

科學圖書大庫

工業乳化液

編者 張志純

科學圖書大庫

工業乳化液

編者 張志純

徐氏基金會出版

目 錄

第一章 乳化物沿革	1	第四章 乾燥及硬化	27
第二章 化學理論	3	第一節 膜之形成理論	27
第一節 概述	3	第二節 最低膜成形溫度	28
第二節 乙烯基聚合反應	4	第三節 加強乾燥	28
第三節 乳化物聚合反應	4	第四節 平衡水分含量	29
第四節 共聚合反應	6	第五節 硬化	30
第五節 塑化作用	9	第五章 腹板塗佈法及含浸技術	34
第六節 最低膜成形溫度	10	第一節 氣刃塗佈法	34
第七節 乳化合聚物用主要單體	11	第二節 幕式塗佈法	34
第三章 乳化液特性	15	第三節 刮刀塗佈法	35
第一節 乳化穩定性及乳劑	15	第四節 填塞法	36
第二節 粒子大小	19	第五節 印花法	39
第三節 分子量	20	第六節 無篩印花法	39
第四節 氫離子濃度	21	第七節 膠版印花法	39
第五節 粘度及柔質力學	21	第八節 照相版印花法	40
第六節 影響黏度之因數	23	第九節 絹印術	40
第七節 交聯作用	24	第十節 輥佈法	42
第八節 水溶性聚合物	24	第十一節 噴佈法	43
		第六章 壁紙	45
		第一節 塗底	45
		第二節 印花法	47
		第三節 白凸紋	48

第四節	面層塗裝法.....	49	第五節	應用.....	75
第五節	預糊壁飾.....	49	第六節	包裝及貯存.....	75
第六節	乾上乾下法.....	52	第七節	安全措施.....	75
第七章	接着劑之植絨術	54	第八節	預聚合物範例.....	75
第一節	接着劑.....	54	第十一章	聚烏拉坦塗裝液	79
第二節	壓感接着劑.....	54	第一節	說明.....	79
第三節	熱封接着劑.....	55	第二節	典型特性.....	79
第四節	瓷磚接着劑.....	55	第三節	塗裝布之特性.....	80
第五節	植絨術.....	56	第四節	複合法.....	80
第八章	非編織布.....	60	第五節	施工法.....	81
第一節	低扁型非編織布用 粘合劑.....	61	第六節	包裝及貯存.....	81
第二節	高聳型非編織布用 粘合劑.....	68	第七節	安全措施.....	81
第九章	聚烏拉坦.....	70	第八節	烏拉坦乳膠.....	82
第一節	熱熔彈性體.....	70	第十二章	貯存及處理.....	83
第二節	可鑄性烏拉坦.....	71	第一節	貯存狀況.....	83
第三節	可輻性膠.....	71	第二節	污染.....	83
第四節	烏拉坦生成之化學 反應.....	72	第三節	容器.....	83
第五節	烏拉坦彈性體化學 品.....	72	第四節	貯槽.....	83
第十章	聚烏拉坦彈性系統	73	第五節	貯槽設計.....	84
第一節	說明.....	73	第六節	管道及閥具.....	84
第二節	典型特性.....	73	第七節	攪拌器及濕調器.....	84
第三節	彈性體之物理特性	73	第八節	裝設.....	85
第四節	加工性.....	74	第九節	幫浦.....	85
			第十節	濾器.....	85
			第十一節	內容物及溫度之 衡量.....	85
			第十二節	清理法.....	86
			第十三章	廢水處理.....	87
			第一節	廢水特性.....	87
			第二節	處理法.....	87

附 錄	89	四 瓦楞紙板幕式塗佈法圖解.....105
一 Scott Bader乳化聚合物.....	89	五 參考文獻.....108
二 技術資料範例.....	99	索 引.....110
三 紙之塗裝法圖解.....	101	

第一章 乳化物沿革

有史以來，人類使用天然物質作為油漆粘合劑及紙張布匹製造中之輔助料。此等物質係由摻有磨細的土顏料，黏土或木炭之動物油脂或植物漿汁等。不幸，因所用材料不能抵抗長時間之漸壞，此種古代藝術早已失傳。僅在溫度濕度恒定，黑暗無光之地洞及墓穴永存不爛之理想環境中，尚有樣本及範例可睹。例如，西班牙北部 Altamira 洞內油畫，至少齡高一萬五千歲，而法國南部 Lascaux 洞中者，可能已歷三萬寒暑。在埃及古墓內，有更多例證，顯示阿拉伯膠、蛋白質、動物膠及牛奶等均曾被用作護膜及接着劑。

此等天然材料雖廣泛用於油漆、紡織及造紙方面，然直至十七世紀始由 Lemery 將其區分為無機及有機化合物。後者係來自動植物有生命之物，曾使吾人相信其生成乃一種僅在活的有機物內發現之特殊『生命力』之傑作，決不可能在實驗室中由非有機根源製造者。1928年，Wohler由氫、及氮合成尿素——一種動物產品——便推翻此一理論。不久，甚多所謂『有機物質』均為無機材料製成，而有機化學發展成為『碳化合物的化學』。

1890至1910年間，製成若干完全新的材料——合成樹脂或稱人造樹脂 (Synthetic Resins)，於是現代塑膠工業誕生了。1901年 Rohm 製成丙烯酸酯聚合物，1909年 Baekeland 發明甲醛。1912年 Klatte 製出醋酸乙烯及氯化烯，並隨即將其聚合化為聚乙醇醇 (PVAL) 及聚氯乙烯 (PVC)。1927年聚丙烯酸酯開始商業性生產，而第二次世界大戰初期，聚合物浮化液之研究蒸蒸日上。最後，在過去三十年間，數不清的聚合物及高分子乳化液廣泛用於世界上每一角落。莫不以龐大之量生產，並日漸代替陳舊的傳統材料——往往係天然材料。

Scott Bader 公司乃此項發展之先進，於1946年開始製造苯乙烯丙烯酸高分子乳化液 (Styrene Acrylic Polymer Emulsions)。稍後，其乃英國第一家大量生產聚丙烯酸酯乳化液及水溶性聚丙烯酸酯的公司，繼而製造聚醋酸乙烯乳化液 (Polyvinyl Acetate Emulsions)。1957年，Scott Bader 展開聚偏二氯乙烯 (Polyvinylidene Chloride) 之實驗室工作，數年

2 工業乳化液

後大規模製造英國最先商業用 PVdC 乳化液。

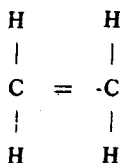
自是，發展工作指向造紙、織物、接着劑、油漆用高分子乳化物及溶液，乳膠稠化劑及非編織布用粘合劑。本書即係介紹此種多采多姿的實際與理論。

第二章 化學理論

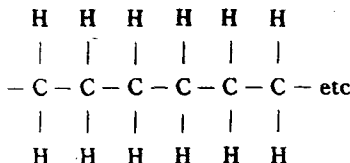
第一節 概述

嚴格言之，乳液 (Emulsion) 乃一種液體在液體內之擴散液 (Dispersion)。不過，乳化聚合物乃固體聚合物在水中之擴散液。由於其形成係藉一種始自擴散一液態單體 (Liquid Monomer) 於水中之製造法，因法得名而非得自最終產品也。

聚合物 (亦稱高分子， Polymer) 係由數目極多而重複的簡單單元構成之化合物。可為天然者，可為人造者。纖維素及橡膠乃自然界聚合物之例子。聚苯乙烯 (Polystyrene, P. S.) 及尼龍 (Nylon 亦譯為耐隆) 乃人造的聚合物。簡單而重複的單元為單體 (Monomer)，而單體經聚合化製成之最後聚合物分子，被稱為高分子 (Macromolecule，大分子)，因其分子量非常大，由數千至數百萬故也。最簡單的單體為乙烯，係一種氣體：

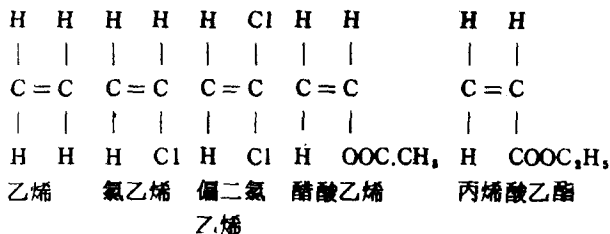


當乙烯在一種觸媒之存在下受熱及壓力的影響，可聚合化而成聚乙烯 (Polyethylene, P. E.)：



第二節 乙烯基聚合反應

所有用於乳化物聚合反應之單體材料可視其為一個或數個氫原子被他基 (Group) 代替之乙烯衍生物。



各該分子含有乙烯基 $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ 或偏乙烯基 $\text{CH}_2 = \text{C}<$ ，而其不安定之雙鍵張開以形成一起始成長鏈之活化區 (Reactive Site)。此一反應通常在自由根之存在下起始，熱，紫外線，或加入少許觸媒 (Catalyst) 或起始劑 (Initiator)，即可產生自由根。其乃不安定之化合物，為過氧化物、過碳酸鹽及過硫酸鹽等，於加熱或與還原劑混合時，釋放自由根。乳化物聚合往往係使用過硫酸鹽作為起始劑製造者。

乙烯基聚合反應可為一高度放熱反應 (Exothermic Reaction)。在製造法中移去此一熱量，為生產速率之嚴重限制，須特別留意確保隨時勿發生過大熱量。小心控制溫度及起始劑加入率，可變更聚合反應程度及最終分子量。此乃一將決定聚合物最終物理特性之因素。

另一將影響最終物理特性之因素，為單體之性質。若單體分子單元體積蓬鬆，如苯乙烯中之苯環，聚合物鏈之運動或旋轉，可受制於立體阻撓 (Steric Hindrance)，則該聚合物薄膜將硬而挺。反之，若單元為一長鏈，諸如丙烯酸辛酯中之辛基，將突出成一側鏈，防止該聚合物之鏈擠緊一起。假使側鏈並不太長，聚合物柔軟而有伸縮性，如在丙烯酸辛酯或乙基己基丙烯酸酯之情形，該聚合物粘性甚高。某些單體可互相共聚合化，事實上，往往運用綜合軟硬質聚合物之單體以便宜成本達成所需物理性能。

第三節 乳化物聚合反應

在多數乳化合聚合反應中，水溶性之過硫酸銨係用以起始在正常狀況下可溶於水之單體的聚合反應。如何使此二者進入同一相 (Phase) 及如何由擴

散單體之較大點滴形成極細粒子大小之乳化液，乃吾人之重要課題，其答案可洞察乳化物聚合反應之機構理論。最廣被公認及極易明瞭之理論，係由 Harkins 於 1947 年所提出而為 Smith 及 Ewart 於 1948 年所具體化者。

Harkins 陳示如需達成一相當之聚合反應率，必須使用一種界面劑 (Surfactant) 或肥皂。界面劑主含一親水基 (Hydrophilic) 及一恐水基 (Hydrophobic) 之綜合於一分子內。普通肥皂及清潔劑，乃界面劑之佳例，與油脂化合，使其可與水混合。一簡單實例為月桂醯基硫酸鈉，其長月桂醯基鏈



■ 1 界面劑分子

(Lauryl chain) 恐水而硫酸

根親水。一界面劑的分子，可如上圖示之：

當界面劑溶解於水中，濃度夠高時，各該分子趨於聚集一起，形成微膠粒 (Micelles)，超過之即形成微膠粒之濃度，稱為臨界微膠粒濃度 (Critical Micelle Concentration)。該濃度頗低，繫於界面劑之結構。Harkins 推論，在反應之初期，聚合反應主要係在此等微膠粒內振動，其中，一略溶於水之單體將透過水而在微膠粒內溶解化 (Solubilized)。水溶性起始劑亦將進入作為溶於水材料及不溶於水材料會合之場合。

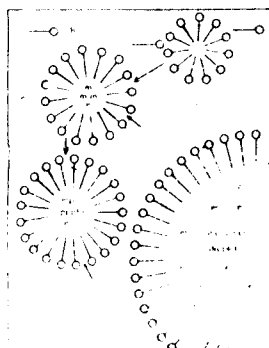
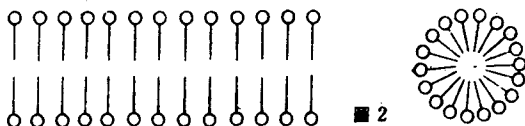


圖 3 初期—自由根 R 起始微膠粒中單位 m 之聚合反應形成聚合物 P

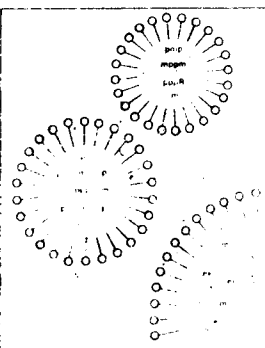


圖 4 主聚合化期—乳化劑濃度降低使較多單位溶入微膠粒以續成長中之根

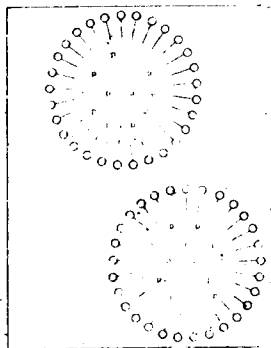
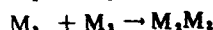
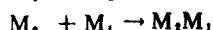
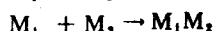


圖 5 末期—所有單體小滴用光，聚合反應完成

Smith 及 Ewart 數量化管制一單獨聚合物粒子內之聚合反應率及生成聚合物粒子數目之諸因數，此等論文發表後，其他學者曾予改正，有時竟反對是項理論。Medvedev 提出證明顯示聚合反應率係與粒子表面積成正比而非如 Smith 及 Ewart 所建議與粒子數目成正比。Van der Hoff 及其他人士指出早期理論係基於比較不溶於水之苯乙烯，故對較大水溶性單體應予修正之。1971 年 P. I. Lee 在 *Plastics & Polymers* 雜誌上檢討近年之研究工作對聚合反應係起始於具有不同水溶性單體之微膠粒內的見解表示另一種之學說。

第四節 共聚合反應

甚多高分子乳化物含一種以上單體單元，係將一種加於另一種上。在兩種以 M_1 及 M_2 代表之單體之情形，有四種可能方式互相加上，其成長中高分子鏈之末端不是 M_1 就是 M_2 ：



早期研究人士很快發現單體進入一成長中鏈之速率變動甚大，因在上述基本單體單元 $CH_2 = \dot{C}H - X$ 中以 X 表示之不同代基的影響各異。若干事例中， M_1 將不加於 M_2 單元上，且亦有時一單體將不加於末端係其同一品種之鏈上。由於單體反應各異之現實，若干雙單體曾被研究，而其共聚合反應特性係按其活性比 (Reactivity Ratios)： r_1 及 r_2 予以數量化。

若 r_1 及 r_2 均等於 1，上述四種可能反應之任何一種將會發生，並將生成完全隨機的共聚合物之或然率 (Probability) 相等。此時，單體將以其存在於該單體混合物中之比進入成長中的鏈。如 r_1 及 r_2 均小於 1，意味着該成長中的鏈的終端單元易於加在其他品種上面，適於生成若干含該二單體交互單元之鏈。一般言之，若 $r_1 \times r_2 = 1$ ，將形成一隨機共聚合物；若 $r_1 \times r_2$ 接近零，適於形成一完全交互系統。不過，若 r_1 或 r_2 較大，而另一種小，其聚合反應將小至不能再小，各該單體將僅加於其自己品種上，亦即，將發生均聚合反應。

誠然，直線式共聚合物之物理性能將亦決定於所用單體之性質。影響聚合物之硬或軟的方式有二：

第一種方式涉及聚合物分子之空間幾何學。例如，在一聚乙烯之鏈上，每一碳原子有二個氫原子（見圖6）

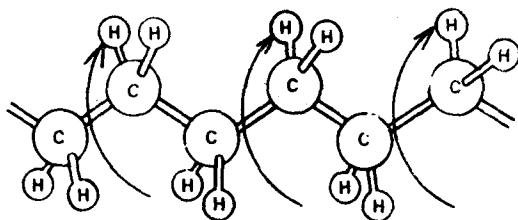


圖6 聚乙烯鏈

在圖6中，顯示碳原子連以四根棒以代表鍵（Bonds），而每一碳原子連接兩個氫原子。主鏈上鍵自由旋轉之能力乃決定在一特定溫度下聚合物是軟質或硬質之因數。在聚乙烯之情形，氫原子之體型小，允許自由運動，故非結晶性聚乙烯頗軟。不過，在每隔一碳原子處以如苯環之大基代替氫原子之一，例如聚苯乙烯，將獲得在室溫極硬之聚合物。

如斯，一般在一直線式聚合物中，若代替一主鏈上每隔一碳原子處之氫的基頗小，或者其所連接至主鏈（通常為碳）之原子未附有防止其旋轉之大基，得出者為比較軟的聚合物。換言之，應無立體阻撓以防止該主鏈旋轉。不過，在某一溫度下，此處所討論之各種聚合物，全體具備橡膠狀性能，除非其係交聯或係結晶性者。如斯，熱可克服硬質聚合物之立體阻撓。

圍着一直線式高分子聚合物主鏈上諸鍵之旋轉，涉及能的阻絕物（Energy Barrier）之克服，且有一顯明之過渡溫度（Transition Temperature），在其上該聚合物具備橡膠狀之性能，在其下，則硬而脆。此一溫度即所謂第二度過渡溫度或玻璃過渡溫度（ T_g ），接近該溫度時，聚合物主鏈之鏈作用變得不是凍結就是溶化，防止或容許旋轉。在典型乳化聚合物中，此一溫度將在 -100°C 與 $+100^\circ\text{C}$ 之間。

第二種方式：基本單體單元之性質顯然影響聚合物之硬質，於研究一實際情況，即有甚多隨機佈置之鏈，并非考慮一隔離中之聚合物鏈之時而愈倡。（見圖7）

圖7係一將分子繪成線狀之示意圖。若干隨機性，若干呈有秩序之線。若一聚合物之鏈係隨機分佈，當似屬軟質者，但如緊拼在一起，如在直線區域之情形，即使溫度高於其玻璃過渡溫度，該聚合物將相當堅硬。聚乙烯乃



圖 7 聚合物鏈之分佈

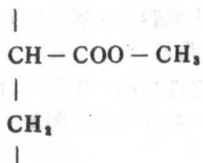
此種聚合物之一，僅由立體考慮，其應為最軟已知材料之一。在聚合物對稱之事例，諸鏈可如斯緊併一起，形成結晶區域，該圖即例示結晶性聚合物也。毫無疑意，為在一直線式聚合物獲得最大可撓性，必須將鏈保持分離。因此，代基的幾何形體顯著影響可撓性（Flexibility），如該基由鏈上突出，將排斥其他鏈也。下為單體例示此一論點：

單體

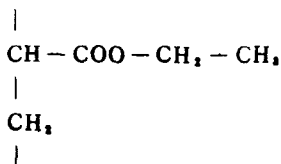
丙烯酸甲酯

室溫時之薄膜特性 Tg

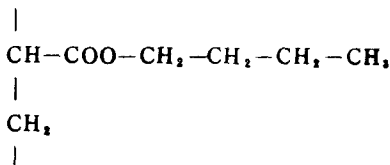
中硬度，不粘 0°C



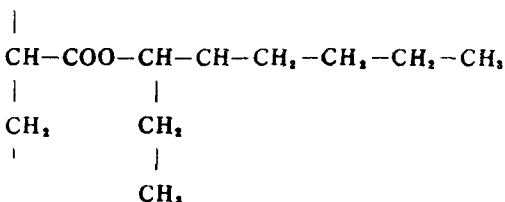
丙烯酸乙酯

軟，可撓，粘性 -23°C 

丙烯酸丁酯

甚軟，粘性 -60°C 

乙基己基丙烯酸酯

極軟，粘性 -85°C 

如斯，可見當側鏈長度增至4—8個原子時，聚合物變得非常軟而帶粘性。若側鏈長度增至8個碳原子上， T_g 開始再度上升，而聚合物變成如蠟性質，例如，聚鯨蠟基丙烯酸酯（16碳長）之 T_g ，據報為 35°C 。此乃由於其側鏈之長，足以引進石蠟型性能，而 T_g 趨於成為一種結晶側鏈融點之衡量。

對甲基丙烯酸酯，乙烯基酯如醋酸乙烯等，可撓性與側鏈長度間，存在有相似之關係。

第五節 塑化作用

大多數商業性高分子乳液不是共聚合物，就是藉加入一種塑化劑（Plasticizer）予以改良者。此因單獨一種聚合物，很少能提供在可接受之價格上所需求之諸性能。再者，若干生成硬質聚合物之單體較其他生成軟質塑化聚合物之單體價廉。硬質聚合物之外部塑化作業，故屬司空見慣。此

點涉及加入一可軟化該聚合物（勿需化學反應或共聚反應）之適當而相容的材料。

如斯材料之作用，為置身於聚合物鏈之間。不過，因非化學結合於聚合鏈上，塑化劑將由一物質遊動至另一物質，或者緩慢揮發，使聚合物於陳化（Ageing）後，通常歷相當長的期間，將變得顯著的較硬。塑化劑之分子量愈低，此種危險性愈大，而聚合性塑化劑常用於單體不能提供滿意的陳化特性之處。最普通之塑化劑為苯二甲酸酯，其中，苯二甲酸二丁酯（DBP）廣泛用以塑化聚醋酸乙烯及聚苯乙烯之均聚合物乳液（Homopolymer Emulsion）。

第六節 最低膜成形溫度

最低膜成形溫度（MFFT）可限制能用於乳化形態之聚合物的硬度。膜成形乃一複雜程序，涉及細微聚合物粒之併合（Coalescence）於一連續性薄膜內。在此一過程中，有強大的力拉攏各該粒子，但影響膜成形之主要因素為聚合物之玻璃過渡溫度。如聚合物係在其玻璃狀態，將不能生成一連續性薄膜。實際上，膜成形溫度可能低於聚合物之 T_g 若干度，此乃由於吸引力及乾燥中薄膜裡其他藥劑如水及乳化劑等之軟化作用。

若將一乳化液乾燥至其最低薄膜成形溫度以下，通常生成一粉狀膜之不連續系統，惟一能生成一連續性膜之方法為升高溫度至該聚合物融點以上。此法往往不切實際，因所需溫度可能對大多數應用過高。因此，MFFT 之測定，實務上非常重要。圖 8 顯示一測定 MFFT 之典型設備。

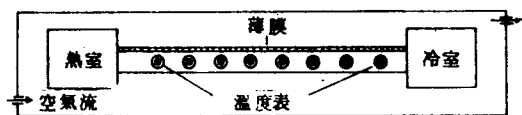


圖 8

該設備含一實心不銹鋼桿，長 1 米，沿桿長有若干凹窩。桿之一端浸入一熱室，通常藉恒溫之循環熱水加熱，另一端置入一冷室內，一般有乾冰。將整個設備封於一塑膠箱中，通入空氣以除去蒸發之水分。待潤滑之乳化液係展開於凹窩中之一個，當乳化液乾燥時，注意獲得一連續性薄膜之處，此點之溫度即為 MFFT，可由插入沿著桿長之孔中的溫度計讀出之。

MFFT 限制該能在正常乾燥狀況下由一乳化液沈積成一可用之內聚形

式之聚合物的硬度。不過，有時亦可能共聚合化活性基於聚合物鏈上。乾燥後，此等活性基將互相反應或與聚合物內其他活性材料起反應以產生一種聚合物，比否則由一乳化液沈積者更硬而較少熱溶性。

第七節 乳化聚合物用主要單體

製造乳化聚合物用主要單體可分為三類，均關係所形成之聚合物的硬度。

一、產生硬質聚合物之單體 此等單位生成顯著高於室溫之 T_g 。因此於大多數應用中需要加入一塑化共單體 (Plasticizing co-monomer) 或一外部塑化劑 (External Plasticizer)。

使用最廣者為苯乙烯，甲基丙烯酸甲酯及丙烯腈 (乙烯氰化物)。由於價廉，只要可能，多用苯乙烯。不過，因蓬鬆苯環所引起之立體阻撓，在高比率苯乙烯之場合，不可能設計出具備滿意的自行交聯性能之聚合物。此點防止其使用於甚多要求低度熱塑性 (Thermoplasticity) 或良好耐溶劑性之處。然，苯乙烯廣泛用於甚多嚴重性不大之處。其最重要者作為油漆、紙塗料、黏土、皮革面飾，及某些不需高度耐洗性織物處理料之結合劑用帶塑化丙烯酸單體的共聚物。亦用於帶丁二烯之共聚物以供黏土結合劑，地毯補強物及不太苛求之織物等應用，以及用於塑化形式以供加熱模造複合織物 (如鞋面加韌料) 及若干表面被覆等之應用。

甲基丙烯酸甲酯較苯乙烯昂貴，用於類似共聚物其技術優點較價格更為重要之處。此等優點為陳化中極佳色彩穩定性及，或許更重要者，能設計出具備滿意的交聯性能之乳化液，丙烯腈價格亦較苯乙烯為高，其趨於生產色彩穩定性較差之共聚物。不過，丙烯腈可生成較上述兩種單體所產出者更耐溶劑及油類之共聚物，因此，用於此一性能關係特別重要之場合。該三種單體之硬化效果相似。

二、產生中度硬質聚合物之單體 此等單體生成約為室溫之 T_g 的聚合物，最多僅需小程度之塑化作用。一般最重要者為醋酸乙烯。此種單體廣泛用以製造為乳化漆、接着劑、織物漿劑及低塗料等之乳化液。其所產生之聚合物，除非交聯，在水中較前此討論之共聚物易於軟化，對水解之抵抗力差。因此，正常聚醋酸乙烯乳液係用作內部應用之木接着劑，僅特級者可供外部應用。在正常狀況下，該聚合物係以一小比率塑化劑 (如 DBP) 塑化，或以一塑化其單體 (如丙烯酸酯，低碳二烷基順丁烯二酸酯或反丁烯二酸酯

