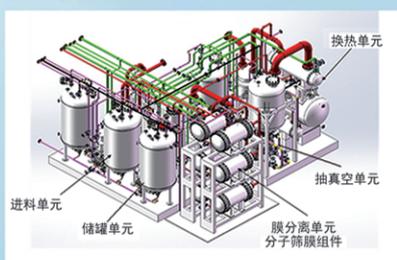




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

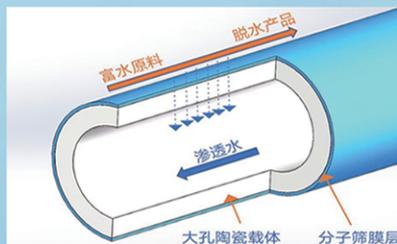


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

建筑用化学品

双柔性链段自乳化环氧树脂固化剂的 分子构建及涂层性能

费贵强^{1,2}, 高腾腾^{1,2}, 陈光娣^{1,2}, 陈阳芳^{1,2}, 王丹丹^{1,2}, 白 阳^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 将双酚 A 型环氧树脂 (E51) 改性三乙烯四胺 (TETA), 同时引入含 (不含)“树枝”状长碳链柔性链段的二聚酸 (DA) 及端环氧的聚醚链段柔性链段 DEG501, 经开环加成反应, 制备了双 (单) 柔性链段固化剂 [DTED (TED)]。采用 TED、DTED 分别对 E51 进行固化, 制备了单、双柔性链段环氧树脂 (E51-TED、E51-DTED)。采用 FTIR、¹HNMR、GPC 对样品进行了表征。考察了 DA 添加量对制备的 E51-DTED 形貌、热性能、力学性能、亲水性、耐盐雾性能、溶胀性能的影响。结果表明, 由 DA 添加量 8.4 g、TETA 29.2 g、E51 33.3 g、DEG501 12.8 g 制备的 DTED 固化 E51 得到的 E51-DTED 1# 的玻璃化转变温度可达到 123 °C, 质量损失 10% 的温度达到 365 °C, 远大于 E51-TED 的 72 和 342 °C; 随着 DA 添加量的增加, 制备的 E51-DTED 抗压强度增强, 拉伸强度和断裂伸长率减小, 断裂压缩率先减小后增加, 但均低于 E51-TED 的力学性能; 随着 DA 添加量的增加, 制备的 E51-DTED 耐水性增强, 耐无水乙醇性减弱, 疏水性和耐盐雾性能先增强后减弱。

关键词: 二聚酸; 端环氧的聚醚链段柔性链段; 双柔性链段; 固化剂; 环氧树脂; 建筑用化学品

中图分类号: TQ323.5; TQ314.256 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0224-09

Molecular construction and coating properties of self-emulsifying epoxy resin curing agent with double flexible segments

FEI Guiqiang^{1,2}, GAO Tengting^{1,2}, CHEN Guangdi^{1,2}, CHEN Yangfang^{1,2},
WANG Dandan^{1,2}, BAI Yang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Chemical Additives for Industry Shaanxi Province, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Double (single) flexible chain segment curing agent [DTED (TED)] was prepared from open-loop addition reaction by modifying triethylene tetramine (TETA) with bisphenol A type epoxy resin (E51) and introducing dimeric acid (DA) with and without "dendritic" long carbon chain flexible segment and polyether chain flexible segment DEG501 with epoxy end, which were used to cure E51, respectively, to synthesize single and double flexible chain segment epoxy resin E51-TED and E51-DTED. The samples were characterized by FTIR, ¹HNMR as well as GPC. The effects of DA addition amount on the morphology, thermal properties, mechanical properties, hydrophilicity, salt spray resistance and swelling properties of E51-DTED were analyzed. The results showed that E51-DTED1#, prepared with DA 8.4 g, TETA 29.2 g, E51 33.3 g and DEG501 12.8 g, displayed a glass transition temperature of 123 °C and 10% thermal mass loss temperature of 365 °C, much higher than E51-TED (72 and 342 °C). With the increase of DA addition, the E51-DTED showed an increase in compressive strength, decrease in both the tensile strength and elongation at break, and first decrease then increase in the compression rate at break, all of which were lower than those of E51-TED. Moreover, with the increase of DA addition, the water resistance of prepared E51-DTED was enhanced, the resistance to anhydrous ethanol was weakened, while the

收稿日期: 2023-12-22; 定用日期: 2024-02-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231106

基金项目: 陕西省教育厅产业化项目 (19JC010); 陕西省特支计划——科技创新人才项目; 陕西省重点研发项目 (2020GY-243)

作者简介: 费贵强 (1980—), 男, 教授, E-mail: feiguiqiang@sust.edu.cn. 联系人: 白 阳 (1988—), 男, 副教授, E-mail: baiyang@sust.edu.cn.

hydrophobicity and salt spray resistance were first enhanced and then weakened.

Key words: dimer acids; polyether chain flexible segments with epoxy end; double flexible segments; curing agents; epoxy resin; construction chemicals

环氧树脂因其耐腐蚀性好、附着力强、黏结性高、收缩率低及化学性质稳定等优点而被广泛应用于航空航天、涂料、建筑、汽车和电子等领域^[1-3]。随着各领域对高性能材料的迫切需求,人们对环氧树脂也提出了更多的性能要求。环氧树脂的三维网状结构是由环氧单体与固化剂聚合反应形成的,因此,环氧树脂的性能主要取决于环氧单体和固化剂双组分的结构^[1],而在开发具有优异综合表现的环氧树脂时,功能型环氧固化剂的制备至关重要^[3-5]。

目前,通过对环氧固化剂的功能结构设计或改性来实现其特定功能性。如向固化剂中接枝具有防腐、阻燃等功能的链段,从而使树脂获得对应的性能^[6-10]。HAJAR 等^[11]使用两种固化剂(双氰胺和聚氧丙二胺)分别固化双酚 A 二甘油酯醚基环氧单体(DGEBA),结果发现,使用柔性聚氧丙二胺固化得到的树脂具有更高的韧性。HE 等^[12]将双酚 A 型环氧树脂(E51)引入到固化剂三乙烯四胺(TETA)中,结果发现,E51 改性的固化剂与 E51 有极好的相容性和乳化性能。QIAO 等^[13]在固化剂中引入 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO),结果发现,制备的固化剂可使树脂拥有优异的阻燃性能。LUO 等^[14]成功合成了 10-[(4-羟基苯基)(4-羟基苯基氨基)甲基]-5,10-二氢吩磷嗪-10-氧化物(H-DPPA)固化剂,将其用于固化双酚 A 型环氧树脂,结果发现,质量分数为 3%的 H-DPPA 可使环氧树脂在燃烧过程中形成膨胀炭层,增强了环氧树脂的阻燃性。因此,在固化剂中引入不同的功能链段可赋予环氧树脂对应的性能,为制备综合性能优异的环氧树脂提供了重要的技术借鉴^[15-20]。

本文拟同时引入含“树枝”状长碳链柔性链段的二聚酸(DA)及端环氧的聚醚链段柔性链段(DEG501)来制备含双柔性链段的固化剂(DTED),将其用于 E51 固化,通过改变环氧树脂分子链的柔顺性及亲水性,进而调控固化后 E51(E51-DTED)的宏观性能,构筑一种兼顾力学性能、耐盐雾性、耐溶剂性的环氧树脂。考察 DA 加入量对环氧树脂抗压、疏水、耐盐雾、耐溶剂等性能的影响,以期对环氧树脂在水性环氧地坪涂层领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

E51,化学纯,南通星辰合成材料有限公司;TETA、

二氯甲烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;DA(型号 8001-51-5),化学纯,武汉翔科洁生物技术有限公司;二乙二醇二丁醚(MSDS)、四氢呋喃(THF)、无水乙醇,分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;DEG501,化学纯,陕西宝塔山油漆股份有限公司;去离子水,自制。所有试剂使用时无需进一步纯化。

Invenio S 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、Avance NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;Regulus 8100 型超高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;Discovery TGA 55 型热重分析仪(TGA),美国 TA 仪器公司;AI-7000-NGD 型伺服材料多功能高低温控制试验机,东莞高特威尔有限公司;JC2000A 型接触角测定仪,上海中晨数字技术设备有限公司;YW/R-250 型盐雾腐蚀试验箱,北京苏瑞电子设备有限公司;PL-GPC50 型渗透凝胶色谱仪(GPC),美国 Aglient 公司;KQ-300TDE 型高频数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 单柔性链段固化剂(TED)的合成

根据表 1 的原料配比,向装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中加入 TETA 并升温至 70 °C,在此温度下滴加质量分数为 75%的 E51 溶液(溶剂 MSDS),反应 3 h 后加入 DEG501,在 70 °C 下反应 2 h。反应结束后,加入与混合物等质量的二氯甲烷,在 30 °C 下旋蒸 2 h,除去 MSDS 及未参与聚合的 TETA 等杂质,得到 TED。

表 1 TED 及 DTED 合成原料配比
Table 1 Synthesis parameters of TED and DTED

样品名称	用量/g			
	DA	TETA	E51	DEG501
TED	0	29.2	33.3	12.8
DTED 1#	8.4	29.2	33.3	12.8
DTED 2#	11.2	29.2	33.3	12.8
DTED 3#	14.0	29.2	33.3	12.8
DTED 4#	16.9	29.2	33.3	12.8
DTED 5#	19.6	29.2	33.3	12.8

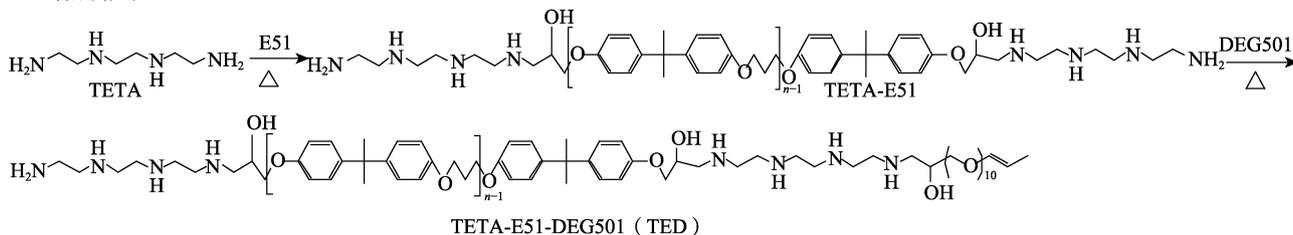
1.2.2 DTED 的合成

根据表 1 的原料配比,向装有搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中加入 DA,提升温度至 145 °C,在此过程中 DA 的黏度会逐渐变小,溶液颜色变深。待温

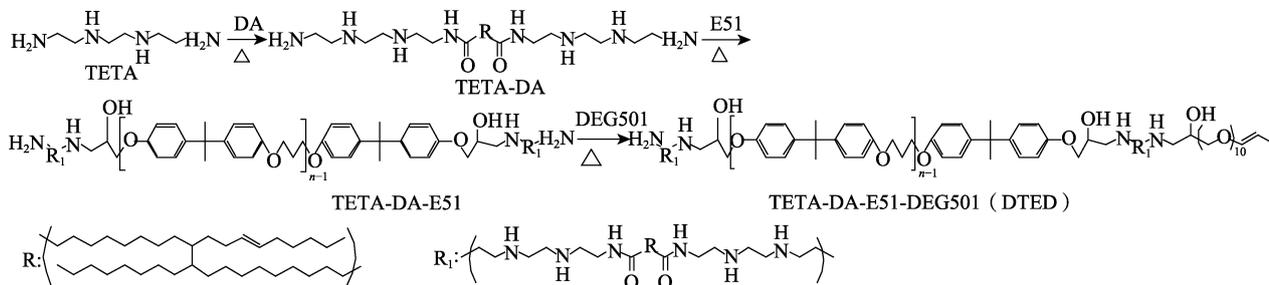
度稳定在 145 °C 后加入 TETA。保持反应温度为 145 °C 反应 4 h。然后降温至 70 °C，保持该温度滴加质量分数为 75% 的 E51（溶剂 MSDS），反应 3 h 后加入 DEG501，继续反应 2 h。反应结束后，加入与混合物等质量的二氯甲烷，在 30 °C 下旋蒸 2 h，

除去 MSDS 以及未参与聚合的 TETA 等杂质，得到双柔性链段固化剂 DTED，将 DA 添加量（质量）8.4、11.2、14.0、16.9、19.6 g 制备的固化剂分别记为 DTED 1#、DTED 2#、DTED 3#、DTED 4#、DTED 5#。TED 和 DTED 的合成路线如下所示。

TED 合成路线：



DTED 合成路线：



1.2.3 单柔性链段环氧树脂和双柔性链段环氧树脂的制备

将 15.0 g TED（或 DTED）溶解在等质量的去离子水中，放入高频数控超声波清洗器中分散 10 min，然后加入 10.0 g E51 搅拌，直至混合物混合均匀，黏度增大且呈乳白色，再加入 20.0 g 去离子水进行搅拌直至均匀，得到环氧乳液。用 200 目的筛网对环氧乳液进行过滤，除去气泡以及可能存在的颗粒原料。将过滤后的环氧乳液倒入预热好的聚四氟乙烯模具（15 cm×15 cm×1 cm）中，置于常温下干燥，即制得单柔性链段环氧树脂（或双柔性链段环氧树脂，记为 E51-TED（或 E51-DTED））。

1.3 表征方法与性能测试

FTIR 测试：将 TED 和 DTED 分别用玻璃棒蘸取一滴，涂抹在制备好的溴化钾压片上，进行 FTIR 测试，扫描波数范围 4000~400 cm⁻¹，分辨率 2 cm⁻¹。**¹HNMR 测试：**CDCl₃ 为溶剂。**GPC 测试：**以 THF 为溶剂溶解 TED 和 DTED。**SEM 测试：**测试前将样品中的水分充分烘干，工作电流 20 μA，加速电压 5.0 kV。

TGA 测试：N₂ 气氛（流速 50 mL/min），将样品从室温加热到 700 °C，加热速率 10 °C/min，记录质量随温度变化曲线。**DSC 测试：**测试样品的玻璃化转变温度（T_g），N₂ 气氛（流速 60 mL/min），将样品从室温加热到 160 °C。**抗压强度测试：**将样品制备成直径 24 mm、高为 30 mm 的圆柱，以

3 mm/min 的速率加载并破坏试样。拉伸强度测试：将样品制备成长 30 mm、宽 2 mm 的标准哑铃条，以 10 mm/min 的速率加载并破坏试样。水接触角测试：采用接触角测定仪对样品表面进行测试，每次滴加 5 μL 去离子水，每个样品在不同位置测 5 次，统计计算数据的平均值。耐盐雾测试：将样品均匀挂涂在马口铁片上，厚度约为 0.1 mm，用胶布将试样包裹并进行封边处理，采用盐雾腐蚀试验箱对试样进行测试观察。

溶胀率测试：在室温下，将样品制备成长 30 mm、宽 2 mm 的标准哑铃条，分别浸没于溶剂去离子水和无水乙醇中，处理 72 h，然后用镊子夹取试样，并用滤纸擦干试样表面溶剂，称重直至质量恒定（达到溶胀平衡），根据式（1）计算溶胀率：

$$SR/\% = (m_1 - m) / m \times 100 \quad (1)$$

式中：SR 为溶胀率，%；*m* 为树脂浸泡前的质量，g；*m*₁ 为树脂浸泡并质量恒定后的质量，g。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 E51、DA、DEG501、TED 和 DTED 1# 的 FTIR 谱图。

从图 1 可见，E51 在 2930、1250 和 830 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为双酚 A 上 C—H 键的伸缩振动、

C—O—C 键的对称和反对称伸缩振动及苯环上 C—H 键面外弯曲振动, 此 3 处振动吸收峰在 TED 和 DTED 1#中对应透过率减弱, 说明 E51 与 TETA 成功发生了反应。DEG501 在 1508 和 1250 cm^{-1} 处为 C=C 键的伸缩振动吸收峰以及 C—O—C 键的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 在 TED 和 DTED 中对应透过率减弱, 说明 DEG501 被成功接枝在两种固化剂中。DA 在 3160、1700、1250、830 cm^{-1} 处分别为—COOH 的 O—H 键伸缩振动峰、C=O 键伸缩振动吸收峰、C—O 键伸缩振动吸收峰及 O—H 键弯曲振动吸收峰, 而 DA 与 TETA 发生反应后, 生成酰胺键, 其对应吸收峰在 1650 cm^{-1} 处为强吸收, 在 DTED 1#中有对应表现。对比 TED 与 DTED 1#的 FTIR 谱图可以发现, DTED 1#在 2910 和 3620 cm^{-1} 处分别为饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰以及 O—H 键和 N—H 键伸缩振动吸收峰, 这是由于 DA 结构中大量的饱和 C—H 键以及羰基缔合形成了分子间氢键, 导致了强吸收和吸收波数。

2.2 ^1H NMR 分析

图 2 为 TED 和 DTED 1#的 ^1H NMR 谱图。

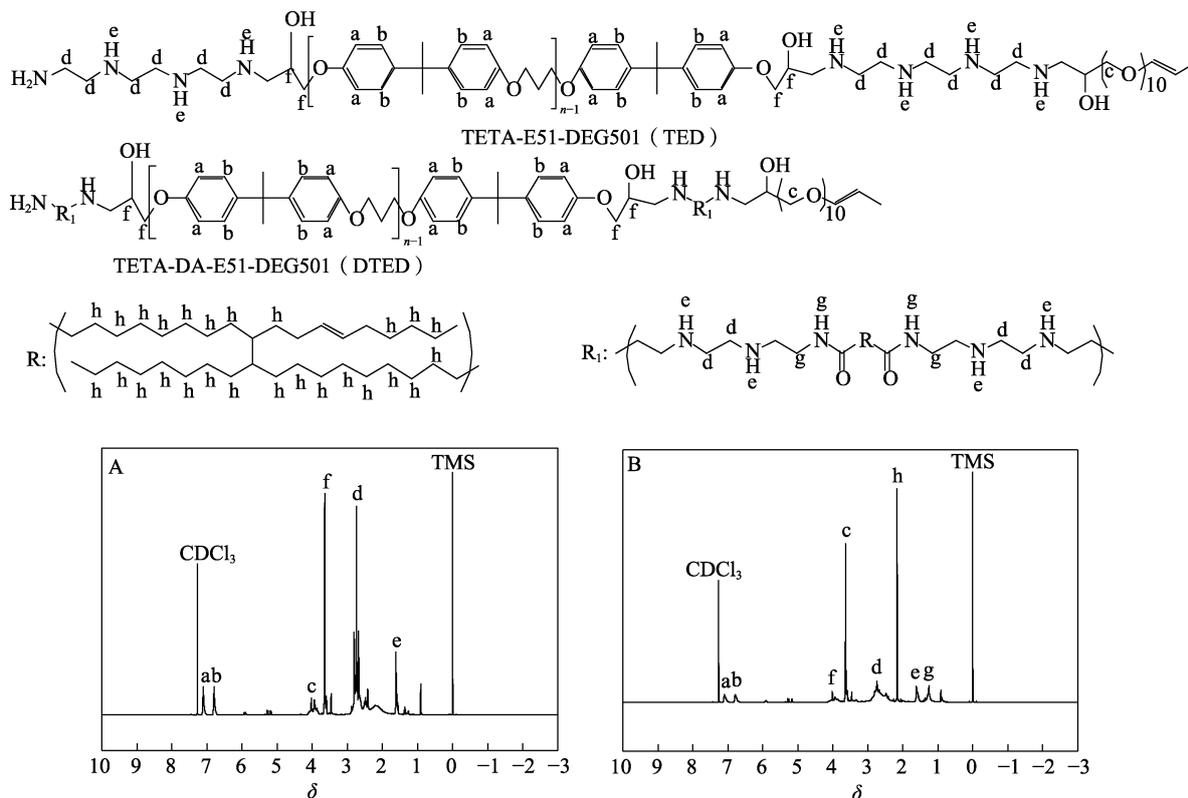


图 2 TED (A) 与 DTED 1# (B) 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of TED (A) and DTED 1# (B)

从图 2 可以看出, $\delta=6.8\sim 7.2$ 处出现苯环的质子峰, $\delta=3.9\sim 4.5$ 处的质子峰是 DEG501 结构中亚甲基中的质子, $\delta=2.5\sim 2.8$ 和 1.5 处的质子峰是 TETA 结构中胺基以及亚甲基中的质子, $\delta=3.5\sim 3.6$ 处质子峰

是 E51 与 TETA 发生环氧开环反应时, 羟基和醚键同时作用, 导致其间质子发生迁移。由此可以判断, TED 和 DTED 1#分别被成功接入 TETA、E51 以及 DEG501 链段。对比 TED 和 DTED 1#可以发现,

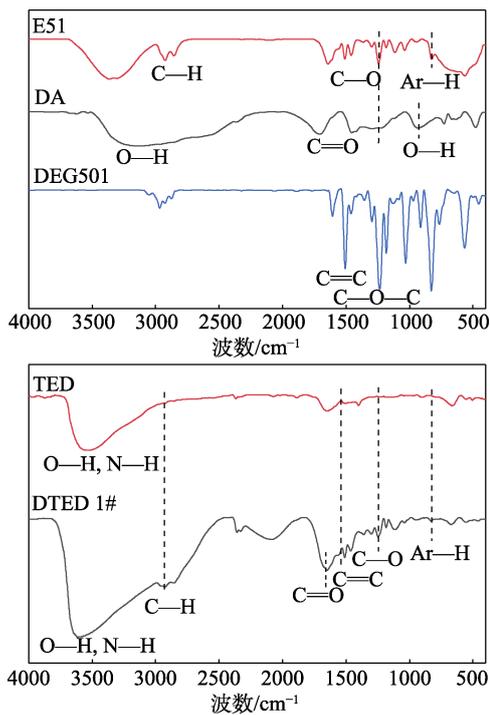


图 1 E51、DA、DEG501、TED 和 DTED 1#的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of E51, DA, DEG501, TED and DTED 1#

DTED 1#在 $\delta=2.7\sim 3.0$ 出现强质子峰以及 $\delta=1.2$ 处出现质子峰 (图 2B), 这是由于 DA 结构中大量的亚甲基以及生成特殊基团酰胺键。

2.3 GPC 分析

表 2 为样品的 GPC 测定结果。

表 2 样品的相对分子质量
Table 2 Relative molecular masses of samples

样品名称	相对分子质量	多分散系数
TETA	146	—
DA	560	—
E51	366	—
DEG501	384	—
TED	1008	1.69
DTED 1#	2658	1.17
	917	1.11

注：“—”代表无此项数据。

从表 2 可以看出, TED 的相对分子质量为 1008, 分布相对较宽 (多分散系数为 1.69), 这可能是由于在使用 DEG501 对 TED 进行封端的过程中, 存在未封端、单封端和双封端的情况, 导致相对分子质量分布不够集中。DTED 1#的相对分子质量表现为双峰, 分别为 2658 和 917, 多分散系数分别为 1.17 和 1.11, 各相对分子质量分布集中, 这可能是由于固化剂中同时存在含与不含 DA 的分子链。

2.4 SEM 分析

图 3 为 E51-TED 和 E51-DTED 1#的 SEM 图。

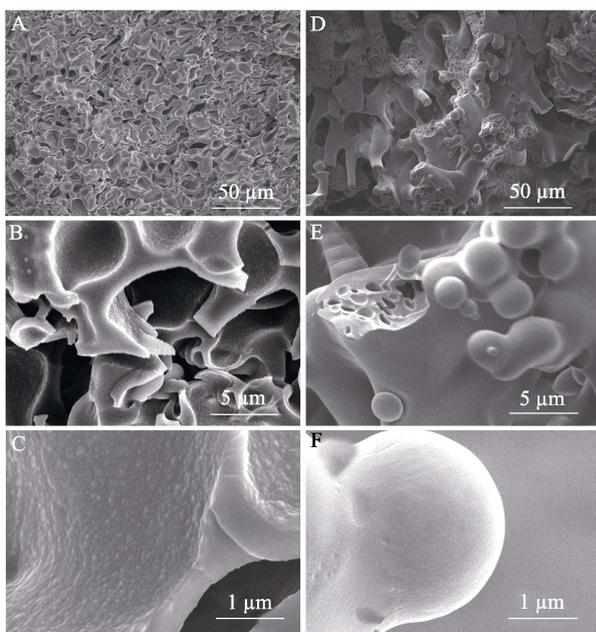


图 3 E51-TED (A~C) 和 E51-DTED 1# (D~F) 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of E51-TED (A~C) and E51-DTED 1# (D~F)

从图 3 可以看出, E51-TED 和 E51-DTED 1#均存在大量的“孔洞”结构 (图 3A、D), 原因可能是, 环氧树脂在固化的过程中, 伯氨基和环氧基团反应速率快, 在环氧树脂完全固化后, 水分才开始挥发, 并在结构中留下大量“孔洞”结构。E51-TED 和 E51-DTED 1#均是由大量的乳胶粒堆积而形成 (图 3B、C、E、F), 区别在于, E51-TED 乳胶粒之间的相容性更好, 在树脂结构断面几乎看不到完整存在的乳胶粒, 只能在树脂表面看见乳胶粒凸起的“颗粒” (图 3B、C), 而 E51-DTED 1#乳胶粒相容性较差, 结构中存在大量未相容的乳胶粒, 断面结构中也可以清晰看到乳胶粒脱落留下的结构 (图 3E、F)。原因可能是, DTED 分子链中引入 DA 结构后, 其相对分子质量增加, 并与长碳链共同提高了乳胶粒的疏水性, 不易产生相分离或破乳重组, 因此, 形成的乳胶粒结构更稳定。

2.5 热性能分析

图 4、5 分别为 E51-TED 和 E51-DTED 1#的 TGA、DSC 测试结果。

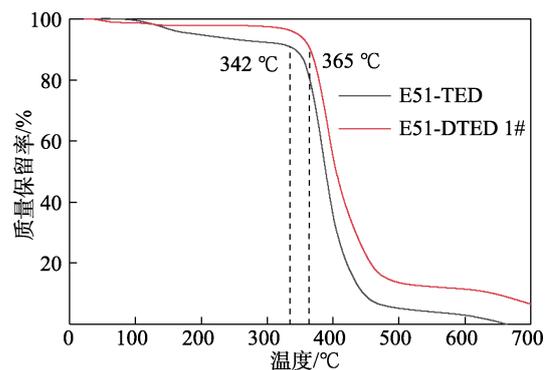


图 4 E51-TED 和 E51-DTED 1#的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA curves of E51-TED and E51-DTED 1#

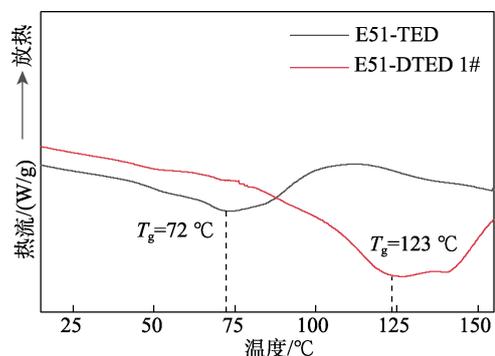


图 5 E51-TED 和 E51-DTED 1#的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of E51-TED and E51-DTED 1#

从图 4 可以看出, E51-TED 质量损失 10% 时的温度为 342 °C, 低于双 E51-DTED 1#的 365 °C; E51-TED 在 700 °C 的残余量为 0, 远低于 E51-DTED 1#的 6.59%。原因可能是, DA 中较高键能的碳氧双

键提高了 E51-DTED 1#的热稳定性,“树枝”状长碳链结构赋予了 E51-DTED 1#一定程度的支化,提高了其残炭量^[21]。

从图 5 可以看出, E51-TED 的 T_g 为 72 °C, 低于 E51-DTED 1#的 123 °C, 原因可能是, 环氧树脂引入 DA 提升了 E51-DTED 1#相对分子质量; 另外, 体系中引入的极性酰胺键导致 E51-DTED 1#分子链段运动能力下降, 从而升高了 T_g 。

从 TGA 和 DSC 测试结果可以判断, 双柔性链段环氧树脂 E51-DTED 1#的热稳定性优于单柔性链段环氧树脂 E51-TED。

2.6 力学性能分析

图 6、7 分别为 E51-TED 和 E51-DTED 的压缩应力-应变曲线、拉伸应力-应变曲线。表 3 为 E51-TED 和 E51-DTED 力学性能曲线参数。

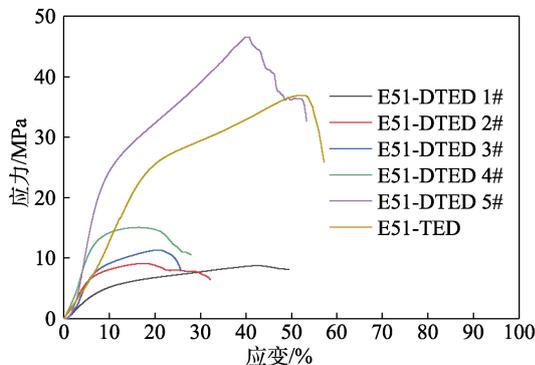


图 6 E51-TED 和 E51-DTED 的压缩应力-应变曲线
Fig. 6 Compress stress-strain curves of E51-TED and E51-DTED

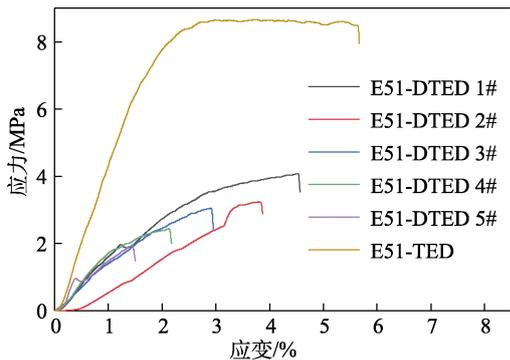


图 7 E51-TED 和 E51-DTED 拉伸应力-应变曲线
Fig. 7 Stretch stress-strain curves of E51-TED and E51-DTED

从图 6 和表 3 可以看出, E51-TED 的压缩强度为 36.91 MPa, 断裂压缩率为 85.12%。在结构中引入少量的 DA 后, E51-DTED 的压缩强度和断裂压缩率均减小。对比 E51-DTED 1#~E51-DTED 5#可以发现, E51-DTED 的压缩强度随着 DA 添加量的增加而增加, 最终在 DA 添加量 19.6 g 时, E51-DTED 5#的压缩强度达到 46.56 MPa; 而 E51-DTED 的断裂压缩率随着 DA 添加量的增加先减小后增加。原

因在于, E51-TED 分子中既有刚性结构苯环和胺基的氢键提供强度, 又有柔性结构聚醚链段提供韧性, 所以 E51-TED 表现为同时具有较高的压缩强度和断裂压缩率。当引入少量的 DA 后, E51-DTED 分子中只有少部分的分子链被接入 DA, 相当于同时稀释分子结构中的苯环、氢键以及聚醚链段, 所以会导致压缩强度和断裂压缩率同时下降; 随着 DA 添加量的增加, 极性酰胺键增多, 所以压缩强度都有所提高。

从图 7 和表 3 可以看出, E51-TED 拉伸强度为 8.63 MPa, 断裂伸长率为 7.12%。在结构中引入 DA 后, 拉伸强度和断裂伸长率均减小, 对比 E51-DTED 1#~E51-DTED 5#可以发现, 随着 DA 添加量的增加, E51-DTED 的拉伸强度和断裂伸长率进一步减小。原因在于, E51-DTED 在固化后, 乳胶粒之间作用力小, 乳胶粒之间相容堆积不够紧密, 导致其在拉伸时力学性能表现较差。

表 3 E51-TED 和 E51-DTED 力学性能曲线参数
Table 3 Stress-strain curve parameters of E51-TED and E51-DTED

环氧树脂	压缩强度/MPa	断裂压缩率/%	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
E51-DTED 1#	8.76	57.33	4.06	6.19
E51-DTED 2#	9.14	32.30	3.22	4.81
E51-DTED 3#	11.34	25.73	3.03	4.39
E51-DTED 4#	15.06	27.99	2.43	3.05
E51-DTED 5#	46.56	53.29	1.95	2.78
E51-TED	36.91	85.12	8.63	7.12

2.7 亲水性分析

图 8 为 E51-TED 和 E51-DTED 的水接触角测试结果。

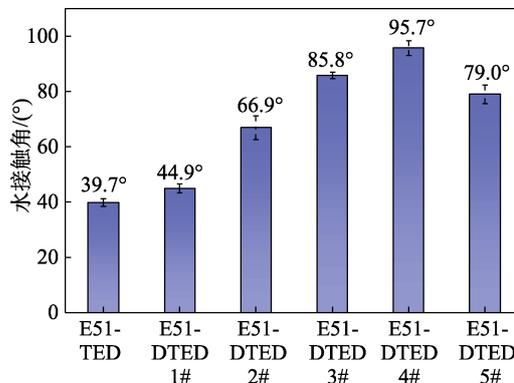


图 8 E51-TED 和 E51-DTED 的水接触角
Fig. 8 Water contact angle of E51-TED and E51-DTED

从图 8 可以看出, E51-TED 的水接触角为 39.7°, 远 < 90°, 表现为良好的亲水性。这是由于 E51-TED 分子中有能与水形成氢键的聚醚链段和胺基。

E51-DTED 的水接触角随着 DA 添加量的增加先增加而后减小, DA 添加量为 16.9 g 时, E51-DTED 4# 具有最大的水接触角, 为 95.7°, 表现出了疏水性。原因在于, 一方面, E51-DTED 分子中被引入了疏水的长碳链后, 其表面亲水基团伯胺基和仲胺基的含量相对减小; 另一方面, DA 中的羧基会与伯胺基发生反应并将 E51-DTED 分子包覆, 导致 E51-DTED 整体亲水性下降。而当 DA 添加量为 19.6 g 时, E51-DTED 5# 的水接触角相对 E51-DTED 4# 变小 (79.0°), 亲水性增加。原因可能是, 大量 DA 的添加使 E51-DTED 分子间作用力变大, 柔顺性变差, 长碳链对亲水基团伯胺基和仲胺基的包覆性变差, 导致亲水性增加。

2.8 耐盐雾性能分析

图 9 为 E51-TED 和 E51-DTED 盐雾测试后的数码照片。

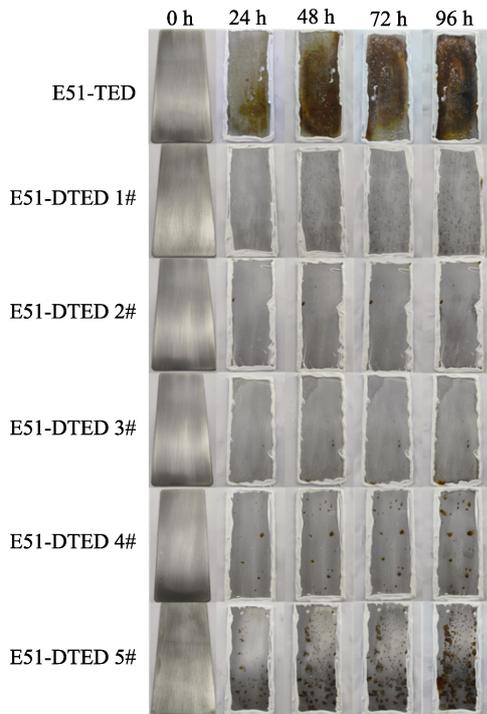


图 9 E51-TED 和 E51-DTED 盐雾测试后的数码照片
Fig. 9 Digital photographs of E51-TED and E51-DTED after salt spray tests

从图 9 可以看出, E51-TED 涂敷的马口铁片在盐雾实验 24 h 时出现锈迹, 随着盐雾实验时间的增加, 锈迹逐渐扩大, 直至 96 h 时, E51-TED 涂敷的马口铁片完全腐蚀。涂层 E51-DTED 的耐盐雾腐蚀能力随着 DA 添加量的增加先增强后减弱, 在 DA 添加量为 11.2 g 时, 制备的涂层 E51-DTED 2#耐盐雾腐蚀能力最强。E51-DTED 1#、E51-DTED 2#、E51-DTED 3#涂敷的马口铁片, 盐雾实验 24 h 后表面“起泡”, 随着盐雾实验时间增加, “起泡”现象

加剧, 直至 96 h 时, 3 个 E51-DTED 涂敷的马口铁片均有少量锈点。而 E51-DTED 4#、E51-DTED 5# 涂敷的马口铁片在盐雾实验 24 h 后开始出现锈点, 并且随着盐雾实验时间增加, 锈点不断扩展, 直至 96 h 时, E51-DTED 4#涂敷的马口铁片有较多锈点, E51-DTED 5#涂敷的马口铁片有大量锈点。原因可能是, E51-TED 和 E51-DTED 乳液刮涂在马口铁片表面后, 连续相发生变化, 导致乳胶粒发生破乳重组(图 10)。E51-DTED 结构中存在 DA 长碳链结构, 因此对铁片的覆盖程度更高, 但同时长碳链非极性链段对铁片的吸附能力弱, 因此 E51-DTED 涂层对铁片的吸附变弱, 导致 E51-DTED 涂敷的马口铁片耐盐雾性能略强于 E51-TED, 盐雾腐蚀表现为“起泡”。而随着 DA 添加量的增加, E51-DTED 得到一定程度的支化结构, 分子间的空间位阻增加, 不利于紧密吸附层的形成, 导致 E51-DTED 涂层对铁片的吸附能力进一步变弱, 因此耐盐雾性能下降^[22]。

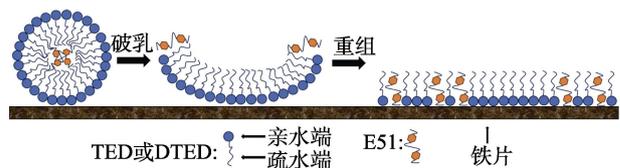


图 10 E51-TED 和 E51-DTED 乳胶粒在金属表面破乳重组过程示意图

Fig. 10 Schematic diagram of demulsification and recombination process of E51-TED and E51-DTED latex particles on metal surface

2.9 溶胀率分析

图 11、12 为 E51-TED 和 E51-DTED 的溶胀率测试结果。

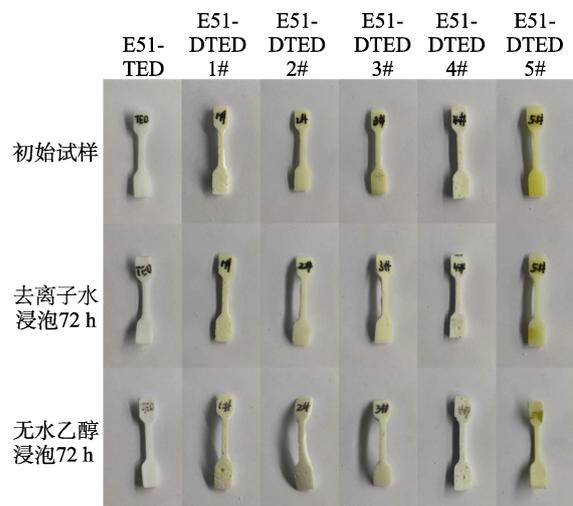


图 11 E51-TED 和 E51-DTED 分别在去离子水和无水乙醇中浸泡 72 h 后的数码照片

Fig. 11 Digital photographs of E51-TED and E51-DTED soaked in deionized water and absolute ethanol for 72 h

从图 11 可以看出, E51-TED 和 E51-DTED 在经过去离子水和无水乙醇的浸泡后均发生轻微腐蚀, 表现为轻微的体积溶胀和颜色发生变化。其中, E51-TED 和 E51-DTED 在无水乙醇中浸泡后的腐蚀程度大于在去离子水中浸泡后的腐蚀程度。这可能是因为, 无水乙醇为有机溶剂, 对材料的溶解性强于去离子水对材料的溶解性, 无水乙醇在进入环氧树脂内部的“孔洞”后, 溶解了部分较为脆弱的树脂结构和一些未结团的乳胶粒。

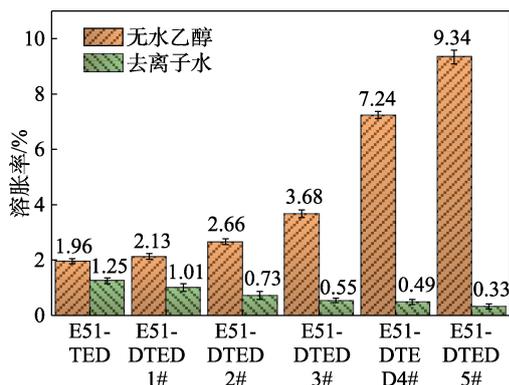


图 12 E51-TED 和 E51-DTED 分别在去离子水和无水乙醇浸泡 72 h 后的溶胀率

Fig. 12 Swelling ratio of E51-TED and E51-DTED in deionized water and absolute ethanol, respectively

从图 12 可以看出, E51-TED 在去离子水中 72 h 的溶胀率为 1.25%, 而 E51-DTED 在去离子水中 72 h 的溶胀率均 $\leq 1.01\%$, 并随着 DA 添加量的增加而下降至 0.33% (E51-DTED 5#)。这可能是因为, 引入 DA 后, 同时引入了疏水的长碳链以及亲水的羰基, 而 DA 中长碳链的影响要大于羰基, 导致 E51-DTED 耐水性轻微提升, 这和图 8 所示的水接触角结果基本一致。E51-TED 在无水乙醇中 72 h 的溶胀率为 1.96%, 而 E51-DTED 在无水乙醇中 72 h 的溶胀率均 $\geq 2.13\%$, 并随着 DA 添加量的增加而提高至 9.34% (E51-DTED 5#)。这可能是因为, 无水乙醇与 DA 的极性相似, 导致 E51-DTED 对无水乙醇的吸附能力更强, 降低了自身的耐无水乙醇性能。

3 结论

通过 E51 改性 TETA 固化剂, 并同时引入 DA 以及 DEG501, 经开环加成反应, 制备了 DTED, 以 DTED 对 E51 进行固化, 得到基于双柔性链段的环氧树脂 E51-DTED。

(1) E51-DTED 1# 的 T_g 可达到 123 $^{\circ}\text{C}$, 质量损失 10% 的温度达到 365 $^{\circ}\text{C}$, 远大于单柔性链段环氧树脂 E51-TED。

(2) 随着 E51-DTED 中 DA 添加量的增加,

E51-DTED 抗压强度增强, 拉伸强度和断裂伸长率减小, 压缩率先减小后增加。当 DA 添加量为 19.6 g 时, 制备的 E51-DTED 5# 的抗压强度 (46.56 MPa) 达到最大。

(3) 随着 DA 添加量的增加, 制备的 E51-DTED 耐水性增强, 耐无水乙醇性减弱, 疏水性和耐盐雾性能先增强后减弱。E51-DTED 在 DA 用量为 16.9 g 时, 制备的 E51-DTED 4# 疏水性最强, 水接触角为 95.7 $^{\circ}$; 当 DA 添加量 11.2 g 时, 制备的 E51-DTED 2# 盐雾实验的涂层防腐效果最好; 当 DA 添加量 19.6 g 时, 制备的 E51-DTED 5# 在水中浸泡 72 h, 溶胀率为 0.33%。

E51-TED 和 E51-DTED 在性能方面各有优势, 可以更好地满足水性环氧地坪底涂、中涂以及面涂不同的需求。后期可对环氧树脂分子结构设计作进一步研究, 有望实现产品工业化, 以更低的成本得到性能更丰富的环氧树脂材料。

参考文献:

- [1] ALIREZA D, SAEED R, ABBAS Z. Experimental study of the CTBN effect on mechanical properties and mode I and II fracture toughness of a new epoxy resin[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2020, 34(22): 2389-2404.
- [2] LI H F, ZHAO L W, SU K, *et al.* A comparative study on the rheological, thermal, and mechanical performance of epoxy resin modified with thermoplastics[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 35(13): 1393-1403.
- [3] ZHU K (朱科), LI J Y (李晋熠), WANG Y Q (王永强), *et al.* Preparation and properties of graphene oxide-waterborne epoxy resin curing agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1851-1856.
- [4] REMI A, SYLVAIN C, GHISLAIN D, *et al.* Biobased thermosetting epoxy: Present and future[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(2): 1082-1115.
- [5] HUANG X Q (黄小庆), YANG J J (杨建军), CHEN C J (陈春俊), *et al.* Research progress of functional epoxy resin-based anticorrosive coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1626-1635.
- [6] FENG H Y (冯浩洋), HU J Y (胡靖媛), CHEN Q (陈青), *et al.* Bio-based amine curing is degradable and reprocessable synthesis and properties of epoxy resins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2578-2584.
- [7] JIANG Z Y, WANG Q C, LIU L, *et al.* Dual-functionalized imidazolium ionic liquids as curing agents for epoxy resins[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(7): 3024-3034.
- [8] AJINKYA S, SIDDHESH M, PAVAN B, *et al.* Phosphorus- and silicon-containing amino curing agent for epoxy resin[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2020, 29(5): 433-443.
- [9] XIE W Q, HUANG S W, TANG D L, *et al.* Synthesis of a furfural-based DOPO-containing co-curing agent for fire-safe epoxy resins[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(4): 1956-1965.
- [10] SU S S, WANG H Q, ZHOU C J, *et al.* Study on epoxy resin with high elongation-at-break using polyamide and polyether amine as a two-component curing agent[J]. *e-Polymers*, 2018, 18(5): 433-439.
- [11] HAJAR J, REZA A, MOHAMMAD H B. Toughening of dicyandiamide-cured DGEBA-based epoxy resins using flexible diamine[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2015, 24(5): 399-410.
- [12] HE L, LIU L, CAO C, *et al.* Improved curing performances of epoxy resin by a structure-controllable self-emulsifying curing agent[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2021, 36(5): 490-506.
- [13] QIAO H, LIANG Y, XU G L, *et al.* Preparation of a novel phosphorus-nitrogen containing novolac curing agent for epoxy resin and flame-retardancy of its cured epoxy resin[J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2019, 22(1): 171-179.
- [14] LUO Q Q, YUAN Y C, DONG C L, *et al.* Highly effective flame retardancy of a novel DPPA-based curing agent for DGEBA epoxy resin[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(41):

- 10880-10888.
- [15] LI S (李帅), ZHANG K (张坤), WANG Y G (王义刚), *et al.* Synthesis and application of waterborne hyperbranched epoxy resin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 612-617.
- [16] HUANG X F, WANG L, LAI Y B, *et al.* Fabrication of a nonionic self-emulsifiable waterborne epoxy curing agent with high cure properties[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18(2): 549-558.
- [17] ZHANG H, YANG L T, LI Y T, *et al.* Preparation and properties of soybean oil-based curing agents for epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(17): 1-8.
- [18] MA F C (马扶宸), DU T (杜涛), WU J X (武晋雄), *et al.* Electromagnetic shielding properties of epoxy/CF/flax fiber composites [J]. *Engineering Plastics Application (工程塑料应用)*, 2023, 51(11): 27-31.
- [19] SHENG Y D (沈一丁), LYU X (吕鑫), FEI G Q (费贵强), *et al.* Acrylate/silicone graft modified waterborne synthesis of epoxy resins[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2016, 34(6): 82-92.
- [20] WANG N (王娜), YOU J Q (尤家奇), BI Q Q (毕晴晴), *et al.* Carrageenan-coated APP/MnO₂ enhances the flame retardant and smoke suppression properties of waterborne epoxy resins[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(10): 2126-2130.
- [21] KANG R R (康瑞瑞), LI C G (李陈郭), XU J (徐静), *et al.* Preparation and application of dimer acid modified epoxy resin[J]. *Paint and Coatings Industry (涂料工业)*, 2017, 47(7): 19-27.
- [22] TONG W (董伟), HE X (何辛), GAO S T (高晟弢), *et al.* Preparation of diglycidyl dimeric acid and its modified amine epoxy curing agent[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2019, 47(1): 177-180.

(上接第 102 页)

- [28] LIU C, DONG Y F, LIN Y, *et al.* Enhanced mechanical and tribological properties of graphene/bismaleimide composites by using reduced graphene oxide with non-covalent functionalization[J]. *Composites Part B*, 2019, 165: 491-499.
- [29] GUO J, CHENG J, TAN H, *et al.* Al-doped Ga-based liquid metal: Modification strategy and controllable high-temperature lubricity through frictional interface regulation[J]. *Langmuir*, 2019, 35(21): 6905-6915.
- [30] LIU C, LIN Y, DONG Y F, *et al.* Fabrication and investigation on Ag nanowires/TiO₂ nanosheets/graphene hybrid nanocomposite and its water treatment performance[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3(3): 402-414.
- [31] BAI P P, LI S W, TAO D S, *et al.* Tribological properties of liquid-metal galinstan as novel additive in lithium grease[J]. *Tribology International*, 2018, 128: 181-189.
- [32] LI X, LI H Y, LI Z K, *et al.* Preparation of double-walled polysulfone/graphene oxide microcapsules with high thermal stability and their application in self-lubricating polyamide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 635: 128111.
- [33] PAN J J, GAO X X, LIU C, *et al.* Macroscale superdurable superlubricity achieved in lubricant oil *via* operando tribochemical formation of fullerene-like carbon[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(11): 101130.
- [34] ZHANG X Z, LU Q, YAN Y J, *et al.* Tribochemical synthesis of functionalized covalent organic frameworks for anti-wear and friction reduction[J]. *Friction*, 2023, 11: 1804-1814.
- [35] YU C Y, LIAO Y W, ZHANG P, *et al.* Polyimide-based composite coatings for simultaneously enhanced mechanical and tribological properties by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Tribology International*, 2022, 171: 107521.
- [36] AMIT R, MU L W, SHI Y J. Tribological properties of polyimide-graphene composite coatings at elevated temperatures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105602.
- [37] LIU C, YIN Q, ZHANG W B, *et al.* Tribological properties of graphene-modified with ionic liquids and carbon quantum dots/bismaleimide composites[J]. *Carbon*, 2021, 183: 504-514.
- [38] RUAN H, ZHANG Q, LIAO W Q, *et al.* Enhancing tribological, mechanical, and thermal properties of polyimide composites by the synergistic effect between graphene and ionic liquid[J]. *Materials and Design*, 2020, 189: 108527-108536.
- [39] LIU C, LI X, LIN Y, *et al.* Tribological properties of bismaleimide-based self-lubricating composite enhanced by MoS₂ quantum dots/graphene hybrid[J]. *Composites Communications*, 2021, 28: 100922.
- [40] LIU F (刘芬), ZHAO Z J (赵志娟), QIU L M (邱丽美), *et al.* Tables of peak positions for XPS photoelectron and auger electron peaks[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments (分析测试技术与仪器)*, 2009, 15(1): 1-17.
- [41] DOU H R (窦浩然). Preparation of gallium-based liquid metal/titanium dioxide composites and their application in photodegradation [D]. Changchun: Jilin University (吉林大学), 2023.
- [42] LIU F (刘芬), CHEN Y (陈蓉). XPS study of Fe 2p and Fe 3s for Fe-containing compounds[J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments (分析测试技术与仪器)*, 2001, 7(3): 166-169.

(上接第 165 页)

- [21] ZHANG Y Q (张雅琪). Preparation and properties of glycyrrhetic acid loaded glycethosomes[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2022.
- [22] TAN C (谭晨). Study on carotenoid-loaded liposomes[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2015.
- [23] HAN X L (韩晓乐). Preparation and evaluation of glabridin ethosomes gel[D]. Shanghai: Shanghai University of Traditional Chinese Medicine (上海中医药大学), 2019.
- [24] CHEN W J, ZOU M M, MA X B, *et al.* Co-encapsulation of EGCG and quercetin in liposomes for optimum antioxidant activity[J]. *Journal of Food Science*, 2019, 84(1): 111-120.
- [25] HU B, TING Y W, ZENG X X, *et al.* Bioactive peptides/chitosan nanoparticles enhance cellular antioxidant activity of (-)-epigallocatechin-3-gallate[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(4): 875-881.
- [26] PARK S N, LEE H J, KIM H S, *et al.* Enhanced transdermal deposition and characterization of quercetin-loaded ethosomes[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013, 30 (3): 688-692.
- [27] LIN B W (林碧雯). Preparation and local pharmacodynamic study of lulitacozole ethosomes[D]. Beijing: Chinese People's Liberation Army Medical College (中国人民解放军医学院), 2014.
- [28] XIE G J (谢桂杰), LIANG R (梁蓉), YANG C (杨成). Effects of solid lipids on the transdermal delivery of coenzyme Q10 nanosolve [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(6): 1241-1248.
- [29] TIWARI D R, TIWARI G, WAL D P, *et al.* Development, characterization and transdermal delivery of dapson and an antibiotic entrapped in ethanolic liposomal gel for the treatment of lapromatous leprosy[J]. *The Open Nanomedicine Journal*, 2018, 5(1): 1-15.
- [30] MUSLIM R K, MARAIE N K. Preparation and evaluation of nano-binary ethosomal dispersion for flufenamic acid[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2022, 57(2): 354-361.
- [31] ANA C P S, ANA L S, GUERRA C, *et al.* Ethosomes as nanocarriers for the development of skin delivery formulations[J]. *Pharmaceutical Research*, 2021, 38(6): 947-970.