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 $C_{12\sim14}$ 烷基缩水甘油醚(XY748,凝固点~4 ℃)在低温易凝固导致的冬季施工难题,文中以乙二醇丁醚(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(<−110 ℃)和低气味的丁氧基乙基缩水甘油醚(DGYM)。通过黏度仪、万能试验机、差示扫描量热分析(DSC)、扫描电镜及热重分析(TGA)系统研究了其对双酚 A 型环氧树脂(DGEBA)的改性效果,并与 XY748 进行了对比。结果表明,10% 质量分数 DGYM 可使 DGEBA 体系黏度降低 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了 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 制备的胶黏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;胶黏剂

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)07-0021-09

环氧树脂作为一类关键的高分子聚合物材料[1],具有优异的力学性能、热稳定性和化学稳定性[2],在涂料、黏合剂、复合材料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 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,增韧效果不理想。Yuan 等[13]利用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚改性环氧胶黏剂获得了良好的韧性,但降黏效果不理想。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、收率低而难以实现工业化。工业领域广泛使用的 $C_{12\sim14}$ 烷基缩水甘油醚(XY748)作为一类经典的长链脂肪族单官能度活性环氧稀释剂,分子结构式如 Fig.1 所示,虽具有低黏度、无色无味的优点,但其较高的凝固点(约 4 ℃)限制了低温应用。

因此,开发一种兼具低凝固点、有增韧效果和高

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)
通讯联系人: 朱新宝, 主要从事精细有机合成研究, E-mail: zhuxinbao@njfu.com. cn

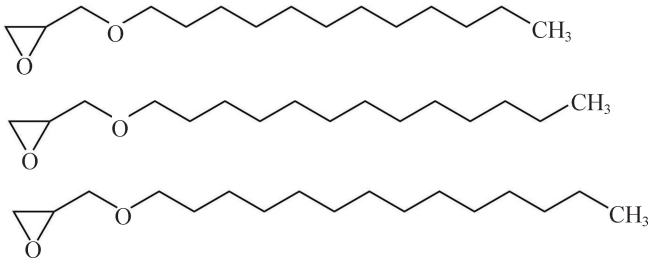


Fig. 1 Structural formula of $C_{12\sim14}$ glycidyl ether

效降低黏度、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。乙二醇丁醚分子结构中含有端羟基,能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,显著降低体系黏度并提升固化物柔韧性,这能解决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、胶黏剂等领域对低 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 实验部分

1.1 试剂与原料

乙二醇丁醚、二乙烯三胺(DETA):99%,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、氢氧化钠水溶液(质量分数为 32%)、双酚 A 环氧树脂(DGEBA,环氧值=0.52 mol/100 g)、碳十二至十四烷基缩水甘油醚(XY748,环氧值=0.32 mol/100 g,黏度=5.67 mPa·s):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 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 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/100 g,黏度=3.65 mPa·s),反应式如 Fig.2 所示。

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)

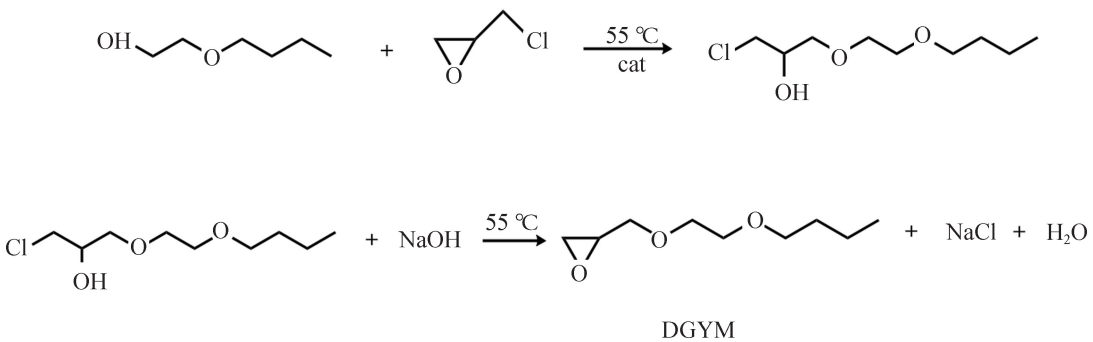


Fig. 2 Reaction equation of butoxyethyl glycidyl ether

$$G=\frac{M\times E}{H_n} \quad (1)$$

式中:G——100 g 环氧树脂被固化所需胺的质量,g;M——胺的相对分子质量;E——环氧树脂的环氧值,mol/100 g;H_n——胺分子中活泼氢的总数。

1.4　环氧胶黏剂的制备

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黏剂,KH-560 和硅微粉的用量分别为 DGYM(XY748)和 DGEBA 总质量的 1%和 60%。

1.5　测试与表征

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

1.5.2　黏度测试:采用黏度仪(DV2T 型,美国博勒飞)根据国标 GB/T 22314—2008 测试产物黏度。测试温度为 25 ℃,转子号为 0 和 28。

1.5.3　凝胶时间测试:在室温(25±2)℃,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　凝固点测试:利用差示扫描量热仪(DSC,DSC 204 polyma 型,德国 Netzsch)表征凝固点。称取 5~10 mg 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:采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-6700 型,德国布鲁克)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 型,美国 Bruker)对 DGYM 和 2-BE 进行结构表征。选用氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂。

1.5.7　固化物力学性能测试:试样的弯曲性能、拉伸性能和断裂伸长率由万能试验机(MTS E44.304 型,美国 MTS)根据国标 GB/T 2567—2008 进行,拉伸试验速度为 10 mm/min。冲击性能由冲击试验机(PTM7000 型,深圳三思纵横)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 型,美国 FEI)。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:使用热重分析仪(TGA,1100SF 型,瑞士 METTLER TOLEDO)。温度范围为 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:利用差示扫描量热仪对样品玻璃化转变温度(T_g)展开表征。精确称取 5~10 mg 样品,在氮气气氛保护下,以 10 ℃/min 的升温速率,在 50~150 ℃温度区间内测试。

1.5.11　胶黏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±0.25)mm 和(12.5±0.25)mm。固化条件为 25 ℃/12 h+80 ℃/3 h。根据国标 GB/T 7124—2008《胶粘剂拉伸剪切强度》选用万能试验机对粘接物的拉伸剪切性能进行测试。

2　结果与讨论

2.1　DGYM 的红外和核磁表征

为确证目标产物 DGYM 的化学结构,本文采用 FT-IR 和^{1}H-NMR 进行谱图分析。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,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。以上实验结果表明,原料 2-BE 已转化为目标产物。

进一步通过^{1}H-NMR 波谱分析验证 DGYM 的分子结构(Fig.3(b))。与原料 2-BE 相比,DGYM 的氢谱在 δ2.80 和 δ2.62 处新出现的 2 个峰归属于环氧基团相连的亚甲基上的氢,而 δ3.16 处的峰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 成功合成,且其分子结构与预期设计一致。

2.2　XY748 和 DGYM 的低温性能

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。根据国标 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。

由图可见,XY748 凝固点为 4.7 ℃,而 DGYM 降温至-110 ℃仍未出现放热峰,这表明 DGYM 在该测

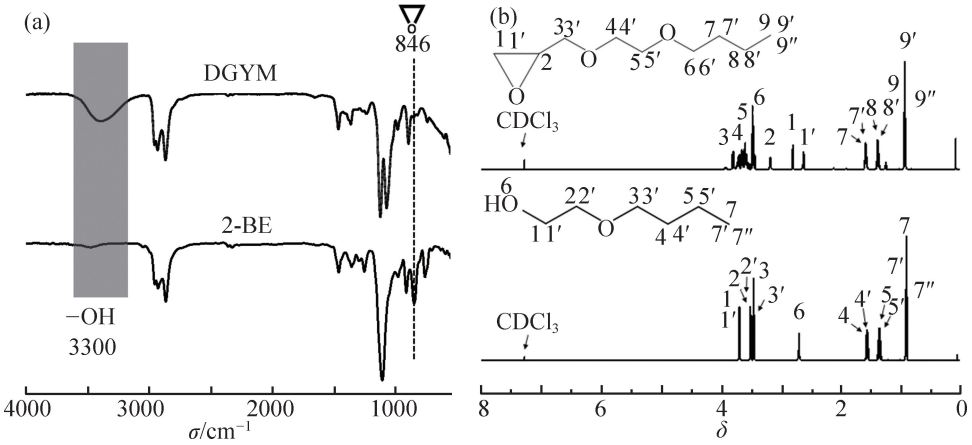


Fig. 3 (a) FT-IR and (b) ^{1}H-NMR diagrams of 2-BE and DGYM

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,在冷却时能通过分子间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。总的来说,DGYM 较低的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,从而延长施工窗口期,拓宽工程选址范围,具有较高的实际工程价值。

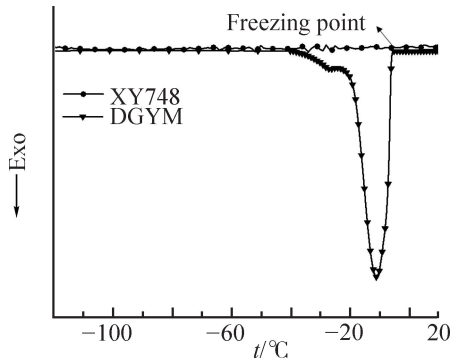


Fig. 4 DSC cooling curves of DGYM and XY748

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。

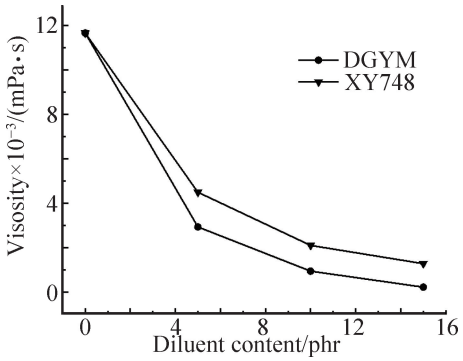


Fig. 5 Effects of the addition of DGYM and XY748 on the viscosity of DGEBA

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,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,测试其拉丝 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 体系凝胶时间延长了 17 min。这是由于 DGYM 较低的黏度使得体系的黏度大大降低,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,这可在实际应用中调节固化过程的反应速率,为环氧树脂的加工提供更长的操作时间,具有一定的应用价值。

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

w(DGYM/XY748)/%	Gel time/min	
	DGYM/DGEBA/DETA	XY748/DGEBA/DETA
0	48	48
5	76	56
10	88	71
15	91	78

2.5　固化物的力学性能

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。

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、冲击及弯曲强度均呈现先增加后降低的趋势。当 DGYM 添加量为 10% 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,弯曲模量相比于 XY748 提升了 17%。

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

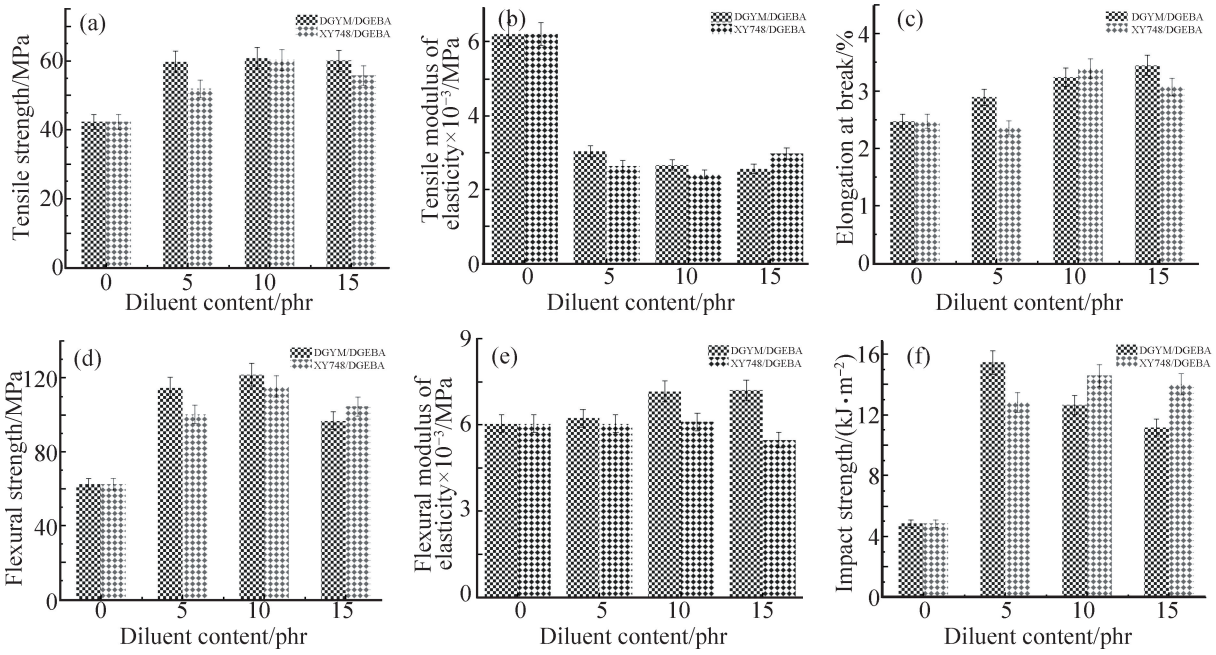


Fig. 6　Mechanical properties of cured material: (a) tensile strength; (b) tensile modulus of elasticity; (c) elongation at break; (d) flexural strength; (e) flexural modulus of elasticity; (f) impact strength

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 固化物的冲击断裂面形貌

由 Fig.7(a)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,表示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消耗更多的能量,有效提升固化物的冲击强度。通过断裂面的形貌图可知,DGYM 的掺入能增强固化物的韧性,这与力学性能的测试结果相符。

2.7 固化物的热稳定性

用 TGA 对 3 种固化产物的热重进行分析,结果如 Fig.8 所示,数据汇总于 Tab.2 中。

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

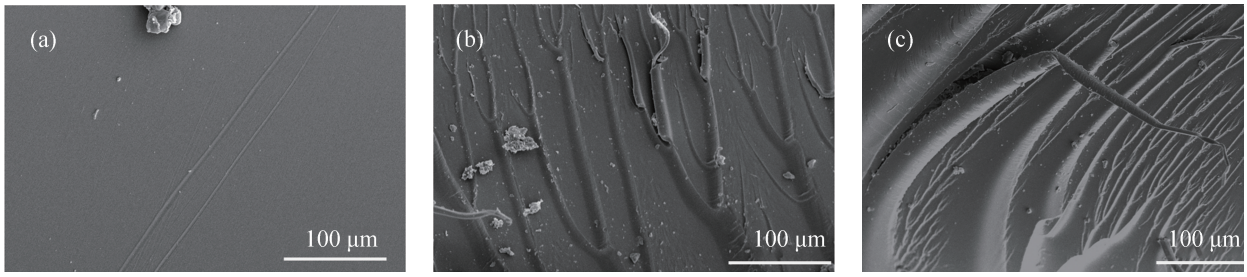


Fig. 7 SEM images of impact fracture surface: (a) DGEBA; (b) 10% XY748/DGEBA; (c) 10% DGYM/DGEBA

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

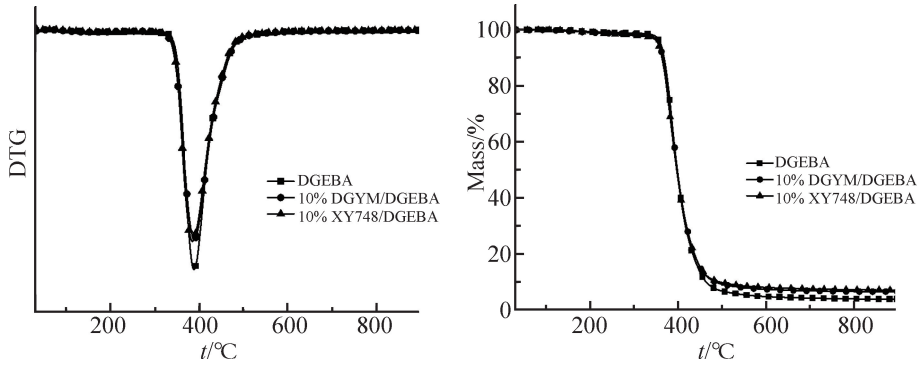


Fig. 8 TGA curves of cured thermosets

体而言,掺入 10% DGYM 固化物的残碳率为 6.9%,高于纯 DGEBA 的 3.9%,DGYM 的加入降低了体系黏度,使固化剂与环氧基体混合更均匀,能抑制局部过热与副反应,提升交联网络热稳定性,提升残碳率,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碳率,表明其在高温能够保持较好的热稳定性,从而有效提升固化物的耐热性能。

2.8　固化物的玻璃化转变温度

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。

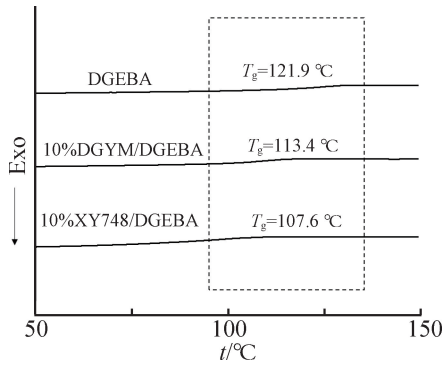


Fig. 9　Glass transition temperature of cured thermosets

2.9　DGYM 在环氧胶黏剂中的应用性能

测试胶黏剂的拉伸剪切强度,结果如 Fig.10 所示。每组制作 5 个平行样。

由 Fig.10 可知,DGYM 和 XY748 的掺入均提高了胶黏剂的拉伸剪切强度,DGYM 和 XY748 改性环氧树脂胶黏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 胶黏剂拉伸剪切强度略低于同添加量 XY748 的胶黏剂拉伸剪切强度,相比于纯 DGEBA,DGYM 添加量为 10% 时,胶黏剂拉伸剪切强度提高了 15.19%。

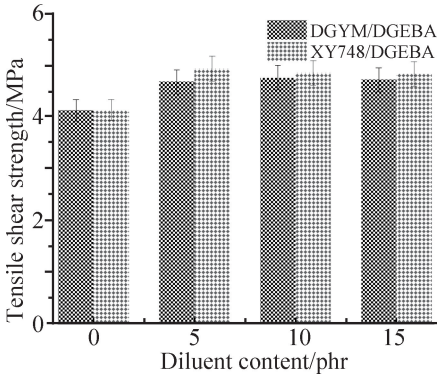


Fig. 10　Tensile shear strength of epoxy resin adhesives

3　结论

本文合成了一种低凝固点、低气味的丁氧基乙基缩水甘油醚(DGYM),系统探究了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 $C_{12\sim14}$ 烷基缩水甘油醚(XY748),解决了低温施工受限难题。结果表明,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% 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 改性胶黏剂的拉伸剪切强度提高 15.19%,固化工艺简便。DGYM 有效解决了 XY748 的低温凝固限制,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 $C_{12\sim14}$ alkyl glycidyl ether (XY748, freezing point ~4 ℃) 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 (<−110 ℃) 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 10% DGYM reduces the viscosity of 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