

高分子胶黏剂丛书

• GAOFENZI  
• JIAONIANJI  
• CONGSHU

聚醋酸乙烯酯乳液胶

余先纯 孙德林 李湘苏 编著

JUCUSUANYIXIZHI RUYEJIAO



化学工业出版社

# 高分子胶黏剂丛书

• GAOFENZI  
• JIAONIANJI  
• CONGSHU

# 聚醋酸乙烯酯乳液胶

余先纯

孙德林

李湘苏

编著

JUCUSUAN YIXI ZHURUE JIAO



化学工业出版社

·北京·

封面设计 吉鹤飞

定价：40.00 元

聚醋酸乙烯酯乳液胶是一种水基热塑性聚合物，俗称白乳胶，是使用量最大、历史最悠久的胶黏剂之一。本书首先对乳液聚合原理、聚合技术进行了概述，然后对聚醋酸乙烯酯乳液胶的聚合原料、制备技术、改性方法、应用情况等进行了系统的介绍。

本书既有基础理论，又有具体实例，可供从事胶黏剂研究、生产、应用的技术人员参考，也可作为相关院校师生的教学用书。

#### 图书在版编目（CIP）数据

聚醋酸乙烯酯乳液胶/余先纯，孙德林，李湘苏  
编著。—北京：化学工业出版社，2010.5

（高分子胶黏剂丛书）

ISBN 978-7-122-07886-5

I. 聚… II. ①余…②孙…③李… III. 聚醋酸  
乙烯胶乳 IV. TQ331.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2010）第 036473 号

---

责任编辑：赵卫娟

装帧设计：韩 飞

责任校对：蒋 宇

---

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 装：北京市兴顺印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 8 1/4 字数 234 千字

2010 年 5 月北京第 1 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：30.00 元

版权所有 违者必究

## ► 前 言

聚醋酸乙烯酯乳液 (PVAc) 是一种水基热塑性聚合物，俗称白乳胶或乳白胶，具有无色透明、无臭、无味、无毒、高度环保的特点。作为乳液胶黏剂工业的重要原料，广泛应用于乳胶漆制造、木材加工、家具制造、建筑装修、造纸及纸品加工、书籍装订、织物处理、卷烟接嘴、汽车内装饰、工艺品制造、皮革加工等多个领域。作为胶黏剂来说，PVAc 乳液胶性能优异，也是目前使用量最大、历史最悠久的合成树脂乳液之一，仅次于酚醛树脂和脲醛树脂，特别适合纤维质材料和多孔性材料的表面黏合，是水基复合胶黏剂的重要基材。

早在 1909 年和 1927 年就有学者对聚醋酸乙烯酯乳液进行了比较系统的研究，20 世纪 30 年代由法本公司 (IG) 实现工业化生产。我国从 20 世纪 50 年代末开始了对 PVAc 乳液的研究与开发，1959 年天津等地开始进行聚醋酸乙烯酯乳液的小批量生产，随着国民经济的飞速发展和研究与制备技术的不断进步，产量和品质不断提升。

本书从乳液聚合的基础、原材料、设备与工艺、改性方法与途径以及应用与发展趋势等方面对聚醋酸乙烯酯乳液胶进行了比较全面的介绍，特别是针对其软化点低、耐热性和耐水性差以及在湿热条件下出现粘接强度大幅下降、在长期载荷作用或高温作用下胶层易发生滑动和蠕变等缺陷进行了探讨，并有针对性地提出了改进方法。重点介绍了共混改性、共聚改性、保护胶体改性、乳化剂改性、引发剂改性以及采用新型的聚合方式改性的方法来提高聚醋酸乙烯酯乳液胶的基本性能。通过具体的实例分析和制备工艺举例，从选料、配比、设备优化、工艺参数控制以及存贮与运输等方面着手，讨论了具有不同性质和功能的聚醋酸乙烯酯乳液系列胶黏剂的基本制备方法。

在探讨改性技术和工艺的同时也对乳液聚合的新方法进行了介

绍，对比较实用的乳液聚合新技术，如可反应表面活性剂存在下的乳液聚合、无皂乳液聚合、种子乳液聚合等进行了描述，希望能通过这些新的聚合方法与技术，使聚醋酸乙烯酯乳液或乳液聚合物在耐水性、耐寒性、耐热性、耐化学品性、粘接性及乳液稳定性等方面性能都得到较大的改善，从而拓宽聚醋酸乙烯酯乳液胶的应用范围。

人们在致力于胶黏剂改性的研究中，也同时面临着保护环境的问题。由于聚醋酸乙烯酯乳液是水基型的，所以在环保方面具有更大的潜力。本书也在聚醋酸乙烯酯乳液的安全生产、绿色化学等方面作了一些探讨，旨在生产过程中能够符合“绿色环保”的要求，在提高性能的同时使生产全过程无环境污染，无“三废”排放，达到人与自然环境的协调与和谐，走可持续发展的道路。

为了使更多同行及生产厂家对聚醋酸乙烯酯乳液及其胶黏剂有一个比较全面的了解，从研究开发与实用技术相结合的方面出发，结合我们的教学与科研经验，在众多学者的研究基础之上编著了此书。但科技是不断发展的，由于对聚醋酸乙烯酯乳液的了解还有一定的局限性；加之编者的学术水平和所掌握的资料有限，内容实在难以全面、具体，只希望能够在此方面起到引介作用。同时，希望读者对于书中所存在的不当之处批评指正，并敬请谅解。

编者

2010年1月



# 目 录

## 第 1 章 绪论

1.1 聚醋酸乙烯酯乳液的发展过程 .....	2
1.2 聚醋酸乙烯酯乳液的种类 .....	4
1.2.1 PVAc 均聚乳液 .....	5
1.2.2 PVAc 共聚乳液 .....	8
1.3 聚醋酸乙烯酯乳液的基本特性 .....	11
1.4 聚醋酸乙烯酯乳液的粘接原理 .....	13
1.4.1 粘接作用的形成 .....	13
1.4.2 几种粘接理论简介 .....	14
1.4.3 聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂的粘接 .....	15
1.5 聚醋酸乙烯酯乳液的研究进展 .....	16

## 第 2 章 乳液聚合基础

2.1 乳液 .....	19
2.2 乳液聚合机理 .....	20
2.2.1 成核机理 .....	22
2.2.2 聚合过程 .....	22
2.3 乳液聚合动力学 .....	24
2.3.1 聚合速率 .....	24
2.3.2 聚合度 .....	26
2.3.3 聚合物乳胶粒数 .....	27
2.4 乳液聚合的特点 .....	28
2.5 新型乳液聚合技术简介 .....	30
2.5.1 核壳乳液聚合 .....	30

2.5.2 反应型聚合物微凝胶和互穿聚合物网络	31
2.5.3 分散聚合	33
2.5.4 辐射乳液聚合	34
2.5.5 反相乳液聚合	35
2.5.6 无皂乳液聚合	36
2.5.7 微乳液聚合和聚合物微乳液	37
2.5.8 高固含量聚合物乳液	39
2.6 乳液聚合物的性能设计	40
2.6.1 乳液的稳定性	40
2.6.2 固含量与乳液的流变性	41
2.6.3 聚合物玻璃化转变温度	42
2.6.4 分子量及其分布	43
2.6.5 胶乳粒的结构形态	44
2.6.6 残余单体含量	45
2.7 影响乳液稳定性的因素	45
2.7.1 电解质的影响	45
2.7.2 机械稳定作用的影响	47
2.7.3 冻结和溶化的影响	47
2.7.4 表面活性剂和保护胶体的影响	48

### 第3章 聚醋酸乙烯酯乳液胶聚合原料

3.1 单体	50
3.1.1 主单体	50
3.1.2 共聚单体	52
3.2 乳化剂	61
3.2.1 乳化剂的分类	62
3.2.2 乳化剂的作用	65
3.2.3 乳化剂的基本特征	69
3.2.4 乳化剂的选择	75
3.3 引发剂	76
3.3.1 热分解引发剂	78

3.3.2 氧化-还原引发体系	79
3.4 保护胶体	80
3.5 分散介质	81
3.6 其他组分	82
3.6.1 分子量调节剂	82
3.6.2 增塑剂	83
3.6.3 冻融稳定剂	83
3.6.4 防腐剂	84
3.6.5 消泡剂	84
3.6.6 pH 调节剂	84

#### 第4章 聚醋酸乙烯酯乳液胶的制备

4.1 制备仪器与设备	85
4.1.1 反应釜	85
4.1.2 搅拌器	88
4.1.3 冷凝器	89
4.2 聚合原理与合成方法	89
4.2.1 聚合原理	89
4.2.2 聚合生产工艺	91
4.3 常规生产与制备技术	93
4.3.1 均聚乳液的生产	93
4.3.2 常用共聚乳液的生产	95
4.4 工艺特点及影响因素	103
4.4.1 合成工艺特点	103
4.4.2 合成工艺的影响因素	106
4.5 质量事故及预防措施	116
4.5.1 聚醋酸乙烯酯凝胶现象及其危害	116
4.5.2 凝胶的预防措施	117

#### 第5章 聚醋酸乙烯酯乳液的改性

5.1 共混改性	122
----------	-----

5.1.1	脲醛树脂共混改性	123
5.1.2	热塑性酚醛树脂共混改性	125
5.1.3	三聚氰胺甲醛树脂共混改性	126
5.1.4	甲壳胺共混改性	129
5.1.5	异氰酸酯改性	131
5.1.6	乙二醛改性	137
5.1.7	硅烷偶联剂共混改性	138
5.1.8	纳米材料改性	139
5.1.9	淀粉胶共混改性	143
5.1.10	其他添加剂改性	148
5.2	共聚改性	151
5.2.1	丙烯酸系单体共聚改性	152
5.2.2	乙烯-醋酸乙烯酯共聚乳液改性	159
5.2.3	苯乙烯共聚改性	162
5.2.4	叔碳酸酯类共聚改性	163
5.2.5	酰胺化合物共聚改性	165
5.2.6	有机硅共聚改性	170
5.2.7	环氧树脂共聚改性	175
5.2.8	淀粉接枝共聚改性	177
5.2.9	其他聚醋酸乙烯酯共聚乳液的改性方法	179
5.3	保护胶体改性	180
5.3.1	PVA 的缩醛化	180
5.3.2	PVA 的酰基化	185
5.3.3	PVA 的羧基或氨基化	186
5.3.4	PVA 共聚皂化	187
5.3.5	引入疏水基团	187
5.3.6	添加剂改性 PVA	188
5.3.7	非 PVA 型保护胶体	189
5.4	乳化剂的改进	190
5.5	引发剂体系的改进	192
5.6	先进聚合技术的应用	193

5.6.1	核壳乳液聚合改性	194
5.6.2	互穿网络乳液聚合改性	198
5.6.3	无皂乳液聚合改性	200
5.6.4	辐射乳液聚合改性	202
5.6.5	微乳液聚合改性	204
5.6.6	高固含量乳液的聚合	206

## 第6章 聚醋酸乙烯酯乳液胶的应用

6.1	在建筑工业中的应用	210
6.1.1	建材及构件制品	210
6.1.2	土木建筑胶黏剂	213
6.1.3	建筑涂料上的应用	216
6.2	在纸制品行业中的应用	223
6.2.1	纸浆添加剂	223
6.2.2	纸张浸渍剂	225
6.2.3	纸张涂布胶黏剂	225
6.2.4	纸品胶黏剂	226
6.2.5	无线装订胶黏剂	228
6.2.6	纸与金属箔胶黏剂	229
6.2.7	纸塑覆膜加工	230
6.3	在木材加工工业中的应用	231
6.3.1	家具制造	231
6.3.2	环保型细木工板	232
6.3.3	空芯板	232
6.3.4	刨花板与纤维板	234
6.3.5	集成材	234
6.3.6	表面装饰材料粘贴	235
6.4	在纺织行业中的应用	237
6.4.1	经纱上浆剂	237
6.4.2	涂料印花及染色加工	238
6.4.3	无纺织物加工	239

6.4.4 静电植绒加工 .....	240
6.4.5 地毯背衬胶 .....	240
6.4.6 织物整理剂 .....	241
6.5 在机械行业中的应用 .....	242
6.5.1 减振钢板的粘接 .....	242
6.5.2 黑色金属冷牵伸润滑剂 .....	242
6.6 在车船行业中的应用 .....	243
6.7 在光学行业中的应用 .....	243
6.8 在防止土壤侵蚀工程中的应用 .....	244
6.9 其他领域中的应用 .....	245
6.9.1 在皮革工业中的应用 .....	245
6.9.2 在医疗中的应用 .....	245
6.9.3 制作模塑制品 .....	246

### 参 考 文 献

# 第1章 绪论

聚醋酸乙烯酯（PVAc）乳液是指以醋酸乙烯酯为主单体，水为分散介质，借助乳液聚合或其他聚合方法，通过均聚或与其他单体共聚制成的聚合物乳液。

聚醋酸乙烯酯（PVAc）乳液也称醋酸乙烯酯乳液，作为乳液工业的重要原料，近年来得到了长足的发展。聚醋酸乙烯酯乳液是无臭、无毒的热塑性聚合物，具有良好的粘接、耐光、不易老化等性能，是水基复合胶黏剂的重要基材。随着聚醋酸乙烯酯乳液产量和品种的不断增长，其应用范围也日趋广泛，已经成为粘接各种环保性材料的重要胶黏剂。

聚醋酸乙烯酯乳液俗称白乳胶，是目前大批量生产的聚合物乳液品种之一，现在我国 PVAc 及其共聚物乳液胶黏剂的产量仅次于三醛树脂胶，在胶黏剂的产量中居第二位。其合成工艺简单，主要以醋酸乙烯酯为主单体，以聚乙烯醇（PVA）为保护胶体，以水为分散介质，以水溶性过硫酸盐为引发剂，经乳液聚合而成。PVAc 乳液具有成本低廉、无毒、无刺激性气味、使用方便、无环境污染、节省资源等特点，被认为是一种绿色环保型胶黏剂。它对木材、纸张、纤维等材料粘接力强，已广泛地应用于木材粘接、织物层合、商品包装、纸品加工、建筑装饰装修、皮革整饰等诸多工业部门。但聚醋酸乙烯酯乳液聚合物耐水性、耐热性、抗冻性及抗蠕变性差，也在一定程度上限制了其应用范围。

长期以来，人们一直致力于聚醋酸乙烯酯乳液的改性研究，通过共聚、共混、交联、互穿网络、后缩醛化等方法来克服聚醋酸乙烯酯乳液聚合物固有的缺点，改善聚合物的性能，大大拓宽了其应用领

域。在诸多改性聚醋酸乙烯酯乳液中，用乙烯改性生产的 EVA 乳液、用醋酸乙烯酯与多官能团的 *N*-羟甲基丙烯酰胺生产的醋酸乙烯酯-*N*-羟甲基丙烯酰胺共聚乳液、用丙烯系单体改性生产的醋丙乳液、用顺丁烯二酸二丁酯改性所生产的顺醋乳液以及用叔碳酸乙烯酯改性的叔醋乳液等均已见于工业规模生产。

## 1.1 聚醋酸乙烯酯乳液的发展过程

PVAc 乳液是目前使用量最大、历史最悠久的合成树脂乳液之一。早在 1909 年和 1927 年，Hofman 和 Dismore 就先后获得了有关醋酸乙烯酯聚合的专利。1915~1925 年间，人们对乙烯基单体的自由基聚合进行了深入研究，在此基础上，1930 年完成了醋酸乙烯酯聚合的研究工作，并由法本公司（IG）实现工业化。自 IG 公司的 Stark、Frendeberg 提出采用 PVA 作保护胶体进行醋酸乙烯酯乳液聚合之后，PVAc 乳液生产工艺得到了极大的简化，从而促进了其发展。

起初，人们对聚醋酸乙烯酯乳液的用途还不十分了解，1945 年，美国为弥补动物胶的不足，开发出了聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂，主要用于木制品和纸制品的粘接，由于这种乳液的粘接性能优于动物胶，又具有良好的工艺性能，因此在家具工业及其他木制品加工工业中逐渐代替动物胶。从此，PVAc 乳液开始广泛用作胶黏剂。

1950 年，日本锤纺、大同化成实现 PVAc 乳液的商品化生产。20 世纪 70 年代聚醋酸乙烯酯乳液在美国就达  $2.27 \times 10^5$  t/a，其中约  $6.35 \times 10^4$  t（1972 年）用于胶黏剂工业，约  $6.80 \times 10^4$  t 用作表面涂料。

在我国，从 20 世纪 50 年代末开始了对 PVAc 乳液的研究与开发工作，1959 年天津等地开始进行聚醋酸乙烯酯乳液的小批量生产。聚醋酸乙烯酯乳液胶黏剂首先是作为动物胶的代用品用于家具制造，由于它使用方法比动物胶简便，因此在家具工业中已逐渐取代了动物胶。到 20 世纪 70 年代，随着我国十几个大维纶厂的相继建成投产，原料有了保障，推动了聚醋酸乙烯酯乳液的生产。至 1980 年，较具

规模的乳液生产厂家发展到 20 多个。

我国的 PVAc 乳液工业与国外水平相比还比较落后。首先是生产规模小，万吨级厂仅几家，如原北京有机化工厂、上海石油化工股份有限公司、贵州有机化工集团公司，其余大多数厂是小企业；其次是产品品种少，绝大多数是通用型；再者是由于缺乏技术力量和手段，造成了产品质量差、应用范围窄和低水平重复的局面。即使这样，近 20 年来我国的 PVAc 乳液工业也得到了很大的提高。据全国聚合物乳液中心站统计，1984 年我国 PVAc 乳液的总产量只有 3~4 万吨。进入 20 世纪 90 年代，我国 PVAc 乳液的生产有了突飞猛进的发展，1993 年产量达 11 万吨，1996 年达到 21.5 万吨，1999 年达到 30.8 万吨，2001 年产量为 38.0 万吨，2002 年达 40.2 万吨，2004 年达 56 万吨，2008 年 PVAc 乳液产量增加到 80 万吨。预计未来 5 年内，我国的聚合物乳液产量仍将以 10% 以上的年均增长率发展，到 2012 年 PVAc 乳液将增至 109.2 万吨，其中 EVA 乳液将达 33.4 万吨。

近年来，我国一些企业通过合资、合作引进了国外先进的 PVAc 乳液生产设备与工艺，一些高校和科研院所对乳液聚合及 PVAc 乳液的理论研究、技术开发也作出了很大努力，取得了较大提高。其中山西三维集团股份有限公司聚醋酸乙烯酯乳液（白乳胶）生产装置原设计能力 5 千吨，1994 年从德国汉高（Henkel）公司引进白乳胶技术软件和装置，已形成年产 21 千吨的生产能力，目前该产品已形成 13 大系列 40 余个品种，是国内白乳胶胶黏剂行业产品技术含量最高、品种最齐全的生产企业之一。

经过多年的努力，目前我国 PVAc 乳液生产企业总数已超过 200 家，但年产量在万吨以上的不多。2008 年我国主要的水基复合胶黏剂的生产企业和产量统计见表 1-1。

表 1-1 2008 年我国主要水基复合胶黏剂生产企业及产量统计

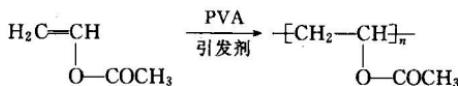
企业名称	产量/万吨	主要成分
国民淀粉	3.0	PVAc、EVA、交联剂等
西安汉港化工	2.7	PVAc、EVA、交联剂等
广州丁氏集团	1.8	PVAc、EVA、二异氰酸酯等

续表

企业名称	产量/万吨	主要成分
富乐(中国)	1.2	PVAc、EVA、PAE、交联剂等
哈尔滨光明胶业	1.1	PVAc、二异氰酸酯等
沈阳阳光洋	0.9	PVAc、二异氰酸酯等
合计	10.7	—

## 1.2 聚醋酸乙烯酯乳液的种类

聚醋酸乙烯酯乳液可分为共聚物和均聚物两种，早期使用的多为聚醋酸乙烯酯的均聚乳液，反应如下：



在聚醋酸乙烯酯乳液的制备过程中，一般利用水解度为80%左右的聚乙烯醇作为保护胶体，以过氧化物为引发剂，乳液的固含量为50%左右。常用的多为单组分，具有价格低、生产方便、粘接强度高、无毒等特点，广泛用于木材加工、织物粘接、家具组装、包装材料、建筑装潢等诸多领域，成为胶黏剂工业中的一个大宗产品。

单组分的PVAc均聚乳液的耐水性差，在湿热条件下，其粘接强度会有很大程度的下降；其抗蠕变性差，在长时间静载荷作用下胶层会产生滑动。同时，它的耐湿性、耐寒性及耐机械稳定性也较差。这些缺陷，难以满足实际应用要求，限制了在特定条件下的使用。特别是近几年，随着科技与经济的发展，一些应用领域对胶黏剂提出了更高的性能要求。如高档木制家具，要求胶黏剂的耐水性、耐热性能要与热固性胶黏剂相接近，而使用工艺与PVAc乳液相似，且无有害气体释出。又如汽车内装饰、汽车篷布用胶黏剂，要求不仅能够耐水、耐热，而且还要求能够粘接不同装饰材料。为满足不断发生变化中的应用和工艺技术的需要，PVAc产品技术自20世纪50~60年代就有了重大突破，各种改性方法不断涌现，且效果显著，开发生产了许多先进的均聚与共聚物产品。主要包括再乳化型PVAc粉末，VAc-丙烯酸酯共聚物乳液，VAc-乙烯共聚物乳液（EVA），VAc-马

来酸烷基酯共聚物乳液，可固化 PVAc 共聚物乳液等。

### 1.2.1 PVAc 均聚乳液

(1) 通用型乳液 通用型乳液能用于配制多方面用胶黏剂，通常用连续法或半连续法制造。它们的粒径和分子量不均一，有初黏性好、干燥速率快的特点，同时具有极好的施工性能和填充料相容性能，以及较好的粘接强度、良好的耐水性能、延伸性和弹性。这种未改性乳液所得的干膜可再分散于水中，为提高耐水性，可将其乳液改性或直接将胶膜进行处理。

通用型乳液胶的黏度为  $500\sim4000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，几种品级固含量一般为 55%，pH 值为 4~5，平均粒径小于  $1\mu\text{m}$ ，此类乳液最重要的特性是它们同广泛的改性剂（包括增塑剂、润湿剂、溶剂、增稠剂等）有优良相容性，因而它们容易配制成各种不同的胶黏剂。

(2) 均聚物胶乳 产品特征是粒径范围在  $0.1\sim0.4\mu\text{m}$ ，其聚合物以胶体或悬浮粒子分散于水中。它们具有优良的透明性、耐光性、耐水性和粘接性。可溶于苯、三氯甲烷和丙酮等。黏度小、分子量较大，特别适用作粘接涂层，不用易燃的有机溶剂，具有水基的优点。每个胶粒被一层乳化剂或保护胶体同相邻胶粒隔开或保护着，它们主要用表面活性剂来稳定。采用逐步加单体法生产。不论分散相中聚合物的分子量为多少，固体含量约 40%~46%，平均聚合度 1000 以上。

(3) 专用型均聚物乳液 这类乳液有些类似于通用型，具有良好的机械稳定性和冻融稳定性，对溶剂、增塑剂、增黏剂和填料具有较高的容限，能直接加入而不需要预分散。含部分乙酰化聚乙烯醇作为保护性胶体的聚合物乳液还能容纳更多的上述改性添加剂，而不至于发生乳液的凝聚。这种乳液的稳定性使得可在相当简单的混合设备上进行调制，并适宜于任何施胶机。不过每个体系对胶黏剂的流变性和基材对水性胶料的接受性还是有特定要求的。

专用型均聚物乳液是通过间歇法或半连续法制造的，PVA 是其有用的保护胶体，但常常要同天然树胶或合成胶体结合使用。许多这类乳液已用增塑剂、溶剂、表面活性剂、增稠剂或其他配合剂改性，

以便获得较好的成膜性、黏稠性、冻融稳定性、特定黏度或其他功能。兼有这些特殊性能以及 PVA 胶体体系良好的粘接性是这类胶料的特点。例如，高分子量型有较高的热封温度，较粗大的乳胶粒子，可更多更好地保留在多孔性表面上，较低分子量型具有较好的快粘性，这些就是相应乳液的优点。

(4) 自由膜型均聚物乳液 这类乳液在室温下形成自由膜，如果加入聚结剂或不加烘烤，所得膜在水存在下将保持完整性。自由膜型均聚物乳液的粒径为  $0.5\sim 2\mu\text{m}$ ，与前两类乳液的  $0.5\sim 10\mu\text{m}$  的粒径相比要小很多，且分布更加均一。在制备过程中，粒径和分子量采用逐步加单体的方法来控制，同时，还可以通过降低保护胶体含量来改进自由膜的特性。

自由膜型均聚物乳液可按照保护胶体类型的不同而进一步区分。含 PVA 的乳液兼具通用型和专用型乳液的优良粘接性能，所成的膜更具有耐水的优点，其配合特性会因为所含其他合成胶体的乳液（如甲基纤维素、羧甲基纤维素钠及羟乙基纤维素）的不同而有所改变。这些产品即使加入较多的硼砂和其他多价盐类也是稳定的，而在正常条件下这会引起 PVA/PVAc 分散体凝聚。含天然产品作保护胶体（天然树胶、淀粉及糊精）的乳液对进一步加入天然产品有优良的稳定性，并且对无机颜料、填料及增量剂有优良的容限。虽然其配合稳定性良好，但是，由于此类乳液较细的粒径、较低的分子量及保护胶体含量，对极性较大的有机溶剂的容限仍低于通用型乳液。

(5) 高胶体含量型乳液 在正常条件下，当保护胶体含量比制造其通用型胶黏剂乳液的用量高  $1\sim 4$  倍时，VAc 也能聚合，此时其胶体的主要功能之一是赋予其乳液一些特殊性能。这类乳液同增稠剂和水溶性树脂、树胶、淀粉及糊精的配合有杰出的稳定性。此类包括在颜料、填料、增量剂及其他改性剂存在下聚合的乳液，但不包括在聚合后改性的乳液。

(6) 再分散型 PVAc 乳液 采用乳液聚合所制得的聚合物乳液通常不需干燥，可以直接用作乳液型胶黏剂，但是，为了降低这类液体型产品的贮存与运输成本，更为重要的是为了便于同其他聚合物及填料等进行粉末掺混改性，从而在一定程度上避免液体混合的相容性