

http://pmse.scu.edu.cn

脂肪族缩水甘油醚的制备性能及在轻质材料中的应用

姚玉成¹, 曹兆林¹, 张彤彤¹, 付清河¹, 谈继淮¹, 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:以C₁₂₋₁₄醇与环氧乙烷、环氧氯丙烷等为原料,合成了低凝固点乙二醇C₁₂₋₁₄烷基醚缩水甘油醚(EGAGE),其环氧值为0.28 mol/100 g,25 °C时黏度为14 mPa·s,凝固点为-6.9 °C,利用红外光谱和核磁共振氢谱对产物结构进行了表征。将EGAGE与市售活性稀释剂C₁₂₋₁₄烷基缩水甘油醚(AGE)进行了详细的对比分析,分别考察了二者的基本性能指标对双酚A型环氧树脂(DGEBA)的降黏效果、固化物的力学性能、热稳定性和耐化学性及对环氧树脂泡沫性能的影响。力学性能测试表明,与纯DGEBA相比,含10%EGAGE的DGEBA,其固化物的弯曲强度、冲击强度和断裂伸长率分别提升了11%,72%和16%。扫描电镜分析表明,EGAGE/DGEBA的断裂方式为韧性断裂,增韧效果良好。热失重和耐化学性分析结果表明,EGAGE/DGEBA的热稳定性更好、耐化学性更优。加入EGAGE的环氧泡沫(EGAGE/ESF)密度为0.798 g/cm³、比强度达到102.41 N·m/kg,EGAGE/ESF具有密度小、吸水率低和比强度高优点,在轻质复合材料领域中具有极大的应用潜力。

关键词:环氧树脂;脂肪族缩水甘油醚;合成;增韧;力学性能;轻质材料

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)11-000

轻质材料因具有轻质高强、隔热吸声和应用简便等优点,广泛应用于汽车轻量化、海洋、航空航天领域,对于减少碳排放、实现“双碳”目标具有重要的现实意义^[1]。环氧树脂因其良好的力学强度和耐腐蚀性、热稳定性强、吸水率低,加工性能稳定,在轻质复合材料领域有着广泛应用。但目前常用的环氧树脂对温度敏感,低温易结晶,黏度大,无法满足复合材料先进成型工艺的应用要求,必须加入稀释剂来降低环氧树脂的黏度,改善操作性以满足施工工艺要求^[2-3]。

环氧活性稀释剂凭借其良好的功能性、配方设计的灵活性及环保等特性,在环氧树脂体系中得到日益广泛的应用^[4,5]。C₁₂₋₁₄烷基缩水甘油醚(AGE)是一种常用的由C₁₂₋₁₄醇衍生的环氧树脂活性稀释剂,具有无色无味、降黏与增韧效果好等优点^[3,6];然而其凝固点较高(约4 °C),无法应用于低温时环氧树脂的降黏。郝月等^[7]使用苯基缩水甘油醚(PGE)作为活性稀释剂来进行降黏,发现降黏效果不如

AGE,且增韧性能差。Chen等^[8]利用低凝固点的活性稀释剂丁基缩水甘油醚来增强环氧树脂的低温性能,但其浸润性差,气味大。Tan等^[9]利用低凝固点的苜基缩水甘油醚来改善双酚A环氧树脂低温下的工艺性能,然而其韧性差,需另加增韧剂。因此开发一种既能在低温的降低黏度又不影响环氧树脂综合性能的高品质稀释剂仍是环氧树脂工业应用亟待解决的问题。

基于此,本文利用水滑石固体碱催化剂^[10]在C₁₂₋₁₄醇结构中引入“乙氧基”官能团,然后环氧化,制备了乙二醇C₁₂₋₁₄烷基醚缩水甘油醚(EGAGE),并对其进行了结构分析。将EGAGE应用于双酚A型环氧树脂(DGEBA)改性,研究改性后树脂固化物的力学性能、热性能及耐化学性能。将其与DGEBA、中空玻璃微球混合制成环氧树脂基泡沫复合材料,测试了环氧泡沫(ESF)复合材料的密度、压缩性能与吸水率。研究发现,EGAGE对材料的轻质化起到极大作用,有望在环氧树脂领域得到广泛的应用。

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0254

收稿日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(32101467);江苏省自然科学基金资助项目(BK20210619);

江苏省重点研发计划项目(BE2019111)

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

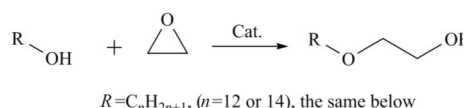
2 实验部分

1.1 试剂与原料

苄基三乙基氯化铵 (TEBAC)、三氟化硼乙醚: 试剂级, 南京化学试剂股份有限公司; 环氧氯丙烷 (ECH), 工业级, 山东海力股份有限公司; 氢氧化钠、Mg-Al 水滑石固体碱催化剂、C₁₂₋₁₄ 醇 (AA)、环氧乙烷 (EO)、AGE、DGEBA、二乙烯三胺 (DETA): 工业级, 安徽恒远新材料有限公司; 中空玻璃微球 (HGM): 牌号 HS38, 平均密度 0.38 g/cm³, 粒径 $D_{50}=30\mu\text{m}$, 郑州圣莱特空心微珠新材料有限公司。

1.2 乙二醇单 C₁₂₋₁₄ 烷基醚的制备

在带有电动磁力搅拌器和冷却盘管的 1 L 不锈钢反应釜中, 加入 580 g (3 mol) C₁₂₋₁₄ 醇和 0.71 g Mg-Al 水滑石固体碱催化剂, 用 N₂ 置换釜内气体 3 次。开启搅拌器升温, 在 110~130 °C, 3 h 内慢慢滴加环氧乙烷 132 g (3 mol), 加毕, 保温反应至压力不再下降止, 降温至 80 °C 出料, 过滤出催化剂, 精制得到中间产物乙二醇单 C₁₂₋₁₄ 烷基醚 392 g, 收率 55%。其反应式如 Scheme 1。



Scheme 1 Reaction schematic of ethylene glycol alkyl (C₁₂₋₁₄) ether

1.3 乙二醇 C₁₂₋₁₄ 烷基醚缩水甘油醚的合成

将 120 g (0.5 mol) 乙二醇单 C₁₂₋₁₄ 烷基醚加入到 500 mL 四口烧瓶中, 再加入 0.30 g 三氟化硼乙醚为催化剂。升温到 60 °C, 在 3 h 内滴加 60.1 g (0.65 mol) ECH, 加毕, 保温 1.5 h 后加入催化剂 TEBAC 0.30 g, 升温到 80 °C, 在 1 h 内滴加 87.5 g (0.7 mol) 的 32% 氢氧化钠溶液, 继续保温反应 5 h。反应结束后, 过滤、水洗至中性。将水洗后的中性液体进行减压蒸馏, 得到无色透明液体 EGAGE。反应式如 Scheme 2。

1.4 样条的制备

1.4.1 固化样条的制备: 根据国标 GB/T 2567—2008 制作固化样条。将 AGE 与 EGAGE 分别按不同比例与 DGEBA、固化剂 DETA 在容器中混合均匀, 真空

除泡, 然后浇铸于模具中, 固化条件为常温/12 h+80 °C/3 h, 制得标准样条。

1.4.2 ESF 样条的制备: 参考国标 GB/T 2567-2008 制作 ESF 样条, 以环氧树脂质量为 100 phr, 加入 10 phr 稀释剂, 再加入 12 phr DETA 和 40 phr HGM 在容器中混合均匀, 真空除泡后浇铸于模具中, 固化条件同上, 制得 ESF 标准样条。

1.4 测试与表征

1.5.1 红外 (FT-IR) 分析: 采用德国布鲁克公司 Nicolet-6700 型傅里叶变换红外光谱仪 ATR 模式, 对 AA 和 EGAGE 样品进行 FT-IR 分析。波数范围为 400~4000 cm⁻¹, 扫描次数 16 次, 分辨率 0.2 cm⁻¹。

1.5.2 核磁共振氢谱 (¹H-NMR) 分析: 采用瑞士 Bruker 公司 AV600MHz 型核磁共振谱仪以 CDCl₃ 为溶剂、以四甲基硅烷 (TMS) 为内标进行核磁共振氢谱分析。

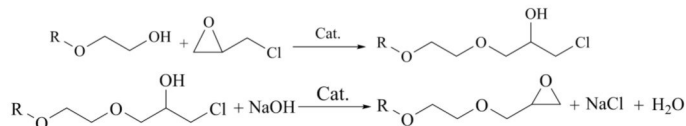
1.5.3 基础性能检测: 环氧值采用 GB/T 4612—2008 方法测定; 黏度采用 GB/T 22314—2008 检测方法, 在美国博勒飞公司 DV2T 触屏黏度计于 25 °C 进行测试; 凝固点通过德国 Netzsch 公司的 DSC 214 polyme 型差示扫描量热仪测试, 样品称量 5~10 mg, 氮气流速 40 mL/min、温度区间为 -30~20 °C、降温速率为 5 °C/min。

1.5.4 固化物力学性能的测试: 参照国标 GB/T 2567-2008, 利用深圳三思纵横科技股份有限公司的 UTM6000 型微机控制电子万能试验机进行拉伸强度、断裂伸长率和弯曲性能的测试, 拉伸速率为 10 mm/min; 利用 PTM-7000 型摆锤冲击试验机进行冲击强度的测试, 试样为无缺口试样。

1.5.5 扫描电子显微镜 (SEM) 分析: 使用美国 FEI 公司 Quanta 200 型扫描电子显微镜, 以 20 kV 的加速电压观察冲击样条断裂表面的形态, 断裂面全部喷金以增强导电性。

1.5.6 热稳定性分析: 使用日本岛津公司 DTG-60AH 型热重分析仪, 样品称量 5~10 mg, 氮气流速 40 mL/min、温度范围 20~600 °C、升温速率 10 °C/min。

1.5.7 耐化学性分析: 参照国标 GB/T 11547-2008 将



Scheme 2 Reaction schematic of ethylene glycol alkyl (C₁₂₋₁₄) ether glycidyl ether

固化物切割为 25 mm×10 mm×4 mm 的长方形,先在烘箱中 80 °C 干燥 3 h,称重,质量记为 M_1 (单位 g,下同),然后将固化物分别浸入纯水、10% (质量分数,下同)稀 HCl、1%稀 NaOH、3.5%NaCl 和乙醇溶液中 28 d,称量,其质量记为 M_2 ,质量变化率(W)按式(1)计算

$$W = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

1.5.8 氧泡沫复合材料性能测试:环氧泡沫复合材料密度按照国标 GB/T 4472—2011 中静水力学称量法测定;压缩性能按照国标 GB/T 2567—2008 中的规定利用深圳三思纵横科技股份有限公司的 UTM6000 型微机控制电子万能试验机测量;将浇铸得到的 25 mm×10 mm×10 mm 标准样条浸泡入水中 10 min 后取出,擦去表面水分后称其质量为 M_0 。将标准样条置于水中,每隔一定时间后取出试样,擦干表面水分后称其质量 M_x 。复合材料吸水率(v)按式(2)计算

$$v = \frac{M_x - M_0}{M_0} \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

原料 AA 和精制后的产品 EGAGE 的红外光谱图如图 Fig.1 所示。

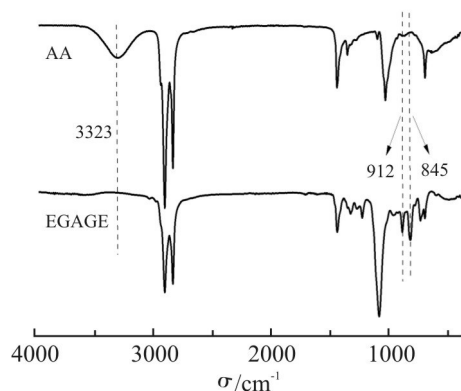


Fig.1 FT-IR spectra of AA and EGAGE

从 Fig.1 可以看出,EGAGE 中 3323 cm^{-1} 附近的羟基吸收峰几乎消失,表明羟基几乎已反应完全,

且在 912 cm^{-1} 和 845 cm^{-1} 处出现了新的环氧基团的特征吸收峰,证明环氧化反应的成功进行。以上结果初步证明成功合成了 EGAGE。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

EGAGE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 Fig.2 所示。

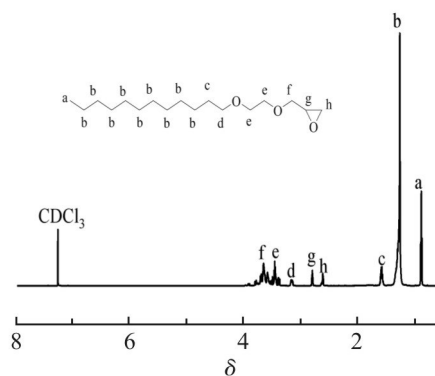


Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ of EGAGE

EGAGE 的表征数据: $^1\text{H-NMR}$ (600MHz, CDCl_3 , δ): 3.67(m, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOCH}_2$), 3.47 (m, 4H, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$), 3.19 (s, 1H, $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 2.82(s, 1H, $-\text{CHOCH}_2$), 2.63(s, 2H, $-\text{CHOCH}_2$), 1.60 (s, 2H, $-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.27 (s, 20H, $(\text{CH}_2)_9-$), 0.89(s, 3H, $-\text{CH}_3$)。

经计算, $^1\text{H-NMR}$ 峰面积积分值与理论上不同位置氢个数的比值相一致,以上结果进一步证明成功合成了 EGAGE。

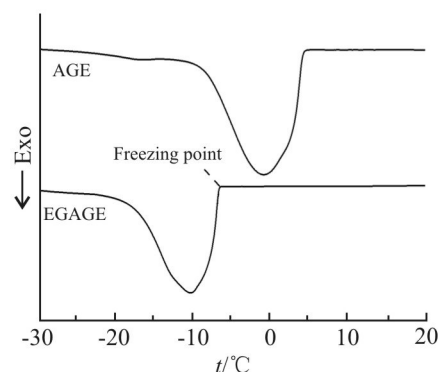


Fig.3 Freezing point test curves of AGE and EGAGE

2.3 AGE 和 EGAGE 主要性能指标

经测定,2种稀释剂的主要性能指标如 Tab.1 和 Fig.3 所示。由 Tab.1 和 Fig.3 可知,EGAGE 的环氧值

Tab.1 Main performance parameters of two diluents

Diluent	Epoxy value / (mol·100 g ⁻¹)	Viscosity / (mPa·s)	Water /%	Easy saponification chloride/%	Freezing point/°C
AGE	0.32	8	≤0.1	0.12	3.9
EGAGE	0.28	14	≤0.1	0.13	-6.9

为 0.28 mol/100 g, 25 °C 时黏度为 14 mPa·s, 凝固点 -6.9 °C, 相比于 AGE 其凝固点降低了 10.8 °C。由于低温时, 双酚 A 型环氧树脂黏度极大, 通常需要升温以降低黏度, 但在环氧地坪涂料、环氧砂浆和植筋胶等应用情况下不便升温, 严重影响了环氧树脂的应用^[1]。而稀释剂 EGAGE 凝固点低且降黏性能好, 大大提高了环氧树脂在低温下应用的可能性。

2.4 降黏性能分析

将 AGE 与 EGAGE 分别按不同比例掺入 DGEBA 中, 再测量其黏度, 结果见 Fig.4。

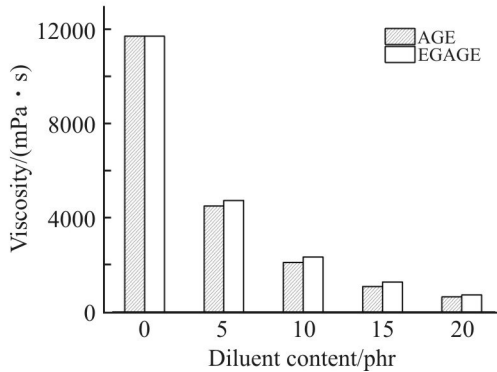


Fig.4 Effects of AGE and EGAGE incorporation on the viscosity of DGEBA

由 Fig.4 所示, 随着稀释剂含量的增加, 环氧体系的黏度均表现为降低的趋势, 尤其是, 当添加量为 20% 时, AGE 与 EGAGE 分别可将 DGEBA 的黏度降低 94.53% 和 93.85%。黏度测试结果表明, AGE 和 EGAGE 对 DGEBA 均有明显的降黏效果。由于 AGE 与 EGAGE 相对分子质量相近且黏度很低, 两者对环氧体系具有相同的优良降黏效果^[3]。AGE 与 EGAGE 均可以大大降低 DGEBA 的黏度, 使其满足复合材料加工工艺的要求。

2.5 固化物的性能

对固化物样条进行力学性能测试, 结果见 Fig.5。由 Fig.5 可知, 稀释剂的掺入使得固化物在抗弯曲、抗冲击等方面均有明显的提高, 其中弯曲强度和冲击强度均随稀释剂掺入量的增加呈现先上升后下降的趋势。当掺入量为 15% 时, AGE/DGEBA 冲击强度比纯 DGEBA 提高了 85%, 而 EGAGE/DGEBA 冲击强度提高了 107%, 表明 EGAGE 对 DGEBA 的增强效果好于 AGE。而掺入稀释剂的固化物的拉伸强度相比纯 DGEBA 有所降低, 断裂伸长率有所提升, 这是由于 AGE 与 EGAGE 分子含有长碳链结构, 产物柔性强, 构象容易改变, 一方面使得混合物的韧性增加, 另一方面也使得其刚性有所

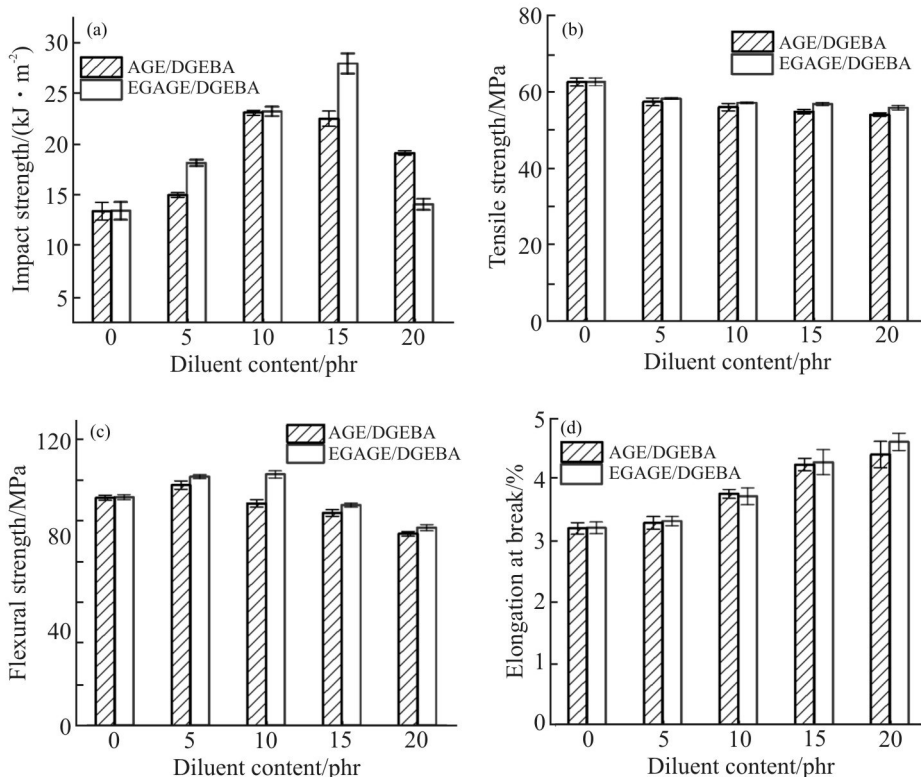


Fig.5 Effects of AGE and EGAGE incorporation on mechanical properties of DGEBA cured products (a): impact strength; (b): tensile strength; (c): flexural strength; (d): elongation at break

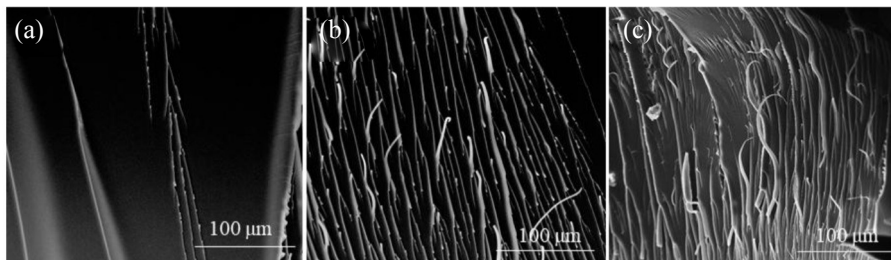


Fig.6 SEM images of the impact fracture surface of cured material
(a):neat DGEBA; (b):10%AGE/ DGEBA; (c):10%EGAGE/ DGEBA

降低。但是，稀释剂含量较多时，固化物的交联密度降低，导致强度均有所下降^[12]。

对纯 DGEBA,10%AGE 和 10%EGAGE 的固化物进行 SEM 分析，结果见 Fig.6。

Fig.6(a)为纯 DGEBA 固化物，其断裂面表面光滑、裂纹方向单一且规则，是典型的脆性断裂；Fig.6 (b)和 Fig.6(c)分别为掺入 10%AGE 固化物和掺入 10%EGAGE 固化物。Fig.6(b)中断裂面粗糙，且出现很多纤维，裂纹方向相互交错；Fig.6(c)中表面更粗糙，纤维丝更多、更长，断裂面裂纹扩展方向更加分散，两者均属于韧性断裂特征^[13]。因此，AGE 和 EGAGE 的加入改变了固化物的断裂方式，增强了固化物的韧性，且 EGAGE 的增韧效果更好，这是由于 AGE 和 EGAGE 都含有长碳链结构的柔性基团的原因，其中 EGAGE 的柔性基团更长。SEM 表征结果与力学性能测试结果一致。

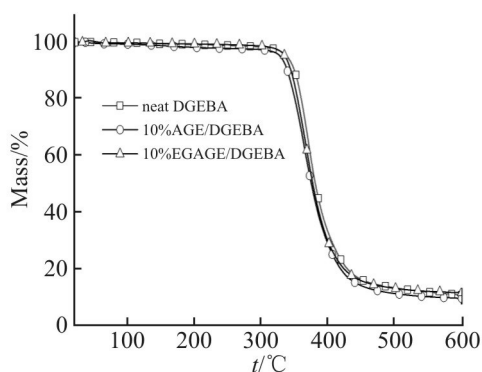


Fig.7 TGA curves of the cured products

对固化物进行热重分析，其 TGA 曲线和数据见

Fig.7 和 Tab.2。

如 Fig.7 和 Tab.2 所示，3 种固化物的热分解趋势基本相同，掺入 AGE 与 EGAGE 后固化物的分解温度均有所降低。其中，固化物热失重在 10%($T_{10\%}$)，50%($T_{50\%}$)和最大失重速率(T_p)时，掺入 10%AGE 固化物的温度均比纯 DGEBA 固化物低，而掺入 10% EGAGE 的热分解温度比掺入 10%AGE 的固化物高，原因是 EGAGE 要比 AGE 多 1 个乙氧基，相对分子质量更大、热分解温度更高，故 EGAGE/DGEBA 的热稳定性比 AGE/DGEBA 更好。

将纯 DGEBA, 10% AGE/DGEBA 和 10% EGAGE/DGEBA 分别浸泡在纯水、HCl(10%)、NaOH(1%)、EtOH 和 NaCl(10%)水中，通过固化物质量变化来评价其耐化学性能。Fig.8 为固化物耐化学性测试的质量变化图。

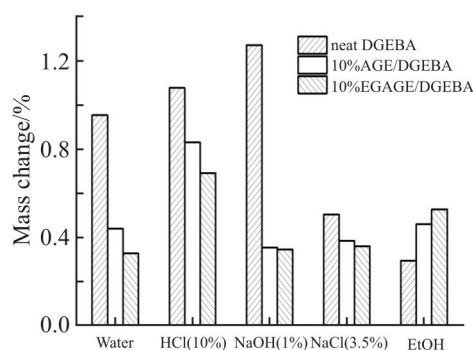


Fig.8 Resistance to chemical reagents for the cured products

由 Fig.8 可知，在纯水、10%HCl 和 3.5%NaCl 溶液中，10%EGAGE/DGEBA 的质量变化要比纯 DGEBA

Tab.2 Thermogravimetric data of the cured materials

Cured materials	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	Char yield _{600°C} /%
neat DGEBA	349.6	381.0	371.2	10.8
10%AGE/ DGEBA	338.9	374.9	366.0	9.6
10%EGAGE/ DGEBA	344.2	377.1	367.4	10.6

$T_{10\%}$:10% mass loss temperature; $T_{50\%}$:50% mass loss temperature; T_p :peak temperature of DTG curves

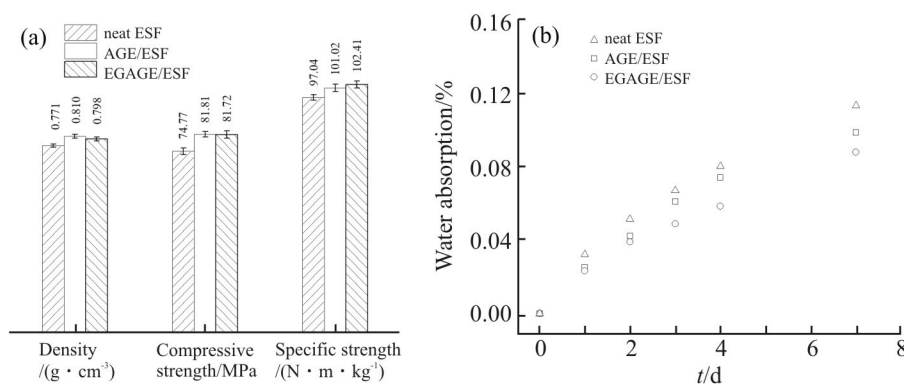


Fig.9 Effects of different diluents on the properties of epoxy syntactic foam
(a): density, compressive strength and specific strength; (b): water absorption

与 10%AGE/DGEBA 的质量变化小; 在 1%NaOH 溶液中, 10%AGE/DGEBA 和 10%EGAGE/DGEBA 的质量变化分别比纯 DGEBA 降低了 72.2%和 72.8%, 说明 AGE 和 EGAGE 均可以提高环氧树脂的耐化学性能。然而在乙醇中, 10% AGE/DGEBA 和 10% EGAGE/DGEBA 的质量变化大于纯 DGEBA, 原因可能是 AGE 和 EGAGE 中的长碳链结构具有疏水性, 在提高固化物耐水性的同时降低了耐有机试剂性。此外, 固化物交联密度也会影响化学试剂对固化物的腐蚀^[14]。以上结果说明, 在增强固化物的耐化学性方面, EGAGE 优于 AGE。

2.6 对 ESF 性能的影响

将 AGE 与 EGAGE 加入到 ESF 中以降低环氧树脂基体的黏度, 使 ESF 易于加工, 便于成型。2 种稀释剂对 ESF 性能的影响如图 9 所示。

由 Fig.9 可知, 由于 EGAGE 的密度 (0.850 g/cm³) 低于 AGE (0.881 g/cm³), 所以 EGAGE/ESF 的密度同样低于 AGE/ESF, 而纯 ESF 密度最低, 这是因为纯 ESF 中未加稀释剂, 在制备样条时黏度过大、难以除去气泡的原因。压缩性能结果表明, 纯 ESF 压缩强度最低, 因为纯 ESF 中气泡较多, 容易发生应力集中现象^[15], EGAGE/ESF 的压缩强度较 AGE/ESF 低, 然而 EGAGE/ESF 的比强度为三者中最高, 说明 EGAGE 可使复合材料得到一定的轻质化。吸水率测试结果表明, 随着时间延长, 复合材料的含水率均表现为增加的趋势, 而 EGAGE/ESF 的吸水率比纯 ESF 和 AGE/ESF 都低, 且吸水率测试结果与耐化学性测试结果一致。

3 结论

以 C₁₂₋₁₄ 醇、EO 为原料, 通过醚化制备乙二醇单

C₁₂₋₁₄ 烷基醚, 再与 ECH 进行环氧化封端, 合成了乙二醇 C₁₂₋₁₄ 烷基醚缩水甘油醚, 其环氧值为 0.28 mol/100 g, 25 °C 时黏度为 14 mPa · s, 凝固点为 -6.9 °C, 可为 DGEBA 起到低温下降黏的效果。将 AGE 和 EGAGE 分别与 DGEBA 进行共混固化, 与纯 DGEBA 相比, EGAGE 改性固化物的弯曲强度、冲击强度和断裂伸长率分别提升了 11%, 72% 和 16%, 实现了对环氧树脂的增韧。热重分析和耐化学性研究结果表明, 掺入 10%AGE 和 10%EGAGE 后, 固化物热稳定性均有所降低, 但 EGAGE/DGEBA 热稳定性、耐化学性均优于 AGE/DGEBA。此外, 将 EGAGE 加入到 ESF 中以改善环氧树脂基体的性能, 改性的 EGAGE/ESF 密度为 0.798 g/cm³, 比强度达到 102.41 N · m/kg, EGAGE/ESF 具有密度小、吸水率低和比强度高的优点, 在轻质复合材料领域中具有极大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Li X, Zhan Z, Peng G, *et al.* New high-performance epoxy nanocomposites co-reinforced by two- and zero-dimensional nanoscale particles[J]. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2011, 530: 680-684.
- [2] Auvergne R, Caillol S, David G, *et al.* Biobased thermosetting epoxy: present and future[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 1082-1115.
- [3] Ozeren Ozgul E, Ozkul M H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the workability of epoxy mixtures[J]. *Construction & Building Materials*, 2018, 158: 369-377.
- [4] Bessonov I V, Polezhaev A V, Kuznetsova M N, *et al.* Rheological and thermal analysis of low-viscosity epoxy-furan composites[J]. *Polymer Science Series D*, 2013, 6: 308-311.
- [5] 贾彩霞, 梁禄忠, 王乾, 等. 非活性稀释剂对常温固化环氧树脂性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(1): 59-63.

- Jia C X, Liang L Z, Wang Q, *et al.* Effects of the non-reactive diluent on the performance of normal temperature curing epoxy resin[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(1): 59-63.
- [6] Sahoo S K, Mohanty S, Nayak S K. Toughened bio-based epoxy blend network modified with transesterified epoxidized soybean oil: synthesis and characterization [J]. *RSC Advances*. 2015, 5: 15069.
- [7] 郝月, 肖红波, 蔡浩鹏. 活性稀释剂苯基缩水甘油醚对BPF/DEDDM固化体系性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7): 48-51.
- Hao Y, Xiao H B, Cai H P. Effect of active diluent phenyl glycidyl ether content on properties of bisphenol f/3,3'-diethyl-4,4'-diamino diphenylmethane system[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013,29(7):48-51.
- [8] Chen Z, Yang G, Yang J, *et al.* Simultaneously increasing cryogenic strength, ductility and impact resistance of epoxy resins modified by n-butyl glycidyl ether[J]. *Polymer*, 2009, 50: 1316-1323.
- [9] Tan X, Huang Y, Li X, *et al.* Comparative study on the kinetic behavior of neat benzyl thirane ether and benzyl glycidyl ether reacted with polyether amine[J]. *Thermochimica Acta*, 2016,644: 6-12.
- [10] 刘金龙, 王永杰, 廖世健, 等. 水滑石选择性催化合成三乙二醇单丁醚[J]. *催化学报*, 2000,21(3): 283-285.
- Liu J L, Wang Y J, Liao S J, *et al.* Selective synthesis of triethylene glycol monobutyl ether over hydrotalcite catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000,21(3): 283-285.
- [11] 姜磊, 李凌, 周先当, 等. 低黏度高强度环氧树脂浇铸料的制备和性能[J]. *化学与生物工程*, 2020,37(7): 51-53.
- Jiang L, Li L, Zhou X D, *et al.* Preparation and properties of epoxy resin casting materials with low viscosity and high strength [J]. *Chemistry& Bioengineering*. 2020, 37(7): 51-53.
- [12] Shang L, Zhang X, Zhang M, *et al.* A highly active bio-based epoxy resin with multi-functional group: synthesis, characterization, curing and properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2018,53: 5402-5417.
- [13] Yu M, Fu Q, Zhang T, *et al.* Properties and curing kinetics of epoxy resin toughened by dimer acid diglycidyl ester[J]. *Thermochimica Acta*, 2021, 699: 178910.
- [14] Zhang T, Tan J, Han X, *et al.* Novel epoxy-ended hyperbranched polyether derived from xylitol as sustainable tougheners for epoxy resin[J]. *Polymer Testing*, 2021, 94: 107053.
- [15] Zhai G, Ding Y, Wang Y, *et al.* Experimental investigation of the hydrostatic compression of a hollow glass microspheres/epoxy resin under high - pressure conditions at the full ocean depth[J]. *Polymer Composites*, 2020,41: 5331-5342.

Preparation and Properties of Aliphatic Glycidyl Ether and Its Application in Lightweight Material

Yucheng Yao¹, Zhaolin Cao¹, Tongtong Zhang¹, Qinghe Fu¹, Jihuai Tan¹, Xinbao Zhu^{1,2}

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Anhui Engineering Research Center of epoxy resin and additives, Huangshan 245900, China)

ABSTRACT: Low freezing point ethylene glycol alkyl (C₁₂₋₁₄) ether glycidyl ether (EGAGE) was synthesized based on C₁₂₋₁₄ alcohol, ethylene oxide and epichlorohydrin. The epoxy value, viscosity and freezing point of EGAGE are 0.28 mol/100g, 14 mPa·s (25 °C) and -6.9 °C, respectively. The structure of the product was characterized by FT-IR and ¹H-NMR. A detailed comparative analysis was carried out with the commercially available reactive diluent alkyl (C₁₂₋₁₄) glycidyl ether (AGE), and the basic performance indicators, the viscosity reduction effect on bisphenol A epoxy resin (DGEBA), and the cured products were investigated. The mechanical properties, thermal stability, chemical resistance and effects on the properties of epoxy syntactic foams were studied. The mechanical properties test shows that compared with pure DGEBA, when EGAGE was incorporated into DGEBA at 10%, the flexural strength, impact strength and elongation at break of the cured product are increased by 11%, 72% and 16%, respectively. SEM test shows that the fracture mode of the cured product mixed with diluent is ductile fracture, and the toughening effect is good. The results of thermogravimetric mass loss and chemical resistance test show that EGAGE/DGEBA has the better thermal stability and chemical reagent resistance. The epoxy syntactic foam with EGAGE (EGAGE/ESF) has a density of 0.798 g/cm³ and specific strength of 102.41 N·m/kg. And EGAGE/ESF has the advantages of small density, low water absorption and high specific strength, and shows a great application potential in the field of lightweight composite material.

Keywords: epoxy resin; aliphatic glycidyl ether; synthesis; toughen; mechanical properties; lightweight material