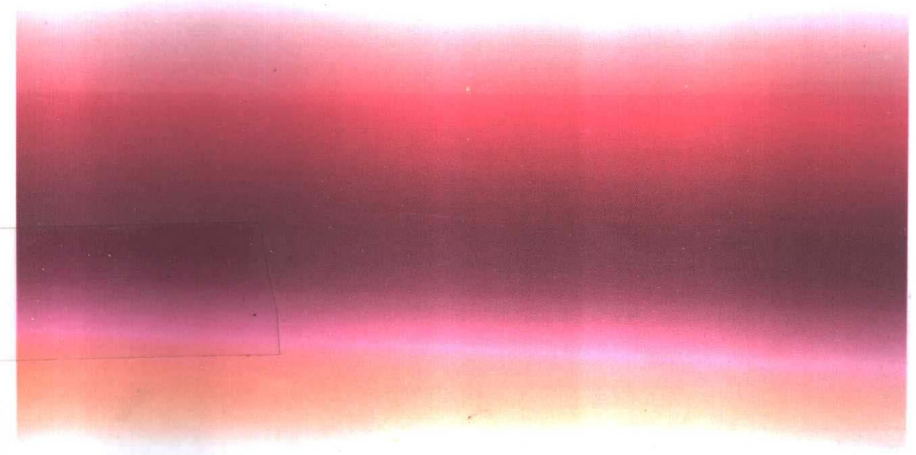




合成聚合物乳液 制造与应用技术

HECHENG JUHEWU RUYE ZHIZAO YU YINGYONG JISHU

• 耿耀宗 曹同玉 主编 •



 中国轻工业出版社

合成聚合物乳液制造与应用技术

耿耀宗 曹同玉 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

合成聚合物乳液制造与应用技术/耿耀宗, 曹同玉主编.
—北京: 中国轻工业出版社, 1999.6
ISBN 7-5019-2324-8

I. 合… II. ①耿… ②曹… III. ①高聚物-乳液聚合②
乳液聚合-高聚物-应用 IV. TQ316.33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 30733 号

责任编辑: 安娜 责任终审: 滕炎福 封面设计: 崔云
版式设计: 丁夕 责任校对: 燕杰 责任监印: 徐肇华

*

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印刷: 三河市宏达印刷厂

经销: 各地新华书店

版次: 1999 年 6 月第 1 版 1999 年 6 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 28

字数: 645 千字 印数: 1—3000

书号: ISBN 7-5019-2324-8/TS·1428 定价: 56.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

序

在聚合物乳液领域中，除借助其具有凝析性而获得大规模工业化生产的合成橡胶或合成树脂外，更可借助其具有成膜性，而以聚合物乳液的形态直接应用于为数众多的技术领域，从而引起人们的广泛重视。就产量来说，采用乳液聚合方法所合成的聚合物乳液，如以万吨为计算单位时，工业发达国家的总和已达四位数，我国也具有两位数的业绩。可以认为，乳液聚合方法在高分子工业产品的生产中具有极为重要的技术经济和社会效益等方面的综合意义。而聚合物乳液又以其性能可广泛调整，使用方便和不污染环境等诸多有利因素而成为不可缺少的高分子材料。

近年来，我国的聚合物乳液从品种到产量都取得了相当大的进展。虽然在聚合物乳液的开发应用上，还处于泛用性的大品种多，专用性和针对性强的品种少的发展状况，但从乳液聚合理论与技术的研究，以及聚合物乳液品种的开发应用，业已引起高等院校、科研机构及企业界的关注，并已取得了卓有成效的成果，这是值得高兴的。值此，《合成聚合物乳液制造与应用技术》一书的出版问世，无疑对我国乳液聚合技术的进步和聚合物乳液品种的研制开发均将起到促进和推动作用，同时也为业内同行提供了可资借鉴的专著。

《合成聚合物乳液制造与应用技术》一书，由长期从事此项专业工作，并在教学、科研和技术开发等方面颇有成就的专家、学者分别执笔，最后由河北科技大学耿耀宗教授和天津大学曹同玉教授审稿成书。该书首先从乳液聚合的经典理论入手，近而着重论述了近年来乳液聚合的新方法、新技术和聚合物乳液的新品种，同时还指出了以聚合物乳液的微粒为特点，在医疗、生化及信息科学等高新技术领域中有着特殊的甚至是不可替代的用途等某些新进展和新成就。在开发应用上，作者按专业分别就聚合物乳液在建筑、涂装、纺织印染、造纸、皮革及生物医学等应用领域，本着“求新、求实和系统性”作为指导思想开展编写工作，其中还多有作者本人的研究开发成果。

我本人作为曾经粗浅地从事过聚合物乳液的研制、生产和开发应用方面的一员老兵，借机先行拜读了《合成聚合物乳液制造与应用技术》一书的原稿，并受命为序，甚感荣幸。为此，我衷心地祝愿我国的聚合物乳液取得更大的发展。

黄志启

1997年3月

前 言

乳液聚合技术萌生于本世纪初叶, 30 年代中期见到工业化产品, 30 年代末及 40 年代中开展了较多的有关乳液聚合理论方面的研究, 有代表性是 Harkins 及 Smith、Ewart 的工作, 通过这些工作初步阐明了苯乙烯之类水溶性极低的单体乳液聚合的反应机理、物理模型并进行了一些定量讨论, 这对后来的工业化大生产起到了一定的推动作用。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、光亮剂、医用高分子材料、抗冲击共聚物以及其它许多特种用途的合成材料等, 很多都采用乳液聚合的方法生产。与高聚物的其他生产方法相比, 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; 具有高的聚合反应速率和高的聚合物相对分子质量; 所用的生产设备及操作工艺简单, 灵活性大; 特别应当提出的是当前国际范围内能源紧张、环境保护法的强化, 从 60 年代的美国 66 法令、日本大阪条例到 90 年代的欧洲溶剂管理办法, 对 VOC 的排放限制几度降低。而乳液聚合以水作介质, 不仅成本低廉、节省能源、节约资源及生产安全, 而且能够最大限度地消除环境污染。更需要说明的是, 利用乳液聚合技术生产的聚合物乳液无需进行盐析、破乳、纯化处理, 而直接应用于许多工业领域, 如工业涂装中的底漆、中间涂层、电机的硅钢片涂层; 建筑领域中的涂装、粘接、屋面防水; 纺织印染工业中的粘合剂、硬挺剂、印花助剂等; 造纸及皮革工业中的粘合剂、涂饰剂以及生物学工程中的诊断试剂、药剂等, 甚至环境保护、土壤保护、水泥增强也大量地用到聚合物乳液。聚合物乳液在这些领域中广泛应用以及进一步开发新的用途及扩大新的应用领域对节约资源、节省能源、防止环境污染以及提高经济效益及社会效益有着极为重要的意义, 也是摆在这些领域中科技工作者及工程技术人员面前的重要任务。

本书在讨论乳液聚合物的合成及乳液聚合技术进展的基础上, 介绍了合成聚合物乳液在上述有关技术领域中的应用情况及开发前景。本着理论和实践相联系、普及和提高相结合的原则, 比较全面地阐述和总结了乳液聚合理论进展及聚合物乳液合成与应用技术, 试图为从事乳液聚合理论研究及从事聚合物乳液合成与应用技术开发的工作者们提供一本较系统的技术资料。

全书共分十章, 第一章和第二章由曹同玉编写; 第三章由许湧深、王艳君、袁才登和曹同玉编写, 第四章由耿耀宗和耿星编写; 第五章由耿耀宗编写; 第六章由周国梁编写; 第七章由郭信、封国尊编写; 第八章由陈武勇编写; 第九章由孙宗华、川口春馬 (日本)、室井宗一 (日本) 编写, 第十章由耿耀宗、曹同玉编写。最后由耿耀宗和曹同玉统编、修改和定稿。

在编写过程中戴俊燕、姚兆玲、张敏莲、张彤瑄等同志进行校核和抄写, 并提出了不少宝贵的意见, 深表谢意。

中国乳液聚合技术的先驱者, 在乳液聚合物合成与应用领域里耕耘多年, 并做出卓著

成绩的黄志启高级工程师挥笔为本书作序，在此深表谢意。

编者

1997年3月于北京

目 录

第一章 绪论	1
一、聚合物乳液制造理论与应用技术发展简史	1
二、聚合物乳液制造理论与应用技术发展现状	3
三、聚合物乳液制造与应用技术在国民经济中的意义	4
参考文献	9
第二章 聚合物乳液的合成	11
第一节 乳液聚合的特点	11
第二节 乳液聚合定性理论	13
一、分散阶段（乳化阶段）	14
二、阶段Ⅰ（成核阶段）	15
三、阶段Ⅱ（乳胶粒长大阶段）	16
四、阶段Ⅲ（聚合反应完成阶段）	18
五、乳液聚合的影响因素	20
第三节 乳液聚合的定量理论	23
一、聚合反应速率	23
二、乳胶粒数目的计算	25
三、平均一个乳胶粒中自由基数 Q 的计算	29
第四节 乳液聚合体系、配方与工艺	32
一、构成乳液聚合体系的组分	33
二、乳液聚合设备与生产工艺	40
三、典型乳液聚合配方与生产工艺举例	44
第五节 聚合物乳液主要性能及其测试方法	50
一、聚合物乳液的稳定性	50
二、乳胶粒直径及直径分布的测定	55
三、聚合物乳液的粘度测定	56
四、聚合物乳液的固含量测定	57
五、残余单体含量的测定	57
六、聚合物乳液的最低成膜温度	58
参考文献	60
第三章 乳液聚合技术进展	62
第一节 反相乳液聚合	62
一、反相乳液聚合体系	62
二、乳化剂在油相中胶束的形成	64
三、反相乳液聚合的成核机理	70
四、反相乳液聚合的特点	71

第二节 无皂乳液聚合	72
一、无皂乳液聚合理论	72
二、无皂乳液聚合的实施方案	76
三、无皂乳液聚合物的应用	77
第三节 微乳液聚合	77
一、微乳液及其特征	78
二、正相微乳液聚合	84
三、反相微乳液聚合	86
第四节 分散聚合	87
一、分散聚合成核与稳定机理	87
二、分散聚合的影响因素	89
三、聚合物微球尺寸与相对分子质量的关系	91
四、聚合物微球的应用	93
第五节 核壳乳液聚合	93
一、简介	93
二、核壳乳胶粒结构形态及影响因素	94
三、核壳乳胶粒生成机理	97
四、核壳乳液聚合物的性能及应用	98
第六节 乳液互穿聚合物网络	99
一、简介	99
二、LIPN 的性能	101
三、LIPN 的应用	103
四、LIPN 和其它相似材料	105
五、典型的 LIPN 合成举例	105
第七节 乳液定向聚合	106
一、简介	106
二、反应机理	107
三、乳液定向聚合动力学的特点	108
四、乳液定向聚合影响因素	108
第八节 辐射乳液聚合	111
一、简介	111
二、辐射乳液聚合的特点	112
三、辐射乳液聚合实例	113
第九节 反应性聚合物微凝胶	115
一、简介	115
二、反应性聚合物微凝胶的合成	116
三、反应性聚合物微凝胶的性能	118
四、反应性聚合物微凝胶的应用	119
参考文献	120
第四章 聚合物乳液在建筑业中的应用	127
第一节 概述	127
一、在建筑业中的乳液型材料及其概念	127

二、我国建筑涂料的发展简史	127
三、乳液涂料的分类	131
第二节 乳液涂料的配方设计	132
一、乳液涂料的组成及其与涂料性能的关系	132
二、乳液涂料用助剂	134
三、乳液涂料用颜料	147
四、乳液涂料的配方设计规范	151
第三节 乳液涂料的调制方法与工业化生产	151
一、乳液涂料的调制方法	151
二、乳液涂料的工业化生产	154
第四节 平壁乳液涂料的生产实例	155
一、聚醋酸乙烯酯内用建筑乳液涂料	156
二、顺-醋外用乳液涂料	157
三、聚丙烯酸酯乳液涂料	158
四、有光乳液涂料	159
五、苯-丙乳液涂料	161
第五节 新型建筑涂料简介	164
一、云彩涂料	164
二、水性瓷釉涂料	167
第六节 乳液系砂壁涂料	168
一、概述	168
二、彩砂涂料的组成及特点	169
三、彩砂涂料的原材料选择	170
四、彩砂涂料的生产工艺	171
五、彩砂涂料的施工工艺	172
第七节 立体花纹饰面涂料	174
一、概述	174
二、立体花纹涂料的制造	175
三、立体花纹涂料的施工	183
第八节 乳液型建筑防水涂料	186
一、概述	186
二、厚质氯丁胶乳防水涂料	187
三、VAE 改性沥青防水涂料	187
四、氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物乳液防水涂料	188
五、屋面防水隔热涂料	188
六、丙烯酸系聚合物乳液防水涂料	189
第九节 乳液型建筑密封膏	190
一、概述	190
二、乳液型建筑密封膏的生产流程及工艺操作	191
三、乳液型建筑密封膏品种介绍	192
四、建筑密封膏的施工工艺	193
参考文献	194

第五章 聚合物乳液在汽车涂装工业中的应用与开发	195
第一节 概述	195
一、汽车涂装用涂料	195
二、汽车涂料的“绿色革命”	196
第二节 工业涂装用乳液涂料的配方设计原则	196
一、金属乳液涂料用乳液的选择	196
二、防锈颜料的选择	203
三、乳液-防锈颜料/填料-颜料体积浓度(PVC)的综合考虑	205
四、缓蚀剂的选择	206
第三节 金属防护用乳液涂料的调制	208
一、苯-丙乳液金属防护底漆	208
二、Rhoplex MV-23 防锈底漆	209
三、ASCA No600 防锈底漆	211
四、自干型金属乳液底漆	212
五、交联型金属乳液底漆	215
第四节 自动电沉积涂料与涂装	219
一、概述	219
二、自动电沉积涂料用乳液的性能及合成	221
三、自动电沉积涂料的调制	222
四、自泳漆的性能检测	223
五、自动电沉积涂装工艺	223
六、自动电沉积涂料的成膜机理及槽液的持续稳定性	227
七、自动电沉积涂装的推广应用	228
第五节 乳液型汽车腻子	229
一、乳液腻子的制造原理	230
二、乳液腻子的研制及使用简史	231
三、汽车涂装用乳液腻子的研制及应用	233
第六节 乳液型汽车阻尼涂料	236
一、阻尼涂料的阻尼作用原理	236
二、阻尼材料(涂料)配方设计的基本原则	241
三、普通乳液阻尼涂料的研制与生产	249
四、乳液互穿网络阻尼涂料的研究与生产	251
参考文献	259
第六章 聚合物乳液在纺织印染工业中的应用	261
第一节 合成增稠剂	261
一、乳液型合成增稠剂	263
二、粉末状合成增稠剂	264
三、分散型合成增稠剂	265
第二节 织物涂料印花粘合剂	271
一、概述	271
二、东风牌粘合剂	276
三、网印粘合剂	278

四、自交联型涂料印花粘合剂	279
五、应用实例	280
第三节 织物柔软整理剂	285
一、聚乙烯树脂乳液	286
二、二甲基硅油乳液	286
三、含氢硅油乳液	287
四、羟基硅油乳液	287
五、具有取代基的有机硅柔软剂	288
第四节 静电植绒粘合剂	296
一、植绒地毯	296
二、鞋用植绒布	298
三、衣料植绒布	301
四、HJ-861 静电植绒粘合剂的性能及应用	302
五、EVA 乳液型静电植绒粘合剂	303
第五节 无纺布粘合剂	304
一、浸渍法	304
二、喷雾法	304
三、泡沫法	305
四、无纺布的用途	306
第六节 织物涂层剂	307
一、聚丙烯酸酯乳液防水涂层	307
二、地毯、人造毛皮背胶	308
三、服装热熔粘合衬	309
参考文献	311
第七章 聚合物乳液在造纸工业中的应用	312
第一节 造纸工业中常用的聚合物乳液	312
第二节 聚合物乳液在造纸工业中的用途	313
一、聚合物乳液在涂布加工纸中作胶粘剂	313
二、聚合物乳液用作纸张浸渍剂	320
三、聚合物乳液用作纸浆内添加剂	322
第三节 聚合物乳液在造纸工业中的应用及实例	323
一、丁苯胶乳的应用	323
二、聚醋酸乙烯酯乳液的应用	327
三、聚丙烯酸酯乳液的应用	334
参考文献	340
第八章 聚合物乳液在皮革工业中的应用	341
第一节 皮革整饰概论	341
一、涂饰剂的组成	341
二、抛光	343
三、底涂	343
四、摔软磨光	344
五、填充	344

六、干燥	344
七、熨平与压花	345
八、整饰操作	345
第二节 皮革常用聚合物乳液	346
一、丙烯酸树脂乳液	346
二、聚氨酯乳液	353
三、硝化棉乳液	361
四、聚合物乳液皮革涂饰剂的发展趋势	362
第三节 聚合物乳液皮革填充剂	363
一、影响填充的因素	363
二、填充树脂品种介绍	364
三、填充方法举例	365
第四节 聚合物乳液在皮革涂饰中的应用	366
一、皮革涂层的性质	367
二、乳液型涂饰剂成膜过程	369
三、涂饰方法	370
四、涂饰各层的要求	371
五、涂饰剂的配制	372
第五节 涂饰实际配方与操作	373
一、苯胺革涂饰	373
二、其它涂饰	375
三、各种效应涂饰	379
四、低品质革生产时尚高档革的新涂饰法	381
五、涂饰缺陷与防止	385
参考文献	387
第九章 聚合物乳液在生物医学中的应用	388
第一节 高分子微球在医疗中的应用	388
一、免疫乳液微球	389
二、细胞功能评价微球	396
三、血液净化微球	397
四、药物投送微球	398
第二节 高分子微球在生物化学中的应用	400
一、亲和色谱用微球	400
二、固定化酶载体微球	400
三、细胞培养担体微球	401
四、蛋白质浓缩回收用温敏性微球	403
参考文献	403
第十章 聚合物乳液在其它方面的应用	405
第一节 聚合物乳液粘合剂	405
一、乳液型木材粘合剂	405
二、乳液型包装材料粘合剂	407
三、乳液型纸张粘合剂	408

四、乳液型橡胶织物粘合剂	408
五、乳液型热合粘合剂	409
六、乳液型迟延粘合剂	410
七、乳液型再湿粘合剂	411
八、速粘型乳液粘合剂	411
九、再生皮革粘合剂	412
十、毛氈垫粘合剂	412
十一、粘结其它材料的乳液型粘合剂	413
第二节 乳液型地板上光剂	413
一、对地板上光剂的性能要求	413
二、地板上光剂用乳液	414
三、乳液型地板上光剂应用实例	415
第三节 聚合物乳液对水泥砂浆（混凝土）的改性	417
一、水泥用聚合物分散体的种类	417
二、对水泥砂浆用乳液的基本要求及配方实例	417
三、聚合物水泥砂浆的调制	420
四、聚合物水泥砂浆的用途	421
第四节 聚合物乳液在防止土壤侵蚀中的应用	422
一、防止飞砂	422
二、绿化工程	422
第五节 乳液型油田堵水调剖剂	423
第六节 POO 乳液及其应用	424
第七节 聚合物乳液的应用	425
一、聚合物乳液在铸造和模制中的应用	425
二、聚合物乳液在黑色金属冷引伸上的应用	425
三、乳液聚合物分离膜	426
四、聚合物乳液在木材和纤维板浸渍中的应用	426
五、聚合物乳液在纤维板成型中的应用	426
六、聚合物乳液在制造瓶盖衬里中的应用	427
七、聚合物乳液在制造泡沫塑料中的应用	427
八、水溶胶及其应用	427
九、光固化乳液及其应用	428
十、水乳型油墨	428
十一、聚合物乳液在银盐感光材料上的应用	428
十二、聚合物乳液在食品保护上的应用	429
十三、聚合物乳液在织物抗静电整理中的应用	429
十四、聚合物乳液喷棉胶	430
十五、聚合物乳液纱线上浆剂	430
十六、聚合物乳液在显像管生产中的应用	431
十七、高分子颜料	431
十八、聚合物乳液在园艺工作中的应用	431
参考文献	432

第一章 绪 论

乳液聚合是制造合成聚合物的主要实施方法之一。目前在世界范围内乳液聚合法用来大量地制备各种类型的乳液聚合物和聚合物乳液,其产品已广泛地应用于各个技术领域中,成为不可缺少的材料或工作物质。

由于乳液聚合方法和聚合物乳液产品有着许多宝贵的特点,尤其是它以水为介质代表了当今由溶剂型产品向水性产品转换的发展方向,这就赋予了乳液聚合技术和聚合物乳液应用技术以强大的生命力。

传统的粘合剂、涂料等产品大多为溶剂型的。有机溶剂易挥发、易燃、易爆、有毒、有味,会造成环境污染,同时,施工条件恶劣,会对人体造成伤害,应用时必须采取严格的防护措施。再者,有机溶剂通常价格昂贵,且在施工过程中不易回收,致使成本提高。与此相反,聚合物乳液所用的介质大多为水,水不燃、不爆、无毒、无味,不会污染环境,且施工条件好,生产与应用安全,不会危害施工与操作人员身体健康,同时,水便宜,易得,故能显著降低产品的成本。随着安全生产法规的建立和人们环保意识的增强,世界各国都在竞相开发水性产品,尤其是水乳型产品,由水性产品来取代溶剂型产品是当今大势所趋,因此,深入地研究乳液聚合理论,大力发展乳液聚合工业及致力于开发聚合物乳液应用技术,正顺应了发展潮流,确属一项很重要、很有意义的工作。

一、聚合物乳液制造理论与应用技术发展简史

人类利用聚合物乳液的历史可以追溯到很古的年代^[1],据说,1493~1496年哥伦布航海第二次到美洲的时候就发现,当地的印第安土著人利用某种树上流出的灰色液体(估计是天然胶乳)制成球进行游戏,这大概就是天然胶乳的原始应用。大约在100年以后,欧洲人在石灰乳中加入乳化的亚麻仁油作为涂料使用,这大概就是最早的乳液涂料。到了18世纪中叶,法国人C.F.Fresnean发现了称之为Cahuchu的天然胶乳原料,他们试将其涂敷在皮包上,用以防水,这被看作是欧洲人最早利用聚合物乳液的尝试。此后,欧美各国在天然胶乳的利用方面做了大量研究开发工作,把固体橡胶从天然胶乳中凝聚出来,用以制造橡胶制品。后来又发现,添加氨水之后,天然胶乳可以长时间保存而不破乳。于1924年人们开发出蒸发浓缩法,其后不久,又于1928年开发出离心分离法和酪素法,用以制造固体含量达60%以上的高浓度胶乳。由于天然胶乳资源有限及其性能上的不足,人们又开发出乳液聚合技术,用人工合成的方法来制造品种繁多、性能各异的聚合物乳液和乳液聚合物,并将其应用于各行各业,造福于千家万户。

自乳液聚合技术的萌生迄今已有八十多年的历史。于本世纪早期就有人从事用乳液聚合法来生产高聚物的开发工作。一般公认最早见于文献的是德国拜耳公司的Hofmann始于1909年的工作^[2],在一篇专利中他公布了关于疏水性单体在水乳液中进行乳液聚合的研究,其后,Gottlob^[3]于1915年申请了一篇关于丁二烯在蛋清、淀粉、明胶等物质的水

溶液中进行聚合反应，制成了类似于天然橡胶的物质，其中的蛋清、淀粉、明胶等物质为现代乳液聚合中常用的保护胶体。以上这两项工作是乳液聚合技术的萌芽。于 1929 年 Dinsmore^[4]在一篇题为《合成橡胶及其制备方法》的专利中，公布了将二烯类单体在油酸钾和蛋清的水溶液中，在 50~70℃ 下反应 6 个月，制成了坚韧、有弹性、可进行硫化的合成橡胶。他所用的油酸钾是典型的乳化剂，为胶束形成物质；而蛋清为保护胶体。只是由于没有加入引发剂，因而花费了过长的反应时间。这篇专利被看作是第一篇关于真正乳液聚合的文献。于 1932 年 Luther 和 Henck^[5]在他们的一篇专利中介绍了用脂肪酸皂、异丁基苯磺酸钠及土耳其红油（硫酸化蓖麻油）作乳化剂，以过氧化氢为引发剂，以水为分散介质，在 50℃ 下保温两天，进行了异戊二烯的聚合反应，得到了天然胶乳状物质，然后用电解质对其进行凝聚，最终制成了高弹性的合成橡胶。其反应体系很接近现代的标准乳液聚合体系，这一工作标志着乳液聚合技术又发展到了一个新阶段。

在 40 年代，在乳液聚合研究中比较有代表性的是 Harkins、Smith 及 Ewart 的工作。Harkins 定性地阐明了疏水性大的单体的乳液聚合反应机理与物理模型^[6~8]，其要点为：①引发剂在水相中分解成自由基，然后这些自由基由水相扩散进入由乳化剂分子聚集而形成的胶束中，并在其中引发聚合，于是就由胶束生成了乳胶粒。②单体以单体珠滴的形式悬浮在水相中，单体珠滴中的单体源源不断地通过水相扩散进入乳胶粒中，以供在其中进行聚合反应的需要，致使乳胶粒逐渐长大，并使单体珠滴逐渐减少，直至消失。③随着乳胶粒不断生成和长大，其表面积逐渐变大，将由水相吸附越来越多的乳化剂到乳胶粒表面上，以使其稳定，这需要破坏胶束来实现，因而导致了胶束的消失。④当一个自由基进入一个乳胶粒中以后，就在其中引发聚合，使乳胶粒长大，当另一个自由基进入这个乳胶粒时，就和乳胶粒中原来的自由基链发生链终止反应，使该乳胶粒长大过程停止，直到下一个自由基进入才又重新开始乳胶粒长大过程，因而，乳胶粒长大过程是在间断地进行的。尽管后人对该物理模型进行了多方面的修正和充实，但在以后的工作中都仍以 Harkins 提出的乳液聚合定性理论为基础。后来，Smith 及 Ewart 在 Harkins 定性理论的基础上，建立了乳液聚合定量理论^[9~11]，确定了乳胶粒数目和乳化剂浓度及引发剂浓度之间的定量关系，根据乳液聚合机理提出了三种可能出现的情况，并提出了乳液聚合过程的三个阶段，即阶段Ⅰ，又称乳胶粒生成阶段，或成核阶段。阶段Ⅱ，又称乳胶粒长大阶段。阶段Ⅲ，又称无单体珠滴的乳液聚合反应阶段，或聚合反应完成阶段。这些工作标志着乳液聚合理论和实践又发展到了一个新的阶段，为现代乳液聚合技术和理论奠定了基础。他们的工作被后人看作是乳液聚合的经典理论。

理论的发展和技术的总发展总是相辅相成的。30~40 年代，乳液聚合理论发展带动了乳液聚合工业与合成聚合物乳液应用技术的发展，反过来，聚合物乳液合成与应用技术的发展也促进了乳液聚合的理论研究。第二次世界大战期间，在德国由于战争断绝了工业原料的来源，尤其是橡胶和涂料奇缺，当时的形势迫使他们倾注了很大的力量来研究如何通过乳液聚合法来制造合成橡胶和乳液涂料。当时他们用乳液聚合法制成了丁苯橡胶和丁腈橡胶。1937 年，乳液丁苯橡胶在德国正式投产，并将其用来制造轮胎和其它橡胶制品。1936 年，聚醋酸乙烯酯乳液在德国慕尼黑 Backer 化学公司投产，并用其制成了乳液涂料，用以涂装战车和其它军事装备，当然，当时的乳液涂料产品和现代产品相比其性能低劣，但他们成功地解决了燃眉之急。40 年代末期，乳液聚合物与聚合物乳液的合成与应用技

术在美国、法国、英国、加拿大等国均得到了进一步发展。

二、聚合物乳液制造理论与应用技术发展现状

自从 Harkins、Smith 及 Ewart 的经典理论建立以来, 出现了一个研究乳液聚合的热潮, 雨后春笋般地涌现出大量的论文、专利和专著, 充实和发展了乳液聚合理论及聚合物乳液应用技术。Gardon^[12]、Harada 等人^[13]、Parts 等人^[14]及 Sanberg 等人^[15]分别用不同的数学方法对乳液聚合阶段 I 的经典动力学模型进行了重新计算和进一步引伸。Stochmayer^[16]及 O'Toole^[17]对乳液聚合阶段 II 的经典动力学模型用解析法进行了求解。Ugelstad^[18]和 Gardon^[19]分别利用稳态假设和非稳态假设对阶段 II 慢速终止过程用数值法对乳液聚合经典动力学模型进行了求解; 而 Katz^[20]则利用统计法对乳液聚合阶段 II 快速终止的情况进行了求解。以上这些工作均较成功地预计了疏水性单体乳液聚合体系中乳胶粒尺寸及尺寸分布和乳胶粒中的平均自由基数。Zimit^[21]、Benson 等人^[22]及 Friis 等人^[23,24]在研究乳液聚合阶段 III 时, 着重研究了 Tromstorff 效应, 即凝胶效应。

Ledwith^[25]、Goodall 等人^[26]及 Roe^[27]等研究了具有较大亲水性单体的乳液聚合动力学, 发现, 其聚合反应速率慢, 反应速率对单体浓度的反应级数低, 且平均一个乳胶粒中的自由基数少。同时还研究了这类单体进行乳液聚合时的成核机理和成核速率, 发现, 在这种乳液聚合体系中, 同时存在着两种成核机理, 即胶束机理和低聚物机理, 随着水相中单体溶解度的增大, 按照低聚物机理在水相中产生乳胶粒的比例也增大。

Morton 等人^[28]及 Gardon^[29]等研究了被单体溶胀的乳胶粒热力学, 当单体与聚合物的混合自由能和乳胶粒的表面能达到平衡时, 就在乳胶粒内部建立起了溶胀平衡, 根据此理论可以预计乳胶粒的形态, 并可以圆满地解释为什么在乳液聚合阶段 I 和阶段 II 乳胶粒中单体浓度保持常数, 以及解释乳液聚合的特殊动力学规律, 这样就使乳液聚合动力学理论进一步深化。

在早期, 乳液聚合反应大多在间歇反应器中进行, 后来有许多人对于半连续乳液聚合过程^[30~32], 以及在单釜连续反应器^[33,34]、多釜连续反应器^[35,36]和管式连续反应器^[37,38]中进行的连续乳液聚合过程进行了研究与开发, 其中不少的研究成果已成功地应用于指导大规模工业生产和乳液聚合反应器的设计与放大。

多年来, 不少人在乳液聚合数学模型化及电子计算机模拟方面做了大量工作^[39~42]。为实现乳液聚合反应器的最佳设计、合理放大以及乳液聚合生产过程的最优控制创造了条件并提供了依据。

随着乳液聚合理论研究的不断深化及乳液聚合物生产水平的不断提高, 乳液聚合技术也在不断发展, 日新月异, 不断创新, 派生出了不少乳液聚合新的分枝, 出现了许多新的乳液聚合方法, 如反相乳液聚合^[43,44]、非水介质中的正相乳液聚合^[45]、无皂乳液聚合^[46~48]、乳液缩聚^[49,50]、乳液定向聚合^[51,52]、分散聚合^[53,54]、微乳液聚合及超微乳液聚合^[55,56]、反应性聚合物微凝胶^[57,58]、制备具有核壳结构乳胶粒的乳液聚合物的复合乳液聚合^[59,60]、制备具有互穿网络结构乳胶粒的乳液聚合^[61,62]、辐射乳液聚合^[63,64]等。这些方法大多已见诸于工业生产, 用来制造不同功能和各种用途的特种乳液聚合物和聚合物乳液, 其产品已大量地应用于各个领域, 有些产品已伸入到某些高新技术领域, 成为不可缺少的材料和工作物质, 这些新分枝和新方法的出现, 大大丰富了乳液聚合的内容,

也大大促进了乳液聚合理论和技术的发展。

由于乳液聚合体系粘度低，反应中心乳胶粒直径小，故容易散热；乳液聚合反应既具有较高的聚合反应速率，又可获得高分子量的聚合物，再者进行乳液聚合所用设备简单，工艺流程较短，不要求高温高压的反应条件，操作方便，技术容易掌握，生产灵活性大。同时聚合物乳液以水为介质，便宜，易得，不污染环境，不会对从事聚合物乳液生产和应用的操作人员造成人体伤害，且聚合物乳液可以直接用作涂料、粘合剂等性能优良的材料或工作物质，所以，许多年来乳液聚合科学与技术一直保持常盛不衰，乳液聚合理论、聚合物乳液和乳液聚合物的工业化生产和应用技术都得到了快速发展。现在乳液聚合技术和聚合物乳液应用技术对商品乳液聚合物和聚合物乳液的生产以及进一步发展具有日益增长的重要性，在许多聚合物的生产中，乳液聚合法已经成为主要的方法之一，现在世界上每年通过乳液聚合技术生产的高聚物数以千万吨计，所生产的乳液聚合物和聚合物乳液已广泛地应用到了建筑、工业涂装、纺织印染、皮革、造纸、生物医学、石油开采等各个技术领域（详见下节及其后章节），在国民经济中已占有了举足轻重的地位。

三、聚合物乳液制造与应用技术在国民经济中的意义

由于乳液聚合法有其可贵的特点，同时由于乳液聚合物及聚合物乳液的性能优良，用途广泛，所以世界各国都很重视对乳液聚合技术及聚合物乳液应用技术的研究与开发，聚合物乳液合成工业与应用技术在美国、日本、德国、英国、法国、加拿大等许多国家均有了长足的发展。近年来在我国乳液聚合工业也有了较大的发展，对乳液聚合的理论研究及新产品的开发方面均取得了较大成就，乳液聚合物与聚合物乳液的产量逐步增大，品种逐年增多，质量日渐提高，在国民经济中具有越来越重要的意义。它们在工业生产中主要有如下用途：

(1) 用乳液聚合法可大量地生产合成橡胶，如丁苯橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁吡橡胶、聚硫橡胶、聚丙烯酸酯橡胶等，这些橡胶主要用于制造轮胎和其它橡胶制品，也可用于其它用途。在我国兰化公司、齐鲁石化公司及吉化公司可大量生产丁苯橡胶，兰化公司和抚顺化工二厂等可生产丁腈橡胶，长寿化工厂、山西省化工厂及青岛化工厂等可生产氯丁橡胶。用乳液聚合法也可以大量制造合成胶乳，如丁苯胶乳及羧基丁苯胶乳、丁腈胶乳及羧基丁腈胶乳、氯丁胶乳、丁吡胶乳、聚硫胶乳、聚丁二烯胶乳等。这些胶乳广泛地应用于造纸工业及纸品加工、建筑、纺织印染、皮革、海绵制品、人造革、地毯等工业部门。

(2) 用乳液聚合法可以大量地生产合成塑料、合成树脂及聚合物乳液。如乳液法聚氯乙烯树脂（又称糊树脂）、ABS树脂、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯酸酯及其聚合物乳液、聚醋酸乙烯酯及其共聚物乳液、聚丙烯酰胺反相乳液和反相微乳液、聚乙烯-醋酸乙烯酯共聚物乳液（又称EVA乳液）、聚氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物乳液等。在我国许多工厂（如上海天原化工厂、西安化工厂、建汉化工厂、天津化工厂、牡丹江树脂厂、沈阳化工厂、南通树脂厂等）可以生产聚氯乙烯糊树脂。由于糊树脂颗粒小，吸收增塑剂快而均匀，用它制造聚氯乙烯糊，在人造革、壁纸等工业部门中大量应用。ABS树脂是一种性能优良的工程塑料，它是以聚丁二烯乳液作为种子，再与丙烯腈和苯乙烯进行接枝共聚而制成的，在我国兰化公司、高桥石化公司及岳阳石化公司可以生产，在北京东方化