高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

http://pmse.scu.edu.cn

超低凝固点缩水甘油醚的制备及其对环氧树脂的协同降黏增韧作用

张　娜[1]，姚玉成[1]，陈泽源[1]，陈美思[1]，汪小建[2]，朱新宝[1,2]

（1. 南京林业大学 化学工程学院，江苏 南京 210037；2. 安徽省环氧树脂及助剂工程技术研究中心，安徽 黄山 245900）

摘要：为解决工业稀释剂 $C_{12\text{-}14}$ 烷基缩水甘油醚（XY748，凝固点~4 °C）在低温下易凝固导致的冬季施工难题，本文以乙二醇丁醚（2-BE）和环氧氯丙烷（ECH）为原料，通过二步法合成了一种具有超低凝固点（DSC 测定 ＜-110 °C）和低气味的丁氧基乙基缩水甘油醚（DGYM）。通过粘度仪、万能试验机、差式扫描量热分析（DSC）、扫描电镜及热重分析（TGA）系统研究其对双酚 A 型环氧树脂（DGEBA）的改性效果，并与 XY748 对比。结果表明，10 wt.% DGYM 可使 DGEBA 体系粘度降 92.01%（至 934.4 mPa·s）,显著优于同添加量 XY748 改性体系（2095 mPa·s）。DGYM 改性固化物拉伸强度达 60.66 MPa，弯曲强度和断裂伸长率分别提升 95.34%和 31.17%，断面呈韧性断裂特征；TGA 证实其未显著损害固化物热稳定性，DSC 测得 T_g 表现出良好的耐热性。DGYM 制备的胶粘剂表现出更优的粘接性能和更简化的生产工艺。

关键词：丁氧基乙基缩水甘油醚；低凝固点；降黏；韧性；胶粘剂

环氧树脂作为一类关键的高分子聚合物材料[1]，因其优异的机械性能、热稳定性和化学稳定性[2]，在涂料、粘合剂、复合材料以及电子封装等民用和工业领域扮演着不可替代的角色。目前最常用的环氧树脂为双酚 A 环氧树脂（DGEBA），其环氧基团可以与多种固化剂发生反应，形成致密的三维网格结构，从而赋予材料优异的物理和化学性质[3]。然而，DGEBA 中的苯环虽然提供了良好的耐热性与刚性，却同时导致了材料的固有脆性，严重限制了其应用范围的拓展[4]。此外，DGEBA 因其较高的本征黏度也使其在实际应用中需要添加稀释剂以改善加工性能[5-7]。

研究者们致力于开发功能性环氧活性稀释剂[8]，通过设计和合成多功能稀释剂，实现环氧树脂的多功能化、高性能化改性，已经成为当前研究的主流[9]。活性稀释剂中的环氧基团能够参与固化反应，并整合入三维交联网络，且过程中无挥发物产生，对环境绿色友好，同时能有效改善操作条件和产品性能[10-11]。现有研究表明，一些活性稀释剂在改性环氧树脂方面取得了一定的进展，但仍存在局限性。罗子民等[12]采用 2-甲苯缩水甘油醚改性 DGEBA，虽引入了醚键等柔性基团，但由于苯环含量较高，改性后固化物的力学性能提升有限，增韧效果不够理想。Yuan 等[13]利用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚改性环氧胶粘剂获得了良好的韧性，但降黏效果不太理想。Yu 等[14]合成了一种高支链有机硅环氧树脂(QSiE)，将其应用于 DGEBA 的固化体系中进行改性研究，但因原料成本高，且收率低而难以实现工业化。工业领域广泛使用的 $C_{12\text{-}14}$ 烷基缩水甘油醚（XY748）作为一类经典的长

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0112
收稿日期：2025-08-07
基金项目：国家重点研发项目（2022YFD220802）
通信作者：朱新宝，主要从事精细有机合成研究，E-mail: zhuxinbao@njfu.com.cn

链脂肪族单官能度活性环氧稀释剂，分子结构式如 Fig.1，虽具有低粘度、无色无味的优点，但其较高的凝固点（约 4 ℃）限制了低温应用。

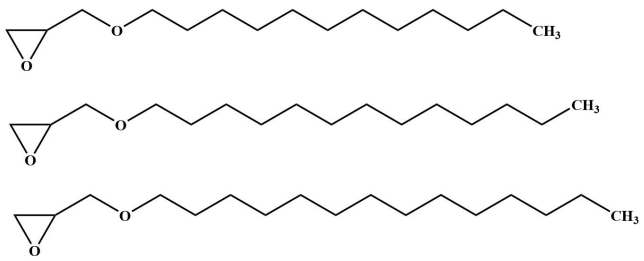


Fig. 1　Structural formula of $C_{12\text{-}14}$ glycidyl ether

因此，开发一种兼具低凝固点、有增韧效果和高效降低黏度，且具有低成本、易合成特点的多功能型活性稀释剂，是当前环氧树脂产业亟需解决的问题。乙二醇丁醚其分子结构中含有的端羟基在催化剂作用下与环氧氯丙烷发生经典的醚化-闭环反应，该反应路径成熟且副产物易分离，同时，分子中的柔性丁基链段可有效削弱环氧基体分子间作用力，显著降低体系粘度并提升固化物柔韧性，解决了环氧树脂固有脆性与加工流动性差的核心问题。此外，乙二醇丁醚作为常见化工产品，原料易得且合成工艺温和，衍生的活性稀释剂兼具低挥发性与环境相容性，契合现代涂料、胶粘剂等领域对低 VOCs 材料的发展需求。基于上述分析，本文以环氧氯丙烷(ECH)、乙二醇丁醚（2-BE）等为原料使用自制可循环的固体酸催化剂，采用二步法合成了丁氧基乙基缩水甘油醚（DGYM），将其用于改性环氧树脂，以实现降黏增韧的协同效应。

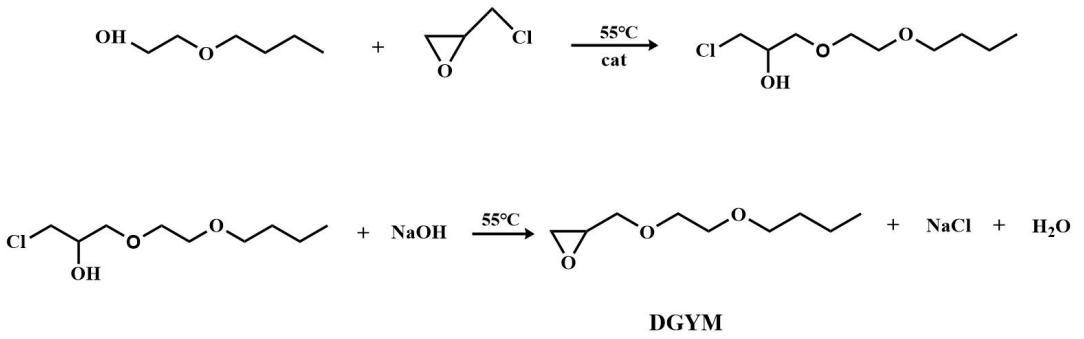
1　实验材料和方法

1.1 试剂与原料

乙二醇丁醚，二乙烯三胺（DETA）：99%，均来自上海麦克林生化有限公司；固体酸催化剂，采用文献[15]中报道的方法自制；环氧氯丙烷、32 wt.%氢氧化钠水溶液、双酚 A 环氧树脂（DGEBA，环氧值=0.52 mol/100g）及碳十二至十四烷基缩水甘油醚(XY748，环氧值=0.32 mol/100g，粘度=5.67 mPa·s)均采购自安徽新远科技股份有限公司。

1.2 DGYM 的合成

将 100.45 g 乙二醇丁醚和 0.72 g 的催化剂加入到 500 ml 四口烧瓶中，升温至 55 ℃，随后控制温度在一定时间内滴加 78.64 g ECH，滴加完毕后保温 2 h，降温到 40 ℃，再控制温度在一定时间内滴加入 106.25 g 32wt.%氢氧化钠水溶液，继续保温反应 2.5 h。反应结束后，过滤、水洗至中性。将水洗后的中性溶液进行减压蒸馏，得到无色透明的产品 DGYM（环氧值=0.46 mol/100g，粘度=3.65 mPa·s，反应式如 Fig.2。



DGYM

Fig. 2 Reaction equation of butoxyethyl glycidyl ether

1.3 固化样条的制备

将 DGYM/XY748 和 DGEBA 分别按照不同质量比混合制备环氧树脂固化物，固化条件为 25 ℃/12 h + 80 ℃/3 h，其中 DGYM/XY748 添加量为 DGEBA 质量的 0%、5%、10%和 15%。选用 DETA 为固化剂，其用量计算式见式(1)

$$G = \frac{M \times E}{H_n} \tag{1}$$

式中：G 为 100 g 环氧树脂被固化所需胺的克数（g）；M 为胺的分子量（g/mol）；E 为环氧树脂的环氧值（mol/100g）；H_n 为胺分子中活泼氢的总数。

1.4 环氧胶粘剂的制备

分别将 DGYM 和 XY748 以不同添加量掺入到 DGEBA/DETA 体系中，再加入 KH-560 和硅微粉制备环氧树脂胶粘剂，KH-560 和硅微粉的用量分别为 DGYM（XY748）和 DGEBA 总质量的 1 wt.%、60 wt.%。

1.5 测试与表征

1.5.1 环氧值测定：采用国标《GB/T 4612—2008 环氧化合物环氧当量的测定》中方法测定样品的环氧值。

1.5.2 黏度测定：采用美国博勒飞 DV2T 粘度仪根据 GB/T 22314-2008 标准测试产物粘度，测试温度为 25℃，转子号为 0 和 28。

1.5.3 凝胶时间测定：在室温 25 ℃±2 ℃下， 取少许树脂固化剂混合物于离心管中，计量从取样开始到拉丝持续 30 s 不断的时间[16]。

1.5.4 凝固点测定：利用差式扫描量热仪（Netzsch DSC 204 polyma）表征凝固点。称取 5-10 mg 的样品于坩埚中，通入氮气，设备进行降温，降温速率为 5 ℃/min，温度范围为-110 ~20 ℃。

1.5.5 红外光谱分析：采用德国布鲁克 Nicolet-6700 傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）在 550~4000 cm^{-1} 进行扫描，采用 ATR 模式，扫描次数 32 次，分辨率 4 cm^{-1}。

1.5.6 核磁共振氢谱分析：采用核磁共振仪（^{1}H-NMR，Bruker 400 MHz，美国）对 DGYM 和 2-BE 进行结构表征，选用氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂进行核磁共振氢谱分析。

1.5.7 固化物力学性能测试：测试试样的弯曲性能、拉伸性能和断裂伸长率是由万能试验机（MTS E44.304，美国）测试根据 GB/T 2567-2008，拉伸试验速度为 10mm/min。抗冲击性能由 PTM7000 冲击试验机测试。测试至少 5 个样品，取其平均值。

1.5.8 断裂面形貌分析：采用扫描电子显微镜（QUANTA 200，FEI Company，USA）测试，电压为20 kV，试验前样品进行喷金处理。

1.5.9 热稳定性分析：使用1100SF型热重分析仪（TGA），温度范围：0~900 ℃（升温速率为30 ℃/min），N_2气氛，样品质量5～10 mg。

1.5.10 玻璃化转变温度测试：利用德国Netzsch公司DSC 204 polyma型动态差示扫描量热（DSC）仪对样品T_g展开表征。具体测试流程如下：精确称取5~10 mg样品，置于氮气（N_2）气氛保护下，以10 ℃·min^{-1}的升温速率，在50~150 ℃温度区间内实施T_g测定。

1.5.11 胶粘剂拉伸剪切强度测试：选用铝板，粘接面长度和宽度分别为25±0.25mm和12.5±0.25mm。固化条件为:25 ℃/12 h + 80 ℃/3 h。根据GB/T 7124-2008《胶粘剂拉伸剪切强度》标准选用万能试验机（MTS E44.304，美国）对粘接物的拉伸剪切性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 红外和核磁表征

为确证目标产物DGYM的化学结构，本研究采用FT-IR和^{1}H NMR进行光谱分析。2-BE和产物DGYM的FT-IR谱图如Fig.3(a)所示。对比发现，DGYM的红外谱图中，在3300 cm^{-1}附近的羟基伸缩振动峰完全消失，这表明原料2-BE中的羟基已发生反应。同时，在846 cm^{-1}处出现了新的特征吸收峰，该峰归属于环氧基团的环氧骨架振动。这些实验结果表明，原料2-BE已转化为目标产物。

进一步通过^{1}H NMR光谱分析验证DGYM的分子结构(Fig.3(b))。与原料2-BE相比，DGYM的氢谱在δ=2.80 ppm和δ=2.62 ppm处新出现的两个峰应归属于环氧基团相连的亚甲基上的氢，而δ=3.16 ppm处的峰则对应环氧基团次甲基上的氢。综合FT-IR和^{1}H NMR的表征结果，确认目标产物DGYM已成功合成，并且其分子结构与预期设计一致。

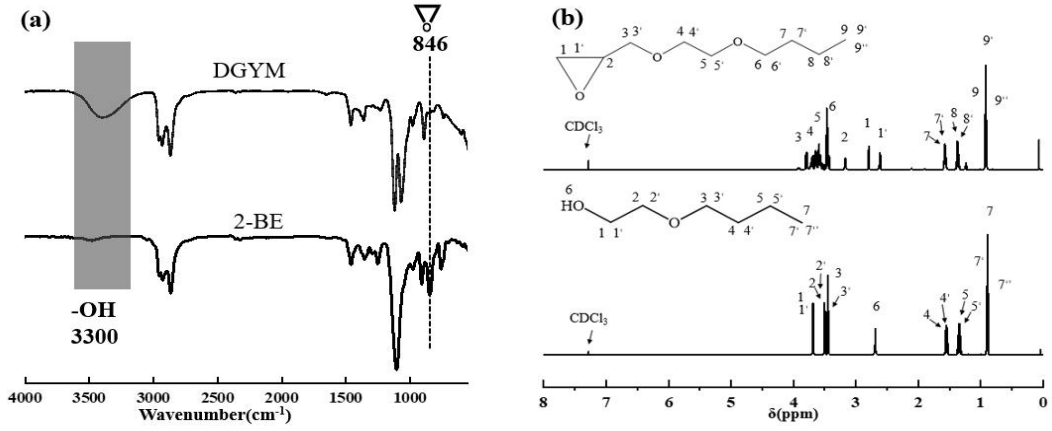


Fig. 3 (a) FT-IR and (b) ^{1}H-NMR diagrams of 2-BE and DGYM

2.2 低温性能评估

为了研究XY748和DGYM的低温性能差异，采用DSC法对其冷却过程进行了分析，冷却曲线如Fig.4所示。根据GB/T 9104—2008的检测原理，材料在冷却过程中出现放热峰的起始温度，即为凝固点。

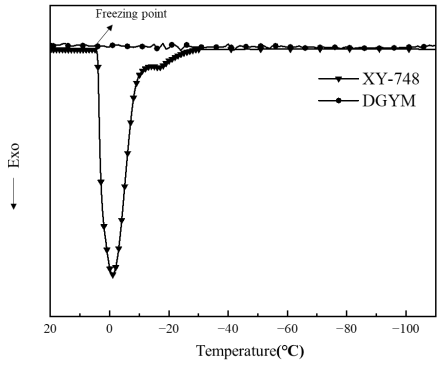


Fig. 4　DSC cooling curves of DGYM and XY748

由图中可见，XY748 凝固点为 4.7℃，而 DGYM 即使在降温至–110℃仍没出现放热峰，这表明 DGYM 在该测试温度范围内未发生明显的结晶或相变，其凝固点低于–110℃。这种现象可归因于两者分子结构的差异。XY748 分子中含有较长的烷基链，在冷却时能够通过分子间的作用力形成规则的分子排列，易结晶，因此凝固点较高。与 XY748 相比，DGYM 的分子结构更为不规则，分子的非对称性和柔性结构使其在降温过程中难以形成稳定的结晶结构，从而导致其在–110℃以上未出现明显的放热峰。总得来说，DGYM 的较低凝固点使其在寒冷地区的工程应用中具有显著优势，能够有效避免低温凝固带来的施工难题，从而延长了施工窗口期，拓宽了工程选址范围，使得 DGYM 具有较高的实际工程价值。

2.3 DGYM/DGEBA 的降黏性能

将 DGYM 和 XY748 分别加入到 DGEBA 中，测试不同添加量下环氧树脂体系黏度，结果见 Fig.5。

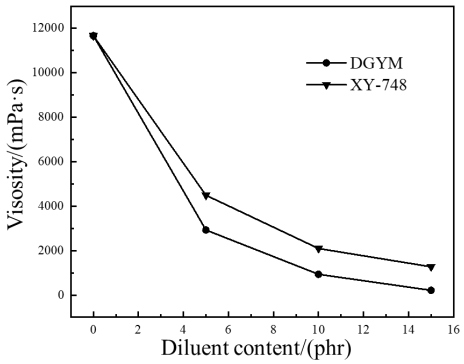


Fig. 5　Effects of the addition of DGYM and XY748 on the viscosity of DGEBA

随着稀释剂添加量的增加，环氧树脂体系的黏度均呈现显著下降趋势。当添加量为 10%时，DGYM 和 XY748 分别将 DGEBA 体系黏度降低至 934.4 mPa·s 和 2095 mPa·s。相对于纯 DGEBA，DGYM 和 XY748 的降幅分别达到 92.01%和 82.09%。DGYM 表现出比 XY748 更优异的降黏效果，这可归因于 DGYM 与 DGEBA 之间良好的相容性，使其能更有效地破坏 DGEBA 分子间的相互作用，降低了分子间的内聚力，从而实现更显著的黏度降低[17]。

2.4 DGYM/DGEBA 的凝胶时间

在室温条件下，将定量的 DGYM /XY748 加到 DGEBA/DETA 中并混合均匀，取少量样品于离心管中，测量其拉丝 30 s 不断所用时间。

由 Tab.1 看出，随着 DGYM 和 XY748 的添加量增加，固化物凝胶时间呈逐渐增加的趋势。当 DGYM 添加量为 10%时，体系的凝胶时间比纯 DGEBA 的凝胶时间延长了 40 min，且相比相同添加量的 XY748，DGYM 体系凝胶时间延长 17 min。这是由于 DGYM 较低的粘度使得体系的粘度大大降低，环氧树脂分子和固化剂分子运动速度变慢，分子间碰撞频率大幅降低，环氧树脂的固化反应依赖分子间有效碰撞，从而显著延缓了凝胶的形成，还可能在实际应用过程中通过调节固化过程中的反应速率，为环氧树脂的加工提供了更长的操作时间，具有一定的应用价值。

Tab. 1　Effect of dosage on gel time of DGEBA/DETA system

Admixture content of DGYM/XY748/wt%	Gel time/min	
	DGYM/DGEBA/DETA	XY748/DGEBA/DETA
0	48	48
5	76	56
10	88	71
15	91	78

2.5 固化物力学性能测试

分别将 DGYM 和 XY748 以不同添加量掺入到 DGEBA/DETA 体系中制备固化物样条，考察 DGYM 和 XY748 对环氧树脂固化物力学性能的影响，结果如 Fig.6 所示。

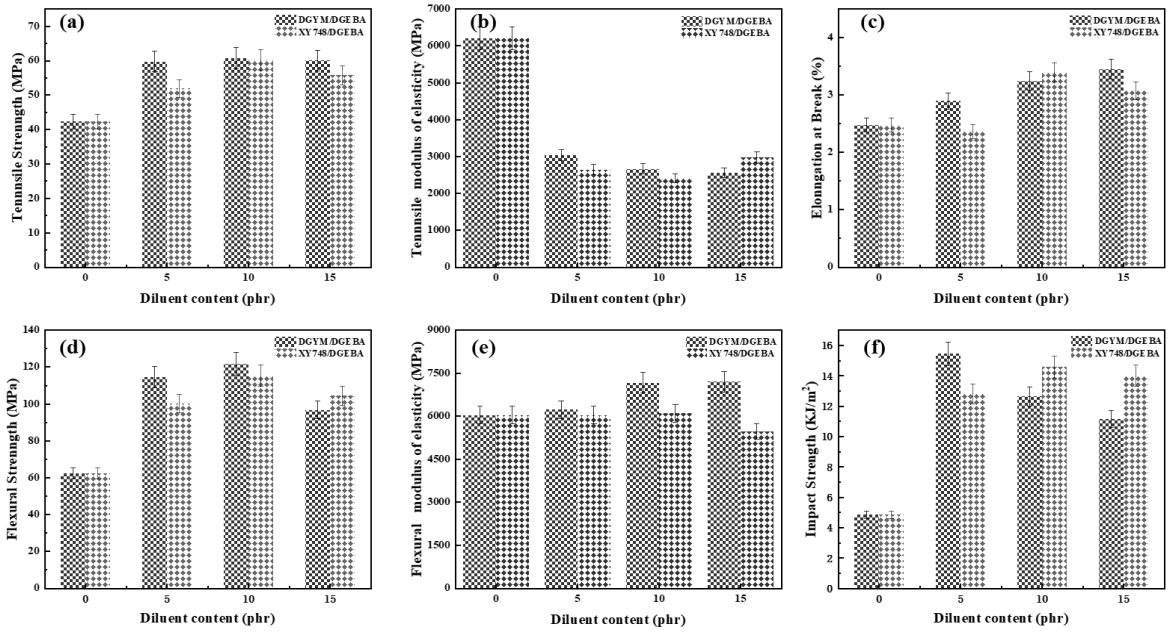


Fig. 6　Mechanical properties of cured material: (a) tensile strength; (b) tensile modulus of elasticity; (c) elongation at break; (d) flexural strength; (e) flexural modulus of elasticity; (f) impact strength

图中可以看出，DGYM 和 XY748 的掺入均显著提高了固化物的力学性能。随着添加量的增加，固化物的拉伸、冲击以及弯曲强度均呈现先增加后降低的趋势。当 DGYM 添加量为 10 wt.%时，与 XY748 的固化物拉伸强度接近，拉伸弹性模量略高于 XY748，相比于纯 DGEBA，固化物拉伸强度

由 42.19 MPa 提高到 60.66 MPa，提高了 43.78%；断裂伸长率虽略低于 XY748，但较纯 DGEBA 提升了 31.17%;冲击强度较纯 DGEBA 提升了 1.6 倍,相比于 XY748 下降了 15%;弯曲强度较纯 DGEBA 提升了 95.34%，提升幅度是 XY748（60.94%）的 1.56 倍，弯曲弹性模量相比于 XY748 提升了 17%。

结果表明，DGYM 对固化物有增韧效果，可能与 DGYM 结构中的柔性基团醚键有关，这些基团在固化物中起到了增韧的作用，同时 DGYM 非对称型长脂肪链可以增强固化体系的刚度，故而表现出一定的刚性。DGYM 的固化物断裂伸长率从纯 DGEBA 的 2.47%增加到 3.24%。这可能是由于产物 DGYM 中含有较长的脂肪链，且有柔性的醚键，使得固化物具有更好的延展性和柔软性。此外，当 DGYM 和 XY748 的掺入量为 15%时，固化物在抗拉伸、抗弯曲、抗冲击方面均出现下降的趋势，表明过量的稀释剂使固化物的交联密度降低，导致力学性能下降。综上所述，DGYM 对固化物有增韧效果，又保持了一定的刚性，具有刚性和韧性协同提升的效果，且适量添加能够有效提高固化物的力学性能，尤其在拉伸、冲击和弯曲强度方面。

2.6 固化物冲击断裂面形貌分析

由 Fig.7 可知，纯 DGEBA 固化物的断裂面非常平整，属于明显的脆性断裂，固化物的冲击强度较低。Fig.7(b)和 Fig.7(c)分别是 10%XY748/DGEBA 固化物和 10%DGYM/DGEBA 的冲击断裂面形貌。Fig.7(b)断裂面上较为粗糙，并且有细长丝状物，Fig.7(c)中断裂面表面粗糙度大幅提升，裂纹错综复杂且丝状物更多、更长，这些丝状物构成了类似河流的线条，展示了其具有韧性断裂的特征[18]。此外，粗糙的断裂表面在冲击断裂过程中能够使更多的能量得到消散，有效提升固化物的冲击强度。通过断裂面的形貌图可知，DGYM 的掺入均能增强固化物的韧性，这与力学性能的测试结果相符。

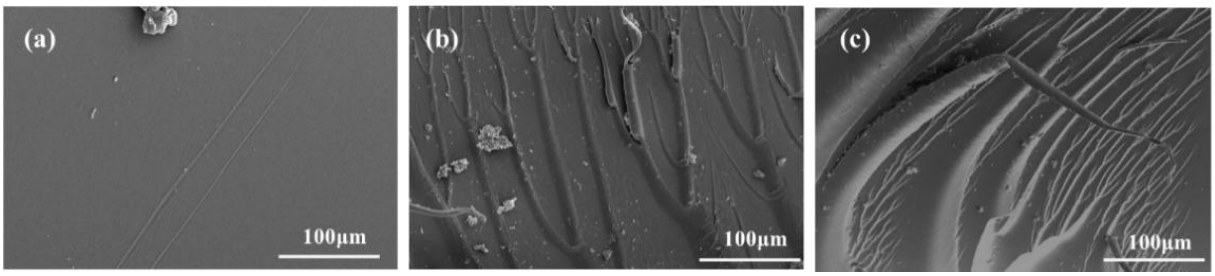


Fig. 7　SEM images of impact fracture surface: (a) DGEBA; (b) 10%XY748/DGEBA; (c) 10% DGYM /DGEBA

2.7 热稳定性分析

用 TGA 对三种固化产物的热重进行分析，结果如 Fig.8 所示，具体数据汇总于 Tab.2。

Tab. 2　TGA data of cured products

Sample	$T_{10\%}$ (℃)	T_{max} (℃)	Residual mass/%
DGEBA	368.1	391.1	3.9
10%DGYM/DGEBA	365.2	388.2	6.9
10%XY748/DGEBA	362.9	384.9	7.2

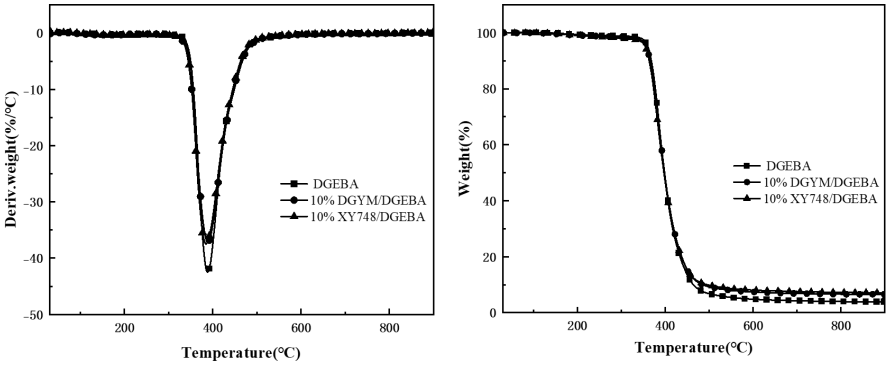


Fig. 8　TG curves of cured thermosets

由 Fig.8 可知，3 种固化物的热分解趋势基本一致，掺入 DGYM 固化物比掺入 XY748 固化物的 $T_{10\%}$和 T_{max} 较纯 DGEBA 下降幅度小。这表明，掺入 DGYM 后，固化物的热稳定性得到了有效保持。具体而言，掺入 10%DGYM 固化物的残炭率为 6.9%，高于纯 DGEBA 的 3.9%，DGYM 的加入降低体系粘度，使固化剂与环氧基体混合更均匀，抑制局部过热与副反应，提升交联网络热稳定性，提升残炭率，稍逊于 10%XY748 固化物的 7.2%。这一结果表明，DGYM 的掺入在一定程度上提高了固化物的残炭率，表明其在高温下能够保持较好的热稳定性，从而有效提升了固化物的耐热性能。

2.8 玻璃化转变温度测试

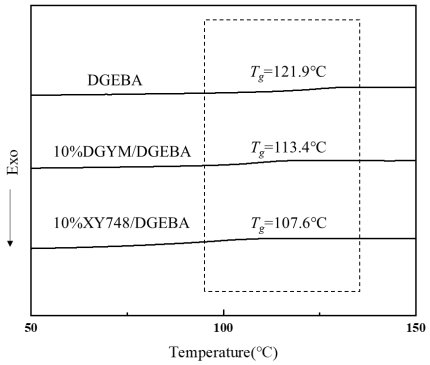


Fig. 9　Glass transition temperature of cured thermosets

通过 DSC 测试固化物的玻璃化转变温度，结果如 Fig.9 所示。通常，加入含有柔软的醚键及长碳链结构的稀释剂会降低体系的刚性，降低固化物的 T_g，这是因为在固化过程中降低了固化体系的交联密度。然而，当 DGYM 添加量为 10%时，固化物体系的 T_g 仅比 DGEBA 的 T_g 下降 8.5 ℃，表现出良好的耐热性。

2.9 DGYM 在环氧胶粘剂中的应用性能分析

测试胶粘剂的拉伸剪切强度，结果如 Fig.10 所示。每一组制作 5 个平行样。

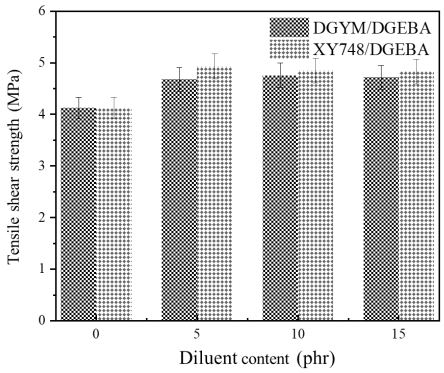


Fig. 10　Tensile shear strength of epoxy resin adhesives

由 Fig.10 可知，DGYM 和 XY748 的掺入均提高了胶粘剂的拉伸剪切强度，DGYM 和 XY748 改性环氧树脂胶粘剂均属于引入柔性链段增韧[19]， 随着添加量的增加，体系本身的粘接强度降低，分子链段交联密度降低，故剪切强度也随之略微下降。不同添加量下的 DGYM 胶粘剂拉伸剪切强度略低于同添加量 XY748 的胶粘剂拉伸剪切强度，相比于纯 DGEBA，DGYM 添加量为 10wt.%时，胶粘剂拉伸剪切强度提高了 15.19%。

3　结论

本研究合成一种低凝固点、低气味的丁氧基乙基缩水甘油醚（DGYM），系统探究其对环氧树脂的改性效果。DGYM 凝固点低于-110 ℃，显著低于常用稀释剂 $C_{12\text{-}14}$ 烷基缩水甘油醚（XY748)，解决了低温施工受限难题。实验表明，DGYM 在保持环氧树脂固化物热稳定性的同时，还有卓越的降黏与增韧协同效应。添加 10 wt.%时，DGEBA 体系黏度降低 92.01%，降黏效果优于 XY748；相比于纯 DGEBA，固化物拉伸强度由 42.19 MPa 提高到 60.66 MPa，弯曲强度提升 95.34%。DGYM 改性胶粘剂的拉伸剪切强度提高 15.19%，固化工艺简便。本研究表明 DGYM 有效解决了 XY748 的低温凝固限制，同时实现了环氧树脂降黏与增韧的协同提升，并保持了良好的热稳定性，在寒冷环境施工及高性能环氧复合材料领域具有重要应用价值，未来研究可进一步拓展其应用场景。

参考文献：

[1] Chen J, Chu N, Zhao M, et al. Synthesis and application of thermal latent initiators of epoxy resins: a review[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 49592.

[2] Jiang G, Xiao Y, Qian Z, et al. A novel phosphorus-, nitrogen- and sulfur-containing macromolecule flame retardant for constructing high-performance epoxy resin composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 137823.

[3] 陈昱恺, 呼博渊, 薛雄飙, 等. 耐低温强韧型环氧树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2025, 41(3): 181-190.
Chen Y K, Hu B Y, Xue X B, et al. Progress in research of toughening of epoxy resins at cryogenic temperature[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2025, 41(3): 181-190.

[4] 王旭升, 劳志超, 彭强, 等. 环氧树脂增韧改性的研究进展[J]. 橡塑技术与装备, 2024, 50(7): 17-19.
Wang X S, Lao Z C, Peng Q, et al. Research progress in toughening modification of epoxy resin[J]. Rubber and Plastics

Technology and Equipment, 2024, 50(7): 17-19.

[5] Auvergne R, Caillol S, David G, et al. Biobased thermosetting epoxy: present and future[J]. Chemical Reviews, 2014, 114: 1082-1115.

[6] Darwesh R, Sayyed M I, Al-Hadeethi Y, et al. Enhanced radiation shielding performance of epoxy resin composites with Sb_2O_3 and Al_2O_3 additives[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2023, 213: 111247.

[7] Hoshino T, Okamoto Y, Yamamoto A, et al. Dynamic behaviours of epoxy resin thin films during the curing process[J]. Soft Matter, 2023, 19: 3267-3272.

[8] Zhang T, Yu C, Yu M, et al. Multifunctional tannin extract-based epoxy derived from waste bark as a highly toughening and strengthening agent for epoxy resin[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 176: 114255.

[9] Hsissou R, Seghiri R, Benzekri Z, et al. Polymer composite materials: a comprehensive review[J]. Composite Structures, 2021, 262: 113640.

[10] 谢洪良, 贾楠. 环氧活性稀释剂行业发展现状[J]. 热固性树脂, 2021, 36(6): 67-70.
Xie H L, Jia N. Development status of epoxy active diluent industry[J]. Thermosetting Resin, 2021, 36(6): 67-70.

[11] El-Rahman M A, Yassien K M, Yassene A A M. Effect of gamma irradiation on the optical properties of epoxy resin thin films[J]. Optik, 2019, 183: 962-970.

[12] 罗子民, 赵玉顺, 李雪萍, 等. 2-甲苯缩水甘油醚协同提升环氧复合物韧性及刚性研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(6): 2485-2496.
Luo Z M, Zhao Y S, Li X P, et al. Synergistic enhancement of toughness and rigidity of epoxy composites by 2-toluene glycidyl ether[J]. Transactions of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2024, 44(6): 2485-2496.

[13] Yuan Q, Wang Z, Yao H, et al. Comparative study of reactive diluents with different molecular structures on the curing properties of epoxy adhesives and the interface bonding properties with mortar[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2023, 126: 103473.

[14] Yu M, Chen Z, Li J, et al. High-branched organosilicon epoxy resin with low viscosity, excellent toughness, hydrophobicity, and dielectric property[J]. Molecules, 2023, 28: 2826.

[15] 徐仁奎, 任亚平, 马雩霆, 等. 二乙二醇丁醚缩甲醛的催化合成及增塑丁腈橡胶性能[J]. 精细化工, 2025, 42(3): 647-653.
Xu R K, Ren Y P, Ma Y T, et al. Catalytic preparation of diethylene glycol butyl ether formaldehyde and its plasticizing effect on nitrile butadiene rubber[J]. Fine Chemicals, 2025, 42(3): 647-653.

[16] 李书香, 汪宁, 李娅, 等. 丙氧基化双酚 A 缩水甘油醚的合成与固化性能[J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2961-2967.
Li S X, Wang N, Li Y, et al. Synthesis and curing properties of propoxylated bisphenol A glycidyl ether[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(6): 2961-2967.

[17] 姚玉成, 曹兆林, 刘坛坛, 等. 脂肪酸缩水甘油酯的制备及固化性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 16-24.
Yao Y C, Cao Z L, Liu T T, et al. Preparation and curing properties of fatty acid glycidyl esters[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 16-24.

[18] Wei P, Bocchini S, Camino G. Nanocomposites combustion peculiarities. A case history: polylactide-clays[J].

European Polymer Journal, 2013, 49: 932-939.

[19] 俞滨滨, 刘波, 张爱萍, 等. 双组分高强高韧环氧树脂胶粘剂的研制[J]. 中国胶粘剂, 2023, 32(9): 39-43.
Yu B B, Liu B, Zhang A P, et al. Development of two-component high-strength and high-toughness epoxy resin adhesive[J]. China Adhesives, 2023, 32(9): 39-43.

Preparation of Ultra-Low Freezing Point Glycidyl Ether and Its Synergistic Effect on Reducing Viscosity and Increasing Toughness of Epoxy Resin

Na Zhang[1], Yucheng Yao[1], Zeyuan Chen[1], Meisi Chen[1], Xiaojian Wang[2], Xinbao Zhu[1,2]

(1. *College of Chemical Engineering*, *Nanjing Forestry University*, *Nanjing* 210037, *China*;
2. *Anhui Epoxy Resin and Additives Engineering Technology Research Center, Huangshan* 245900, *China*)

ABSTRACT: To address the challenge of winter construction caused by the tendency of industrial diluent $C_{12\text{-}14}$ alkyl glycidyl ether (XY748, freezing point ~4 °C) to solidify at low temperatures, ethylene glycol butyl ether (2-BE) and epichlorohydrin (ECH) were used as raw materials to synthesize a butyloxyethyl glycidyl ether (DGYM) with an ultra-low freezing point (DSC measurement < -110 °C) and low odor via a two-step process. The modifying effect of DGYM on bisphenol A-type epoxy resin (DGEBA) was investigated and compared with XY748. The modification effect on bisphenol A epoxy resin (DGEBA) was investigated by viscometer, universal testing machine, DSC, SEM, and TGA, and compared with XY748. Results indicate that 10wt.% DGYM reduces the viscosity of the DGEBA system by 92.01% (to 934.4 mPa·s), significantly outperforming the XY748-modified system at the same addition level (2095 mPa·s). The tensile strength of DGYM-modified cured material reaches 60.66 MPa, with flexural strength and elongation at break increasing by 95.34% and 31.17%, respectively, exhibiting ductile fracture characteristics. TGA confirms no significant impairment to thermal stability, while DSC measurements of T_g demonstrate excellent heat resistance. Furthermore, adhesives prepared with DGYM exhibit superior bonding performance and a simplified production process.

Keywords: diethyl ether; low freezing point; viscosity reduction; toughness; adhesive