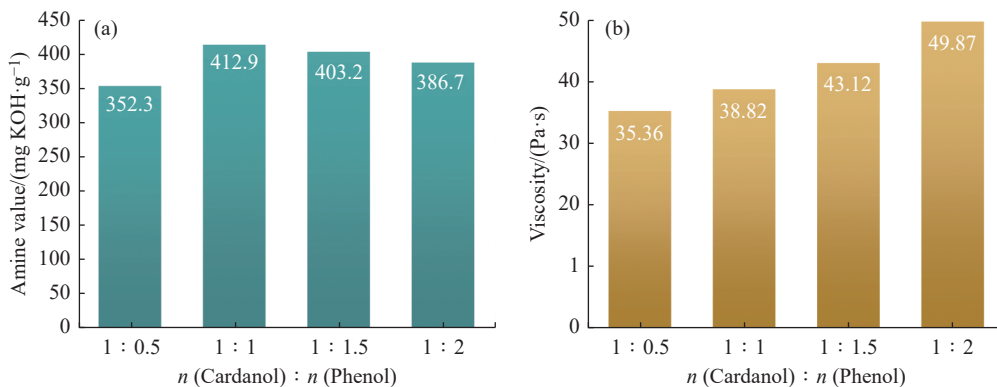


图 2 腰果酚与苯酚物质的量之比对固化剂 (a) 胺值和 (b) 黏度的影响

Fig. 2 Effect of molar ratio of cardanol to phenol on (a) amine value and (b) viscosity of curing agent

2.2.2 剪切强度 采用钢片研究苯酚含量对胶粘剂水下粘接性能的影响(图 3),随着苯酚含量的增加,剪切强度呈现先升后降的趋势,当腰果酚与苯酚物质的量之比为 1:1 时,剪切强度达到峰值(11.85 MPa)。前期强度提升主要得益于苯酚中的羟基对环氧树脂开环固化的促进作用及其与界面间的强相互作用。然而,过高的苯酚含量会导致体系黏度增大,影响其与环氧树脂的混合均匀性,引起局部固化不均。同时,过量苯酚还会增大固化剂聚合度,增加材料脆性,降低剪切强度。综上,腰果酚与苯酚的最佳物质的量之比为 1:1,此时胶粘剂表现出最优的水下粘接性能。

2.2.3 探究苯酚结构对胶粘剂水下固化性能的影响 为验证苯酚结构对胶粘剂水下固化性能的增强作用,对比了 BMC、CMC 和 MXDA 这 3 种胶粘剂在钢片基材上的水下粘接性能(图 4)。BMC 胶粘剂的剪切强度较 CMC 和 MXDA 分别提升了 24.5% 和 184.2%。这一显著提升证实了苯酚基团能够有效增强胶粘剂与钢基材界面间的物理化学相互作用,从而改善水下固化性能。

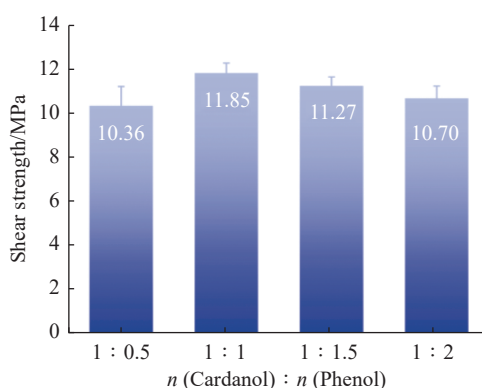


图 3 腰果酚与苯酚物质的量之比对胶粘剂剪切强度的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of cardanol to phenol on shear strength of adhesives

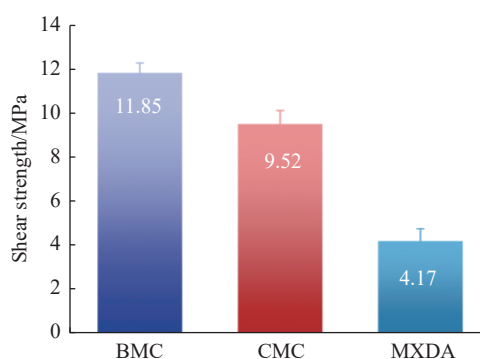


图 4 BMC、CMC、MXDA 的剪切强度

Fig. 4 Shear strength of BMC, CMC and MXDA

对水下粘接钢片试样破坏界面(图 5)的分析表明,CMC 和 MXDA 胶粘剂均发生界面破坏,胶层完整地 从基材剥离,表明界面结合力不足。BMC 胶粘剂则呈现内聚力破坏,在胶层内部发生断裂,证明其界面结合 强度已高于材料本体强度。这一破坏模式的转变证实了苯酚的引入显著增强了界面相互作用,使胶粘剂能

够充分发挥腰果酚的增韧效果, 实现了 2 种功能基团的协同增强作用。

为探究苯酚结构对胶粘剂力学性能的影响, 测试了 3 种胶粘剂的断裂伸长率与拉伸强度(表 1)。BMC 胶粘剂在保持较高断裂伸长率(较 MXDA 提升 103.3%)的同时, 其拉伸强度也显著优于 CMC 和 MXDA。这一结果表明, 苯酚的引入在提高材料交联密度和刚性的同时, 并未牺牲其韧性, 进一步验证了腰果酚与苯酚在增强胶粘剂力学性能方面具有显著的协同作用。

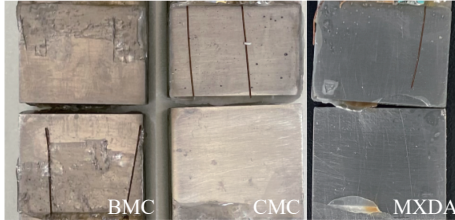


图 5 BMC、CMC、MXDA 粘接钢片形成的接头在剪切、拉伸、断裂后的光学照片

Fig. 5 Optical photographs of joints formed by BMC, CMC, and MXDA bonded steel sheets after shear, tensile and fracture

表 1 BMC、CMC 和 MXDA 的断裂伸长率和拉伸强度

Table 1 Elongation at break and tensile strength of BMC, CMC and MXDA

Sample	Elongation at break/%	Tensile strength/MPa
BMC	4.90	43.12
CMC	5.53	35.00
MXDA	2.41	26.58

### 2.3 扫描电镜分析

BMC 胶粘剂拉伸测试后断裂面的微观形貌如图 6(a)所示, BMC 仍然具有韧性断裂的特征, 断裂面上分布着无规则的韧窝。进一步放大, 观察到许多发散状的裂纹, 其分支上连接着剪切带(图 6(b)), 出现这种现象表明胶粘剂在抵抗外力的过程中能产生形变, 吸收更多能量, 因此具有更好的韧性和抗变形能力。

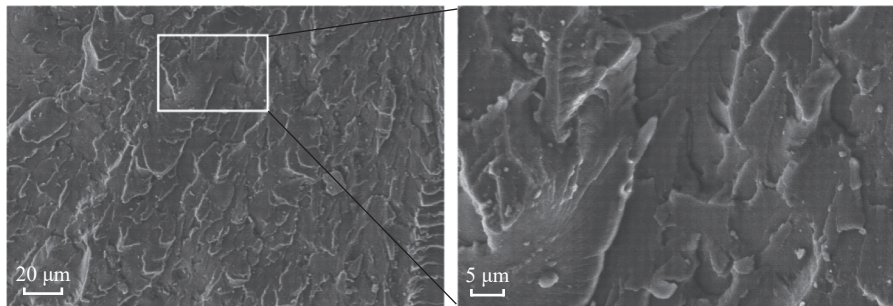


图 6 BMC 断裂面处的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of BMC fracture surface

### 2.4 水下固化性能分析

当 BMC 胶粘剂粘接钢片时, 其固化 12 h 已基本完成固化, 此时硬度达到 73.6 HD, 剪切强度为 10.33 MPa, 达到最终剪切强度(11.87 MPa)的 87%, 而 CMC 和 MXDA 需要 24 h 才能达到相近固化程度(表 2)。进一步研究表明, 相比于 CMC 与 MXDA, BMC 固化 120 h 后吸水率较低, 其剪切强度仅比无水环境中的响应值下降 8.3% (图 7)。这一优异性能归因于苯酚基团能够快速与界面形成强相互作用, 有效排除界面水的影响; 同时腰果酚的长链结构提供了良好的疏水保护, 减少了水分子对极性基团的干扰。这些结果充分证明了苯酚与腰果酚在提升胶粘剂水下固化性能和耐水性方面具有显著的协同增强作用。

表 2 BMC、CMC、MXDA 水下固化不同时间的硬度和剪切强度

Table 2 Hardness and shear strength of BMC, CMC and MXDA under water curing at different time

Sample	Hardness/HD					Shear strength/MPa				
	5 h	12 h	24 h	72 h	120 h	5 h	12 h	24 h	72 h	120 h
BMC	50.2	73.6	81.7	82.3	82.9	7.35	10.33	11.13	11.51	11.87
CMC	40.7	61.3	71.4	72.9	73.2	4.69	7.12	8.94	9.47	9.52
MXDA	36.2	65.6	73.3	78.4	78.8	1.06	3.24	3.72	4.12	4.17

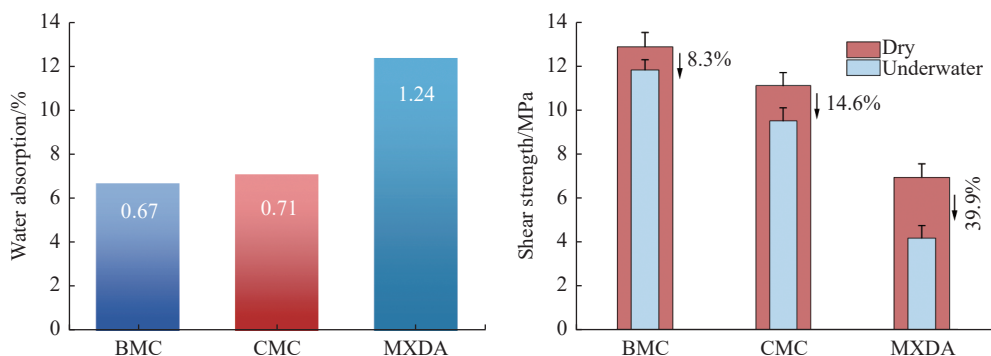


图 7 (a)BMC、CMC 和 MXDA 固化 120 h 后的吸水率; (b) BMC、CMC 和 MXDA 在无水环境和水下环境中的剪切强度

Fig. 7 (a)Water absorption of BMC, CMC and MXDA after curing for 120 h; (b) Shear strength of BMC, CMC and MXDA in anhydrous and underwater environments

## 2.5 DSC 固化动力学分析

为了进一步探究邻苯二酚结构对 BMC 胶粘剂固化活性的影响, 通过非等温 DSC 法研究了 BMC 和 CMC 胶粘剂的固化动力学, 并通过计算固化过程中的表观活化能( $E_a$ )来表征胶粘剂的固化活性。图 8 为 BMC 与 CMC 胶粘剂分别在 5、10、15、20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率( $\beta$ )下的 DSC 曲线图, 从图中可以看到两种胶粘剂均只有一个放热峰, 随着升温速率的增加, 固化峰向高温方向移动; 进一步对比两者放热峰所对应的温度, BMC 低于 CMC, 表明邻苯二酚结构的引入使胶粘剂固化所需温度降低, 更容易完成固化。

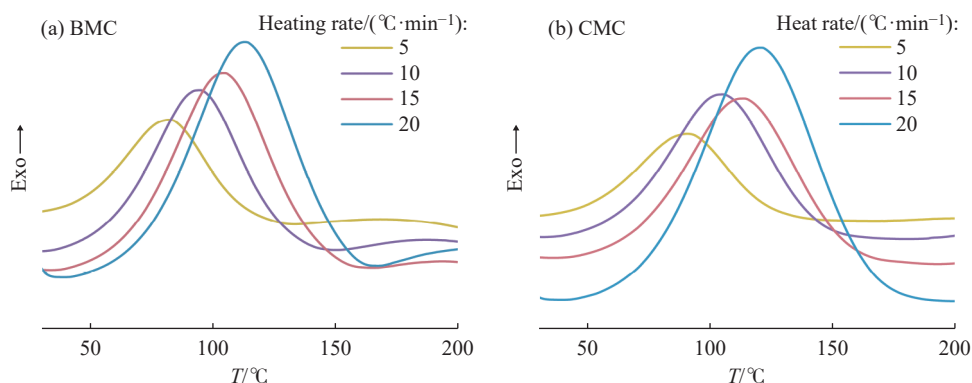


图 8 (a)BMC 与 (b) CMC 在不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of (a) BMC and (b) CMC at different heating rates

根据 DSC 测试结果, 统计胶粘剂的起始温度( $T_o$ )、放热峰峰值温度( $T_p$ )和终止温度( $T_e$ )。根据 2 种胶粘剂的特征温度, 通过线性拟合, 可以得到 3 组回归直线(图 9)。利用外推法, 将  $\beta$  外推至 0 就可以得到 2 组固化剂在静态时的固化温度, 由图 9 可知, CMC 在静态时的  $T_o$  为 21.47  $^{\circ}\text{C}$ , 而 BMC 在静态时的  $T_o$  为 20.06  $^{\circ}\text{C}$ , 表明 BMC 胶粘剂在较低的温度下就可引发固化反应。

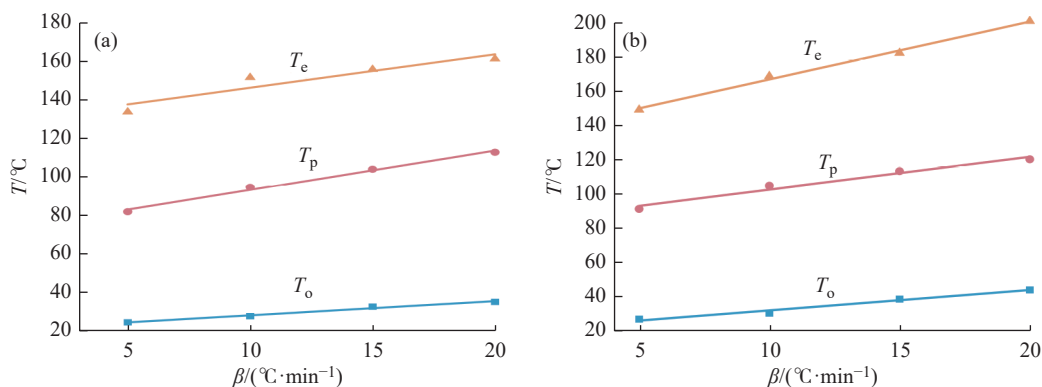


图 9 (a) BMC 与 (b) CMC 在不同升温速率下的特征温度拟合曲线

Fig. 9 Characteristic temperature fitting curves of (a) BMC and (b) CMC under different heating rates

环氧树脂的固化过程需要能量的启动,而只有当能量大于环氧树脂体系表观活化能的时候,固化反应才能够被引发,因此表观活化能是环氧树脂的一项非常重要的热力学参数。基于2种胶粘剂的特征温度,根据Kissinger方程:

$$\frac{\ln(\beta/T_p^2)}{1/T_p} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

其中, $R$ 为普适气体常数。经计算,两种胶粘剂的具体方程参数如表3所示。

将表3的参数代入Kissinger方程,以 $1000/T_p$ 为横坐标、 $\ln(\beta/T_p^2)$ 为纵坐标,通过线性拟合,确定回归直线的斜率(图10),由此得到BMC和CMC的表观活化能分别为45.22、52.32 kJ/mol,这表明BMC胶粘剂的固化活性高于CMC胶粘剂,该结果与水下固化不同时间的剪切强度相对应,进一步验证了邻苯二酚结构对胶粘剂固化反应活性的提升。

表3 BMC、CMC在不同升温速率下的峰值温度与Kissinger方程参数

Table 3 Peak temperature and Kissinger equation parameters of BMC and CMC at different heating rates

Sample	$\beta/(\text{°C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_p/\text{K}$	$\ln(\beta/T_p^2)$	$1000/T_p$
BMC	5	355.37	-10.13688	2.81397
	10	368.18	-9.51456	2.81397
	15	377.63	-9.15978	2.64809
	20	386.3	-8.91801	2.58799
CMC	5	364.34	-10.18674	2.74469
	10	377.9	-9.56667	2.6462
	15	386.4	-9.2057	2.58799
	20	393.4	-8.95392	2.54194

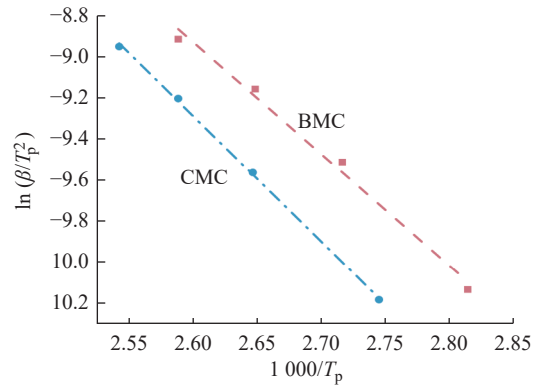


图10 BMC、CMC基于Kissinger方程拟合的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1000/T_p$ 的回归曲线

Fig. 10  $\ln(\beta/T_p^2)$  and  $1000/T_p$  regression curves fitted by BMC and CMC based on Kissinger equation

### 3 结论

(1) 当腰果酚与苯酚物质的量之比为1:1时,固化剂具有最佳综合性能,BMC胶粘剂的水下剪切强度达11.85 MPa。

(2) BMC胶粘剂的破坏模式由界面破坏转变为内聚力破坏,表明苯酚的界面增强作用与腰果酚的增韧效果实现了有效协同。

(3) 固化动力学分析表明,BMC的固化峰值温度及表观活化能(45.22 kJ/mol)均低于CMC的相应值,说明苯酚结构有效提升了胶粘剂的固化反应活性。

#### 参考文献:

- [1] FU M, JIN K, ZHANG Y. An epoxy adhesive mimicking the mussel mucin used for bonding under seawater [J]. Small, 2025, 21(35): 2504762.
- [2] SULLIVAN K, PETERMAN K D. A review of adhesive steel-to-steel connections for use in heavy construction [J]. Journal of Constructional Steel Research, 2024, 213: 106813.
- [3] AWAJA F, GILBERT M, KELLY G, FOX B, PIGRAM P. Adhesion of polymers [J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(9): 948-968.
- [4] GRUNDMEIER G, STRATMANN M. Adhesion and de-adhesion mechanisms at polymer/metal interfaces: Mechanistic understanding based on *in situ* studies of buried interfaces [J]. Annual Review of Materials Research, 2005, 35: 571-615.

- [5] MAIER G P, RAPP M V, WAITE J H, ISRAELACHVILI G N, BUTLER A. Adaptive synergy between catechol and lysine promotes wet adhesion by surface salt displacement [J]. *Science*, 2015, 349(6248): 628-632.
- [6] RAPP M V, MAIER G P, DOBBS H A, HIGDON N J, J. WAITE H, BUTLER A, JACOB N. Defining the catechol-cation synergy for enhanced wet adhesion to mineral surfaces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(29): 9013-9016.
- [7] 丁出, 谢建军, 曾念, 姚庆鑫, 刘军霞. 水下环氧树脂用固化剂的制备 [J]. *中国胶粘剂*, 2013, 22(11): 35-40.  
DING C, XIE J J, ZENG N, YAO Q X, LIU J X. Preparation of curing agent for underwater epoxy resin [J]. *China Adhesives*, 2013, 22(11): 35-40.
- [8] 陈小双, 段华军, 胡智枫, 唐玉山. Mannich 改性间苯二甲胺环氧树脂固化剂的制备及水下粘接性能 [J]. *粘接*, 2016, 37(5): 43-47.  
CHEN X S, DUAN H J, HU Z F, TANG Y S. Preparation and underwater bonding performance of mannich-modified meta-xylylenediamine epoxy resin curing agent [J]. *Adhesion*, 2016, 37(5): 43-47.
- [9] LIU Z, TANG Y, YANG J, LU Z, YAN M, JIA Z, RUI Z. Robust underwater epoxy adhesives enabled by dynamic covalent bond mediated two-stage curing [J]. *ACS Macro Letters*, 2025, 15(1): 53-59.
- [10] DENG Y, ZHANG Q, SH C, TOYODA R, QU D, TIAN H, FERINGA B L. Acylhydrazine-based reticular hydrogen bonds enable robust, tough, and dynamic supramolecular materials [J]. *Sci Adv*, 2022, 8: eabk3286.
- [11] BABU N, ZHANG P, MASSOU M, LI C, XIAN G. Improving interfacial adhesive bond durability of a structural epoxy with steel using a tannic acid-based additive for underwater Applications [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(43): e54601.
- [12] 张鑫, 王明伟, 闫薇帆, 刘伟东, 王晓东. 短切碳纤维增强水下快速固化胶粘剂的制备及性能研究 [J]. *纤维复合材料*, 2023, 40(1): 110-114.  
ZHANG X, WANG M W, YAN W F, LIU W D, WANG X D. Preparation and performance study of short-cut carbon fiber reinforced underwater fast-curing adhesive [J]. *Fiber Composites*, 2023, 40(1): 110-114.
- [13] LI H, YANG H Q, LI X Y. Investigation on the working performance of a non-dispersible grouting material for the crack repairment of underwater structures [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 407: 124615.
- [14] MA Z, LIAO B, WANG K. Synthesis, curing kinetics, mechanical and thermal properties of novel cardanol-based curing agents with thiourea [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(107): 105744-105754.
- [15] AGGARWAL L K, THAPLIYAL P C, KARADE S R. Anticorrosive properties of the epoxy-cardanol resin based paints [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 59(1): 76-80.
- [16] WAITE J H, TANZER M L. Polyphenolic substance of mytilus edulis: Novel adhesive containing l-dopa and hydroxyproline [J]. *Science*, 1981, 212(4498): 1038-1040.
- [17] ZHANG K, ZHANG F L, SONG Y Y. Recent progress of mussel-inspired underwater adhesives [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2017, 35(6): 811-820.
- [18] TANG Z W, LIN X X, YU M Q, WU H. Development of biocompatible mussel-inspired cellulose-based underwater adhesives [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(3): 3877-3884.
- [19] CAI C, CHEN Z, CHEN Y J, LI H. YANG Z, LIU H Z. Mechanisms and applications of bioinspired underwater/wet adhesives [J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(23): 2911-2945.
- [20] FAURE E, FALENTIN-DAUDRÉ C, JÉRÔME C, LYSKAWA J, FOURNIER D, WOISEL P, DETREMBLEUR C. Catechols as versatile platforms in polymer chemistry [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(1): 236-270.
- [21] REN L F, LIN C C, LEI P C. Catechol-containing waterborne polyurethane adhesive inspired by mussel proteins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(46): 50967.

(责任编辑: 王吉晶)