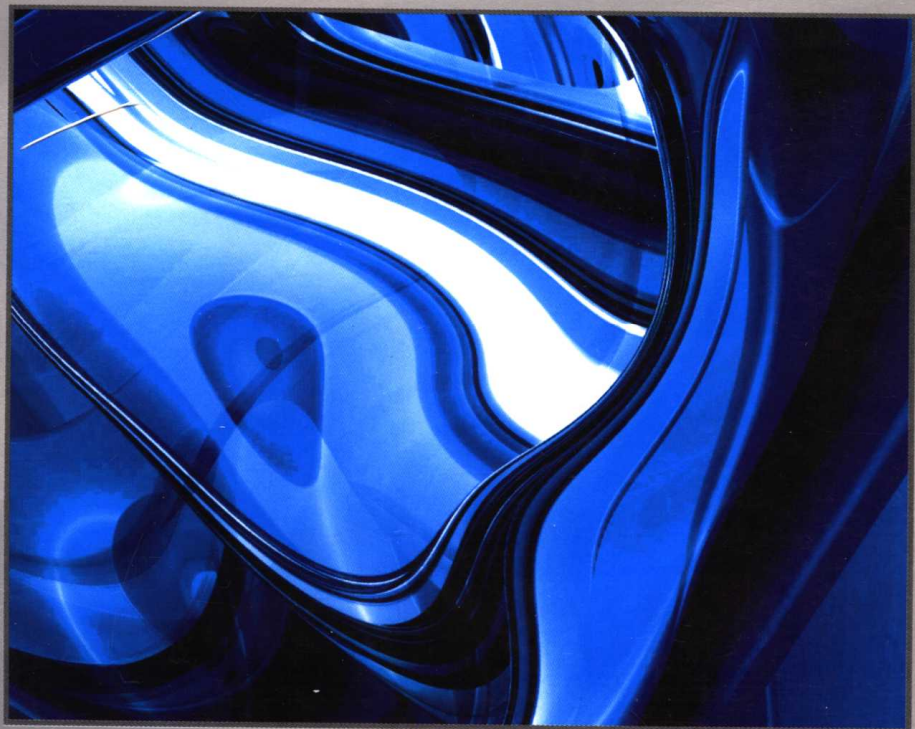


聚合物乳液合成原理 性能及应用

第二版

曹同玉 刘庆普 胡金生 编



化学工业出版社

TQ316.33
5571=2
2

聚合物乳液合成原理 性能及应用

第二版

曹同玉 刘庆普 胡金生 编



化学工业出版社

· 北京 ·

乳液聚合是生产高聚物的重要方法之一。与其他聚合方法相比,它具有很多独特的优点,因此乳液聚合技术和理论均发展很快。本书介绍了乳液聚合的定性和定量理论;构成乳液聚合体系的各个组分,即乳化剂、引发剂、单体、调节剂以及介质、电解质、终止剂及螯合剂等;乳液聚合物的工业生产及乳液聚合技术的新进展及新方法;聚合物乳液的稳定性、性能测定以及关于聚合物乳液的应用等内容。

本书为第二版,在第一版的基础上进行了认真、全面的修改和重新审定,并增补了大量新内容,尤其是对国内外聚合物乳液的最新进展情况、乳液聚合物与聚合物乳液的工业化生产技术以及聚合物乳液的最新应用等内容进行了大幅度充实与更新。

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

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,刘庆普,
胡金生编. —2版. —北京:化学工业出版社,2007.1
ISBN 978-7-5025-9291-2

I. 聚… II. ①曹…②刘…③胡… III. 高聚物-乳
液聚合 IV. TQ316.33

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第010186号

责任编辑:冯国庆 周伟斌 装帧设计:张辉
责任校对:李林

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市东柳万龙印装有限公司
850mm×1168mm 1/32 印张24½ 字数689千字
2007年4月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

第一版前言

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

1997年1月

① Blackley D C. Emulsion Polymerization. London: Applied Science Publisher Ltd., 1975

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

③ Warson H. The Application of Synthetic Resin Emulsions. London: Ernest Benn Ltd., 1972

第二版前言

本书的前身为高分子化学丛书《乳液聚合》一书，于1987年由化学工业出版社出版，后来对原书做了修订和充实，并改名为《聚合物乳液合成原理性能及应用》，于1997年再次出版。该书先后重印了5次，累计印数为1.4万册。并荣获中国石油和化学工业协会优秀科技图书一等奖。本书为《聚合物乳液合成原理性能及应用》第二版，是在第一版的基础上，经修订、充实、删节与增补编写而成的。

自本书第一版问世以来，得到广大读者的关注，有不少读者来函、来电，甚至亲临寒舍与编者共同探讨、切磋有关乳液聚合的学术问题，并提出了许多宝贵意见和建议，让我们丰富了知识，开阔了思路，使编者受益匪浅，在此向广大读者深表谢意。

在第一版出版至今十年的时间里，乳液聚合理论和技术又有了新的进展，国内外的工作者们在聚合物乳液和乳液聚合物的研究、开发、生产和应用过程中，创造出了许多新成果、新技术、新方法和新产品，涌现出了大量关于乳液聚合的论文、专著和专利，同时编者在这些年的相关工作中也有了一些新的积累，这就为本书的修订提供了大量的素材和扎实的依据。基于此，在编写《聚合物乳液合成原理性能及应用》第二版时，编者对第一版各章节内容进行了认真、全面的修改和重新审定，并增补了大量新内容，尤其是对乳液聚合科学技术的新进展、乳液聚合物与聚合物乳液的工业化生产技术以及聚合物乳液在各领域中的应用等章节进行了大幅度充实与更新，以满足在乳液聚合领域里工作的同行们，以及其他技术领域里其业务与聚合物乳液有关的工作者们越来越高的要求。

本书共分12章。其中第3章和第4章由曹同玉和刘庆普编写；第5章由刘庆普和曹同玉编写；第9章由曹同玉、胡金生编写，其

中王艳君、袁才登和郭睿威协助做了大量工作；其余各章均由曹同玉编写，最后全书由曹同玉统一审核与定稿。在本书编写过程中得到了许湧深、方道斌、孙经武、方洞浦、黄志启、杨宝武等教授和专家的大力帮助，为编者提供了大量相关技术资料，并提出了许多宝贵意见，在此表示诚挚的感谢。

限于编者水平，书中一定会有不尽人意之处，恳请读者批评指正。

编者

2007年2月5日于天津大学

目 录

第 1 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	7
1.4 本书各章内容简介	9
参考文献	11
第 2 章 乳液聚合原理	16
2.1 胶束的本质及其增溶作用	16
2.2 乳液聚合体系的物理模型	19
2.2.1 分散阶段	19
2.2.2 阶段 I	21
2.2.3 阶段 II	24
2.2.4 阶段 III	27
2.3 阶段 I 动力学理论	29
2.3.1 Smith-Ewart 关于阶段 I 的动力学理论	29
2.3.2 Gardon 关于阶段 I 的动力学理论	36
2.3.3 球形粒子对自由基吸收机理	46
2.4 阶段 II 动力学理论	51
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	57
2.4.3 Ugelstad 曲线	60
2.4.4 Gardon 关于阶段 II 的动力学理论	63
2.5 阶段 III 动力学理论	67
2.5.1 基本理论	67
2.5.2 本体聚合数据拟合法求 K_t	70
2.5.3 自由体积法求 K_t	72
2.6 乳胶粒尺寸分布	74

2.6.1	总体平衡模型	74
2.6.2	间歇乳液聚合总体平衡模型的求解	76
2.7	在连续反应器中的乳液聚合	80
2.7.1	简介	80
2.7.2	在釜式连续反应器中进行的乳液聚合理论模型	81
2.7.3	釜式连续反应体系的非稳特性	88
2.8	乳液聚合综合数学模型	90
2.8.1	定性理论	91
2.8.2	乳胶粒的总体平衡	94
2.8.3	乳胶粒中其他组分的平衡	105
2.8.4	环境平衡	106
2.8.5	模型的应用	112
	参考文献	116
第3章 乳化剂		119
3.1	概述	119
3.2	乳化剂的分类	120
3.2.1	阴离子型乳化剂	120
3.2.2	阳离子型乳化剂	121
3.2.3	非离子型乳化剂	122
3.2.4	两性乳化剂	124
3.2.5	离子-非离子复合型乳化剂	124
3.2.6	高分子乳化剂	125
3.2.7	聚合型乳化剂	126
3.2.8	含氟乳化剂	127
3.2.9	保护胶体	128
3.2.10	空间位阻型乳化剂	128
3.3	在乳液聚合中乳化剂的作用	129
3.3.1	降低表面张力	130
3.3.2	降低界面张力	130
3.3.3	乳化作用	131
3.3.4	分散作用	131
3.3.5	增溶作用	131
3.3.6	导致按胶束机理成核	131
3.3.7	发泡作用	132

3.4	乳化剂的基本特征参数	132
3.4.1	临界胶束浓度	132
3.4.2	胶束的形状、大小及荷电分率	138
3.4.3	增溶度	144
3.4.4	HLB 值	148
3.4.5	浊点	154
3.4.6	三相点	157
3.4.7	转相点	159
3.4.8	一个乳化剂分子在乳胶粒上的覆盖面积	163
3.5	乳化剂的选择	165
3.5.1	以 HLB 值为依据选择乳化剂	166
3.5.2	以其他特征参数为依据选择乳化剂	168
3.5.3	经验法选择乳化剂	170
3.6	乳化剂对乳液聚合反应的影响	174
3.6.1	乳化剂对聚合反应速率及聚合度的影响	174
3.6.2	乳化剂对乳胶粒数目及直径的影响	175
3.6.3	乳化剂对聚合物乳液稳定性的影响	176
3.7	脂肪酸盐乳化剂	177
3.7.1	烃链长度的影响	177
3.7.2	反号离子的影响	179
3.7.3	烃链上双键的影响	180
3.8	松香酸皂乳化剂	182
3.9	硫酸盐及磺酸盐乳化剂	185
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 4 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机理和动力学	199
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
4.2.3	过硫酸根离子引发机理	211
4.2.4	过硫酸盐浓度对聚合反应速率的影响	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	230
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5章 单体	246
5.1 概述	246
5.1.1 乳液聚合单体的主要类型	246
5.1.2 单体性质对乳液聚合反应的影响	254
5.1.3 单体对乳液聚合物性能的影响	256
5.2 乙烯基单体	258
5.2.1 苯乙烯	258
5.2.2 乙烯	263
5.2.3 醋酸乙烯酯	266
5.2.4 氯乙烯	274
5.2.5 偏二氯乙烯	280
5.2.6 丙烯酰胺	283
5.2.7 丙烯腈	285
5.2.8 丙烯醛	286
5.2.9 其他乙烯基单体	286
5.3 共轭二烯烃单体	287
5.3.1 丁二烯	287
5.3.2 异戊二烯	299
5.3.3 2,3-二甲基丁二烯与1,3-戊二烯	299
5.3.4 氯丁二烯	300
5.4 丙烯酸与甲基丙烯酸系单体	302
5.4.1 简介	302
5.4.2 丙烯酸与甲基丙烯酸系单体的物理性质	304
5.4.3 丙烯酸与甲基丙烯酸系单体的共聚合反应	304
5.5 交联单体	307

5.5.1	多双键型交联单体	307
5.5.2	羧酸型交联单体	307
5.5.3	N 取代丙烯酰胺衍生物型交联单体	308
5.5.4	羟基型交联单体	308
5.5.5	环氧型交联单体	308
5.5.6	羰基型交联单体	308
	参考文献	309
第 6 章	调节剂	314
6.1	调节剂的种类	315
6.2	衡量调节剂效率的技术指标	317
6.3	影响调节剂效率的因素	319
6.3.1	调节剂的分子量及分子结构的影响	319
6.3.2	反应条件的影响	322
6.4	调节剂对聚合物分子量及分子量分布的影响	326
	参考文献	329
第 7 章	乳液聚合体系中的其他组分	331
7.1	电解质	331
7.1.1	电解质对聚合反应速率的影响	331
7.1.2	电解质对乳液稳定性的影响	334
7.1.3	电解质对乳液流动性的影响	336
7.2	分散介质	337
7.3	螯合剂	341
7.4	终止剂	343
	参考文献	348
第 8 章	聚合物乳液的工业合成	350
8.1	乳液聚合生产工艺评介	350
8.1.1	间歇乳液聚合	350
8.1.2	半连续乳液聚合	352
8.1.3	连续乳液聚合	354
8.1.4	预乳化工艺	356
8.1.5	种子乳液聚合	357
8.2	乳液聚合生产过程及产品质量的影响因素	358
8.2.1	乳化剂的影响	358
8.2.2	引发剂的影响	359

8.2.3	搅拌强度的影响	359
8.2.4	反应温度的影响	360
8.2.5	相比的影响	361
8.2.6	电解质的影响	362
8.3	在聚合物乳液生产过程中凝胶的生成及防止措施	362
8.3.1	凝胶现象及其危害	362
8.3.2	凝胶的成因及其防止措施	363
8.4	聚合物乳液及乳液聚合物工业生产实例	367
8.4.1	乳聚丁苯共聚物及丁苯类、共聚物乳液的生产	367
8.4.2	丁腈橡胶及丁腈胶乳的生产	392
8.4.3	氯丁橡胶与氯丁胶乳的生产	396
8.4.4	丙烯酸系聚合物乳液及乳液聚合物的生产	401
8.4.5	醋酸乙烯酯均聚物及共聚物乳液的生产	419
8.4.6	含卤乳液聚合物及聚合物乳液的生产	428
8.4.7	ABS树脂的生产	436
8.4.8	非乙烯类单体聚合物乳液的生产	442
	参考文献	457

第9章 乳液聚合技术进展

9.1	概述	464
9.2	非水介质中的乳液聚合	464
9.2.1	反相乳液聚合	465
9.2.2	非水介质中的正相乳液聚合	469
9.2.3	分散聚合	471
9.3	无皂乳液聚合	480
9.3.1	简介	480
9.3.2	无皂乳液聚合理论	480
9.4	粒子设计新概念及核壳乳液聚合物的合成、性能及应用	486
9.4.1	关于粒子设计新概念	486
9.4.2	乳胶粒结构形态的分类及不同结构形态的成因	487
9.4.3	乳胶粒结构形态热力学和动力学	490
9.4.4	核壳聚合物乳胶的合成、性能及应用	497
9.5	反应性聚合物微凝胶	514
9.5.1	简介	514
9.5.2	反应性微凝胶的合成	516

9.5.3	反应性微凝胶的性能	519
9.5.4	反应性聚合物微凝胶的应用	522
9.6	乳液互穿聚合物网络	524
9.6.1	简介	524
9.6.2	LIPN 的性能	525
9.6.3	LIPN 的应用	527
9.6.4	LIPN 与乳液半-IPN 和 IEN	530
9.6.5	典型的 LIPN 合成举例	530
9.7	微乳液聚合及聚合物微乳液	531
9.7.1	微乳液概念	531
9.7.2	研究聚合物微乳液的意义	532
9.7.3	O/W 型微乳液聚合	533
9.7.4	W/O 型微乳液聚合	537
9.8	单分散大粒径聚合物微球的合成与应用	538
9.8.1	简介	538
9.8.2	合成方法	539
9.8.3	单分散大粒径聚合物微球的应用	542
9.9	中空结构聚合物乳胶粒的制备	543
9.9.1	简介	543
9.9.2	中空聚合物乳胶粒的制备	544
9.9.3	中空聚合物乳胶粒的应用	551
9.10	乳液定向聚合	553
9.10.1	简介	553
9.10.2	反应机理	554
9.10.3	聚合动力学	555
9.11	辐射乳液聚合	560
9.11.1	简介	560
9.11.2	辐射乳液聚合的特点	561
9.11.3	辐射乳液聚合的实施方法	564
9.12	细乳液聚合	566
9.12.1	简介	566
9.12.2	细乳液稳定机理	568
9.12.3	单体细乳液的制备及细乳液聚合	569
9.12.4	构成细乳液聚合体系的组分	570

9.12.5	细乳液聚合的动力学特点	574
9.12.6	细乳液聚合技术的应用	576
9.13	超浓乳液聚合	576
9.13.1	简介	576
9.13.2	超浓聚合物乳液的内部结构	577
9.13.3	超浓乳液聚合的实施方案	577
9.13.4	超浓乳液聚合的特点	578
9.14	高固含量聚合物乳液的制备	579
9.14.1	简介	579
9.14.2	高固含量聚合物乳液的制备方法	581
	参考文献	584
第 10 章	聚合物乳液的稳定性	598
10.1	乳胶粒的本质	598
10.2	憎液溶胶的稳定理论	601
10.3	影响聚合物乳液稳定性的因素	604
10.3.1	电解质的影响	604
10.3.2	表面活性剂及保护胶体的影响	607
10.3.3	机械作用的影响	611
10.3.4	冻结及熔化的影响	612
10.3.5	长期放置的影响	613
	参考文献	614
第 11 章	聚合物乳液性质及有关参数的测定	615
11.1	乳液类型的确定	615
11.1.1	O/W 型及 W/O 型乳液的确定	615
11.1.2	乳胶粒电性的测定	616
11.2	乳液外观检验	616
11.3	乳液固含量的测定	617
11.4	乳液黏度的测定	617
11.5	乳液稳定性的测定	618
11.6	乳液最低成膜温度的测定	620
11.7	乳胶粒尺寸及尺寸分布的测定	620
11.7.1	光散射法	621
11.7.2	消光法	622
11.7.3	肥皂滴定法	626

11.7.4	离心法	630
11.7.5	电子显微镜法	631
11.7.6	水动力色谱法	633
11.8	单体珠滴尺寸及尺寸分布测定	636
11.8.1	显微镜照相法	636
11.8.2	计数法	637
11.9	乳液表面张力的测定	639
11.10	乳液相对密度的测定	641
11.11	乳液残余单体含量的测定	642
11.12	乳液聚合物膜的检验	645
	参考文献	646
第 12 章	合成聚合物乳液的应用	648
12.1	概述	648
12.2	聚合物乳液黏合剂	649
12.2.1	对黏合剂的基本要求	649
12.2.2	构成聚合物乳液黏合剂的组分	650
12.2.3	各种聚合物乳液黏合剂简介	653
12.2.4	特种聚合物乳液黏合剂	658
12.3	聚合物乳液涂料	665
12.3.1	简介	665
12.3.2	构成聚合物乳液涂料的组分	667
12.3.3	各种聚合物乳液涂料简介	672
12.4	聚合物乳液在土木工程中的应用	677
12.4.1	乳液建筑涂料	677
12.4.2	乳液建筑材料	689
12.5	聚合物乳液在纺织工业及织物加工中的应用	694
12.5.1	经纱上浆剂	695
12.5.2	织物涂层剂	696
12.5.3	织物染色及印花黏料	699
12.5.4	静电植绒黏合剂	702
12.5.5	织物层合黏合剂	703
12.5.6	无纺布黏合剂	704
12.5.7	地毯背衬胶	705
12.5.8	织物整理剂	707

12.5.9	用聚合物乳液直接纺丝	710
12.6	聚合物乳液在造纸工业及纸品加工中的应用	711
12.6.1	纸浆添加剂	712
12.6.2	纸张浸渍剂	715
12.6.3	纸张涂层剂	717
12.6.4	纸品黏合剂	722
12.7	聚合物乳液在皮革工业中的应用	727
12.7.1	简介	727
12.7.2	皮革涂饰剂的作用	727
12.7.3	水乳型皮革涂饰剂的组成	728
12.7.4	聚丙烯酸酯乳液皮革涂饰剂	730
12.7.5	聚氨酯乳液皮革涂饰剂	734
12.7.6	皮革涂饰剂配方实例	736
12.7.7	聚合物乳液皮革填充剂	737
12.7.8	聚合物乳液再生皮革黏合剂	738
12.8	聚合物乳液在其他技术领域中的应用	738
12.8.1	地板上光剂	739
12.8.2	在汽车工业中的应用	740
12.8.3	在生物医学中的应用	741
12.8.4	轮胎帘子线胶乳浸渍液	744
12.8.5	在防止土壤侵蚀工程中的应用	745
12.8.6	油井堵水调剖剂	746
12.8.7	水性油墨	747
12.8.8	喷棉胶	748
12.8.9	拼板胶	749
12.8.10	其他应用	750
参考文献	755