

合成树脂乳液

[日] 奥田 平・稻垣 寛 编

化学工业出版社



82.311
694

合 成 树 脂 乳 液

〔日〕奥田 平・稻垣 宽 编

黄志启 等译

杨大海 校

312.4 47

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书为日本《高分子加工》第300期,由在乳液生产和应用领域作出贡献的26位专家撰文的乳液专辑。

以“如何将合成树脂应用于你的产品”为中心,论述了合成树脂乳液聚合理论、合成树脂的乳化、乳液的物性、乳液的稳定性、非水系乳液、水系乳液以及乳液废水的处理。详细介绍了乳液在纤维整理、粘接剂、纸加工、皮革整饰、地板上光剂、聚合物水泥砂浆、防止土壤侵蚀中的应用,指出取得的成果并阐述了今后的展望。

本书由黄志启、田琦、叶兆铨、苏蕴诚、谢志兰、杨宝武、傅长柏、王明堂同志(按文中出现先后为序)翻译。邱克愿同志对此书的审校作了大量工作,特此感谢。

本书可供从事合成树脂乳液生产和科研人员阅读,也可供大专院校高分子专业师生及研究生参考。

奥田 平・稻垣 寛

合成树脂エマルジョン

1984(昭和59)年3月25日

高分子刊行会

合 成 树 脂 乳 液

黄志启 等译

杨大海 校

责任编辑:顾南君

封面设计:任 辉

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

一二〇一工厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张10 $\frac{1}{2}$ 字数445千字

1989年11月第1版 1989年11月北京第1次印刷

印 数 1—2,260

ISBN 7-5025-0311-0/TQ·243

定 价 9.00元

序 言

《合成树脂乳胶》一书是为纪念《高分子加工》第 300 期而发行的，值得高兴的是在本书中由当前工业界在生产上或对其用途开发方面做出实际贡献的各位专家分别从不同角度提供了各自的珍贵资料，在此对各位的大力协助深表谢意。

与日本高分子刊行会于 15 年前发行的《最近的乳液胶乳工业》(树脂加工别册，1962 年，第 10 卷，第 11 期)相比，可以明显地看出，本书内容无论在产品品种上或在用途上都更加丰富多彩，并令人深切感到今后将有更大的发展。

关于乳液聚合早在 1909 年就有 F. Hofman 的专利 (DRP 250, 690) 发表。其内容是在蛋白质存在下，通过单体在水中加热以制成类似胶乳制品的一种方法。而在乳液聚合中，象今天这样，使用乳化剂和催化剂的方法，则是 1927 年由 Dismore 和 Luther (USP 1, 732, 795, DRP. 558, 890) 等人发明的。

以上是按前述《树脂加工别册》中本山卓彦先生的论文为依据的，Hofman 是搞合成橡胶的，他曾于 1909 年开始以异丁烯为原料进行小规模的合成橡胶生产。在制造过程中是否部分采用了乳液聚合尚不清楚，但其实验却以失败而告终。后来以丙酮为粗原料取代异丁烯，从而制取了著名的甲基橡胶，并于第一次世界大战时期在德国开始投产。制造甲基橡胶时，从其聚合方法上来说，认为有可能采用了乳液聚合的方法。

德国，在第一次世界大战以后继续对合成橡胶的研究倾注了很大的力量，但 1930 年以来其主要力量放在以丁二烯为主要

原料的Buna-S(与苯乙烯的共聚物)以及Buna-N(与丙烯腈的共聚物)的乳液聚合为中心,另外,作为合成树脂乳液方面也进行了苯乙烯及醋酸乙烯的聚合等工作。

关于乳液聚合,开始人们曾认为聚合是先从单体液滴的表面引起,继而深入向其内部进行的,但I.G公司的Fikentsher所发表的论文中提出聚合是由溶解于水中的微量单体开始的,经聚合后消耗的单体则由形成液滴的单体通过不断向水中少量溶出来补充,以维持其浓度的恒定。两年后冈村先生才着手醋酸乙烯的乳液聚合研究,另外,Harkins与Smith所发表的有关苯乙烯类憎水性单体的聚合机理论文则是在战后的事了(1950年)。

I.G公司虽于1936年获得了以聚乙烯醇作为保护胶体制出稳定性良好的聚醋酸乙烯乳液的法国专利,而认为当时在德国,有关苯乙烯乳液已有小规模的生产。因为当时Staudinger作为球状胶体的标本,用于粘度测定使用的苯乙烯乳液的原始乳液就是来自工业产品,并在学术报告(1935年)中提到该乳液之一是在30℃下聚合,浓度为33%的,之二是在60℃下聚合,浓度为40%的。

过去事不再多谈了,笔者近几年来感兴趣的乳液中,有以接枝聚合物作稳定剂的乳液。如在亲水性聚合物上接枝憎水性聚合物的化合物是可以成为稳定剂的。筏先生通过几个实验已得到证明,在乳液颗粒的表面上有单分子层的接枝聚合物配列于其上。虽然,对一般接枝聚合物来说是适合于制成油-油型乳液的,但我认为也能够制成适合于形成油-水型、水-油型及水-水型的乳液的接枝聚合物。

接枝聚合物如作为向高分子中掺混为目的添加时,虽属是无意识的,实际上它是有作用的,在这一目的要求下即使不是

接枝聚合物，比如使用表面活性剂或与之相类似的化合物多数场合也能用于表面处理。

向固体中分散有固体的体系中，还没有相当于在液体中分散有液体的体系的乳液这样的词汇。而在Ostwald的分类(还是旧话，这是1935年以前的分类)中，作为实例只举出有如矿物类、合金、金红色玻璃及混晶等物质来加以说明的。在当时，高分子化合物，特别是掺混物还没有受到注意，这是理所当然的。而对今天来说就会成为很大的问题。就是说高分子也有非晶体的，也有由晶体与非晶体组成的，而其中非晶体部分是属于所谓橡胶态或玻璃态的物质，它与典型的固体(结晶)相比，是更接近于液态物质的。特别是在掺混时，即使现在，一般也多采用近似于乳液的观点。例如在ABS树脂中，多数情况是橡胶态成为“岛相”，而玻璃态类似于“海相”的状态。乳液不仅是一种为生产而使用的方法，而且还能支配生产产品的性能。可以期望，乳液今后将在各方面有所发展，而上面所谈到的领域只是其中的一例而已。

最后，再一次感谢各位执笔者的大力协助，并请读者对本书提出批评与指正。

樱田 一郎

京都大学名誉教授

一九七七年六月

目 录

序言 櫻田 一郎

1. 乳液聚合的历史 冈村 诚三	1
1.1 前言	1
1.2 经典的出发点	2
1.3 混合胶束	5
1.4 表面电荷	9
1.5 无乳化剂乳液	10
1.6 结束语	12
2. 乳液聚合理论 神戸大学 松本 恒隆	14
2.1 前言	14
2.2 乳化聚合的基本问题	15
2.3 着眼于游离基浓度的乳液聚合理论	20
2.4 水溶液聚合	28
2.5 乳液共聚	34
2.6 无公害型乳液	55
2.7 结束语	56
3. 合成树脂乳液的连续聚合 福井大学 埜村 守	59
3.1 前言	59
3.2 连续乳液聚合中的反应动力学模型	61
3.3 连续乳液聚合反应的正常特性	68
3.4 连续乳液聚合反应的异常性能	77
3.5 连续乳液聚合反应的稳定性	82
3.6 连续乳液聚合反应装置的型式与操作法	86
3.7 结束语	93

41307

4. 合成树脂乳液的物性 昭和(株) 土井 幸夫	96
4.1 前言	96
4.2 粘度	96
4.3 光学性质	106
4.4 电性质	113
4.5 其他性质	118
5. 合成树脂乳液的稳定性 旭化成(株) 室井 宗一	126
5.1 前言	126
5.2 稳定化与破坏	126
5.3 保护稳定化作用	128
5.4 实用上成问题的稳定性	131
5.5 化学稳定性	132
5.6 机械稳定性	136
5.7 冻结稳定性	140
5.8 贮藏稳定性	145
5.9 颜料混合性	148
6. 乳化剂和分散剂 花王石碱(株) 竹内 节	154
6.1 前言	154
6.2 表面活性剂的特性	155
6.3 用于乳液聚合的表面活性剂	179
6.4 结束语	183
7. 交联剂与交联反应 东京大学 熊野 裕 従	185
7.1 前言	185
7.2 由于交联反应而生成凝胶	186
7.3 凝胶化的设想	187
7.4 生成无数网状结构高分子的反应过程	189
7.5 交联剂和交联性	196
7.6 主要的交联剂反应	208
7.7 水系涂料中的新交联剂	212

7.8 交联反应性的评价	213
8. 非水性乳液 ニッセツ(株) 丹下 豊吉	215
8.1 前言	215
8.2 组成的选择方法	216
8.3 分散稳定化的机理	218
8.4 颗粒分散型乳液的制法	221
8.5 非水乳液的特征	235
9. 合成树脂的乳化 カネボウNSC(株) 山下 隆男	244
9.1 前言	244
9.2 合成树脂乳液的制法	245
9.3 人造胶乳的制法	246
9.4 乳化中的诸问题	258
9.5 用途	267
10. 乳液的废水处理 ナンスイ工业(株) 大前 博义	268
10.1 前言	268
10.2 乳液废水处理的必要性	268
10.3 乳液废水处理方法的基本问题	271
10.4 废水处理的运营管理	280
10.5 结束语	290
11. 乳液涂料 关西ペイント(株) 藏野 亘弘	291
11.1 前言	291
11.2 向乳液涂料转换的背景	291
11.3 乳液涂料的地位	293
11.4 乳液涂料与水溶性涂料的比较	294
11.5 乳液涂料与溶剂型涂料的差别	295
11.6 乳液涂料的优缺点	300
11.7 各种涂料用乳液的特点	302
11.8 各种乳液涂料	308
11.9 最近新的涂料用乳液	319

11.10	技术上的问题	326
11.11	结束语	335
12.	乳液在纤维加工整理中的应用 岐阜女子短期大学 村瀬 良一	336
12.1	前言	336
12.2	纤维加工用的树脂乳液	336
12.3	反应性树脂乳液	339
12.4	交联对树脂薄膜性质的影响	342
12.5	在纤维加工中的应用	344
12.6	结束语	354
13.	乳液系粘接剂 コニシ(株) 冲津 俊直	356
13.1	前言	356
13.2	非夹持乳液	357
13.3	α -烯烃系粘接剂	361
13.4	固化型乳液	364
13.5	PVC 胶合板用粘接剂	370
13.6	水性压敏型粘接剂	371
13.7	黑浆糊与白浆糊	374
13.8	纸包装用粘接剂	375
13.9	乳液与热熔胶的竞争	377
14.	乳液在纸加工中的应用 神戸女子大学 稲垣 宽	380
14.1	前言	380
14.2	抄纸时的加工	380
14.3	浸渗加工	386
14.4	乳液在涂漆工程中的应用	390
14.5	其他加工	401
14.6	结束语	404
15.	乳液在皮革整饰中的应用 油化バーデイッシュ(株)	
	沢井清	408
15.1	皮革整饰的概念	408

15.2	皮革的整饰历史·····	410
15.3	皮革处理的实际操作·····	413
15.4	在底涂及色料涂饰中乳液的应用·····	414
15.5	今后底涂用乳液的改进方向·····	420
16.	地板上光剂 ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)	
	滝野 俊男·····	428
16.1	前言·····	428
16.2	地板上光剂应具备的诸性能·····	429
16.3	地板上光剂用乳液聚合物·····	430
16.4	乳液型上光剂的配制·····	433
16.5	上光剂薄膜的摩擦系数·····	439
16.6	地板上光剂的展望·····	442
17.	聚合物水泥砂浆(混凝土) 日本大学 大浜 嘉彦·····	444
17.1	前言·····	444
17.2	聚合物水泥砂浆使用的材料·····	445
17.3	聚合物水泥砂浆的制法·····	446
17.4	聚合物水泥砂浆的性质·····	454
17.5	聚合物水泥砂浆的用途·····	465
17.6	聚合物水泥混凝土的开发·····	467
17.7	结束语·····	468
	〈附录〉在试验室内制备聚合物水泥砂浆的方法·····	468
18.	乳液在防止土壤侵蚀中的应用 ヘキスト合成(株) 由良 政昭·····	472
18.1	前言·····	472
18.2	乳液的使用方法·····	473
18.3	乳液的效果·····	476
18.4	乳液的种类·····	492
18.5	结束语·····	494
19.	乳液型丙烯酸系粘接剂 综研化学(株) 中村 一富·····	496
19.1	前言·····	496

19.2	丙烯酸系粘接剂	497
19.3	乳液型丙烯酸系粘接剂的制法	499
19.4	各种加工制品	514
19.5	结束语	519
20.	EVA乳液的物性与应用 住友化学工业(株)若吉 俊夫	
	石飞 雅敏	521
20.1	前言	521
20.2	EVA乳液的结构物性	522
20.3	EVA乳液的应用	531
20.4	结束语	540
21.	醋酸乙烯单体的展望 日本合成化学工业(株) 高间 広明	543
21.1	前言	543
21.2	醋酸乙烯单体行业的现状	544
21.3	今后的课题	554
22.	甲基丙烯酸酯行业的动向 三菱レイヨン(株) 池田 正	556
22.1	前言	556
22.2	MMA单体需求的动向	557
22.3	MMA单体的制法	562
22.4	MMA单体的衍生物	566
22.5	结束语	585
23.	日本的乳液工业 ニッセツ(株) 江口 晴雄	587
23.1	前言(发展的步伐)	587
23.2	行业的现状和最近的动向	589
23.3	日本的合成树脂乳液	598
23.4	结束语	604
	结束语 奥田 平・稻垣宽	606
	附 单位换算	607

1. 乳液聚合的历史

冈村 诚三

京都大学名誉教授

1.1 前 言

在我身边有一本旧时的大学笔记本。封面上记有“乳化聚合的文献(其2)”，下面记有1951年6月13日的日期。这是一本抄译W.D.Harkins 1950年的两篇文献⁽¹⁻²⁾和F.A.Bovey⁽³⁾的只有23页很薄的文献笔记本。回忆起来这是那年上半年前作的事。而在“乳化聚合的文献(其1)”的笔记中应该有关于著名的Smith和Ewart的文献⁽⁴⁾的调查，可是现在却找不到了。总之可以看出，早在25年前，我对乳液聚合已集中表现出极强烈的研究兴趣了。恰好当时，以H.Mark为中心，相继出版了高聚物系列丛书，其中第二卷是由H.Mark和A.V.Tobolsky共著名为“Physical Chemistry of High Polymeric Systems(1950)”一书，在此书的第450~454页就介绍了有关乳液聚合问题。另如，同为本系列丛书的第九卷出版了由F.A.Bovey, I.M.Kolthoff, A.I. Medalia 和 E.J.Meehan合著的“乳液聚合”(1955)。

又如，在我们研究室中所进行的醋酸乙烯乳液聚合(日文研究题目用了较为生硬的词“乳化”，并将乳液(エマルジョン)称为“乳浊液”并且30年来延用这一词)的研究始于1943年。

有关乳液聚合方面，我们所发表的研究报告篇数，如按不

同年代来统计时,分别为1946年(5篇),1950年(7篇),1953年(6篇),1955年(4篇),就是说25年前在我们研究所正好也出现了一个较小的高峰,并以水乳胶漆及粘合剂的产品形式被工业界多方面利用。

然而,经过25年后,最近人们对乳液给予了新的关注。这是因为在乳液聚合中,从胶束的作用开始到有关混合胶束的应用方面的研究均取得了进展,其结果,开辟了粒径大小均匀的乳液在医学诊断方面的应用。由于胶束的界面类似于生物膜,因此,对乳液必须要以全新的观点给以重新评价。

在此,从乳液聚合和颗粒表面的关系等问题出发,结合最近乳液在不同应用方面的进展,并以乳液聚合研究的历史为中心来加以叙述。

1.2 经典的出发点

将几乎不能溶解于水的苯乙烯单体放入乳化剂水溶液中,保持乳化状态,在过硫酸盐类这样的水溶性聚合引发剂作用下使之聚合时,即使低温下其聚合速度也很快,而且所得到的聚苯乙烯的聚合度也较高,为了查明其原因开始了各方面的研究。

Harkins⁽⁶⁾认为,首先在水相中生成的初始游离基进入到单体-胶束之中,并在其中开始了聚合初期反应。而Dale等人⁽⁷⁾则从氧的阻聚作用并不以乳化剂的种类及其浓度的不同而有所变化的观点出发,认为在水相中游离基的生成将是决定反应速度的阶段。为了积极地向属于水溶性单体丙烯酸靠近,我们首先对醋酸乙烯乳液聚合进行了研究⁽⁸⁾,从而确认了聚合反应实质上是在水相中引起的。又如,Harkins⁽⁶⁾实测了乙苯向乳化剂水溶液中的增溶速度,确认在乳化剂胶束界面上构成扩散阻力的

界面膜厚度是随胶束直径的增大而减少的。

以聚合速度大的问题来发现其特点的同时,对于聚合度高的问题也说明了参与终止反应的游离基数是受到限制这一观点的有力证据。并于1948年提出了著名的Smith-Ewart乳液聚合理论⁽⁴⁾:即当具有奇数的游离基侵入用单体所溶胀的聚合物颗粒中时就开始聚合,而具有偶数的游离基侵入时即终止聚合的观点。

这观点有以下两项重大的假定:

- (1) 一旦进入聚合物-单体颗粒中的游离基就很难再脱出。
- (2) 在同一颗粒中的两个游离基有较大的互相碰撞几率。

在这一基础上,为了求出聚合增长过程中的颗粒数目(N),设定乳液颗粒中的游离基数目处于恒定状态,从下面的基础公式出发。

$$\begin{aligned} & N_{n-1}(r_i/N_T) + N_{n+1}k_c a_p(n+1)/v_p + N_{n+2} \\ & k_{tp}(n+2)(n+1)/v_p \\ & = N_n[(r_i/N_T) + k_c a_p n/v_p + k_{tp}n/v_p] \end{aligned} \quad (1)$$

式中 N_n ——含有 n 个游离基的聚合物颗粒数;

N_T ——在 1cm^3 中聚合物颗粒总数;

r_i ——在水相中游离基的生成速度;

k_c ——游离基从颗粒中的脱出速度常数;

a_p ——颗粒的表面积;

n ——颗粒中的游离基数;

v_p ——颗粒的容积;

k_{tp} ——颗粒中游离基的终止速度常数。

(1)式的左边表示含有 n 个游离基的颗粒的生成,右边则表示其消失。

为了简化,设:

从颗粒脱出的速度 $\ll$ 游离基的生成速度
 $<$ 游离基的终止速度

则上式(1)中:

$$k_c a_p / v_p \ll r_i / N_T < k_{tp} / v_p \quad (2)$$

结果是颗粒总数的1/2处于增长过程中, 残余的一半则处于终止过程中, 于是

$$R_p = k_p M_p \frac{N_T}{2} \quad (3)$$

式中 R_p ——聚合速度;

k_p ——链增长速度常数;

M_p ——聚合物颗粒中的单体浓度。

进而对颗粒总数, 作为(1)式的逐次解析, 得到:

$$N_T = k(r_i / \mu)^{2/3} (a_s \cdot S_m)^{3/5} \quad (4)$$

式中 μ ——聚合物颗粒的容积增加速度;

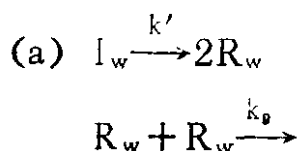
a_s ——乳化剂分子的表面占有面积;

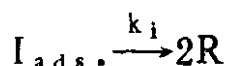
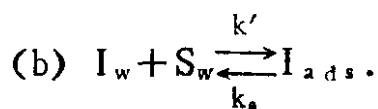
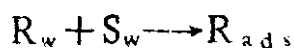
S_m ——形成胶束的乳化剂浓度。

对利用过硫酸盐进行苯乙烯的标准配方乳液聚合时, (3)、(4)式能很好地满足实验结果。并以 $k=0.37 \sim 0.53$ 之间的值为常数。

后来, Medvedev等⁽¹⁰⁾在一般的游离基聚合的反应机理中作为反应场所(Reaction locus)考虑了乳液的特殊性, 对下面两种情况进行了考查。

(1) 水溶性催化剂: 在这种场合下与胶束间的反应可以分为(a)游离基参与反应和(b)催化剂本身参与反应的两种情况。





(a)的情况是：假设 $2k_i[S] \gg k_0[R]$ 时，则

$$R_p = K[I]^{1/2}[M][S]^{1/2} \quad (5)$$

其中 $K = k_p(k'/k_t)^{1/2}$

(b)的情况是：

$$R_p = K[I]^{1/2}[M][S] \quad (6)$$

其中 $K = k_p[k_i k' / k_t (k_0 + k_i)]^{1/2}$

(2) 油(单体)溶性催化剂：这种场合与(b)情况相同，

$$R_p = K[I]^{1/2}[M][S] \quad (7)$$

即如Medvedev的情况是：

$$R_p \sim [I]^a [S]^\beta \quad (8)$$

所以， $a = 1/2$ ， $\beta = 1 \sim 0.5$ 。而在Harkins与Smith a. Ewart的场合则成为 $a = 0.4$ ， $\beta = 0.6$ ，任一个都要小些。

1.3 混合胶束

随着乳液聚合的研究工作扩大到较为亲水性单体以来，生成的乳液的稳定性得到了广范围的改进。这件事与很早以来就被公认的利用混合乳化剂可以形成对油稳定的乳液问题相关，最近已成为再次开展新的乳液聚合研究的起因。

首先，最早着手接触在油水界面上作为分子间相互作用之一的混合胶束问题的是剑桥大学的Rideal学派(1940~)。例如，