



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101440268 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 27

(21) 申请号 200810209847. 5

1-8.

(22) 申请日 2008. 12. 30

US 6048946 A, 2000. 04. 11, 说明书摘要, 权利要求 1-13.

(73) 专利权人 黑龙江省科学院石油化学研究院
地址 150001 黑龙江省哈尔滨市香坊区中山路 164 号

CN 1923910 A, 2007. 03. 07, 权利要求 1-14, 实施例 1-5.

(72) 发明人 刘晓辉 王刚 张大勇 朱金华
赵颖 李欣

审查员 刘宏伟

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 单军

(51) Int. Cl.

C09J 163/00(2006. 01)

C09J 1/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1250037 A, 2000. 04. 12, 说明书全文.

CN 101307212 A, 2008. 11. 19, 权利要求

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法

(57) 摘要

低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法, 它涉及一种无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法。本发明解决了现有技术制备无机 / 有机杂化环氧胶粘剂耐高温热老化性能差和固化温度高的问题。低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂由环氧树脂、环氧树脂低温固化剂、偶联剂、无机活性杂化材料和分散剂制成。制备步骤如下: 一、将环氧树脂、环氧树脂低温固化剂和偶联剂混合, 搅拌至均匀, 再加入无机活性杂化材料和分散剂, 搅拌均匀, 即得低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂。本发明制备的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂高温粘接强度高、高温热老化性能好及固化温度低。本发明的生产工艺简单, 操作方便, 应用广泛。

1. 低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂, 其特征在于低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂按重量份数比由 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂、1 ~ 20 份偶联剂、20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂制成; 所述无机活性杂化材料为硅酸盐无机胶接体系, 硅酸盐无机胶接体系由主剂、固化剂、晶须和金属粉末组成, 其中主剂为硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂、硅酸铝中的一种或几种, 固化剂为氧化镁、氧化锌、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、二氧化硅中的一种或几种, 晶须选用碳化硅或钛酸钾, 金属粉末选用铝粉、铁粉或铜粉。

2. 根据权利要求 1 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂, 其特征在于低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂的组份还包括 0.001 ~ 50 份增韧剂; 其中增韧剂为活性端基液体丁腈橡胶或活性端基聚有机硅氧烷; 其中活性端基液体丁腈橡胶选用液体丁腈橡胶 X820、液体丁腈橡胶 X840、液体丁腈橡胶 X350; 活性端基聚有机硅氧烷选用 107 端羟基聚有机硅氧烷或 108 含苯基聚有机硅氧烷。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂, 其特征在于环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂 E-54、双酚 A 型环氧树脂 E-51、双酚 A 型环氧树脂 E-44、双酚 A 型环氧树脂 E-42、双酚 A 型环氧树脂 E-35、双酚 A 型环氧树脂 E-31、双酚 A 型环氧树脂 E-20、双酚 A 型环氧树脂 E-14、双酚 A 型环氧树脂 E-12、双酚 A 型环氧树脂 E-06、双酚 A 型环氧树脂 E-04、双酚 A 型环氧树脂 E-03、线型酚醛环氧树脂 F-51、线型酚醛环氧树脂 F-44、线型酚醛环氧树脂 F-46、双酚 S 环氧树脂 185S、双酚 S 环氧树脂 300SS、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-28、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-25、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-21、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-14、间苯二酚二缩水甘油醚环氧树脂 680#、乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、一缩二乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、聚乙二醇缩水甘油醚环氧树脂 600E、聚丙二醇缩水甘油醚环氧树脂 663、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、间苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、内次甲基四氢邻苯二甲酸缩水甘油酯环氧树脂、三聚氰酸三缩水甘油胺环氧树脂、有机硅环氧树脂 665、脂环族环氧树脂 CER-107、有机钛环氧树脂 670、有机硅硼改性环氧树脂中的一种或几种。

4. 根据权利要求 3 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂, 其特征在于环氧树脂低温固化剂为芳香族胺类、脂环族胺、脂肪族胺类、有机酸酐、三乙醇胺、咪唑、2-甲基咪唑、双氰胺、聚酰胺 200[#]、聚酰胺 300[#] 中的一种或几种; 其中芳香族胺类选用间苯二胺、二氨基二苯基甲烷或二氨基二苯砜; 脂环族胺选用 N-氨乙基哌嗪、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨甲基)环己烷或 4,4'-二氨基二环己基甲烷; 脂肪族胺类选用二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、乙二胺、己二胺、二乙胺基丙胺或间二甲苯二胺; 有机酸酐选用邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、顺丁烯二酸酐、桐油酸酐、四氢苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐或戊二酸酐。

5. 根据权利要求 1 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂, 其特征在于偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂; 其中硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙基醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酸酯基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧化硅烷、 γ -乙烯基三乙氧基硅烷、苯氨甲基三乙氧基硅烷或 γ -氨乙基- β -氨丙基三甲氧基硅烷, 钛酸酯偶联剂为异丙基三油酸酰氧基钛酸酯、三硬酯酸钛酸异丙酯的复配物、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸

酯基)乙撑钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、三乙醇胺的螯合物或四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯。

6. 根据权利要求 1、2、4 或 5 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂,其特征 在于分散剂为 OP-10、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、聚醚硅油 BD-3032、聚醚硅油 BD-3033、聚醚硅油 BD-3034、聚醚硅油 BD-3055、聚醚硅油 BD-3056、聚醚硅油 BD-3071、聚醚硅油 BD-3078、聚醚硅油 BD-3091、聚醚硅油 BD-3231、聚醚硅油 BD-3307、聚醚硅油 BD-3141、羧基硅油、壬基酚中的一种或几种。

7. 如权利要求 1 所述低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂的制备方法,其特征 在于低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量 份数比将 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂和 1 ~ 20 份偶联剂混合,搅拌 至均匀;二、再加入 20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂,搅拌均匀,即得低 温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂。

8. 根据权利要求 7 所述的低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂的制备方法,其 特征在于步骤一中还加入了 0.001 ~ 50 份增韧剂;其中增韧剂为活性端基液体丁腈橡胶或 活性端基聚有机硅氧烷;其中活性端基液体丁腈橡胶选用液体丁腈橡胶 X820、液体丁腈橡 胶 X840、液体丁腈橡胶 X350;活性端基聚有机硅氧烷选用 107 端羟基聚有机硅氧烷或 108 含苯基聚有机硅氧烷。

低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着宇航、飞机制造、精密电子和机械加工等高科技产业的迅速发展,对胶粘剂的高强度和耐热性提出了更高的要求,例如在内燃机、火箭发动机、核反应堆的传感器粘接、法兰及管螺纹等螺纹件的锁固均对高强度耐高温胶粘剂提出了需求。

[0003] 环氧胶粘剂具有粘接强度高、体积收缩小、可低温固化及适用性广泛等特点,所以在各领域得到了广泛的应用。但由于环氧胶耐热性相对较差,所以在应用上受到较大限制。无机胶粘剂耐热性好,使用温度可达 500℃ 以上,但其脆性大、拉伸剪切粘接强度低、不耐冲击振动,而且固化物多孔结构密封性不如有机胶。

[0004] 无机 / 有机杂化环氧胶粘剂可综合环氧胶粘剂和无机胶粘剂各自的优点,如无机胶粘剂的热稳性、刚性和尺寸稳定性,环氧胶粘剂的韧性和加工性,因而显示出巨大的应用前景。目前的无机 / 有机杂化胶粘剂体系主要由有机树脂(如有机硅(硼)树脂、酚醛树脂、环氧树脂)和石棉、铝粉等无机材料组成,如国外产品 HT-424、BK-18 以及国内的 J-09、KH-505 等均属此类胶种,其杂化反应在高温条件下发生,形成一种无机杂化交联结构,可大大提高环氧胶粘剂的高温性能,此类杂化材料在高温下的瞬间强度较大,但经高温热老化后,强度下降率较大,而且需要 200℃ 左右的高温固化。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决了现有技术制备无机 / 有机杂化环氧胶粘剂耐高温热老化性能差和固化温度高的问题,而提供一种低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂及其制备方法。

[0006] 低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂按重量份数比由 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂、1 ~ 20 份偶联剂、20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂制成。

[0007] 低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂和 1 ~ 20 份偶联剂混合,搅拌至均匀;二、再加入 20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂,搅拌均匀,即得低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂。

[0008] 本发明低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂通过环氧树脂与无机材料相匹配,使无机胶接体系与环氧树脂胶接体系在凝胶过程中相互渗透并发生直接杂化,杂化反应在 100℃ 以下低温加热固化条件下即可完成,发生有机 - 无机同步交联固化反应,形成了无机网络和有机网络相互穿插的交联结构,这种结构在常温下改善了无机材料的脆性,提高其粘接强度;在高温老化条件下,无机网络的骨架依然存在,因此可大大提高环氧胶粘剂的耐高温热老化性能,经低温加热固化后,耐热老化温度可达 500℃ 以上,而且具有良好

的粘接性能和韧性；本发明方法中加入的偶联剂具有提高无机 / 有机杂化环氧胶粘剂中无机材料和有机材料相互间化学连接的作用；本发明方法中加入的分散剂具有提高胶粘剂中无机材料和有机材料相互间相容性的作用。本发明的生产工艺简单，操作方便，应用广泛。

具体实施方式

[0009] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式，还包括各具体实施方式间的任意组合。

[0010] 具体实施方式一：本实施方式低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂按重量份数比由 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂、1 ~ 20 份偶联剂、20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂制成。

[0011] 具体实施方式二：本实施方式低温固化耐高温无机 / 有机杂化环氧胶粘剂按重量份数比由 100 份环氧树脂、20 ~ 100 份环氧树脂低温固化剂、0.001 ~ 50 份增韧剂、1 ~ 20 份偶联剂、20 ~ 500 份无机活性杂化材料和 0.5 ~ 10 份分散剂制成；其中增韧剂为活性端基液体丁腈橡胶或活性端基聚有机硅氧烷；其中活性端基液体丁腈橡胶选用液体丁腈橡胶 X820、液体丁腈橡胶 X840、液体丁腈橡胶 X350；活性端基聚有机硅氧烷选用 107 端羟基聚有机硅氧烷或 108 含苯基聚有机硅氧烷。

[0012] 增韧剂可以降低固化后的脆性和提高其冲击强度和延伸率。

[0013] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂 E-54、双酚 A 型环氧树脂 E-51、双酚 A 型环氧树脂 E-44、双酚 A 型环氧树脂 E-42、双酚 A 型环氧树脂 E-35、双酚 A 型环氧树脂 E-31、双酚 A 型环氧树脂 E-20、双酚 A 型环氧树脂 E-14、双酚 A 型环氧树脂 E-12、双酚 A 型环氧树脂 E-06、双酚 A 型环氧树脂 E-04、双酚 A 型环氧树脂 E-03、线型酚醛环氧树脂 F-51、线型酚醛环氧树脂 F-44、线型酚醛环氧树脂 F-46、双酚 S 环氧树脂 185S、双酚 S 环氧树脂 300SS、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-28、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-25、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-21、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-14、间苯二酚二缩水甘油醚环氧树脂 680#、乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、一缩二乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、聚乙二醇缩水甘油醚环氧树脂 600E、聚丙二醇缩水甘油醚环氧树脂 663、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、间苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、内次甲基四氢邻苯二甲酸缩水甘油酯环氧树脂、三聚氰酸三缩水甘油胺环氧树脂、有机硅环氧树脂 665、脂环族环氧树脂 CER-107、有机钛环氧树脂 670、有机硅硼改性环氧树脂中的一种或几种。其它与具体实施方式一或二相同。

[0014] 本实施方式中环氧树脂为两种或两种以上时，各组分按任意比例混合。

[0015] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式三不同的是环氧树脂低温固化剂为芳香族胺类、脂环族胺、脂肪族胺类、有机酸酐、三乙醇胺、咪唑、2-甲基咪唑、双氰胺、聚酰胺 200#、聚酰胺 300# 中的一种或几种；其中芳香族胺类选用间苯二胺、二氨基二苯基甲烷或二氨基二苯砜；脂环族胺选用 N-氨基基哌嗪、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨基)环己烷或 4,4'-二氨基二环己基甲烷；脂肪族胺类选用二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、乙二胺、己二胺、二乙胺基丙胺或间二甲苯二胺；有机酸酐选用邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、顺丁烯二酸酐、桐油酸酐、四氢苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐或戊二酸酐。其它与具体实施方式三相同。

[0016] 本实施方式中环氧树脂低温固化剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0017] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一、二或四不同的是无机活性杂化材料为硅酸盐无机胶接体系;硅酸盐无机胶接体系由主剂、固化剂、晶须和金属粉末组成,其中主剂为硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂、硅酸铝中的一种或几种,固化剂为氧化镁、氧化锌、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、二氧化硅中的一种或几种,晶须选用碳化硅或钛酸钾,金属粉末选用铝粉、铁粉或铜粉。其它与具体实施方式一、二或四相同。

[0018] 本实施方式中主剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0019] 本实施方式中固化剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0020] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式五不同的是偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂;其中硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙基醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酸酯基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧化硅烷、 γ -乙烯基三乙氧基硅烷、苯氨甲基三乙氧基硅烷或 γ -氨乙基- β -氨丙基三甲氧基硅烷,钛酸酯偶联剂为异丙基三油酸酰氧基钛酸酯、三硬酯酸钛酸异丙酯的复配物、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、三乙醇胺的螯合物或四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯。其它与具体实施方式五相同。

[0021] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一、二、四或六不同的是分散剂为 OP-10、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、聚醚硅油 BD-3032、聚醚硅油 BD-3033、聚醚硅油 BD-3034、聚醚硅油 BD-3055、聚醚硅油 BD-3056、聚醚硅油 BD-3071、聚醚硅油 BD-3078、聚醚硅油 BD-3091、聚醚硅油 BD-3231、聚醚硅油 BD-3307、聚醚硅油 BD-3141、羧基硅油、壬基酚中的一种或几种。其它与具体实施方式一、二、四或六相同。

[0022] 本实施方式中分散剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0023] 具体实施方式八:本实施方式低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 100 份环氧树脂、20~100 份环氧树脂低温固化剂和 1~20 份偶联剂混合,搅拌至均匀;二、再加入 20~500 份无机活性杂化材料和 0.5~10 份分散剂,搅拌均匀,即得低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂。

[0024] 具体实施方式九:本实施方式低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 100 份环氧树脂、20~100 份环氧树脂低温固化剂、0.001~50 份增韧剂和 1~20 份偶联剂混合,搅拌至均匀;二、再加入 20~500 份无机活性杂化材料和 0.5~10 份分散剂,搅拌均匀,即得低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂;其中增韧剂为活性端基液体丁腈橡胶或活性端基聚有机硅氧烷;其中活性端基液体丁腈橡胶选用液体丁腈橡胶 X820、液体丁腈橡胶 X840、液体丁腈橡胶 X350;活性端基聚有机硅氧烷选用 107 端羟基聚有机硅氧烷或 108 含苯基聚有机硅氧烷。

[0025] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式八或九不同的是步骤一中环氧树脂为双酚 A 型环氧树脂 E-54、双酚 A 型环氧树脂 E-51、双酚 A 型环氧树脂 E-44、双酚 A 型环氧树脂 E-42、双酚 A 型环氧树脂 E-35、双酚 A 型环氧树脂 E-31、双酚 A 型环氧树脂 E-20、双酚 A 型环氧树脂 E-14、双酚 A 型环氧树脂 E-12、双酚 A 型环氧树脂 E-06、双酚 A 型环氧树

脂 E-04、双酚 A 型环氧树脂 E-03、线型酚醛环氧树脂 F-51、线型酚醛环氧树脂 F-44、线型酚醛环氧树脂 F-46、双酚 S 环氧树脂 185S、双酚 S 环氧树脂 300SS、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-28、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-25、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-21、四溴双酚 A 型环氧树脂 EX-14、间苯二酚二缩水甘油醚环氧树脂 680#、乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、一缩二乙二醇缩水甘油醚环氧树脂、聚乙二醇缩水甘油醚环氧树脂 600E、聚丙二醇缩水甘油醚环氧树脂 663、四氢邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、间苯二甲酸二缩水甘油酯环氧树脂、内次甲基四氢邻苯二甲酸缩水甘油酯环氧树脂、三聚氰酸三缩水甘油胺环氧树脂、有机硅环氧树脂 665、脂环族环氧树脂 CER-107、有机钛环氧树脂 670、有机硅硼改性环氧树脂中的一种或几种。其它与具体实施方式八或九相同。

[0026] 本实施方式中环氧树脂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0027] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式八或九不同的是步骤一中环氧树脂低温固化剂为芳香族胺类、脂环族胺、脂肪族胺类、有机酸酐、三乙醇胺、咪唑、2-甲基咪唑、双氰胺、聚酰胺 200[#]、聚酰胺 300[#] 中的一种或几种;其中芳香族胺类选用间苯二胺、二氨基二苯基甲烷或二氨基二苯砜;脂环族胺选用 N-氨乙基哌嗪、异佛尔酮二胺、1,3-双(氨甲基)环己烷或 4,4'-二氨基二环己基甲烷;脂肪族胺类选用二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、乙二胺、己二胺、二乙胺基丙胺或间二甲苯二胺;有机酸酐选用邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸二酐、顺丁烯二酸酐、桐油酸酐、四氢苯二甲酸酐、六氢苯二甲酸酐或戊二酸酐。其它与具体实施方式八或九相同。

[0028] 本实施方式中环氧树脂低温固化剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0029] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式八或九不同的是步骤二中无机活性杂化材料为硅酸盐无机胶接体系;硅酸盐无机胶接体系由主剂、固化剂、晶须和金属粉末组成,其中主剂为硅酸钠、硅酸钾、硅酸锂、硅酸铝中的一种或几种,固化剂为氧化镁、氧化锌、氧化铁、氧化铝、氧化钙、氢氧化锌、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化铝、二氧化硅中的一种或几种,晶须选用碳化硅或钛酸钾,金属粉末选用铝粉、铁粉或铜粉。其它与具体实施方式八或九相同。

[0030] 本实施方式中主剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0031] 本实施方式中固化剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0032] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式八或九不同的是步骤一中偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂;其中硅烷偶联剂为 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -环氧丙基醚丙基三甲氧基硅烷、 γ -(甲基丙烯酸酯基)丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三叔丁基过氧化硅烷、 γ -乙烯基三乙氧基硅烷、苯氨甲基三乙氧基硅烷或 γ -氨乙基- β -氨丙基三甲氧基硅烷,钛酸酯偶联剂为异丙基三油酸酰氧基钛酸酯、三硬酯酸钛酸异丙酯的复配物、异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、双(二辛氧基焦磷酸酯基)乙撑钛酸酯、三乙醇胺的螯合物或四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯。其它与具体实施方式八或九相同。

[0033] 具体实施方式十六:本实施方式与具体实施方式八或九不同的是步骤二中分散剂为 OP-10、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、聚醚硅油 BD-3032、聚醚硅油 BD-3033、聚醚硅油 BD-3034、聚醚硅油 BD-3055、聚醚硅油 BD-3056、聚醚硅油 BD-3071、聚醚硅油 BD-3078、

聚醚硅油 BD-3091、聚醚硅油 BD-3231、聚醚硅油 BD-3307、聚醚硅油 BD-3141、羧基硅油、壬基酚中的一种或几种。其它与具体实施方式八或九相同。

[0034] 本实施方式中分散剂为两种或两种以上时,各组分按任意比例混合。

[0035] 具体实施方式十七:本实施方式低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 100 份双酚 A 型环氧树脂 E-51、25 份三乙醇胺固化剂、1 份 KH-550,搅拌均匀;二、再加入 100 份硅酸钠、60 份二氧化硅、40 份氧化镁、40 份氧化铝和 50 份铝粉、50 份碳化硅晶须、2 份硅油,搅拌均匀,即得低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂。

[0036] 本实施方式制得的低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂在 80℃ 固化 4h,其粘接试片为不锈钢试片,常温拉伸剪切强度按 GB/T 7124-1986 进行测试,测试结果为 14.7MPa;高温拉伸剪切强度按 GJB 444-1988 进行测试,300℃ 条件下的测试结果为 7.31MPa;热老化试验是将固化后的不锈钢试片放入指定温度的烘箱中,达到相应的老化时间后,取出,冷却至室温,然后按照 GB/T7124-1986 测试拉伸剪切强度,400℃ 下老化 30min 分钟后,测试结果为 6.15MPa,500℃ 下老化 30min 分钟后,测试结果为 6.78MPa。

[0037] 具体实施方式十八:本实施方式低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 50 份双酚 A 型环氧树脂 E-51、50 份酚醛环氧、5 份 2,4-咪唑、10 份聚酰胺、15 份液体羧基丁腈橡胶、1 份 KH-550 搅拌均匀;二、再加入 140 份硅酸钾、80 份二氧化硅、60 份氧化镁、60 份氧化铝和 80 份铝粉、50 份碳化硅晶须、2 份 OP-10,搅拌均匀,即得低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂。

[0038] 本实施方式制得的低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂在 80℃ 固化 6h,其粘接试片为不锈钢试片,常温拉伸剪切强度按 GB/T 7124-1986 进行测试,测试结果为 11.01MPa;高温拉伸剪切强度按 GJB 444-1988 进行测试,300℃ 条件下的测试结果为 5.3MPa;热老化试验是将固化后的不锈钢试片放入指定温度的烘箱中,达到相应的老化时间后,取出,冷却至室温,然后按照 GB/T7124-1986 测试拉伸剪切强度,400℃ 下老化 30min 分钟后,测试结果为 5.7MPa,400℃ 下老化 60min 分钟后,测试结果为 4.31MPa,400℃ 下老化 180min 分钟后,测试结果为 5.12MPa,400℃ 下老化 300min 分钟后,测试结果为 4.61MPa,400℃ 下老化 360min 分钟后,测试结果为 7.21MPa,400℃ 下老化 540min 分钟后,测试结果为 6.87MPa,500℃ 下老化 30min 分钟后,测试结果为 5.02MPa。

[0039] 具体实施方式十九:本实施方式低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂的制备方法按以下步骤实现:一、按重量份数比将 80 份双酚 A 型环氧树脂 E-51、20 份间苯二酚二缩水甘油醚环氧树脂、8 份双氰胺、12 份聚酰胺、4 份多乙烯多胺、1 份 KH-550,搅拌均匀;二、再加入 140 份硅酸钾、80 份二氧化硅、60 份氧化镁、60 份氧化铝和 80 份铝粉、50 份碳化硅晶须、2 份硅油,即得低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂。

[0040] 本实施方式制得的低温固化耐高温无机/有机杂化环氧胶粘剂在 90℃ 固化 2h,其粘接试片为不锈钢试片,常温拉伸剪切强度按 GB/T 7124-1986 进行测试,测试结果为 10.63MPa;高温拉伸剪切强度按 GJB 444-1988 进行测试,300℃ 条件下的测试结果为 5.10MPa;热老化试验是将固化后的不锈钢试片放入指定温度的烘箱中,达到相应的老化时间后,取出,冷却至室温,然后按照 GB/T

[0041] 7124-1986 测试拉伸剪切强度,400℃ 下老化 30min 分钟后,测试结果为 6.60MPa,

500℃下老化 30min 分钟后,测试结果为 3.81MPa。