



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114940651 B

(45) 授权公告日 2023.12.22

(21) 申请号 202210776210.4

CN 104744671 A, 2015.07.01

(22) 申请日 2022.07.01

CN 104211957 A, 2014.12.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

WO 2015127516 A1, 2015.09.03

申请公布号 CN 114940651 A

JP W02017119260 A1, 2018.11.08

(43) 申请公布日 2022.08.26

CN 107868565 A, 2018.04.03

(73) 专利权人 中南大学

CN 108752577 A, 2018.11.06

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

CN 108976414 A, 2018.12.11

CN 114231185 A, 2022.03.25

CN 114591492 A, 2022.06.07

(72) 发明人 蒋玉仁 韩婷 景成宇 杨婷婷
熊芳姣

JP 2015227415 A, 2015.12.17

JP 2021078726 A, 2021.05.27

JP 2001106966 A, 2001.04.17

(51) Int. Cl.

JP H0649426 A, 1994.02.22

C07C 217/28 (2006.01)

CN 103910974 A, 2014.07.09

C07C 213/04 (2006.01)

CN 101613460 A, 2009.12.30

C08G 59/50 (2006.01)

CN 112480369 A, 2021.03.12

C09J 163/02 (2006.01)

审查员 王博

(56) 对比文件

CN 107298958 A, 2017.10.27

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

一种湿粘接固化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种湿粘接固化剂及其制备方法和应用,包括:(1)将二胺类化合物、缩水甘油醚类化合物按摩尔比1:(0.1~1.1)进行反应,制得所述湿粘接固化剂;(2)将湿粘接固化剂与环氧树脂、增韧剂、促进剂、偶联剂按(30~70):100:(0~40):(0~10):(0~5)的重量份配比,混合均匀,制得胶粘剂;(3)通过将胶粘剂涂覆到潮湿或水下待粘结物表面实现粘结。本发明的湿粘接固化剂疏水性适当、水下不流失、固化速度快、固化性能好,制备简单,原料来源广泛、环保性好。

1. 一种用于潮湿和水下环境的胶粘剂,其特征在于:组成为湿粘接固化剂、环氧树脂、增韧剂、促进剂和偶联剂,按重量份数计为(30~70):100:(0~40):(0~10):(0~5)的配比混合均匀而制得;

所述的湿粘接固化剂是由式(I)所示的二胺类化合物的一种与式(II)所示的缩水甘油醚类化合物的一种,按摩尔比为1:0.1~1.1的配比反应得到的产物所组成;



所述式(I)的二胺类化合物和所述式(II)的缩水甘油醚类化合物选自以下组合中的一种:间苯二甲胺与丁基缩水甘油醚、间苯二甲胺与烯丙基缩水甘油醚、间苯二甲胺与1,6-己二醇二缩水甘油醚、间苯二甲胺与三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、间苯二甲胺与季戊四醇四缩水甘油醚、二乙烯三胺与1,4-丁二醇二缩水甘油醚、二乙烯三胺与新戊二醇二缩水甘油醚、二乙烯三胺与1,6-己二醇二缩水甘油醚、二乙烯三胺与丙三醇三缩水甘油醚、二乙烯三胺与三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三甲基二胺与1,6-己二醇二缩水甘油醚、三甲基二胺与三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、1,3-环己二甲胺与1,6-己二醇二缩水甘油醚、1,6-己二胺与1,6-己二醇二缩水甘油醚;

所述环氧树脂为E-51、E-53和E-44双酚A型缩水甘油醚类环氧树脂中的一种;

所述增韧剂为聚硫橡胶、丁腈橡胶、聚酰胺、共聚尼龙、聚乙烯醇缩醛中的一种;

所述促进剂为2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚、三乙醇胺、2-乙基-4-甲基咪唑中的一种;

所述偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷中的一种。

2. 一种权利要求1所述的胶粘剂中湿粘接固化剂的制备方法,其特征在于:将二胺类化合物溶于有机溶剂后控制在一定温度,在搅拌下滴加缩水甘油醚溶于有机溶剂的溶液;滴加完毕后,控制一定的温度继续搅拌反应至终点;然后真空蒸馏除去有机溶剂和其他低沸点组分,得到湿粘接固化剂。

3. 一种权利要求1所述的胶粘剂中湿粘接固化剂的制备方法,其特征在于:将二胺类化合物控制在一定温度,在搅拌下滴加缩水甘油醚;滴加完毕后,控制一定的温度继续搅拌反应至终点;然后真空蒸馏除去低沸点组分,得到湿粘接固化剂。

4. 一种权利要求1所述的胶粘剂中湿粘接固化剂的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、石油醚、四氢呋喃、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷中的一种或组合。

5. 一种权利要求1所述的胶粘剂中湿粘接固化剂的制备方法,其特征在于:所述的反应温度为20~120℃,所述反应时间为1~6h。

6. 一种权利要求1所述的胶粘剂在潮湿和水下环境粘接中的应用。

7. 根据权利要求6所述的胶粘剂的应用,其特征在于:所述胶粘剂通过涂覆到潮湿或水下的待粘物表面实现粘结,所述胶粘剂在水下应用温度为5℃~100℃。

一种湿粘接固化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种湿粘接固化剂及其制备方法和应用,属于功能高分子材料领域。

背景技术

[0002] 环氧树脂胶粘剂的粘接强度高、机械性能好、价格低廉,因此在医学、机械、农业、交通运输、木材建筑、文物古迹的修复等方面得到了广泛应用。环氧树脂胶粘剂主要由环氧树脂、固化剂、填料等部分组成,其中固化剂是影响环氧胶粘剂粘接强度的关键因素。目前,大多数胶粘剂仅能实现在干燥环境中对物体粘附。而实际工程中,经常还需要粘结湿润表面或在液体介质中实现粘附,例如医疗领域的植入式装置和伤口敷料、水下传感器、水利设施修复和海洋工业等。因此,开发能够在潮湿/水下环境中使用的湿粘接胶粘剂已成为胶粘剂研究领域的重要目标。

[0003] 在潮湿/水下环境应用场景,由于水分子的存在使环氧树脂胶粘剂对粘接界面的浸润性减小,粘接强度降低,因此对湿粘接胶粘剂有特殊的要求。在申请号为201510858680.5的发明专利中,公开了一种水下固化环氧树脂胶粘剂,包括的组分有双酚A型环氧树脂、聚硫橡胶、酮亚胺、改性胺、三-(二甲胺基甲基)苯酚、二甲苯、正丁醇、表面活性剂和填料,其制备出的水下环氧树脂胶粘剂采用的是酮亚胺结构的固化剂,水下固化性能欠佳。在申请号为202111620582.X的发明专利中,公开了一种水下胶粘剂及其制备方法:通过化学合成制备得到单体后,采用紫外光引发自由基聚合制备得到液态的水下胶粘剂,然后通过注射器将胶粘剂均匀涂覆到基材表面实现水下粘附,但其制备出的水下胶粘剂粘结强度不高(~350kPa)。当前水下胶粘剂用的固化剂存在疏水性不当,水下易流失,水下固化性能欠佳,制备繁琐、原料来源不广、环保性较差等问题,难以满足在潮湿/水下环境中应用的需求。

[0004] 因此,亟需开发一种疏水性适当、水下不流失、水下固化速度快、水下固化性能好、制备简单、原料来源广泛、且环保性好的湿粘接固化剂。

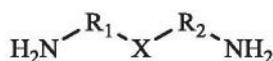
发明内容

[0005] 为解决现有技术中出现的问题,本发明提供一种疏水性适当、水下不流失、水下固化速度快、水下固化性能好、制备简单、原料来源广泛、且环保性好的湿粘接固化剂。

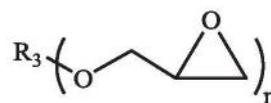
[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供一种湿粘接固化剂,由式(I)所示的二胺类化合物的一种或组合与式(II)所示的缩水甘油醚类化合物的一种或组合,按摩尔比为1:0.1~1.1的配比反应得到的产物所组成。

[0008]



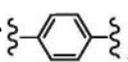
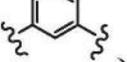
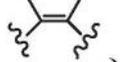
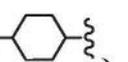
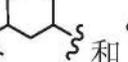
(I)

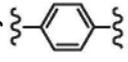
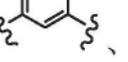
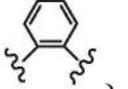
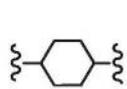
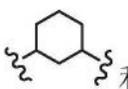
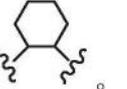


(II)

[0009]

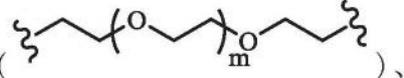
[0010] 所述式(I)的二胺类化合物中, R_1 和 R_2 为各自独立的选自甲叉基、乙叉基、丙叉基、

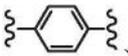
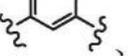
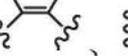
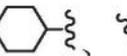
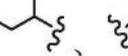
丁叉基、戊叉基、己叉基、、、、、和。

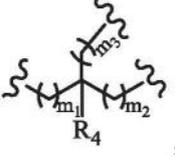
[0011] 所述式(I)的二胺类化合物中,X为各自独立的选自 CH_2 、 NH 、 O 、、、、、和。

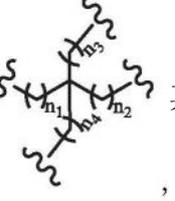
[0012] 所述式(II)的缩水甘油醚类化合物中,n为缩水甘油醚的数目,n选自1、2、3、4。

[0013] 所述式(II)的缩水甘油醚类化合物中,当 $n=1$ 时, R_3 为各自独立的选自 C_1 烷基, C_2 烷基,直链或支链的 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_7 、 C_8 、 C_9 、 C_{10} 、 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16} 、 C_{18} 的饱和或不饱和的烷基,苯基, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 烃基取代的苯基,苄基, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 烃基取代的苄基,苯乙基, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 烃基取代的苯乙基,苯丙基, C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 烃基取代的苯丙基。

[0014] 所述式(II)的缩水甘油醚类化合物中,当 $n=2$ 时, R_3 为各自独立的选自甲叉基、乙叉基、丙叉基、丁叉基、戊叉基、己叉基、聚乙二醇二乙叉基(),

、、、、、。

[0015] 所述式(II)的缩水甘油醚类化合物中,当 $n=3$ 时, R_3 为 其中的 R_4 为H、甲基、乙基、丙基、丁基, m_1 、 m_2 和 m_3 为亚甲基数目,分别为各自独立的选自1、2、3、4、5、6。

[0016] 所述式(II)的缩水甘油醚类化合物中,当 $n=4$ 时, R_3 为 其中的 n_1 、 n_2 、 n_3 和 n_4 为亚甲基数目,分别为各自独立的选自1、2、3、4、5、6。

[0017] 本发明还提供一种上述湿粘接固化剂的制备方法,所述制备方法为:将二胺类化合物溶于有机溶剂后控制在一定温度,在搅拌下滴加缩水甘油醚溶于有机溶剂的溶液。滴加完毕后,控制一定的温度继续搅拌反应至终点。然后真空蒸馏除去有机溶剂和其他低沸点组分,得到湿粘接固化剂。

[0018] 上述所述的湿粘接固化剂的制备方法,也可以是将二胺类化合物控制在一定温度,在搅拌下滴加缩水甘油醚,滴加完毕后,控制一定的温度继续搅拌反应至终点。然后真空蒸馏除去低沸点组分,得到湿粘接固化剂。

[0019] 所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正己烷、正庚烷、异辛烷、环己烷、石油醚、四氢呋喃、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酮、苯、甲苯、二氯甲烷、三氯甲烷、二氯乙烷中的一种或组合。

[0020] 所述反应温度为 $20\sim 120^\circ\text{C}$,所述搅拌反应时间为 $1\sim 6\text{h}$ 。

[0021] 另外,本发明还提供一种上述湿粘接固化剂在制备胶粘剂中的应用,尤其是在制备用作胶粘潮湿和水上物体的应用。

[0022] 具体地,所述应用为:

[0023] 将所述的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与环氧树脂、增韧剂、促进剂、偶联剂按(30~70):100:(0~40):(0~10):(0~5)配比,混合均匀,制得所述湿粘接胶粘剂。

[0024] 所述环氧树脂为E-51、E-53和E-44双酚A型缩水甘油醚类环氧树脂中的一种或组合。

[0025] 所述增韧剂为聚硫橡胶、丁腈橡胶、聚酰胺、共聚尼龙、聚乙烯醇缩醛中的一种或组合。

[0026] 所述促进剂为2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)、三乙醇胺、2-乙基-4-甲基咪唑中的一种或组合。

[0027] 所述偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)和 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)中的一种或组合。

[0028] 所述的胶粘剂通过涂覆到潮湿或水下的待粘物表面实现胶结。

[0029] 所述的胶粘剂水下应用温度为5℃~100℃。

[0030] 与现有技术相比,本发明取得的有益效果为:

[0031] 本发明所述的湿粘接胶粘剂,分子中即含有强疏水性的脂肪链、脂环基或苯环等基团,又含有亲水性的醚氧基、亚氨基等基团,保证了分子的适宜的疏水-亲水性,既能排除待粘物表面的水分子,水下又不流失,在潮湿/水下环境与环氧树脂的反应性好,因此在潮湿/水下环境应用有良好效果。

[0032] 本发明所述的湿粘接胶粘剂,能在潮湿/水下环境中粘接固化,固化物能保持良好的物理机械性能,固化性能好,潮湿/水下粘接强度高。

[0033] 本发明所述的湿粘接胶粘剂中含有增韧剂、促进剂和偶联剂等组分,提高了胶体的韧性。

[0034] 本发明所述的湿粘接胶粘剂,原料组分成本低且来源广泛,制备简单,环保性好。

具体实施方式

[0035] 以下结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步说明,但这些实施例并不对本发明做任何形式的限定。实施例中若无特别说明,则都为常规试剂与常规方法。

[0036] 实施例1

[0037] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的50ml三口圆底烧瓶中,加入12.38g(0.09mol)间苯二甲胺,搅拌升温至40℃,滴加11.96g(0.09mol)丁基缩水甘油醚,滴加过程控制反应温度39-41℃。滴加完毕后,保持反应温度40℃搅拌反应3h。控制压力0.01Mpa在温度100℃旋蒸除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0038] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0039] 将铝片(100mm×25mm×2mm)经砂纸打磨、清洗表面和丙酮清洗除油等处理。用胶头滴管吸取适量的胶粘剂涂抹在置于水温30±1℃的铝片上,将另一铝片部分盖在胶粘剂上,使两铝片的胶层厚度0.2mm、间胶结面积为12.5×25mm,用G形夹夹在胶接面中心加紧

后,于 $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水中固化4h。

[0040] 实施例2

[0041] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的50ml三口圆底烧瓶中,加入9.63g (0.07mol) 间苯二甲胺,搅拌升温至 20°C ,滴加8.07g (0.07mol) 烯丙基缩水甘油醚,滴加过程控制反应温度 $20-30^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持反应温度 30°C 搅拌反应1h。控制压力0.01Mpa在温度 100°C 旋蒸除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0042] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E51按58:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0043] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0044] 实施例3

[0045] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入12.38g (0.09mol) 间苯二甲胺溶于12g甲醇的溶液,搅拌升温至 50°C ,滴加12.56g (0.054mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于13g甲醇的溶液,滴加过程控制反应温度 $50-55^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持反应温度 50°C 搅拌反应5h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0046] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0047] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0048] 实施例4

[0049] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入9.63g (0.07mol) 间苯二甲胺溶于30g正丁醇的溶液,搅拌升温至 115°C ,滴加6.41g (0.021mol) 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚溶于20g正丁醇的溶液,滴加过程控制反应温度 $115-120^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持反应温度 $115-120^{\circ}\text{C}$ 搅拌反应6h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0050] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按50.4:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0051] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0052] 实施例5

[0053] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入9.63g (0.07mol) 间苯二甲胺溶于30g异丁醇的溶液,搅拌升温至 105°C ,滴加7.64g (0.021mol) 季戊四醇四缩水甘油醚溶于20g异丁醇的溶液,滴加过程控制反应温度 $100-105^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持反应温度 105°C 搅拌反应4h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0054] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E51按30:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0055] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0056] 实施例6

[0057] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入12.51g (0.12mol) 二乙烯三胺溶于12g叔丁醇的溶液,搅拌升温至 80°C ,滴加14.71g (0.072mol) 1,4-丁二醇二缩水甘油醚溶于15g叔丁醇的溶液,滴加过程控制反应温度 $75-80^{\circ}\text{C}$ 。滴加完毕后,保持反应温度 80°C 搅拌反应2h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0058] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按42.2:100配比,混合

均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0059] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0060] 实施例7

[0061] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,17.30g (0.166mol) 二乙烯三胺溶于17g正己烷的溶液,搅拌升温至50℃,滴加25.38g (0.116mol) 新戊二醇二缩水甘油醚溶于25g正己烷的溶液,滴加过程控制反应温度50-55℃。滴加完毕后,保持反应温度50℃搅拌反应2h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0062] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按56.5:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0063] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0064] 实施例8

[0065] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入12.51g (0.12mol) 二乙烯三胺溶于12g乙醇的溶液,搅拌升温至50℃,滴加19.54g (0.084mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于20g乙醇的溶液,滴加过程控制反应温度50-55℃。滴加完毕后,保持反应温度50℃搅拌反应4h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0066] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按57:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0067] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0068] 实施例9

[0069] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入19.38g (0.12mol) 三甲基己二胺溶于19g异辛烷的溶液,搅拌升温至50℃,滴加13.96g (0.06mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于14g异辛烷的溶液,滴加过程控制反应温度50-55℃。滴加完毕后,保持反应温度50℃搅拌反应4h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0070] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按59.2:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0071] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0072] 实施例10

[0073] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入19.38g (0.12mol) 三甲基己二胺溶于20g环己烷的溶液,搅拌升温至50℃,滴加16.75g (0.072mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于17g环己烷的溶液,滴加过程控制反应温度50-55℃。滴加完毕后,保持反应温度50℃搅拌反应5h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0074] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按59.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0075] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0076] 实施例11

[0077] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入19.38g (0.12mol) 三甲基己二胺溶于20g四氢呋喃的溶液,搅拌升温至50℃,滴加19.54g (0.084mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于20g四氢呋喃的溶液,滴加过程控制反应温度50-55℃。滴加完毕后,保持反应温度50℃搅拌反应4h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿

粘接固化剂。

[0078] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按51:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0079] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0080] 实施例12

[0081] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入10.16g (0.07mol) 1,3-环己二甲胺溶于10g石油醚的溶液,搅拌升温至80℃,滴加9.77g (0.042mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于10g石油醚的溶液,滴加过程控制反应温度80-85℃。滴加完毕后,保持反应温度80℃搅拌反应3h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0082] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按58.7:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0083] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0084] 实施例13

[0085] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入9.39g (0.08mol) 1,6-己二胺溶于10g二氯甲烷的溶液,搅拌升温至40℃,滴加11.17g (0.048mol) 1,6-己二醇二缩水甘油醚溶于10g二氯甲烷的溶液,滴加过程控制反应温度35-40℃。滴加完毕后,保持反应温度40℃搅拌反应2h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0086] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按47.9:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0087] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0088] 实施例14

[0089] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的100ml三口圆底烧瓶中,加入9.69g (0.06mol) 三甲基己二胺溶于30g乙酸乙酯的溶液,搅拌升温至60℃,滴加5.50g (0.018mol) 三羟甲基丙烷三缩水甘油醚溶于16g乙酸乙酯的溶液,滴加过程控制反应温度60-65℃。滴加完毕后,保持反应温度60℃搅拌反应3h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0090] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按48.2:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0091] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0092] 实施例15

[0093] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入20.84g (0.2mol) 二乙烯三胺溶于60g二氯乙烷的溶液,搅拌升温至80℃,滴加14.20g (0.054mol) 丙三醇三缩水甘油醚溶于40g二氯乙烷的溶液,滴加过程控制反应温度70-80℃。滴加完毕后,保持反应温度80℃搅拌反应6h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0094] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E53按45.9:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0095] 按实施例1的方法在 $5 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。

[0096] 实施例16

[0097] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入16.67g (0.16mol) 二乙烯三胺溶于50g甲苯的溶液,搅拌升温至100℃,滴加10.99g (0.048mol) 三羟

甲基丙烷三缩水甘油醚溶于30g甲苯的溶液,滴加过程控制反应温度100-110℃。滴加完毕后,保持反应温度100℃搅拌反应4h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0098] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E51按35:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0099] 按实施例1的方法在20±1℃的水下进行施胶粘结。

[0100] 实施例17

[0101] 在装有冷凝管、温度计和滴液漏斗的250ml三口圆底烧瓶中,加入10.42g (0.1mol) 二乙烯三胺溶于20g丙酮的溶液,搅拌升温至30℃,滴加25.53g (0.06mol) 聚乙二醇二缩水甘油醚溶于50g丙酮的溶液,滴加过程控制反应温度30-40℃。滴加完毕后,保持反应温度30℃搅拌反应1h。真空旋蒸脱溶和除去挥发性成分,得湿粘接固化剂。

[0102] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E53按70:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0103] 按实施例1的方法在60±1℃的水下进行施胶粘结。

[0104] 实施例18

[0105] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0106] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E51、丁腈橡胶、三乙醇胺、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)按57:100:10:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0107] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0108] 实施例19

[0109] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0110] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:15:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0111] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0112] 实施例20

[0113] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0114] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0115] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0116] 实施例21

[0117] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0118] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E51、聚酰胺、吡啶、γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)按57:100:40:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0119] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0120] 实施例22

[0121] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0122] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E53、共聚尼龙、2-乙基-4-甲基咪唑、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)按57:100:20:2:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0123] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0124] 实施例23

[0125] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0126] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:6:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0127] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0128] 实施例24

[0129] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0130] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:10:1.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0131] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0132] 实施例25

[0133] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0134] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:4:2.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0135] 按实施例8的方法进行水下施胶粘结。

[0136] 实施例26

[0137] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0138] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:4:3.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0139] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0140] 实施例27

[0141] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0142] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E53、聚乙烯醇缩醛、三乙醇胺、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560)按57:100:20:4:5配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0143] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。

[0144] 实施例28

[0145] 以实施例1的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0146] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

- [0147] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。
- [0148] 实施例29
- [0149] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0150] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0151] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。
- [0152] 实施例30
- [0153] 以实施例10的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0154] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按59.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0155] 按实施例1的方法进行水下施胶粘结。
- [0156] 实施例31
- [0157] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0158] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0159] 按实施例1的方法在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。
- [0160] 实施例32
- [0161] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0162] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0163] 按实施例1的方法在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。
- [0164] 实施例33
- [0165] 以实施例1的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0166] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0167] 按实施例1的方法在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。
- [0168] 实施例34
- [0169] 以实施例10的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0170] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按59.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0171] 按实施例1的方法在 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。
- [0172] 实施例35
- [0173] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0174] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0175] 按实施例1的方法在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。

[0176] 实施例36

[0177] 以实施例8的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0178] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按57:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0179] 按实施例1的方法在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。

[0180] 实施例37

[0181] 以实施例1的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0182] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0183] 按实施例1的方法在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。

[0184] 实施例38

[0185] 以实施例10的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0186] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按59.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0187] 按实施例1的方法在 $70\pm 1^{\circ}\text{C}$ 的水下进行施胶粘结。

[0188] 实施例39

[0189] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0190] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0191] 按实施例1的方法在 100°C 的水下进行施胶粘结后并 100°C 沸水中煮1天。

[0192] 实施例40

[0193] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0194] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

[0195] 按实施例1的方法在 100°C 的水下进行施胶粘结后并 100°C 沸水中煮3天。

[0196] 实施例41

[0197] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。

[0198] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。

- [0199] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮5天。
- [0200] 实施例42
- [0201] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0202] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,分别与E44、聚硫橡胶、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)按61.8:100:20:4:0.4配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0203] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮7天。
- [0204] 实施例43
- [0205] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0206] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0207] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮1天。
- [0208] 实施例44
- [0209] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0210] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0211] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮3天。
- [0212] 实施例45
- [0213] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0214] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0215] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮5天。
- [0216] 实施例46
- [0217] 以实施例3的同样方法制备湿粘接固化剂。
- [0218] 将上述得到的湿粘接固化剂按重量份数计,与环氧树脂E44按61.8:100配比,混合均匀,即得一种湿粘接胶粘剂。
- [0219] 按实施例1的方法在100℃的水下进行施胶粘结后并100℃沸水中煮7天。
- [0220] 将上述实施例1~30得到的湿粘接固化剂及普通水下固化剂分别滴于置于水中的铝板上,观察其状态。
- [0221] 对上述实施例1~30得到的湿粘接胶粘剂及普通水下胶粘剂分别进行工艺性能和剪切性能测试。
- [0222] 对上述实施例31~38得到的湿粘接胶粘剂在不同温度下进行工艺性能和剪切性能测试。
- [0223] 对上述实施例39~46得到的湿粘接胶粘剂进行老化性能测试。
- [0224] 表干时间、实干时间的测试:参照标准GB 1728-79进行,测试温度 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。
- [0225] 水下粘接强度的测试:参照标准GB/T7124-2008胶粘剂拉伸剪切强度测定方法进行,每个实施例产品测试有5个试样,所得数据取其平均值。
- [0226] 老化性能的测试:采用加速湿热老化法,将固化好的剪切试件放于沸水中煮7天,然后测试胶粘剂的剪切强度。

[0227] 具体测试数据见表1、表2和表3。

[0228] 对比实施例1~30得到的湿粘接固化剂及普通水下固化剂滴在置于水中的铝板上的状态可以发现,普通水下固化剂呈分散状,本发明制备的湿粘接固化剂呈聚集状,在水中不流失,疏水性适当。对比实施例1~30和普通水下胶粘剂可以发现,本发明制备的湿粘接胶粘剂有更好的工艺性能和剪切性能,水下剪切强度比普通水下胶粘剂有大幅度提高,具有优异的水下粘接性能。对比实施例8、18~30可以得出,本发明制备的湿粘接固化剂所配制的胶结剂含有增韧剂、促进剂和偶联剂等组分,提高了剪切性能;对比实施例31~38可以得出,本发明制备的湿粘接固化剂所配制的胶结剂的剪切性能随温度升高而增大,可以满足在不同水下温度环境下的使用;对比实施例39~46可以得出,本发明制备的湿粘接固化剂所配制的胶结剂有较好的抗老化性能。可见,本发明制备的湿粘接固化剂有效解决了当前环氧树脂固化剂疏水性不当、水下流失、水下固化速度慢、水下固化性能欠佳、环保性较差等问题,尤其是在制备湿粘接胶粘剂中的应用。

[0229] 表1湿粘接胶粘剂的工艺性能和剪切性能

[0230]

实施例	表干时间 /min	实干时间 /min	水下剪切强度 /Mpa
实施例 1	190	290	4.27
实施例 2	190	270	2.81
实施例 3	120	200	4.32
实施例 4	130	190	3.90
实施例 5	180	410	2.93
实施例 6	150	370	3.09
实施例 7	120	300	3.61
实施例 8	120	280	4.12
实施例 9	220	450	2.98
实施例 10	210	410	4.23
实施例 11	210	420	3.93
实施例 12	100	140	3.23
实施例 13	160	380	3.27
实施例 14	140	240	3.71
实施例 15	170	347	2.79
实施例 16	110	210	2.96
实施例 17	180	400	1.96
实施例 18	130	264	4.84
实施例 19	117	259	5.37
实施例 20	110	240	7.12
实施例 21	100	220	4.13
实施例 22	136	304	4.16
实施例 23	102	182	6.43
实施例 24	89	162	5.99
实施例 25	198	350	5.50
实施例 26	111	338	6.17
实施例 27	92	232	4.97
实施例 28	160	250	6.25
实施例 29	80	161	7.27
实施例 30	185	260	4.81
普通水下胶粘剂	105	193	1.20

[0231] 表2湿粘接胶粘剂在不同温度下的剪切性能

[0232]	实施例	水下剪切强度/Mpa
	实施例 31	7.30
	实施例 32	7.61
	实施例 33	7.69
[0233]	实施例 34	4.91
	实施例 35	10.69
	实施例 36	8.36
	实施例 37	7.73
	实施例 38	5.43

[0234] 表3湿粘接胶粘剂的老化性能

[0235]	实施例	水下剪切强度/Mpa
	实施例39	19.51
	实施例40	16.18
	实施例41	13.13
	实施例42	10.62
	实施例43	10.22
	实施例44	9.40
	实施例45	8.66
	实施例46	7.09