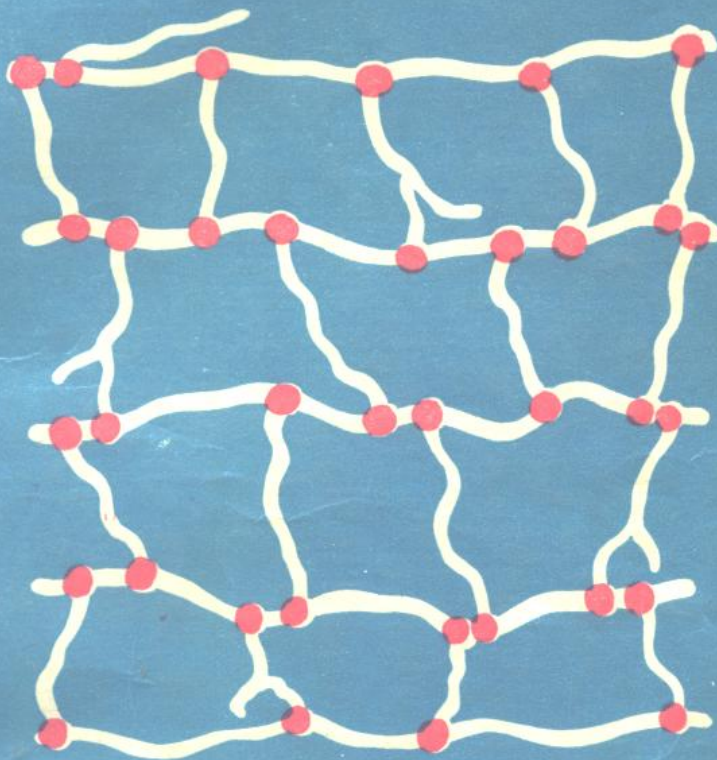


交联剂手册

〔日〕 山下晋三 金子東助 编



化学工业出版社

交联剂手册

〔日〕 山下晋三 金子東助 编

纪奎江 刘世平 竺玉书
等译

黄应昌 李德宝

纪奎江 审校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书系山下晋三、金子东助编的《架橋剤ハンドブック》一书的中译本。全书共分六大部，即有交联剂反应，橡胶硫化、塑料的交联、涂料的交联、胶粘剂的交联、固化，纤维的交联。书末附有交联剂商品一览表。书中全面系统地汇集并论述了聚合物的交联反应机理和实际应用技术，内容极为丰富，是当今世界上交联剂方面的一本专著。

本书可供从事聚合物加工及交联剂合成的工程技术人员、研究人员和有关大专院校师生参考。对于从事聚合物合成、生产技术管理以及有关交联剂销售人员亦有参考价值。

山下晋三 金子东助 编

架橋剤ハンドブック

株式会社大成社1981年

交 联 剂 手 册

纪奎江 刘世平 竺玉书

等译

黄应昌 李德宝

纪奎江 审校

龚浏澄

责任编辑：侯奎荣

周伟斌

封面设计：郑小红

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化学工业出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本787×1092¹/₁₆印张41插页1字数981千字

1990年7月第1版 1990年7月北京第1次印刷

印 数 1—2, 570

ISBN 7-5025-0188-6/TQ·150

定 价23.40元

译 者 说 明

交联反应是聚合物加工最重要的化学反应，它直接关系到聚合物制品的各项性能。例如橡胶只有经过硫化，才能获得宝贵的高弹性、强度及其它性能；涂料须经固化在被涂物表面形成牢固的漆膜，才具有耐高温、防腐蚀、绝缘等各项性能。很显然聚合物能否做为工程材料在使用部门应用，直接与交联反应过程密切相关。因此，有关交联反应的理论 and 实践历来成为聚合物加工工作者最关注的问题，并开展了极为广泛深入的研究。这就是我们把此书奉献给读者的原因。

本书虽名为手册，但从内容看已超出一般手册内容，它不仅系统地介绍了交联反应类型及机理，而且按橡胶、塑料、涂料、胶粘剂、纤维五个工业部门详细介绍了交联反应的技术实际。因而，本书成为目前聚合物交联方面最有参考价值的专著之一。

原书是由很多编者分章进行撰写的，内容取舍，写作风格不够平衡。在翻译过程中，对原书中明显的笔误和印刷上的错误，已做了订正，个别地方还加了注释。

本书交联剂反应及附表部分内容由纪奎江、由顺先同志译；橡胶硫化、塑料的交联及附表部分内容由刘世平同志译；涂料的交联由竺玉书、南仁植、孙承文、项庆安同志译；胶粘剂的交联、固化由黄应昌、张畅和同志译；纤维的交联由李德宝同志译；编者前言及附表由刘世杰、于沾澄、孟宪德同志译。全书由纪奎江同志负责整理并进行审校。

由于水平有限，翻译上的错误与不妥之处实所难免，盼请读者批评指正。

译者

一九八六年三月

推荐者的话

《交联剂手册》是一本独具特色的手册。它的特点除橡胶交联外还包括塑料、涂料、胶粘剂、纤维等领域的交联。这类手册在国外尚属鲜见。“硫化”一词只适用于橡胶，而“交联”的涵义则可用于橡胶以外的高分子材料。交联反应的种类很多，历来的研究者都按不同领域分别进行过研究，至今还没有一本书能把这些研究成果汇集起来。因此，本书的出版一定会引起国内外读者的欢迎。

交联反应是高分子间的“桥联”反应，其作用除能提高聚合物的耐热性、耐候性、机械性能等共性外，对橡胶、涂料、胶粘剂、纤维等还具有特殊的作用。各方面的技术人员如能经常使用本手册，将会拓宽自己的知识领域并从中得到意想不到的启示。另外，交联反应与成型、成膜、固化等过程都有关系，故交联反应速度及特性的控制是很重要的，如橡胶如果产生早期硫化就得不到质量均匀的制品；漆膜会出现皱折；胶粘剂层会出现剥离。众所周知，涂料、胶粘剂等易受水分、湿度、氧等的影响而出现意料不到的问题，为解决这些问题所采取的对策，对其它领域的研究也会有所启示。

新型交联剂及其改进是很重要的。它应用到全部的有机合成反应，这意味着需要综合的有机合成知识和最近情报信息。本手册难以包括科学的最新发展，这只有靠读者对本手册不断补充、完善。使其裨益于大家的学习和研究。

交联剂的新应用也是很重要的。交联型的胶粘剂、密封剂以及最近用感光树脂制造的平板印刷术、印刷、集成电路等都有显著的进步，并将日益发展下去。迄今，一直使用短波电子束提高超大规模集成电路的分辨率，这就需要具有与传统的交联反应不同的知识和交联剂，本手册就汇集了许多这方面的最新资料。

对橡胶硫化及漆膜固化来说，交联反应是很早就被采用的反应，但它有可能向意料不到的方面发展，并扩展到广义的功能高分子的研究中去。此外，在稳定酵素、功能性膜、分离膜等领域，本手册中虽未列出，交联反应也已不断得到了应用。

本手册按橡胶、塑料、涂料、胶粘剂、纤维五个应用部门分类编写的，并附有商品一览表。值得提出的是总论用21章篇幅记述了交联剂和交联反应。同时也考虑了总论与各分论之间的有机联系，在总论中还指出了对应于各分论的出处。如总论、各分论都能使读者满意，并能正确使用本手册，则实现了编者的宿愿。

京都大学名誉教授
古川淳二

R
02-313
3

编者前言

始于天然橡胶硫化的高分子三维化，不仅促进了弹性体的发展，而且也促进了具有各种性能和功能的塑料以及多种聚合物的发展，对各种复合产品的开发亦寄与厚望。交联反应除用于纤维及纸加工，提高新型胶粘剂及涂料的性能外，还对平板印刷术、医用高分子领域做出了贡献，其用途之广真是不胜枚举。在高分子的三维交联中起重要作用的是交联剂，随着时代的发展在各个领域中都根据不同的使用目的、用途大力研制开发了种类繁多的交联剂、交联促进剂及助交联剂。

另一方面，在科学技术分工越来越精细并趋向多样化的今天，需重新认识不同领域中使用的交联剂及相应的作用机理和应用技术，研制新型交联剂和交联方法，以提高和改善产品质量已成为非常重要的课题。

本书的编写计划由来已久，把如此众多的交联剂汇集成一手册实属困难至极。事实上，至今从未见过有这一类书籍问世。开始时编者们对此计划并不赞同，但在大成社各位先生的热情鼓励下，于1978年5月首次聚会，幸得各方面专家的赞同和鼎力相助，本书才克服重重困难得以和读者见面，实属幸甚。

在编写本书时，特别考虑了以下几点：

(1) 总论定为交联剂的反应，不受其它领域限制，对文献中出现的有代表性的交联剂及其反应都做了简洁的记述。

(2) 各分论，依据具体实例分为橡胶、塑料、胶粘剂、涂料及纤维五个部分，分别由各方面的专家执笔。

(3) 为了尽快掌握交联剂反应机理与实例之间的联系，在总论中对应加注了各分论的章节以便于引用。

(4) 最后，附有与交联有关的市售商品药剂一览表，供实际选用时查阅。

编写时出现了术语如何统一的问题。譬如，交联剂在橡胶工业习惯上称“硫化剂”，涂料工业用“固化剂”，塑料工业则用“交联剂”；日本橡胶协会确定为，“架桥剂”一词，而高分子学会则非“交联剂”一词不可。鉴于这种情况，本书只好使用各专业领域中一直沿用的术语，我想这样做定会使读者有亲切之感。

本书如果大家理解各领域交联剂的现状，提高及改善产品质量等方面有所帮助的话，将甚感高兴。

最后，对在百忙中为各分论执笔的先生们表示衷心感谢，并向对本书出版给予大力帮助的大成社出版部的村野、濑野、八代等诸位先生深表谢意。

山下晋三
金子東助
1981年7月

目 录

I 交联剂的反应	1	盐交联	28
前言	1	5.3 用亚硝基化合物交联	29
1. 用硫黄及硫黄同系物交联	3	6. 用卤素化合物交联	31
1.1 用硫黄交联	3	6.1 对吡啶的反应	31
1.2 硫黄-硫化促进剂体系	4	6.2 对叔胺 (第三胺) 的反应	31
a. 硫黄-硫化促进剂体系的配合	4	6.3 对双键的反应	32
b. 交联反应机理	5	6.4 对羟基的反应	32
c. 交联位置和交联结构	8	7. 用胺及氮丙啶化合物交联	33
d. 有效硫化体系	10	7.1 对含氯聚合物的反应	33
e. 早期硫化防止剂	11	7.2 对含氟聚合物的反应	34
f. 饱和高分子的硫黄交联	12	7.3 对氯磺基的反应	35
1.3 冷硫化体系	12	7.4 对溴化聚合物的反应	35
1.4 硫醇化合物	13	7.5 对羧基的反应	37
2. 用氧交联	15	7.6 对酯基的反应	38
2.1 自动氧化反应	15	7.7 对异氰酸酯基的反应	38
2.2 自动氧化催化剂	17	7.8 对环氧基的反应	38
3. 用有机过氧化物交联	17	7.9 对羟甲基的反应	39
3.1 有机过氧化物的分解	17	7.10 对磺酸盐的反应	39
3.2 对不饱和聚合物的反应	17	8. 用偶氮化合物交联	40
3.3 对饱和聚合物的反应	19	8.1 用二偶氮氨基苯交联	40
3.4 用有机过氧化物-助交联剂体系		8.2 用双叠氮化合物交联	41
交联	21	8.3 双偶氮酯	41
3.5 有机过氧化物的其它各种反应	23	8.4 双 (二巯基三氮杂茂) 衍生物	41
a. 有机过氧化物分解的促进作用	23	8.5 二氟二连氮化合物	42
b. 酸性物质的影响	23	9. 用异氰酸酯交联	42
c. 硫化促进剂的影响	23	9.1 对羟基的反应	42
d. 防老剂的影响	23	9.2 对氨基的反应	43
4. 用酚醛树脂及氨基树脂交联	25	9.3 对羧基的反应	43
4.1 对双键的反应	25	9.4 对巯基的反应	43
4.2 对腈基的反应	26	9.5 异氰酸酯交联机理	43
4.3 对巯基的反应	26	a. 异氰酸酯对含活泼氢化合物的相对	
4.4 对羧基的反应	26	反应速度	43
4.5 对羟基的反应	27	b. 二异氰酸酯对醇的相对反应速度	44
4.6 对环氧基的反应	27	c. 催化机理	44
4.7 其它	28	9.6 其它反应	45
5. 用醌及醌二肟衍生物交联	28	10. 用羧酸及酸酐交联	46
5.1 用 <i>p</i> -醌衍生物交联	28	10.1 对环氧基的反应	46
5.2 用 <i>p</i> -醌二肟及 <i>p</i> -醌二肟二苯酸		10.2 对羟基的反应	47

10.3 对异氰酸酯基的反应.....	47	18.1 对羟基的反应.....	61
11. 用醛类交联.....	48	18.2 对羧基的反应.....	61
11.1 对双键的反应.....	48	18.3 对磺基的反应.....	61
11.2 对羟基的反应.....	48	18.4 对乙酸酯基的反应.....	62
11.3 对二甲苯的反应.....	48	18.5 对腈基的反应.....	62
11.4 其它反应.....	48	18.6 对乙酰丙酮基的反应.....	62
12. 用醇类交联.....	49	19. 用硅烷化合物交联.....	63
12.1 对氯磺基的反应.....	49	19.1 对硅烷醇基的反应.....	63
12.2 对异氰酸酯的反应.....	49	a. 醋酸基硅烷.....	63
12.3 对纤维素的反应.....	49	b. 硅氧硅烷.....	63
12.4 对氟橡胶的反应.....	50	c. 酮肟硅烷.....	64
12.5 对双键的反应.....	50	d. 氨基硅烷.....	64
12.6 对环氧基的反应.....	50	e. 氨基氧硅烷.....	64
13. 用环氧化合物交联.....	51	f. 其它.....	64
13.1 对羧基的反应.....	51	19.2 用硅烷偶联剂交联.....	65
13.2 对氯磺基及活性氯原子的反应.....	52	19.3 对双键的反应.....	66
13.3 对巯基及羟基的反应.....	52	19.4 对羟基的反应.....	66
13.4 对双键的反应.....	52	20. 光交联.....	67
13.5 对异氰酸酯基的反应.....	52	20.1 对肉桂酰基的反应.....	67
14. 用硼烷、硼酸、磷化物交联.....	53	20.2 对肉桂叉基的反应.....	68
14.1 用硼烷交联.....	53	20.3 对丙烯(取代)基的反应.....	68
14.2 用硼酸交联.....	53	20.4 对双键的反应.....	69
14.3 用磷化物交联.....	53	20.5 重氮基.....	70
15. 用偶极性化合物交联.....	54	20.6 二硫代氨基甲酸盐.....	70
15.1 对双键的反应.....	54	20.7 其它.....	71
15.2 对腈基的反应.....	56	21. 用电子线及 γ -射线交联.....	72
16. 用金属氧化物、过氧化物及硫化物 交联.....	56	21.1 多官能不饱和化合物.....	73
16.1 含氯类聚合物的交联.....	56	21.2 聚硫醇.....	73
16.2 对氯磺基的反应.....	57	21.3 聚卤素化合物.....	74
16.3 对羧基的反应.....	57	II 橡胶硫化.....	75
16.4 对硫醇的反应.....	58	1. 前言.....	75
16.5 对腈基的反应.....	58	1.1 交联和硫化.....	75
17. 用金属卤化物及有机金属卤化物交联.....	59	1.2 生胶和配合剂的消耗量.....	76
17.1 对吡啶侧基的反应.....	59	2. 硫黄体系硫化剂.....	77
17.2 对酰胺的反应.....	59	2.1 硫黄.....	77
17.3 对磺基的反应.....	59	2.1.1 粉末硫黄.....	77
17.4 对羧基的反应.....	60	2.1.2 不溶性硫黄.....	78
17.5 对酰胺肟基的反应.....	60	2.1.3 胶体硫黄.....	78
17.6 对腈基的反应.....	60	2.1.4 硫黄配合量和硫化橡胶物性 的关系.....	79
17.7 对双键的反应.....	60	2.2 氯化硫.....	80
18. 用有机酸金属盐、金属醇盐、有机金 属化合物交联.....	61	2.3 硒和碲.....	80
		2.4 硫黄给予体.....	80

2.4.1	二硫化秋兰姆	80	5.1.4	硅橡胶的过氧化物硫化	113
2.4.2	其它硫黄系硫化剂——四硫 化秋兰姆、吗啡啉衍生物、 二硫代氨基甲酸硒、有机 多硫化物	82	a.	硅橡胶类型的影响	113
3.	硫化促进剂	83	b.	过氧化物类型的影响	113
3.1	有机硫化促进剂发展史	84	c.	活性剂的影响	113
3.2	硫化促进剂的分类	85	d.	硫化温度、压力和时间的影响	114
3.2.1	二烷基二硫代氨基甲酸盐的 特点	85	5.1.5	乙丙橡胶和乙烯/醋酸乙烯酯 橡胶的过氧化物硫化	114
a.	二硫代氨基甲酸铵	86	5.1.6	聚氨酯橡胶的过氧化物硫化	114
b.	二硫代氨基甲酸钠	87	5.1.7	斌橡胶的过氧化物硫化	115
c.	二硫代氨基甲酸锌	87	5.1.8	丙烯酸酯橡胶的过氧化物 硫化	115
d.	硒、碲的二硫代氨基甲酸盐	88	5.2	金属氧化物硫化	115
e.	铅、铜、铁、镉、铋的二硫代 氨基甲酸盐	88	5.2.1	氯丁橡胶的硫化	116
3.2.2	黄原酸盐的特点	88	a.	金属氧化物的影响	116
3.2.3	秋兰姆促进剂的特点	89	b.	促进剂和硫黄的效果	116
3.2.4	用噻唑类促进剂硫化	90	5.2.2	氯磺化聚乙烯的硫化	117
a.	噻唑类的特点	91	a.	金属氧化物	117
b.	次磺酰胺类的特点	92	b.	有机酸	117
3.2.5	用碱性促进剂硫化	94	c.	促进剂	117
a.	醛胺类的性能	94	d.	环氧树脂	118
b.	胍类促进剂的特点	95	e.	其它硫化剂	118
c.	胺碱类	96	5.2.3	氯醇橡胶的硫化	118
3.2.6	硫脲类促进剂的效果	96	5.2.4	聚硫橡胶 (PTE) 的硫化	118
3.3	环氧丙烷橡胶 (POR) 的硫化	103	5.2.5	羧基橡胶 (COR) 的硫化	118
4.	硫化活性剂和防焦剂	103	5.3	用多元胺硫化	119
4.1	硫化活性剂	103	5.3.1	丙烯酸酯橡胶的硫化	119
4.2	防焦剂	106	a.	用多元胺硫化	119
5.	非硫黄系硫化剂	108	b.	其它硫化剂	119
5.1	过氧化物硫化	108	c.	各种硫化体系比较	119
5.1.1	有机过氧化物的选择标准	109	d.	特殊丙烯酸酯橡胶的硫化	120
5.1.2	各种因素对过氧化物硫化的 影响	110	5.3.2	氟橡胶 (CFM) 的二元胺 硫化	120
a.	橡胶种类的影响	110	5.4	用对醌二脒硫化	121
b.	填充剂的影响	110	5.4.1	丁基橡胶 (IIR) 的硫化	121
c.	增塑剂及其它配合剂的影响	111	5.4.2	二烯类橡胶的对醌二脒硫化	121
d.	过氧化物分解物的影响	111	5.4.3	三元乙丙橡胶 (EPDM) 的 对醌二脒硫化 (QDM)	122
e.	活性剂的影响	111	5.5	树脂硫化	122
f.	过氧化物用量的影响	111	5.5.1	丁基橡胶 (IIR) 的树脂硫化	122
5.1.3	在丁腈橡胶中过氧化物硫化 和秋兰姆硫化的比较	111	5.5.2	三元乙丙橡胶 (EPDM) 的 树脂硫化	122
			5.5.3	丁腈橡胶 (NBR) 的树脂 硫化	123

5.5.4 用环氧树脂硫化	123	3.5 交联温度和交联时间	152
5.6 用含氯化合物硫化	123	3.6 配合剂的影响	153
5.6.1 二烯类橡胶的硫化	123	a. 填充剂	153
5.6.2 乙烯基吡啶橡胶的硫化	123	b. 防老剂	153
5.7 用偶氮化合物硫化	124	c. 交联助剂	155
5.7.1 用双偶氮化合物硫化	124	4. 聚乙烯(PE)	155
5.7.2 用其它偶氮化合物硫化	124	4.1 交联聚乙烯的物性	156
5.8 用二异氰酸酯硫化	124	4.2 交联聚乙烯电缆	158
5.8.1 浇注型聚氨酯橡胶	124	4.3 聚乙烯泡沫	158
5.8.2 混炼型聚氨酯橡胶	125	a. 平板压力法	160
5.9 硅橡胶的室温硫化	125	b. 二段法	160
5.9.1 单组分型室温硫化硅橡胶	126	c. 连续发泡片材制造法	160
5.9.2 双组分型室温硫化硅橡胶	126	5. 乙烯/酸酐乙烯共聚物(EVA)	160
5.10 放射线硫化	126	5.1 EVA泡沫体	161
5.10.1 二烯类橡胶的放射线硫化	127	6. 氯化聚乙烯(CM)	162
5.10.2 硅橡胶的放射线硫化	127	7. 聚氯乙烯(PVC)	166
5.10.3 氟橡胶的放射线硫化	127	8. 聚丙烯的交联	168
5.10.4 乙烯/醋酸乙烯酯橡胶和乙 丙橡胶的放射线硫化	127	9. 不饱和聚酯树脂	169
5.10.5 敏化剂	127	9.1 固化机理	169
6. 关于其它的硫化体系	129	9.2 有机过氧化物的选择标准	169
6.1 就地硫化	129	9.3 低温~常温固化 (~30℃)	171
6.2 氨基酸硫化	131	a. 在0~2℃、5℃下的固化	171
6.3 共硫化	131	b. 在10℃下的固化	172
7. 硫化剂、促进剂的卫生性	134	c. 在20℃时固化	175
7.1 对生物体有害性的评价	134	d. 在30℃时固化	176
7.2 安全性的评价方法	134	9.4 中温固化 (50~100℃)	177
7.3 日本化学物质的安全性评价	135	9.5 高温固化(100~120℃以上)	185
Ⅱ 塑料的交联	143	10. 交联产物中残存过氧化物的分析	189
1. 序论	143	10.1 抽出和浓缩	189
2. 有机过氧化物	143	10.2 定性分析	189
2.1 有机过氧化物的分类、分解和 性质	148	10.3 定量分析	190
2.2 有机过氧化物的特性值	149	10.4 实施例	192
a. 活性氧量	149	a. 化学分析法——EPDM中的1,1- 二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基 环己烷的定量	192
b. 半衰期和活化能	149	b. GC分析——高密度聚乙烯中的 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧 基)-3-己炔的定量	193
3. 有机过氧化物交联的注意事项	151	附表 有机过氧化物的安全性、毒性	195
3.1 有机过氧化物的交联机理	151	Ⅳ 涂料的交联	200
3.2 聚合物的交联效率	152	1. 序论 涂膜的干燥和固化	200
3.3 有机过氧化物的交联效率	152	1.1 前言	200
3.4 有机过氧化物的用量	152		

1.2 涂料的组成	200	a. 异氰酸酯固化反应	232
1.3 涂料的干燥	201	b. 封闭型异氰酸酯	233
1.4 涂料用合成树脂和交联剂	202	4.2.3 可交联树脂热固化的反应	233
2. 用氨基树脂交联涂料	206	a. 酚醛树脂固化的反应	233
2.1 前言	206	b. 同酚醛树脂的预缩合	234
2.2 氨基树脂	206	c. 尿素树脂和三聚氰胺树脂的固化 反应	234
2.2.1 脲醛树脂	207	4.2.4 环氧树脂的酯化反应	234
2.2.2 三聚氰胺树脂	208	4.3 环氧固化剂	234
2.2.3 苯鸟粪胺甲醛树脂	208	4.3.1 脂肪族多胺	234
2.3 氨基树脂配合涂料的性质	210	4.3.2 改性脂肪族多胺	235
2.4 结束语	213	a. 分离出胺的双酚 A 加成物	235
3. 聚氨酯树脂涂料的固化	213	b. 未分离胺的双酚 A 加成物	236
3.1 前言	213	c. 胺与烷基环氧的加成物	236
3.2 聚氨酯树脂涂料的种类	213	d. 氰乙基多胺	236
3.2.1 油改性聚氨酯树脂涂料	213	e. 各种环氧乙烷及环氧丙烷的加 成物	236
3.2.2 湿固化聚氨酯树脂涂料	214	4.3.3 芳香族多胺	236
3.2.3 多羟基固化型聚氨酯树脂 涂料	214	4.3.4 改性芳香族多胺	236
3.2.4 封闭型聚氨酯树脂涂料	215	4.3.5 脂环族多胺	233
3.2.5 催化剂固化型聚氨酯涂料	215	4.3.6 改性脂环族多胺	239
3.3 异氰酸酯的化学	215	4.3.7 聚酰胺胺类	239
3.3.1 与多羟基树脂的反应	216	4.3.8 改性聚酰胺胺类	239
3.3.2 聚氨酯树脂涂料的固化	218	4.3.9 其它	240
a. 玻璃化温度的影响	219	5. 不饱和树脂涂料的交联	242
b. 羟基值的影响	219	5.1 不饱和树脂涂料及其交联固化	242
c. 分子量的影响	220	5.2 不饱和树脂	242
d. 固化催化剂	220	5.3 乙烯化合物	245
3.3.3 活化期的延长	223	5.4 交联方式	245
a. 用溶剂使活化期延长	223	5.5 催化剂交联(催化固化型涂料)	246
b. 用封闭剂延长活化期	224	5.5.1 自由基聚合催化剂和聚合促 进剂	246
3.4 聚氨酯涂料的漆膜性能	226	5.5.2 阻聚剂	247
3.5 结束语	226	5.5.3 其它添加剂	247
4. 环氧树脂涂料的固化剂	227	a. 蜡	247
4.1 环氧树脂涂料	227	b. 触变剂	252
4.2 环氧树脂的固化反应	228	5.5.4 固化条件	252
4.2.1 环氧基同固化剂的交联反应	228	5.6 光照交联(光固化涂料)	252
a. 有机多胺固化	228	5.6.1 光聚合引发剂	252
b. 卤化硼络合物(BF ₃ -胺络合物) 固化	231	5.6.2 光照射装置	253
c. 酮亚胺固化	231	5.6.3 光照射交联的实例	254
d. 酸酐固化	231	a. 清漆体系中的固化实例	254
4.2.2 改性环氧树脂的羟基同固 化剂的交联反应	232	b. 腻子体系中的固化实例	254

c. 色漆的固化	254	干燥	272
5.7 电子射线照射交联(电子射线固化涂料)	256	7.2 共轭型干性油的自动氧化和干燥	274
5.7.1 电子射线加速器	253	7.3 催干剂对干性油自动氧化反应的作用	275
5.7.2 电子射线照射固化	257	7.4 催干剂的种类和用法	276
6. 粉末涂料的交联	261	7.4.1 活性催干剂及其性质	277
6.1 前言	261	a. 钴	277
6.2 环氧树脂粉末涂料	261	b. 锰	277
6.2.1 粉末涂料用环氧树脂	261	7.4.2 辅助催干剂及其性质	277
a. 双酚 A 型环氧树脂	261	a. 铅	277
b. 线型酚醛树脂型环氧树脂	261	b. 钙	278
c. 脂环族环氧树脂	261	c. 铈	278
6.2.2 环氧树脂粉末涂料的固化剂	262	d. 锆	278
a. 双氰胺	262	e. 铈	278
b. 芳香族胺	262	f. 铁	278
c. 二酰肼	263	g. 铜	278
d. 酸酐	263	7.4.3 催干活性剂	278
e. 三氯化硼络合物	263	8. 涂料的螯合交联	280
f. 酚醛树脂	263	8.1 前言	280
g. 高酸值聚酯树脂	263	8.1.1 金属螯合物	280
6.2.3 环氧粉末涂料的热性质	263	a. 术语的意义	280
a. 反应性	263	b. 金属离子的配位数	280
b. 最低固化条件	264	c. 金属络合物和金属螯合物的类型	281
c. 烘烤条件	265	d. 配位键的方向性	281
6.3 聚酯粉末涂料	265	e. 螯合剂和给电子原子	283
6.3.1 粉末涂料用聚酯树脂	265	f. 螯合环的大小	283
6.3.2 聚酯粉末涂料的固化剂	265	8.1.2 螯合物交联时应注意的问题	285
a. 三聚氰胺树脂	266	a. 有效地使用螯合物的方法	285
b. 封闭型异氰酸酯	267	b. 基料树脂的选择和设计	285
c. 酸酐固化	267	8.2 钛、锆、铝螯合物的性质和应用	286
d. 环氧树脂	268	8.2.1 钛螯合物	286
e. 三缩水甘油基聚异氰酸酯(TGIC)	268	a. 烷氧基钛	286
f. 不饱和聚酯的过氧化物固化	268	b. 钛螯合物	288
6.4 丙烯酸树脂粉末涂料	269	c. 钛螯合物的应用	292
6.4.1 热固性丙烯酸	269	8.2.2 锆螯合物	298
6.4.2 丙烯酸树脂粉末涂料的交联方式	269	a. 基本性质	298
a. 带缩水甘油基树脂的多元羧酸固化	269	b. Zr 的烷氧基化合物	300
b. 自交联型	270	c. 锆螯合物	301
c. 其它	271	d. 长链羧酸盐	302
6.5 结束语	271	e. 醋酸锆	302
7. 氧化聚合型涂料的交联	271	f. 锆螯合物的应用	302
7.1 非共轭型干性油的自动氧化和		8.2.3 铝螯合物	303

a. 烷氧基铝	304	2.11.1 环氧树脂的种类	334
b. 铝螯合物	305	2.11.2 固化	334
c. 铝螯合物的应用	306	2.11.3 固化剂的添加量	335
V 胶粘剂的交联、固化	312	2.11.4 脂肪族多胺	338
1. 前言	312	2.11.5 脂肪族多胺加成物(低毒性, 无毒性)	340
2. 热固型胶粘剂	315	a. 聚酰胺	340
2.1 脲醛树脂	315	b. 环氧加成物	341
2.1.1 脲醛树脂胶粘剂的制备方法	315	c. 环氧乙烷, 环氧丙烷加成物	341
2.1.2 胶粘剂的使用方法和固化	315	d. 氰乙基多胺	341
2.2 三聚氰胺甲醛树脂	318	2.11.6 芳香族多胺	341
2.3 苯基三聚氰二胺甲醛树脂	319	2.11.7 仲胺	342
2.4 甲基三聚氰二胺甲醛树脂	320	2.11.8 叔胺	342
2.5 酚醛树脂	321	2.11.9 有机酸及酸酐	342
2.5.1 反应和制法	321	2.11.10 树脂初期缩合物	343
a. 甲阶酚醛树脂	321	a. 酚醛树脂	343
b. 线性酚醛树脂	322	b. 其它树脂	344
2.5.2 使用方法和固化	323	2.11.11 三氯化硼-胶络合物	344
a. 胶合板	323	2.11.12 双氰胺	345
b. 集成材、木工	323	2.11.13 多硫化物(聚硫橡胶)	345
c. 金属	323	2.11.14 聚硫醇	345
d. 无机纤维	324	2.11.15 多胺/硫脲缩合反应产物	346
e. 砂纸、砂布	324	2.11.16 杂环二胺	346
f. 砂轮、铸件砂型、刹车片的粘 结剂	324	2.11.17 2-乙基-4-甲基咪唑	346
2.6 间苯二酚甲醛树脂	325	2.11.18 B-阶环氧树脂	347
2.6.1 反应和制法	325	2.11.19 微胶囊	347
2.6.2 固化和使用方法	326	2.11.20 分子筛	347
2.6.3 中高温固化	327	2.11.21 潜伏性固化剂	348
2.6.4 其它	327	a. 二酰肼	348
2.7 二甲苯甲醛树脂	327	b. 胍	348
2.7.1 合成、使用方法和固化反应	327	c. 咪唑	348
2.7.2 酚醛改性二甲苯甲醛树脂	328	d. UNISSET A-300	348
2.8 呋喃树脂	328	e. 超高速固化装置	348
2.9 不饱和聚酯树脂	329	f. 其它	348
2.9.1 合成和固化反应	329	2.11.22 酮亚胺	349
2.9.2 固化和使用方法	330	2.11.23 其它固化剂	349
a. 常用胶粘剂一例	330	a. 胺基烷氧基二氧硼杂六环	349
b. 光学玻璃的胶粘剂	330	b. 胺-硼烷	349
c. 聚酯装饰板的成型	330	c. 硼氧烷-胺加成物	349
2.10 邻苯二甲酸二烯丙酯树脂	331	d. 二丙酮丙烯酰胺(DAA)的胺加 成物	349
2.10.1 预聚体的合成和性质	331	2.12 异氰酸酯(乌利当系或聚氨酯 类)胶粘剂	350
2.10.2 使用方法和固化	332		
2.11 环氧树脂	334		

2.12.1 异氰酸酯的反应	350	a. 与金属氧化物的反应	370
a. 和—OH的反应	350	b. 与金属过氧化物的反应	371
b. 和—NH基的反应	351	c. 有机过氧化物、有机氧化剂	371
c. 和—SH基的反应	351	d. 与醛类反应	371
d. 和—N=C=O基的反应	351	e. 与酚树脂反应	371
e. 其它反应	351	f. 与环氧树脂的反应	371
2.12.2 异氰酸酯系胶粘剂和交联反应	351	g. 与异氰酸酯反应	371
a. 多异氰酸酯型	351	3.7.2 聚硫橡胶系的密封剂、胶粘剂	371
b. 多异氰酸酯加成物型	352	3.8 二烯类液体橡胶	373
c. 多元醇/多异氰酸酯型	352	3.8.1 羟基末端的液体橡胶	373
d. 聚氨酯预聚物体系	354	3.8.2 羧基末端的液体橡胶	373
e. 热塑性聚氨酯	356	3.8.3 其它官能团	374
f. 其它胶粘剂体系	356	3.9 聚硅酮	374
3. 橡胶系胶粘剂	360	3.9.1 聚硅酮RTV	375
3.1 橡胶的交联反应	360	a. 一液型	375
a. 硫黄硫化	360	b. 二液型	375
b. 过氧化物硫化	361	3.9.2 硅酮压敏胶粘剂	376
c. 醌硫化	361	3.9.3 低温固化硅橡胶	376
d. 树脂硫化	361	4. 热塑性胶粘剂的固化	378
e. 其它	361	4.1 热固化型丙烯类树脂	378
f. 借助官能团的交联	361	4.1.1 各种侧基的交联反应	378
3.2 天然橡胶胶粘剂	362	a. 羧基	378
3.2.1 NR胶乳胶粘剂	362	b. 环氧基	379
3.2.2 NR溶液型胶粘剂	363	c. 羟基	380
3.2.3 再生橡胶, 解聚橡胶	363	d. 酰胺基	380
3.2.4 天然橡胶衍生体系胶粘剂	364	e. 羟甲基化丙烯酰胺基或丁氧甲基丙烯酰胺基	380
3.3 聚异丁烯系胶粘剂	364	f. 双键结合	380
3.3.1 醌硫化	365	4.1.2 热固化型丙烯系胶粘剂	380
3.3.2 硫黄硫化	365	4.2 热固化型聚醋酸乙烯酯	382
3.3.3 树脂硫化	365	4.3 聚乙烯醇(PVA)	382
3.3.4 氯化丁基橡胶的金属交联	365	4.4 乙烯/丙烯酸共聚物	382
3.4 丁腈橡胶(NBR)系胶粘剂	366	4.5 聚酰胺	382
3.5 苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)系胶粘剂	367	4.6 尼龙	382
3.5.1 溶液型胶粘剂	367	4.7 饱和聚酯	382
3.5.2 胶乳型胶粘剂	367	5. 其它	383
3.5.3 其它的SBR系胶粘剂	368	5.1 复合型胶粘剂(结构胶粘剂)	383
3.6 聚氯丁二烯系胶粘剂	368	5.1.1 乙烯树脂/酚醛树脂	385
3.6.1 CR溶液型胶粘剂	368	5.1.2 丁腈橡胶/酚醛树脂	387
3.6.2 CR乳液型胶粘剂	370	5.1.3 丁腈橡胶/环氧	388
3.7 聚硫橡胶系胶粘剂	370	5.1.4 CTBN/环氧	389
3.7.1 聚硫橡胶的交联反应	370	5.1.5 尼龙/环氧型	389

5.1.6 聚氨酯/环氧型.....	390	处理	425
5.1.7 饱和无定型聚酯/环氧型.....	390	1.5.4 新的催化剂	427
5.1.8 环氧/酚醛树脂型.....	390	1.5.5 特殊的加工方法	429
5.2 低聚物	391	1.5.6 开发新型的加工处理剂	429
5.2.1 厌氧性胶粘剂	391	1.5.7 棉针织制品的加工	431
5.2.2 二液型瞬时胶粘剂 (SGT) ...	392	1.6 <i>N</i> -羟甲基类 <i>N</i> -烷氧基羟甲基加	
5.2.3 光固化型胶粘剂	393	工处理剂	432
5.2.4 催化固化型胶粘剂	393	1.6.1 合成方法与命名	432
5.3 压敏胶粘剂	394	1.6.2 加工处理剂和加工后纤维素	
5.3.1 橡胶类压敏胶粘剂	394	的性能	433
a. 部分交联.....	394	2. 在其它纤维中的交联	440
b. 热固化.....	394	2.1 羊毛的化学定形和防缩加工	440
c. 光固化.....	395	2.1.1 羊毛纤维的构造	440
5.3.2 丙烯酸类压敏胶粘剂	395	2.1.2 毛织物的定型	446
5.3.3 压敏胶粘剂的光固化	395	2.1.3 定形机理	446
5.3.4 湿气固化	396	2.1.4 防缩加工	449
VI 纤维的交联.....	398	2.2 在其它纤维中的交联	450
1. 棉织物的树脂加工	398	资料篇 市售交联剂一览	451
1.1 前言	398	橡胶·硫化剂.....	451
1.2 防皱加工	399	橡胶·硫化促进剂.....	459
1.3 洗可穿加工	405	橡胶·硫化促进剂, 活性剂.....	484
1.3.1 工业的发展	405	橡胶·防焦剂.....	489
1.3.2 用甲醛交联的纤维素	407	有机过氧化物.....	491
1.3.3 用环氧化合物进行洗可穿		氨基树脂——醇酸树脂的交联剂.....	507
加工	413	金属皂——涂料的干燥剂, 不饱和树脂	
1.4 耐久压烫加工(PP加工)	416	的固化促进剂.....	513
1.4.1 概要	416	有机硅烷, 有机金属化合物.....	524
1.4.2 前烘焙法	418	不饱和树脂交联剂——乙烯基单体, 反	
1.4.3 后烘焙	419	应性稀释剂等.....	537
1.4.4 去污加工(SR加工)	420	光聚合引发剂与敏化剂.....	560
1.5 最近树脂加工的研究	420	聚氨酯交联剂——异氰酸酯, 多元醇,	
1.5.1 游离甲醛的对策	420	胺及其它.....	573
1.5.2 低加重率(add on)的树脂		环氧树脂固化剂.....	583
加工法	423	纤维用树脂整理剂.....	627
1.5.3 树脂加工的前处理——液氮			

I 交联剂的反应

前 言

聚合物的交联除能提高其耐热性及使用寿命之外，还能改善机械性能及耐候性，特别是对橡胶不可缺少的是赋予高弹性。为此，多数场合采取的手段是使用交联剂。

用交联剂使聚合物生成三维结构始于用硫磺对天然橡胶的硫化。1834年，N. Hayward发现在生胶中加入硫磺，经加热可提高橡胶的弹性，增长使用寿命。1839年C. Goodyear获得了此专利权，并独自完成了硫化方法。由于这种硫化方法的开发，使作为新奇物质的天然橡胶发展成工业用原料，这加速了由G. Oenslager起始的有机硫化促进剂的开发(1905年)。

另一方面，从1910年Bakeland实现酚醛树脂工业化，至尿素、三聚氰胺等热固性树脂被实际应用，其后，把醇酸树脂、环氧树脂等开始作各种改性树脂的开发，到现在这些树脂的三维聚合物已被用于电气绝缘材料、机械用材料、耐腐蚀材料、耐热材料等所有的工业领域。

这期间，橡胶的交联除用硫磺、有机过氧化物之外，各种交联剂随着不同种类合成橡胶的开发而被实际应用。这里面，将酚醛树脂初期缩合物作交联剂制得耐热性弹性体的方法也被采用。和历史上早期橡胶加工化学相比，已有不少交联剂产生。

用这样的交联剂发生的交联反应，也被应用于后来出现的聚乙烯及聚氯乙烯等热塑性树脂的交联并生成三维结构，用作提高其耐热和使用寿命的手段。另外，众所周知的是作橡胶-树脂共混物的部分共交联剂，或生成各种热塑性弹性体。

有关交联方法不仅用作各种成型制品及

层压制品，对纤维及纸等的加工，另外，甚至在胶粘剂及涂料方面也被广泛应用。例如，在浸渍涂装用底涂使用的顺丁烯二化(Malein)油、高酸值醇酸树脂等水溶性树脂，以及和水溶性交联剂组合的氨基树脂、酚醛树脂等，用作水溶性烘烤涂料，随着电沉积涂饰法的出现，开始用于汽车车身的底涂，后又在铝窗框、预制件住宅的铁骨架，汽车零部件等大量使用。特别是对油墨、涂料的固化技术及感光树脂板的平板印刷中，交联剂及助剂的作用是非常重要的。此外，还可作为医用高分子材料的水溶性高分子的交联水凝胶，由此看到作为高附加价值的聚合物的意图而采用各种方法交联将是今后值得注意的。

这样看来，聚合物的交联反应机理是非常复杂的，关于详细的问题，多数只能大略说明交联反应形式的类型(结构)。因此，在能将这些反应加以利用的范围内，通过交联反应预见新领域并进行技术开拓是有用的。

在本书中，对橡胶、树脂、纤维、胶粘剂及涂料的各自领域，分别就交联剂使用的实际情况专门进行了叙述。因而，作为总论的“交联剂反应”当进行归纳的时候应关照下列几点。

1. 以交联剂的类别为标准进行分类，对聚合物的官能团，交联剂的化学反应只限于一般的叙述。

2. 有关这些反应的详细实际情况，请直接参考各部分的论述，在那里都有明确的记载。

3. 尚未被实际使用而有兴趣的交联剂只限于加以引用。

4. 用光及射线交联时使用的引发剂及助交联剂等因属必需, 故一并列入。

5. 这里叙述了关于以交联为目的的聚合物化学改性及交联的有兴趣的反应。

6. 无机化合物和聚合物的结合剂, 也做为交联剂包含在本总论中。

7. 将交联剂或交联剂的官能团和被交联聚合物的结构或官能团之间的相互关系, 汇总做成一览表, 并明确记载总论中各章序号, 以方便各部分论述的引用。

将所有领域涉及的交联剂汇总起来是非常困难的事, 也是作者力所不及的。但是, 把手头所有的文献进行整理, 已超出原来预想的稿件数量, 这样在最初计划要写的交联密度的测定方法、交联与物性以及交联技术只得全都割爱。

在执笔时限于时间及篇幅限制, 不完善的且偏颇的内容, 只好留待再版时加以改正。愿请读者、诸位先生及时予以斧正。