

科技用書

合成樹脂乳孔

洪純仁 譯



大行出版社印行

科技用書

合成樹脂乳孔

洪純仁 譯



江苏工业学院图书馆
藏书章

大行出版社印行



中華民國七十二年六月 日初版

書名：合成樹脂乳孔

著作者：洪純仁 譯

發行人：裴振九

出版者：大行出版社

社址：台南市體育路41巷26號

電話：**613685** 號

本社免費郵政劃撥帳號南字第32936號

本社登記證字第：行政院新聞局

局版台業字第0395號

總經銷：成大書局有限公司

台南市體育路41巷26號

電話：**651916** 號

特價：平一八〇元精二一〇元

編號：H 0023-00533

同業友好・敬請愛護

目 錄

1 乳化重合的理論	1
1 緒言.....	1
2 乳化重合的基本問題	2
3 自由基濃度爲着眼點的乳化重合理論.....	6
4 水溶液重合.....	12
5 乳化與重合.....	17
6 無公害型乳化.....	33
7 結論.....	33
2 合成樹脂乳化的連續重合	35
1 緒論.....	35
2 連續重合時反應動力學模型.....	36
3 連續乳化重合反應的定常特性.....	43
4 連續乳化重合反應的非定常特性.....	49
5 連續乳化重合反應的安定性.....	52
6 連續乳化重合反應裝置的型式及操作方法.....	55
7 結論	60
3 合成樹脂乳液的物性	62
1 緒言	62
2 粘性	62
3 光學的性質	70
4 電氣性質	76
5 其他性質	80

4	合成樹脂的安定性	85
1	緒言.....	85
2	安定化及破壞.....	85
3	保護安定化作用.....	87
4	實用上的問題和安定性.....	89
5	化學安定性.....	90
6	機械安定性.....	93
7	凍結安定性.....	97
8	貯藏的安定性.....	100
9	顏料混合物.....	104
5	乳化劑及分散劑	109
1	緒言.....	109
2	界面活性劑的特性.....	110
3	乳化重合用的界面活性劑.....	127
4	結論.....	131
6	架橋劑及架橋反應	133
1	緒言.....	133
2	由架橋反應生成的膠粒.....	134
3	考慮膠體的方法.....	135
4	網狀高分子生成的反應過程.....	137
5	架橋劑及架橋性.....	142
6	主要架橋劑的反應.....	152
7	水系塗料的新架橋劑.....	155
8	架橋反應性的評價.....	156

7	非水系乳液	157
1	緒言	157
2	組成選擇的方法	158
3	分散安定化的機構	159
4	粒子分散型乳化的製法	162
5	非水乳化的特徵	173
8	合成樹脂的乳化	179
1	緒言	179
2	合成樹脂乳化液的製造法	180
3	ARTIFICIAC LATEX	180
4	乳化的諸問題	190
5	用途	198
9	乳液的廢水處理	199
1	緒言	199
2	乳液廢水處理的必要性	199
3	乳液廢水處理法的基本	202
4	廢水處理的運轉管理	208
5	結論	215
10	乳化型塗料	217
1	緒言	217
2	乳化型塗料的轉換背景	217
3	乳化塗料的位置	218
4	乳化塗料及水溶性塗料的比較	220
5	乳化塗料的溶劑型塗料的不同點	221

6.	乳化塗料的特點及缺點	226
7.	各種塗料用乳化液的特點	227
8.	各種乳液塗料	236
9.	最近塗料用的乳液	239
10.	技術上的問題	245
11.	結論	252
11	乳液在纖維加工的應用	253
1.	緒言	253
2.	纖維加工用樹脂乳液	253
3.	反應性樹脂乳液	255
4.	因架橋而使樹脂的薄膜性質改變	258
5.	纖維加工方面的應用	259
6.	結論	268
12	乳化系接着劑	270
1.	Nonclamp 乳液	271
2.	α - Olefin 系接着劑	273
3.	硬化型乳液	276
4.	PVC 合板用接着劑	280
5.	水性 Conduct 接着劑	281
6.	黑色及白色	283
7.	紙包裝用接着劑	285
8.	乳液和熱融膠的競爭	286
13	乳液在紙加工方面的應用	289
1.	抄紙時的加工	289
2.	含浸加工	294

3	乳液的塗佈	298
4	其他加工	306
5	結論	310
14	乳液在皮革加工方面的應用	312
1	皮革加工的概念	312
2	皮革加工的歷史	314
3	皮革處理的實際	317
4	下塗及顏料塗時乳液的應用	318
5	今後底塗用乳液的改良方向	324
15	乳化型地板亮光劑	329
1	緒言	329
2	地板亮光劑所要求的性能	330
3	地板蠟用乳化聚合物	331
4	乳化型 Polish 的配合	333
5	Polish film 的摩擦係數	339
6	地板蠟的將來性	341
16	聚合物水泥灰泥	343
1	緒言	343
2	聚合物水泥灰泥使用的材料	344
3	聚合物水泥灰泥的製造法	345
4	聚合物水泥灰泥的性質	351
5	聚合物水泥灰泥的用途	359
6	聚合物水泥混凝土的開發	361
7	結論	361

17	乳液在防止土壤侵蝕的應用	365
1	緒言.....	365
2	乳液的使用法.....	365
3	乳液的效果.....	368
4	乳液的種類.....	380
18	乳化型壓克力系粘着劑	384
1	緒言.....	384
2	壓克力系粘着劑.....	385
3	乳化型壓克力系粘着劑的製造方法.....	387
4	各種加工製品.....	399
5	結論.....	403
19	VAE 乳液的物性及應用	404
1	緒言.....	404
2	VAE 乳液的構造物性.....	404
3	VAE 乳液的應用.....	412
4	結論.....	420
20	醋酸乙烯單體的展望	421
1	緒言.....	421
2	醋酸乙烯單體的現況.....	422
3	今後的課題.....	429
21	甲基壓克力酸酯業界的動向	430
1	緒言.....	430
2	MMA 單體的需要動向.....	430

3	MMA單體的製造方法	434
4	MMA單體的衍生物	439
5	結論	451
22	日本合成樹脂乳液的現況	452
1	緒言	452
2	業者的現況及最近動向	454
3	日本合成樹脂乳液	461
4	結論	466

1 乳化重合的理論

1. 緒 言

關於乳化重合的理論，Harkins 曾進行定義處理，Smith, Ewart 等從粒子中自由基的濃度，而明瞭重合速度和粒子數及粒子中的單體濃度成比例。

今日重新檢討重合的真正機構時，基於 Smith, Ewart 的理論，而有種種的論調，但是仍沒有一個理論完全適合。儘管科學的發展日新月異，但 Smith, Ewart 的理論，至少在親油性單體方面有其傑出的成就。關於對理論適合與否的問題，則是清晰易見，主要的是要把握現象，將開始即不適合的系。

乳化重合系中是由水、單體、界面活性劑、重合觸媒、生成聚合物，保護膠體、禁止劑、氧、成膜助劑、有時還有顏料、填充劑等，彼此之間相互混合，相互作用成爲不均一系的不均一重合。因此由簡單的理論來解釋簡明的現象是不可能的，而且一系的特徵及其界面化學現象，在各種場所有各種的形式。

圖-1 是乳化重合最典型的模式，由圖中立刻連想到油滴的大小；吸着的界面活性劑數目，其間的相互作用力，水相中存在微胞的形狀大小，微胞中單體的吸收量，速度，生成粒子內單體的濃度，水相界面活性劑的濃度等等，有不少的疑問。因此，從圖-1 的 Harikns

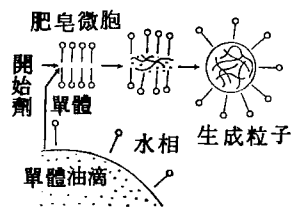


圖-1 疏水性單體的乳化重合機構圖

2 1. 乳化重合的理論

的模型中，雖詳述乳化重合典型的一個例子，但是對重合的真正機構瞭解仍可很多。現在以筆者的實驗經驗為中心加以闡述。

圖-1所示是關於親油性單體苯乙烯的乳化重合機構。假若是從2種單體進行乳化共重合的話，則現象更為複雜。若想將至目前為止研究者所得的衆多 data 加以介紹的話，這是不可能的，而且會引起大混亂。此處為使現象能充份理解起見，只將結果較適合者加以介紹。因此讀者研讀本書時，須採較積極的態度，和自己預先所做的假設加以檢討較為理想。

2. 乳化重合的基本問題

圖-1所示般，單體和水混合攪拌，親油性單體不能溶解於水，因此油滴懸濁於水中。從此懸濁單體的油滴，通過水相而進入肥皂中，同時和水相共存的重合觸媒也浸入微胞（Micelle）中，在微胞中開始重合。因此單體變成聚合物，而且逐漸變大，最後生成聚合物粒子，此粒子表面因吸着界面活性劑而形成安定化，這是簡單的乳化重合機構。假若此時也提出問題的話，也有不少的疑點，如從油滴到微胞之前單體是否重合？又油滴中的單體到怎樣的微胞中才能進行重合，是否在油滴內重合較不好，或界面活性劑是在油滴表面或生成粒子的表面吸着等。相信圖-1 Harkins Mode 的人，業已沒有科學家的資格，而從開始就不信任的人也會完全困惑，因此要將模型放入腦中，但是也知道例外的情形才是真正的科學家。我本身對於乳化重合也是有很多的質問，而且我相信盡信書不如無書。真正對乳化重合有研究的人，三言兩語就能使疑問點得到理解，強調重點及太多空言者只是不切實際而已。

乳化重合中，一般使用水、單體、重合觸媒、乳化劑四種成份。現在因乳化重合的問題，無溶劑，無火災，無毒，價廉的觀點非常盛行，而且又因使用乳化劑的關係，皮膜耐水性變差，因此現在

朝着不用乳化劑的方向，或是即使使用，但使用後即分解，耐水性不會變差的方向進行。因此，水、單體、重合觸媒三成份為乳化重合的基本成份。但是如此敘述並不具有實用的可能性，實際上使用很多成份。此處就這些成份的行為列於表 1。

表 1 乳化重合時各成份的行為

1	乳化重合機構	a	親水性單體	在水相中粒子的生成，粒子的凝集
		b	疏水性單體	在微胞中重合，粒子直徑小，因界面活性劑而使粒子安定化
2	乳化重合時各成份的行為	a	界面活性劑	提供重合的場所，耐水性不良，造膜性減少，連鎖移動，由 peroxide 而重合
		b	重合觸媒	開始能量，觸媒切片，及末端基，粒子的安定化
		c	保護膠體	增粘，graft 化，粒子狀界面活性劑，耐水性
		d	有機溶劑，可塑性	連鎖移動，促進造膜性，媒體的蒸發速度增加，粒子的安定化
		e	鹽類	鹽析，重合速度
		f	禁止劑	生成低分子量 polymer，重合速度
		g	氧	交互共重合體，分歧，重合開始能，高分子界面活性劑 (block polymer)
3	乳化共重合	分配係數，粒子內組成分佈； r_1 ， r_2 ；電解質單體的安定化，重合條件		
4	其它	非水乳化系，乳化的化學反應性，填充劑存在下的重合 O/W, W/O, O/O, W/W, O/W+O, W/W+O (在有機物水溶液中重合)		

重合條件，單體，觸媒的各濃度，重合時間和溫度，重合率，重合系的粘度，重合的方法（同時，分割，逐次滴下等）

4 1. 乳化重合的理論

現在一般爲使乳化重合易於瞭解起見，將單體分成親水性或疏水性者。親水性單體的粒子在肥皂內或水相中皆可生成。但是在微胞中生成的比例較大。又和水混合時，即使如Acrylonitrile般不會溶解於水，但也有親水性單體的行爲。因此親水性單體中，乳化劑使得粒子有充份的安定性，所以即使不在粒子表面，也存在於粒子的內部。因而一般爲使得親水性 polymer 的粒子安定化起見，一般使用 PVA (poly vinyl alcohol) 的水溶性保護膠體。保護膠體可使此系的粘度上升，而在 coating 時有調整乳濁液加工粘度的功能。

另一方面，疏水性的乳化重合較簡單，肥皂分子在粒子表面上完全被吸着，不但賦予小的粒徑，而且使得乳化重合更易操作。

現在將有關各成份的行爲加以說明。界面活性劑的功用已在前面闡述過，但是因耐水性不良，而且造膜時常常發生不良及塗膜表面有 blowing 的現象。更進一步會引起連鎖反應，使重合度降低，重合速度減慢，另外有時還有 peroxide 般重合觸媒的功用。因此必須使用特異的界面活性劑，才能作成獨特的乳化液。

重合觸媒一般是結合在 polymer 的末端，因此只有特殊的觸媒才能存在粒子的表面，才能使粒子安定。

保護膠體藉著增粘及 graft 化，使保護膠體本身的水溶性改良，而且由於疏水化，而能增加皮膜的耐水性。

有機溶劑及可塑劑因易於造膜，故在乳化重合時加入，常因連鎖反應而使重合度降低，而且也影響重合速度。

在乳化重合時，常常在 polymer 中添加禁止劑，使得重合速度降低。因此若加入過熱的觸媒，有時無法調整內部的重合溫度，因重合熱而產生無法預測的意外。

即使含少量的氧，也會有使 polymer 重合禁止的作用，在所謂的誘導期間，生成 Hydro peroxide 或 peroxide 的氧~單體交互共

重合物，有時還有界面活性劑的作用，非常有趣。若是一成份系的乳化重合，上述般的基本要項必須注意，但是二成份乳化共重合時，因其因素非常複雜，故最重要的還是分配係數。

也就是說，二成份的乳化重合，或者三成份時若下列因素仔細考慮時，也可當作二成份系來處理。二種單體的親水性及疏水性有極端不同的性質的情形，親水性單體和水有良好混合時，和疏水性幾乎不能混合。因此親水性單體不能往生成粒子（很多是疏水性聚合物及疏水性單體而生成）中擴散，在水相中不能重合，應為真正的乳化共重合，而疏水性情形，在粒子表面層富於親水性 polymer，而形成所謂的 core-shell 乳化粒子。因此，乳化共重合時，共重合或者單體很難溶解於水相中，有相互混合的必要。又重合速度快及慢的單體系，因為共重合組成不均一，因此考慮 r_1 , r_2 之前，必須仔細考慮此分配係數。須特別注意的是，醋酸乙烯和壓克力酸丁酯乳化重合時，當單體比例為 1 : 1 時，由重合條件的不同，所造成的皮膜，有從透明到不透明者，有強度大到強度小者，有接着性大到接着性小者，大約有 20 種不同的典型性質。因此乳化重合條件的假定，必須非常仔細。

其次是關於非水乳化系，其製作的乳化液幾乎為 graft 物或使用保護膠體。丹下氏的解說可供參考。

乳化的化學反應性，在填充劑及顏料存在下的乳化重合，目前非常地重要，但是意外地研究的人非常少。

非水系乳化型或 O/O 型，對原來水乳化型或 O/W 型而言，今後傾向於 O/(O+W) 型的開發。處理時須注意水的蒸發速度及公害問題。

以上是簡單談到乳化重合的基本問題，但是所涉及的問題太多，因此無法乳化重合。因此大體上要實行時，要先瞭解由很多很多經驗累積而成的理論體系。

3. 自由基濃度爲着眼點的乳化重合理論

乳化重合的理論，由生成粒子的自由基濃度的角度來着手，對於重合速度曲線、分子量、粒子徑分佈等的現象可加以說明，至少由生成粒子中的自由基濃度來處理較易成功。1948年，Smith, Ewart 最初由後述的理論來處理，1948年 Haward, 1970年 Gerrrens, 1957年 Roe 及 Brass 加以修正，1957年，Stockmayer 求 Smith, Ewart 理論的一般解。1965年 O'Toole 指出 Stockmayer 解有部份錯誤，然後對於 Smith, Ewart 的理論和實驗結果所產生差距的原因，有很多人加以討論。此處，此理論的根本是設想，存在生成粒子中自由基的停止速度，和在水相的發生自由基的重合開始速度相等。因此一般所謂定常狀態下，保持此種狀態到某種程度的時間，非常有問題，毋寧說以非常狀態處理較好。但是求此理論式的解並不容易。然而 Garden 嚐試去研究。以下是 Smith, Ewart 及 Garden 的處理方式。

3.1 *Smith, Ewart* 理論

1 cc 中乳化溶液所含的 polymer 粒子數 N 個，粒子容積爲 V ，粒子表面積爲 s ， ρ 爲 1 cc 溶液中發生自由基的速度， ρ' 是自由基進入粒子的速度。若假設 $\rho = \rho'$ 時，1 個自由基進入粒子的速度爲

$$dn/dt = \rho/N \quad (3.1)$$

而 n 爲 1 個粒子中自由基的數目。若 k_0 爲往自由基粒子外的脫出速度常數， k_t 爲停止速度常數的話，則具有 n 個自由基的 N_n 粒子，在一定濃度的系中，爲使保持在定常狀態起見，進入粒子內的自由基和其他自由基發生衝突而停止，或者再度脫出粒子外較好。即

$$\frac{dn}{dt} = -k_0 s \left(\frac{n}{v} \right) \quad (3.2)$$

$$\frac{dn}{dt} = -2k_t n \frac{(n-1)}{v} \quad (3.3)$$

而， $n(n-1)/v$ 的意義是，粒子中 1 個自由基停止反應時，只和 $(n-1)$ 個自由反應，而 n 倍則因有 n 個倍數。

現在，以 1 個粒子為着眼點，1 個 N_{n-1} 粒子，因進入 1 個自由基而成為 1 個 N_n 的粒子。而 N_{n+1} 粒子因 1 個自由基脫出粒子外而成為 N_n 粒子， N_{n+2} 粒子因粒子內反應而成為 N_n 粒子。現在粒子中具有 n 個自由基的粒子數一定，由 N_{n-1} ， N_{n+1} ， N_{n+2} 的粒子形成 N_n 粒子的速度，和 N_n 粒子消失的速度相等，因此下式將可成立

$$\begin{aligned} N_{n-1} \frac{\rho}{N} + N_{n+1} \frac{k_0 s}{v} (n+1) + N_{n+2} \frac{k_a}{v} (n+2)(n+1) \\ = N_n \frac{\rho}{N} + N_n \frac{k_0 s}{v} n + N_n \frac{k_a}{v} n(n-1) \end{aligned} \quad (3.4)$$

而第 1, 2, 3 項分別為自由基浸入、脫出、停止的各種速度。 N_n 粒子的定常狀態如下圖所示般。

(3.4) 式是 Smith, Ewart 關於乳化重合機構的基本式，此循環式 Stockmayer 有一般解，但是 Smith, Ewart 考慮下列三種場合，特別是 $n = 1/2$ 的結果而得到疏水性單體的典型乳化重合。

(a) $n \ll 1$ 的情形

比起自由基浸入粒子的速度而言，脫出速度較大，如 allylacetate 般，單體的連鎖停止較生長反應優先，因而生成安定的丙烯基共振構造，重合速度及重合度非常小。例如

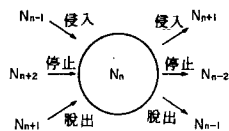
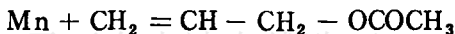


圖-2 N_n 粒子的消失和生成