

胶乳·乳液 应用技术

● 魏邦柱 编著



化学工业出版社

胶乳·乳液应用技术

魏邦柱 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

胶乳·乳液应用技术/魏邦柱编著. —北京: 化学工业出版社, 2003. 4
ISBN 7-5025-3096-7

I. 胶… II. 魏… III. ①胶乳②乳液胶粘剂
IV. ①TQ331②TQ437

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 015016 号

胶乳·乳液应用技术

魏邦柱 编著

责任编辑: 张玉崑

文字编辑: 刘家新

责任校对: 凌亚男

封面设计: 蒋艳君

*

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)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 35 字数 961 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3096-7/TQ · 1337

定 价: 76.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

高聚物胶乳、乳液都是高聚物粒子分散在水介质中所形成的具有一定稳定性的胶体分散体系，在胶体性能、加工方法以及某些使用性能上，事实上都属于乳浊液一类。目前，国内业内人士将分散相聚合物粒子胶凝后，根据其凝胶膜在常态下的性能分为胶乳和乳液。本书将它们并在一起予以介绍。

胶乳·乳液应用过程大量地涉及诸如乳液之间的共混、与其他助剂材料的共混直至配合成所需要的胶料，继而进一步加工成各种制品。从学科上与之相关的多是胶体、表面、界面科学以及各种胶乳·乳液分散体系的稳定和胶凝成膜过程的物理化学等。其加工过程极明显地不同于橡胶加工和塑料加工，有其独特的加工特性。

很多同事、同仁期望能在既往工作的基础上，适当拓宽一些专业范围，写成一本胶乳·乳液应用的专门书籍，以满足使用的需要。本书力图从理论和实用的结合上讨论一些课题，介绍一些前沿技术，这是编写本书的初衷。编写中，尽管作者竭尽全力，但由于资料来源有限，加以作者本人水平的限制，难免有不妥、欠缺，乃至错误之处，衷心欢迎各界朋友批评指正。

本书在编写过程中曾得到过中联橡胶总公司林绍徐副总经理，株洲橡胶塑料工业研究院的领导和诸多同仁，杨湛红高级工程师、麦千里高级工程师以及赵宏、符剑喜、刘伟平、潘为群、罗文云等的支持与帮助。特别是张智明高级工程师，从资料收集和编写工作以及生活上都给予了极大的帮助，促使本书的完成。

作者在此对以上诸君致以诚挚的感谢。

魏邦柱

2002年8月于株洲

内 容 提 要

本书较为系统和全面地介绍了胶乳、乳液的工业应用技术。包括原料胶乳、各种助剂、胶料配合及加工工艺,各种制品制造及生产装备,以及产品检验和性能测试方法等,特别是较为全面、具体地介绍了其在相关行业中的实际应用技术。内容丰富,叙述严谨,并附有大量配方、数据、图表,是作者多年丰富实践经验的精辟总结,颇富实用价值。

本书适用于胶乳、乳液行业从业人员参阅,也可作为涂料、胶黏剂、纺织、造纸等胶乳应用行业的科研、生产、设计人员及相关专业院校师生提供参考。

目 录

第一章 胶乳·乳液的种类及其性能	1
第一节 天然橡胶胶乳	1
一、天然胶乳的组成	2
二、物理性能	7
三、胶体化学性能	9
四、胶乳稳定性	11
五、天然胶乳的不均一性	21
六、天然胶乳的自然凝固	23
七、天然胶乳的浓缩加工	25
八、天然胶乳的保存	29
九、天然胶乳的品种	34
第二节 合成橡胶胶乳	42
一、概述	43
二、丁苯胶乳	62
三、氯丁胶乳	73
四、丁腈胶乳	78
五、丁二烯胶乳	84
六、聚硫胶乳	86
七、氟橡胶胶乳	88
八、硅橡胶胶乳	92
九、醋酸乙烯酯均聚和共聚乳液	92
十、丙烯酸酯乳液	96
十一、聚氯乙烯胶乳·乳液	98
十二、偏氯乙烯胶乳·乳液	99
第三节 人造胶乳·乳液	101
一、人造胶乳的制法	102
二、丁基胶乳	105

三、聚异戊二烯胶乳	113
四、乙丙胶乳	113
五、聚氨酯胶乳	114
六、聚乙烯乳液	116
七、环氧树脂乳液	121
第四节 胶乳·乳液的改性	123
一、胶乳·乳液共混	125
二、新型功能性胶乳·乳液	145
第二章 胶乳·乳液用助剂	166
第一节 相界面调节用助剂——表面活性剂	168
一、表面活性剂	168
二、分散剂	184
三、稳定剂和乳化剂	203
四、湿润剂	224
五、起泡剂、稳泡剂、发泡剂	232
六、消泡剂、抗泡剂、抗蹼剂	236
第二节 水相调节用助剂	257
一、增稠剂和膏化剂	257
二、保存剂和防腐剂	264
三、凝固剂、胶凝剂和热敏剂	269
第三节 胶乳制品表面处理剂	278
一、常用防黏剂和隔离剂	278
二、胶乳制品表面卤化处理剂	282
三、胶乳制品表面润滑剂	283
四、部分常用防黏剂、隔离剂和润滑剂新品种	287
第三章 胶料的配合、硫化、成膜	291
第一节 胶料配合的一般原则	291
一、原料胶乳·乳液的选择	292
二、胶乳制品助剂的选择	300
三、胶乳制品配方设计	318
第二节 配合	321
一、溶液的配制	321
二、分散体的制备	322

三、乳浊液的制备	335
四、胶乳配合前的处理	340
五、配合过程	343
第三节 胶乳的硫化和硫化胶乳的制备	344
一、胶乳硫化过程	345
二、胶乳粒子内部的硫化过程	346
三、天然胶乳的硫黄硫化	348
四、无氧化锌存在下的天然胶乳预硫化	351
五、胶乳的无硫硫化	354
六、胶乳的辐射硫化	362
七、配合胶乳的熟成	366
第四节 胶凝成膜和凝固剂的配制	372
一、各种胶凝剂、凝固剂和不稳定化剂	374
二、外施凝固剂	384
三、胶乳的胶凝	393
四、胶乳的成膜	412
第四章 水基涂料	424
第一节 乳液涂料	425
一、乳液涂料的发展背景	425
二、乳液涂料与水溶性涂料的比较	426
三、乳液涂料与有机溶剂型涂料的比较	426
四、乳液涂料配方设计	429
五、各种乳液涂料用乳液	437
六、新涂料用乳液	446
七、乳液涂料制备工艺	453
八、乳液涂料制备实例	456
第二节 水溶性涂料	483
一、常用水溶性树脂的制备方法	484
二、水溶性涂料的配制	488
三、水溶性涂料配制实例	489
第五章 水基胶黏剂	500
第一节 概述	500
一、水基胶黏剂的组成	500

二、水基胶黏剂的种类和用途	504
三、胶乳·乳液胶黏剂的特点	504
第二节 水基胶黏剂用高聚物及其应用特性	508
一、水溶性高聚物	508
二、高分子胶乳和乳液应用特性	513
第三节 水基胶黏剂	562
一、水基胶黏剂各例	562
二、水基胶黏剂的品种和用途	592
第六章 浸渍制品	598
第一节 浸渍制品原材料及其配合	599
一、浸渍用胶料的一般要求	599
二、对原料胶乳的要求	604
三、配合助剂的选择及其用量	605
四、胶料的配合与熟成	607
第二节 浸渍制品工艺	611
一、浸渍加工方法	611
二、凝固剂的组成及应用	621
三、浸渍设备及模型	626
四、沥滤	641
五、干燥	645
六、卷边	647
七、脱模	649
八、表面处理	652
九、植绒	663
十、硫化	674
十一、浸渍制品联动线有关参数	678
第三节 避孕套	683
一、概述	683
二、配方和工艺	683
三、避孕套生产设备	690
第四节 手套	696
一、概述	696
二、医用手套	698

三、家用手套	706
四、工业手套	729
五、织物衬里手套	735
六、树脂手套	747
七、其他手套	760
第五节 气象气球	764
一、概述	764
二、气象气球的规格和性能	767
三、气象气球的配方和工艺	770
第六节 其他浸渍制品	774
一、庆贺和玩具用彩球	774
二、各种防护指套	780
三、其他浸渍制品	782
第七章 其他胶乳制品	784
第一节 胶乳海绵	784
一、概述	784
二、邓禄普法	793
三、其他方法	821
四、制造海绵时可能产生的缺陷及原因	827
第二节 压出制品	828
一、胶乳胶丝	829
二、胶管	843
三、树脂输液、输血器具	851
第三节 铸模制品	857
一、不同模型材料	858
二、不同成型方法	859
三、不同胶凝方法	860
四、铸模制品的配合	861
五、基本工艺	866
六、树脂的搪塑、铸塑和回转成型	869
第八章 胶乳·乳液的其他应用	876
第一节 胶乳·乳液在纤维加工上的应用	876
一、改善织物质量上的应用	878

二、植绒上的应用	882
三、不织布上的应用	888
四、胶乳·乳液在造纸加工上的应用	897
五、毛、棕纤维黏结制品	938
第二节 其他黏结应用	963
一、胶乳·乳液在地毯中的应用	963
二、聚合物水泥砂浆（混凝土）	986
三、聚合物改性沥青	999
四、水基油墨	1003
第九章 高聚物胶乳·乳液及其制品的检验	1012
第一节 高聚物胶乳·乳液规格及试验方法	1012
一、天然胶乳规格	1012
二、合成胶乳的编码	1013
三、合成胶乳的规格	1014
四、取样和胶乳性能测试方法	1014
第二节 胶乳制品的测试	1040
一、硫化胶乳的测试	1040
二、分散体、乳浊液的检验	1044
三、胶乳胶膜和胶乳制品的试验方法	1046
四、胶乳制品的测试	1067
第三节 水基胶黏剂的测试	1075
一、胶黏强度试验	1075
二、胶黏剂耐环境试验	1087
第四节 水基涂料的测试	1092
一、涂料原始性能检测	1092
二、涂料使用性能检测	1093
第五节 仪器分析的应用	1096
一、初步鉴定	1096
二、红外光谱法	1096
三、气相色谱法	1098
四、紫外光谱法	1099
五、高效（压）液相色谱法	1100
六、胶乳制品中主要配合剂的鉴定	1100
主要参考文献	1104

第一章 胶乳·乳液的种类及其性能

“胶乳”是指聚合物颗粒分散在水介质中所形成的相对稳定的胶体分散体系。根据聚合物在室温下的力学特性，人们又习惯性地把胶乳分为橡胶胶乳和树脂乳液。

目前，我们通常所能获得的胶乳包括天然橡胶胶乳、合成橡胶胶乳、合成树脂乳液和高聚物通过再分散所得的再分散乳液、胶乳（又称人造胶乳·乳液）。通过掺混、共混还可以得到一些各有特性的橡胶-树脂胶乳、橡胶-橡胶胶乳和树脂-橡胶乳液、树脂-树脂乳液。

第一节 天然橡胶胶乳

当前我们所使用的天然胶乳都是从栽培的橡胶树中获取。在世界上尽管含有橡胶的植物还有杜仲、银色橡胶菊、橡胶草等很多，但工业用的天然胶乳主要来自巴西三叶橡胶树（*Hevea brasiliensis*）。

19 世纪以前，巴西橡胶树还是亚马逊河盆地的一种野生乔木，自 1876 年以后，英国人将其移植于马来西亚、斯里兰卡及印度等地，进行了有计划的栽培，因而使东南亚渐渐成为世界上天然橡胶的主要产地，其产量占世界总产量的 80% 以上。大约在 20 世纪 20 年代，爱国华侨将巴西橡胶树移种于我国海南岛。建国前虽有种植，但面积小，建国后栽培面积才不断扩大，到目前我国海南、云南、广东、福建、台湾等省区都有丰富的橡胶资源，我国已成为世界上主要产胶国之一。

巴西三叶橡胶树高可达 30m 以上，树干直径最粗的可达 40cm。巴西橡胶树要求湿度大，年降雨量在 1500cm 以上，年平均温度 22℃ 以上，没有强风的影响，栽培橡胶树的土壤要有

较低的水位，因为橡胶树根可深入地下 3~4.5m，土质要求肥沃。

巴西三叶橡胶树具有三小叶的掌形复叶，着生于细长的叶柄上，花很小，在同一个花序上有雄花和雌花，都是黄色，花冠呈钟状，果实外部被覆着肉质的壳，果的内壁非常坚硬。胶乳存在于橡胶树的枝、干的内皮中，叶和根中的含量较低。割过橡胶树的外皮而透入其内皮时，则可获得胶乳。

巴西橡胶树长得很快，种植 5~6 年后就可以收获胶乳。其树龄可达 40 年之久，在 10~20 年期间为胶乳盛产期，20 年以后为衰老期。一般每市亩地（1 市亩 $\approx 666.7\text{m}^2$ ）可栽培 20 棵，可产橡胶 30kg 左右。当树龄过 5~10 年时即可开割。每天清晨太阳尚未出来之前，在树干上离地面 2~5 尺（1 尺 $\approx 0.333\text{m}$ ）高处，按一定角度与地面成斜线割一浅沟，割线长度约为树干围的 $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{2}$ 。在割线下末端装一胶舌和胶杯，让胶乳集中流入胶杯中。割胶时必须小心，一方面需尽可能多地割断一些乳管，但同时又不割穿介于树皮和木质之间的很薄的形成层，以免损害橡胶树。

割胶的方式很多，常用的为单斜线割胶。割胶制度也有连续割胶制、间日或三日割胶制之分。每次割去约 1mm 的树皮，这样树皮逐渐从树上被割去，当割面的底部已接近地面时，在树干的另一部分开始一新的割面。

影响产胶量的因素有树龄、土壤、气候、割胶制度等，一般说来幼龄树的产量较低，当施用刺激剂时产量会大大提高。

胶乳自树中流出后，其总固体含量约 37% 左右，此胶经采集后为防止自然败坏，通常要加入保护剂氨，并予以很好保护——早期保护。

一、天然胶乳的组成

天然胶乳是一种乳白色的流动液体，外观像牛奶。天然胶乳是一种生物合成产品，由于树种、地质、气候以及其他相关条件的不同，其成分和胶体结构会经常出现巨大的差异。没有加任何物质的

新鲜胶乳中，橡胶烃只占总量的20%~40%，其余为少量非橡胶组分和水。在非橡胶组分中有蛋白质、类脂、糖类和无机物组分等，它们一部分与橡胶粒子呈复合结构，一部分溶解于乳清中或形成非橡胶粒子。新鲜胶乳用20000r/min离心分离后可分离出四个部分：白色部分为橡胶粒子，橙黄色的一层黏性体或称FW粒子（Frey-Wyssling），透明的浆液层，底部的黄灰色明胶状物质叫黄色体。如图1-1（a）所示。

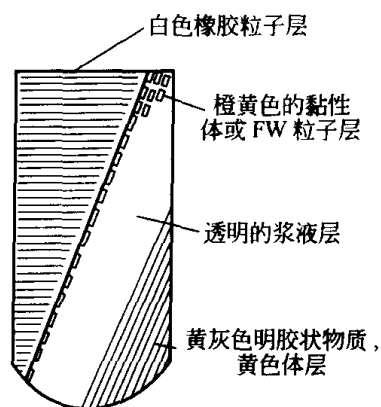


图 1-1（a）新鲜胶乳离心分离后的状态

新鲜胶乳的主要成分大致如下（以百分数计）：

橡胶烃	20~40	水溶物	1~2
蛋白质	1.5~2.8	灰分	<1
类脂化合物	1~2.5	水	55~75

此外，还有少量的核糖核酸和焦磷酸核苷以及硫醇类化合物，它们对胶乳的代谢过程和橡胶的生物合成具有重要意义。整个组分除橡胶烃和水外大约有10%左右的非橡胶组分，这些物质对胶乳工艺有影响。

氨保存胶乳在制备后两个月的成分如下：

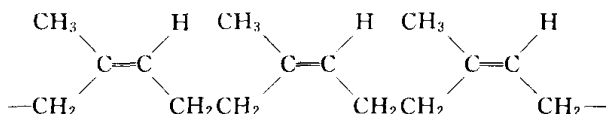
水分	67.0%	白盾树皮醇	1.15%
橡胶烃	29.5%	甾醇糖苷	0.006%
蛋白质	0.9%	灰分	0.45%
树脂(甾醇、植物醇、脂肪酸)	1%		

而橡胶粒子的组分大致如下：

橡胶烃	87.5%	蛋白质(吸附在胶粒表面)	0.3%
水合水	10%	脂肪酸	1.0%
甾醇及甾醇酶(可溶于橡胶中)	1.2%		

(一) 橡胶烃

胶乳粒子的主体成分是橡胶烃。橡胶烃绝大多数是顺式 1,4-聚异戊二烯，数均分子量约为 3×10^5 。据 X 射线分析，橡胶分子为线型链式碳氢化合物，其结构为：



这种规整的结构决定了其强力高、伸长大、弹性好的特性。其性能差异主要来自不同分子量和不同分子交联度所引起的差异。

胶粒绝大部分呈球形，粒径最大者约为 $3\mu\text{m}$ ，最小者约为 $0.015\mu\text{m}$ ，平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 左右。大约 40% 的粒径在 $0.2\mu\text{m}$ 以上，大部分粒径小于 $0.2\mu\text{m}$ ，分布在 $0.1\mu\text{m}$ 附近的最多。粒子的数目：1g 40% 干胶含量的胶乳中约有 7.4×10^{12} 个粒子。

利用紫外光、显微镜等观察确认，绝大多数胶粒是球形粒子，

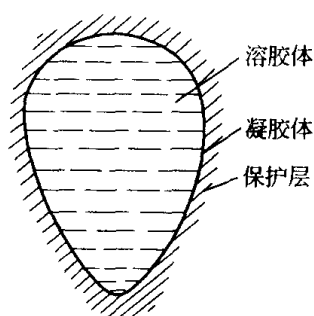


图 1-1 (b) 橡胶粒子
结构示意图

即使在新鲜状态下，也是由两个或更多个直径小得多的粒子构成的，但这些粒子间没有真正的聚结或合并。橡胶粒子的结构通常认为由三个部分组成：最内的是一团黏稠的溶胶体；中间层是固体的或凝胶体的橡胶层；最外面是一层吸附保护膜，由蛋白质、类脂等构成。如图 1-1 (b) 所示。根据 X 射线结构图像的分析，中间层和内层均为异戊二烯聚合体。橡胶粒子在胶乳中作无规则的布朗运动，新鲜胶乳的胶粒

运动速度最快，当加入碱类或金属盐类后，大大地降低了胶粒的运动速度，加入足够量的酸几乎可以将运动速度降为零。有人认为这是由于金属离子或其他物质吸附在粒子的表面，使粒子的体积增大所引起的。加入某些植物胶体而引起膏化也可以归结于这一原因。

(二) 蛋白质

新鲜胶乳中的蛋白质含量占胶乳质量的 1%，其中 1/5 吸附在

胶粒表面，2/3 溶于乳清中，其余的与胶乳中的黄色体或黏性体结合在一起。

在胶乳中已确定有多种蛋白质，如橡胶蛋白质、 α -球蛋白、纤维状蛋白质等，各种蛋白质作用不一样。有人从胶粒电泳行为认为，胶乳胶粒吸附层薄膜主要由蛋白质 A 组成。电泳研究表明，此种蛋白质与 α -谷蛋白组分相近。 α -谷蛋白是胶粒表面吸附层中的蛋白质之一，并且在很大程度上决定胶体稳定性。加氨能增加 α -谷蛋白的活动性，当 α -谷蛋白处于最小溶解度时胶乳凝固最快。有人实验证明有部分蛋白质是化学结合在胶粒的表面。胶粒上的蛋白质可用其他表面活性物质替代。蛋白质对胶乳的稳定性以及胶膜性能有很大影响。蛋白质水解生成的氨基酸是橡胶硫化促进剂，胶乳中不同的胺基含量对胶膜的物理机械性能如定伸强度、发热量、电性能等都有影响，定伸应力与胶乳总固形物中氮含量成正比，而且氮量高发热量也高。蛋白质在胶凝时残留在橡胶中能促进硫化、延缓老化，但蛋白质易吸水、发霉。

（三）类脂化合物

胶乳中含的类脂化合物主要是磷脂和少量脂肪、蜡、固醇和醇酯等。这些物质大部分集中在橡胶粒子的内层或表层，有一小部分分散在胶乳的底层和 FW 粒子内，胶乳经采集后磷脂很快发生酶水解。胶乳中的甾醇酯或磷脂等在氨保存时，酯分解生成硬脂酸、油酸和其他长链脂肪酸等的混合物，这些脂肪酸类物质可用丙酮抽出，所以也叫丙酮抽出物。其主要成分为：油酸和亚油酸 42%，硬脂酸 5.5%，植物甾醇 8.3%，甾醇酯 2.9%，其他脂肪酸 42%。

水解生成的这些高级脂肪酸可与氨作用生成铵皂，增加胶乳的机械稳定性。而低级脂肪酸则降低胶乳的稳定性。因此测定挥发脂肪酸值（VFA 值），可作为评价胶乳稳定性的一种方法。

（四）水溶物

胶乳中水溶物主要由白坚木皮醇以及少量的单糖、双糖和其他糖类组成，存在于乳清中，它对胶乳的工艺性能无明显影响。胶乳胶凝时部分残存于粒子间，使制品易吸水。糖类在细菌的作用下会

分解成挥发性脂肪酸，主要是醋酸，新鲜胶乳中是不存在的。胶乳中挥发脂肪酸值主要受细菌分解过程的影响，这也是引起胶乳自然凝固的因素之一。

(五) 无机盐类

胶乳中的无机盐的无机离子总量约 0.5%，其中半数以上是钾离子和磷酸根离子。各种离子的相对含量随胶乳来源、遗传和生态因子的不同而有很大差异。

胶乳中无机盐组分主要如下（以质量百分数计）：

K	0.12~0.15	P	0.25
Mg	0.01~0.12	Na	0.001~0.10
Ca	0.0002~0.0005	Fe	0.01~0.012
Cu	0.001~0.03		

这些元素大多以磷酸盐或硫酸盐形式存在。这些盐类大部分溶于乳清中，少量吸附在橡胶粒子的表面。在高温灼烧时，这些盐就以灰分形式残留下来。胶乳加氨后，与磷酸盐作用生成磷酸镁铵 $[\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4]$ 沉淀，可提高胶乳稳定性。磷、镁含量比也称磷镁比（即 $\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ 的比值），该比值过高时，胶乳的稳定性就低。而胶乳中的铜、锰、铁含量过高会促进橡胶的老化。

(六) 黏性体

新鲜胶乳还含有一种呈黄色而有光泽的、比橡胶粒子大的球形粒子，即 FW（弗林-威斯林）粒子。这些 FW 粒子形成不规则的聚集体，其相对密度比橡胶粒子略大，呈类胡萝卜素色泽，这就是某些胶乳带黄色的主要原因。这种 FW 粒子形成不规则的小物体，黏度高，故称为黏性体。

研究证明，黏性体较易凝固，是蛋白质和类脂物的复合体，胶乳加氨后使黏性体分解。这一黏性体能影响胶乳的黏度和胶体性能。由于它易凝固，所以除去黏性体的胶乳比未除去的不易自然凝固。黏性体使橡胶粒子获得胶体稳定性。完整的黏性体极易渗透，加水稀释时，就发生膨胀和破裂。破裂的流出物含有多酚氧化酶，它能使凝胶的色泽在与空气或氧气接触时变暗。