

聚合物乳液 合成原理 性能及应用

● 曹同玉 刘庆普 胡金生 编

化学工业出版社

聚合物乳液合成原理 性能 及 应 用

曹同玉 刘庆普 胡金生 编

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

聚合物乳液合成原理 性能及应用/曹同玉等编. —北京:
化学工业出版社, 1997. 4

ISBN 7-5025-1805-3

I. 聚… II. 曹… III. 高聚物-乳液聚合-基本知识 IV.
TQ316. 33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 22080 号

聚合物乳液合成原理 性能及应用

曹同玉 刘庆普 胡金生 编

责任编辑:周伟斌

责任校对:洪雅姝

封面设计:潘岱予

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市顺义板桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 19½ 字数 546 千字

1997 年 4 月第 1 版 1997 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数:1—4000

ISBN 7-5025-1805-3/TQ·946

定 价:38.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书,如有缺页、倒页、脱页者,请与本社发行部调换。

前 言

乳液聚合技术萌生于本世纪早期,30年代见于工业生产,目前乳液聚合已成为高分子科学和技术的重要领域,是生产高聚物的重要方法之一。许多高分子材料,如合成橡胶、合成树脂、涂料、粘合剂、浸渍剂、整理剂、絮凝剂,油田堵水调剖剂、光亮剂、添加剂、医用高分子材料、抗冲击共聚物以及其他许多特殊用途的合成材料等等,都可以大量地采用乳液法生产。每年世界上通过乳液法生产的聚合物数以千万吨计,用乳液聚合法生产的合成橡胶占其总产量的65%以上。当今世界上不少工业出现不景气、萧条和倒闭,而乳液法生产高聚物的工业却一直处于稳定发展之中,这是因为和其他的聚合方法相比,乳液聚合法有许多不可多得的优点。乳液聚合体系粘度低,易散热;既具有高的聚合反应速率,又可以制得高分子量的聚合物;合成聚合物乳液可以直接用作乳胶漆、粘合剂,并可作皮革、纸张、织物等的涂饰剂和处理剂等等;乳液聚合以水作介质,生产安全,污染环境小,且成本低廉;同时,所用的设备及生产工艺简单,操作方便,灵活性大。这些宝贵的特点赋予乳液聚合方法以强大的生命力。

早在40年代人们就已经开始致力于乳液聚合的研究,并取得了引人注目的成就,迄今仍在不断发展深化,每年都有大量关于乳液聚合的论文发表,新产品、新方法不断出现。尽管这样,乳液聚合的理论仍然还大大落后于实践,还很不成熟,远远不能满足指导生产实际的需要,有很多理论问题仍然处在争论之中。因此,为满足人们对三大合成材料日益增长的需求,继续开发乳液聚合技术,系统而深入地研究乳液聚合理论,确定关于乳液聚合的正确机理,建立起合理的、经得起实践反复考验的乳液聚合动力学模型,并用以指导乳液聚合的科学研究、生产控制及乳液聚合反应器的最佳设计和放大,乃是摆在这个领域里的工作者面前的重要任务。

本书主要参照英国 Blackley^①的《乳液聚合》、美国 Piirma^②主编的《乳液聚合》及英国 Warson^③的《合成树脂乳液的应用》三本书,并参考了近年来国内外有关乳液聚合及聚合物乳液应用技术的专著及论文编写而成。本书的前身是高分子化学丛书《乳液聚合》一书,在原书基础上,进行了大量修改和充实,尤其是大大加强了与生产实际和应用有关的内容,并对乳液聚合科学和技术的进展以及派生出来的新分枝着重进行了介绍。

全书共分十二章,编写工作的分工情况为:第一、二、六、七、八、十、十一及十二章由曹同玉编写,第五章由刘庆普编写,第三和第四章由曹同玉和刘庆普编写,第九章由曹同玉、胡金生、王艳君和袁才登编写。在编写过程中承蒙哈润华、戴俊燕、姚兆玲、许湧深、张敏莲、孙经武、龙复和苏蕴诚等同志进行了审阅和校核,提出了许多宝贵意见,并给予了多方面帮助,深表谢意。限于编者水平,书中可能会有不少错误,望读者批评指正。

编 者

-
- ① Blackley, D. C. : "Emulsion Polymerization", Applied Science Publisher Ltd. , London, 1975.
 - ② Piirma, I. : "Emulsion Polymerization", Academic Press, New York, 1982.
 - ③ Warson, H. : "The Application of Synthetic Resin Emulsions", Ernest Benn Ltd. , London, 1972.

目 录

第一章 绪论	1
1.1 乳液聚合的定义	1
1.2 乳液聚合技术发展简史和现状	3
1.3 乳液聚合的特点	5
1.4 本书各章内容简介	8
参考文献	9
第二章 乳液聚合原理	13
2.1 胶束的本质及其增溶作用	13
2.2 乳液聚合体系的物理模型	16
2.2.1 分散阶段	16
2.2.2 阶段 I (乳胶粒生成阶段)	18
2.2.3 阶段 II (乳胶粒长大阶段)	21
2.2.4 阶段 III (聚合完成阶段)	24
2.3 阶段 I 动力学理论	26
2.3.1 Smith-Ewart 关于阶段 I 的动力学理论	26
一、乳胶粒的生成	26
二、反应速率	31
2.3.2 Gardon 关于阶段 I 的动力学理论	33
一、自由基的吸收速率和乳胶粒表面积的关系	34
二、成核微分方程的建立	37
三、乳胶粒体积增长速率	37
四、阶段 I 持续时间及最终乳胶粒数的计算	39
五、阶段 I 时间-转化率关系	40
六、讨论	41
2.3.3 球形粒子对自由基吸收机理	43
2.4 阶段 II 动力学理论	48
2.4.1 Smith-Ewart 关于阶段 II 的动力学理论	48
2.4.2 关于 Smith-Ewart 递推公式的通解	54
2.4.3 Ugelstad 曲线	57
2.4.4 Gardon 关于阶段 II 动力学理论	61
一、聚合反应速率	61

二、一个乳胶粒中的平均自由基数	62
2.5 阶段Ⅲ动力学理论	65
一、基本理论	65
二、本体聚合数据拟合法求 K_t	67
三、自由体积法求 K_t	69
2.6 乳胶粒尺寸分布	71
2.6.1 总体平衡模型	72
2.6.2 间歇乳液聚合总体平衡模型的求解	73
一、阶段Ⅰ	73
二、阶段Ⅱ	76
三、阶段Ⅲ	76
四、理论预计和试验数据的比较	78
2.7 在连续反应器中的乳液聚合	78
2.7.1 简介	78
2.7.2 在釜式连续反应器中进行的乳液聚合理论模型	79
一、乳胶粒的生成	79
二、乳胶粒生长速度	80
三、乳胶粒的年龄和尺寸分布	80
四、乳胶粒数及聚合反应速率	81
五、和间歇反应器比较	84
六、加料中阻聚剂的影响	85
2.7.3 釜式连续反应体系的非稳特性	86
2.8 乳液聚合综合数学模型	88
2.8.1 定性理论	89
一、聚合反应机理与动力学	89
二、成核	89
三、聚结机理	89
四、核壳乳胶粒结构	91
2.8.2 乳胶粒的总体平衡	92
一、自由基数的分布	92
二、总乳胶粒尺寸分布	96
三、活性链的链长分布	97
四、死聚合物链长分布	100

2.8.3 乳胶粒中其他组分的平衡	102
一、均相乳胶粒	102
二、非均相乳胶粒	102
2.8.4 环境平衡	103
一、乳化剂的平衡	103
二、单体总量的平衡	105
三、单体珠滴的平衡	105
四、水相中的物料平衡	105
2.8.5 模型的应用	110
本章符号说明	110
参考文献	113
第三章 乳化剂	117
3.1 概述	117
3.2 乳化剂的分类	118
3.2.1 阴离子型乳化剂	118
一、羧酸盐类	118
二、硫酸盐类	118
三、磺酸盐类	119
四、磷酸盐类	119
3.2.2 阳离子型乳化剂	119
一、季铵盐类	119
二、其他胺的盐类	120
3.2.3 非离子型乳化剂	120
一、酯类	120
二、醚类	121
三、胺类	121
四、酰胺类	121
3.2.4 两性乳化剂	122
3.2.5 高分子乳化剂	122
一、合成高分子乳化剂	122
二、天然高分子乳化剂	123
3.2.6 聚合型(反应型)乳化剂	123
一、阴离子型	123

二、阳离子型	124
三、非离子型	125
四、两性型	125
3.3 在乳液聚合中乳化剂的作用	125
3.3.1 降低表面张力	125
3.3.2 降低界面张力	126
3.3.3 乳化作用	126
3.3.4 分散作用	127
3.3.5 增溶作用	127
3.3.6 导致按胶束机理生成乳胶粒	128
3.3.7 发泡作用	128
3.4 乳化剂的基本特征参数	128
3.4.1 临界胶束浓度	128
一、基本概念	128
二、测定方法	128
三、影响因素	130
3.4.2 胶束的形状、大小与荷电分率	136
3.4.3 增溶度	141
一、基本概念及测定方法	141
二、影响因素	142
3.4.4 HLB 值	146
一、基本概念	146
二、求取方法	148
3.4.5 浊点	152
一、基本概念	152
二、测试方法	153
三、影响因素	154
3.4.6 三相点	155
一、基本概念	155
二、测定方法	156
三、影响因素	156
3.4.7 转相点	158
一、基本概念	158

二、测定方法	159
三、影响因素	159
3.4.8 一个乳化剂分子在乳胶粒上的覆盖面积	161
一、基本概念及影响因素	161
二、测定方法	163
3.5 乳化剂的选择	164
3.5.1 以 HLB 值为依据选择乳化剂	164
3.5.2 以其他特征参数为依据选择乳化剂	167
一、三相点法	167
二、浊度法	167
三、转相点法	167
四、覆盖面积法	168
五、CMC 法	168
六、增溶度法	168
3.5.3 经验法选择乳化剂	168
一、参考前人的工作	169
二、优先选用离子型乳化剂	170
三、选择与单体分子化学结构相似的乳化剂	170
四、离子型与非离子型乳化剂复合使用	170
五、所选用的乳化剂不应干扰聚合反应	171
六、根据乳液聚合工艺选择乳化剂	171
七、考虑到聚合物乳液以后的应用选择乳化剂	172
八、应选择便宜易得的乳化剂	172
3.6 乳化剂对乳液聚合反应的影响	172
3.6.1 乳化剂对聚合速率及聚合度的影响	172
3.6.2 乳化剂对乳胶粒数目及直径的影响	174
3.6.3 乳化剂对聚合物乳液稳定性的影响	175
3.6.4 保护胶体	176
3.7 脂肪酸盐乳化剂	176
3.7.1 烃链长度的影响	176
3.7.2 反号离子的影响	178
3.7.3 烃链上双键的影响	179
3.8 松香酸皂乳化剂	181

3.9	硫酸盐及磷酸盐	184
3.10	阳离子型乳化剂	187
3.11	非离子型乳化剂	188
	参考文献	193
第四章	引发剂	197
4.1	概述	197
4.2	热分解引发剂	198
4.2.1	过硫酸盐在水介质中分解的动力学和机理	199
	一、过硫酸盐在水溶液中热分解机理	199
	二、过硫酸盐浓度对其热分解速率的影响	201
	三、氢离子浓度对过硫酸盐分解速率的影响	202
	四、温度对过硫酸盐分解速率的影响	204
	五、离子强度对过硫酸盐分解速率的影响	206
4.2.2	在乳液聚合体系中的其他物质对过硫酸盐分解的影响	207
	一、单体	207
	二、乳化剂	208
	三、乳胶粒	209
	四、其他物质	210
4.2.3	过硫酸根离子引发机理	211
	一、导致引发的初始自由基	211
	二、引发效率	213
	三、自由基进入胶束和乳胶粒的机理	214
4.2.4	过硫酸盐浓度对聚合速率的影响	215
4.2.5	其他热分解引发剂	218
4.3	氧化还原引发剂	221
4.3.1	过硫酸盐-硫醇氧化还原引发体系	223
4.3.2	过硫酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系	225
4.3.3	氯酸盐-亚硫酸氢盐氧化还原引发体系	227
4.3.4	过氧化氢-亚铁盐氧化还原引发体系	228
4.3.5	有机过氧化氢-亚铁盐氧化还原引发体系	229
	一、简介	229
	二、氧化剂	231
	三、还原剂	237

四、助还原剂	237
五、难溶亚铁盐	239
六、铁离子络合剂	239
4.3.6 有机过氧化氢-聚胺引发体系	240
4.3.7 其他氧化还原引发体系	242
参考文献	243
第五章 单体	246
5.1 概述	246
5.2 乙烯基单体	260
5.2.1 苯乙烯	260
5.2.2 乙烯	265
5.2.3 醋酸乙烯酯	268
5.2.4 氯乙烯	277
5.2.5 偏二氯乙烯	283
5.2.6 其他乙烯基单体	287
5.3 共轭二烯烃单体	287
5.3.1 丁二烯	287
5.3.2 异戊二烯	300
5.3.3 2,3-二甲基丁二烯与1,3-戊二烯	301
5.3.4 氯丁二烯	301
5.4 丙烯酸及甲基丙烯酸系单体	304
5.4.1 丙烯酸甲酯	306
5.4.2 甲基丙烯酸甲酯	306
5.4.3 丙烯酰胺	307
5.4.4 丙烯腈	310
5.4.5 丙烯醛	310
参考文献	310
第六章 调节剂	316
6.1 调节剂的种类	317
6.2 衡量调节剂效率的技术指标	319
6.3 影响调节剂消耗速率的因素	321
一、调节剂的分子量及分子结构的影响	321
二、反应条件的影响	324

6.4 调节剂对聚合物分子量及分子量分布的影响	329
参考文献	332
第七章 乳液聚合体系中的其他组分	334
7.1 电解质	334
7.1.1 电解质对聚合反应速率的影响	334
7.1.2 电解质对乳液稳定性的影响	337
7.1.3 电解质对乳液流动性的影响	338
7.2 分散介质	340
7.3 螯合剂	344
7.4 终止剂	346
参考文献	351
第八章 聚合物乳液的工业合成	353
8.1 乳液聚合生产工艺评价	353
8.1.1 间歇乳液聚合	353
8.1.2 半连续乳液聚合	355
8.1.3 连续乳液聚合	357
8.1.4 预乳化工工艺	358
8.1.5 种子乳液聚合	360
8.2 乳液聚合生产过程及产品质量的影响因素	361
8.2.1 乳化剂的影响	361
8.2.2 引发剂的影响	362
8.2.3 搅拌强度的影响	362
8.2.4 反应温度的影响	363
8.2.5 相比的影响	364
8.2.6 电解质的影响	364
8.3 在聚合物乳液生产过程中凝胶的生成及防止措施	365
8.3.1 凝胶现象及其危害	365
8.3.2 凝胶的成因及其防止措施	366
8.4 乳液聚合生产工艺及设备实例	369
8.4.1 丁苯胶乳的生产	369
一、生产配方和原料规格及作用	369
二、主体设备	371
三、主要质量控制指标	372

四、低温丁苯胶乳生产工艺	373
8.4.2 聚酯酸乙烯酯乳液生产	375
一、配方	375
二、生产工艺	376
8.4.3 聚氯乙烯糊树脂生产	377
一、配方	378
二、生产工艺	379
8.4.4 聚丙烯酸酯及其共聚物乳液生产	381
一、概述	381
二、生产配方及生产工艺	383
三、通用工艺流程	386
8.4.5 氯丁胶乳生产	388
一、生产配方	388
二、生产工艺	388
8.4.6 丁腈胶乳生产	390
一、生产配方	390
二、生产工艺	391
8.4.7 氯偏乳液生产	391
一、配方	391
二、生产工艺	392
8.4.8 ABS 乳液接枝共聚物	393
参考文献	394
第九章 乳液聚合技术进展	396
9.1 概述	396
9.2 非水介质中的乳液聚合	396
9.2.1 反相乳液聚合	397
9.2.2 非水介质中的正相乳液聚合	401
9.2.3 分散聚合	402
一、简介	402
二、分散聚合配方中各组分的作用与选择	403
三、成核与稳定机理	405
四、聚合动力学	407
9.3 无皂乳液聚合	408

9.3.1	简介	408
9.3.2	无皂乳液聚合理论	409
	一、无皂乳液聚合的成核及稳定机理	409
	二、无皂乳液聚合动力学	414
9.4	核壳乳液聚合	415
9.4.1	简介	415
9.4.2	核壳乳胶粒结构形态及影响因素	416
	一、加料方式的影响	416
	二、单体亲水性的影响	417
	三、引发剂的影响	418
9.4.3	核壳乳胶粒生成机理	419
9.4.4	核壳乳液聚合物的性能及其应用	419
9.5	乳液互穿聚合物网络	420
9.5.1	简介	420
9.5.2	LIPN 的性能	422
	一、聚合物的相容性	422
	二、玻璃化转变温度	423
	三、其他性能	423
9.5.3	LIPN 的应用	423
9.5.4	LIPN 与乳液半-IPN 和 IEN	425
9.5.5	典型的 LIPN 合成举例	425
9.6	微乳液聚合及聚合物微乳液	426
9.6.1	微乳液概念	426
9.6.2	研究聚合物微乳液的意义	428
9.6.3	O/W 型微乳液聚合	429
	一、成核机理	429
	二、聚合反应动力学	431
9.6.4	W/O 型微乳液聚合	433
	一、聚合反应机理	433
	二、微乳液乳胶粒结构形态	433
9.7	单分散大粒径聚合物微球的合成与应用	434
9.7.1	简介	434
9.7.2	合成方法	435

一、常规溶胀法	436
二、逐步溶胀法	436
三、二步溶胀法	436
四、动力学溶胀法	437
9.7.3 单分散大粒径聚合物微球的应用	437
9.8 乳液定向聚合	438
9.8.1 简介	438
9.8.2 反应机理	439
9.8.3 聚合动力学	440
9.9 辐射乳液聚合	446
9.9.1 简介	446
9.9.2 辐射乳液聚合的特点	447
9.9.3 辐射乳液聚合的实施方法	450
9.10 反应性聚合物微凝胶	452
9.10.1 简介	452
9.10.2 反应性微凝胶的合成	453
一、乳液聚合法	454
二、分散聚合法	455
三、溶液聚合法	456
四、沉淀聚合法	456
9.10.3 反应性微凝胶的性能	456
一、反应性微凝胶分散液的加工性能	456
二、反应性微凝胶的膜性能	459
9.10.4 反应性聚合物微凝胶的应用	459
参考文献	461
第十章 聚合物乳液的稳定性	468
10.1 乳胶粒的本质	468
10.2 憎液溶胶的稳定理论	471
10.3 影响聚合物乳液稳定性的因素	474
一、电解质的影响	474
二、表面活性剂及保护胶体的影响	477
三、机械作用的影响	481
四、冻结及熔化的影响	483

五、长期放置的影响	484
参考文献	484
第十一章 聚合物乳液性质及有关参数的测定	485
11.1 乳液类型的确定	485
11.1.1 O/W 型及 W/O 型乳液的确定	485
一、染料溶解法	485
二、相稀释法	485
三、电导法	485
四、荧光法	486
11.1.2 乳胶粒电性的测定	486
11.2 聚合物乳液固体含量及单体含量的测定	486
11.2.1 固体含量的测定	486
11.2.2 残余单体含量的测定	487
一、物理法	487
二、化学法	487
11.3 乳液性质的测定	489
11.3.1 乳液表面张力的测定	489
一、 \square 形丝法	489
二、珠滴重量法	490
11.3.2 乳液粘度测定	491
11.3.3 乳液稳定性的测定	492
一、机械稳定性	492
二、冻融稳定性	492
三、高温稳定性	492
四、pH 稳定性	493
五、稀释稳定性	493
11.3.4 乳液相对密度的测定	493
11.3.5 最低成膜温度的测定	493
11.4 乳胶粒尺寸及尺寸分布的测定	494
11.4.1 光散射法	494
11.4.2 消光法	496
11.4.3 肥皂滴定法	497
11.4.4 离心法	504