

海因环氧树脂的制备及其应用*

唐功文^{1,2}, 黄鑫²

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100;

2. 国家海洋局天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192)

摘要: 海因环氧树脂是由海因或其衍生物经缩水甘油化而得到的含有乙内酰脲杂环的新型特种环氧树脂,保持了环氧树脂的原有应用性能,同时乙内酰脲的杂环结构又赋予其优异的电绝缘性、耐热性、耐候性和耐磨性等特性,具有广阔的应用前景。总结了1,3-二缩水甘油基海因、缩水甘油醚类海因环氧树脂和大分子海因环氧树脂3种类型海因环氧树脂的制备方法,简要介绍了近年来关于海因环氧树脂的基本性能研究,并对其在电子封装材料、覆铜板的基板材料、绝缘材料、材料抗菌剂及其它领域的应用进行了阐述,最后探讨了海因环氧树脂在工业重防腐领域中的应用潜力。

关键词: 海因;海因环氧树脂;缩水甘油化

中图分类号: TQ630.4; TQ323.5 **文献标识码:** A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2015.05.004

1 引言

基于双酚、甲酚、酚醛、聚羧酸、多羟基化合物、胺类和氨基苯酚的缩水甘油化而得到的环氧树脂早已被人们熟知,固化后的环氧树脂具有良好的物理、化学性能,且对材料表面具有优异的粘接强度,广泛应用于保护涂层和粘接剂等^[1]。环氧化的线性烯烃和环烯烃作为新型特种环氧树脂越来越受到大家的关注,其中海因环氧树脂是由海因或其衍生物缩水甘油化而得到的含有乙内酰脲杂环的新型特种环氧树脂。海因环氧树脂粘度低,具有良好的电绝缘性能、耐热性、耐候性和耐磨性等特性,广泛用于电子、涂料、纺织品加工、造纸、油墨等领域。

海因(化学名乙内酰脲,结构式如图1所示)是白色结晶粉末,具有很高的熔点(约220℃),溶于水,由Baeyer在1861年合成^[2]。海因环中1,3位氮原子和5位碳原子上的氢较活泼,都可和亲电试剂发生取代反应,从而得到很多海因衍生物。3位氨基比1位氨基更容易在碱性条件下和亲电试剂反应,因此利用卤代烷和3位氨基在醇盐存在条件下反应可得到3位单取代烷基的海因衍生物^[3]。海因及海因衍生物毒性

低^[4],可作为合成原料和催化剂广泛应用在卫生、农业、工业等领域^[5-6]。海因环氧树脂是海因的主要衍生物之一,其类型主要取决于缩水甘油基的位置:直接在N原子上的缩水甘油基单取代或双取代、缩水甘油醚氧基烷基取代,一些海因衍生物基础上的缩水甘油酯和醚,以及两个海因环由亚甲基或其它烷基、双酯基或者β-缩水甘油醚氧基三亚甲基相连接进而缩水甘油化得到的树脂^[7]。海因环氧树脂作为一种新型特种环氧树脂,具有很多优异的性能,应用范围较广,但是目前对于海因环氧树脂的研究文献报道较少,专利相对较多。本文针对海因环氧树脂的制备方法、基本性能与应用领域研究进展进行综述,并简述了海因环氧树脂应用领域的发展趋势。

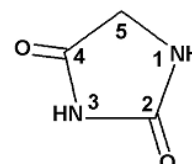


图1 海因的结构式^[2]

Fig 1 Structural formula of hydantoin^[2]

2 海因环氧树脂的制备

2.1 1,3-二缩水甘油基海因的制备

最简单的海因环氧树脂为1,3-二缩水甘油基海因,是由5,5-二烷基或5-单烷基海因和1-卤代-2,3-环氧丙烷在催化剂存在下反应得到的^[8-9],其中最常用的原料是5,5-二甲基海因和环氧氯丙烷(如图2所示)。Habermeier等^[9]研究表明,海因环和环氧氯丙烷的摩尔投料比为1:1.5~1:2.0,可用作上述反应的催化剂有叔胺(如三乙胺、三正丙胺、N,N-二甲基苯胺等)、季铵碱(如苄基三甲基氢氧化铵)、季铵盐(如氯化四甲基铵)、含有一个叔氮原子的酰肼类(如偏二甲基胍)、碱金属卤化物(如氯化锂、氯化钠等)以及一些含有叔胺或季胺基团的离子交换树脂等,反应需要的理想温度为70~150℃,最后利用强碱(例如无水氢氧化钠(NaOH)或NaOH浓溶液)脱除卤化氢即可得到海因环氧树脂。

* 基金项目:国家科技支撑计划资助项目(2011BAD33B03);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金资助项目(2012-T6)

收到初稿日期:2014-07-16

收到修改稿日期:2014-10-11

通讯作者:唐功文, E-mail: 13752134728@163.com

作者简介:唐功文(1985-),女,山东临沂人,工程师,博士,从事功能高分子材料研究。

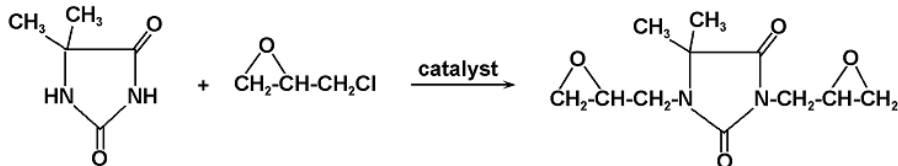


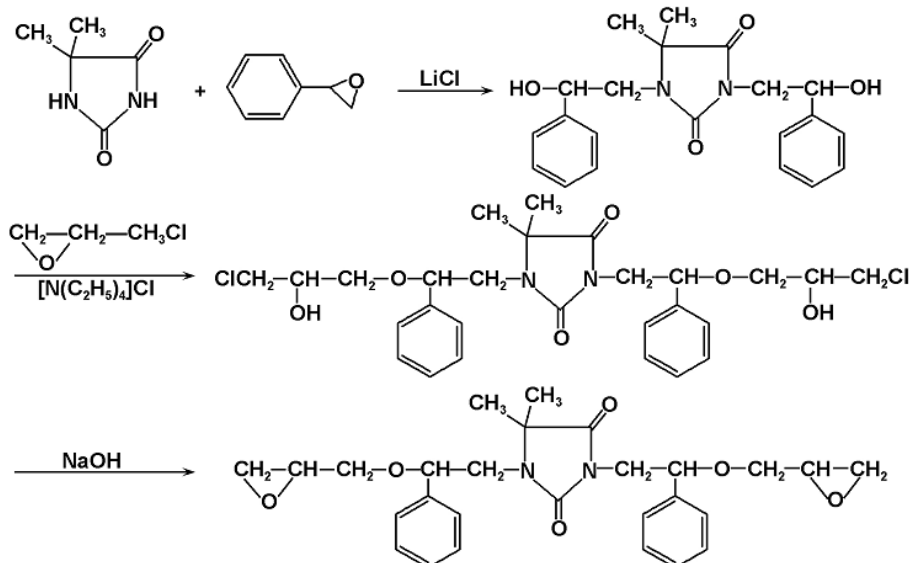
图2 1,3-缩水甘油基-5,5-二甲基海因的制备方法

Fig 2 Preparation of 1,3-glycidyl-5,5-dimethyl hydantoin

2.2 缩水甘油醚类海因环氧树脂的制备

首先将海因环上1位和3位的氨基和氧化苯乙烯、氧化丙烯、甲醛等反应得到单醇或双醇取代的海因,进而和环氧氯丙烷在催化剂存在下反应,即可得到缩水甘油醚类海因环氧树脂。Habermeier等^[10]首先

利用海因环上的氨基和氧化苯乙烯反应得到单醇或双醇,然后海因环上的羟基或氨基和环氧氯丙烷在酸或碱催化下发生加成反应生成卤醇醚,进而利用NaOH或氢氧化钾脱氯得到含有苯环的缩水甘油醚类海因环氧树脂(例如图3所示)。

图3 1,3-双(β -缩水甘油氧合- β -苯乙基)-5,5-二甲基海因的合成反应式^[10]Fig 3 Synthesis of 1,3-di-(β -glycidyloxy- β -phenylethyl)-5,5-dimethylhydantoin^[10]

此外,还利用1,1'-亚甲基-双-(5,5-二甲基海因)等双海因衍生物和氧化苯乙烯反应,进而制备得到缩水甘油醚类海因环氧树脂^[11],可用一般的环氧树脂固化剂固化,且树脂粘度低,可加工成各种产品,应用广泛。Batzer等^[12]利用海因环上的氨基和氧化丙烯反应得到单醇或双醇,进而将羟基或氨基缩水甘油化,合成了1-缩水甘油基-3-缩水甘油基氧基-5,5-二甲基海因和1-缩水甘油基-3-(2'-缩水甘油氧合正丙基)-5,5-二甲基海因,可用酸酐固化,固化产物耐高温性能好。Jain等^[13]合成了两种海因环氧树脂:(1)首先利用5,5-二甲基海因与甲醛反应得到1-羟甲基-5,5-二甲基海因,然后与环氧氯丙烷反应,进而脱卤化反应得到1-缩水甘油基-3-缩水甘油氧合甲基-5,5-二甲基海因(见图4(a));(2)首先5,5-二甲基海因和环氧丁烷反应得到3-(2-羟基丁基)-5,5-二甲基海因,然后和环氧氯丙烷反应,进而脱卤化反应得到1-缩水甘油基-3-(2-缩水甘油氧合丁基)-5,5-二甲基海因(见图4(b))。对这两种海因环氧树脂的物理化学性质进行表征得知,两种树脂均呈透明色,粘度低(前者粘度为0.39 Pa·s,后者粘度为0.525 Pa·s),且可完全溶于水中。

2.3 大分子海因环氧树脂的制备

大分子海因环氧树脂的制备方法同前两种海因环氧树脂的制备方法基本原理相同,通过对反应物的投料比、反应温度、反应时间等调整,可得到大分子量的海因环氧树脂。马承银等^[14-16]以5,5-二甲基海因和环氧氯丙烷为原料,以水为溶剂,以NaOH为催化剂,合成了环氧值为0.1899 molL/100 g、粘度为1.938 mL/g、数均分子量为1 053的海因环氧树脂,此树脂能溶于水和一般有机溶剂。此外,以5,5-二甲基海因、双酚A和环氧氯丙烷在NaOH作用下制备了环氧值为0.2602 molL/100 g、粘度为1.5454 mL/g、数均分子量为769的海因-双酚A环氧树脂。制备过程简单、反应条件温和,产率较高。秦震毅^[17]用乙醇作溶剂,以5,5-二甲基海因和环氧氯丙烷为原料,也成功制备了水溶性的大分子量海因环氧树脂。周宁琳等^[18]的研究结果表明,当环氧氯丙烷与5,5-二甲基海因的摩尔比为2:1时,且反应温度 $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$,并在反应中始终通氮气保护,且在有一定极性的溶剂(异丙醇)中进行反应,可以获得色泽较浅的目标产物。Lee等^[19]由低分子量的至少含有两个环氧环的环氧树脂和海因扩链剂在一定催化剂条件下合成了改性环氧树脂组合物,树脂固化物玻璃化

温度(T_g)在 180 °C 以上,介电常数为 4.3~4.8,介电损失为 0.015~0.02,体电阻 $>1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$,表面电阻 $>5 \times 10^{13} \Omega$,阻燃性能达到 194V-0 级,因此这种

方法制备的海因环氧树脂具有良好的电性能、尺寸稳定性及阻燃性等优点。

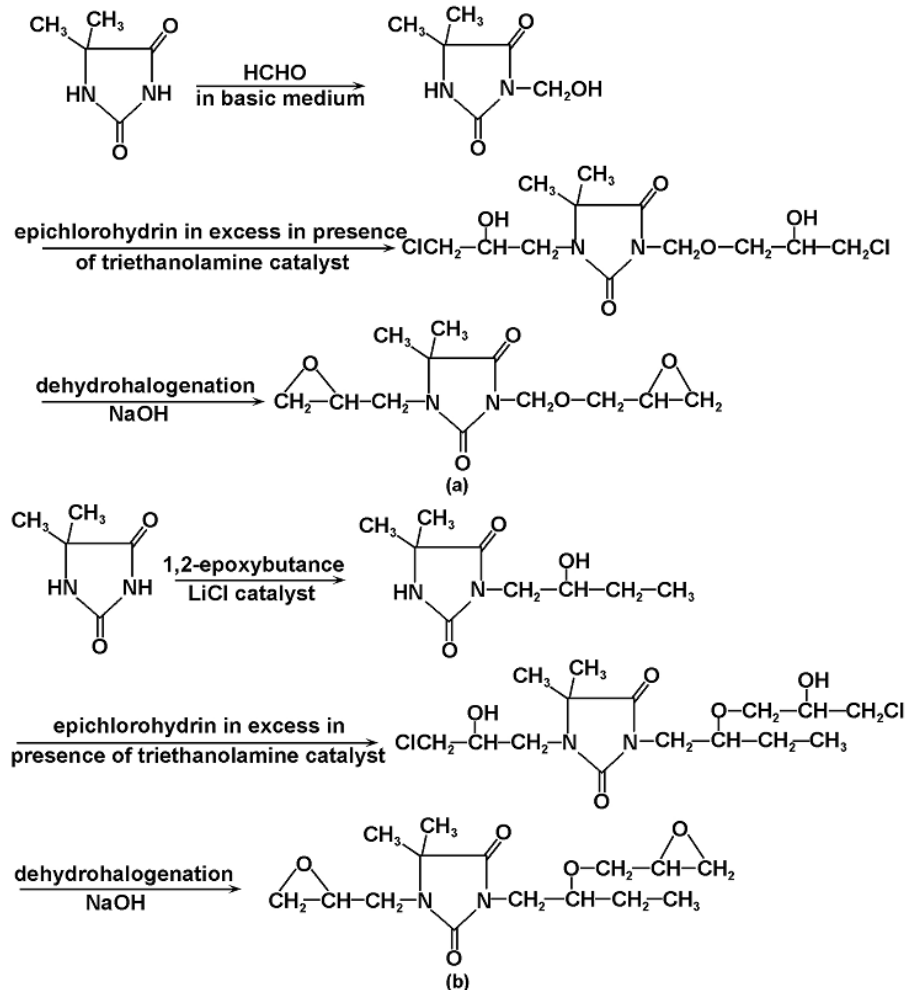


图 4 1-缩水甘油基-3-缩水甘油氧合甲基-5,5-二甲基海因和 1-缩水甘油基-3-(2-缩水甘油氧合丁基)-5,5-二甲基海因的合成反应式^[13]

Fig 4 Synthesis of 1-glycidyl-3-glycidylloxymethyl-5,5-dimethyl hydantoin and 1-glycidyl-3-(2-glycidylloxymethyl)-5,5-dimethyl hydantoin^[13]

3 海因环氧树脂的基本性能研究

海因环氧树脂中由于存在乙内酰脲的杂环结构而在极性、粘度、亲疏水性发生了很大变化^[13]。Swarup^[20]用 XRD 对海因环氧树脂、双酚 A 环氧树脂和异氰尿酸环氧树脂的物理参数进行对比研究,结果表明 N 原子对环氧树脂的绝缘性影响很大,N 原子越多,环氧树脂的绝缘性越好;此外,N 原子还可以增强环氧树脂的其它化学性质如耐候性。海因环中含有两个 N 原子,海因环氧树脂具有优良的耐电弧性、抗漏电性能和自阻燃性,此外还具有粘度低、工艺性好、热稳定性好、耐热性高、耐盐雾、抗腐蚀性突出、毒性很低等特点。海因及其衍生物是具有一定刚性骨架的杂环化合物,因此制备的某些结构的海因环氧树脂固化物也存在脆性大、抗裂强度小、抗冲击强度小等缺点。Zhang 等^[21]用环氧增韧剂对海因环氧树脂/酸酐固化物进行增韧,加入一定量的增韧剂之后,固化物的断裂韧度由

原来的 90 J/m² 增大到 560 J/m²,韧性显著增大,可用于需要高耐热材料的电子灌封胶和电动铸造粘结剂等。另外,还可通过降低海因环氧树脂分子中海因环的含量;或者用很长的亚甲基相连海因环和环氧基,也会增强分子链的柔韧性,提高树脂固化物韧性^[22]。

通常的环氧树脂固化剂均可使海因环氧树脂固化,但是不同的海因环氧树脂/固化剂体系的固化性能差异较大。聂振等^[23]分别使用邻苯二甲酸酐(PA)和聚癸二酸酐(PSPA)与 1,3-二缩水甘油-5,5-二甲基海因(DGDH)进行固化反应研究表明,DGDH/PSPA 体系具有更高的活化能和反应速率常数;由于固化过程中 PA 需要更多的质子开环以进行固化反应,致使固化物中引入更多醚键,从而使得 DGDH/PA 固化物的热稳定性稍劣于 DGDH/PSPA 体系;DGDH/PA 体系的拉伸性能表现出典型的脆性特征。加入 PSPA 后,体系的冲击性能随着 PSPA 含量的增加而提高,但是相应地却降低了体系的热变形温度。李玲等^[24]采用

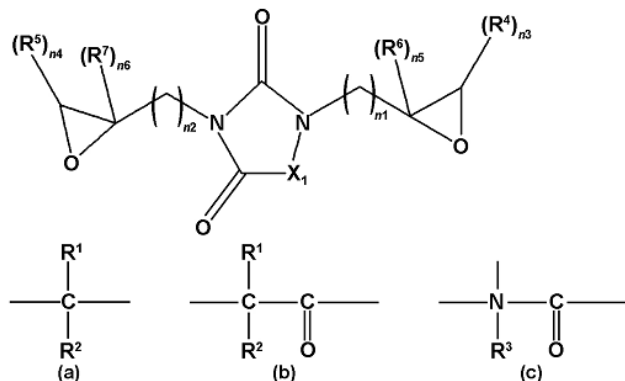
动态 DSC 技术分析研究了苯并噁嗪/海因环氧树脂体系以 4,4'-二氨基二苯砜为固化剂的固化反应过程,结果表明,固化反应分两阶段进行,反应级数为 0.90 级和 0.93 级,固化工艺为 120 °C/3 h + 150 °C/2 h + 180 °C/3 h,后处理工艺为 200 °C/2 h。固化过程中活化能随着固化程度的增加而增大,固化程度在 0.2 ~ 0.8 之间时,平均活化能是 116.1 kJ/mol^[25]。此外,他们还研究了海因环氧树脂/六氢苯酐(HHPA)体系^[26]的固化反应活性及其固化物的性能,结果表明海因环氧树脂可在中温下固化,海因环氧树脂/HHPA 的氧指数为 23,抗弯强度为 122 MPa,弯曲模量为 2.7 GPa,冲击强度为 14.9 kJ/m²,综合性能优于现行使用的双酚类环氧树脂。对海因环氧树脂/二氨基二苯砜(DDS)固化物性能^[27]的研究表明,其强度高于双酚 A 型环氧树脂,力学性能和耐热性与 TDE-85/DDS 体系相当,弯曲模量与多官能环氧/DDS 体系相近。因此,海因环氧树脂与其它环氧树脂一样可用于复合材料的基体树脂。

4 海因环氧树脂的应用

4.1 电子封装材料

电子封装材料要求环氧树脂有良好的透过率、耐热性、高热导性、耐 UV 和光辐射以及耐潮性。环氧树脂体系是最常见的封装材料,但是环氧树脂固化物主要特点是质脆、冲击强度低,容易产生开裂、耐候性不强等,从而影响制品质量^[28]。双酚 A 环氧树脂和脂肪胺固化剂组合物的缺点是固化速度快,热稳定性差,使用温度高于 80 °C 即变色,透明性变差;此外,由于双酚 A 的苯环特性,这些封装材料的耐紫外线性差,长期暴露于紫外线下易分解^[29]。而海因环氧树脂具有优良的耐候性和耐化学品性,在电子封装领域具有很好的应用前景。Kasai 等^[22,30]合成了一种液体环氧树脂,以海因环或者氰尿酸等含氮杂环作为骨架,氮杂环和环氧基之间由很长的亚甲基相连,其结构式如图 5 所示。用酸酐和胺等固化剂可使树脂热固化,长亚甲基链使得环氧基自由度大、反应活性高,加速了固化反应过程,使得固化产物具有抗弯强度高(169.4 MPa)、透光性好(400 nm 下透光度为 90.1%)、柔韧性好(5.34 mm)及玻璃化温度变化小(182 °C)等优点,且此环氧树脂是液态的,可加工性好。因此,固化膜具备优异的机械性能和光学特性,可用于电子封装领域,如光学半导体的透明胶(例如 LED 的透明胶)、电子、光学或者精密仪器等的零部件的涂层和粘结。Haitko^[31]用环氧异氰尿酸酯、海因环氧和固化剂组合物做封装材料,在 125 °C 下老化 1 000 h 后,其透光度损失为 9.6%,紫外线照射后,透光度损失仅为 1.6%,因此具有热稳定性和紫外线稳定性好、透光度高等优点。王金红等^[32]制备了海因环氧树脂组合物,可用作耐高压元器件及集成电路的封装材料,比双酚 A 环氧和邻甲酚醛

环氧树脂组合物的介电强度高约 30%~60%,且同时具有良好的工艺性,适用于耐高压元器件的封装。



其中, n_1 和 n_2 是 2~6 的整数, n_3 和 n_4 是 2, n_5 和 n_6 是 1, R_4 - R_7 是 H 原子或 C1-10 的亚甲基, X_1 是式 a-c 中的一个(其中 R_1 - R_3 是氢原子或者 C1-10 的亚甲基)。

图 5 高柔韧性的液态海因环氧树脂的分子结构式^[22]
Fig 5 Structural formula of the liquid epoxy resins with high toughness^[22]

4.2 覆铜板的基板材料

高分子合成树脂和增强材料组成的绝缘层压板可以作为覆铜板的基板,但一直以来作为基板的合成树脂材料容易燃烧,现有的阻燃方式如添加溴含量很高的溴化环氧树脂来达到阻燃目的,虽然具备很好的阻燃效果,燃烧过程中会产生腐蚀性和毒性的卤化氢气体,且发烟量大,燃烧不完全时可能会产生致癌物质二噁英;此外,溴化环氧树脂的热膨胀系数都比非溴化环氧树脂的大,导致基板容易受热损坏。海因环氧树脂的海因环中含有 2 个 N 原子,因此海因环氧树脂属于不含卤素和磷的阻燃型环氧树脂体系,树脂分子结构内含有阻燃元素,阻燃效率高且持久,无挥发、溶出和渗出之物,对环境友好,可用于覆铜板的基板材料,符合板材绿色化的重要方向。李兆辉等^[33]在现有的组合物中添加海因环氧树脂(含量为 4%~12%)作为胶粘剂制备的覆铜板的阻燃性达到 UL94 V-0 级、剥离强度为 16.66 N、耐折次数高达 350 次,且能提高覆铜板的电气性能。郝志勇等^[34]利用苯并噁嗪/海因环氧树脂的共混树脂体系为基体树脂浸渍玻璃纤维布,制备得一种新型无卤无磷阻燃覆铜板基板材料,具有较好的热稳定性(起始分解温度 > 300 °C),阻燃性能可达到 UL94 V-0 级,表面电阻系数和体积电阻系数的数量级在 1 0¹⁴,有很好的电绝缘性。

4.3 绝缘材料

海因环氧树脂安全无毒、耐高温、可吸潮气、具有良好的绝缘性能,是新型的绝缘材料。研究发现,湿度是影响聚合物基混凝土绝缘子电气性能的主要因素,很微少的残留湿度量($\leq 0.2\%$)就会显著地影响其电气性能。为解决上述问题,Reighter 等^[35]发明了一种聚合物电绝缘混凝土用于室内或室外电力系统。混凝土由集料和粘料组成,其中粘料是海因环氧树脂。

由于海因环氧树脂极性大可以溶于水中、粘度低、易固化,因此选用海因环氧树脂做粘合剂。制备的聚合物混凝土的优点:海因环氧树脂可以作为水清除剂;由于其极性高,海因环氧树脂作浸渍剂比其它环氧树脂能达到更好、更均匀的浸渍效果。研究表明,只有海因环氧树脂浸渍的混凝土能用湿电锯切割,避免因再干燥过程而影响其电气性能。Roger等^[36]用流化床喷雾干燥机使以海因环氧树脂和芳香二羧酸聚酯为树脂基体的粉体形成热固性树脂涂层,用作电线的绝缘涂层,涂层具有很好的耐高温性能,可持续暴露在200℃的高温下。周键等^[37]用海因环氧树脂制备的树脂组合物作导热绝缘浇注胶,其粘度低($<8\text{ Pa}\cdot\text{s}$)、玻璃化转变温度高($T_g>130\text{ }^\circ\text{C}$)、热传导率高(在100℃下导热系数可达 $0.88\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。因此导热胶浇注工艺性好,固化过程不易形成缺陷,电机电器绝缘结构及绝缘材料导热性好,产品使用时产生的热量能快速散出,提高了产品安全和使用寿命。

4.4 材料抗菌剂

自然界中分布广泛的各种有害细菌和病毒给人们带来了很大危害。特别是医院或公共场合,人们身上的衣物相互接触易导致细菌和病毒的广泛传播。因此,具有抑菌、杀菌功能的高效抗菌材料成为新材料研究和开发的热点。5,5-二甲基海因结构中的酰胺官能团易和氯、溴、次氯酸钠、次溴酸钠等卤化试剂反应生成卤化海因,其中含有很高的活性卤素,具有很强的杀菌功效^[38]。这种小分子的卤化海因虽有着良好的稳定性和很强的抗菌性,但是不能被固载到各种基体材料的表面以形成非溶出型抗菌材料或各种需要抗菌功能的材料上,因此其应用范围受到很大限制。环氧基团能与羟基、氨基、羧基等表面活性基团在加热条件下形成化学键,因此,可以利用环氧基团将海因环嫁接到材料表面,然后和次氯酸盐作用而获得非溶出型卤胺抗菌材料^[39-41]。Liang等^[42]利用海因衍生物和环氧氯丙烷在氢氧化钾作用下室温合成了一系列的环氧卤胺前置体(海因环氧树脂),其中含有卤胺前置体(海因环)和活性键合基团(环氧基),致使小分子的卤胺前置体可通过环氧基以化学键结合到棉布等材料表面,经次氯酸盐处理后使材料具有抗菌性(反应过程如图6所示)。实验表明,在所合成的环氧卤胺前置体中,只有3-环氧丙基-5,5-二甲基海因极易溶于水,其它前置体都不是完全溶于水的;经3-环氧丙基-5,5-二甲基海因接枝的棉纤维耐洗性非常好,经过氯化处理,其表面含有0.15%氧化态氯,50次洗涤后再次氯化,棉纤维表面仍含有0.10%的氧化态氯。另外,3-环氧丙基-5,5-二甲基海因可完全溶于水,合成过程中可用水作为反应溶剂,其反应液可直接用于棉布等材料的接枝处理,操作简单,同时该反应在室温条件下进行无需加热,耗能少,节约资源。此外,3-环氧丙基-5,5-二甲基海因卤胺前置体除在棉布材料表面具有优异的抗菌效

果外,在沙子、聚酯材料和一些建筑涂层的表面也发挥着良好的抗菌作用^[43]。

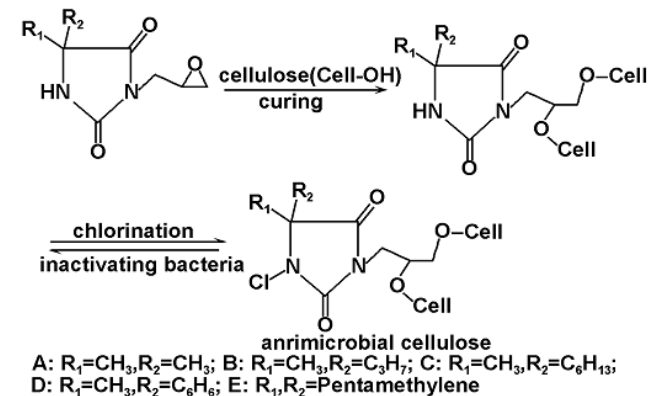


图6 基于3-缩水甘油基海因抗菌棉纤维的制备^[42]

Fig 6 Preparation of 3-glycidyl hydantoin based antimicrobial cellulose^[42]

4.5 其它领域的应用

海因环氧树脂除了以上领域的应用外,还有很多其它方面的应用,覃遵胜^[44]在环氧树脂体系中加入5%~50%的海因环氧树脂,可有效降低产品初始粘度,减少体系中起降低粘度用的环氧活性稀释剂(使体系的 T_g 值大幅度的降低)使用量,所以海因环氧树脂的加入在保证体系具有较低的粘度的同时具有较高的 T_g 值,此环氧树脂体系可应用于生产兆瓦级风力叶片。刘欣彤等^[45]采用海因环氧树脂和低粘度环氧树脂的共混型环氧树脂体系作为树脂基体,不仅能满足纤维增强复合材料真空导入成型对树脂低粘度的要求,还可以使复合材料制品具备优异的耐高温性能。Schmid等^[46]制备了缩水甘油醚海因和多元酚混合物,体系包括树脂是含有2个或3个缩水甘油基的缩水甘油基海因,固化剂是含有2个或3个酚羟基的单酚,以上两组分中至少一个是3个官能团;固化促进剂是四胺例如咪唑类。固化产物抗弯强度可达 $124\text{ N}/\text{mm}^2$,冲击强度达 $1.8\text{ N}\cdot\text{cm}/\text{mm}^2$,23℃下在水中浸泡4d的吸水率为2.7%。可以作为铸膜树脂、层压树脂、填充树脂使用,用于建筑材料和纺织纤维的表面加工和涂层,还用于制备透水膜。Sameer等^[47]用水溶性的海因环氧树脂和脂肪胺组合物作为纸张的添加剂,可使纸张的强度提高20%。O. Figovsky等^[48-49]在专利中介绍了一种以海因环氧树脂为主要树脂组分的涂层组合物,按质量分数由低聚物的二甲基海因环氧树脂(33.6~39.3)、氨基酚(10.4~14.3)、水(35.7~48.5)、丙酮醛树脂(3.8~10)构成,用于工业建筑物混凝土地板耐矿物油涂层,具有很高的耐磨性。Weiss等^[50]发明了一种海洋防污涂料,可有效控制其渗毒率,延长了防污涂料的使用周期。这种海洋防污涂料是一种可室温固化体系,由水溶海因环氧树脂、聚酰胺-胺、抑制剂、加速剂和膨胀剂等组成,涂层可吸水膨胀和热固化,适用于防污涂料。毒剂通过吸水膨胀的海因环氧树脂固化涂层从表面扩散出

来,避免了大量毒剂被水冲走,从而降低了毒剂的损失,延长了防污涂料的使用周期。此外,环氧树脂以含有海因环的固化剂固化后得到的固化产物同样具有类似海因环氧树脂固化膜的优异的物理化学性能^[51-52]。例如,Habermeier等^[53]合成了偏苯三酸酐的羧酸海因,这种二酐海因衍生物易溶于常用溶剂如二氧六环、丙酮和氯仿等有机溶剂中,与环氧树脂具有很好的相容性,作为双酚A环氧树脂固化剂,固化产物具有很大的强度、优异的深冲压性能、98℃下酸煮性能优异。

5 结 语

海因环氧树脂作为特种环氧树脂,保持了环氧树脂的原有应用性能;同时其乙内酰脲的杂环结构又赋予树脂优异的耐热性、耐紫外光照及水溶性等特性,在电子封装材料、覆铜板的基板材料、绝缘材料、材料抗菌剂及其它领域得到广泛应用。

从整体来看,海因环氧树脂研究的专利相对较多,研究论文较少。近年来,关于海因环氧树脂的应用研究的论文是以海因环氧树脂作为环氧卤胺前置体接枝在材料的表面做抗菌材料^[39-43,54],在织物、食品包装和

生物医用材料方面具有很大的应用潜力。另外,5,5-二甲基海因缩水甘油化得到的海因环氧树脂能完全溶于水^[13-18],依托建设“环境友好型、资源节约型”社会的国家宏观发展政策,海因环氧树脂的水溶特性,值得深入挖掘其应用价值,尤其是在工业重防腐领域中的应用。普通水分散型环氧树脂的耐化学品性比溶剂型环氧树脂固化物要差,还很难满足腐蚀防护技术的要求,其主要因素是树脂固化过程是在非均相体系中进行的,由水的蒸发、粒子的聚结、固化剂的扩散和交联反应等,是由一个水包油到油包水的相反转过程(如图7所示),最终导致内部交联不完全^[55-56]。而溶剂型环氧树脂体系的固化过程是在均匀相体系中进行的,树脂成膜是致密、均匀和连续的。由于两种类型树脂的成膜过程及结构的差异,使得溶剂型环氧树脂的耐化学品性优于水分散性环氧树脂。而海因环氧树脂的水溶特性,完全不同于水分散性环氧树脂体系水性化的机理,其依靠的是树脂本身海因杂环的强极性,树脂体系为分子级别的真溶液,是均相体系,具有溶剂型环氧树脂体系的特征。因此,绿色环保型水溶性海因环氧树脂在工业重防腐领域的应用值得深入研究和探讨。

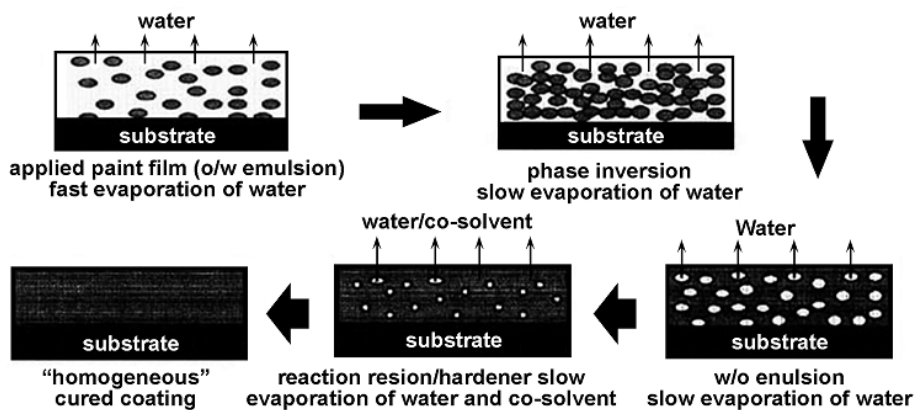


图7 水性树脂乳液相反转成膜过程示意图^[55]

Fig 7 Film formation of a waterborne coating (reverse emulsification process)^[55]

参考文献:

- [1] Frigione M E, Mascia L, Acierno D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11): 1021-1029.
- [2] Bateman J H. Hydantoin and its derivatives[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 692-711.
- [3] Lopez C A, Trigo G G. The chemistry of hydantoins[J]. Advances in Heterocyclic Chemistry, 1985, 38: 177-228.
- [4] Jones G L, Wimbish G H, McIntosh W E. Phenytoin: basic and clinical pharmacology[J]. Medicinal Research Reviews, 1983, 3(4): 383-434.
- [5] Elnagar H Y, Peters B C, Spielman E E, et al. Process for producing N-halogenated hydantoins [P]. US: 7999118, 2011-08-16.
- [6] Tezon J G, Vazquez M H, Blaquier J A. Androgen-controlled subcellular distribution of its receptor in the rat epididymis: 5-dihydrotestosterone induced translocation is blocked by antiandrogens[J]. Endocrinology, 1982, 111: 2039-2046.
- [7] Habermeier J. Epoxidharzeaus hydantoinen[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 1977, 63(1): 63-104.
- [8] Catsiff E H, Coulehan R E, Diprima J F, et al. Epoxy resin chemistry [M]. Washington: American Chemical Society, 1979. 115-135.
- [9] Habermeier J, Baumann D. Epoxide resin mixtures of heterocyclic N,N-diglycidyl compounds[P]. US: 3809660, 1974-05-07.
- [10] Habermeier J, Porret D. Certain diglycidyl esters of N-heterocyclic compounds [P]. US: 3686174, 1972-04-22.
- [11] Habermeier J, Porret D. Diglycidyl derivatives of compounds containing two N-heterocyclic rings [P]. US: 3726895, 1973-04-10.
- [12] Batzer H, Habermeier J, Porret D. Diglycidyl compounds of monohydroxyalkyl hydantoins [P]. US: 3772326, 1973-11-13.

- [13] Jain R K, Chandra S. Hydantoin based epoxy resins[J]. Pigment and Resin Technology, 1992,(5):13-17.
- [14] Ma C Y. Method for synthesizing water-soluble hydantoin epoxy resin [P]. CN: 101307131, 2008-11-19.
- [15] Ma C Y, Wu Y X, Meng J. Synthesis of epoxy resin of 5,5-dimethylhydantoin[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2008, 25(6):29-32.
- [16] Wu Y X. Study on the preparation and the properties of hydantoin epoxy resin coatings[D]. Changsha: Hunan University, 2009.
- [17] Qin Z Y. Synthetic method of flame retardant type glycolylurea epoxide resin [P]. CN: 101624439, 2011-12-14.
- [18] Zhou N L, Xia X X, Liu L X. Studies on hydantoin derivatives(I)[J]. Thermosetting Resin, 1998,(3): 13-16.
- [19] Lee T M, Chen K M. Hydantoin or barbituric acid-extended epoxy resin [P]. US: 005130407, 1992-07-14.
- [20] Swarup S. A comparative study of bispheno l-A, hydantoin and cyanuric acid based epoxy resins using XRD[J]. Materials Sciences and Applications, 2011,(2): 1516-1519.
- [21] Zhang W, Liu Y X. Study on improving the toughness of hydantoin epoxy resin/anhydride system[C]//Beijing: World Congress on Adhesion and Related Phenomena, 2006. 553-556.
- [22] Mikio K, Toshiaki T, Yuki E. Epoxy compound with nitrogen-containing ring [P]. US: 0172522, 2013-07-04.
- [23] Nie Z, Guo W Q, Fei D J, et al. Reaction kinetics, thermal and mechanical properties of 1, 3-diglycidyl-5, 5-dimethyl hydantoin cured with PA and PSPA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(7): 55-59.
- [24] Hao Z Y, Li L. The research on curing reaction of blends based on benzoxazine and hydantoin epoxy resins [J]. New Chemical Materials, 2008, 36(11): 72-73.
- [25] Li L, Tian J L, Chen J N. Non-isothermal curing kinetic benzoxazine/hydantoin epoxy resin system[R]. Jeju Island: The 18th International Conference on Composite Materials, 2011. 1-4.
- [26] Li L, Tian J L, Chen J N. Synthesize hydantoin epoxy and preparation cured hydantoin epoxy/HHPA [J]. Journal of Materials Engineering, 2013,(3): 52-55.
- [27] Ling L, Tian J L. Preparation and curing kinetics of hydantoin epoxy/DDS system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(9): 161-167.
- [28] Zhu R C, Zhu X K. Application of epoxy resin system in the LED package[R]. Yueyang: Chinese Epoxy Resin Application Technology Institute "Fifteenth Academic Forum of Epoxy Resin Application Technology", 2011. 269-272.
- [29] Denl H, Reeh U. Casting resin compositions for sealing opto-electronic components [P]. US: 4178274, 1979-12-11.
- [30] Kasai M, Takeyama T, Endo Y. Epoxy compound with nitrogen-containing ring [P]. US: 2013/0172522, 2013-07-04.
- [31] Haitko D A. Optoelectronic device [P]. US: 2007/0295956, 2007-12-27.
- [32] Wang J H, Zhao X Q, Tang Y H, et al. A hydantoin epoxy resin composition for semiconductor device package [P]. CN: 102372901, 2012-03-14.
- [33] Li Z H. A halogen-free flame retardant epoxy resin composition and its application in flexible copper clad laminate [P]. CN: 101633770,2010-01-27.
- [34] Hao Z Y. Research on halogen-free and non-phosphorus flame-retardant key resin materials used in CCL[D]. Taiyuan: North University of China, 2008.
- [35] Reighter D H, Pa R. Concrete electrical insulator [P]. US: 4126598,1978-11-21.
- [36] Tamte R, Fialla P. High-temperature resistant electrically insulating coating powder [P]. WO: 85/05627, 1985-12-19.
- [37] Zhou J, Huang S X, Chen Q S, et al. Thermal insulation pouring glue and the preparation method [P]. CN: 102093665,2011-06-15.
- [38] Kang Z Z, Jiao Y C, Zhang B, et al. Research and applications of N-halamine biocidal materials[J]. Journal of Shanghai Normal University (Natural Sciences), 2012,41(5): 540-550.
- [39] Worley S D, Liang J, Chen Y J, et al. Biocidal N-halamine epoxides [P]. WO: 2006/099567, 2006-09-21.
- [40] Kocer H B, Cerkez I, Worley S D, et al. Polymeric antimicrobial N-Halamine epoxides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(8): 2845-2850.
- [41] Cerkez I, Kocer H B, Worley S D, et al. Epoxide tethering of polymeric N-halamine moieties[J]. Cellulose, 2012, 19(3): 959-966.
- [42] Liang J, Chen Y G, Ren X H, et al. Fabric treated with antimicrobial N-halamine epoxides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(20): 6425-6429.
- [43] Liang J, Wu R, Wang J W, et al. N-halamine biocidal coatings[J]. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2007, 34(2): 157-163.
- [44] Tan Z S. A epoxy resin system used in the production of megawatt wind blade and the preparation method [P]. CN:102702686,2012-10-03.
- [45] Liu X T, Meng X Q, Yang G. A room temperature curable epoxy resin composition and its preparation method [P]. CN:102977557,2013-03-20.
- [46] Schmid R, Schmitter A, Gutekunst F, et al. Mixtures of glycidylated hydantoins and polyhydric phenols and the use thereof for the preparation of plastic [P]. US: 4246366, 1981-06-20.
- [47] Sameer H, Eldin H T. A water-soluble hydantoin epoxide/polyamine system as a wet-strength additive for paper[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26: 1431-1436.
- [48] Kuznetsov A, Figovsky O, Kim I, et al. Composition for impregnation of floors [P]. SU: 1070144, 1980-01-30.
- [49] Figovsky O, Beilin D, Leykin A. Advanced patented protective nanomaterials and coatings[J]. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, 2013,10(1):102-109.

(下转第 05032 页)

- and intergranular corrosion [J]. *Scripta Materialia*, 1997, 36(10): 1211-1218.
- [56] Lehockey E M, Limoges D, Palumbo G, et al. On improving the corrosion and growth resistance of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 78: 79-83.
- [57] Lee D S, Ryoo H S, Hwang S K. A grain boundary engineering approach to promote special boundaries in Pb-base alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, A354: 106-111.
- [58] Xia Shuang, Zhou Bangxing, Chen Wenjie, et al. Evolution of grain boundary character distributions in Pb alloy during high temperature annealing [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(2): 129-133.
- [59] Zhang Xin, Wang Weiguo, Guo Hong, et al. Grain boundary character distributions of cold rolled and annealed Pb alloy after solid solution and pre-ageing treatments [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, 43(5): 454-458.
- [60] Schmachtel S, Pust S E, Kontturi K, et al. New oxygen evolution anodes for metal electrowinning: investigation of local physicochemical processes on composite electrodes with conductive atomic force microscopy and scanning electrochemical microscopy [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2010, 40(3): 581-592.

Influence of microstructure on the corrosion behavior of lead alloys

LI Jie, ZHONG Xiao-cong, JIANG Liang-xing, LV Xiao-jun, LIU Ye-xiang

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Lead alloys have been widely applied in hydrometallurgical electrowinning industry due to their high stability in H_2SO_4 system. Their corrosion resistance not only affects the cost, but also determines the quality of cathode product. Hence, corrosion resistance is a critical factor to evaluate the performance of lead alloys. The effects of grain size, morphology and distribution of second phases, and rolling process on their corrosion behavior are briefly reviewed. The microstructure feature of lead alloys with ideal corrosion resistance is summarized, and the prospects of grain boundary engineering and micro-analysis of localized corrosion behavior of lead alloys are also proposed.

Key words: grain size; segregation; eutectic; dendrite; rolling

(上接第 05025 页)

- [50] Weiss J, Portchester N Y. Top coat composition to improve marine antifouling performance [P]. US: 4177302, 1979-12-04.
- [51] Speranza G P. Epoxy resin composition containing a curing agent which is a reaction product of hydantoins formaldehyde and an amine [P]. US: 4581423, 1986-04-08.
- [52] Ohashi J J. Curableresin composition [P]. WO: 2005/016988, 2005-02-24.
- [53] Habermeier J, Knecht E, Gisler R. Carboxylic acid dianhydrides based on trimellitic anhydride [P]. US: 4286097, 1981-08-25.
- [54] Li R, Hua P, Ren X H, et al. Antimicrobial N-halamine modified chitosan films [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 534-539.
- [55] Wegmann A. Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings [J]. *Progress in Organic Coatings*, 1997, 32(1-4): 231-239.
- [56] Chen W, Zhang H C, Wu Y, et al. Preparation of the epoxy/polyacrylate complex latex I: effect of the acrylate monomers and their polymerizing on swelling behaviour of the epoxy latex particles [J]. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(12): 1651-1653.

Preparation and application of hydantoin epoxy resin

TANG Gong-wen^{1,2}, HUANG Xin²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China;

2. Institute of Tianjin Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, State Oceanic Administration, Tianjin 300192, China)

Abstract: Hydantoin epoxy resin is a new type of special epoxy resin, which was glycidylated hydantoin and its derivatives. It maintains the performance of ordinary epoxy resin. More over, heterocyclic structure of hydantoin makes hydantoin epoxy resin with good electrical isolation, heat resistance, weather resistance and abrasion performance. In this review, the preparation of 1,3-glycidyl hydantoin, glycidyl oxy hydantoin epoxy resin and hydantoin epoxy resin with high molecular weight were reviewed. The current research status about the performances of hydantoin epoxy resin was reviewed. The application of hydantoin epoxy resin in the fields of electronic packaging materials, substrate material of copper clad laminate, insulation material, antibacterial agent and so on were described. The development trend of hydantoin epoxy resin was further predicted.

Key words: hydantoin; hydantoin epoxy resin; glycidyl