

缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺固化剂的合成及其对环氧涂层固化性能的影响

陈易恒¹, 李泉^{1,2}, 金燕¹, 陈宇翔^{1,2}, 杜鹏程¹, 武全香¹, 郭金山¹
(1.兰州大学化学化工学院,兰州 730000;2.包头稀土研究院,内蒙古 包头 014030)

摘要:以烷基缩水甘油醚(AGE)、苯基缩水甘油醚(PGE)和腰果酚缩水甘油醚(CGE)为改性剂,通过与聚乙烯亚胺(PEI)发生开环加成反应制备改性PEI固化剂。将该系列固化剂与E-44环氧树脂复合制备涂层,并系统评价了涂层的抗冲击性、柔韧性、附着力、铅笔硬度、玻璃化转变温度及耐热性。结果表明:CGE改性体系赋予涂层最优的抗冲击性和柔韧性;含刚性苯环结构的PGE改性体系则使涂层具有最高硬度、最佳附着力及最高的 T_g 。热重分析证实,改性PEI固化剂固化的环氧涂层展现出良好的耐热性能。该研究证明,通过选择特定结构的缩水甘油醚分子进行改性,可精准调控环氧涂层的综合性能,为开发高性能环氧涂层提供了有效策略。

关键词: 缩水甘油醚; 聚乙烯亚胺; 环氧涂层; 热稳定性

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2026)03-0001-06

Synthesis of Glycidyl Ether-Modified Polyethyleneimine Curing Agent and Its Effect on the Curing Properties of Epoxy Coatings

CHEN Yi-heng¹, LI Quan^{1,2}, JIN Yan¹, CHEN Yu-xiang^{1,2}, DU Peng-cheng¹,
WU Quan-xiang¹, GUO Jin-shan¹

(1.Lanzhou University College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou 730000, China;

2.Baotou Rare Earth Research Institute, Baotou 014030, Inner Mongolia, China)

Abstract: Modified polyethyleneimine (PEI) curing agents were prepared via ring-opening addition reactions between PEI and alkyl glycidyl ether (AGE), phenyl glycidyl ether (PGE), or cardanol glycidyl ether (CGE). These curing agents were then blended with E-44 epoxy resin to formulate coatings. The coatings' impact resistance, flexibility, adhesion, pencil hardness, glass transition temperature (T_g), and thermal resistance were systematically evaluated. The results show that the CGE-modified system imparts the best impact resistance and flexibility, whereas the PGE-modified system—owing to its rigid phenyl rings—yields the highest hardness, superior adhesion, and the highest T_g . Thermogravimetric analysis confirmed that epoxy coatings cured with the modified PEI curing agents exhibit good thermal stability. This study demonstrates that selecting glycidyl ethers with tailored structures enables precise tuning of the overall performance of epoxy coatings, providing an effective strategy for developing high-performance epoxy coatings.

Key words: epichlorohydrin ether; polyvinyl imine; epoxy coatings; thermal stability

收稿日期: 2025-09-03

作者简介: 陈易恒(2000—),男,硕士,主要从事环氧树脂涂料、丙烯酸黏合剂及有机硅-环氧树脂涂料的开发工作。E-mail: 2070466331@qq.com。

0 引言

环氧树脂凭借优异的附着力、耐化学性及机械强度,广泛应用于航空航天复合材料、电子封装材料和重防腐涂层等领域^[1-2]。目前常用固化剂主要有脂肪胺类(如乙二胺、二乙烯三胺)、芳香胺类(如间苯二胺)、

聚酰胺类及酸酐类^[3-5]。其中,脂肪胺类固化剂虽活性高、相容性好、交联密度高,但存在挥发性大、毒性高、易使固化产物变脆等缺点,导致涂层在湿热环境或动态载荷下易开裂剥落,这严重限制了其在苛刻工况下的应用。

为改善脂肪胺的缺陷,研究者们常采用曼尼希反应改性多元胺^[6-7],例如利用酚/醛修饰制备含有酚羟基、伯胺基和叔胺基的曼尼希碱。这类固化剂可提升其在低温、潮湿环境中的反应活性以及涂层强度。如崔东霞等^[8]以腰果酚为原料,通过曼尼希反应合成了3种改性多乙烯多胺固化剂,并研究了它们对环氧树脂固化物性能的影响。然而,该反应通常需使用甲醛/多聚甲醛作为原料,残留的甲醛不仅可能影响固化剂性能,还对人体健康和环境安全造成风险。为此,安倩等^[9]开发了基于腰果酚、糠醛和四乙烯五胺的无醛腰果酚环氧树脂固化剂。尽管如此,开发更具普适性的绿色改性方法仍是研究重点。

树枝状高分子固化剂(如聚乙烯亚胺(PEI)、聚丙烯亚胺(PPI))凭借其多重官能团、高反应活性及低挥发性等优势,成为新兴的研究方向^[4-10]。其支化拓扑结构可有效增强环氧树脂的韧性和抗冲击性。然而,这类固化剂也存在明显缺点,如高亲水性、固化过程放热剧烈、涂层脆性大,以及残余胺基吸湿溶胀加速涂层水解老化和导致黄变等问题,限制了其应用潜力。

本研究创新性地提出缩水甘油醚功能化改性路线,选用烷基缩水甘油醚(AGE)、苯基缩水甘油醚(PGE)及腰果酚缩水甘油醚(CGE)三类改性剂,通过开环加成反应对PEI进行结构修饰。重点揭示长链烷基、芳香基、生物基腰果酚基等取代基结构及用量对涂层力学性能(如耐冲击性、柔韧性、硬度)与热稳定性的调控机制,旨在为克服传统固化剂毒性问题、同步提升环氧涂层综合性能提供有效策略。

1 试验部分

1.1 主要原材料及规格

HD-PEI-1500:工业级,宁夏倬显新材料科技有限公司;苯基缩水甘油醚、丙二醇甲醚:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;12-14 烷基缩水甘油醚:工业级,湖北绿色家园材料技术股份有限公司;腰果酚缩水甘油醚:工业级,Cardolite Corporation;E-44 环氧树脂:工业级,南通星辰合成材料有限公司;二甲苯:分析纯,利安隆博华医药化学有限公司。

1.2 主要试验仪器

BSA 220 电子天平、BGD 750/2 砂磨、分散、搅拌多用机、BGD 241/1 刮板细度计、KU-2 斯托默黏度计、OU 3600 涂镀层测厚仪、PosiTest AT-M 附着力检测

仪、SFT 600P 盐雾腐蚀试验箱、BGD 897 高低温(交变)湿热试验箱、BGD 875 连续冷凝试验仪、BGD 856 UV 光加速老化试验箱、GFX-9240 A 高温烘箱、Bruker AVANCE III HD 型核磁共振波谱仪、Thermo Fisher Nicolet iS 50 傅里叶变换红外光谱仪、Q800 DMA 动态热机械分析仪、NETZSCH TG 209F3 热重分析仪。

1.3 缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺固化剂合成

将 369.3 g 聚乙烯亚胺和 430.7 g 苯基缩水甘油醚投入 2 000 mL 四口圆底烧瓶中,配有机械搅拌器、温度计、冷凝管和分水器,将反应体系缓慢升温至 50 ℃,并在该温度下保持恒温搅拌 20 min,以确保反应物充分混合均匀。待体系混合均匀后,以 5 ℃/min 的升温速率将反应温度逐步提升至 80 ℃并保温 6 h。待反应体系颜色不再发生变化,趁热转移至密封容器中保存待用。

以同样的方法,在 12-14 烷基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、腰果酚缩水甘油醚 3 种改性剂作用下,制备 140 g/eq、200 g/eq、260 g/eq 3 种当量的改性聚乙烯亚胺,具体合成原料配比、当量、命名如表 1 所列。

表 1 缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺的配比

改性剂种类	改性剂用量/g	PEI 用量/g	当量/(g·eq ⁻¹)	命名
12-14 烷基 缩水甘油醚	483.6	316.4	140	AGE-140
	547.0	253.0	200	AGE-200
	582.5	217.5	260	AGE-260
苯基缩水 甘油醚	430.7	369.3	140	PGE-140
	488.0	312.0	200	PGE-200
	519.0	281.0	260	PGE-260
腰果酚缩水 甘油醚	494.7	305.3	140	CGE-140
	560.5	239.5	200	CGE-200
	595.9	204.1	260	CGE-260

1.4 缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺涂层的制备

将预先合成的缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺固化剂与 E-44 型环氧树脂按照化学计量比 (n (环氧基): n (活性氢)=1:1)精确称量并混合。为调节体系黏度以适应涂布工艺要求,加入二甲苯和正丁醇或丙二醇甲醚组成的混合溶剂(质量比 7:3),通过机械搅拌使体系充分混合均匀,获得具有适宜流变性能的均相涂料。

采用线棒涂布器将配制好的涂料均匀涂覆于经表面处理的马口铁基材上。涂布后的试样在 60 ℃下预固化 1 h,使涂层初步交联并挥发大部分溶剂,随后将温度升至 120 ℃,进行后固化处理 2 h,确保固化反应完全。固化程序结束后,将涂层样片在干燥器中缓慢冷却至室温。

1.5 环氧树脂固化涂层综合性能测试

以 GB/T 1732—2020《漆膜耐冲击测定法》为标准,通过漆膜冲击试验机测试涂层的耐冲击性能;以 GB/T 30791—2014《色漆和清漆 T 弯试验》为标准,对涂层样片进行 180°弯折试验,以评估涂层的柔韧性;以 GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》为标准,使用多刃划格器以 1 mm 间距在涂层表面划出网格,使用 3M 胶带进行剥离测试,根据涂层脱落面积评定附着力等级;以 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》为标准,采用便携式附着力测试仪(PosiTest AT-M, DeFelsko),用 20 mm 直径的铝制锭子,均匀施加拉力,记录涂层剥离时的最大拉力;以 GB/T 6739—2022《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》为标准,铅笔硬度范围为 6B~9H,使用铅笔硬度计,以 45°角施加 750 g 负载,通过观察涂层表面是否产生划痕确定铅笔硬度。

2 结果与讨论

2.1 缩水甘油醚改性 PEI 的合成

如图 1 所示,缩水甘油醚的环氧基团与 PEI 链上的胺基发生开环加成反应,形成 C—N 键和羟基,从而在 PEI 主链上引入柔性或刚性侧链,改善其与环氧树脂的溶解性,并克服环氧固化涂层存在的脆性等缺陷。

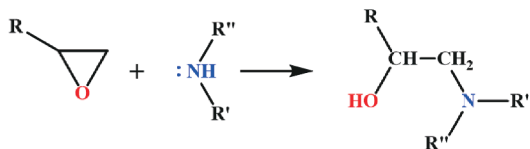


图 1 缩水甘油醚改性 PEI 的开环加成反应原理

通过红外光谱表征改性前后的结构差异,见图 2 所示。

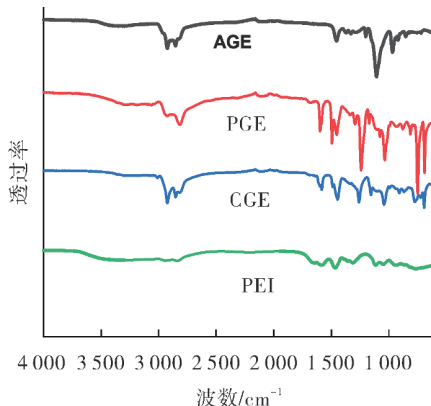


图 2 AGE、PGE 和 CGE 改性 PEI 前后的红外光谱

PEI 的特征峰位于 3 300 cm⁻¹ (N—H 伸缩振动,伯/仲胺)、2 925 cm⁻¹ 与 2 854 cm⁻¹ (C—H 不对称/对称伸缩振动)及 1 462 cm⁻¹ (CH₂ 剪式弯曲振动)。AGE 改性 PEI 后,3 550~3 450 cm⁻¹ 出现宽峰 (O—H 伸缩振动),2 925 cm⁻¹ 和 2 854 cm⁻¹ 处的 C—H 峰强度显著增强,表明 C₁₂~C₁₄ 长烷基链引入,1 112 cm⁻¹ (C—O—C 醚键不对称伸缩振动)及 723 cm⁻¹ (长链烷基—(CH₂)_n—, n≥4 的平面摇摆振动)同样印证了 AGE 结构的接枝。CGE 改性 PEI 后,除增强的 C—H 峰外,还出现 1 588 cm⁻¹ 与 1 491 cm⁻¹ (芳香环骨架振动)、1 264 cm⁻¹ (酚醚键 C—O—C 不对称伸缩振动)、1 048 cm⁻¹ (羟基伸缩振动)及 723 cm⁻¹ (C₁₅ 烷基平面摇摆振动)等峰。PGE 改性 PEI 后,新增 1 603 cm⁻¹ 和 1 499 cm⁻¹ (芳香环骨架伸缩振动)、1 246 cm⁻¹ (芳香醚 C—O—C 伸缩振动)、754 cm⁻¹ 与 694 cm⁻¹ (单取代苯环特征峰)。所有改性产物在 915 cm⁻¹ 处的环氧基特征峰消失,表明 AGE、CGE 和 PGE 均已与 PEI 发生开环反应^[11]。

¹H NMR 谱图进一步表征缩水甘油醚对 PEI 的改性情况,如图 3 所示。

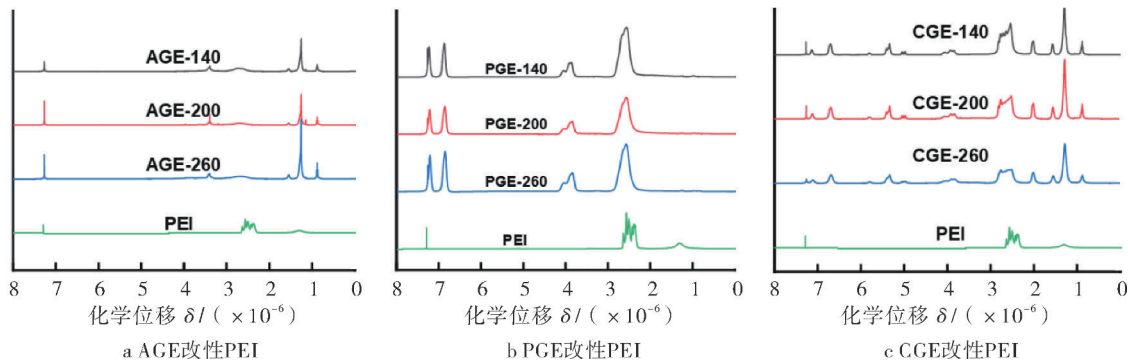


图 3 ¹H NMR 谱图

图 3a AGE 改性 PEI 的 NMR 谱图中,δ 0.89×10⁻⁶ (—CH₂)、(1.28~1.33)×10⁻⁶ (—CH₂—)、1.56×10⁻⁶ (—

CH₂—CH₂—O—)和 3.44×10⁻⁶ (—O—CH₂—)等特征峰证实长链成功引入到 PEI 结构中。图 3b PGE 改性 PEI

的谱图中,出现了 δ 6.84、 7.20×10^{-6} (苯环上 H)、 3.94×10^{-6} 、 4.16×10^{-6} (—O—CH₂—) 等特征峰,并伴随 $(2.60 \sim 2.80) \times 10^{-6}$ 处增强的峰及 1.31×10^{-6} 处减弱的峰,这表明 PGE 成功接枝到 PEI 上。图 3c CGE 改性 PEI 的谱图中,出现 δ 7.13×10^{-6} (苯环间位 H)、 6.70×10^{-6} (苯环邻/对位 H)、 5.33×10^{-6} 和 5.40×10^{-6} (侧链不饱和双键 H)、 $(3.91 \sim 4.00) \times 10^{-6}$ (—CH(OH)—)、 2.02×10^{-6} (—OH)、 $(1.28 \sim 1.33) \times 10^{-6}$ (亚甲基峰增强)、 0.89×10^{-6} (—CH₃) 特征峰,证实了 CGE 成功接枝到 PEI 上。在 NMR 谱图中,均未观察到环氧基在 2.54×10^{-6} 的特征峰,表明开环反应已完全进行。

2.2 涂层力学性能表征

2.2.1 抗冲击强度

不同改性剂(AGE、PGE、CGE)及当量对涂层抗冲击性能的影响如图 4 所示。

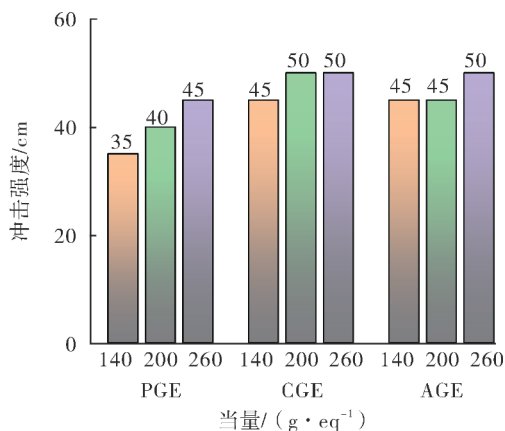


图 4 缩水甘油醚改性 PEI 固化涂层的抗冲击性能

随着当量由 140 g/eq 增至 260 g/eq,3 种体系涂层的抗冲强度均明显提高。这是因为 AGE、PGE、CGE 投料量增大后,PEI 中的氨基活泼氢被更多反应,可与环氧树脂反应的活泼氢数量减少,涂层的交联密度下降、交联点间链段变长,链段活动性增强,致使能量耗散能力提高,韧性增强从而显著提高抗冲性能。从改性剂的结构进行对比,AGE 改性 PEI 产物含有中等长度的饱和直链烷基,柔性适中,插入环氧-胺交联网络后可削弱高分子链间的作用力,改善韧性^[12];CGE 改性 PEI 体系具有 C₁₅ 不饱和侧链,链段更长且含不饱和双键,柔性优于 AGE 改性 PEI;双键降低了链段的规整度并进一步增强分子运动性,在 200 g/eq 时抗冲强度达到 50 cm,为 3 种改性剂中最优。PGE 改性 PEI 固化剂中,PGE 含刚性苯环结构,交联网络较硬、能量耗散差,抗冲强度最低,提高当量虽有改善但仍不及 AGE 与 CGE 体系^[13]。

2.2.2 铅笔硬度测试

AGE、PGE 和 CGE 三种改性 PEI 固化剂在不同当量(140~260 g/eq)下对涂层硬度的影响如图 5 所示。

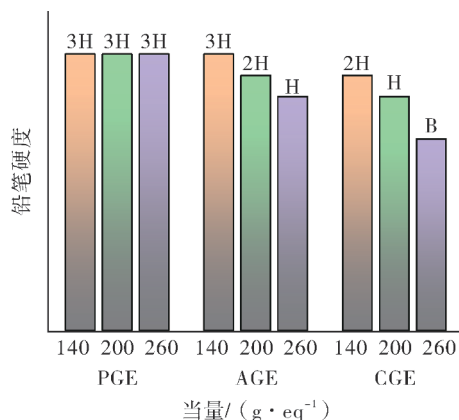


图 5 缩水甘油醚改性聚乙烯胺固化涂层的铅笔硬度

随着当量从 140 g/eq 增加至 260 g/eq,铅笔硬度随当量升高呈总体下降趋势,但不同改性剂体系性能有显著差异。在 140 g/eq 时,AGE、PGE 和 CGE 三种改性 PEI 固化剂的硬度分别达到 3H、3H 与 2H,这主要归因于高交联密度形成的致密三维网络结构对分子链运动的约束。当提升至 200 g/eq 时,AGE 改性体系的硬度降至 2H,CGE 改性体系降至 H,而 PGE 改性体系仍保持 3H 的硬度。当继续升高至 260 g/eq 时,CGE 改性体系的硬度急剧下降至 B,AGE 改性体系的硬度降至 H,而 PGE 改性体系仍稳定维持 3H 硬度。这表明 PGE 的芳香环刚性在低交联密度下仍能通过空间位阻抑制链段运动,从而保持较高表观硬度^[14];AGE 的长烷基链柔顺性增强了链段滑移与塑性变形倾向;CGE 虽含芳环,但长烷基与双键导致的规整性降低与柔性增强在低交联密度下占主导,硬度衰减更显著。

2.2.3 弯折试验

为探究交联密度及改性剂结构对涂层柔韧性的影响,测试了 AGE、PGE 和 CGE 三种改性 PEI 体系在不同当量(140~260 g/eq)下的最小弯折半径。涂层的弯折性能如图 6 所示。

当量从 140 g/eq 增加到 260 g/eq 时,交联密度逐渐降低,涂层的柔韧性逐渐提高,抗弯折性能增强。PGE 改性的 PEI 固化体系最小弯折半径由 5 mm (140 g/eq) 降至 1 mm (260 g/eq);AGE 改性的 PEI 固化体系凭借柔性烷基侧链,在 140 g/eq 时已达 2 mm,200、260 g/eq 时达 1 mm;CGE 改性的 PEI 固化体系在各当量下均维持 1 mm,表现最佳。说明在一定范围内交联密度决定了涂层的柔韧性,而柔性侧

链含量与链段规整性则对弯折性能具有显著调控作用:柔性链段越多,规整性越差,抗弯折性能越佳。

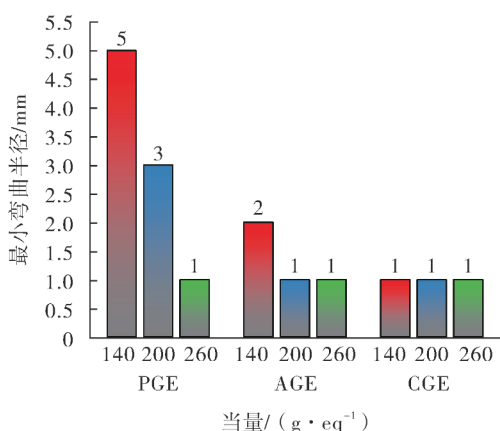


图6 缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺固化涂层的弯折性能

2.2.4 附着力测试

为评估不同固化剂对涂层附着力的影响,通过拉开法测试了PGE、AGE及CGE三种改性PEI固化体系的性能如图7所示。

附着力随当量升高而下降,主要由于交联密度降低引起内聚强度与模量下降,机械互锁减弱,界面更易剥离。在相同当量下,PGE改性PEI固化体系附着力最高,AGE改性PEI固化体系次之,CGE改性PEI固

化体系最低。该差异既与内聚强度相关,也与界面极性作用(氢键、偶极-偶极等)有关:PGE改性PEI固化体系缺少长非极性烷基链,极性作用与内聚强度受影响较小;CGE改性PEI固化体系烷基最长且含双键,降低链规整性、内聚强度与界面极性匹配,附着力最弱;AGE改性PEI固化体系居中。

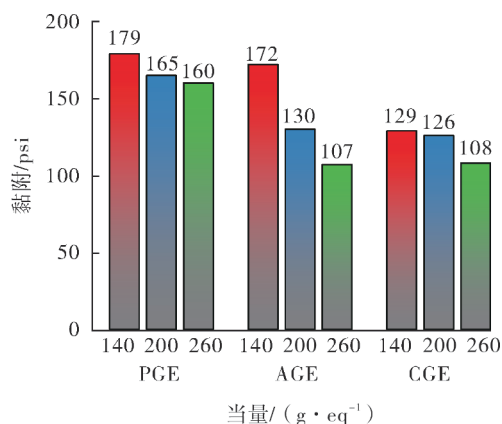


图7 缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺固化涂层的拉拔附着力

2.2.5 动态力学测试

使用动态力学测试损耗因子曲线,研究了不同当量(140~260 g/eq)下PGE、AGE和CGE改性PEI体系的 T_g 变化规律,如图8所示。

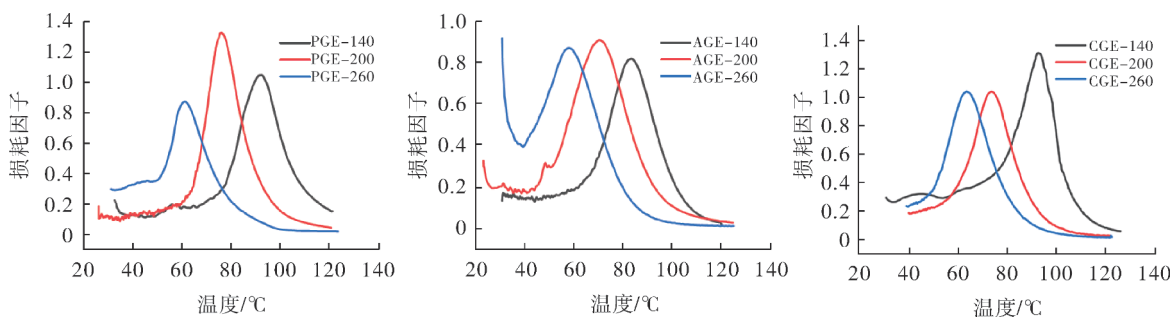


图8 缩水甘油醚改性PEI固化产物的损耗因子曲线

在改性剂结构与 T_g 的关系研究中,试验数据显示了不同当量下PGE、AGE和CGE涂层的 T_g 变化规律。当量为140 g/eq时,3种改性剂的 T_g 为PGE(94 °C)>CGE(90 °C)>AGE(85 °C)。当量增至200 g/eq时, T_g 为PGE(78 °C)>AGE(72 °C)>CGE(70 °C)。当量提高至260 g/eq时, T_g 为PGE(62 °C)>AGE(59 °C)>CGE(58 °C)。PGE改性PEI体系中的芳香环提高了链段刚性并限制自由旋转,赋予较高 T_g ;AGE改性PEI体系中柔性烷基降低网络刚性;CGE改性PEI体系中同时包含芳环与长烷基,且双键降低链规整性,综合作用使其在中高当量时 T_g 与AGE改性PEI体系相近或略低。

2.3 固化涂层耐热性能测试

涂层的热失重曲线显示出3种改性体系在热分解温度和分解行为上存在明显差异,如图9所示。

以CGE改性PEI体系为例,其曲线在约375 °C时出现了最大热分解速率,表明脂肪族链和较弱交联结构开始断裂,而部分芳香结构已经部分炭化形成了较为稳定的残余物。在450 °C时,出现了第二分解峰,归因于先期炭化形成的芳香/高交联结构在更高温下进一步断裂与重排。其中的双键与芳环有助于形成更稳定的炭化网络,提高耐热性。PGE改性PEI体系虽然含有苯环,但缺少双键,其分解过程更趋向于单一分

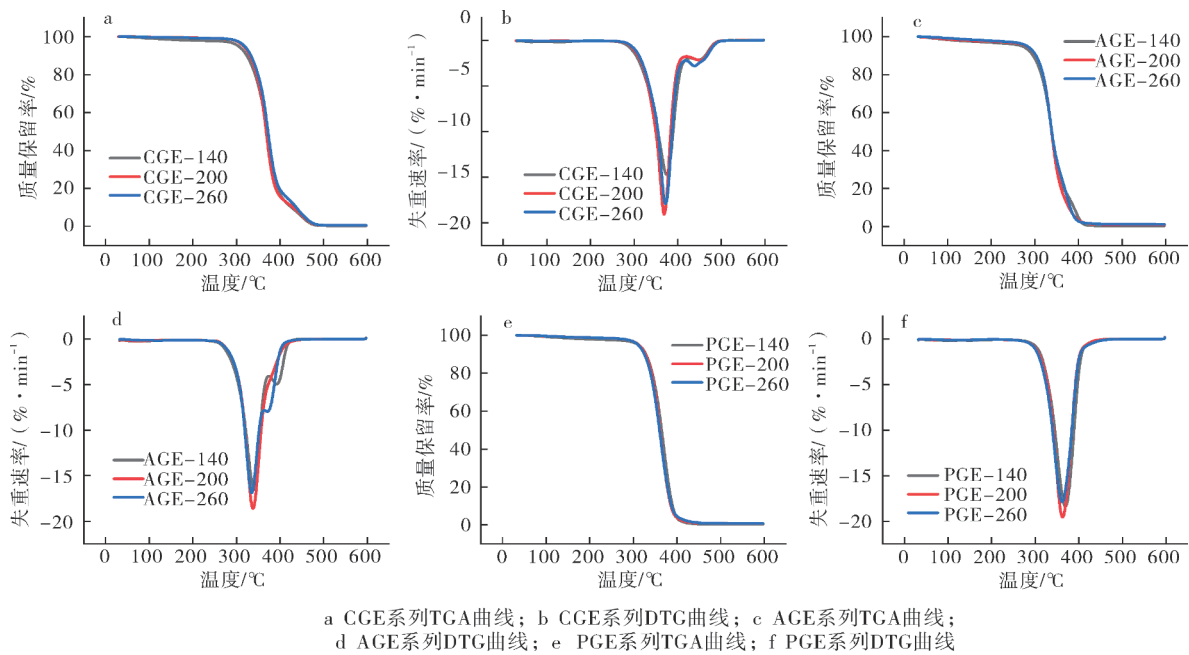


图9 涂层的热失重曲线

解,通常在 375 °C 附近就基本完成最后的分解步骤,没有在高温区出现二次分解峰。

AGE 改性 PEI 体系因以长烷基为主, 缺乏芳香稳定作用,整体热解起始与峰值温度最低(最大分解速率发生在 335~340 °C),分解过程更简单。同一体系的改性胺固化剂的当量对涂层分解也有影响,较低当量(140 g/eq)时,会产生更高的交联密度,使得初始分解温度略有提高,但影响与改性剂结构相比较小。

3 结语

本研究系统开展了缩水甘油醚改性聚乙烯亚胺(PEI)的合成与性能评估。通过引入苯基(PGE)、腰果酚基(CGE)和 C₁₂~C₁₄ 烷基(AGE)缩水甘油醚对 PEI 进行环氧-胺开环加成功能化,构建了侧链结构可调的改性固化剂体系。结果表明,不同结构的缩水甘油醚可显著且可控地影响涂层的力学性能、附着力与热稳定性,揭示了 PEI 侧链结构与涂层性能之间的结构-性能关系。综上,基于缩水甘油醚的分子设计可在不使用含醛试剂的前提下实现环氧涂层力学性能与热稳定性的协同优化,为低毒高效环氧固化体系的设计与应用提供了有效策略。

参考文献:

[1] 陈平,刘胜平,王德中.环氧树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
[2] 陈小文,姜涛,李文戈.电子封装用环氧树脂基复合材料的

研究进展[J].机械工程材料,2024(12):1-8.

[3] 李娟,郭杰,刘青.环氧树脂固化剂研究新进展[J].化工新型材料,2017(3):31-33.
[4] 焦阳,骆怡欣,尹吉鑫,等.胺类环氧树脂固化剂改性研究进展[J].武汉工程大学学报,2023(3):251-255.
[5] 李栓,张宝艳,杨继萍,等.环氧树脂固化促进剂的研究及应用[J].中国胶黏剂,2024(78):9-15
[6] 李坚辉,赵明,张斌,等.曼尼希改性环氧树脂固化剂研究综述[J].黑龙江科学,2017(16):8-10.
[7] 李占齐,余佳芮,陈帅,等.生物基环氧固化剂的应用研究进展[J].涂料工业,2022(4):81-88.
[8] 崔东霞.腰果酚改性多乙烯多胺对环氧树脂固化物性能的影响[J].黏接,2018(1):47-49.
[9] 安倩,吴小雨,闫保蕊,等.无醛腰果酚改性环氧树脂固化剂的制备及其固化性能[J].热固性树脂,2023(6):34-38.
[10] 万金涛.环氧树脂固化剂——树枝状聚丙烯亚胺的制备及其性能研究[D].杭州:浙江大学,2010.
[11] 刘刚.水性环氧固化剂的制备及改性[D].长沙:湖南大学,2009.
[12] 杨子驰,朱书琴,王琳,等.长碳链脂肪族二胺类环氧固化剂的合成及应用[J].热固性树脂,2023(1):17-20.
[13] 杨鹏微,胡国锋,马春雷,等.低黏度改性异佛尔酮二胺水性环氧固化剂的研制[J].江西化工,2024(4):49-52.
[14] 孙鑫,熊涛,谢赛情,等.改性曼尼希胺水性环氧固化剂的合成与性能[J].热固性树脂,2022(3):32-36.

