

# 环氧树脂胶结人造砂岩单轴力学性质研究

晏敏<sup>1\*</sup>, 邓金根<sup>2</sup>, 田得粮<sup>2</sup>, 蔚宝华<sup>2</sup>, 肖强忠<sup>3</sup>, 陈卓<sup>3</sup>

1 中海油田服务股份有限公司, 天津 300459

2 中国石油大学(北京)油气资源与工程国家重点实验室, 北京 102249

3 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459

\* 通信作者, yanmin2@cnooc.com.cn

收稿日期: 2021-07-29

**摘要** 人造砂岩以其易于获取和性质可控的特点, 在石油、岩土工程等领域具有广泛的运用。然而, 人造岩心的力学性质与天然岩心之间仍然存在一定的差异。为研究环氧树脂胶结人造砂岩的力学性质, 分别使用 3 种不同的环氧固化体系进行人造岩心的制备。通过对不同固化体系胶结岩心的单轴应力—应变曲线和破坏形式的对比, 研究了固化体系对岩心力学性质的影响。通过改变固化剂比例、固化时间和促进剂含量, 分析了影响脂环族环氧树脂胶结岩心脆性的主导因素。针对环氧树脂的老化问题, 进行了岩心浸泡流体后的强度测试, 研究了环氧树脂胶结人造岩心力学性质对流体敏感性的。结果表明: 环氧固化物的力学性质与环氧树脂及固化剂的类型和结构有关, 不同环氧固化体系胶结的人造岩心力学性质差异较大; 使用脂环族环氧树脂胶结的人造岩心其脆性相对更好, 岩心破坏后应变软化迅速, 表面可见明显的破坏倾角; 促进剂对脂环族环氧树脂胶结岩心的脆性和强度有较大影响, 促进剂含量低会导致岩心塑性太强, 含量过高则导致岩心强度下降, 以 DMP-30 作促进剂时用量 3% 到 5% 较为合适; 岩心强度对水和矿物油均有不同程度的敏感性, 其中水对强度的弱化作用较为显著, 泡水 2 h 可导致 50% 左右的强度损失; 对于涉及流体饱和的人造岩心力学性质的相关研究, 应考虑岩心强度对流体敏感性的。本文的结果对于降低人造岩心与天然岩心之间的力学性质差异以及人造岩心在岩石力学实验方面的运用具有一定的指导意义。

**关键词** 人造砂岩; 环氧树脂; 力学性质; 胶结剂; 岩心制备

## Research on uniaxial mechanical properties of synthetic sandstones cemented with epoxy resin adhesives

YAN Min<sup>1</sup>, DENG Jinggen<sup>2</sup>, TIAN Deliang<sup>2</sup>, YU Baohua<sup>2</sup>, XIAO Qiangzhong<sup>3</sup>, CHEN Zhuo<sup>3</sup>

1 China Oilfield Services Limited, Tianjin 300459, China

2 National Key Laboratory of Petroleum Resources and Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

3 Tianjin Branch of CNOOC Ltd, Tianjin 300459, China

**Abstract** Synthetic sandstones have been widely used in petroleum, rock and soil engineering for their easy acquisition and controllable properties. However, there are still some differences between the mechanical properties of the artificial and natural cores. In this study, synthetic sandstones were prepared with three different curing systems to investigate the mechanical properties of epoxy resin-cemented cores. The effect of curing systems on the mechanical properties of artificial cores was

引用格式: 晏敏, 邓金根, 田得粮, 蔚宝华, 肖强忠, 陈卓. 环氧树脂胶结人造砂岩单轴力学性质研究. 石油科学通报, 2023, 05: 600–613

YAN Min, DENG Jinggen, TIAN Deliang, YU Baohua, XIAO Qiangzhong, CHEN Zhuo. Research on uniaxial mechanical properties of synthetic sandstones cemented with epoxy resin adhesives. Petroleum Science Bulletin, 2023, 05: 600–613. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.05.057

studied through the comparison of uniaxial stress/strain curves and rock failure forms between the cores cemented with different adhesives. The dominant factors affecting the brittleness of the cycloaliphatic epoxy resin-bonded cores were determined by varying the curing agent ratio, the curing duration, and the catalyst content. Considering the material aging of epoxy products, mechanical tests were conducted on the artificial cores that have been treated with fluids, and the sensitivity of the mechanical properties of the core to fluid was analyzed. The results show that the mechanical properties of epoxy products are related to the type and molecular structure of epoxy resins and curing agents, which lead to the differences in the mechanical properties of the synthetic samples based on different curing systems. The cores cemented with cycloaliphatic epoxy resin have relatively high brittleness. The strain softening was rapid and the apparent failure line was observed on the core surface after the failure of the core. The catalyst can greatly affect both the brittleness and strength of the cycloaliphatic resin-bonded cores. A low content of catalyst may lead to distinct plasticity, while a high content can lower the core strength. A dosage of 3% to 5% is recommended when using DMP-30 as the catalyst. The artificial cores are sensitive to water and mineral oil in different degrees, and the effect of water on strength weakening is more obvious than that of mineral oil. The core lost up to 50% of its strength after two hours' soaking in water. It is recommended that the sensitivity of core strength to fluids should be considered for research involving mechanical properties of epoxy resin-cemented artificial cores affected by fluids. The results can provide some guidance for reducing the difference in mechanical properties between artificial and natural cores and the application of artificial cores in rock mechanics experiments.

**Keywords** synthetic sandstone; epoxy resin; mechanical property; adhesive; core preparation

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.05.057

## 0 引言

在油气勘探开发领域,为了解油气生产过程中岩石骨架的变形破坏规律,通常需要进行室内的模拟实验。室内模拟所使用的岩心一般分为天然岩心和人造岩心 2 类,其中天然岩心包括油田现场岩心和天然露头。考虑到现场取芯的高成本以及天然岩心性质的随机性,人造岩心以其易于获取和性质可控的特点在室内研究中得到广泛应用。

根据 Stimpson<sup>[1]</sup>对人造岩心制备方法的总结,固结型材料的胶结剂主要有石膏、水泥、油、石蜡、树脂、塑胶及粘土等。随着人造岩心技术的发展,一些新的胶结剂,如酒精松香溶液<sup>[2-3]</sup>、凡士林<sup>[4-5]</sup>等也逐渐被用于人造岩心的制备。人造岩心通常以河砂、石英砂等颗粒类材料为基础,或按需添加一些其他的骨架材料(如重晶石和铁粉<sup>[6]</sup>),再选取合适的胶结剂进行制备。现有的方法中,环氧树脂胶结法在岩心的相似性、制备的难易程度以及可重复性等方面体现出较大的优越性<sup>[7]</sup>。因此,环氧树脂胶结法在人造岩心的制备及相关研究中得到了较为广泛的应用。

Klimentos 等<sup>[8]</sup>使用 Araldite 公司生产的环氧树脂 CY1301,以石英砂或玻璃珠为骨料,进行人造砂岩的制备,并对岩心的孔渗特性进行了研究。皮彦夫<sup>[9]</sup>使用石英砂环氧树脂胶结技术,制备了与地层的非均质性、孔隙度和渗透率模拟程度高,可重复性好的人造岩心。熊钰<sup>[7]</sup>等提出了一种基于环氧树脂胶结的弱

胶结高渗疏松砂岩人造岩心制备方法,并通过人造岩心与天然岩心之间的物性、结构及胶结程度的对比分析了该技术的可靠性。徐宏光<sup>[10]</sup>等为模拟特高渗疏松砂岩,使用河砂、膨润土和环氧树脂为原料进行人造岩心的制备,并从岩心的孔渗特性、胶结类型、力学性质等多个方面对岩心的可靠性进行了分析。谢昊君等<sup>[11]</sup>为制备具有亲水性的岩心,使用改性的环氧树脂及固化剂作为胶结剂,实现了岩心润湿性的改变。

对于环氧树脂胶结人造岩心的性质及其影响因素,目前也有不少的研究。例如,郑明明等<sup>[12]</sup>使用环氧树脂 E44/聚酰胺树脂 650 固化体系和钠膨润土作为粘结剂,提出了一种人造长岩心的制备方法,并通过正交设计方法对影响岩心孔隙度和渗透率的主要因素及其机理进行了分析。周春玲等<sup>[13]</sup>在使用环氧树脂作为胶结剂制备人造岩心时,对影响岩心渗透率的诸多因素进行了研究,认为石英砂砂型、比例,胶结物含量、比例,以及压制压力对岩心渗透率有影响。李芳芳等<sup>[14]</sup>提出了一种大尺寸石英砂环氧树脂胶结岩心制备方法,并认为石英砂粒度分布和胶结剂含量是影响岩心孔渗的最主要因素。为获得与天然岩心更加相似的三维结构(如孔喉、裂隙分布等),3D 打印技术逐渐被用于人造岩心的制备<sup>[15]</sup>。郭万江等<sup>[16]</sup>使用环氧树脂作为胶结剂,通过 3D 打印进行了三维缝洞型油藏物理模型及岩心的制备,刻画出更加真实的岩石结构。当然,3D 打印岩心的胶结材料多样,并不局限于一种,如水泥<sup>[17]</sup>、PLA(聚乳酸)<sup>[18]</sup>、呋喃树脂<sup>[19]</sup>等。

然而, 尽管环氧树脂胶结人造岩心的制备方法相对简单, 目前也有不少关于其制备及性质的研究, 但这些研究很少涉及岩心的力学性质。尽管徐宏光等<sup>[10]</sup>和李芳芳等<sup>[14]</sup>在其研究中涉及到岩心的力学性质, 但也只是考虑了岩心的抗压强度大小及其制备过程中的影响因素, 对于岩心的变形及破坏后的特征方面的力学性质则无涉及。而人造岩心与天然岩心在力学性质方面的相似性对于室内力学实验相关研究是十分重要的。一般而言, 环氧树脂作为一种有机胶黏剂, 虽然具有较好的粘结力, 但也具有一定的韧性。基于环氧树脂胶结的人造岩心在力学性质上体现出更强的塑性, 和天然岩心的脆性有一定的差距<sup>[1]</sup>。Araujo-Guerrero 等<sup>[20]</sup>则对 3D 打印的树脂胶结人造岩心从单三轴、厚壁圆柱筒等实验方面对岩心的力学性质进行了较为全面的分析。不过其所用树脂为呋喃树脂, 而非环氧树脂。同时, 尽管有些学者在研究中表明了胶结剂为环氧树脂, 但却并未明确说明环氧树脂的具体类型。目前市场上的环氧树脂胶黏剂以双酚 A 型环氧树脂为主流, 也是人造岩心制备过程中使用较多的环氧树脂。而实际上, 环氧树脂种类繁多, 不同类型的环氧树脂胶黏剂其性质差异较大。当使用不同的环氧树脂作为胶结剂时, 制备的岩心性质可能会发生改变。因而有必要针对不同类型的环氧树脂胶黏剂进行对比研究。此外, 环氧树脂在使用过程中一般存在老化现象<sup>[21]</sup>。当岩心长时间浸泡在流体中时, 其力学性质可能因胶结物的老化而发生变化。而岩心浸泡流体后的力学性质变化尚不明确, 有待进一步研究。

因此, 本文针对不同类型的环氧树脂固化体系胶结人造砂岩进行力学性质的研究。以最常使用的双酚 A 型环氧树脂/低分子聚酰胺固化体系为基础, 分别改变环氧树脂及固化剂类型, 制备了基于不同环氧固化体系的人造砂岩, 并测试了其力学性质。对于特定的固化体系, 研究了人造岩心力学性质的主要影响因素。

针对环氧固化物的老化问题, 对岩心的流体敏感性进行了测试, 讨论了人造岩心在流体浸泡条件下的老化机理。

## 1 人造砂岩制备

### 1.1 制备原理

为模拟地层岩石颗粒之间的胶结作用, 采用环氧树脂固化体系作为胶黏剂, 使之与砂均匀混合, 形成包裹体, 通过压制成型、加热固化等过程, 制成具有一定强度的人造岩心。

岩心的性质与固化体系密切相关, 不同环氧树脂和固化剂对岩心力学性质可能产生较大影响。常用的固化体系一般以双酚 A 型环氧树脂 E44 或 E51 配合低分子聚酰胺 650(以下简称 650)为基础, 其固化物强度高, 但具有一定的韧性, 抗冲击能力好。由于天然岩心一般具有一定的脆性, 因此考虑改变树脂、固化剂类型, 增加固化体系的脆性, 使人造岩心性质与天然岩心更加接近。使用酸酐固化剂和脂环族环氧树脂 2021P 设计了 2 个新的固化体系, 环氧树脂 E44/酸酐和脂环族环氧树脂 2021P/酸酐固化体系。分别使用这 3 种固化体系为胶黏剂进行人造岩心的制备, 并对岩心力学性质进行对比分析。

#### 1.1.1 环氧树脂 E44/650 固化原理

环氧树脂 E44 是双酚 A 型环氧树脂的一种, E44 是其产品名称, 代表该环氧树脂的环氧值为 0.44。其分子结构如图 1 所示。活泼的环氧基团分布在分子链的两端, 能与多种固化剂发生固化反应, 生成高强度的固化物。由于苯环的存在, 固化物具有高硬度、耐热性等性能, 但同时又含有亚甲基、醚键等柔顺结构, 因而综合性能优越<sup>[22]</sup>。

当用作胶黏剂时, E44 通常搭配多胺类固化剂使用。常用的多胺类固化剂为低分子聚酰胺, 或称聚酰

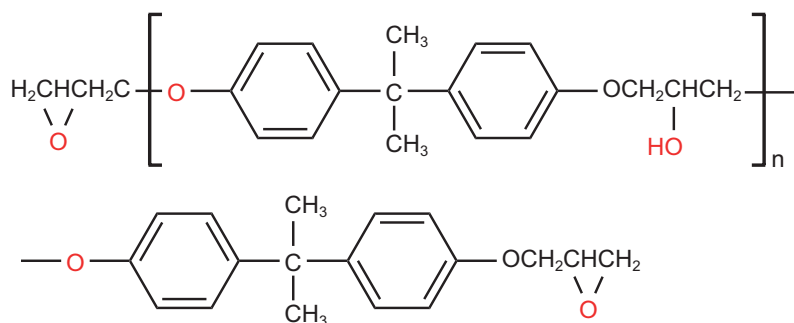


图 1 双酚 A 型环氧树脂化学结构式

Fig. 1 Chemical structure formula of bisphenol-A epoxy resin

胺—多胺，其典型的化学结构如图 2 所示。低分子聚酰胺中的活泼氢可与环氧树脂中的环氧基反应，生成具有一定韧性、耐冲击性的固化物。

多胺类固化剂固化双酚 A 型环氧树脂的反应如图 3 所示，主要通过多胺的活泼氢对环氧基加成完成，同时伴随羟基与环氧基的反应，并生成醚键，最后形成立体网状固化物<sup>[23]</sup>。由于环氧树脂 E44 和低分子聚酰胺 650 性质粘稠，为方便操作，同时加入 7.5% 的无水乙醇作为稀释剂进行使用。

### 1.1.2 环氧树脂 E44/酸酐固化原理

在胶黏剂领域，通常需要对环氧固化物进行增韧改性以满足对力学性能的要求<sup>[24]</sup>。相反，为提高

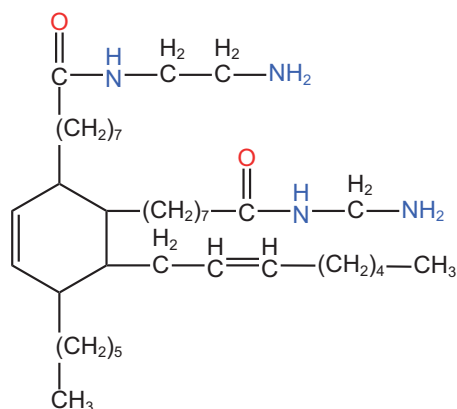


图 2 聚酰胺—多胺化学结构式

Fig. 2 Chemical structure formula of polyamide-polyamine

人造岩心的脆性，则考虑增加固化物的脆性。酸酐固化剂一般为低分子化合物，不具有长链结构。因此，相比较而言，其对固化物的增韧效果可能小于低分子聚酰胺。本实验中所使用的酸酐为甲基六氢苯酐 (MHHPA)，其化学结构如图 4 所示。

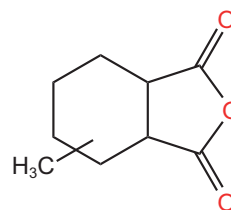


图 4 甲基六氢苯酐化学结构式

Fig. 4 Chemical structure formula of Methyl hexahydrophthalic anhydride

酸酐固化双酚 A 型环氧树脂的反应过程如图 5 所示。酸酐被环氧基开环后得到的羧酸与环氧基反应生成羟基，而生成的羟基继续将酸酐开环，如此反复进行<sup>[23]</sup>。而与该反应并行发生的副反应是其他环氧基与生成的羟基的反应，并生成醚键。

### 1.1.3 脂环族环氧树脂 2021P/酸酐固化原理

脂环族环氧树脂含有 2 个及以上环氧基团，且环氧基直接连接在脂环上<sup>[25]</sup>。与双酚 A 型环氧树脂相比，其分子结构不含有苯环和羟基。如图 6 所示为脂环族环氧树脂 2021P 的化学结构式，2021P 为该环氧树脂的产品名称。脂环族环氧树脂 2021P 的分子结构

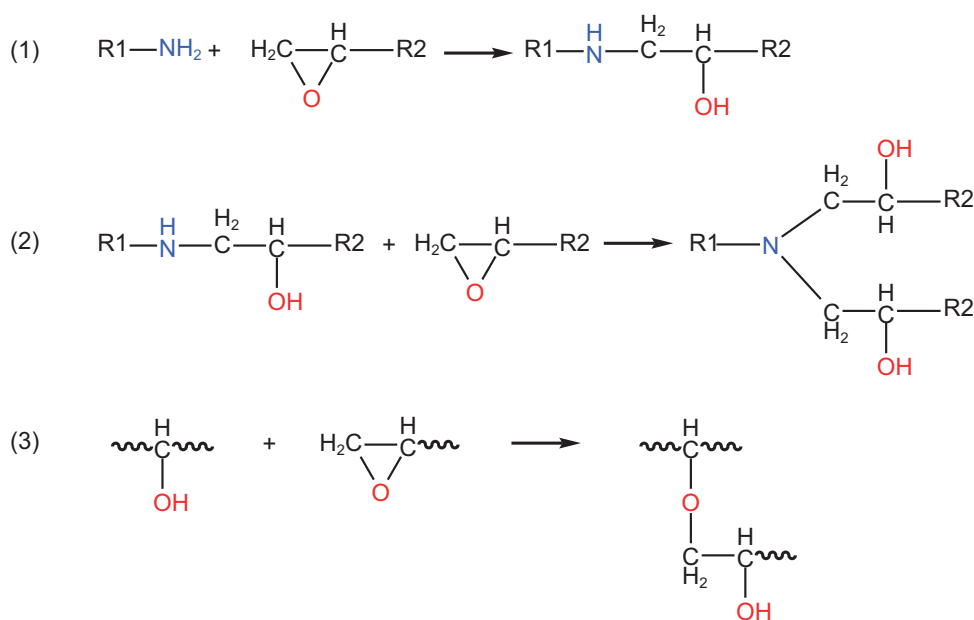


图 3 多胺固化环氧树脂 E44 反应过程

Fig. 3 Curing of E44 by polyamines



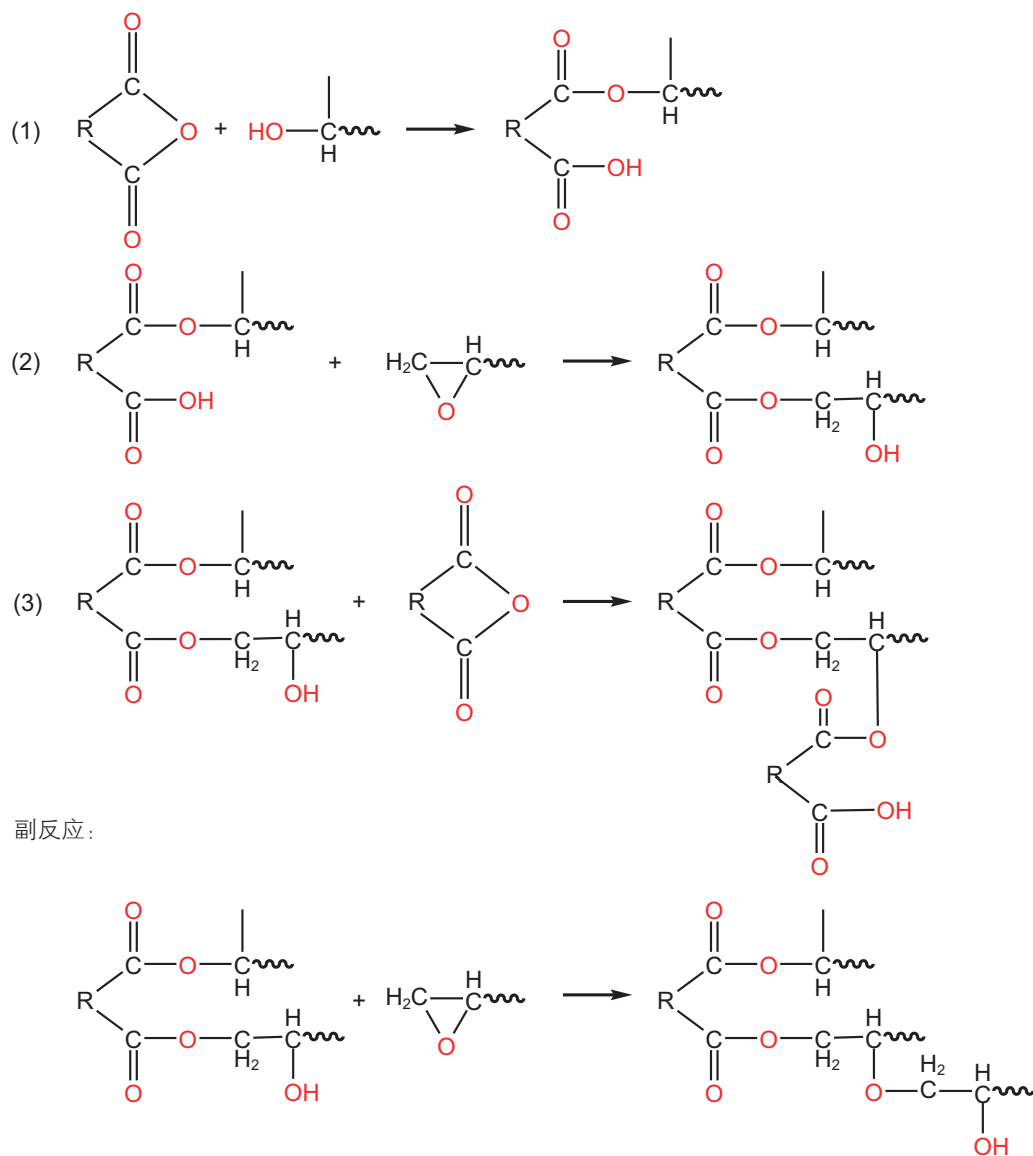


图 5 酸酐固化环氧树脂 E44 反应过程

Fig. 5 Curing of E44 by anhydrides

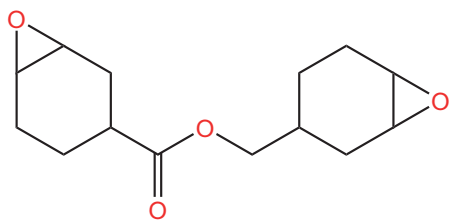


图 6 脂环族环氧树脂 2021P 化学结构式

Fig. 6 Chemical structure formula of cycloaliphatic epoxy resin 2021P

特点决定了其固化物独特的性能。由于其环氧当量小，固化物交联密度相对双酚 A 型环氧树脂更大，因而强度更高。同时，刚性脂环的存在使其具有良好的热稳定性和一定的脆性<sup>[23]</sup>。

脂环族环氧树脂一般使用酸酐类固化剂并配合促进剂进行固化<sup>[26]</sup>。双酚 A 型环氧树脂和酸酐反应之所以不需要加入促进剂，是因为环氧树脂本身含有的羟基可以与酸酐反应。而对于脂环族环氧树脂 2021P，其本身并不含活泼氢，因此需要加入一定的促进剂来促进固化反应的进行。较为常用的环氧树脂促进剂为叔胺类促进剂 DMP-30，其分子结构如图 7 所示。促进剂的加量没有严格要求，但相对较低。对于酸酐类固化剂，DMP-30 参考用量为固化剂的 0.5%~5%<sup>[27]</sup>。

在叔胺类促进剂存在的条件下，脂环族环氧树脂与酸酐的固化反应如图 8 所示。在促进剂的作用下，酸酐与环氧基的反应反复交替进行，最终形成致密的

交联网络<sup>[28]</sup>。与环氧树脂E44和酸酐的固化反应不同的是,在叔胺类促进剂存在的条件下,脂环族环氧树脂和酸酐反应过程中的成醚副反应会被抑制,最终形成聚酯型的结构<sup>[29]</sup>。

#### 1.1.4 固化剂用量

环氧树脂固化剂的比例一般和固化剂的种类、固化剂活泼基团的数量、固化剂分子量以及树脂的环氧值等因素有关。

对于低分子聚酰胺650,其用量参考多胺类固化剂推荐用量,计算公式为<sup>[30]</sup>:

$$W = \frac{EM}{n_1 a} \quad (1)$$

式中,  $W$  为 100 g 环氧树脂所需固化剂的用量, g;  $M$  为固化剂的相对分子质量;  $n_1$  为胺的活泼氢原子数;  $a$  为胺的纯度, %;  $E$  为树脂的环氧值。

对于甲基六氢苯酐,其用量参考酸酐类固化剂的用量,计算公式为<sup>[30]</sup>:

$$W = \frac{M}{n_2} KE \quad (2)$$

式中,  $n_2$  为单个分子中酸酐基团的数目;  $K$  为经验系数(0.7~1.0之间,通常取0.85),可通过实验测试固化物性能来确定。对于酸酐固化剂,在有促进剂存在时,由于不存在副反应,羧酸盐阴离子只和环氧基反应,因而此处经验系数直接取理论值1.0。

除固化剂比例外,环氧树脂的固化行为还受温度条件的影响。对于低分子聚酰胺固化剂,当与双酚A型环氧树脂配合使用时,通常在常温下数小时内即可发生明显的固化,但仍然需要数天才能完成较高度度的固化。为加快固化速度,可以对低分子聚酰胺采用加热固化的方式,固化速度显著加快,且固化更完全。

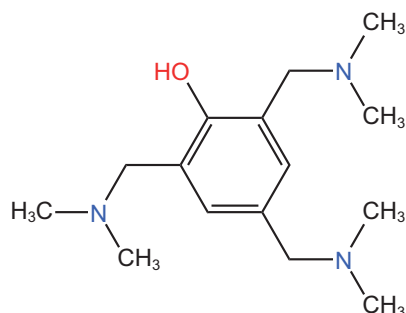


图7 促进剂DMP-30化学结构式

Fig. 7 Chemical structure formula of accelerator DMP-30

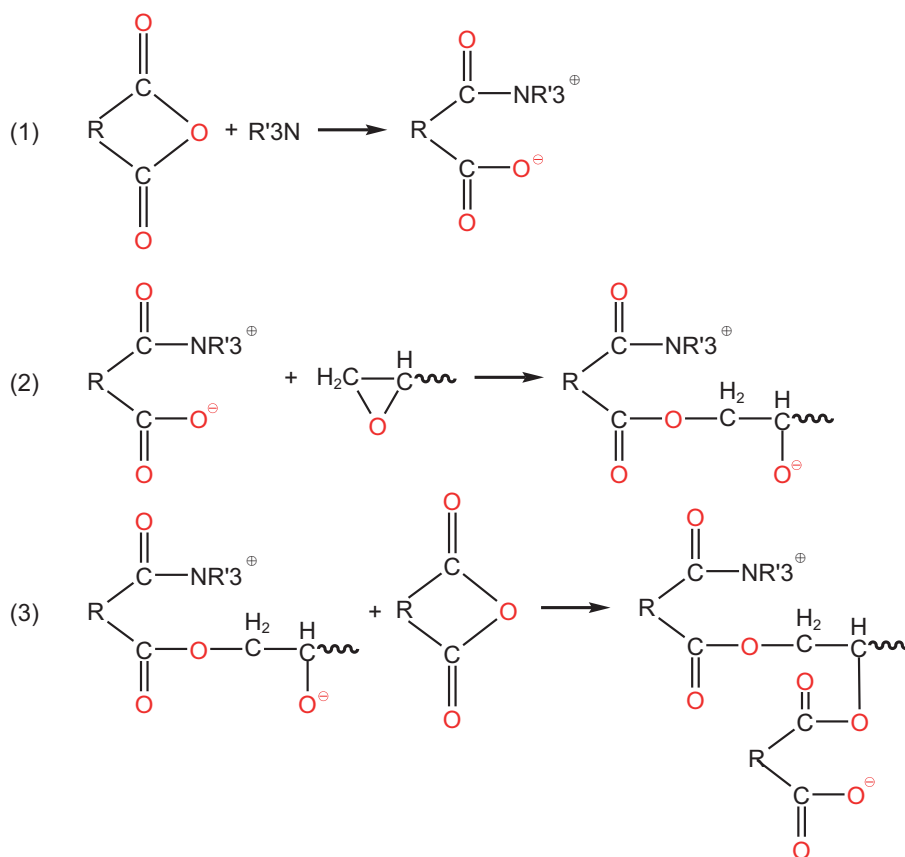


图8 酸酐固化2021P反应过程

Fig. 8 Curing of 2021P by anhydrides

而对于酸酐类固化剂，几乎都需要在中高温下才能将环氧树脂充分固化<sup>[27]</sup>。

本实验中各固化体系的固化剂比例及固化条件如表 1 所示。对于 1# 和 3#，除了固化剂外，还分别添加占树脂含量 7.5% 的无水乙醇和占固化剂含量 1% 的促进剂 DMP-30。

1.2 制备流程

(1)使用粒径约 350 μm 的河砂作为骨料，烘干数小时以去除水分；同时应筛除杂质和大颗粒，保证颗粒尺寸分布在砂岩粒度范围内；

(2)将树脂、固化剂以及促进剂等按比例配置成胶黏剂，并与砂按比例混合均匀，形成包裹体；为保证岩心长度一致，每个岩心所用砂的质量均取 50 g；这样制备的岩心长度略长于 50 mm，经后期加工后，刚好可用于制备一个直径 25 mm，长度 50 mm 的标准岩心；

(3)将砂胶混合物装入直径 25 mm 的厚壁圆柱筒模具中，通过单轴加载装置，以 10 mm/min 的速度进行轴向的位移加载，使最终载荷达到 40 MPa，并保持 5 min，从而使岩心被充分压实。在正式加载前，先预加载至 5 MPa，卸去轴压，然后将厚壁圆柱筒和下

柱塞之间的支撑环取出，然后进行正式加载(见图 9)。取下支撑环后，在轴向加载过程中，上下柱塞可相向对岩样加压，从而减小上下端压实程度的非均匀性。经压实的岩心已初具一定的粘结强度，容易从模具中完整取出；

(4)将成型的岩心从模具中取出，并使用鼓风干燥箱对岩心进行加温固化；由于岩心固化前的强度主要来源于压实作用，因而较为脆弱，加温固化前应注意避免对岩心的损伤；

(5)将固化好的岩心(如图 10 所示)取出，室温下冷却并置于密封袋中保存。

2 实验结果

2.1 不同固化体系岩心基本物理性质

使用 3 种不同固化体系作为粘结剂，与相同粒径和组成的河砂混合，经压制和加热固化后，对其基本物理性质进行了测试。孔隙度和渗透率分别通过气体孔隙度测量仪和气体渗透率测量仪，对直径 25 mm、长度 50 mm 左右的岩心测试得到。密度则通过岩心的长度和质量计算得到。结果如表 2 所示。表中树脂用量指的是环氧树脂占砂质量的百分比。

表 1 各固化体系固化剂比例及固化条件

Table 1 Agent ratio and curing conditions of each system

编号	树脂	固化剂	固化剂树脂质量比	固化条件	备注
1#	E44	650	1:1	60 °C × 2 h	7.5% 无水乙醇
2#	E44	MHHPA	0.74:1	150 °C × 2 h	—
3#	2021P	MHHPA	1.3:1	150 °C × 2 h	1% DMP-30

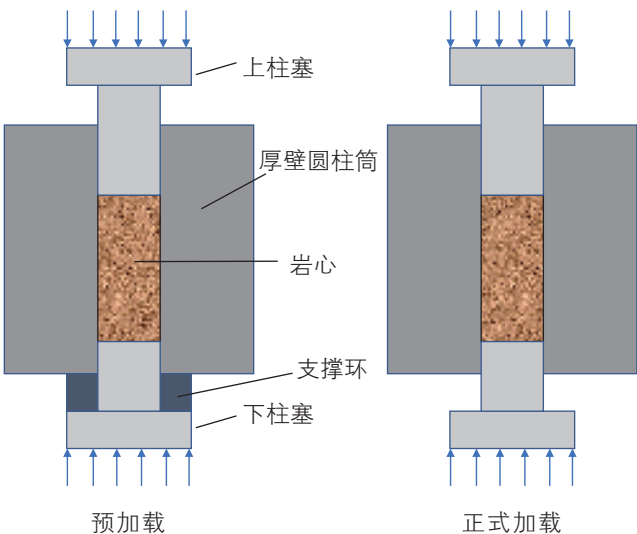


图 9 岩心压制过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the sample compaction



图 10 制备好的标准岩心

Fig. 10 The prepared standard cores

表 2 岩心基本物理性质

Table 2 Basic physical properties of the samples

编号	固化体系	树脂用量/%	岩心长度/mm	密度/(g/cm <sup>3</sup> )	孔隙度/%	渗透率/mD
1#	E44/650	1.6	52.61	1.91	26.1	1073.8
2#	E44/MHHPA	1.6	53.94	1.87	29.0	1578.4
3#	2021P/MHHPA	1.6	54.41	1.88	28.2	1523.2

可以看出,3种不同固化体系下的岩心均展现出较好的孔渗特性。其中1#的渗透率明显低于其他2个岩心,这主要是由固化物的性质所造成的。对于1#岩心,其使用的E44和低分子聚酰胺都是高粘流体,在与砂混合的时候相对困难,而且容易把很多小颗粒直接胶成一团,并堵塞孔喉,从而造成渗透率的下降。由于MHHPA和2021P均为相对低粘流体,因此2#和3#岩心的颗粒不容易被胶结成团,从而表现出更好的渗透性能。

2.2 不同固化体系岩心变形及破坏特征

2.2.1 单轴应力—应变曲线

为获取岩心的单轴变形特征,使用TAW-1000深水孔隙压力伺服实验系统,采用变形控制的方式,对直径25 mm、长度50 mm的标准岩心进行单轴加载。加载过程中,通过传感器采集岩心在轴向和径向的变形数据以及轴向应力大小。

如图11所示为3种不同固化体系下岩心和储层岩心的单轴应力—应变曲线。对于岩心强度,尽管环氧树脂占比相同,但不同固化体系的岩心强度差异较大,2021P/MHHPA固化体系的岩心表现出更好的胶结性能。同时,从岩心的峰前和峰后变形行为可以看出,2021P/MHHPA体系岩心的峰前变形量小,峰前硬化阶

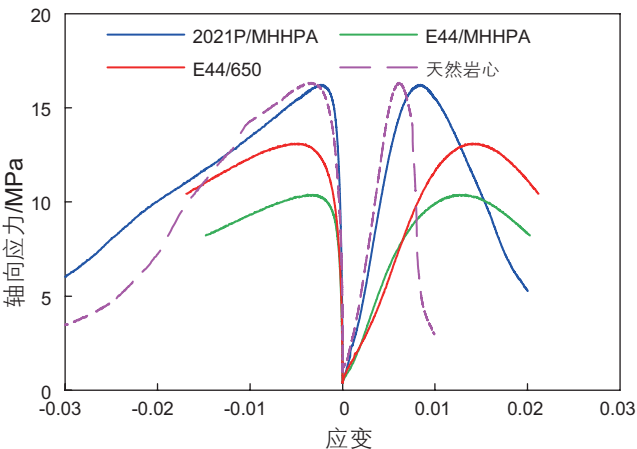


图 11 不同固化体系岩心应力—应变曲线

Fig. 11 Stress-strain curves of artificial samples cured by different systems

段较短,且不明显,而峰后软化较为迅速,且软化模量较大。而对于其他2个岩心,则峰前变形更大,硬化较为明显,而峰后软化则相对较慢,且软化模量小。这说明2021P/MHHPA固化体系的岩心相对其他2个固化体系的岩心具有更高的脆性。

将人造岩心的应力—应变曲线与天然岩心对比可以看出,和其他2个固化体系的岩心相比,使用2021P/MHHPA固化体系制备的人造岩心在峰前峰后变形行为方面与天然岩心性相对更为接近。

2.2.2 岩心破坏特征

由于天然砂岩一般具有一定的脆性,在单轴破坏时通常表现为局部化的变形特征,破坏后出现与竖直方向呈一定夹角的破坏线。因此,在单轴实验结束后,对3种不同固化体系岩心的破坏特征进行了分析。

如图12所示为3种不同固化体系岩心以及天然岩心的单轴破坏形态。对于2021P/MHHPA固化的岩心,其表面可见一些分布的裂缝。而对于E44胶结的2个岩心,在相同轴向变形条件下,岩心并未发生明显的局部化变形特征,而是表现为相对均匀的轴向压缩和径向膨胀。这说明相对于使用E44胶结的岩心,2021P/MHHPA固化的岩心具有更好的脆性。

同时,与天然岩心的破坏特征相比,3种人造岩心均未出现与天然岩心类似的明显的倾斜破坏线。

2.3 流体浸泡后的岩心力学性质

由于储层岩石通常被流体所饱和,在研究岩石的



图 12 不同固化体系岩心单轴破坏形态(a. E44/650; b. E44/MHHPA; c. 2021P/MHHPA; d. 天然岩心)

Fig. 12 Failure form of the samples prepared with different curing systems (a. E44/ 650; b. E44/MHHPA; c. 2021P/MHHPA; d. natural core)



变形破坏行为时,一般需要考虑流体的作用。对于人造岩心,通过复杂的物理化学反应所获得的力学性能是否会由于流体的作用而发生退化,需要通过实验进行验证。因此,有必要研究人造岩心对不同流体的敏感性。根据表 1 的参数,每种固化体系都制作 5 枚相同的岩心,其中 2 枚为泡水组,分别泡水 2 h 和 24 h,2 枚为泡油组,分别泡工业白油 2 h 和 24 h,另一枚不做处理,作为对照样本。

图 13 所示为岩心泡水/油后的吸液率(即岩心的密度增加量)。总体上,3 种固化体系下岩心对水的吸收率低于对油的吸收率。岩心吸水率随时间增加而增加,而吸油率则在岩心短时间内饱和后基本不再随时间增加。岩心在不同流体中吸液率的区别可能和岩心的润湿性有关,因为大多数环氧树脂都是非水性的。图 14 和图 15 分别为岩心在不同泡水/油时间下的强度。对于泡水组,3 种固化体系岩心强度均随泡水时间增加而发生明显的下降。泡水 2 h 后,岩心强度折损大约 50%。对于泡油组,岩心强度受泡油的影响明显小于泡水。对于 E44/低分子聚酰胺,岩心强度随泡油时间的增加而减小。对于其他 2 个固化体系的岩心,泡油 2 h 对强度几乎没有影响,泡油 24 h 后,2021P/MHHPA 岩心强度稍有下降。

### 3 岩心力学性质的影响因素分析

#### 3.1 固化体系对岩心力学性质的影响

由不同固化体系岩心单轴测试的结果可知,岩心的力学性质与环氧树脂/固化剂的类型有关。这是因为使用不同的环氧树脂及固化剂所得到的固化物其结构

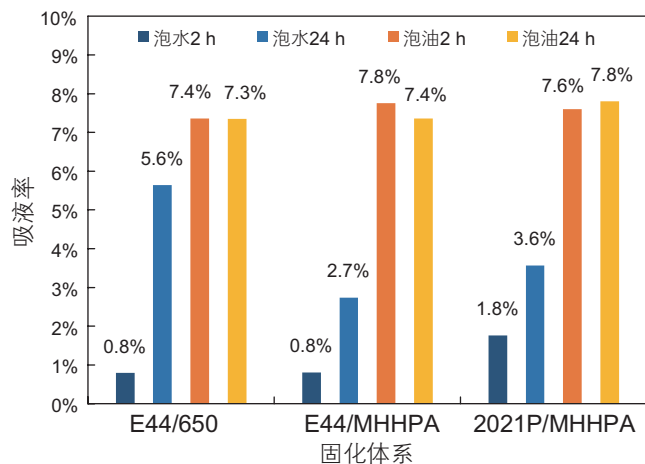


图 13 岩心泡水/油不同时间后吸液率

Fig. 13 Liquid absorption of the samples after soaked in water/mineral oil for different lengths of time

差异较大,从而导致力学性质的变化。

对于双酚 A 型环氧树脂 E44,由于其分子结构为长链型,固化后形成复杂的交联网络,因而具有较好的粘结强度。从 E44 的分子结构(图 1)以及固化反应(图 3)可以看出,固化物分子中含有较多的亚甲基以及醚键这类柔顺性的结构,导致固化物在力学性能上体现出一定的柔韧性。在胶黏剂领域,高强度和良好的韧性是环氧树脂胶性能优异的体现。然而,当用于人造砂岩的制备时,韧性太好反而并不符合天然岩心脆性的特征。

对于 E44/MHHPA 体系,尽管和 E44/低分子聚酰胺相比,使用了分子结构更加简单的酸酐固化剂,但对于增加固化物的脆性效果却有限。相反,由于酸酐不具有低分子聚酰胺那样复杂的分子结构,其固化物

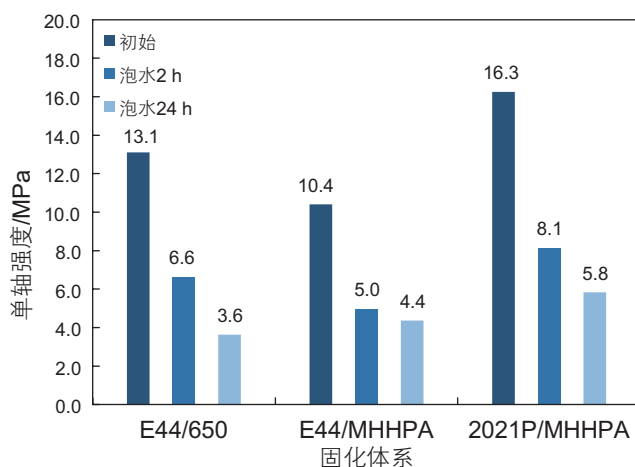


图 14 岩心泡水不同时间后强度

Fig. 14 Uniaxial strength of the samples after soaked in water for different lengths of time

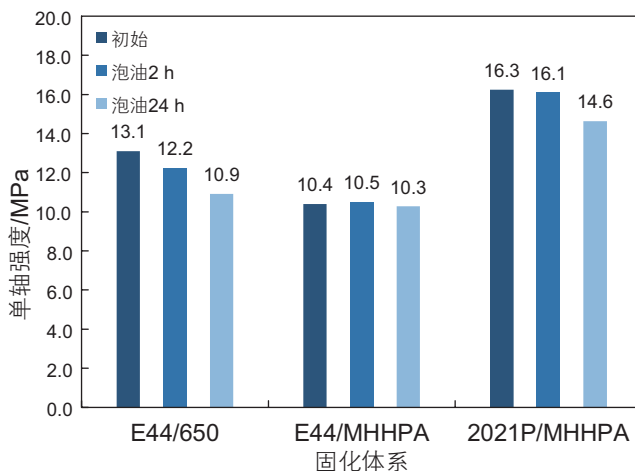


图 15 岩心泡油不同时间后强度

Fig. 15 Uniaxial strength of the samples after soaked in mineral oil for different lengths of time

强度反而更低。

当使用 2021P/MHHPA 固化体系时,无论是岩心的脆性还是强度,均得到明显的提高。这在 3 种固化体系岩心的单轴应力—应变曲线和岩心的破坏形式上均有体现。对比 E44/MHHPA 和 2021P/MHHPA 的结果可知,之所以 2021P/MHHPA 体系的效果更佳,主要是脂环族环氧树脂 2021P 所致。脂环族环氧树脂的特点是分子量低,环氧当量小(即环氧值高),固化后的交联密度高。同时由于刚性脂环的存在,导致固化物具有较高的强度和较大的脆性。岩心脆性越好,和天然岩心的性质越接近;强度越高,则所需胶结剂的用量越低,越不容易造成颗粒被胶结成团而堵塞孔喉的结果。

由 3 种固化体系岩心性质的对比结果说明,人造岩心强度和脆性的提升可以通过优选固化体系来实现。除脂环族环氧树脂外,一些杂环型环氧树脂,如 TGIC,其固化物交联密度大,同样具有硬而脆的特点<sup>[23]</sup>。当然,并非所有脂环族环氧树脂固化物都具有良好的脆性。如脂环族环氧树脂 W-95,由于其脂环由醚键连接,且结构对称性好,导致其固化物具有一定的韧性<sup>[27]</sup>。而对于现有的固化剂,除本文所选用的多胺和有机酸酐外,还有一些其他类型的固化剂(如聚硫醇、酚醛等)可供选择。这些固化剂各自具有独特的性能。例如聚硫醇化合物,硫原子上的活泼氢在亲核型促进剂作用下能将环氧树脂快速固化,但固化物的有效交联密度较低,因此固化物强度偏低<sup>[23]</sup>。对于同一类型的固化剂,也存在不同化学结构的产品。比如对于本文所使用的 MHHPA 固化剂,也存在较多与之类似的其他酸酐固化剂,如六氢苯酐(HHPA)。尽管化学结构相似,但物理性质却不相同。HHPA 常温

下为固体粉末,需要加热才能熔化,在操作上不如液态且低粘的 MHHPA 方便。

总体而言,环氧树脂和固化剂的种类繁多,在优选固化体系时,应结合环氧树脂和固化剂的分子结构特点,了解其物理化学性质,充分考虑固化物的力学性能以及实验的可操作性等问题,从而设计出相对合理的固化体系。

### 3.2 2021P/MHHPA 固化体系岩心力学性质影响因素

从 2.2 节的结果可知,使用 2021P/MHHPA 固化体系作为人造岩心的胶黏剂比其他 2 种固化体系更具有模拟天然岩心的潜力。同时也可以看出,尽管 2021P/MHHPA 固化的岩心具有一定的脆性,并且岩心表面可见明显的裂缝。但和天然岩心相比,其裂缝分布较为杂乱,并未出现较为规整的倾斜破坏线,说明其仍然具有一定的塑性。为增加该固化体系岩心的脆性,对影响固化的多个因素进行了研究,测试了不同固化剂/树脂比例,不同固化时间以及不同促进剂含量下岩心的变形及破坏特性。

#### 3.2.1 不同固化剂/树脂比例

如图 16 所示为不同固化剂/树脂比例条件下岩心的单轴应力—应变曲线。固化剂含量增加后,岩心的强度略有增加。岩心破坏后的特征如图 17 所示。从图中可以看出在不同固化剂比例下,岩心均呈现出局部化的破坏,不过破坏形式本质上并没有发生变化,说明固化剂含量的改变并没有对岩心的脆性造成明显的变化。对于固化剂比例,由于在有促进剂存在的条件下,羧酸盐阴离子与环氧基的反应和醇盐阴离子与酸酐的反应是交替进行的,不存在成醚的副反应,因而最佳用量约为理论用量。在理论用量附近,固化剂的

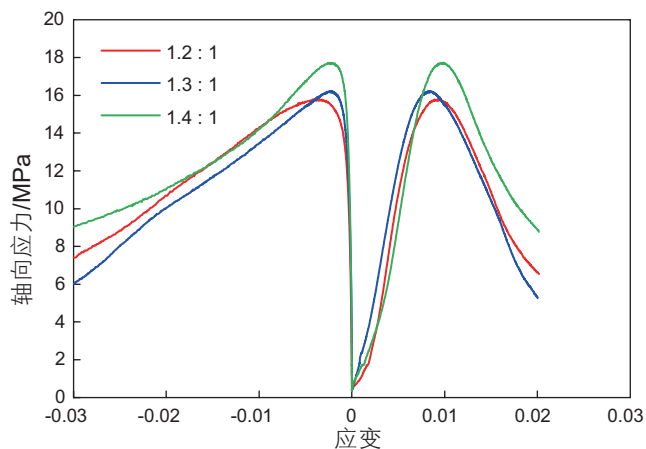


图 16 不同固化剂比例岩心应力—应变曲线

Fig. 16 Stress-strain curves of artificial samples cured with different curing agent ratios

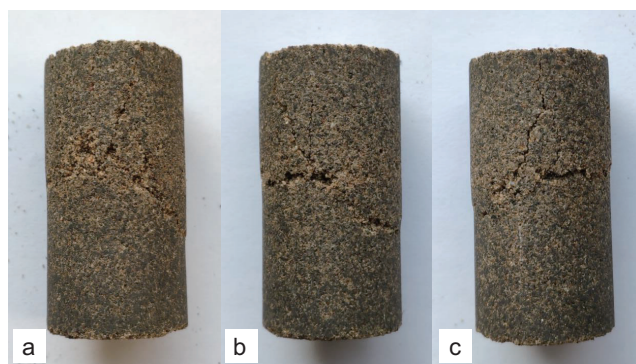


图 17 不同固化剂比例岩心单轴破坏形态(a. 1.3; b. 1.2; c. 1.4)

Fig. 17 Failure form of the samples cured with different curing agent ratios (a. 1.3; b. 1.2; c. 1.4)

比例变化对力学性质的影响有限。

### 3.2.2 不同固化时间

图 18 和图 19 分别为不同固化时间下岩心的应力—应变曲线和破坏后的图片。固化时间增加后, 岩心强度略有变化, 但总体上差别较小, 说明在 2 h 内岩心的固化反应基本完成。岩心破坏后均未出现较为明显的倾斜破坏线, 仅在岩心的一端发生了一定的局部化破坏。这说明岩心在经历 2 h 的固化后, 继续增加固化时间对强度影响不大, 且并不能对岩心起到明显的增脆效果。对于固化时间, 若岩心尚未完全固化, 那么增加固化时间则有利于岩心更加充分的固化。实验中, 岩心的强度性质随固化时间的变化基本维持相对稳定的状态。说明岩心在加热 2 h 后已充分固化, 继续增加固化时间无法改善其力学性质。

### 3.2.3 不同促进剂含量

图 20 和图 21 分别为不同促进剂含量下岩心的应力—应变曲线和破坏后的图片。当促进剂含量增加后,

岩心的强度呈现出先增后降的趋势。从应力—应变曲线上看, 岩心的峰后应变软化趋势更加明显, 说明脆性变大。从岩心破坏后的图片可见, 当促进剂含量增加至 3% 时, 岩心的破坏形式发生明显的变化, 其表面出现一条较为明显的倾斜破坏线。这和天然岩心在单轴加载条件下常见的破坏形式较为吻合。继续增加促进剂含量, 岩心的脆性性质依然明显, 但强度有所下降。这说明促进剂含量的增加有利于提高岩心的脆性, 但同时也会对强度造成一定的影响。

而对于促进剂, 作为一种固化反应的引发剂, 其本身并不起主要固化作用。当用量较低时, 虽然可以引发反应, 但效率较低; 当用量较高时, 尽管反应效率高, 但由于其并不是主要固化剂, 含量过多反而可能对主固化剂的性能产生一定的负面影响。对于需要在促进剂存在条件下才能进行的固化反应, 应仔细斟酌促进剂的加量。

因此, 对于 2021P/MHHPA 固化体系, 促进剂的

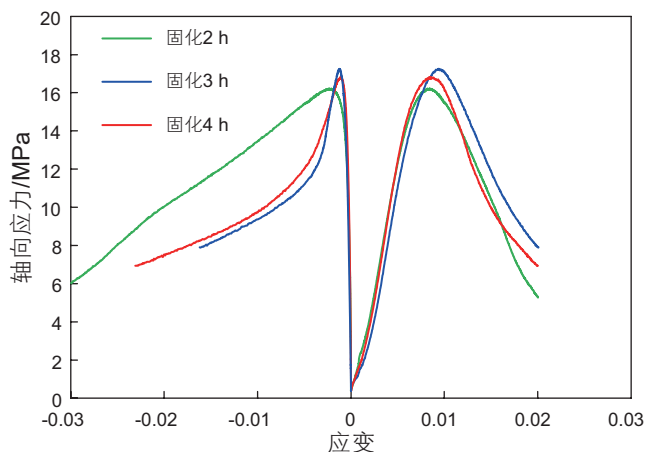


图 18 不同固化时间下岩心应力—应变曲线

Fig. 18 Stress-strain curves of artificial samples cured for different lengths of time

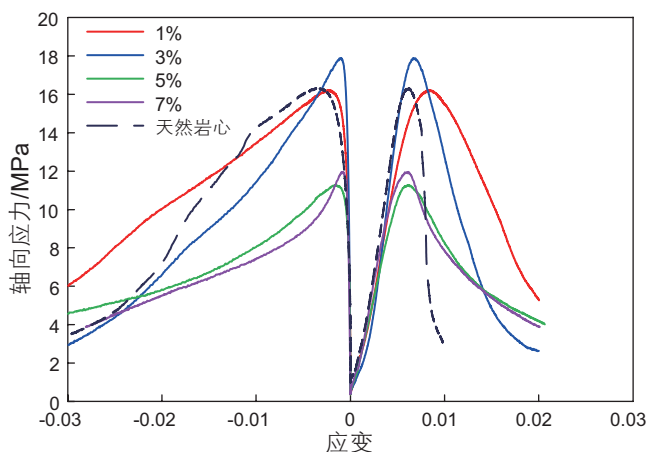


图 20 不同促进剂含量下岩心应力—应变曲线

Fig. 20 Stress-strain curves of artificial samples cured with different accelerator contents

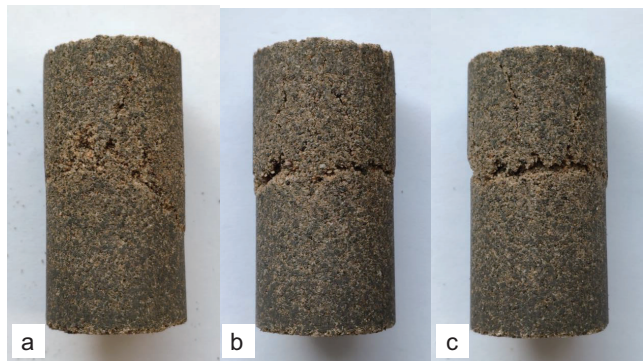


图 19 不同固化时间下岩心单轴破坏形态 (a. 2 h; b. 3 h; c. 4 h)

Fig. 19 Failure form of the samples cured for different lengths of time (a. 2 h; b. 3 h; c. 4 h)

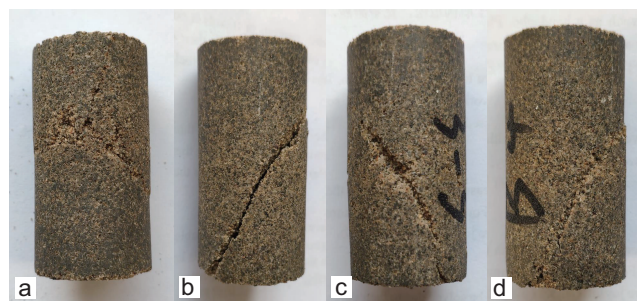


图 21 不同促进剂含量岩心单轴破坏形态 (a. 0.01; b. 0.03; c. 0.05; d. 0.07)

Fig. 21 Failure form of the samples cured with different accelerator contents (a. 0.01; b. 0.03; c. 0.05; d. 0.07)



含量对岩心的力学性质影响较大。当使用DMP-30作促进剂时,为获得良好的脆性,建议使用占固化剂含量3%~5%的促进剂较为合适。

### 3.3 环氧树脂胶结人造岩心对流体的敏感性

岩心对流体敏感性的测试结果表明,短时间内泡水即可对岩心强度产生较大影响,而泡油在短时间内对岩心强度影响较小,长时间泡油后岩心强度才发生一定的弱化。

实际上,对于纯环氧树脂固化物而言,短间接触水或者矿物油不会造成明显的强度下降。因泡水导致的明显强度弱化往往需要较长的时间。然而,当用作胶黏剂时,材料的粘结强度不仅取决于环氧固化物本身的内聚强度,还受粘接界面强度的影响。在水分子作用下,粘接界面甚至比环氧树脂固化物本身更容易出现强度弱化。由于水分子很小,极性又大,具有较强的渗透、扩散、取代和水解等能力,因而很容易侵入胶层并迁移到界面处,取代胶黏剂与被粘接物表面间原先存在的次价键(范德华力和氢键),从而降低粘接强度<sup>[27]</sup>。

尽管水分子对粘接界面有较大影响,但通常并不能在短时间内造成明显的强度弱化。例如,使用环氧树脂E44和聚酰胺制备的环氧胶接头,在30~50℃温水中浸泡长达数百小时后,其强度才发生明显的老化<sup>[31]</sup>。而对于人造岩心,其对泡水的敏感性主要和胶黏剂用量以及人造岩心自身的特点有关。环氧树脂胶黏剂均匀地覆于砂颗粒的表面而形成包裹体。由于用量相对较低,颗粒表面的胶黏剂相对较薄。而颗粒与颗粒之间正是通过这样一层胶粘在一起。再加上人造岩心的骨架为小颗粒的砂,其比表面积较大,在流体浸泡后很容易被流体分子侵入。因此,和纯环氧树脂固化物相比,人造岩心对流体的敏感性相对更强,从

而导致短时间内岩心强度的降低。

岩心泡水和泡油后的强度差异可能和油水的极性差异有关。相对于矿物油,水分子更小,极性也更强,因而更容易渗入胶结界面层而造成粘结失效<sup>[31]</sup>。因此,和工业白油相比,水更容易造成人造岩心的老化。环氧树脂胶结人造岩心强度对流体的敏感性也表明,对人造岩心进行与流体相关的力学实验时,应考虑流体对岩心力学性质的影响。

## 4 结论

通过对环氧树脂胶结人造岩心力学性质的研究,分析了人造岩心力学性质的影响因素及其作用机理,对人造岩心在岩石力学相关实验方面的运用具有一定的指导意义。主要结论如下:

(1)环氧树脂和固化剂的类型及分子结构对固化物的力学性质有较大影响,使用不同环氧树脂固化体系制备的人造岩心在力学性质上存在较大差异。

(2)使用脂环族环氧树脂2021P/MHHPA固化体系胶结的人造岩心脆性相对更强,和天然岩心性质更加接近。

(3)促进剂对脂环族环氧树脂胶结岩心的力学性质影响较大,低促进剂含量会造成岩心塑性太强,高促进剂含量则可能导致岩心强度降低;对于2021P/MHHPA固化体系,使用DMP-30作促进剂时,其用量取固化剂含量的3%~5%较为合适。

(4)环氧树脂胶结人造岩心对水和矿物油具有不同程度的敏感性;相对于矿物油,水对岩心强度的弱化效应十分显著;对于涉及流体饱和条件下环氧树脂胶结人造岩心力学性质的相关研究,建议对岩心进行流体敏感性测试。

## 参考文献

- [1] STIMPSON B. Modelling materials for engineering rock mechanics[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 1970, 7(1): 77-121.
- [2] 张强勇,李术才,郭小红,等. 铁晶砂胶结新型岩土相似材料的研制及其应用[J]. 岩土力学, 2008(08): 2126-2130. [ZHANG Q Y, LI S C, GUO X H, et al. Research and development of new typed cementitious geotechnical similar material for iron crystal sand and its application[J]. Rock and Soil Mechanics, 2008(08): 2126-2130.]
- [3] 储昭飞,刘保国,孙景来,等. 基于Burgers模型的软岩流变相似材料的研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2018, 37(5): 1185-1198. [CHU Z F, LIU B G, SUN J L, et al. Research on rheological similar material of soft rock based on Burgers model[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2018, 37(5): 1185-1198.]
- [4] 陈军涛,尹立明,孙文斌,等. 深部新型固流耦合相似材料的研制与应用[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(S2): 3956-3964. [CHEN J T, YIN L M, SUN W B, et al. Development and application for new solid-fluid coupling similar material of deep floor



- aquifuge[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(S2): 3956–3964.]
- [5] 李术才, 周毅, 李利平, 等. 地下工程流-固耦合模型试验新型相似材料的研制及应用[J]. 岩石力学与工程学报, 2012, 31(06): 1128–1137. [LI S C, ZHOU Y, LI L P, et al. Development and application of a new similar material for underground engineering fluid-solid coupling model test[J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2012, 31(06): 1128–1137.]
- [6] 杨旭, 苏定立, 周斌, 等. 红层软岩模型试验相似材料的配比试验研究[J]. 岩土力学, 2016, 37(08): 2231–2237. [YANG X, SU D L, ZHOU B, et al. Experiment study on similarity ratio of similar material for model test on red-bed soft rock[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, 37(08): 2231–2237.]
- [7] 熊钰, 王帅, 耿站立, 等. 弱胶结高渗疏松砂岩人造岩心制作新技术[J]. 地球物理学进展, 2015, 30(03): 1474–1479. [XIONG Y, WANG S, GENG Z L, et al. A new technology of making weakly cemented and hypertonic artificial cores of unconsolidated sandstone[J]. Progress in Geophysics, 2015, 30(03): 1474–1479.]
- [8] KLIMENTOS T, PARKER A. The preparation (by an epoxy-resin method) and physical properties of artificial sandstones[J]. Sedimentary Geology, 1988, 59(3–4): 307–312.
- [9] 皮彦夫. 石英砂环氧树脂胶结人造岩心的技术与应用[J]. 科学技术与工程, 2010, 10(28): 6998–7000+7010. [PI Y F. Technology and application of making artificial cores by the cementation of quartzite and colophony[J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(28): 6998–7000+7010.]
- [10] 徐宏光, 熊钰, 王永清, 等. 特高渗疏松砂岩人造岩心的制作及评价[J]. 石油钻采工艺, 2017, 39(04): 477–483. [XU H G, XIONG Y, WANG Y Q, et al. Preparation and evaluation on artificial core of extra high permeability unconsolidated sandstone[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2017, 39(04): 477–483.]
- [11] 谢昊君, 李爱芬, 宋浩鹏, 等. 一种亲水岩心的人工制备新方法[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(20): 234–237. [XIE J H, LI A F, SONG H P, et al. A new method of manufacturing hydrophilic artificial core[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(20): 234–237.]
- [12] 郑明明, 蒋国盛, 刘志超, 等. 一种物性参数可控的人造长岩心制作技术与影响因素分析[J]. 地质科技情报, 2016, 35(06): 222–229. [ZHENG M M, JIANG G S, LIU Z C, et al. Experimental research on artificial long core technology with predesigned physical parameters[J]. Geological Science and Technology Information, 2016, 35(06): 222–229.]
- [13] 周春玲, 朱趁安, 王妍琼, 等. 人造岩心的研制及渗透率影响因素研究[J]. 石油化工应用, 2017, 36(09): 85–89. [ZHOU C L, ZHU C A, WANG Y Q, et al. Study on the development of man-made core and the influencing factors of permeability[J]. Petrochemical Industry Application, 2017, 36(09): 85–89.]
- [14] 李芳芳, 杨胜来, 高旺来, 等. 大尺寸石英砂环氧树脂胶结人造岩心制备技术研究及应用[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(03): 685–689. [LI F F, YANG S L, GAO W L, et al. The manufacturing methods of large size heterogeneity artificial cores[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(03): 685–689.]
- [15] 田威, 余宸, 张丽. 3D打印技术在岩石力学中的应用[J]. 力学与实践, 2021, 43(02): 181–189. [TIAN W, YU C, ZHANG L. Applications of 3d printing technology in rock mechanics[J]. Mechanics in Engineering, 2021, 43(2): 181–189.]
- [16] 郭万江, 付帅师, 李爱芬, 等. 缝洞型油藏物理实验模型制作新方法[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(23): 9830–9836. [GUO W J, FU S S, LI A F, et al. A new method for manufacturing physical experimental models of fracture-cavity reservoir[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(23): 9830–9836.]
- [17] 胥勋辉, 张国彪, 包含, 等. 基于 3D 打印技术的岩体结构面各向异性剪切力学行为[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(01): 154–159+167. [XU X H, ZHANG G B, BAO H, et al. Anisotropic shear behavior of rock joint based on 3D printing technology[J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(01): 154–159+167.]
- [18] 熊祖强, 江权, 龚彦华, 等. 基于三维扫描与打印的岩体自然结构面试样制作方法与剪切试验验证[J]. 岩土力学, 2015, 36(06): 1557–1565. [XIONG Z Q, JIANG Q, GONG Y H, et al. A method for preparing natural joints of rock mass based on 3D scanning and printing techniques and its experimental validation[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, 36(06): 1557–1565.]
- [19] PRIMKULOV B, CHALATURNYK J, CHALATURNYK R, et al. 3D printed sandstone strength: curing of furfuryl alcohol resin-based sandstones[J]. 3D Printing and Additive Manufacturing, 2017, 4(3): 149–156.
- [20] ARAUJO-GUERRERO E F, ALZATE-ESPINOSA G A, OSORIO J G, et al. Advanced geomechanically laboratory testing for sand production with aids of 3D printing technology[C]//55th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium. OnePetro, 2021.
- [21] 费晓春, 孙德文, 李波, 等. 环氧树脂及其复合材料老化失效机制研究进展[J]. 江苏建材, 2020(01): 9–13. [FEI X C, SUN D W, LI B, et al. Research progress in the aging failure mechanism of epoxy resin and its composites[J]. Jiangsu Building Materials, 2020(01): 9–13.]
- [22] 赵娟. 双酚 A 环氧树脂体系主要性能表征技术研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016. [ZHAO J. Study on key analytical technology of bisphenol A epoxy resin system[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016.]
- [23] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. [SUN M L. Application principle and technology of epoxy resin[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.]

- [24] 王文博, 张广鑫, 王旭, 等. 环氧树脂增韧方法研究进展[J]. 化学与粘合, 2020, 42(05): 388–391. [WANG W B, ZHANG G X, WANG X, et al. Research progress in toughening methods for the epoxy resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2020, 42(05): 388–391.]
- [25] 王忠刚, 刘万双, 赵琳妮, 等. 高性能脂环族环氧树脂分子设计与合成研究进展[J]. 高分子通报, 2011(09): 13–21. [WANG Z G, LIU W S, ZHAO L N, et al. Progress on molecular design and synthesis of high-performance cycloaliphatic epoxy resins[J]. Polymer Bulletin, 2011(09): 13–21.]
- [26] BARABANOVA A I, LOKSHIN B V, KHARITONOVA E P, et al. Curing cycloaliphatic epoxy resin with 4-methylhexahydrophthalic anhydride: Catalyzed vs. uncatalyzed reaction[J]. Polymer, 2019, 178: 121590.
- [27] 李广宇, 李子东, 吉利, 等. 环氧胶黏剂与应用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. [LI G Y, LI Z D, JI L, et al. Epoxy adhesives and application technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.]
- [28] MATĚJKA L, LÖVY J, POKORNÝ S, et al. Curing epoxy resins with anhydrides. Model reactions and reaction mechanism[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 1983, 21(10): 2873–2885.
- [29] FISCHER R F. Polyesters from epoxides and anhydrides[J]. Journal of Polymer Science, 1960, 44(143): 155–172.
- [30] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. [LI G L. Epoxy resins and epoxy coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.]
- [31] 高岩磊. 环氧树脂粘合剂环境行为与老化机理研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006. [GAO Y L. Study on environment behavior and aging mechanism of epoxy adhesive[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006.]

(编辑 杨雅露)