

GHC

高分子化学丛书

# 乳液聚合

胡金生 曹同玉 刘庆普 编



化学工业出版社

54.5156

394

高分子化学丛书

# 乳液聚合

胡金生 曹同玉 刘庆普 编

化学工业出版社

(京)新登字039号

## 内 容 提 要

乳液聚合是生产高聚物的重要方法之一。和其他聚合方法相比,它具有不少独特的优点,故乳液聚合技术和理论均发展很快。本书首先介绍了乳液聚合的定性和定量理论(第二章),然后讨论了构成乳液聚合体系的各个组分,即引发剂(第三章)、乳化剂(第四章)、单体(第五章)、调节剂(第六章)以及介质、电解质、终止剂及螯合剂(第七章)等,并介绍了乳液聚合技术的新进展及新方法(第八章),另外还讨论了聚合物乳液的稳定性(第九章)、性能测定(第十章)以及关于聚合物乳液的应用(第十一章)等问题。

本书可作为高等院校有关专业的教学参考书,也可以供从事高分子合成和应用工作的科技人员、教师及研究生参考。

高分子化学丛书

## 乳 液 聚 合

胡金生 曹同玉 刘庆普 编

责任编辑:刘师学

封面设计:季玉芳

\*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京通县京华印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

\*

开本850×1168 1/32印张14<sup>5</sup>/<sub>8</sub>字数397千字

1987年1月第1版1990年6月北京第2次印刷

印 数 2671—5,570

ISBN 7-5025-1008-7/TQ·585

定价 12.50元

## 出版说明

近年来，高分子科学与工艺发展很快，从事高分子合成的广大科技人员和有关高等院校师生，都迫切需要在普及的基础上进一步得到提高。为此，我们特组织有关院校、科研单位和工厂的专家、学者编写了《高分子化学丛书》，分为自由基聚合，离子型聚合，定向聚合，共聚合原理，嵌段、交替、接枝共聚合，开环聚合，本体聚合，悬浮聚合，乳液聚合，缩合聚合等册陆续出版。

本套丛书是在普及基础上侧重提高的读物。内容上力求理论联系实际，深入浅出；取材上尽可能反映近年来国外科技成就，同时也尽量吸收国内已取得的成果。

本套丛书可作为高等学校有关专业的教学参考书，也可作为研究生的教材以及供从事高分子合成的科技人员参考。

化学工业出版社

## 前 言

乳液聚合技术萌生于本世纪早期，三十年代见于工业生产，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，如合成塑料、合成橡胶，合成纤维、粘合剂、涂料、絮凝剂、涂饰剂、整理剂、光亮剂、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，很多系采用乳液法生产。每年世界上通过乳液法生产的聚合物数以千万吨计，乳液法生产的合成橡胶占合成橡胶总产量的65%以上，仅就乳液丁苯橡胶一个品种而言，1984年的产量为736.1万吨，接近天然橡胶产量（约300万吨）的2.5倍。当今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，乳液聚合有许多不可多得的特点。乳液聚合体系粘度低，易散热；具有高的聚合反应速率和高的聚合物分子量；所制得的聚合物乳液有的可以直接用作水乳胶漆，粘合剂，皮革、纸张、织物的处理剂和涂饰剂，水泥添加剂等等；乳液聚合以水作介质，成本低廉，生产安全，污染环境小；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。

四十年代中乳液聚合的研究曾有过引人注目的发展，迄今仍在不断发展深化，每年都有大量的论文发表及新品种、新方法的出现。但是总的说来，乳液聚合的理论还大大落后于实践，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于争论之中。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<sup>①</sup>的“乳液聚合”及美国 Piirma<sup>②</sup>主编的“乳液聚合”二书，并参考了近年国内外有关乳液聚合技术的专著及论文编写而成。

全书共分十一章，编写工作的分工情况为：第一、二、六、七、九、十及十一章由曹同玉编写，第五章由刘庆普编写，第八章由胡金生、曹同玉编写，第三和第四章由刘庆普、曹同玉编写。最后由胡金生统编。在编写过程中，承蒙哈润华、孙经武、龙复、许涌深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., Loudou, 1975。

② Piirma, I., "Emulsion Polymerization", Academic Press, New York, 1982。

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	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 .....	6
1.4 本书各章内容简介 .....	8
参考文献 .....	9
<b>第二章 乳液聚合原理</b> .....	13
2.1 胶束的本质及其增溶作用 .....	13
2.2 乳液聚合系统的物理模型 .....	16
2.2.1 分散阶段 .....	18
2.2.2 阶段 I (乳胶粒生成阶段) .....	20
2.2.3 阶段 II (乳胶粒长大阶段) .....	22
2.2.4 阶段 III (聚合完成阶段) .....	26
2.3 阶段 I 动力学理论 .....	27
2.3.1 Smith—Ewart 关于阶段 I 的动力学理论 .....	27
一、乳胶粒的生成 .....	27
二、反应速率 .....	32
2.3.2 Gardon 关于阶段 I 的动力学理论 .....	35
一、自由基的吸收速率和乳胶粒表面积的关系 .....	36
二、乳胶粒生成微分方程的建立 .....	39
三、乳胶粒体积增长速率 .....	40
四、阶段 I 持续时间及最终乳胶粒数的计算 .....	42
五、阶段 I 时间—转化率关系 .....	42
六、讨论 .....	43
2.3.3 球形粒子对自由基吸收机理 .....	45
2.4 阶段 II 动力学理论 .....	50
2.4.1 Smith—Ewart 关于阶段 II 的动力学理论 .....	51

2.4.2	关于Smith-Ewart递推公式的通解	58
2.4.3	Ugelstad曲线	61
2.4.4	Gardon关于阶段Ⅱ动力学理论	64
	一、聚合反应速率	65
	二、一个乳胶粒中的平均自由基数	66
2.5	阶段Ⅲ动力学理论	69
	一、本体聚合数据拟合法	71
	二、自由体积法	74
2.6	乳胶粒尺寸分布	76
2.6.1	总体平衡模型	76
2.6.2	间歇乳液聚合总体平衡模型的求解	78
	一、阶段Ⅱ	78
	二、阶段Ⅰ	80
	三、阶段Ⅲ	81
	四、理论预计和试验数据的比较	81
2.7	在连续反应器中的乳液聚合	83
2.7.1	简介	83
2.7.2	在釜式连续反应器中进行的乳液聚合理论模型	85
	一、乳胶粒的生成	85
	二、乳胶粒生长速度	86
	三、乳胶粒的年龄和尺寸分布	87
	四、乳胶粒数及聚合反应速率	88
	五、和间歇反应器比较	91
	六、加料中阻聚剂的影响	92
2.7.3	釜式连续反应系统的非稳特性	93
2.7.4	关于反应器设计	95
2.8	乳液聚合综合数学模型	96
2.8.1	定性理论	97
	一、聚合反应动力学机理	97
	二、乳胶粒的生成	97
	三、聚结机理	98
	四、核壳乳胶粒结构	99
2.8.2	乳胶粒的总体平衡	100



一、自由基的分布	100
二、总乳胶粒尺寸分布	104
三、活性链的链长分布	106
四、死聚合物链长分布	108
2.8.3 乳胶粒中其他组分的平衡	110
一、均相乳胶粒	110
二、非均相乳胶粒	111
2.8.4 环境平衡	111
一、乳化剂的平衡	112
二、单体总量的平衡	113
三、单体珠滴的平衡	114
四、水相中的物料平衡	114
2.8.5 模型的应用	119
本章符号说明	119
参考文献	122
<b>第三章 乳化剂</b>	<b>126</b>
3.1 概述	126
3.2 乳化剂的分类	126
3.2.1 阴离子型乳化剂	126
3.2.2 阳离子型乳化剂	128
3.2.3 非离子型乳化剂	129
3.2.4 两性乳化剂	130
3.3 在乳液聚合中乳化剂的作用	130
3.3.1 降低表面张力	130
3.3.2 降低界面张力	131
3.3.3 乳化作用	131
3.3.4 分散作用	132
3.3.5 增溶作用	132
3.3.6 导致按胶束机理生成乳胶粒	133
3.3.7 发泡作用	133
3.4 乳化剂的临界胶束浓度及其影响因素	133
3.4.1 临界胶束浓度	133
3.4.2 对离子型乳化剂CMC的影响因素	134

一、乳化剂分子结构 .....	134
二、电解质 .....	135
3.4.3 对非离子型乳化剂 $CMC$ 的影响因素 .....	138
3.5 胶束的形状与大小 .....	139
3.6 乳化剂的增溶作用 .....	144
3.6.1 乳化剂化学结构对增溶度的影响 .....	145
3.6.2 乳化剂浓度的影响 .....	147
3.6.3 被增溶物质性质的影响 .....	148
3.6.4 电解质的影响 .....	149
3.7 乳化剂的选择 .....	150
3.7.1 基本概念 .....	150
一、乳状液的类型 .....	150
二、乳化剂的 $HLB$ 值 .....	150
3.7.2 以 $HLB$ 值为依据选择乳化剂 .....	152
3.7.3 经验法选择乳化剂 .....	153
3.8 乳化剂对乳液聚合反应的影响 .....	157
3.8.1 乳化剂对聚合速率及聚合度的影响 .....	157
3.8.2 乳化剂对乳胶粒数目及直径的影响 .....	158
3.8.3 乳化剂对胶乳稳定性的影响 .....	160
3.8.4 保护胶体 .....	161
3.9 脂肪酸盐乳化剂 .....	161
3.9.1 烃链长度的影响 .....	161
3.9.2 反号离子的影响 .....	164
3.9.3 烃链上双键的影响 .....	164
3.10 松香酸皂乳化剂 .....	165
3.11 硫酸盐及磺酸盐 .....	170
3.12 阳离子乳化剂 .....	173
3.13 非离子型乳化剂 .....	174
参考文献 .....	180
第四章 引发剂 .....	182
4.1 概述 .....	182
4.2 热分解引发剂 .....	183
4.2.1 过硫酸盐在水介质中分解的动力学和机理 .....	184

一、过硫酸盐在水溶液中热分解机理	184
二、过硫酸盐浓度对其热分解速率的影响	186
三、氢离子浓度对过硫酸盐分解速率的影响	188
四、温度对过硫酸盐分解速率的影响	189
五、离子强度对过硫酸盐分解速率的影响	192
4.2.2 在乳液聚合系统中的其他物质对过硫酸盐分解的影响	193
一、单体	193
二、乳化剂	194
三、乳胶粒	195
四、其他物质	196
4.2.3 过硫酸根离子引发机理	197
一、导致引发的初始自由基	197
二、引发效率	199
三、自由基进入胶束和乳胶粒的机理	200
4.2.4 过硫酸盐浓度对聚合速率的影响	201
4.2.5 其他热分解引发剂	205
4.3 氧化还原引发剂	208
4.3.1 过硫酸盐—硫醇氧化还原引发系统	210
4.3.2 过硫酸盐—亚硫酸氢盐氧化还原引发系统	213
4.3.3 氯酸盐—亚硫酸氢盐氧化还原引发系统	214
4.3.4 过氧化氢—亚铁盐氧化还原引发系统	215
4.3.5 有机过氧化氢—亚铁盐氧化还原引发系统	217
一、简介	217
二、氧化剂	218
三、还原剂	224
四、助还原剂	226
五、难溶亚铁盐	228
六、铁离子络合剂	228
4.3.6 有机过氧化氢—聚胺系统	229
4.3.7 其他氧化还原系统	230
参考文献	232
<b>第五章 单体</b>	<b>235</b>
5.1 概述	235

5.2 乙烯基单体	248
5.2.1 苯乙烯	248
5.2.2 乙烯	254
5.2.3 醋酸乙烯酯	258
5.2.4 氯乙烯	267
5.2.5 偏二氯乙烯	273
5.2.6 其他乙烯基单体	277
5.3 共轭二烯烃单体	277
5.3.1 丁二烯	277
5.3.2 异戊二烯	291
5.3.3 2,3-二甲基丁二烯与1,3-戊二烯	291
5.3.4 氯丁二烯	292
5.4 丙烯酸及甲基丙烯酸系单体	294
5.4.1 丙烯酸甲酯	296
5.4.2 甲基丙烯酸甲酯	297
5.4.3 丙烯酰胺	298
5.4.4 丙烯腈	300
5.4.5 丙烯醛	300
5.5 ABS乳液接枝共聚物	301
参考文献	302
<b>第六章 调节剂</b>	308
6.1 调节剂的种类	309
6.2 衡量调节剂效率的技术指标	311
6.3 影响调节剂消耗速率的因素	313
一、调节剂的分子量及分子结构的影响	313
二、反应条件的影响	317
6.4 调节剂对聚合物分子量及分子量分布的影响	322
参考文献	323
<b>第七章 乳液聚合体系中的其他组分</b>	327
7.1 电解质	327
7.1.1 电解质对聚合反应速率的影响	327
7.1.2 电解质对乳液稳定性的影响	330
7.1.3 电解质对乳液流动性的影响	331

7.2 分散介质	333
7.3 螯合剂	338
7.4 终止剂	340
参考文献	345
<b>第八章 乳液聚合技术的进展</b>	347
8.1 乳液定向聚合	347
8.2 辐射乳液聚合	354
8.3 非水介质中的乳液聚合	361
8.3.1 非水分散介质中的常规乳液聚合	361
8.3.2 “反”乳液聚合	362
8.3.3 非水介质中的分散聚合	364
参考文献	368
<b>第九章 聚合物乳液的稳定性</b>	369
9.1 乳胶粒的本质	369
9.2 憎液溶胶的稳定理论	373
9.3 影响聚合物乳液稳定性的因素	376
一、电解质	376
二、表面活性剂及保护胶体	380
三、机械作用	383
四、冻结及熔化	384
五、长期放置的影响	385
9.4 在乳液聚合过程中乳液的稳定性及凝胶的生成	386
参考文献	389
<b>第十章 聚合物乳液性质及有关参数的测定</b>	390
10.1 乳液类型的确定	390
10.1.1 O/W型及W/O型乳液的确定	390
一、染料溶解法	390
二、相稀释法	390
三、电导法	390
四、荧光法	391
10.1.2 乳胶粒电性的测定	391
10.2 聚合物乳液固体含量及单体含量的测定	391
10.2.1 固体含量的测定	391

10.2.2	单体含量的测定	392
	一、物理法	392
	二、化学法	392
10.3	乳液性质的测定	394
10.3.1	乳液表面张力的测定	394
	一、 $\pi$ 形丝法	394
	二、珠滴重量法	395
10.3.2	乳液粘度测定	396
10.3.3	乳液稳定性的测定	397
	一、机械稳定性	397
	二、冻融稳定性	398
	三、高温稳定性	398
	四、pH稳定性	398
	五、稀释稳定性	398
10.3.4	乳液相对密度的测定	398
10.3.5	最低成膜温度的测定	399
10.4	乳胶粒尺寸及尺寸分布的测定	399
10.4.1	光散射法	400
10.4.2	消光法	401
10.4.3	肥皂滴定法	403
10.4.4	离心法	410
10.4.5	电子显微镜法	412
10.5	单体珠滴尺寸及尺寸分布测定	413
10.5.1	显微照相法	413
10.5.2	计数法	414
	参考文献	416
<b>第十一章</b>	<b>合成聚合物乳液的应用</b>	<b>417</b>
11.1	概述	417
11.2	聚合物乳液粘合剂	417
11.2.1	木材粘合剂	417
11.2.2	包装材料粘合剂	420
11.2.3	纸张粘合剂	421
11.2.4	橡胶—织物粘合剂	422

11.2.5	粘结其他材料的粘合剂	424
11.2.6	特种聚合物乳液粘合剂	424
	一、压敏粘合剂	424
	二、热合粘合剂	425
	三、迟延粘合剂	426
	四、再湿性粘合剂	426
11.3	乳胶漆	428
11.3.1	室外用乳胶漆	428
11.3.2	室内用乳胶漆	429
11.3.3	有光漆	433
11.3.4	底漆	435
11.4	聚合物乳液在织物上的应用	436
11.4.1	纺织用纱上浆剂	437
11.4.2	织物整理剂	438
	一、聚醋酸乙烯酯织物整理剂	438
	二、丙烯酸系聚合物织物整理剂	439
	三、丁二烯共聚物织物整理剂	439
	四、聚氯乙烯和聚偏氯乙烯织物整理剂	439
	五、聚乙烯织物整理剂	440
	六、抗静电处理剂	441
	七、防霉处理剂	441
	八、耐火处理剂	442
	九、防水处理剂	442
11.5	聚合物乳液在造纸工业中的应用	443
11.5.1	纸浆添加剂	443
11.5.2	纸张浸渍剂	445
11.5.3	纸张涂饰剂	447
11.6	聚合物乳液在建筑上的应用	448
11.6.1	建筑材料粘合剂	448
11.6.2	封面胶	449
11.6.3	水泥添加剂	449
11.6.4	无水泥铺地面材料	451
11.6.5	壁面涂饰剂	452
	参考文献	452

# 第一章 绪 论

乳液聚合技术的开发起始于本世纪早期，二十年代末期已有和目前生产配方类似的乳液聚合过程的专利出现。三十年代初，乳液聚合方法已见于工业生产。第二次世界大战期间，由于各参战国对合成橡胶需求量剧增，激发了人们对乳液聚合理论与技术的研究和开发，取得了较大进展。现在，乳液聚合过程对商品聚合物的生产具有越来越大的重要性，在许多聚合物如涂料、粘合剂、絮凝剂、合成橡胶、合成塑料、抗冲击共聚物等的生产中，乳液聚合已成为主要的方法之一，每年世界上通过乳液聚合方法生产的聚合物数以千万吨计。然而，尽管乳液聚合有如此大的经济意义，有如此久的生产发展历史，并且工艺上已经比较成熟，但是关于乳液聚合的定量的详尽的内部规律还没有完全被人们所掌握，乳液聚合的机理和动力学理论，还远远落后于实践。在某种情况下提出来的数学模型，常常不能用于另一种条件和其他单体，不然就会出现很大的误差。因此，为发展高分子工业，满足人们对三大合成材料日益增长的需求，系统、深入地研究乳液聚合理论，开发乳液聚合技术，确属一项很重要的工作。

## 1.1 乳液聚合的定义

生产聚合物的实施方法有四种，即本体聚合，溶液聚合、悬浮聚合及乳液聚合。所谓本体聚合是单体本身或单体本身再加入少量引发剂（或催化剂）的聚合；溶液聚合则是在单体、引发剂溶于某种溶剂所构成的溶液中而进行的聚合；悬浮聚合是在悬浮于水中的单体珠滴中的聚合，体系主要由单体、水、溶于单体的引发剂及分散介质四种基本组分组成；乳液聚合则是由单体和水在乳化剂作用下配制成的乳液中进行的聚合，体系主要由单体、水、乳化剂及溶



于水的引发剂四种基本组分组成。

在目前的工业生产中，乳液聚合几乎都是自由基加成聚合，所用的单体几乎都是烯属烃及其衍生物，所用的介质大多是水，故有人认为乳液聚合实际上是指在水乳液中进行烯类单体自由基加成聚合的方法生产高聚物的一种技术而言。

很显然这种说法并没有反映出乳液聚合过程的内部机理，应加以修正。首先在乳液聚合体系中，乳化剂以四种形式存在：以单分子的形式存在于水中，形成真溶液；以胶束的形式存在于溶液中；被吸附在单体珠滴表面上，使单体珠滴稳定地悬浮在介质中；吸附在乳胶粒表面上，使聚合物乳液体系稳定。其次，乳胶粒是由胶束形成的，叫作乳胶粒形成的胶束机理。乳液聚合的聚合反应实际发生在乳胶粒中。因为在乳胶粒表面上吸附了一层乳化剂分子，使其表面带上某种电荷，静电斥力使乳胶粒不能发生相互碰撞而合并到一起，这样就形成了一个稳定的体系。无数个彼此孤立的乳胶粒稳定地分散在介质中，在每个乳胶粒中都进行着聚合反应，都相当于一个进行间断引发本体聚合的小反应器。而单体珠滴仅仅作为贮存单体的仓库，单体源源不断地由单体珠滴通过水相扩散到乳胶粒中，以补充聚合反应对单体的消耗。根据这一机理故又有人提出：乳液聚合是指在水乳液中按照胶束机理形成彼此孤立的乳胶粒中，进行烯类单体自由基加成聚合生产高聚物的一种技术而言。

随着乳液聚合理论及乳液聚合技术的发展，人们对乳液聚合过程的认识日趋深化，逐步了解到在乳液体系中不仅可以进行烯类单体的自由基型聚合反应，而且可以进行离子型聚合反应<sup>(1)</sup>；既可用 水作介质，也可用其他溶剂作介质<sup>(2)</sup>；尽管聚合反应主要发生在胶束和乳胶粒中，但是人们又发现在单体珠滴中也会发生少量的聚合<sup>(3,4)</sup>；通常认为乳胶粒形成是按胶束机理进行的，但人们对于在临界胶束浓度 (CMC) 以下的乳液聚合体系，即无胶束体系的研究发现，在胶束不存在的情况下，仍然可以形成乳胶粒，聚合反应仍然可以进行，所以人们又提出了生成乳胶粒的低聚物 (Oligmer) 机理<sup>(5)</sup>。一般认为，当有胶束存在时，乳胶粒形成主要是按胶束机